

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo da Evolução Estrutural Induzida por Irradiação Iônica  
em Multicamadas de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ .\***

**Ismael Leandro Graff**

Dissertação realizada sob orientação dos Drs. Sérgio Ribeiro Teixeira e Lívio Amaral, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2002

---

\* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

**Dedico esta dissertação a Salete e aos meus pais Oscar e Elsi.**

## **Agradecimentos**

Depois de todos estes anos no Instituto de Física, são muitos os amigos a quem devo reconhecimento. Agradeço ao Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira pela orientação desde a iniciação científica e pela sua amizade. Também agradeço ao Dr. Lívio Amaral pela orientação e pelas valiosas discussões sobre o tema desta dissertação. Agradeço ao Dr. Wladimir Hernandez Flores pela colaboração e iniciação nos experimentos de absorção de raios-X, bem como pela discussão a respeito deste assunto. Agradeço ao técnico do Laboratório de Filmes Finos Sílvio Kirst pela grande ajuda nos projetos experimentais e pela confecção dos filmes. Agradeço a todos os colegas da sala M205, aos demais colegas de pós-graduação, em especial ao meu grande amigo desde o início da graduação Márcio José Mörschbacher. Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo apoio financeiro, pela moradia e pelas excelentes condições oferecidas durante a realização das medidas de absorção de raios-X. Agradeço ao Dr. Moni Behar pelas irradiações e ao técnico Otelo José Machado pelas medidas de difração de raios-X.

Por fim, quero agradecer, de forma bastante especial, a minha noiva Salete Pianegonda pelo apoio, pela ajuda na editoração do texto, pelas dicas de Português e por aqueles merecidos momentos de lazer e carinho.

## Resumo

Neste trabalho, relata-se o comportamento estrutural de multicamadas de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , quando submetidas a irradiações com íons de  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  e tratamentos térmicos. As multicamadas foram confeccionadas à temperatura ambiente, numa câmara de ultra-alto vácuo por evaporação alternada de uma liga  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  e Cu. As energias das irradiações foram escolhidas de tal forma que os íons atravessassem a multicamada, ficando alojados no substrato de Si. As doses foram calculadas para que os dois tipos de íons depositassem a mesma energia total na multicamada. Após a confecção dos filmes, os mesmos foram submetidos a tratamentos térmicos de 10 minutos em temperaturas variando de 350 a 450 °C. Este processo quebra a estrutura de camadas e forma uma liga heterogênea de grãos magnéticos embebidos numa matriz metálica de Cu. Para investigar a evolução das propriedades estruturais das amostras utilizou-se difração, refletividade e espectroscopia de absorção de raios-X.

Os resultados da refletividade de raios-X mostraram claramente que uma estrutura de multicamadas é formada após a evaporação, fato que é comprovado pelo pico de Bragg observado nas curvas de refletividade. As irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  não destroem a estrutura de multicamadas, ao contrário, elas provocam um alisamento de todas as interfaces.

Pelas medidas de difração de raios-X verificou-se que as irradiações resultam no aumento de cristalinidade e no crescimento de tamanho dos cristalitos do sistema. A irradiação com  $\text{He}^+$  não provoca mudanças significativas na multicamada, mas a irradiação com  $\text{Kr}^+$  induz uma transformação de fase de bcc para fcc/hcp nas camadas de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . Esta nova fase induzida pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  é metaestável, pois um simples tratamento térmico de 450 °C durante 10 minutos destrói a nova estrutura fcc/hcp, fazendo com que a liga retorne a estrutura bcc.

As medidas de absorção de raios-X estão em perfeito acordo com as medidas de difração e refletividade, mostrando que as irradiações promovem uma melhora na ordem cristalográfica. De acordo com o que foi observado das medidas, a irradiação com  $\text{He}^+$  não provoca nenhum efeito significativo na estrutura da liga de FeCo. Contudo, a irradiação com  $\text{Kr}^+$  induz uma transformação de fase nesta liga de bcc para uma estrutura fcc e/ou

hcp. Tal transformação é induzida pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  porque estes íons transferem mais energia, em colisões nucleares, do que os íons de  $\text{He}^+$ . Além disso, estes íons provocam um grande número de cascatas de colisões, fazendo com que os átomos contidos dentro do volume destas cascatas tornem-se móveis. Desta forma, os átomos de Fe e Co se rearranjam em uma estrutura fcc, que é imposta pelas camadas de Cu adjacentes. Embora a estrutura fcc seja muito mais provável, também é possível que a estrutura induzida seja hcp.

## Abstract

This work reports on the structural behavior of  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  multilayers when submitted to  $\text{He}^+$  and  $\text{Kr}^+$  ion irradiations and thermal treatments. The multilayers were made at room temperature by alternate e-beam evaporation of an  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  alloy and Cu in an ultra-high vacuum system. The ion energies were chosen in such a way that the ions cross the multilayer and going to stop in the Si substrate. The doses were calculated to obtain the same total energy deposition for both ion irradiations. After deposition the samples were submitted to thermal treatments during 10 minutes at temperatures varying between 350 and 450 °C. This process break out the multilayer structure leading to the formation of a heterogeneous alloy with magnetic grains embedded in a Cu metallic matrix. The structural evolution was investigated by reflectivity, X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy.

The reflectivity shows clearly that a multilayer structure is obtained after deposition. This structure persists after irradiation with  $\text{He}^+$  and  $\text{Kr}^+$ . The main effect of the irradiation on the multilayer is to promote a smoothing of the interfaces.

The X-ray diffraction shows that the irradiation in general enhance the crystallinity and the size of the crystallites of the whole system. The  $\text{He}^+$  irradiation does not affect the multilayer structure while with the  $\text{Kr}^+$  irradiation a structural transition from bcc to fcc/hcp of the  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  layers could be observed. This new phase induced by the  $\text{Kr}^+$  irradiation is metastable because a thermal treatment at 450 °C during 10 minutes lead to a reversal transition from fcc/hcp to bcc.

The X-ray absorption measurements are in perfect agreement with the X-ray diffraction and reflectivity results, showing that the irradiations have an enhancement effect on the crystallinity of the whole multilayer. According to the measurements the  $\text{He}^+$  irradiation does not change the structure of the FeCo layers while the  $\text{Kr}^+$  irradiation does. This transformation is induced by the  $\text{Kr}^+$  irradiation because these ions transfer more energy in nuclear colisions to the system than the  $\text{He}^+$  ions. Moreover these ions create a great number of colision cascades and this makes the Fe and Co atoms movable in the FeCo layer. This results that the adjoining Cu layers would impose their fcc structure to the FeCo layer albeit the hcp structure is possible.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	ii
<b>Resumo</b>	iii
<b>Abstract</b>	v
<b>Introdução</b>	1
<b>1 O Sistema de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu</b>	6
<b>2 Parte Experimental</b>	10
<b>3 Irradiação com Feixe de Íons</b>	12
3.1 Introdução	12
3.2 Mistura Balística	18
3.3 Efeitos Termodinâmicos na Mistura Iônica	21
3.4 Temperatura de Transição	24
3.5 Formação de Fase	24
3.6 Obtenção de Mídia Magnética Nanoestruturada	25
<b>4 Caracterização Estrutural</b>	28
4.1 Difração de Raios-X	28
4.1.1 Resultados e Discussão	30
4.2 Refletividade de Raios-X	33
4.2.1 Interação das Ondas Eletromagnéticas com a Matéria	35
4.2.2 Descrição Matemática da Refletividade	37
4.2.3 Características da Refletividade de Raios-X	39
4.2.4 Resultados e Discussão	42
4.3 Absorção de Raios-X	45
4.3.1 XANES	49
a) Resultados e Discussão	50
4.3.2 EXAFS	54
a) A Teoria do EXAFS	55
b) Resultados e Discussão	57
<b>5 Conclusões</b>	68
<b>Referências Bibliográficas</b>	72

## Introdução

A descoberta da magnetoresistência gigante (MRG) em multicamadas de Fe/Cr (Baibich *et al.* 1988), despertou um grande interesse científico e tecnológico nestes sistemas devido ao fato dos mesmos serem muito importantes para a utilização como sensores e meios de gravação na indústria da informática. Estas multicamadas consistem de uma superposição de várias bicamadas formadas por metais ferromagnéticos e não magnéticos. Não só em multicamadas, mas também em ligas granulares magnéticas foi observada MRG (Berkowitz *et al.* 1992, Xiao *et al.* 1992). Essas ligas granulares ou heterogêneas, consistem de pequenas partículas de metal ou liga magnética embebidas numa matriz não magnética ou isolante (Abeles *et al.* 1976). Muitos sistemas granulares apresentam amplitudes de magnetoresistência superiores aos das multicamadas. Seu emprego na indústria, entretanto é limitado devido a problemas de anisotropia magnética e campos de saturação elevados, principalmente para serem usados como sensores de campo. Uma das maneiras de eliminar estes efeitos indesejados é se construir sistemas granulares com alto grau de organização, isto é, sistemas com dispersão de tamanhos de grãos magnéticos bastante estreita e com uma separação entre grãos quase constante. Em geral, os elementos que formam esses sistemas são imiscíveis ou tem uma miscibilidade bastante pequena, sejam elas ligas heterogêneas ou multicamadas. Por causa dessa imiscibilidade as espécies metálicas tendem a segregar-se após tratamentos térmicos sucessivos, resultando em partículas magnéticas dispersas numa matriz não magnética. Os processos pelos quais pode-se obter essas estruturas granulares organizadas são discutidos em vários artigos. Por exemplo, Hylton *et al.* (1993) propuseram a fabricação de multicamadas de materiais imiscíveis com camadas magnéticas de espessura reduzida. Após sucessivos tratamentos térmicos, ocorre uma quebra da estrutura de multicamadas magnéticas, minimizando os efeitos de anisotropia cristalina e de forma. Com este procedimento, atinge-se uma estrutura granular com uma certa ordem espacial de camadas de grânulos magnéticos, separados por uma matriz não magnética. Independente do sistema empregado, se multicamadas magnéticas ou ligas heterogêneas granulares, o controle da estrutura microscópica e macroscópica é de extrema importância para a utilização destes sistemas em dispositivos ou sensores.



As propriedades magnéticas e de transporte em multicamadas e ligas granulares são dependentes, de forma essencial, da sua estrutura cristalina, além de rugosidades e desordem de interface entre os elementos magnéticos e não magnéticos. Sendo assim, várias características de magnetotransporte podem ser alteradas através de tratamentos adequados pós-deposição, que modificam e alteram a estrutura desses materiais. A melhoria de uma dada propriedade de magnetotransporte em multicamadas e/ou ligas granulares pode ser alcançada através de um controle efetivo dessas modificações estruturais. Desta forma, a irradiação iônica, ao contrário dos tratamentos térmicos pós-deposição, se apresenta como uma maneira eficaz de se controlar as modificações estruturais em nível atômico (Nastasi *et al.* 1994, Cruz 1986).

Através da irradiação iônica pode-se induzir a formação de ligas à medida que o feixe de íons passa através da interface entre dois materiais diferentes. Vários processos são responsáveis por esse efeito de formação de liga, ou mistura (*mixing*) de interface, e todos iniciam pela interação do íon incidente com o sólido. Nesse sentido, o processo balístico ou cinemático da interação entre íon incidente e o átomo do alvo, bem como a formação de cascatas de colisões e a dose incidente têm um papel muito importante (Nastasi *et al.* 1994). Aliado a esses mecanismos está o processo termodinâmico que também tem um papel bastante importante, principalmente quando a amostra está à temperatura ambiente, pois nesse caso o calor de mistura para formação de liga ou solução sólida torna-se fundamental. Além da produção de ligas na interface entre dois materiais diferentes, através da irradiação iônica é possível induzir a formação de novas fases metálicas em ligas já existentes. A formação de novas fases bem como de ligas metálicas pela irradiação iônica se dá, principalmente, por colisões nucleares, em que os átomos do alvo podem ser deslocados permanentemente dos seus sítios de rede e relocados em outros sítios da rede (Nastasi *et al.* 1994).

Além das possibilidades discutidas acima, a irradiação iônica também pode ser utilizada para a modificação de propriedades magnéticas em sistemas nanoestruturados. Chappert *et al.* 1998, combinando irradiação iônica com litografia, mostraram que as propriedades magnéticas de multicamadas de Co/Pt podem ser modificadas sem afetar a rugosidade de interface e suas propriedades ópticas. Com essa técnica de irradiação iônica foi possível se obter um excelente controle da coercividade ou anisotropia magnética nestes

sistemas. Por exemplo, a irradiação de  $\text{He}^+$  em multicamadas de Co/Pt induz uma redução na anisotropia magnética de uma maneira bastante controlada e, conseqüentemente, uma redução no campo coercivo, o que conduz a uma magnetização no plano do filme (Bernas *et al.* 1999, Devolder *et al.* 2001). Em resumo, esse efeito produzido pela irradiação em multicamadas magnéticas tem grande interesse científico, além de se mostrar promissor para aplicações industriais em mídias magnéticas de alta densidade e sensores magnéticos.

Neste trabalho irá se investigar as características estruturais do sistema de multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , quando submetido à irradiação iônica e tratamentos térmicos. Vamos verificar a influência da matriz não magnética, no caso Cu, na estrutura da liga  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ , quando as multicamadas são submetidas a tratamentos térmicos e/ou bombardeamento iônico. A razão de escolha da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  é porque outros estudos mostraram que os grãos magnéticos de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  experimentam uma evolução estrutural em que os átomos de Fe segregam para a superfície do grão da liga de FeCo após tratamentos térmicos (Flores *et al.* 2000(a)). Além das características estruturais bastante peculiares, Teixeira *et al.* (1994) observaram uma grande amplitude de magnetoresistência em ligas granulares do tipo  $(\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70})_x\text{Ag}_{1-x}$  e nesse sentido, há o interesse em estudar variantes desse tipo de sistema para observar as mudanças que ocorrem com a estrutura cristalina do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  e com a magnetoresistência. O objetivo é verificar a possibilidade de controlar de maneira efetiva a fase das camadas magnéticas sem alterar a das camadas não magnéticas. O conhecimento detalhado da estrutura cristalina da multicamada, bem como a evolução dessa estrutura com os tratamentos pós-deposição são fundamentais para o entendimento e modulamento da magnetoresistência, assim como a modificação de propriedades magnéticas específicas e de transporte.

Para estudar a evolução estrutural de multicamadas de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  submetidas à irradiação iônica e tratamentos térmicos são necessárias técnicas sensíveis à ordem de curto alcance, especialmente devido à dimensão reduzida da estrutura em questão. Desta forma, como complemento à técnica usual de difração de raios-X, a espectroscopia de absorção de raios-X apresenta-se como uma técnica adequada para se estudar as mudanças estruturais, em particular, para sistemas que não apresentam uma ordem de longo alcance (Regnard *et al.* 1996, Flores *et al.* 2000(a)). A difração de raios-X dá informações sobre a média da estrutura da amostra em questão, enquanto que a técnica de absorção de raios-X além de ser

sensível aos elementos químicos que fazem parte de um certo material, permite a obtenção da estrutura local em torno de um átomo de prova. Ela fornece informações sobre o arranjo local dos átomos, a natureza dos átomos vizinhos, as distâncias dos átomos vizinhos ao átomo de prova, a simetria e o número de coordenação. Junto com essas duas técnicas a técnica de refletividade de raios-X também se mostra adequada para o estudo da evolução estrutural das multicamadas em nível nanoscópico. Através da refletividade de raios-X (Parratt 1954) é possível deduzir a espessura total da multicamada, o período de repetição da multicamada, a densidade e a rugosidade de superfície e interfaces (Van der Lee 2000).

A principal diferença entre um experimento de refletividade e um de difração usual é a faixa angular utilizada para a análise. Na refletividade a faixa angular, em geral, vai de  $0^\circ$  até no máximo  $10^\circ$  e, conseqüentemente, o momentum transferido num experimento de refletividade é tipicamente uma ordem de grandeza menor do que num experimento de difração usual. A refletividade e a difração são técnicas de espalhamento elástico e coerente, mas por causa da diferença no momentum transferido, a razão física pela qual ocorre interferência construtiva ou destrutiva das ondas refletidas é diferente. Para a refletividade, uma variação do potencial de espalhamento ou densidade química é que provoca a interferência, enquanto que para a difração a interferência acontece devido à ordem cristalina ou ordem periódica de longo alcance. Como os raios-X, num experimento de refletividade, penetram muito pouco no material, as peculiaridades da intensidade refletida revelam as características estruturais da superfície e interfaces (Parratt 1954).

O objetivo aqui é estudar as mudanças estruturais da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  após irradiação iônica e tratamentos térmicos, para uma futura correlação com a magnetoresistência. Dividiu-se esta dissertação em 5 capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se a multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , discutindo-se aspectos importantes relacionados a liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  bem como algumas características da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ . No capítulo 2 apresenta-se a parte experimental, relatando-se a obtenção e preparação das amostras, condições dos tratamentos térmicos, condições das irradiações, etc. No capítulo 3 são abordados aspectos importantes da irradiação iônica em sistemas estruturados além de discutir alguns tópicos específicos na utilização desta técnica. As técnicas de análise estrutural que foram empregadas para investigar o sistema de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , estão descritas no capítulo 4. Nesse capítulo abordar-se-á aspectos teóricos

sobre as diversas técnicas, além de uma descrição simplificada dos aparatos experimentais. Após a descrição de cada uma das técnicas utilizadas no presente trabalho, apresenta-se os resultados obtidos e a discussão dos mesmos, juntamente com as devidas interpretações. Finalmente, no capítulo 5 estão apresentadas as conclusões sobre o estudo realizado.

# 1 O Sistema de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu

A multicamada de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu foi escolhida para esse estudo porque este sistema apresenta, como explicado anteriormente, altos valores de magnetoresistência gigante (MRG). Esta MRG varia de maneira bastante significativa se compararmos a amostra tal como depositada com aquelas submetidas a tratamentos térmicos (Flores 2000(a)). A MRG nesse sistema é bastante dependente da estrutura cristalina da liga de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> bem como da rugosidade de interface entre a liga de Fe-Co e o Cu.

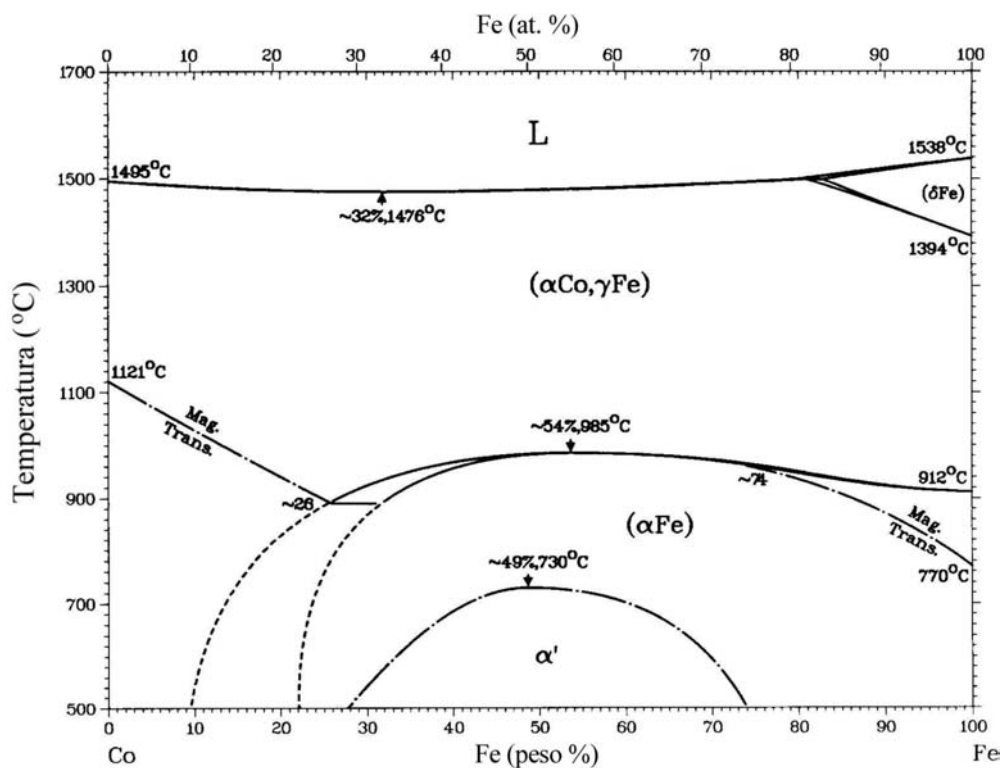


Figura 1.1 Diagrama de fase da liga Fe-Co (Extraído de Nishizawa *et al.* 1996).

A liga de Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> se constitui de uma solução sólida, como pode ser observado pelo diagrama de fase mostrado na figura 1.1 (Nishizawa *et al.* 1996(a)). A liga tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (*body centered cubic – bcc*) desde o Fe puro até cerca de 75 a 80 % de Co. Acima desse percentual de Co a liga apresenta dois tipos de estrutura, cúbica de face centrada (*face centered cubic – fcc*) e hexagonal (*hexagonal close packed – hcp*). Para a região em torno de 50 % de Co ocorre uma fase ordenada com uma estrutura

do tipo CsCl ( $\alpha'$ ) em que cada átomo é coordenado por oito átomos do outro tipo. Neste caso, os sítios da rede cristalina podem ser agrupados em duas sub-redes em que cada uma destas sub-redes é ocupada preferencialmente por um tipo de átomo. A outra estrutura que a liga de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  pode assumir é do tipo NaCl (desordenada), que também é uma fase bcc, porém com os átomos de Fe e Co distribuídos aleatoriamente nas posições da rede. Além das fases já mencionadas, uma outra fase ordenada (bcc), com as composições de 25/75 e 75/25, também foi prevista por Schwarz *et al.* (1984). As fases nessas composições apresentam uma estrutura do tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e são representadas por  $\text{Fe}_3\text{Co}$  e  $\text{Co}_3\text{Fe}$ . O parâmetro de rede do  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  também varia com a composição, nas fases cúbicas, como pode ser observado na figura 1.2 (Pearson 1964).

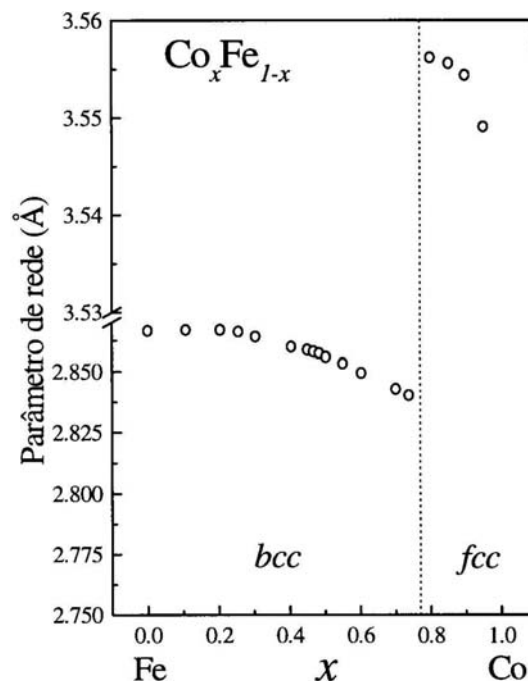


Figura 1.2 Variação do parâmetro de rede da liga de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  com a composição (Pearson 1964).

As fases da liga de Fe-Co referidas acima dizem respeito ao diagrama de fase de equilíbrio do material em estado *bulk*. Contudo, Mattoso *et al.* (2001) observaram algumas diferenças bastante significativas entre as fases da liga de Fe-Co eletrodepositada com aquelas fases da liga *bulk*. Observou-se, entre outras coisas, que a liga permanece numa estrutura bcc até a concentração de 85 % de Co, e que não ocorre uma estrutura ordenada do tipo CsCl em torno de 50 % de Co.

Em equilíbrio termodinâmico, nem o Fe e nem o Co são miscíveis no Cu. Isso pode ser verificado nos diagramas de fase das figuras 1.3 e 1.4, e confirmado pelos calores de formação das ligas Fe-Cu e Co-Cu. Os dois calores de formação (ou entalpias de formação) são dados por +22 kJ/g.at e +13 kJ/g.at, respectivamente (Miedema 1976). No entanto, os processos de deposição de filmes finos não ocorrem no equilíbrio, o que abre a possibilidade de formação de uma solução sólida entre elementos imiscíveis no estado de equilíbrio (Berkowitz *et al.* 1992). Através da co-evaporação de dois materiais é possível produzir soluções sólidas desses dois materiais, mesmo que no equilíbrio eles não se dissolvam. As soluções sólidas produzidas desta forma são metaestáveis e com a elevação da temperatura elas se desintegram nas fases de equilíbrio (Eckertová 1986). Sendo assim, ligas metaestáveis e homogêneas de Fe-Cu e Co-Cu, em toda faixa de composição, podem ser formadas por evaporação térmica dos elementos sobre um substrato à baixa temperatura. Um tratamento térmico posterior da liga metaestável a uma temperatura suficientemente alta, destrói a liga e provoca a formação de um sistema granular magnético, consistindo de partículas ferromagnéticas de monodomínio embebidas numa matriz metálica não magnética (Cu) (Xiao *et al.* 1992).

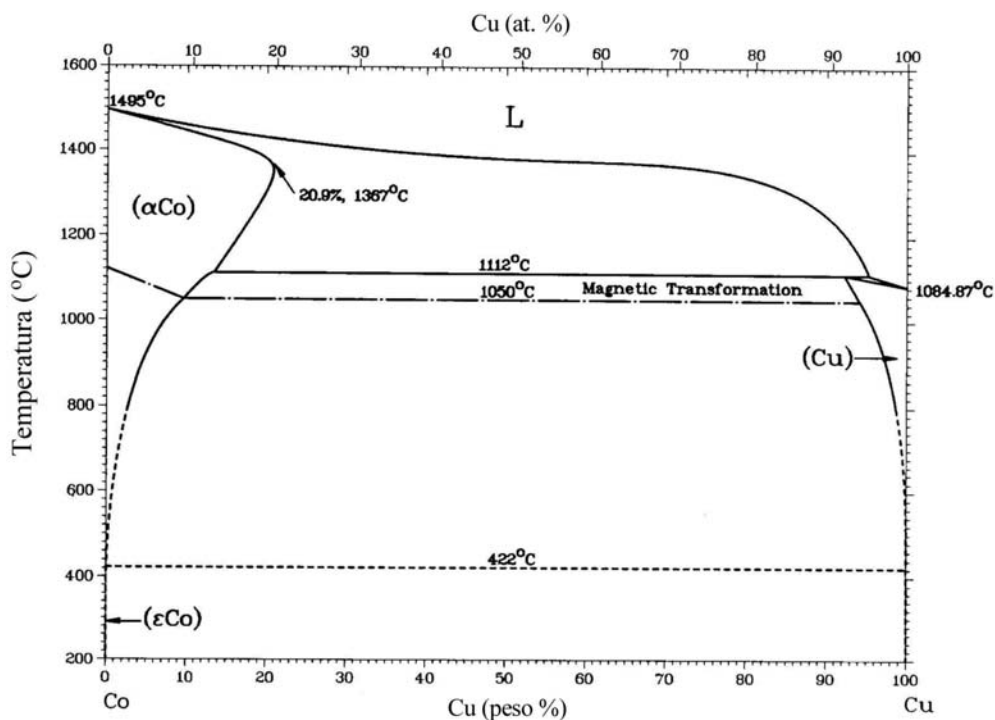


Figura 1.3 Diagrama de fase da liga Co-Cu (Extraído de Nishizawa *et al.* 1996).

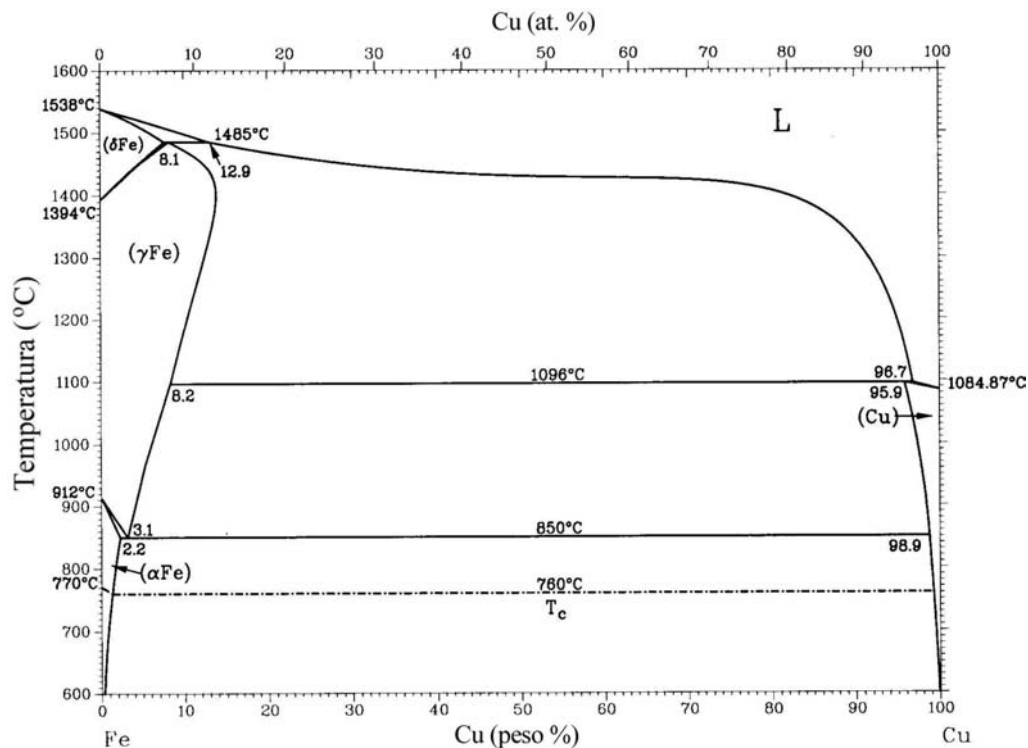


Figura 1.4 Diagrama de fase da liga Fe-Cu (Extraído de Swartzendruber *et al.* 1996).

A magnetoresistência em multicamadas de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}$  é bastante dependente da estrutura cristalográfica da liga  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ . Valores elevados de magnetoresistência observados para o sistema  $(\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70})_x\text{Ag}_{1-x}$  foram atribuídos ao aumento do espalhamento dependente de spin dos elétrons de condução no volume das partículas de Co, fato atribuído à introdução de Fe no volume dessas partículas. Este mesmo comportamento foi observado para o caso de multicamadas de  $\text{Fe}_{10}\text{Co}_{90}/\text{Cu}$  em comparação ao Co/Cu (Saito *et al.* 1991, Inomata *et al.* 1993). Por outro lado, Kano *et al.* (1993) constataram que o máximo da magnetoresistência ocorre no sistema Co/Cu, ou seja, sem adição de Fe. Este aumento em magnetoresistência se deve à diferença de estruturas cristalográficas entre as camadas, que é reflexo dos diferentes substratos e técnicas de deposição utilizadas. O ponto em comum nestes dois trabalhos é o fato de que a magnetoresistência decresce com o aumento de Fe na composição da liga magnética, principalmente quando há uma transição de fase de fcc para bcc. No caso do  $\text{Ag-Co}_x\text{Fe}_{1-x}$  a mudança da estrutura de fcc para bcc é acompanhada por um aumento no tamanho dos grãos magnéticos e um decréscimo na magnetoresistência.



## 2 Parte Experimental

As multicamadas de filmes finos de  $[\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(50 \text{ \AA})]_{10\times}$  foram preparadas por deposição seqüencial da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  e de Cu sobre substratos comerciais de Si(111) oxidados termicamente para inibir a difusão das espécies no Si. A primeira camada (*buffer*) foi de 50 Å de Cu e a última camada (*cap layer*) foi de 30 Å de Cu, sendo a última camada de Cu para prevenir a oxidação da camada final de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . A liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  foi obtida pela mistura de pó de Fe e Co de alta pureza na proporção correta, ou seja, levando em conta as diferenças de densidade e calor de vaporização. Logo após, esse pó foi fundido num forno a arco em atmosfera de Ar. Para obter a composição desejada nos filmes é necessário levar em conta as diferenças de volatilidade dos constituintes da liga (Ohring 1992), mas para o caso do Fe e do Co essa diferença é muito pequena e está dentro do erro experimental durante a mistura dos elementos antes da fusão. Desta forma, a liga foi preparada na composição de 30 % de Fe e 70 % de Co. Todas as amostras foram depositadas por evaporação térmica, com canhão de elétrons, utilizando um sistema BALZERS UMS-500P. As condições de deposição foram as seguintes:

Taxa de deposição de 1 Å/s com variação da temperatura do substrato entre 25 °C, no início da deposição, até 40 °C no final da deposição, a espessura foi medida por uma balança a cristal de quartzo colocado junto ao substrato e a pressão de base foi de  $3 \times 10^{-8}$  mbar.

Os tratamentos térmicos foram feitos num tubo de quartzo com pressão de base de  $2 \times 10^{-6}$  mbar durante um período de 10 minutos. As temperaturas utilizadas nos tratamentos foram de 350, 400 e 450 °C. Os tratamentos térmicos obedeceram o método a seguir:

Aumento da temperatura do forno até o valor desejado, colocação da amostra no forno, remoção da amostra após 10 minutos, estabilização da temperatura da amostra até a temperatura ambiente e quebra do vácuo.

As temperaturas desses tratamentos térmicos foram escolhidas de tal forma que um máximo de magnetoresistência seja atingido para o filme em questão (Flores 2000(b)). Estes parâmetros tem a finalidade de se verificar, por comparação, as fases formadas entre tratamentos térmicos e irradiação iônica pós-deposição.

As irradiações iônicas foram feitas em temperatura ambiente no implantador de 400 keV do Instituto de Física (UFRGS). As amostras foram irradiadas com He<sup>+</sup> e Kr<sup>+</sup> com os seguintes parâmetros:

He<sup>+</sup>, com dose de  $1 \times 10^{17}$  íons/cm<sup>2</sup>, energia de 50 keV e corrente do feixe de  $\sim 1$   $\mu$ A;

Kr<sup>+</sup>, com dose de  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, energia de 600 keV e corrente do feixe de  $\sim 100$  nA.

A pressão da câmara no decorrer da irradiação foi da ordem de  $10^{-7}$  mbar. As energias de irradiação do He<sup>+</sup> e do Kr<sup>+</sup> foram calculadas com o algoritmo TRIM (Biersack *et al.* 1980) e escolhidas de modo que o íon incidente se aloje no substrato de Si. Os alcances obtidos com este algoritmo são de 1879 Å para o He<sup>+</sup> e de 1247 Å para o Kr<sup>+</sup>. Estes alcances são muito maiores que a espessura total da multicamada, que é de 680 Å. As doses de irradiação foram escolhidas de tal forma que cada irradiação depositasse praticamente a mesma quantidade de energia nas amostras.

## 3 Irradiação com Feixe de Íons

### 3.1 Introdução

Um feixe de íons energéticos quando incide sobre um sólido, desencadeia inúmeros processos físicos de natureza bastante diversa. Entre outros, ocorre a ejeção de elétrons e átomos da superfície, cascatas de colisões, deslocamentos de átomos no interior do material, emissão de raios-X devido a excitações eletrônicas, etc. Sendo assim, à medida que o feixe atravessa o material ele vai provocando danos e perdendo energia através de vários processos (Cruz 1986). A perda de energia desse feixe de íons incidentes se dá por meio de processos de interação elásticos e inelásticos. O processo de interação elástico está relacionado com as colisões atômicas e a interação inelástica com as perdas de energia no sistema eletrônico do alvo. A partir disso, pode-se definir uma taxa de perda de energia do íon incidente por unidade de percurso  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ . Essa taxa de perda de energia ocorre devido aos dois processos distintos mencionados acima, e além disso, assume-se que estes processos não são correlacionados. Dessa forma, a taxa de perda de energia por unidade de percurso ou poder de freamento, como é conhecida, pode ser equacionada como:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (3.1)$$

No processo de perda de energia nuclear,  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ , o íon incidente transfere energia cinética para os átomos do alvo. A perda de energia eletrônica  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  se dá através de processos de excitação eletrônica, ionização, geração de fônons, etc.

O comportamento do poder de freamento em função da energia é mostrado, de forma qualitativa, na figura 3.1. Os comportamentos do poder de freamento nuclear e eletrônico descritos na figura 3.1, são característicos de qualquer combinação íon-alvo. Porém, as regiões de energia onde se localizam os máximos no poder de freamento, dependem de cada combinação íon-alvo em particular. Levando isto em consideração, obteve-se as contribuições de cada uma das componentes na taxa de perda de energia, como função da energia do íon incidente, para o caso das multicamadas de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu utilizadas

neste estudo. Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 3.2a e 3.2b e foram calculados a partir do algoritmo conhecido como TRIM (**TR**ansport of **I**ons in **M**atter) (Biersack *et al.* 1980). Como pode ser observado nas figuras 3.2a e 3.2b, o comportamento da perda de energia, em função da energia do íon incidente, para o caso dos sistemas íon-alvo em particular é similar (qualitativamente) àquele mostrado na figura 3.1. Com base nas figuras 3.1, 3.2a e 3.2b, cabe ressaltar que o poder de freamento nuclear tem valores apreciáveis para baixos valores de energia do íon incidente. Por outro lado, o poder de freamento eletrônico é bem mais acentuado para altos valores de energia.

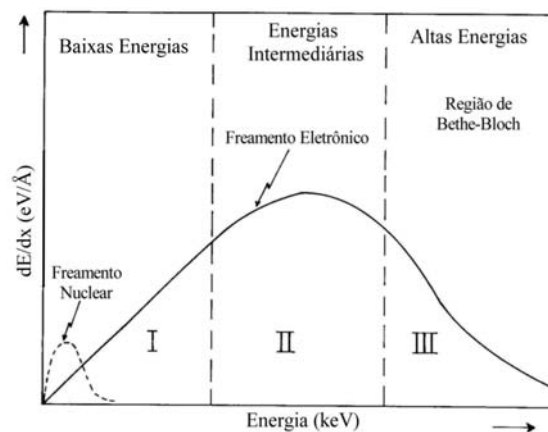


Figura 3.1 Poder de freamento nuclear e eletrônico, bem como a classificação qualitativa das diferentes regiões de energia (Extraído de Cruz 1986).

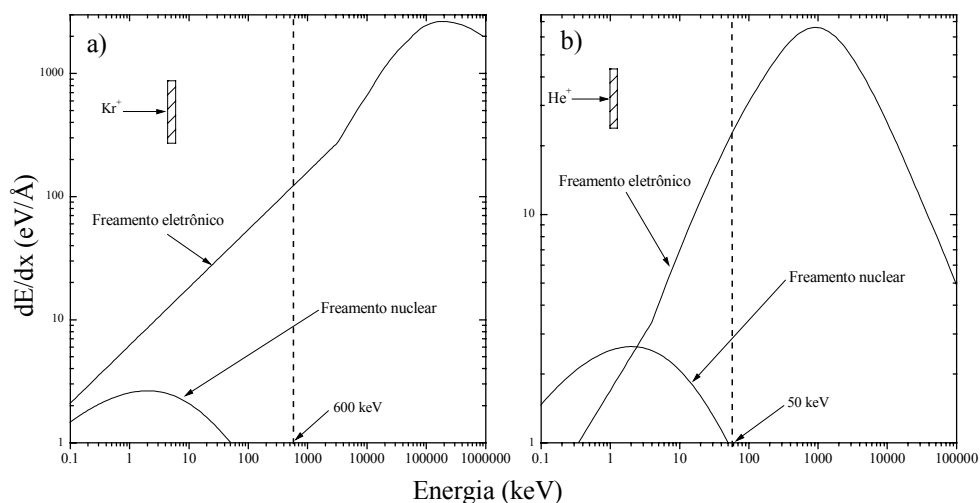


Figura 3.2 Freamento eletrônico e nuclear para a multicamada de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu calculado com o programa TRIM.

Analisando as figuras 3.2a e 3.2b nota-se que a taxa de perda de energia, em função da energia do íon incidente, no caso de uma irradiação com  $\text{Kr}^+$  de 600 keV é constituída totalmente pelo freamento eletrônico, embora haja uma pequena probabilidade de haver colisões nucleares que vem das colisões diretas. No entanto, esta taxa de colisões é extremamente baixa. Neste caso, os íons de  $\text{Kr}^+$  transferem a maior parte de sua energia ao sistema eletrônico. Esta energia finalmente acaba se transformando em fônons para a rede metálica, ou seja, os íons aquecem a multicamada (figura 3.2a). Para a irradiação com  $\text{He}^+$  de 50 keV o freamento eletrônico novamente é majoritário, mas desta vez o freamento nuclear tem um pequeno valor (figura 3.2b). Nesta análise feita até este ponto, foi levado em conta o freamento em termos da energia do íon incidente para a composição desejada do alvo. Contudo, cabe ressaltar que a medida que o íon incidente penetra no material, este perde energia e as respectivas componentes de taxa de perda de energia também se alteram. Deste modo, a perda de energia nuclear vai-se tornando mais significativa a medida que o íon incidente penetra no material.

Até agora, falou-se dos vários processos físicos que ocorrem quando há interação de um íon energético com um sólido. Deu-se especial atenção ao processo de perda de energia, já que se trata de um dos processos físicos fundamentais para a compreensão das modificações induzidas pelos íons no material. A partir desse ponto, vai-se concentrar o estudo nos deslocamentos atômicos produzidos dentro do material pelos íons incidentes. Materiais submetidos à irradiação iônica sofrem rearranjos atômicos bastante significativos. O exemplo mais importante desse fenômeno é a mistura (*mixing*) atômica e a formação de liga, que pode ocorrer na interface de dois materiais diferentes durante irradiação iônica. Além da possibilidade de formação de ligas, a irradiação iônica de ligas metálicas pode também causar mudanças estruturais nas mesmas. Fases cristalinas podem se tornar amorfas ou podem mudar para uma estrutura cristalina diferente, e esta transformação pode à fases metaestáveis ou fases de equilíbrio (Nastasi *et al.* 1991).

A transformação induzida pela irradiação se origina basicamente na perda de energia do íon incidente primário durante a sua trajetória. Através das colisões nucleares, átomos são deslocados dos seus sítios de rede e se a energia transferida for suficientemente alta, os átomos recuados podem por sua vez, deslocar outros átomos da rede. Com isso, cria-se uma cascata de átomos deslocados em torno do caminho do íon incidente, ou seja,

cria-se uma cascata de colisões. A cascata de colisões resulta em um conjunto de defeitos pontuais, pares vacâncias-interstícios e desordem química. À medida que os átomos na cascata se aproximam do final do seu alcance, energia suficiente foi perdida de tal maneira que não ocorrem mais deslocamentos. Neste estágio, colisões adicionais na cascata provocam apenas um aumento das vibrações atômicas, o que resulta num aquecimento da rede. Esse estágio, marca o início da fase térmica da cascata (*thermal-spike phase*), que pode ser vista como uma região altamente agitada em torno do final da trajetória do íon em que a energia transferida por colisões nucleares é compartilhada entre os átomos deslocados (Nastasi *et al.* 1991).

A massa do íon incidente determina o desenvolvimento da cascata de colisões. Se a massa for grande, como por exemplo o Xe, os átomos deslocados podem formar uma região densa e contínua em torno da trajetória do íon incidente. Se a massa do íon incidente for relativamente pequena, por exemplo o Ne, se formam pequenas regiões isoladas de átomos deslocados ao longo da trajetória do íon (figura 3.3). À medida que a irradiação continua, as cascatas de colisões se recobrem e formam uma camada uniformemente desordenada em profundidades comparáveis ao alcance do íon incidente ( $R_p$ ). Os átomos deslocados do alvo vão permanecer deslocados, se a energia colisional for suficiente para mover o átomo a uma distância longe o bastante do seu sítio de rede, evitando uma recombinação espontânea com sua vacância. A recombinação de defeitos pontuais também pode ocorrer durante a subsequente irradiação, quando as regiões danificadas se sobrepõem (Nastasi *et al.* 1991). O tempo necessário para produzir todos os deslocamentos resultantes de um único íon incidente é relativamente curto, em torno de  $10^{-13}$  s. Esse período de tempo é essencialmente igual ao tempo requerido para o íon incidente chegar ao final do seu alcance. Esse período de tempo de  $10^{-13}$  s reflete o tempo de vida da fase de deslocamentos (*displacive phase*) da evolução da cascata. Em seguida, ocorre o período de aquecimento da rede que é conhecido como a fase térmica da cascata de colisões. Este estado térmico de alta energia persiste por alguns  $10^{-12}$  s antes de ser resfriado à temperatura ambiente numa taxa aproximada de  $10^{10}$ - $10^{12}$  K/s.

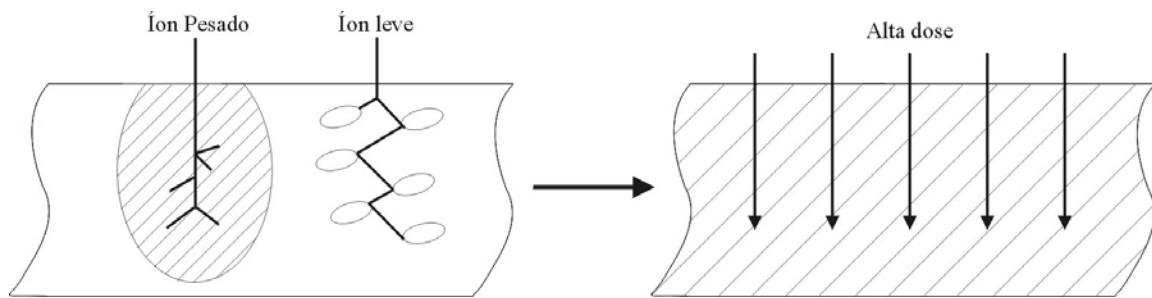


Figura 3.3 Representação esquemática das regiões desordenadas formadas ao longo das trajetórias de íons leves e pesados em ligas metálicas. Em altas doses uma camada amorfa pode ser formada (Extraído de Nastasi *et al.* 1991).

Uma das primeiras misturas por feixes de íons descritas na literatura foi numa camada de Pd depositada sobre Si, sob irradiação com Ar. O esquema do processo de mistura de interface e/ou formação de liga está mostrado na figura 3.4 para uma camada M sobre um substrato S. No início da irradiação, cada íon incidente desencadeia uma cascata de colisões em torno de sua trajetória dentro do material. Os átomos dentro do volume dessa cascata se tornam móveis e se reorganizam num curto período de tempo, o que produz uma região misturada próxima a interface. Neste estágio do processo, cada região misturada é composta por vários volumes localizados na interface (retângulos) (fig. 3.4a) e à medida que a dose aumenta, essas regiões se sobrepõem, resultando, no fim do processo de irradiação, numa camada contínua na interface (figuras 3.4b e 3.4c).

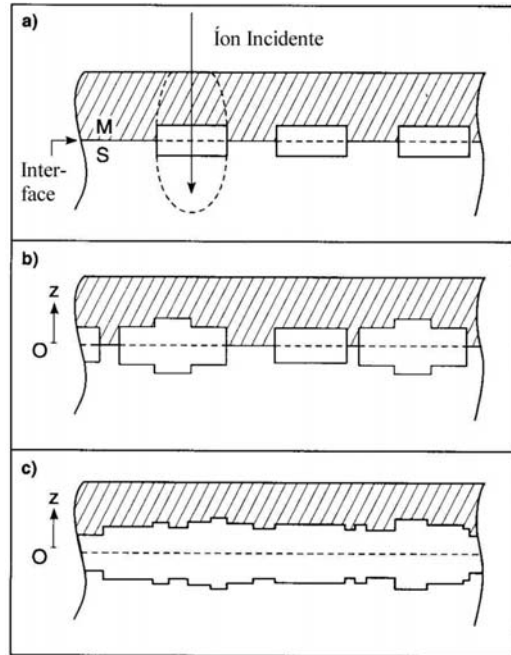


Figura. 3.4 Esquema do processo de mistura iônica de uma camada metálica M sobre um substrato S, para doses irradiadas sucessivamente maiores (Extraído de Nastasi *et al.* 1994).

Como discutimos anteriormente, um feixe de íons energéticos pode induzir a formação de ligas quando este feixe passa através da interface que separa dois materiais diferentes. Vários processos são responsáveis por esse efeito de formação de liga ou mistura de interface e todos iniciam pela interação do íon incidente com o sólido. Dentre esses processos, o processo balístico, a formação de cascata de colisões e a dose tem um papel fundamental. Os efeitos balísticos e formação de cascata podem ser alterados mudando-se a massa e a energia do íon incidente. Aumentando a massa do íon cresce a quantidade de energia depositada, por unidade de comprimento, em colisões nucleares. Nastasi *et al.* (1994), a partir de experiências com várias massas e doses, propuseram que a mistura pode ser expressa pela seguinte condição geral:

$$Q \propto \left[ \phi \left( \frac{dE}{dx} \right)_n \right] \quad (3.2)$$

onde  $Q$  é a quantidade (porção) de material misturado,  $\phi$  é a dose e  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_n$  é a perda de energia nuclear.

Além dos efeitos originários das colisões entre os íons incidentes e o alvo, a temperatura da amostra durante a irradiação também pode influenciar a mistura. Em baixas



temperaturas a mistura é praticamente independente de variações de temperatura, enquanto que acima de uma certa temperatura crítica, a mistura é muito dependente da temperatura. Nesse sentido, há dois intervalos de temperatura, o primeiro em que a mistura tem um regime dependente da temperatura e o segundo que é independente da temperatura. Depois desta discussão inicial, vamos detalhar o fenômeno de mistura por irradiação iônica e os efeitos balísticos ou cinemáticos. Aborda-se também sobre como certas propriedades dos materiais, tais como o calor de mistura e a energia de coesão, afetam a mistura; os regimes de temperatura e as possibilidades de formação de fase.

### 3.2 Mistura Balística

À medida que um íon penetra em um sólido, ele deposita energia na interação com elétrons e átomos do sólido. A interação de um íon incidente com um sólido é dada pelas leis de espalhamento que são governadas pelo potencial de interação e pela cinemática da colisão. Mostramos na figura 3.5 a geometria de espalhamento entre dois corpos.

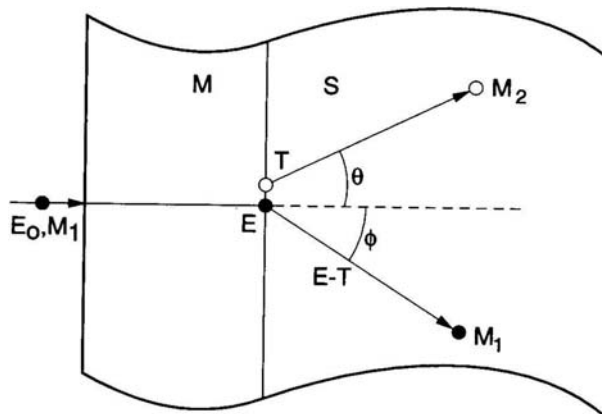


Figura 3.5 Geometria de espalhamento de uma colisão clássica de dois corpos para uma mistura iônica de uma camada de metal M sobre um substrato S (Extraído de Nastasi *et al.* 1994).

Nesta figura temos um íon incidente com massa  $M_1$  e energia  $E_0$  que colide com um átomo da amostra com massa  $M_2$ . Penetrando no filme o íon perde uma energia  $\Delta E = E_0 - E$ , onde  $E$  é a energia do íon quando colide com o átomo da amostra. O íon transfere uma energia  $T$  para o átomo da amostra, que recua a um ângulo  $\theta$ . A energia transferida é dada por (Ziegler *et al.* 1985):

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \cos^2 \theta \quad (3.3)$$

Pela equação (3.3) vemos que o máximo de energia é transferido numa colisão frontal ( $\theta=0^\circ$ ) e nestes casos o deslocamento do átomo da amostra é muito significativo. No entanto, uma colisão deste tipo é bastante rara. Cálculos mostram que as colisões de menor transferência de energia (ângulos grandes) são mais prováveis. A dependência da distribuição de recuo, como função do ângulo incidente, é ilustrada na figura 3.6. Nesta figura o comprimento da linha representa a energia de recuo, em um dado ângulo, relativa a direção do íon incidente ( $\theta$ ). O espaçamento entre as linhas representa regiões de igual probabilidade de espalhamento e o número de linhas por ângulo é proporcional a seção de choque de espalhamento. Desta figura vemos que o espalhamento em grandes ângulos é muito mais provável.

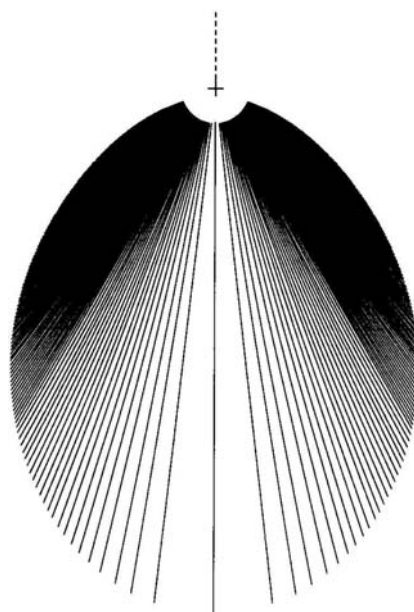


Figura 3.6 Representação gráfica da dependência da distribuição de recuo dos átomos do alvo como função do ângulo. Extraído de Matteson *et al.* 1982<sup>1</sup>.

Este processo de mistura descrito acima, em que parte da energia cinética do íon incidente é transferida para o átomo do alvo provocando o recuo deste átomo é a forma mais simples de mistura balística. Paine *et al.* em 1981, para obterem mais informações sobre os fatores balísticos que agem durante a irradiação iônica (mistura por irradiação iônica) e ilustrar o processo de mistura, usaram uma camada fina de Ge entre duas camadas

espessas de Si. Este material foi irradiado e os resultados obtidos mostraram que ocorre um deslocamento isotrópico de átomos nas interfaces, tal como um processo de difusão. Com isso foi possível definir um coeficiente efetivo de difusão, o qual é proporcional a dose  $\phi$  e a energia depositada por unidade de comprimento  $F_D$ . Na verdade,  $F_D$  é a energia cinética total depositada pelo íon incidente em colisões nucleares, levando em conta as perdas eletrônicas.

Além da mistura por recuo, em que a relocação dos átomos ocorre por colisões simples, uma mistura atômica ocorre quando há deslocamentos múltiplos de átomos do alvo. Neste processo de deslocamento múltiplo, um átomo que inicialmente foi deslocado, colide com um segundo átomo e este, colide com um terceiro provocando uma cascata de colisões. O processo de deslocamento múltiplo será grande se a seção de choque do íon incidente for grande (próximo do final do alcance iônico) e neste caso, vários recuos iniciam quase simultaneamente. Na figura 3.7 são mostradas, de maneira esquemática, as interações balísticas entre um íon energético incidente em um sólido. A figura mostra eventos de *sputtering* na superfície, recuos simples e o desenvolvimento de uma cascata de colisões. A cascata de colisões é mostrada no início do estágio de deslocamentos, em que os átomos deslocados ocupam posições intersticiais em torno de um carvão de sítios de rede vacantes.

---

<sup>1</sup> Matteson, S., Nicolet, M.-A., **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 7, p. 3, 1982.

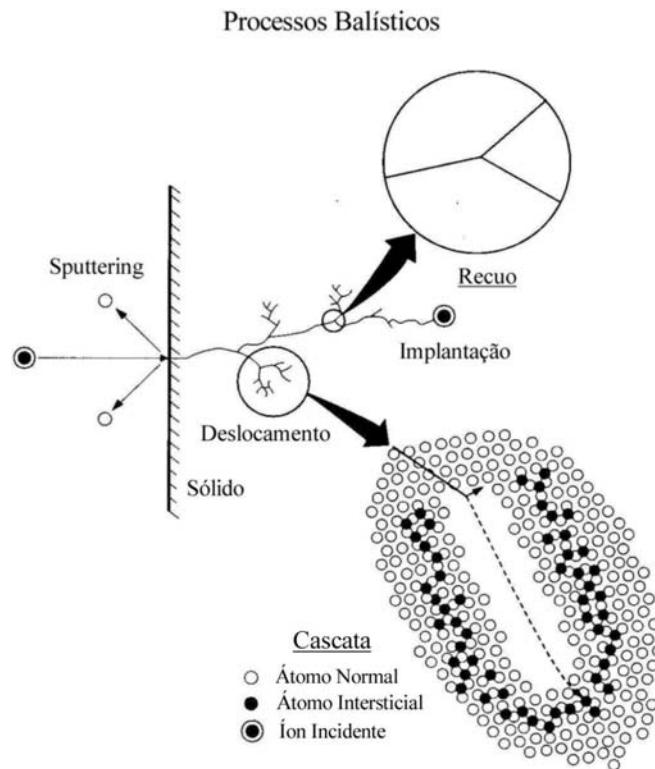


Figura 3.7 Interações balísticas de um íon energético com um sólido (Extraído de Nastasi *et al.* 1994).

### 3.3 Efeitos Termodinâmicos na Mistura Iônica

O processo de mistura por irradiação não pode ser descrito totalmente pelos efeitos balísticos. Juntamente com os efeitos balísticos, os aspectos termodinâmicos também têm um papel muito importante. Para mostrar o efeito termodinâmico na mistura iônica vamos considerar um trabalho realizado com duas bicamadas diferentes, Au sobre Cu e W sobre Cu. Ambos os sistemas têm a mesma resposta balística à mistura iônica porque têm densidade atômica, número atômico e massa atômica parecidos. Estes parâmetros sugerem que, para condições equivalentes de irradiação, a energia depositada em colisões nucleares e na formação de cascatas de colisões deve ser quase idêntica (Westendorp *et al.* 1982). Os resultados da irradiação destas bicamadas com Kr de 300 keV de energia em temperatura ambiente e dose de  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> mostram que o Au se mistura com o Cu, enquanto que o W não se mistura, como pode ser verificado pelo espectro de retroespalhamento Rutherford (figura 3.8). Nesse espectro vemos que o pico de Au tem uma mudança bastante significativa após a irradiação, enquanto que o pico de W não sofre praticamente nenhuma variação. Esses resultados foram, então, atribuídos às diferenças de miscibilidade nos dois

sistemas, o Au e o Cu são completamente miscíveis, enquanto que o W e o Cu são imiscíveis.

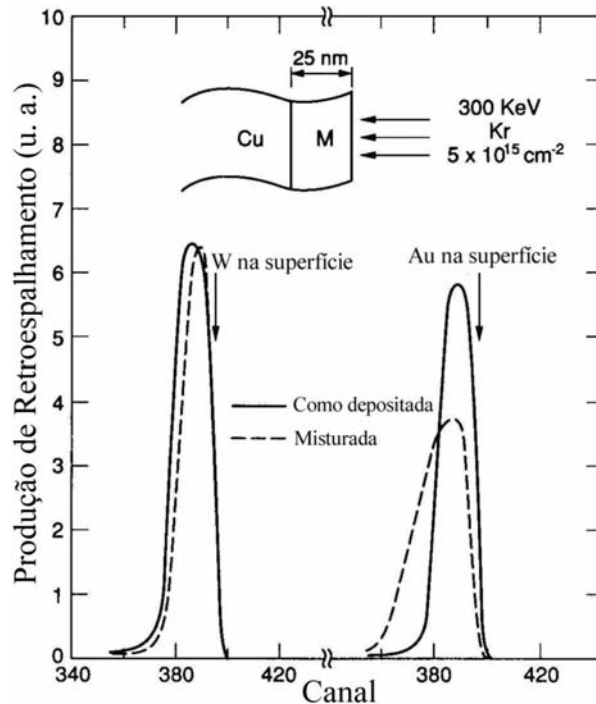


Figura 3.8 Espectro de RBS para reações de mistura iônica entre duas bicamadas (W-Cu e Au-Cu) similares do ponto de vista balístico (Extraído de Westendorp *et al.* 1982).

Vários resultados similares foram observados para sistemas que apresentavam essas mesmas características e a explicação destas diferenças na mistura entre os elementos se deve à diferença entre o calor de mistura (*heat of mixing*),  $\Delta H_{\text{mis}}$ , para os elementos em questão. Os elementos que possuíam um calor de mistura negativo, sofreram mistura iônica e os elementos que possuíam calor de mistura zero ou positivo não sofreram mistura. O calor de mistura, similarmente ao calor de formação de liga, dá uma medida da afinidade química entre elementos diferentes, em comparação a sua própria afinidade. Quanto mais negativo o calor de mistura ( $\Delta H_{\text{mis}}$ ), maior a tendência para formar uma liga. Se o calor de mistura for positivo, ainda pode ocorrer mistura desde que a temperatura da amostra esteja suficientemente baixa. No entanto, quando a temperatura da amostra é aumentada, a camada misturada segrega novamente em seus componentes (Averback *et al.* 1986). Isso acontece porque o processo de mistura iônica se torna mais sensível a  $\Delta H$  em temperaturas

mais altas, e nestas temperaturas, movimentos de defeitos termicamente induzidos tornam-se importantes.

Para uma bicamada A-B, a força que induz a mistura (*driving force*) se origina da liberação exotérmica de energia na formação da liga A-B. Esta variação de energia, ou seja, a entalpia da mistura, está mostrada esquematicamente na figura 3.9. Esta figura mostra a diferença de entalpia entre uma bicamada ou multicamada de elementos A e B (linha pontilhada) e a liga A-B (linha sólida) como função da concentração atômica. O calor de mistura é negativo se a intensidade da ligação entre A-B for maior que A-A ou B-B. O estado padrão (entalpia zero) do nosso sistema é definido como os elementos separados A e B (linha pontilhada) e a entalpia da liga A-B é dada pela curva sólida. O mínimo da entalpia de uma liga geralmente ocorre numa composição de 50% (figura 3.9). Esta máxima variação na entalpia entre a estrutura inicial de bicamada e a liga em composição de 50% é tipicamente definida como a força de mistura (*mixing driving force*), em experimentos de mistura por feixe de íons.

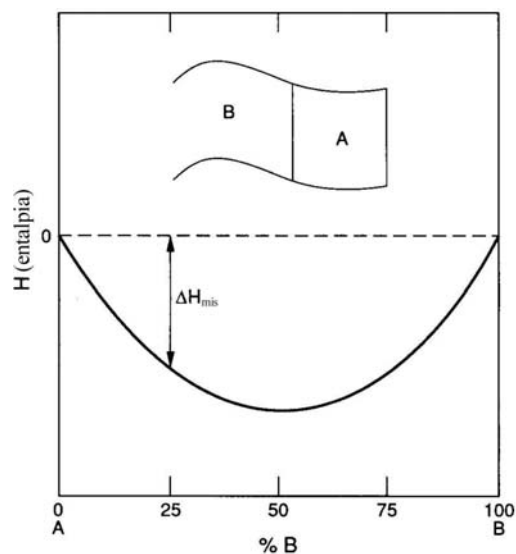


Figura 3.9 Diferença de entalpia entre uma mistura mecânica de dois elementos (bicamada ou multicamada) e a liga formada por esses elementos, como função da concentração atômica (Extraído de Nastasi *et al.* 1994).

Nas ligas em que o calor de mistura é nulo, a mistura iônica deve ser dependente dos mesmos fatores que governam a mistura balística, ou seja, não há forças químicas. Contudo, existem sistemas com calor de mistura nulo e similares do ponto de vista balístico

em que há grandes diferenças nas taxas de mistura. Essa discordância foi melhor entendida quando se correlacionou a mistura iônica com a energia de coesão. Os dados mostraram que sistemas com menor energia de coesão têm uma taxa de mistura iônica maior. Energia de coesão é a energia que mantém um material coeso e é definida como a diferença de energia do sólido e da energia dos átomos neutros livres a uma separação infinita. Neste sentido, materiais com grande energia de coesão geralmente têm altas temperaturas de fusão, o que sugere que uma cascata de colisões do tipo líquida será resfriada mais rapidamente nesse tipo de material do que em materiais com energia de coesão menor e menores temperaturas de fusão. Desta forma, materiais com baixas energias de coesão terão uma maior difusão atômica, porque as cascatas de colisão têm tempos de vida mais longos e menores barreiras de ativação de difusão.

### **3.4 Temperatura de Transição**

Como já discutido, no processo de mistura iônica há dois regimes de temperatura, um regime que é dependente da temperatura e outro regime que é independente da temperatura. A temperatura de transição entre esses dois regimes ocorre acima da temperatura ambiente para a maioria dos sistemas metálicos. Por exemplo, Santos *et al.* (1995) observaram que a mistura iônica de um filme de Fe com um substrato de Si tem dois regimes de temperatura. Para temperaturas abaixo de 160 °C o processo de mistura é governado pelo mecanismo balístico e acima desta temperatura, a mistura é dominada por uma difusão induzida pela radiação (RED). Essa temperatura de transição entre a mistura balística (independente da temperatura) e a mistura dependente da temperatura foi observada como sendo proporcional a energia de coesão da liga (Cheng *et al.* 1986). Além disso, observou-se que a temperatura de transição também pode ser correlacionada com a entalpia de formação de buraco (vacância) do menor átomo constituinte da liga (de Reus *et al.* 1991).

### **3.5 Formação de Fase**

Bicamadas que formam fases quando sujeitas tratamentos térmicos, em geral, também formam fases sob irradiação iônica. Para sistemas do tipo metal-metal essa afirmativa nem sempre é válida. Nesses sistemas a estabilidade da fase irradiada tem um

papel fundamental (Nastasi *et al.* 1991). Em compostos mais complexos, com vários átomos por célula unitária, a irradiação iônica pode produzir fases amorfas, porém, com um controle adequado da temperatura do substrato e dos danos provocados pelos íons, pode-se obter fases metálicas estáveis, quasicristalinas e até mesmo fases cristalinas em equilíbrio. O mecanismo que limita a transformação de fase durante uma irradiação iônica em algumas ligas é uma função do estado inicial do material, do tipo de íon incidente e da temperatura de irradiação.

No regime de mistura iônica dependente da temperatura, as fases cristalinas que são formadas podem ser tanto metaestáveis como fases de equilíbrio. Pelo modelo de Miedema, vacâncias ou defeitos de ambos os elementos devem ser móveis para formar ligas cristalinas ordenadas. Para a formação de ligas cristalinas durante a mistura iônica, uma temperatura crítica ( $T_x$ ) deve ser atingida. Essa temperatura é associada com a entalpia de formação de buracos do maior átomo presente na liga (de Reus *et al.* 1991). Em experimentos com elementos que são bons formadores de liga, a camada misturada é amorfa se o experimento for realizado abaixo da temperatura de transição entre o regime independente e dependente da temperatura. No regime dependente da temperatura, a formação de fases cristalinas torna-se mais provável e pode haver formação de ligas metaestáveis ou de equilíbrio. Porém, em temperaturas acima de  $T_x$ , em que ambos os elementos são móveis, são esperadas fases de equilíbrio.

No regime independente da temperatura, a temperatura ambiente é suficientemente baixa para suprimir difusão de longo alcance. Nesses casos, ocorre a formação de fase resultante da mistura atômica na cascata de colisões. Essa mistura na cascata de colisões ocorre em temperaturas efetivas muito elevadas ( $\sim 10^4$  K) e além disso, o volume da cascata é resfriado à temperatura ambiente em intervalos de tempo da ordem de  $10^{-11}$  s. Com isso, o perfil de composição da liga é “congelado” dentro da cascata, o que evita uma mudança de composição. A formação de fase nesses casos acontece sem uma difusão de longo alcance.

### **3.6 Obtenção de Mídia Magnética Nanoestruturada**

Até agora se discutiu algumas das principais características da irradiação iônica e as possibilidades de formação de ligas, isto é, os processos físicos que estão envolvidos na interação do íon com um material sem a preocupação com uma eventual aplicação da



irradiação iônica para produção de dispositivos. Neste sentido, para finalizar esse capítulo de irradiação iônica, vamos mencionar a possibilidade de obtenção de mídia magnética nanoestruturada a partir da irradiação iônica de sanduíches e multicamadas magnéticas.

Recentemente, Chappert *et al.* (1998) implementaram uma nova técnica para obter mídia magnética nanoestruturada. Nesta técnica, a irradiação iônica é feita através de uma máscara litográfica e com isso, as propriedades magnéticas de sanduíches e multicamadas de Co/Pt foram modificadas sem afetar a rugosidade e as propriedades ópticas dos filmes. A coercividade e a anisotropia magnética das regiões irradiadas podem ser controladas de forma bastante precisa pela dose de irradiação. Se combinada com litografia de alta resolução, esta técnica se mostra bastante promissora para gravações magnéticas de alta densidade.

Para implementar uma técnica que modele as propriedades magnéticas dos materiais é necessário, no entanto, resolver antes algumas questões. A primeira é que o processo de fabricação deve permitir um controle das propriedades de reversão magnética dos elementos que constituem o bit ou o sensor. A segunda é a uniformidade do meio, a planicidade. O meio deve ser extremamente plano por causa da distância entre o cabeçote de leitura e a mídia magnética. Além disso, uma variação abrupta do índice de refração do meio também deve ser evitada quando trabalhamos com mídia magneto-óptica. O método desenvolvido por Chappert *et al.* (1998) permite uma modelagem magnética de um filme magnético contínuo sem afetar a rugosidade da superfície e as suas propriedades ópticas. Uma característica fundamental do método é que as mudanças dos parâmetros magnéticos são induzidas por uma baixa densidade de átomos deslocados pela irradiação, já que a irradiação é feita com um íon leve ( $\text{He}^+$ ) (Le Boité *et al.* 1988). Na figura 3.10 vemos o efeito da irradiação sobre a curva de histerese para uma multicamada de  $\text{Pt}/[\text{Pt}(14 \text{ \AA})/\text{Co}(3 \text{ \AA})]_{6x}/\text{Pt}$  com  $\text{He}^+$  de 30 keV e doses variando entre  $2 \times 10^5$  até  $1 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>. Com essa energia, os íons incidentes de  $\text{He}^+$  atravessam a multicamada e se alojam no substrato a uma distância bem grande do filme. Além disso, os íons de  $\text{He}^+$  provocam um deslocamento muito menor que um átomo por íon incidente na interface Co-Pt (Le Boité 1988). A irradiação da multicamada produz curvas de histerese perfeitamente quadradas para doses abaixo de  $6 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Com a dose de  $6 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> se observa que a histerese tem uma pequena inclinação, com uma remanência não nula, indicando a

formação espontânea de domínios magnéticos tanto num sentido como noutro (*up-down*) (Belliard *et al.* 1997). Para doses maiores que  $6 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, as curvas de histerese são típicas de um eixo fácil de magnetização no plano. Além das mudanças na coercividade, também se observou que a anisotropia magnética perpendicular reduziu de maneira bastante significativa após a irradiação. Como resultado da possibilidade de mudança local da coercividade por irradiação iônica, pode-se reverter a magnetização somente das áreas irradiadas e deixar as partes não irradiadas inalteradas do ponto de vista magnético, o que produz um bom contraste magnético (Chappert *et al.* 1998).

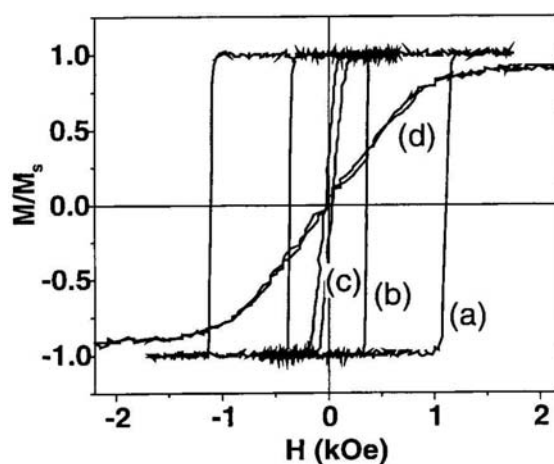


Figura 3.10 Curvas de histerese da multicamada Pt/[Pt(14 Å)/Co(3 Å)]<sub>6x</sub>/Pt em função da dose irradiada (30 keV de He<sup>+</sup>): (a) amostra como depositada; (b)  $2 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>; (c)  $6 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>; (d)  $1 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>. Figura extraída de Chappert *et al.* 1998.

Com base nesses resultados, Bernas *et al.* (1999) concluíram que é possível utilizar essa técnica para criar regiões adjuntas com propriedades magnéticas bastante diferentes. As regiões podem ter magnetização perpendicular e no plano alternadamente, podem ser paramagnéticas ou estruturas de domínios magnéticos tipo tiras e, juntamente com isso, os filmes permanecem “lisos” (baixa rugosidade) e opticamente uniformes. O método utilizado pode ser estendido para escalas nanométricas e para outros materiais cujas propriedades magnéticas são sensíveis a irradiação. Considerando as resoluções que podem ser alcançadas por esse método, que podem ficar entre 20 e 80 nm segundo Bernas *et al.* (1999), o método se mostra promissor para a produção de mídias para gravações magnéticas de alta densidade ou para a produção de sensores (Johnson *et al.* 1997).

## 4 Caracterização Estrutural

Neste capítulo apresenta-se, de maneira sucinta, cada uma das técnicas utilizadas para caracterizar e compreender as propriedades estruturais das multicamadas de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ . As técnicas utilizadas para a caracterização estrutural são a difração, a refletividade e a absorção de raios-X nos modos XANES (X-ray absorption near-edge structure) e EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). A difração de raios-X será discutida mais resumidamente do que as outras por se tratar de uma técnica mais convencional e bem estabelecida. Além disso, há inúmeros livros e trabalhos de revisão que discutem bem detalhadamente a difração de raios-X como por exemplo, Cullity 1978 e Klug *et al.* 1974. Após a breve introdução sobre as técnicas, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos.

### 4.1 Difração de Raios-X

O fenômeno de difração de raios-X por cristais é resultado do processo de espalhamento dos raios-X pelos elétrons dos átomos, sem mudança do comprimento de onda (espalhamento coerente). A difração de raios-X, na qual se baseia a técnica de difração, é bem conhecida e descrita na literatura (Cullity 1978, Klug *et al.* 1974) e deve-se a interferência construtiva da radiação espalhada pela amostra em uma geometria simétrica, satisfazendo a lei de Bragg. Geometria simétrica neste caso, significa que o feixe incidente e o difratado fazem ambos o mesmo ângulo com a superfície de uma amostra plana. Nesta geometria simétrica, a intensidade difratada contém apenas informações de planos (hkl) paralelos à superfície da amostra. Sendo assim, a informação de cada reflexão está conectada com famílias de cristalitos completamente diferentes, o que torna esta técnica muito útil para uma análise qualitativa das amostras, como a identificação de fases e de orientações preferenciais (textura). Devido a estas orientações preferenciais, a análise quantitativa das intensidades, comum em sistemas massivos, não pode ser aplicada para o caso de difratogramas de filmes finos.

Como se mencionou anteriormente, as intensidades difratadas, numa geometria simétrica, têm apenas contribuições de cristalitos com as famílias de planos (hkl) paralelos à superfície da amostra. Contudo, durante o crescimento dos filmes pode acontecer que os

vários grãos ou cristalitos se acomodam de tal forma que seus planos (hkl) possuam uma orientação preferencial levemente deslocada da normal da superfície da amostra. Além disso, as amostras podem ficar fora da condição de Bragg na hora do posicionamento das mesmas no difratômetro. Para computar as contribuições à intensidade difratada por estes grãos, as medidas foram efetuadas com as amostras girando no plano de incidência do feixe de raios-X, que é o ângulo  $\phi$  na figura 4.1. O período de giro é bem menor do que o tempo de integração por ponto, ou seja, a amostra dá vários giros dentro desse intervalo de tempo. O resultado disto, é um difratograma com contribuições de todos os planos que possam estar levemente deslocados da normal à superfície da amostra.

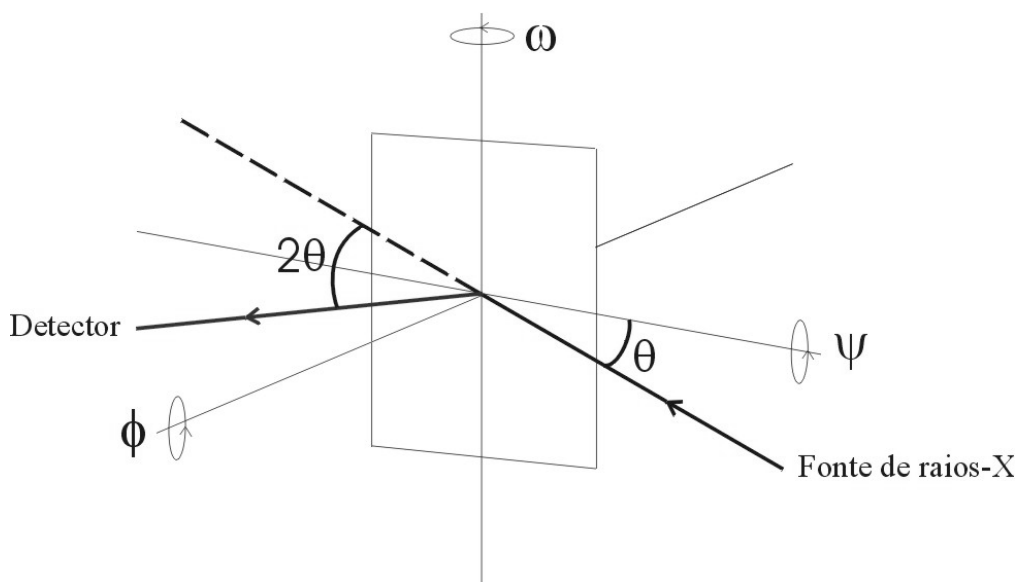


Figura 4.1 Possíveis eixos de inclinação em medidas de difração de raios-X. No caso da geometria de Bragg-Brentano os ângulos  $\psi$  e  $\omega$  estão fixos em  $0^\circ$  em relação ao sistema de eixos.

As medidas de difração de raios-X foram feitas com uma geometria de Bragg-Brentano, usualmente chamada de  $\theta$ - $2\theta$ , utilizando um difratômetro convencional D500 Siemens com uma geometria simétrica. Estas medidas foram realizadas a temperatura ambiente usando-se a radiação  $K_\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), com uma variação angular de  $35^\circ$  a  $55^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de integração de 20 s por ponto<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> A frequência de giro do porta-amostras é de 40 rotações/min.

#### 4.1.1 Resultados e Discussão

Os difratogramas da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  estão mostrados nas figuras 4.2-4.4, com as fases e respectivos planos de difração (hkl) indicados nos mesmos. Em todos os difratogramas não se observou picos satélites, que são comuns em sistemas com estrutura de multicamada. Isto é uma indicação de que a estrutura formada tem camadas magnéticas descontínuas e/ou interfaces rugosas. Vale a pena ressaltar, para sistemas com pouca repetição e com contraste eletrônico não muito grande é difícil de se evidenciar picos satélites.

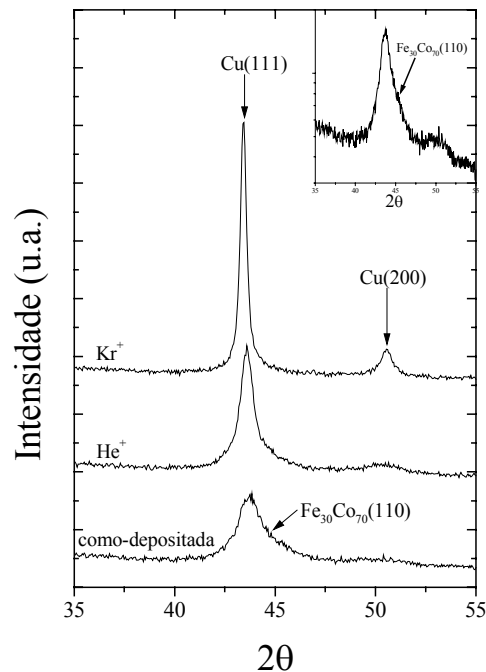


Figura 4.2 Difratogramas da amostra  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  tal como depositada e submetidas às irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . O gráfico menor corresponde ao logaritmo natural do difratograma da amostra tal como depositada, onde aparece de forma um pouco melhor o pico (110) da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ .

Pela figura 4.2 pode-se observar que há um estreitamento dos picos de difração com as irradiações de  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . Isto indica um aumento da cristalinidade e tamanho dos cristalitos na amostra. Para a amostra tal como depositada observa-se o pico (111) do Cu com uma largura a meia altura (FWHM) bastante elevada e baixa intensidade. Ao lado do pico (111) do Cu observa-se um ombro, que é devido ao pico (110) da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  que

praticamente se sobrepõe ao pico (111) do Cu. Além destas características já mencionadas, a amostra tal como depositada apresenta uma pequena ondulação em torno de  $2\theta=50^\circ$ . Tal ondulação se deve à reflexão (200) do Cu. Note que o espectro de raios-X apresenta larguras de linha bastante elevadas, o que indica uma grande desordem estrutural e a presença de cristalitos com tamanhos bem reduzidos. Para a amostra irradiada com  $\text{He}^+$  ocorre uma diminuição na FWHM do pico (111) do Cu, o que indica um aumento no tamanho dos cristalitos. Juntamente com isso, há um incremento na intensidade deste pico, refletindo uma melhora na cristalinidade. O pico (200) do Cu em torno de  $2\theta=50^\circ$  também sofre um aumento de intensidade. Com a irradiação de  $\text{Kr}^+$ , um novo aumento de intensidade para os picos (111) e (200) do Cu é observado, acompanhado da diminuição da FWHM destes picos, o que significa que a amostra como um todo apresenta uma grande melhora na cristalinidade. Contudo, a reflexão (110) da liga  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  não pode mais ser identificada neste difratograma, ao contrário do observado após a irradiação com  $\text{He}^+$  e na amostra tal como depositada. Desta forma, conclui-se que a irradiação com  $\text{Kr}^+$  induz alguma transformação na liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  de modo que o pico (110) desta liga desaparece. Também se constata pelos difratogramas que, como esperado, há um certo grau de crescimento preferencial do Cu na direção  $\langle 111 \rangle$  sendo que as irradiações aumentam de maneira bastante acentuada essa característica.

A figura 4.3 mostra os difratogramas da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  para três tratamentos térmicos 350, 400 e 450 °C. Tais tratamentos térmicos seguiram o procedimento exposto no capítulo 2. Estes difratogramas servem para mostrar a diferença existente entre as irradiações e os tratamentos térmicos convencionais. O tratamento de 350 °C de um modo geral não influencia a estrutura da multicamada, ocorre apenas um pequeno aumento de intensidade no pico (111) do Cu. Após o tratamento de 400 °C, acontece um novo aumento na intensidade do pico (111) do Cu, juntamente com o estreitamento desse pico. Esse estreitamento e incremento na intensidade do pico (111) do Cu se deve ao aumento dos tamanhos de grão e melhora da cristalinidade decorrente da aniquilação de defeitos. A reflexão correspondente ao pico (110) do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  também aparece mais claramente depois desse tratamento, assim como o pico (200) do Cu. Além disso, cabe salientar que após esse recozimento a estrutura de multicamada deve estar destruída. Por fim, após o tratamento de 450 °C se observa mais um aumento de intensidade no pico (111)

do Cu, juntamente com a diminuição da FWHM. Além disso, o pico (110) da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  torna-se totalmente resolvido, e o mesmo efeito é observado para o pico (200) do Cu. Os tratamentos térmicos, de uma maneira geral, melhoram a ordem cristalográfica das amostras, aumentam os tamanhos dos cristalitos fato que pode ser observado pela boa definição dos picos (110) da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  e (200) do Cu. Cabe ressaltar que o tratamento térmico de 450 °C por 10 minutos evidencia a quebra da estrutura de multicamadas, resultando numa liga heterogênea de grãos de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  com estrutura bcc embebidos numa matriz de Cu com estrutura fcc, como já foi observado para multicamadas de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Ag}$  (Flores *et al.* 2000(a), 2001<sup>3</sup>).

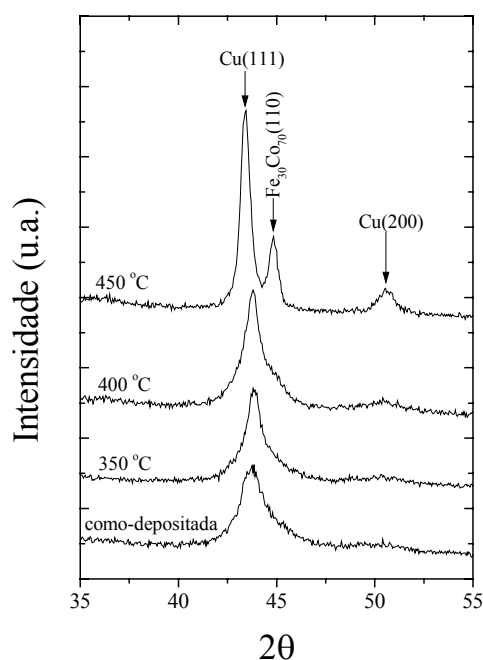


Figura 4.3 Difratomogramas da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  tal como depositada e submetida a tratamentos térmicos de 350, 400 e 450 °C

A figura 4.4 mostra os difratogramas das amostras irradiadas e das amostras que sofreram um tratamento de 450 °C após a irradiação. Com esse tratamento pós-irradiação, pode ser observado que a modificação estrutural induzida pelo  $\text{Kr}^+$  é metaestável, já que o pico (110) do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  torna-se novamente bem resolvido. Como comentários finais desta

<sup>3</sup> Flores *et al.* 2001, accepted for publication in Physica B.

seção deve-se destacar que, tanto a irradiação como os tratamentos térmicos propiciam um aumento da cristalinidade e tamanhos de grão. Os tratamentos a temperaturas mais elevadas tornam o pico (110) da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  bem definido e a irradiação com  $\text{Kr}^+$  induz alguma transformação estrutural na liga, fato que é evidenciado pelo completo desaparecimento da reflexão (110) correspondente à liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . Outro efeito que pode ser verificado através dos difratogramas é o deslocamento do pico (111) do Cu para valores menores em  $2\theta$  tanto com os tratamentos térmicos, como após as irradiações. Tal corrimento do pico (111) do Cu é um reflexo do processo de relaxação do filme, ou seja, após os tratamentos térmicos e as irradiações o pico (111) do Cu se aproxima do valor *bulk*.

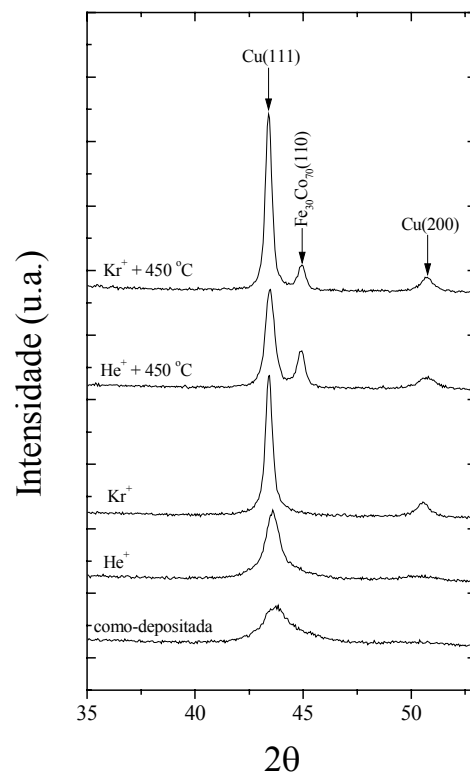


Figura 4.4 Difratogramas da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  da amostra tal como depositada, irradiada com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  e com tratamento térmico de  $450^\circ\text{C}$  após as irradiações.

## 4.2 Refletividade de Raios-X

As propriedades de filmes finos estão intimamente relacionadas com sua estrutura atômica e é necessário um conhecimento detalhado do arranjo atômico para entender o



comportamento desses filmes quando comparados ao estado *bulk*. Estas propriedades muitas vezes envolvem o arranjo atômico próximo à superfície, a informação química e a descrição morfológica desta superfície. Nos últimos anos tem sido desenvolvidas várias técnicas experimentais que combinam técnicas de raios-X convencionais com sensibilidade à superfícies e interfaces. Neste sentido, o objetivo desta seção é apresentar uma breve revisão de refletividade de raios-X e mostrar as possibilidades desta técnica para investigar a estrutura de filmes finos e multicamadas.

Num experimento de difração, pode-se obter uma alta sensibilidade à superfície simplesmente reduzindo o ângulo de incidência dos raios-X (Gilles 1996). Com essa redução do ângulo de incidência, a profundidade de penetração do feixe é bastante reduzida porque o feixe incidente se propaga bem próximo à superfície do material. Sendo assim, o espalhamento do volume (*bulk*) é muito diminuído e a sensibilidade à superfície é enormemente aumentada. Se o ângulo de incidência for menor ou igual ao ângulo crítico para reflexão externa total, o feixe incidente se torna evanescente dentro do material, como descrito pelas equações de Fresnel (Born *et al.* 1999). O feixe evanescente é fortemente amortecido no volume (*bulk*) e por essa razão, a sensibilidade à superfície cresce. Além da parte evanescente do feixe, parte do feixe é especularmente refletida pela superfície. Medidas de refletividade podem nos dar informação sobre rugosidade de superfícies e interfaces, espessuras de filmes, densidade química, etc.

A geometria de um experimento de refletividade é bastante semelhante a de um experimento de difração usual, porém há uma maior preocupação com a colimação do feixe e com o alinhamento do goniômetro. A principal diferença entre um experimento de refletividade e um de difração é que o momentum transferido na refletividade é tipicamente uma ordem de grandeza menor do que na difração para uma geometria de Bragg-Brentano. Em outras palavras, a faixa angular em um experimento de refletividade é de 0 até  $10^\circ$  em  $2\theta$ , enquanto que para a difração usual é tipicamente de 10 até  $150^\circ$  em  $2\theta$ . Tanto na difração como na refletividade o que se observa é o espalhamento elástico e coerente, ou seja, há uma relação de fase bem definida entre a onda incidente e a onda refletida. Porém, devido à diferença entre o momentum transferido, a razão física pela qual ocorre a interferência construtiva ou destrutiva das ondas refletidas é diferente. Para a refletividade, a interferência ocorre devido a uma variação do potencial de espalhamento (ou densidade

química), enquanto que num experimento de difração a interferência acontece devido à ordem periódica de longo alcance (Van der Lee 2000).

#### 4.2.1 Interação das Ondas Eletromagnéticas com a Matéria

Quando um feixe de raios-X atinge um meio, ele induz dipolos de radiação secundários pela interação com os elétrons mais externos dos átomos que constituem o material. A onda incidente é especularmente refletida, ou seja, o ângulo de reflexão  $\theta_e$  com respeito à superfície é igual ao ângulo de incidência  $\theta_i$ . Isto é chamado de condição especular, e significa que o momentum transferido  $q = |\vec{q}|$  é perpendicular a superfície (veja a figura 4.5). Note que esta superfície de referência é a superfície física do material para um experimento de refletividade e no caso de um experimento de difração esta superfície de referência é um plano de rede. A intensidade e a fase das ondas refletidas, como função do ângulo de incidência, depende da distribuição espacial vertical ( $z$ ) da densidade de elétrons no material ( $V(z)$ ).

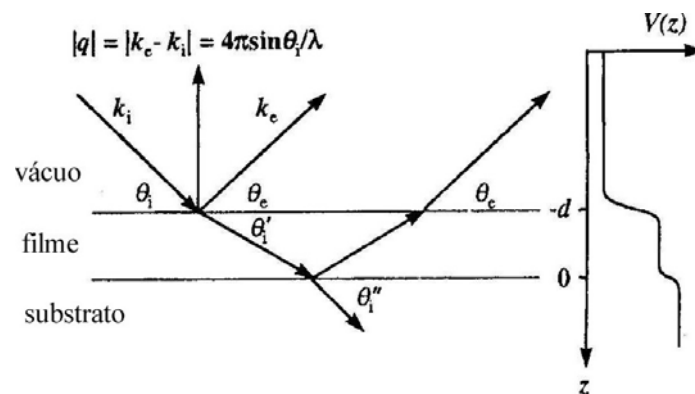


Figura 4.5 Reflexão e transmissão de radiação eletromagnética em um meio com potencial de espalhamento  $V(z)$ . Figura extraída de Van der Lee 2000.

Sob a condição especular, a interação do feixe de raios-X com a superfície é descrita matematicamente pela equação de Schrödinger:

$$\psi''(k, z) + k^2 \psi(k, z) = V(z) \psi(k, z) \quad (1)$$

onde  $\psi(k, z)$  é a função de onda, em que  $k = k_o \sin \theta$  é a componente vertical do vetor  $\vec{k}_i$  (figura 4.5),  $z$  é a coordenada espacial perpendicular à superfície e  $V(z)$  é o potencial de

espalhamento. Em refletividade é usual definir uma densidade de espalhamento (DE) (*scattering length density*)  $\rho(z)$  em termos do potencial de espalhamento:

$$\rho(z) = \frac{V(z)}{4\pi} \quad (2)$$

esta quantidade é muito útil por estar relacionada com a densidade eletrônica.

A equação (1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\psi''(k, z) + k_{\perp}^2(z)\psi(k, z) = 0 \quad (3)$$

onde  $k_{\perp}^2(z) = k^2 - V(z)^2$ . Como é usual, se pode definir um índice de refração  $n(z)$ , que dá a razão entre o vetor de onda dentro do material e o vetor de onda no vácuo:

$$n(z) = \frac{k_{\perp}}{k} = \sqrt{1 - \frac{V(z)}{k^2}} \quad (4)$$

Por outro lado, o índice de refração, para raios-X, de um material é dado por (Van der Lee 2000):

$$1 - n = \frac{2\pi r_0}{k_0^2} \rho_n \sum_j c_j (Z_j + f_j' - if_j'') = \frac{2\pi r_0}{k_0^2} \rho_e \quad (5)$$

onde  $\rho_n$  é o número de átomos por unidade de volume,  $r_0$  é o raio de Bohr,  $Z_j$  é o número atômico do elemento  $j$ ,  $c_j$  é a fração de átomos do tipo  $j$  na fórmula química,  $f_j'$  é a parte real da correção para dispersão anômala e  $f_j''$  é a parte imaginária. A parte imaginária de (5) computa a absorção da radiação incidente dentro do material.

O índice de refração ( $n$ ) para raios-X é bem próximo de 1, ou seja,  $1 - n(z) \approx 10^{-5}$  (Van der Lee 2000). Dessa forma, se vê pela lei de Snell que a reflexão externa total ocorre abaixo de um certo ângulo crítico  $\theta_c$ , que é bem próximo a zero. Abaixo desse ângulo, somente uma onda evanescente penetra no material.

$$\text{Pela lei de Snell temos que: } n \cos \theta' = \cos \theta \quad (6)$$

$$\text{se } \theta \leq \theta_c \rightarrow \theta' = 0^\circ \rightarrow \cos \theta_c = n \quad (7)$$

O ângulo crítico  $\theta_c$  pode ser relacionado com as propriedades do material através do índice de refração (equação (5)) quando se expande  $\cos \theta_c$  para ângulos pequenos.

$$\theta_c^2 = \frac{4\pi r_0}{k_0^2} \rho_n \sum_j c_j (Z_j + f_j' - if_j'') \quad (8)$$

Se observou que  $\rho_n = \frac{N_A \rho_m}{\sum_j c_j A_j}$ , onde  $\rho_m$  é a densidade de massa,  $A_j$  é a massa atômica do

elemento  $j$ ,  $N_A$  é o número de Avogadro e para elementos leves ( $Z_j < 16$ )  $Z_j = A_j/2$ . Além disso, se desprezarmos as correções para dispersão anômala temos:

$$\rho_m \cong \frac{2\pi\theta_c^2}{\lambda^2 N_A r_o} \quad (9)$$

Pela equação (9) vemos que com a medida de  $\theta_c$  pode-se obter a densidade de massa  $\rho_m$  do material, para elementos com  $Z < 16$ . Valores típicos para  $\theta_c$  estão na faixa de 0,2-0,6°, para raios-X com comprimento de onda em torno de 1,5 Å.

#### 4.2.2 Descrição Matemática da Refletividade

A descrição exata da refletividade de uma superfície (substrato) com um índice de refração  $n$  se dá pelas equações de Fresnel. Para derivar o coeficiente de reflexão e transmissão vamos considerar uma onda plana descrita pela função  $\psi(z) = e^{ikz}$  que vem do ar e incide sobre um meio com potencial de espalhamento  $V_s$ , índice de refração  $n_s$  e número de onda  $k = 2\pi \sin \theta / \lambda$  (figura 4.6). A onda transmitida de amplitude  $T$  que viaja na mesma direção da onda incidente é dada por  $\psi(z) = T e^{ik_s z}$ . A onda refletida de amplitude  $R$  viaja na direção oposta da onda incidente e é dada por  $\psi(z) = R e^{-ik_s z}$ . O número de onda  $k_s$  no interior do material é dado por:

$$k_s = n_s k = \sqrt{k^2 - V_s} \quad (10)$$

As equações de onda a serem resolvidas são:

$$\text{No ar, } z \leq 0 \quad \psi''(z) + k^2 \psi(z) = 0 \quad (11)$$

$$\text{No meio, } z \geq 0 \quad \psi''(z) + k_s^2 \psi(z) = 0 \quad (12)$$

As soluções gerais das equações (11) e (12) são dadas por:

$$\psi(z) = e^{ikz} + R e^{-ikz}, \quad z \leq 0 \quad (13)$$

$$\psi(z) = T e^{ik_s z}, \quad z \geq 0 \quad (14)$$

Usando as condições de continuidade das componentes paralelas dos campos elétrico e magnético temos que:

$$R = \frac{k - k_s}{k + k_s}, \quad T = \frac{2k}{k + k_s} \quad (15)$$

Para ondas incidentes com  $k < k_c = \sqrt{V_s}$ , temos  $k_s$  imaginário (veja equação(10)) e dessa forma, a onda dentro do material é exponencialmente amortecida.

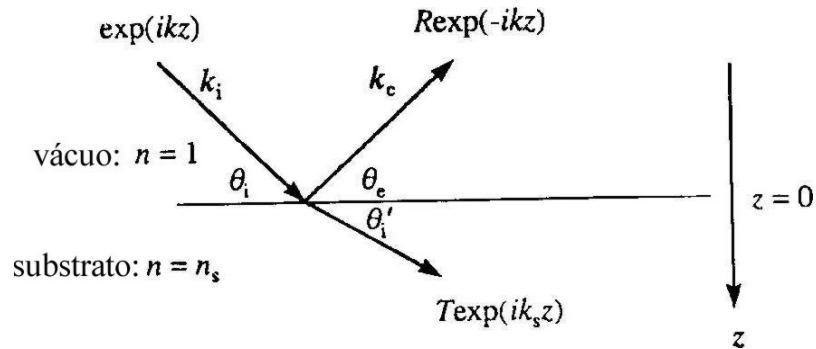


Figura 4.6 Reflexão e transmissão de radiação eletromagnética em um substrato (extraído de Van der Lee 2000).

Para calcular a refletividade de sistemas mais complexos deve-se seguir o mesmo procedimento anterior. Em primeiro lugar, se vai obter o coeficiente de reflexão de um filme com índice de refração  $n_f$  sobre um substrato com índice de refração  $n_s$ , como mostrado na figura 4.7.

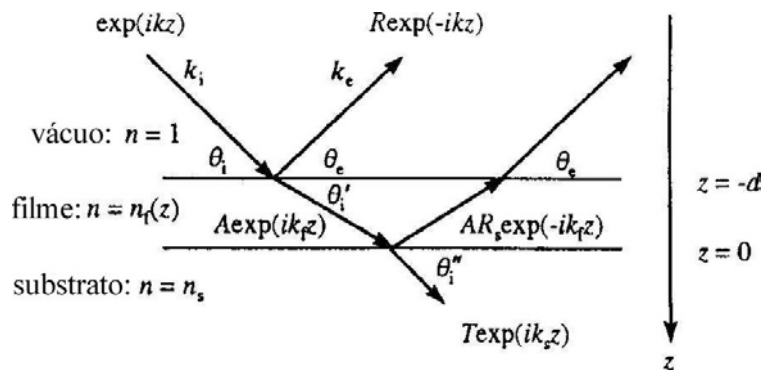


Figura 4.7 Reflexão e transmissão de radiação eletromagnética em um substrato com uma camada de densidade de espalhamento homogênea (extraído de Van der Lee).

Para esse caso ilustrado na figura 4.7 temos três equações de onda:

No ar,  $z \leq -d$  
$$\psi''(z) + k^2\psi(z) = 0 \quad (16)$$

$$\text{No filme, } -d \leq z \leq 0 \quad \psi''(z) + k_f^2 \psi(z) = 0 \quad (17)$$

$$\text{No substrato, } z \geq 0 \quad \psi''(z) + k_s^2 \psi(z) = 0 \quad (18)$$

As soluções para estas equações são dadas por:

$$\text{No ar,} \quad \psi(z) = e^{ikz} + R e^{-ikz} \quad (19)$$

$$\text{No filme,} \quad \psi(z) = A(e^{ik_f z} + R_s e^{-ik_f z}) \quad (20)$$

$$\text{No substrato,} \quad \psi(z) = T e^{ik_s z} \quad (21)$$

onde  $k_s = \sqrt{k^2 - V_s}$  e  $k_f = \sqrt{k^2 - V_f}$ .

As amplitudes  $R$ ,  $A$ ,  $R_s$  e  $T$  são determinadas aplicando as condições de contorno às duas interfaces,  $z=0$  e  $z=-d$ . Contudo, apenas o coeficiente de reflexão tem interesse experimental, que é dado por:

$$R = \left( \frac{R_f + R_s e^{2ik_f d}}{1 + R_f R_s e^{2ik_f d}} \right) e^{-2ikd} \quad (22)$$

onde  $R_s$  e  $R_f$  podem ser considerados como os coeficientes de reflexão do substrato e do filme (coeficientes de Fresnel). Tendo desenvolvido a teoria necessária para um substrato e um filme, se pode derivar uma equação para uma multicamada com  $N$  camadas, cada qual com espessura  $\Delta z_j$  e número de onda  $k_j = \sqrt{k^2 - V_j}$ . O resultado, que foi obtido pela primeira vez por Parratt (1954), é dado pela seguinte fórmula de recorrência:

$$R_j = \frac{F_{j+1} + R_{j+1} e^{2ik_{j+1} \Delta z_{j+1}}}{1 + F_{j+1} R_{j+1} e^{2ik_{j+1} \Delta z_{j+1}}} \quad (23)$$

onde os  $F_j$  são coeficientes de Fresnel para cada camada. A partir da equação (23) pode-se obter a refletividade de uma multicamada qualquer desde que,  $\Delta z_j$  e  $V_j$  sejam conhecidos.

### 4.2.3 Características da Refletividade de Raios-X

A forma da curva de refletividade é afetada por vários fatores: a absorção do material, a espessura do filme, a rugosidade da superfície e da interface, o número de camadas, no caso de uma multicamada, etc. Nesta seção vai-se discutir os aspectos mencionados acima e além disso, serão dadas ilustrações em que se mostra o efeito desses fatores nas curvas de refletividade.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um substrato plano e abaixo de um ângulo crítico ( $\theta_c$ ), ocorre reflexão externa total. Abaixo desse ângulo, a onda transmitida se torna uma onda evanescente. Acima do ângulo crítico a refletividade cai com  $\frac{1}{q_z^4}$ , onde  $q_z$  é o momentum transferido na direção perpendicular ao plano da amostra. O ângulo crítico  $\theta_c$  pode ser identificado numa curva de refletividade como sendo o ponto onde a refletividade começa a desviar do valor unitário, veja a figura 4.8. Quando há absorção de raios-X pelo substrato em questão, ocorre um arredondamento da borda da reflexão total ( $\theta_c$ ). Além disso, a absorção também faz com que o platô da reflexão total tenha seu valor diminuído para um valor menor que um. Neste caso onde há absorção, o ângulo crítico (experimental) que é frequentemente usado é o ponto onde a refletividade cai pela metade do seu valor no platô de reflexão externa total (Van der Lee 2000).

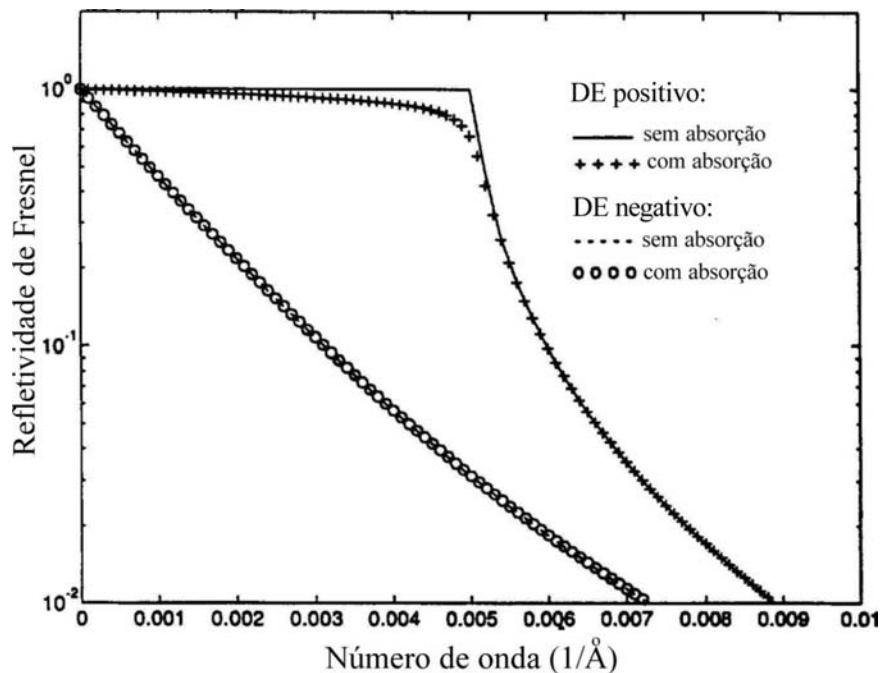


Figura 4.8 Refletividade de um substrato, sem absorção e com absorção. Extraído de Zhou *et al.* 1995.

Quando um filme com densidade uniforme é depositado sobre um substrato, a refletividade de Fresnel de um substrato é modulada por oscilações que são devido à interferência entre as ondas refletidas na interface ar/filme e as ondas refletidas da interface filme/substrato, tais oscilações são chamadas de franjas de Kiessig. O período das franjas é

inversamente proporcional a espessura da camada, ou seja, quanto maior a espessura do filme, menor o período de oscilação (figuras 4.9a e 4.9b). A espessura do filme também tem um pequeno efeito sobre o ângulo crítico. Quando a espessura aumenta, acontece um arredondamento da borda de reflexão total mais pronunciado (Zhou *et al.* 1995). A amplitude das oscilações depende tanto do número de onda como do contraste de densidade entre o filme e o substrato, ou seja, quanto maior o contraste, maior a amplitude da oscilação. A absorção no caso de um filme sobre um substrato tem três efeitos sobre a refletividade:

- (1) redução da refletividade para valores menores que um, abaixo do ângulo crítico ( $\theta < \theta_c$ );
- (2) arredondamento da borda crítica;
- (3) amortecimento das oscilações da curva de refletividade.

Este último efeito vem do fato de que a absorção atenua a onda incidente e, desta forma, a onda refletida da interface filme-substrato é bastante atenuada em sua amplitude antes dela atingir o ar. Sendo assim, a interferência desta onda refletida na interface filme-substrato com a onda refletida da interface ar-filme é significativamente enfraquecida (figura 4.10).

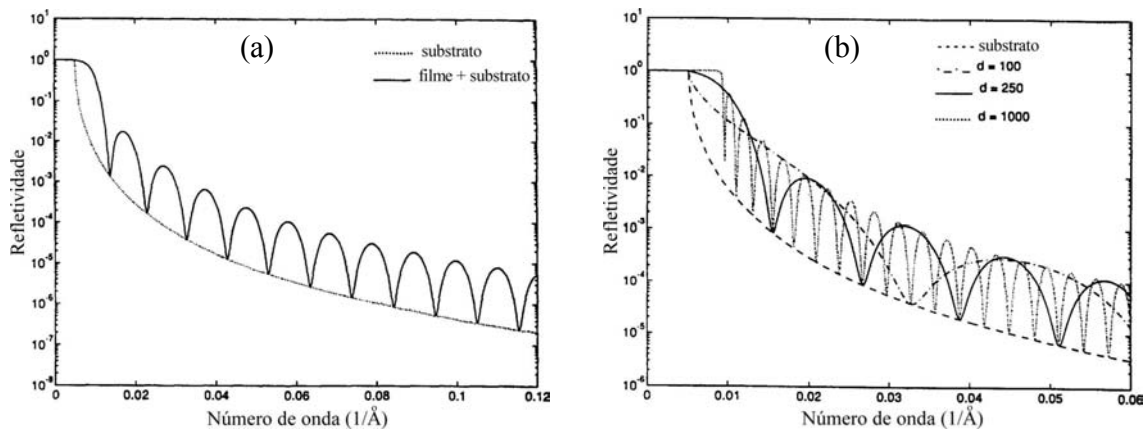


Figura 4.9 Refletividade de um filme sobre um substrato (a) e o efeito da espessura do filme (b). Extraído de Zhou *et al.* 1995.

Para finalizar, vai-se falar sobre o efeito da rugosidade de superfície e interface na refletividade. Quando a superfície de um meio é plana e “lisa”, uma onda plana incidente nesta superfície a um ângulo rasante  $\theta$  é especularmente refletida, ou seja, o vetor de onda refletido está no plano de incidência, assim como o vetor de onda incidente. Se esta



superfície plana tornar-se rugosa, uma parte da onda vai ser espalhada de forma difusa e fora da direção especular. O resultado final disto é a redução de intensidade da componente especular. Sendo assim, a redução da componente especular indica o grau de rugosidade da superfície (Zhou *et al.* 1995). Levando isso em consideração, deve-se modificar a fórmula de recorrência (equação (23)) obtida anteriormente sob a hipótese de interfaces lisas e planas. Na investigação de multicamadas a rugosidade de cada interface tem sempre um grande interesse. Para levar em conta a rugosidade na equação (23) deve-se multiplicar os coeficientes de Fresnel  $F_{j+1}$  pelo termo  $\exp(-2k_j k_{j+1} \sigma_{j+1}^2)$ , onde  $\sigma_{j+1}$  denota o desvio padrão (da planicidade) da interface. Com isso, se vê que a rugosidade faz com que as oscilações (a refletividade) se reduzam mais rapidamente acima da borda crítica.

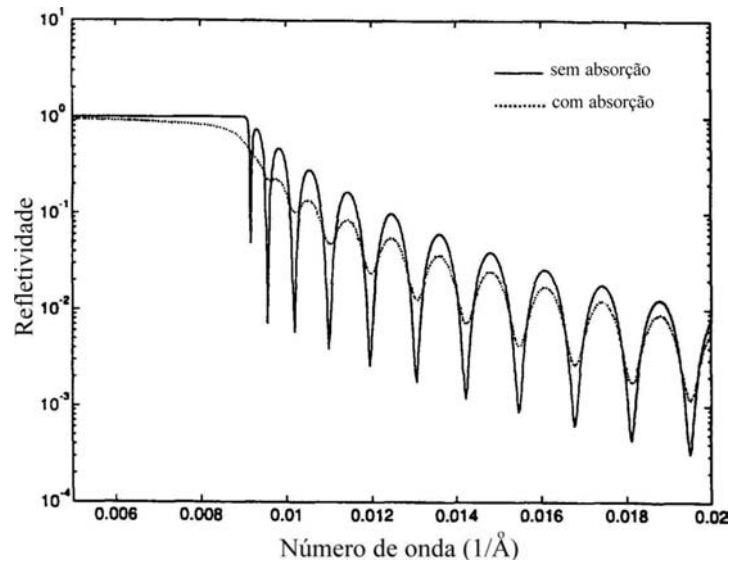


Figura 4.10 Efeito da absorção sobre as franjas de Kiessig para a refletividade de uma camada sobre um substrato (extraído de Zhou *et al.* 1995).

#### 4.2.4 Resultados e Discussão

A figura 4.11 mostra as curvas de refletividade de raios-X da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  tal como depositada, irradiada com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . As medidas de refletividade foram feitas num difratômetro Philips X'pert MRD com foco linha e uma fenda de colimação de  $1/16^\circ$ , a faixa angular foi de  $0,3-3,5^\circ$  e o passo de  $0,01^\circ$ . As curvas exibem as franjas de Kiessig devidas a interferência entre as ondas refletidas no topo da multicamada e aquelas refletidas nas interfaces. Além destas franjas características, se observa um pico

de maior amplitude em torno de  $2\theta=1,375^\circ$ . Este é o chamado pico de Bragg de primeira ordem e ocorre por causa das interferências das ondas refletidas no topo da multicamada e as ondas refletidas nas interfaces dos períodos da multicamada. Tal pico é uma indicação precisa da estrutura de multicamada formada e também é conhecido como pico de super-rede. Como já foi mencionado, o pico de Bragg da multicamada é um reflexo da estrutura periódica e quanto melhor a qualidade da multicamada e o alinhamento do difratômetro, mais ordens (picos) são observadas. Os picos de Bragg obedecem a seguinte relação:

$$2\Lambda \sin \theta = n\lambda \quad (24)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X e  $\Lambda$  é a espessura do período da multicamada, ou seja, a espessura da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  (15 Å) somada a do Cu (50 Å). Usando esta relação com  $\lambda=1,5406$  Å,  $n=1$  e  $\theta=0,6875^\circ$ , chega-se a uma espessura do período de  $\Lambda \cong 64,2$  Å para a amostra tal como depositada. A espessura do período assim obtida está bem próxima do valor nominal de 65 Å e a diferença entre esses valores é devido à dificuldade de se obter, com precisão, a posição angular do pico de Bragg. Outro fator de erro pode estar na medida de espessura durante a deposição do filme, ou seja, a balança de quartzo tem certos limites de resolução. A posição angular dos picos de Bragg para as amostras irradiadas com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  não muda, como pode ser verificado na figura 4.11.

Outra característica que apresentam as curvas de refletividade para as amostras é a permanência do pico de Bragg, fato que indica que a estrutura de multicamada é preservada mesmo após as irradiações. A curva correspondente à irradiação com  $\text{He}^+$  é praticamente a mesma da amostra tal como depositada, o que mostra a inexistência de mistura de interface provocada pelos íons de  $\text{He}^+$ . A perda de energia dos íons de  $\text{He}^+$  de 50 keV é basicamente eletrônica e isso pode explicar porque não ocorre mistura de interface, já que o efeito de mistura por feixe de íons é associado com as colisões nucleares. Como as irradiações foram feitas a temperatura ambiente, ou seja, em um regime de mistura independente da temperatura, a difusão induzida por radiação (*radiation enhanced diffusion (RED)*) também não ocorre (Marton *et al.* 1988). Uma outra característica que pode ser observada é uma queda menos acentuada da refletividade como um todo para a amostra irradiada com  $\text{He}^+$ .

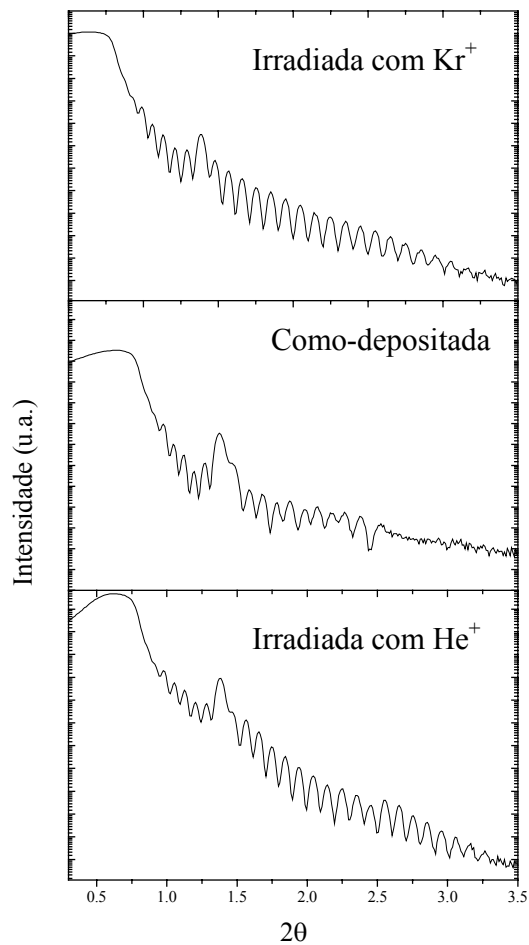


Figura 4.11 Curvas de refletividade de raios-X para amostra tal como depositada, irradiada com He<sup>+</sup> e irradiada com Kr<sup>+</sup>.

Outro fator que impede a interdifusão de interface é a imiscibilidade dos materiais que compõe a multicamada. Um efeito produzido pela irradiação com He<sup>+</sup> é o aumento do número de franjas de Kiessig, acima do pico de Bragg, tal efeito pode ser explicado por um alisamento de todas as interfaces provocado pela irradiação, ou seja, a irradiação induz um ordenamento de interface. O pico de Bragg da amostra irradiada com He<sup>+</sup> teve sua amplitude diminuída em comparação com a amostra tal como depositada. No caso da curva da amostra irradiada com Kr<sup>+</sup> se observa praticamente as mesmas características da amostra irradiada com He<sup>+</sup>. Uma diferença visível é uma leve diminuição de amplitude do pico de Bragg em relação à curva anterior. As outras características são qualitativamente similares a curva irradiada com He<sup>+</sup> e isso se deve ao fato da perda de energia, no caso de Kr<sup>+</sup>, ser

quase totalmente eletrônica. Os íons de  $Kr^+$  transferem maior parte de sua energia ao sistema eletrônico da amostra, provocando um aquecimento da multicamada. Este aquecimento da multicamada não é suficiente para produzir uma interdifusão, até porque, tal interdifusão é impedida pelo fator termodinâmico, ou seja, o calor de mistura dos materiais da multicamada é positivo. De maneira geral, as irradiações não provocam uma mistura de interface, elas induzem um pequeno aumento da rugosidade de superfície e produzem um alisamento das interfaces.

### 4.3 Absorção de Raios-X

Nesta seção apresenta-se a técnica de absorção de raios-X, a qual se caracteriza pelo uso de raios-X variando-se o comprimento de onda, ou seja, a energia. Esta técnica espectroscópica constitui-se de uma medida do coeficiente de absorção de raios-X,  $\mu$ , como função da energia dos fótons incidentes ou transmitidos. Num experimento de transmissão o coeficiente de absorção  $\mu$  é calculado pela equação:

$$\mu x = \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) \quad (25)$$

onde  $I_o$  é a intensidade do feixe incidente,  $I$  é a intensidade do feixe transmitido e  $x$  é a espessura da amostra (Teo 1986). Na prática, se mede  $I$  e  $I_o$  para uma série de energias e faz-se o gráfico de  $\ln(I/I_o)$  versus a energia. Também existem outros métodos de medidas de absorção de raios-X, como a medida de fluorescência de raios-X e a medida de emissão de elétrons Auger (Heald 1988). Emissão de elétrons Auger e fluorescência de raios-X são processos competitivos e suas intensidades relativas dependem do número atômico do absorvedor. Em elementos leves a emissão de elétrons Auger é mais provável, enquanto que para elementos pesados a fluorescência se torna mais fácil. Para o mesmo elemento, a fluorescência é mais provável para buracos da camada K do que buracos da camada L. A fluorescência de raios-X é resultado do preenchimento de um buraco do caroço gerado pela absorção de um fóton de raio-X. Para a camada K, o preenchimento desse buraco é dominado pela produção de radiação  $K_\alpha$  e a energia desta radiação é característica do elemento absorvedor. O coeficiente de absorção para o caso de uma medida indireta é obtido pela equação:

$$\mu x = \frac{I}{I_0} \quad (26)$$

onde  $I$  é a intensidade da radiação fluorescente ou dos elétrons Auger emitidos.

O aparato experimental necessário para fazer medidas de absorção de raios-X constitui-se dos seguintes elementos essenciais: a fonte de raios-X, o monocromador, os detectores e o sistema de aquisição de dados. A figura 4.12 mostra a configuração experimental desses elementos. A fonte de raios-X deve fornecer radiação contínua e de grande intensidade, por esta razão é mais conveniente utilizar uma fonte síncrotron. Também se pode usar o espectro contínuo de tubos de raios-X convencionais ou com ânodo rotatório, mas neste caso, há uma enorme perda de intensidade. A radiação síncrotron é uma radiação branca, ou seja, ela contém todos os comprimentos de onda. Num experimento de absorção de raios-X é necessário variar a energia do feixe incidente. A seleção dos valores desejados de energia do espectro contínuo é feita através de um monocromador, o qual se baseia na difração de Bragg e na variação do ângulo de incidência do feixe sobre o cristal. Após a monocromatização do feixe, a radiação passa por um detector (câmara de ionização) que monitora o fluxo total de fótons que irão incidir na amostra. Quando o feixe passa através da amostra o fluxo transmitido é medido por um segundo detector, isso para o caso de um experimento de transmissão. No caso de uma medida indireta, este segundo detector mede a fluorescência de raios-X ou os elétrons Auger gerados no processo de absorção. Uma descrição mais detalhada dos aspectos experimentais pode ser encontrada nos trabalhos de Heald (1988) e Hayes *et al.* (1981).

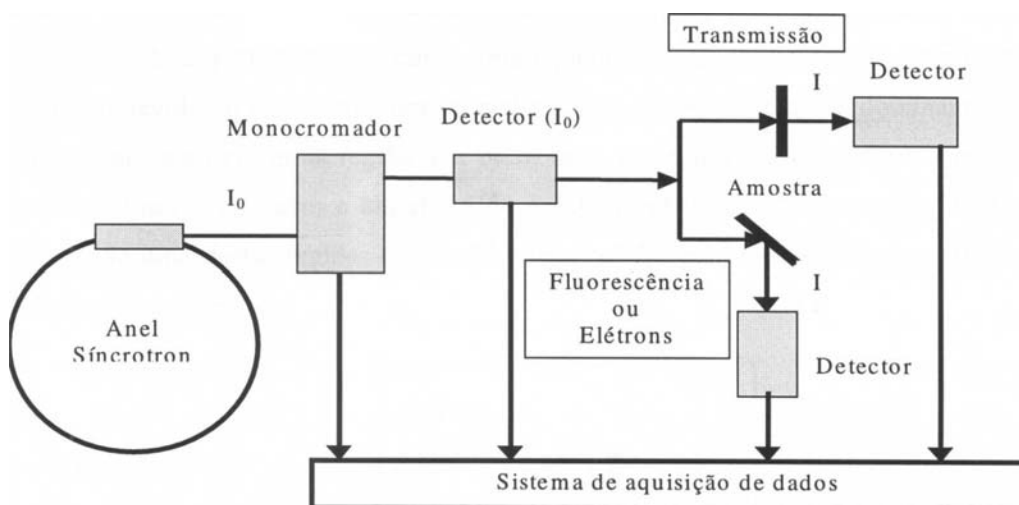


Figura 4.12 Representação esquemática do aparato experimental para obter um espectro de absorção utilizando radiação síncrotron.

Numa medida de transmissão, quando a energia do raio-X incidente é gradualmente aumentada, o coeficiente de absorção  $\mu$  decresce até um certo valor crítico de energia, a partir deste ponto o coeficiente de absorção cresce abruptamente. Esta descontinuidade no coeficiente de absorção corresponde à ejeção de um elétron do caroço do átomo e é chamada de borda de absorção (Teo 1986). Acima desta borda o coeficiente de absorção continua decrescendo monotonicamente até que outra borda de absorção seja atingida. Cada borda de absorção está relacionada a um átomo específico presente no material e, mais especificamente, a uma transição quântica que excita um elétron de um orbital atômico para um estado contínuo desocupado ou livre. A nomenclatura para absorção de raios-X reflete esta origem no orbital atômico. Por exemplo, bordas K se referem a transições que excitam elétrons 1s. A transição sempre se dá para estados desocupados, ou seja, para estados com um fotoelétron acima da energia de Fermi, o que deixa para trás um buraco no caroço (Rehr *et al.* 2000). Este fotoelétron geralmente tem energia cinética suficiente para se mover livremente pelo material. As energias das bordas (ou energias de ionização) são únicas para cada tipo de átomo que absorve o raio-X e, desta forma, estas energias se constituem de assinaturas das espécies atômicas dentro do material. Uma vez que os valores de energia para cada borda são bem específicos para cada um dos elementos químicos, abre-se a possibilidade de uma seletividade dos tipos de átomos a serem observados nas amostras.

Logo acima da borda de absorção, num espectro de absorção de raios-X, podem ser observadas oscilações que modulam o decréscimo monotônico do coeficiente de absorção (figura 4.13). Esta característica é uma “impressão digital” de um dado material, que depende da estrutura atômica, da estrutura eletrônica e das propriedades vibracionais do material. Essas oscilações no espectro de absorção de raios-X são resultado do efeito de interferência quântica que envolve o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos. O fotoelétron pode ser visto como uma onda que se propaga dentro do sólido, tal como uma pedra atirada na água que produz uma onda esférica que se expande. Da mesma forma que as ondas de água refletem em um obstáculo e, desta maneira, refletem outras ondas de volta para o ponto onde a pedra foi atirada, outros átomos refletem a onda associada ao fotoelétron de volta para o átomo absorvedor. A amplitude de todas as ondas de elétrons

refletidas se somam no átomo absorvedor, construtiva ou destrutivamente com o fotoelétron que sai do absorvedor e produzem as oscilações vistas no espectro de absorção de raios-X (figura 4.13).

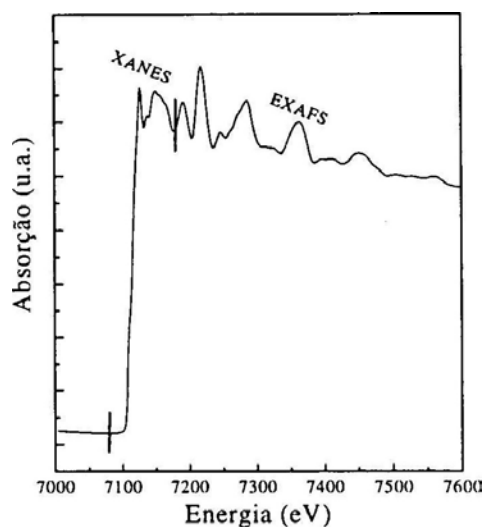


Figura 4.13 Espectro de absorção de raios-X na borda K do Fe mostrando a separação das regiões XANES e EXAFS.

Dentro da estrutura de oscilações há uma separação que é caracterizada por duas regiões de energia, uma que vai da borda até aproximadamente 50 eV acima, identificada como XANES (X-ray absorption near-edge structure), e outra de 50-1000 eV, identificada como EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). A origem física destas características na absorção se deve ao fato de que a interação dos fótons de raios-X com a matéria vai provocar, devido ao efeito fotoelétrico, a ejeção de elétrons de níveis profundos. Estes elétrons excitados vão ocupar níveis mais externos do átomo absorvedor antes de atingir a borda (região pré-borda), e estados desocupados imediatamente acima do nível de Fermi a partir da borda. Na região XANES, a qual também abrange a borda, há uma forte interação dos fotoelétrons com a vizinhança devido ao seu grande livre caminho médio, sendo deste modo dominante o efeito de espalhamento múltiplo nesta região. Por outro lado, na região EXAFS o livre caminho médio dos fotoelétrons é limitado e um efeito de espalhamento simples é esperado. Essas oscilações no espectro de absorção de raios-X ou a região que contém essas oscilações é denominada de XAFS. Dentro destas oscilações estão contidas informações sobre a estrutura local do material o que pode ser explicado por uma teoria ou aproximação de curto alcance. Isto pode ser entendido desta forma porque um

estado de fotoelétron de alta energia não tem uma vida muito longa, mas sim, decai como uma função do tempo e da distância o que impossibilita os efeitos de longo alcance. O decaimento é devido a perdas inelásticas de energia à medida que o fotoelétron atravessa o material, tanto pela interação com ou excitação de outros elétrons no sólido ou pela criação de excitações coletivas (perdendo energia para produção de plasmons). Além disso, o tempo de vida intrínseco do estado de buraco também deve ser considerado. Em termos fenomenológicos, a onda que emana do absorvedor (fotoelétron excitado) se extingue à medida que esta se afasta do átomo absorvedor. Por fim, esta onda torna-se fraca demais para ser refletida por átomos distantes e as ondas refletidas de volta também sofrem esse tipo de extinção. O efeito líquido disso é que a região XAFS pode medir somente a estrutura atômica local, sobre uma faixa limitada pelo tempo de vida efetivo do fotoelétron (Rehr *et al.* 2000).

Na figura 4.14 está representado o processo de espalhamento simples na região EXAFS. O fotoelétron, criado após o átomo central absorver o fóton de raios-X, é representado como uma onda esférica que se propaga a partir do absorvedor (linhas cheias). Essa onda é espalhada pelos átomos vizinhos (linhas finas), retornando ao átomo central e interferindo com a onda inicial. Assim, as variações (oscilações) observadas na região EXAFS são uma consequência direta da natureza ondulatória do fotoelétron, sendo que os picos correspondem a ondas retro-espalhadas que estão em fase com a onda emergente, enquanto que os vales aparecem quando as duas estão fora de fase.

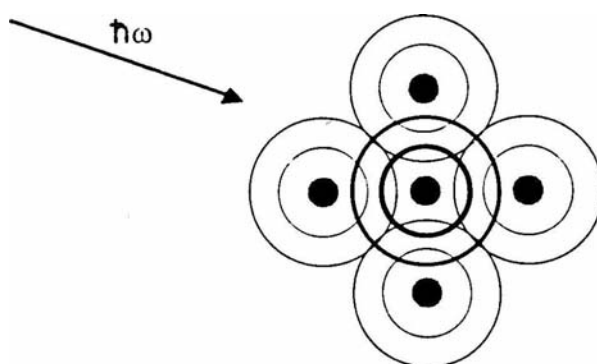


Figura 4.14 Representação do processo de espalhamento simples na região EXAFS.

#### 4.3.1 XANES



A medida de absorção na região XANES reflete a densidade de estados (DOS) eletrônicos não preenchidos ou parcialmente preenchidos. Deste modo, ela apresenta uma grande sensibilidade quanto ao ambiente local, como por exemplo no caso de metais de transição em que o número dos elétrons de valência, suas configurações de spin, a simetria e número de coordenação da célula unitária, podem ser avaliados. Embora a medida possa oferecer tantas informações, uma análise quantitativa das estruturas apresentadas na região XANES, e a própria interpretação dos processos que se originam nesta região, é muito complexa. Esta complexidade deve-se ao fato de existir espalhamento múltiplo, que é responsável pelo alto grau de sensibilidade da técnica, mas por outro lado difícil de ser tratado teoricamente. A interpretação das estruturas é feita utilizando-se diferentes aproximações (Durham 1988), onde a descrição em termos da DOS está baseada em cálculos de estrutura de bandas.

Como colocado acima, o espectro XANES pode fornecer informações sobre a estrutura local em torno do átomo absorvedor, além de ser usado qualitativamente como uma “impressão digital” da estrutura cristalográfica, ao comparar-se o espectro de uma referência com o espectro das amostras. Somente este aspecto, de comparação com amostras padrão, é explorado nesse trabalho, com as medidas realizadas nesta região. Uma discussão mais detalhada desta região pode ser encontrada nos trabalhos de Stöhr (1992) e Durham (1988) e alguns aspectos experimentais no trabalho de Bianconi (1988).

#### **a) Resultados Experimentais e Discussão**

Os espectros de XANES estão mostrados nas figuras 4.15-4.117. Estes espectros foram deslocados verticalmente por uma questão de clareza. O zero de energia para todos os espectros foi escolhido como o primeiro ponto de inflexão da absorção com respeito à energia da borda. As medidas de absorção de raios-X foram feitas na linha XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) sob as condições expostas na tabela 4.1.

Na figura 4.15 mostra-se os espectros XANES das amostras de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  tal como depositadas e submetidas à irradiação com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ , na borda K do Cu. Comparando-se as características do espectro da amostra tal como depositada com as da referência de Cu, que também está presente na figura 4.13, observa-se que todas as formas são similares, embora as amplitudes dos picos característicos de uma estrutura fcc sejam

reduzidas. Esta menor amplitude dos picos para a amostra tal como depositada pode ser um indicativo de uma baixa ordem cristalográfica e uma desordem estática, tal como verificado pela difração de raios-X. Após as irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  tais características não são alteradas significativamente. O que ocorre com as amostras é uma melhora na definição dos picos. Isto indica que há uma evolução estrutural na forma dos picos na direção da referência de Cu. Assim, se conclui que a estrutura do Cu no filme de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  é fcc, partindo de uma situação de baixa cristalinidade para o caso da amostra tal como depositada, para um aumento da cristalinidade a partir das irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . Este aumento de cristalinidade com as irradiações está em concordância com o que foi observado na difração de raios-X.

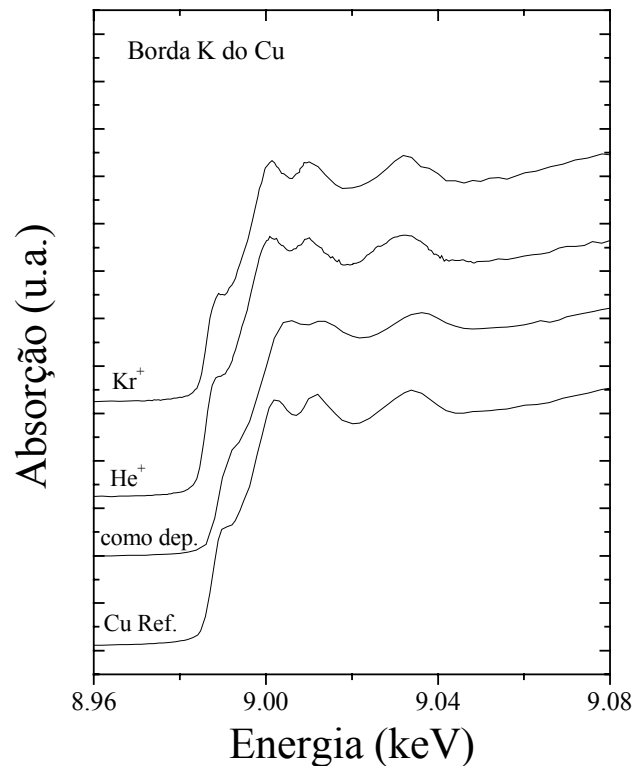


Figura 4.15 Espectros XANES para a multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  tal como depositada, irradiada com  $\text{He}^+$  e irradiada com  $\text{Kr}^+$ . O XANES da referência de Cu também está mostrado.

Os espectros XANES na borda K do Fe para a amostra de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  estão mostrados na figura 4.16. Neste caso, o espectro da amostra tal como depositada tem as mesmas características do espectro da referência de Fe. A diferença entre estes dois

espectros está na definição dos picos característicos da estrutura bcc, que é a estrutura do Fe, mostrada no espectro da referência. A falta de definição dos picos é um indicativo de baixa cristalinidade da liga de FeCo na multicamada. Pode-se concluir que a liga de FeCo tem uma estrutura bcc na amostra tal como depositada e esta estrutura persiste para a amostra irradiada com  $\text{He}^+$ , não apresentando praticamente nenhuma mudança. Após a irradiação com  $\text{Kr}^+$  ocorre uma mudança bastante significativa na estrutura da liga de FeCo no filme, os picos característicos da estrutura bcc desaparecem e evoluem na direção de uma estrutura fcc e/ou hcp. Esta mudança estrutural em torno do Fe na liga é bastante clara quando se compara o espectro da amostra irradiada com  $\text{Kr}^+$ , com o espectro da amostra tal como depositada e o espectro da referência de Cu, por exemplo (figura 4.15). No entanto, a determinação para qual estrutura a amostra evolui não é possível de ser feita devido à semelhança entre os espectros XANES de uma estrutura fcc e uma hcp.

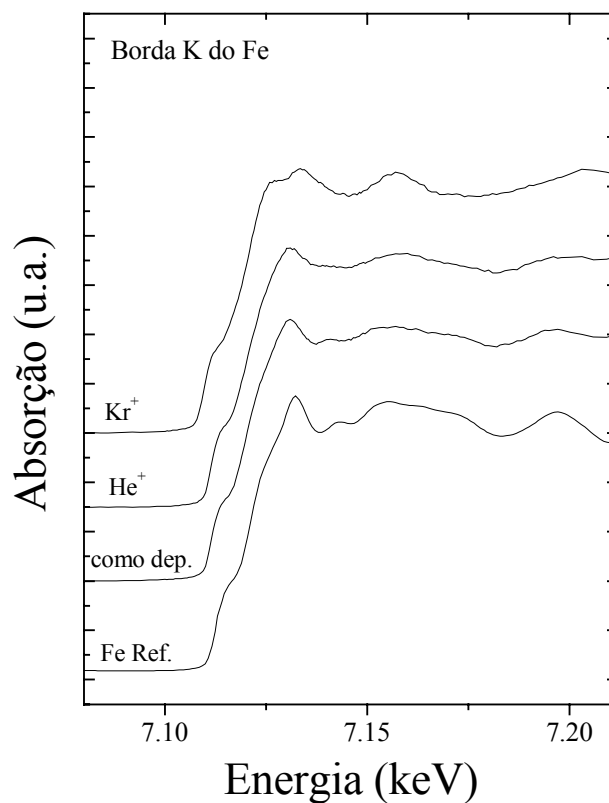


Figura 4.16 Espectros XANES para a multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  na borda K do Fe.

Por fim, a figura 4.17 mostra os espectros XANES da amostra de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu na borda K do Co. A amostra tal como depositada tem as formas características de um espectro com estrutura bcc, veja o espectro XANES da referência de Fe (figura 4.16). A liga de FeCo no filme de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu tem uma estrutura bcc com uma baixa ordem cristalográfica, o que está de acordo com a observação de Flores *et al.* 2000(a). A amostra irradiada com He<sup>+</sup> não apresenta mudanças significativas em comparação com a amostra tal como depositada. Contudo, depois da irradiação com Kr<sup>+</sup> a liga de FeCo no filme de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu evolui para uma estrutura fcc e/ou hcp, como pode ser verificado quando se compara o espectro da amostra irradiada com o espectro da referência de Co. Analisando de forma minuciosa os espectros XANES pode-se dizer que a estrutura da liga de FeCo é mais parecida com uma estrutura hcp. Para tanto, se deve comparar o espectro da amostra irradiada com Kr<sup>+</sup>, com o espectro da referência de Co e o espectro da referência de Cu. Para finalizar, pode-se afirmar que a liga de FeCo no filme de Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub>/Cu tem uma estrutura bcc, no caso da amostra tal como depositada. A irradiação com He<sup>+</sup> não tem grande influência na estrutura da amostra, porém a irradiação com Kr<sup>+</sup> produz uma transformação estrutural na liga de FeCo. Olhando-se a borda do Cu se verifica que não há uma mudança significativa com as irradiações. A liga de FeCo evolui para uma estrutura fcc e/ou hcp após as irradiações com Kr<sup>+</sup>, no entanto, como os espectros XANES de uma estrutura fcc e uma hcp são muito parecidos, não é possível definir o tipo de estrutura formada.

**Tabela 4.1 Condições experimentais das medidas de absorção de raios-X.**

Borda	E <sub>0</sub> (eV)	Espectro	Região (eV)	Passo/tempo	Temperatura
K do Fe	7112	EXAFS	7020-7670	2 eV/2 s	300 K
		XANES	7050-7250	0,8 eV/2 s	300 K
K do Co	7709	EXAFS	7640-8340	2 eV/2 s	300 K
		XANES	7670-7870	0,8 eV/2 s	300 K
K do Cu	8979	EXAFS	8850-9550	2 eV/2 s	300 K
		XANES	8930-9130	0,8 eV/2 s	300 K

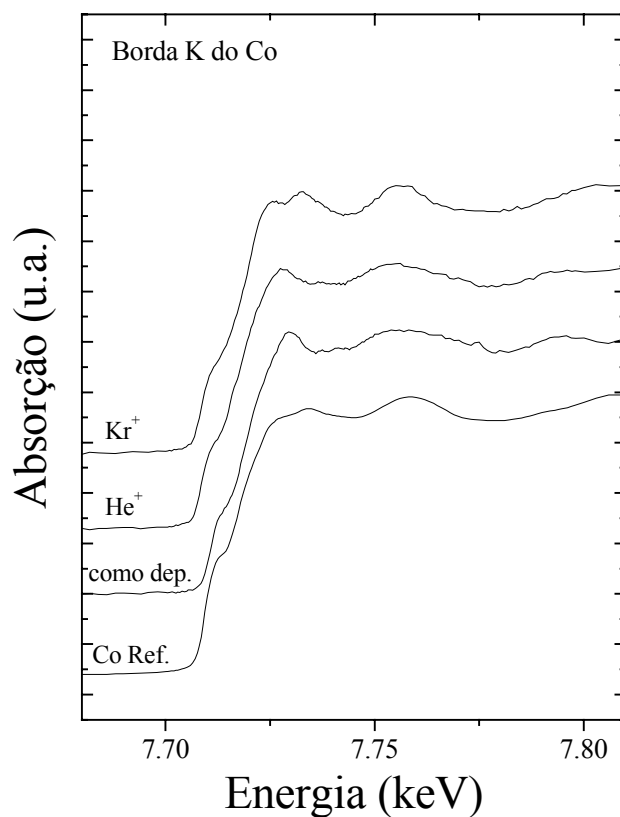


Figura 4.17 Espectros XANES da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  na borda K do Co.

#### 4.3.2 EXAFS

EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) é a estrutura fina no coeficiente de absorção de raios-X que começa em torno de 50 eV acima da borda de absorção. Esta região se caracteriza por ser descrita por um processo de espalhamento simples, onde o fotoelétron é retro-espalhado pelos átomos vizinhos e interfere construtiva e destrutivamente com a função de onda que está continuamente sendo emitida no processo de absorção. Deste processo de interferência resultam as oscilações no coeficiente de absorção observadas na região EXAFS, que contém dentro delas informações sobre distâncias de primeiros vizinhos, número de coordenação e flutuações nas distâncias das ligações (desordem). Especificamente, nesta interferência, oriunda das interações entre ondas emitidas e espalhadas, a intensidade está relacionada à natureza, ao número de vizinhos e à desordem, enquanto que a frequência está correlacionada às distâncias entre o

átomo absorvedor e seus vizinhos. A partir da técnica de absorção de raios-X é possível determinar parâmetros estruturais com uma precisão de 0,02 Å ou melhor.

**a) A Teoria do EXAFS**

EXAFS é um efeito de interferência quântica que envolve o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos. Se o átomo absorvedor tem um vizinho, o fotoelétron vai ser retro-espalhado por esse átomo produzindo uma onda que retornará ao átomo original. O estado final então é a soma da onda que emana do absorvedor com todas as ondas que retornam do espalhamento dos átomos vizinhos. Esta interferência entre as ondas que emanam e as que retornam ao átomo absorvedor dá origem à variação senoidal de  $\mu(E)$  e que é conhecida como EXAFS. Esta parte oscilatória do espectro de absorção, atribuída ao processo de retro-espalhamento, corresponde à porção fracional normalizada do espectro  $\chi(E)$  e é definida como

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_o(E)}{\mu_o(E)} \quad (27)$$

onde  $\mu(E)$  é a absorção medida e  $\mu_o(E)$  é a absorção que seria observada (sem oscilações) para um átomo isolado. Exceto no caso de um gás monoatômico,  $\mu_o(E)$  não pode ser medido experimentalmente devido à impossibilidade de se isolar os átomos da amostra. Sendo assim,  $\mu_o(E)$  é aproximado por uma linha suave calculada numericamente. A expressão para  $\chi(E)$  em geral é dada em termos do vetor de onda  $k$  e, portanto, deve-se fazer uma transformação para o espaço de vetor de onda pela seguinte relação:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_o)} \quad (28)$$

onde  $m$  é a massa do fotoelétron,  $E$  é a energia do fóton incidente e  $E_o$  é a energia da borda de absorção. A relação (28) requer o conhecimento de  $E_o$  para fazer a conversão de  $\chi(E)$ . Porém, não é possível determinar  $E_o$  exatamente do espectro experimental pois  $E_o$  é afetado pela distribuição de carga no interior do aglomerado, covalência das ligações, etc. Uma escolha aproximada de  $E_o$  é aceita, uma vez que mudanças em  $E_o$  podem ser acomodadas durante o processo de análise de dados (Teo 1986).

O coeficiente de absorção  $\mu$ , e por consequência  $\chi(k)$ , é proporcional à probabilidade de transição de um estado inicial  $|i\rangle$  com energia  $E_i$  para um estado final  $|f\rangle$  de energia  $E_f$ . Este coeficiente de absorção é descrito pela regra de ouro de Fermi em termos da aproximação dipolar e é dado por:

$$\mu(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2 \rho(E) \delta(E + E_i - E_f) \quad (29)$$

onde  $\hat{e}$  é o vetor polarização do campo elétrico,  $\vec{r}$  é a coordenada do elétron,  $\rho(E)$  a densidade de estados e  $\delta$  é a função que exprime a conservação de energia. O estado inicial  $|i\rangle$  é discreto, no caso um estado  $s$ , e o estado final  $|f\rangle$  é um estado contínuo. A condição de validade da aproximação dipolar é que o comprimento de onda dos fótons deve ser muito maior do que o tamanho do estado inicial.

Utilizando uma teoria de curto alcance com espalhamento simples de um elétron, chega-se a expressão de  $\chi(E)$  na forma

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k, \pi) S_i(k)}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \phi_j(k)) \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda_j(k)}\right) \quad (30)$$

Nesta equação  $f_j(k, \pi)$  é a amplitude de retro-espalhamento,  $N_j$  é o número de vizinhos,  $R_j$  é a distância de vizinhos próximos, na camada  $j$  em torno do átomo absorvedor. A amplitude de retro-espalhamento  $f_j(k, \pi)$  é uma função do tipo de átomo espalhador e não do átomo absorvedor. O termo exponencial  $\exp(-2k^2 \sigma_j^2)$  computa a diminuição do sinal EXAFS causada por desordem estática e dinâmica, sendo  $\sigma_j$  o fator de Debye-Waller que pode ser escrito como:

$$\sigma_j = \sigma_{est} + \sigma_{vib} \quad (31)$$

onde  $\sigma_{est}$  está relacionado com a desordem estática (assumida como sendo Gaussiana) e  $\sigma_{vib}$  é a desordem provocada por vibrações térmicas (assumindo vibrações harmônicas). O efeito deste fator de redução de amplitude pode ser claramente observado quando a temperatura é reduzida, sendo que o efeito de amortecimento é mais acentuado na região de

$k$  mais alto. O termo  $\exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda_j(k)}\right)$  é devido a perdas inelásticas no processo de espalhamento, onde  $\lambda_j(k)$  é o livre caminho médio do fotoelétron. Este termo é mais

significativo na região de  $k$  mais baixo.  $S_i$  é o fator de redução da amplitude devido a efeitos de muitos corpos (correlação eletrônica). A oscilação senoidal do sinal EXAFS é devida ao termo  $\sin(2kR_j + \phi_j(k))$  e a frequência da oscilação é  $2R_j$  no espaço  $k$ . A função seno contém a diferença de fase entre a onda emergente, que é espalhada em um dos  $N_j$  átomos vizinhos à distância  $R_j$  e a que retorna, ou seja,  $2kR_j$  mais uma defasagem  $\phi_j(k)$ , que inclui a contribuição do átomo absorvedor ( $\delta(k)$ ) e dos átomos vizinhos ( $\varphi_j$ ),

$$\phi_j(k) = 2\delta(k) + \varphi_j \quad (32)$$

O fator  $2\delta(k)$  existe porque o fotoelétron experimenta o potencial do átomo absorvedor duas vezes, uma quando sai e outra vez quando volta. A derivação pormenorizada da equação (30) pode ser encontrada nos trabalhos de Teo (1986) e Koningsberger *et al.* (1988).

A equação (30), que descreve as oscilações EXAFS, apresenta dois conjuntos de parâmetros: um de parâmetros estruturais ( $N, R, \sigma$ ) e outro de parâmetros atômicos ( $\phi, \lambda, f$ ). Deste modo, obtendo-se experimentalmente  $\chi(k)$  e conhecendo-se um dos conjuntos de parâmetros, pode-se determinar o outro conjunto. Este é o procedimento da técnica EXAFS em que o espectro de uma amostra padrão, com parâmetros estruturais conhecidos, é usado para obter os parâmetros atômicos da amostra analisada. De posse dos parâmetros atômicos, os parâmetros estruturais desconhecidos podem ser determinados. Deve-se ter em mente que o padrão e a amostra devem ser semelhantes para que os parâmetros atômicos do primeiro possam ser aplicados à amostra. Outra possibilidade é a obtenção dos parâmetros atômicos, como fase e amplitude, através de cálculos teóricos.

## **b) Resultados e Discussão**

Na seção anterior viu-se que através da equação (30) é possível obter os parâmetros estruturais desejados, ou seja, o número de coordenação, a distância dos primeiros vizinhos, a desordem, etc. Porém, para isso, apenas nos interessa a parte oscilatória do espectro de absorção, mais precisamente a região EXAFS. Assim, para obtenção das informações estruturais deve-se extrair a parte oscilatória do espectro e a seguir proceder a análise propriamente dita.



O primeiro passo no tratamento dos dados consiste na extração do sinal EXAFS a partir da medida do coeficiente de absorção. Antes disso é necessário remover o background de todo o espectro, que é feito ajustando-se uma curva na região da pré-borda, extrapolando a mesma até o final do espectro, e após subtraindo esta do espectro completo. No caso do espectro de fluorescência, usa-se normalmente uma linha reta. A figura 4.18a mostra o espectro de absorção  $\mu(E)$  para um filme de Co com a curva do background ajustada (linha tracejada). A conversão do espectro,  $\mu(E)$  para  $\mu(k)$ , é uma operação trivial usando a equação (28), assumindo-se que  $E_o$  seja conhecido. O espectro convertido é apresentado na figura 4.16b. Este passo pode ser feito depois, extraíndo-se primeiro  $\chi(E)$  e após convertendo para  $\chi(k)$ .

Para determinar  $\chi(k)$  deve-se remover  $\mu_o(k)$  de  $\mu(k)$ , mas como já foi mencionado, é impossível medir  $\mu_o(k)$  experimentalmente, assim,  $\mu_o(k)$  é aproximado numericamente. A curva de  $\mu_o(k)$  também é usada para determinar a altura da borda  $\mu_{borda}$ , a qual é usada para normalizar o espectro. Geralmente, a linha de  $\mu_o(k)$  é aproximada por uma função do tipo polinomial ou *spline*, identificada na figura 4.18b pela linha tracejada. Também se identifica  $\mu(k)$  e  $\mu_{borda}$  na figura. A seguir, usando-se a equação (27),  $\chi(k)$  é obtido ao tomar a diferença de  $\mu(k)$  e  $\mu_o(k)$  e normalizar por  $\mu_o(k)$ .

A função  $\chi(k)$ , que é uma consequência do processo de espalhamento, está apresentada na figura 4.18c, é um somatório de muitos termos senoidais de diferentes frequências. Desta forma, aplicando-se de maneira adequada uma transformada de Fourier (TF), pode-se chegar à determinação das contribuições de diferentes camadas atômicas no espaço de posição,  $R$ . Assim, calculando-se a TF de  $\chi(k)$  através da expressão:

$$TF(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n W(k) \exp(-2ikR) dk \quad (33)$$

obtém-se uma outra forma de apresentação dos resultados experimentais, que é mostrada na figura 4.18d, onde cada uma das camadas de coordenação é identificada para o caso do Co metálico. A função  $\chi(k)$  pode ser multiplicada por  $k^n$  ( $n=1, 2, 3$ ), com a finalidade de reforçar as oscilações para valores de  $k$  maiores. A função  $W(k)$  representa uma janela de amortização do espectro e assegura que os extremos do espectro decresçam suavemente a zero.

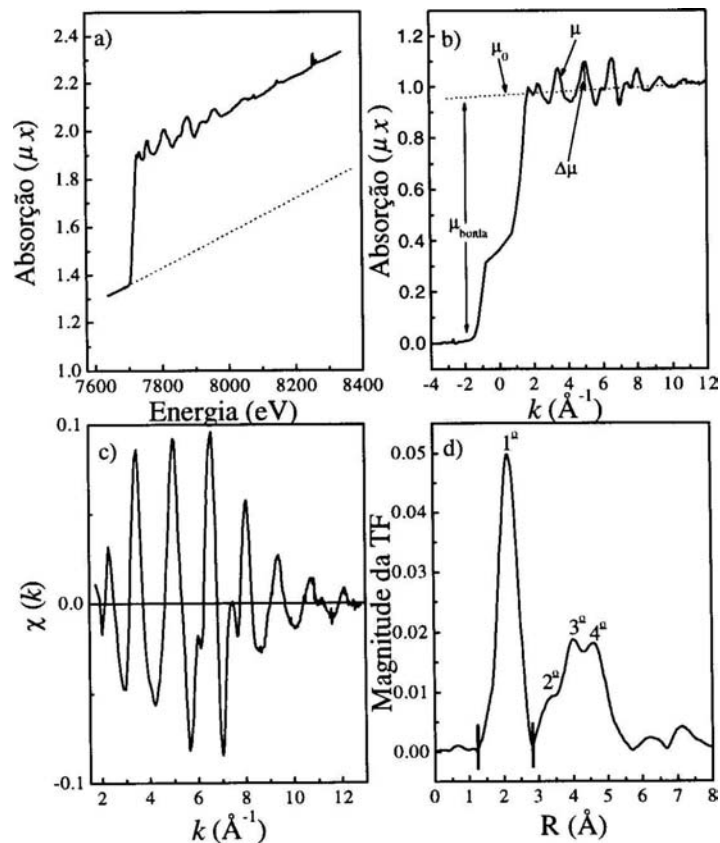


Figura 4.18 As diversas etapas no processo de análise do espectro EXAFS. (a) Espectro de absorção do Co, (b) espectro normalizado e convertido para o espaço  $k$ , (c) sinal,  $\chi(k)$ , extraído do espectro e (d) TF do sinal.

A TF inversa do pico de primeiros vizinhos, região marcada entre barras na figura 4.18d, permite que somente o sinal  $\chi(k)$  desta camada seja obtido, o que corresponde a  $j=1$  na equação (30). Este sinal de  $\chi(k)$  é mostrado na figura 4.19a, junto com a curva proveniente do ajuste feito com a equação (30). Durante este processo de ajuste foram usadas a fase e a amplitude extraídas do primeiro pico do Co padrão, figuras 4.19b e 4.19c.

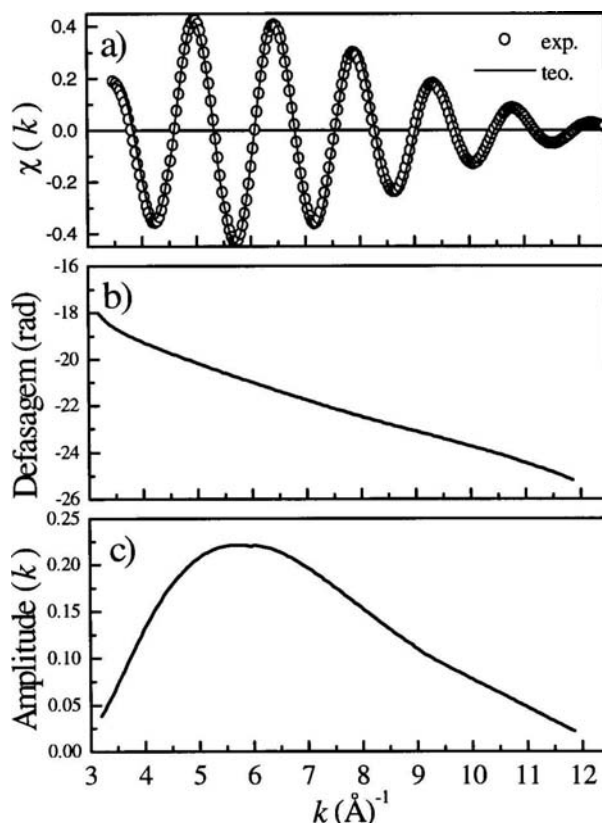


Figura 4.19 Transformada inversa do primeiro pico da TF juntamente com sua amplitude e fase.

Os espectros EXAFS foram analisados usando-se o software WINXAS (Ressler 1997), que segue os procedimentos padrões descritos anteriormente. Para a subtração do background usou-se uma função polinomial, seguida de um processo de normalização usando a altura da borda de absorção. Após a conversão do espectro para o espaço do vetor de onda,  $k(\text{Å}^{-1})$ , e a extração do sinal EXAFS,  $\chi(k)$ , usando uma função do tipo *spline*, tomou-se a TF para uma região de  $\Delta k=2,5-12,0 \text{ Å}^{-1}$  usando-se uma janela do tipo Hanning. O peso para  $k$  foi 3, seguindo o procedimento descrito por Teo (1986). No caso de materiais com uma estrutura fcc a TF inversa do primeiro pico corresponde a primeira camada de vizinhos e no caso de materiais com uma estrutura bcc a TF inversa corresponde a primeira e a segunda camada de vizinhos. Desta forma, o ajuste para a obtenção dos parâmetros estruturais foi feito usando-se amplitude e fase experimentais, extraídas do espectro da referência do Co metálico, para a análise de filmes com estrutura fcc, e amplitude e fase do espectro da referência de Fe quando do ajuste de materiais com estrutura bcc. Como a estrutura bcc apresenta uma sobreposição, no primeiro pico da TF, da primeira e da

segunda esfera de coordenação, a TF inversa deste pico resulta num sinal que corresponde à contribuição destas duas esferas.

As TF's, bem como os sinais EXAFS, nas bordas do Fe, Co e Cu da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  estão mostrados nas figuras 4.20-4.22. Para efeito de comparação, junto com os mesmos também são mostradas as TF's dos padrões. A figura 4.20b apresenta as TF's da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , na borda do Cu, para a amostra tal como depositada e irradiada com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . Quando as TF's são comparadas com a da referência de Cu, fica claro que o Cu tem uma estrutura fcc no filme. Contudo, a magnitude dos picos da amostra tal como depositada é um pouco inferior em comparação à referência, indicando uma estrutura desordenada de Cu (desordem estática). As irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  tem o efeito de aumentar a magnitude dos picos da TF, o que nos leva a concluir que estas irradiações, principalmente com  $\text{Kr}^+$ , melhoram a cristalinidade e a ordem local do Cu. Isto pode ser confirmado pelo parâmetro  $N$  obtido dos ajustes, o número de primeiros vizinhos ( $N$ ) aumenta após as irradiações, em comparação à amostra tal como depositada. Os valores obtidos para as distâncias dos primeiros vizinhos estão bem próximos do valor esperado para o caso de Cu *bulk*, dentro do erro experimental. Todos os parâmetros oriundos dos ajustes estão mostrados na tabela 4.2.

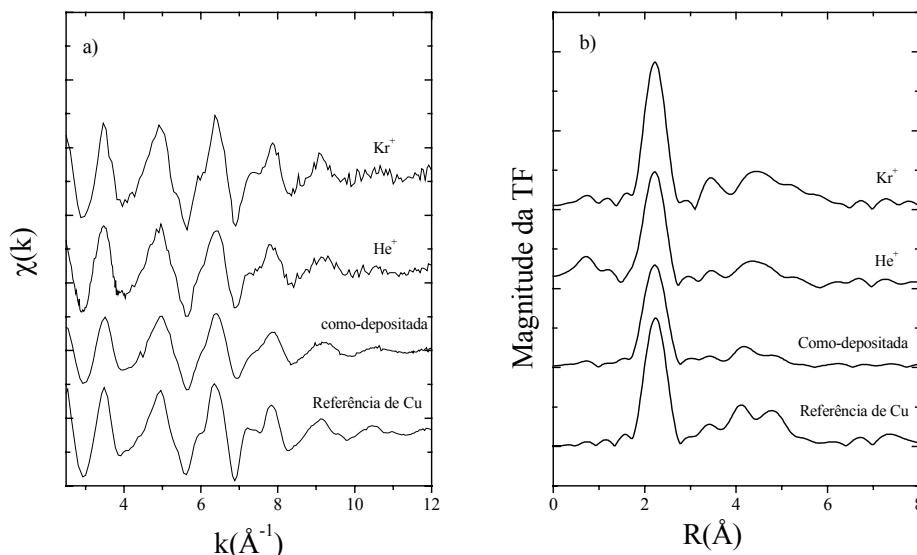


Figura 4.20 Transformadas de Fourier (TF) e os respectivos sinais EXAFS da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  na borda do Cu.

A figura 4.21 apresenta as TF's da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , na borda do Fe, tal como depositada e irradiada com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . Comparando a TF da amostra tal como depositada com a da referência de Fe, vemos que a estrutura da liga de FeCo no filme é bcc. A amplitude dos picos é reduzida em relação à referência, o que indica um desordenamento em torno dos átomos de Fe. A irradiação com  $\text{He}^+$  não altera de forma significativa a estrutura do Fe, como pode ser verificado pela TF e pelo próprio sinal EXAFS ao lado. Porém, a irradiação com  $\text{Kr}^+$  induz uma transformação estrutural na liga de FeCo que pode ser observada pelas características da TF. Essa transformação de fase também pode ser verificada pela evolução dos sinais EXAFS. A estrutura que é induzida pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  tem as características de uma estrutura fcc e/ou hcp. Isso pode ser constatado se compararmos o EXAFS e a TF da amostra irradiada com os respectivos sinais das referências de Cu e Co. *A priori*, não é possível elucidar completamente o tipo de estrutura que se formou após a irradiação com  $\text{Kr}^+$ . Para obter uma idéia mais precisa da estrutura formada é necessário fazer o *fitting* da transformada de Fourier inversa do primeiro pico da TF. No entanto, as estruturas fcc e hcp têm o mesmo número de primeiros vizinhos, no caso 12, o que gera mais uma dificuldade. Sendo assim, para tentar complementar a análise dos parâmetros obtidos pelo *fitting*, devemos detalhar de forma mais precisa as formas características dos sinais EXAFS e das TF's, da amostra irradiada e das referências de Cu e Co.

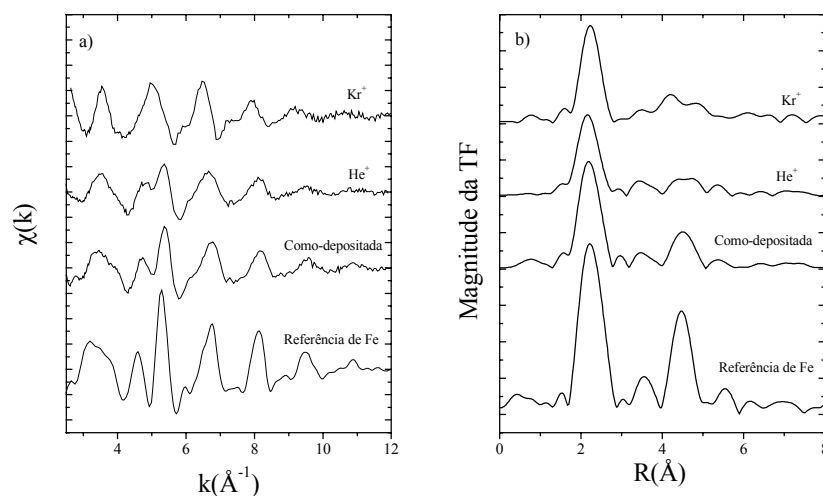


Figura 4.21 Transformadas de Fourier (TF) e os respectivos sinais EXAFS da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  na borda do Fe.

Na figura 4.22 estão mostradas as TF's e os respectivos sinais EXAFS da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$ , na borda do Co, para as amostras tal como depositada e irradiadas com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . A amostra tal como depositada apresenta os picos característicos de uma estrutura bcc, no caso da TF. Da mesma forma, o sinal EXAFS tem as oscilações típicas de uma estrutura bcc. Após a irradiação com  $\text{He}^+$ , as características de uma estrutura bcc são mantidas, enquanto que depois da irradiação com  $\text{Kr}^+$  ocorre uma transformação de fase para uma estrutura fcc e/ou hcp. Novamente, não há uma comprovação precisa de qual estrutura foi induzida pela irradiação com  $\text{Kr}^+$ . Os parâmetros conseguidos dos ajustes, no caso da borda do Co, estão mostrados na tabela 4.2. Os dados obtidos dos ajustes na borda do Co e do Fe para as amostras irradiadas com  $\text{Kr}^+$  mostram que a distância de primeiros vizinhos se aproxima do valor da referência de Cu.

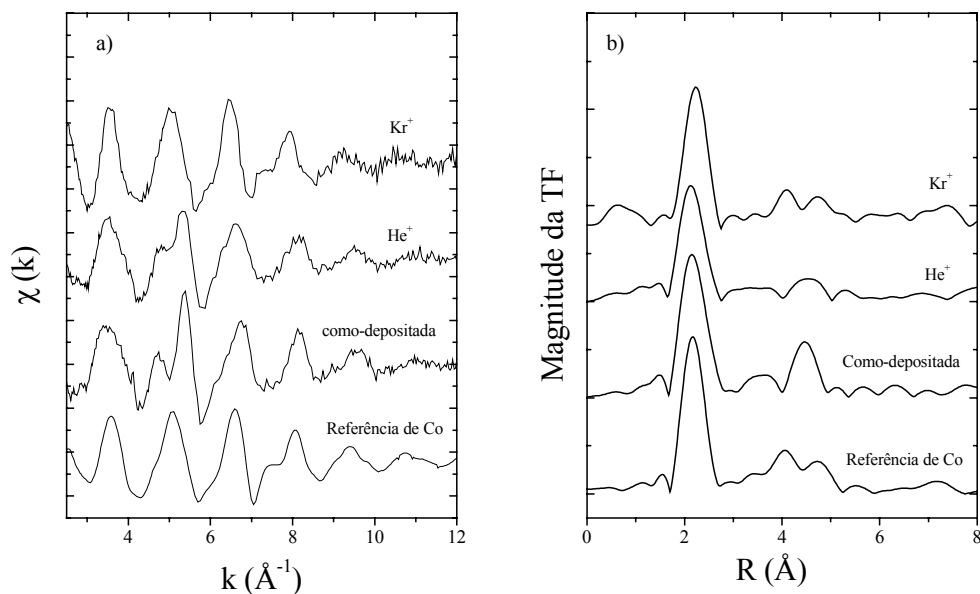


Figura 4.22 Transformadas de Fourier (TF) e os respectivos sinais EXAFS da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  na borda do Co.

**Tabela 4.2** Parâmetros obtidos dos ajustes do primeiro pico da TF dos espectros EXAFS como função da irradiação.

Amostra	$N_1$	$R_1(\text{Å})$	$\Delta\sigma^2_1(10^{-3})$	$N_2$	$R_2(\text{Å})$	$\Delta\sigma^2_2(10^{-3})$
<b>Borda K do Fe</b>						
Como dep.	6,27	2,47	-1,7	2,5	2,85	5,5
Irrad. He <sup>+</sup>	5,9	2,49	-0,3	2,4	2,86	13,3
Irrad. Kr <sup>+</sup>	10,38	2,55	3,14	-	-	-
Ref. Fe	8	2,48	-	6	-	-
<b>Borda K do Co</b>						
Como dep.	6,86	2,47	-1,28	2,85	2,85	7,83
Irrad. He <sup>+</sup>	6,7	2,48	-1,71	3,16	2,83	20,6
Irrad. Kr <sup>+</sup>	11,06	2,55	3,154	-	-	-
Ref. Co	12	2,5	-	-	-	-
<b>Borda K do Cu</b>						
Como dep.	10,36	2,524	1,5	-	-	-
Irrad. He <sup>+</sup>	12,0	2,526	2,29	-	-	-
Irrad. Kr <sup>+</sup>	12,0	2,534	3,34	-	-	-
Ref. Cu	12	2,547	-	-	-	-

No sentido de tentar resolver o tipo de estrutura obtida após as irradiações com Kr<sup>+</sup>, colocou-se junto num mesmo gráfico os sinais EXAFS das referências de Cu e Co da amostra irradiada com Kr<sup>+</sup> na borda do Co e na borda do Fe (figura 4.23). Pela figura vemos a grande semelhança entre os diversos sinais. As oscilações das referências de Co (hcp) e Cu (fcc) são bastante parecidas, sendo que a única diferença está num pequeno ombro, indicado pela seta, no sinal da referência do Cu. Quando se observa este detalhe nos sinais das amostras irradiadas, constata-se que este ocorre para os dois casos (figura 4.23). A partir desta característica, obtém-se um indício de que a estrutura induzida pela irradiação com Kr<sup>+</sup> é fcc. A perda de energia do Kr<sup>+</sup> na multicamada é na maior parte eletrônica, segundo mostraram os cálculos realizados com o TRIM. Isto quer dizer que o

efeito principal da irradiação com  $\text{Kr}^+$  é o aquecimento da multicamada. Apesar da perda de energia eletrônica, neste caso, dos íons de  $\text{Kr}^+$  ser muito maior que a perda de energia nuclear, esta última não é nula. Isto ocorre porque se trata de um íon bastante pesado e desta forma, possui uma grande seção de choque nuclear. Quando este íon colide com um átomo da multicamada desencadeia-se uma cascata de colisões e os átomos no interior do volume destas cascatas tornam-se móveis, podendo se deslocar dos seus sítios de rede permanentemente. Além disso, a temperatura dentro destas cascatas sofre um aumento muito grande ( $10^4$  K) em muito pouco tempo ( $10^{-13}$  s), e a diminuição desta temperatura para temperatura ambiente também ocorre muito rapidamente ( $10^{10}$ - $10^{12}$  K/s). Desta forma, o perfil de concentração dos átomos deslocados na camada da liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  é “congelado” numa estrutura fcc, que é imposta pela camada de Cu adjacente (Sanz *et al.* 1999, Graff *et al.* 2001<sup>4</sup>). Uma outra característica que pode ajudar a evidenciar o tipo de estrutura formada pelas irradiações com  $\text{Kr}^+$  é o deslocamento do pico principal das TF's das amostras irradiadas com este íon. O pico principal destas amostras se desloca para valores muito próximos do pico da referência de Cu, como mostrado na figura 4.24. Isto é mais um indicativo de que a estrutura induzida na liga de FeCo pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  é do tipo fcc.

---

<sup>4</sup> Graff *et al.* 2001, accepted for publication in Physica B.



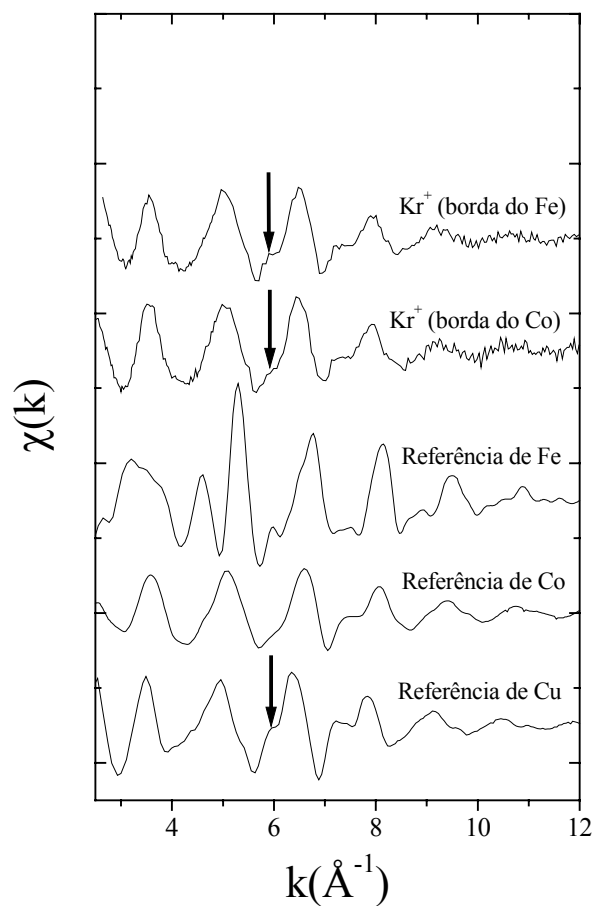


Figura 4.23 Sinais EXAFS das referências de Co, Cu e Fe e das amostras irradiadas com  $\text{Kr}^+$  na borda K do Co e do Fe. As setas mostram a ondulação peculiar das amostras irradiadas com aquela da referência de Cu.

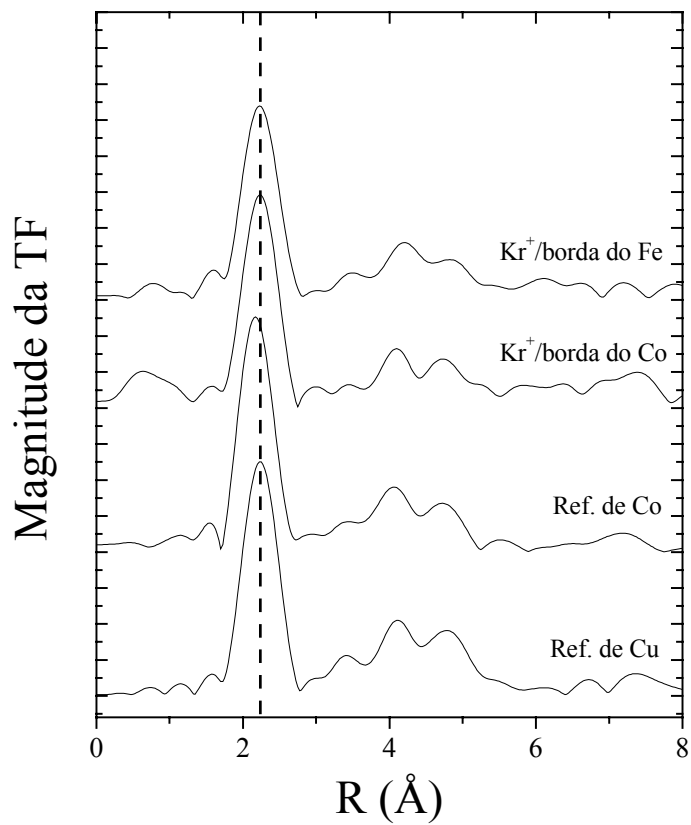


Figura 4.24 Transformadas de Fourier das referências de Co e Cu e das amostras irradiadas com  $\text{Kr}^+$  na borda K do Fe e do Co. A linha tracejada mostra a coincidência do centro dos picos das amostras irradiadas com o centro do pico da referência de Cu.

## 5 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo do comportamento estrutural da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  quando submetida a irradiação iônica e tratamentos térmicos. Através de alguns tratamentos térmicos quebrou-se a continuidade das camadas ferromagnéticas e obteve-se uma estrutura granular, este procedimento é bastante conhecido e bem estabelecido (Flores 2000(b)). Devido à espessura reduzida desta camada ferromagnética, tipicamente 15 Å, já existe na estrutura de multicamadas um certo grau de descontinuidade. Além dos tratamentos térmicos, a multicamada também foi submetida a irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$ . Estas irradiações foram realizadas com a finalidade de se observar os efeitos das irradiações sobre a estrutura da multicamada, além de comparar esses resultados com aqueles obtidos dos tratamentos térmicos.

As medidas de difração de raios-X da multicamada de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}/\text{Cu}$  mostraram uma estrutura com baixa cristalinidade e pequeno tamanho de grão para a amostra tal como depositada. Neste caso, o difratograma apresenta um pico de Cu(111) com uma largura a meia altura bastante elevada. Junto ao pico (111) do Cu existe um ombro que é devido à reflexão (110) do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . Além dessas características do difratograma da amostra tal como depositada, ocorre também uma pequena ondulação em torno de  $2\theta=50^\circ$ , que se deve à reflexão (200) do Cu. A irradiação com  $\text{He}^+$  provoca uma diminuição na largura do pico (111) do Cu, bem como um aumento de intensidade do mesmo. Isto mostra que há uma melhora de cristalinidade do Cu e um aumento nos tamanhos de grão. O pequeno ombro ao lado do pico (111) do Cu referente à reflexão (110) do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  ainda pode ser identificado após a irradiação com  $\text{He}^+$ . A ondulação em torno de  $2\theta=50^\circ$ , referente à reflexão (200) do Cu, tem sua amplitude aumentada após esta irradiação. Com a irradiação de  $\text{Kr}^+$  o pico (111) do Cu cresce muito em amplitude e a sua largura diminui bastante, devido a um grande aumento da cristalinidade do Cu e do tamanho dos cristalitos. O pico (200) do Cu também se torna bem nítido, mas o ombro ao lado do pico (111) do Cu não pode mais ser identificado. Conclui-se então que a irradiação com  $\text{Kr}^+$  produz uma transformação de fase na liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . Tal transformação de fase faz com que o pico (111) do Cu se sobreponha ao pico de difração correspondente a nova fase da liga  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . Junto a essas

características, a amostra apresenta uma orientação preferencial de crescimento na direção  $\langle 111 \rangle$ , que é acentuada com as irradiações.

A fase induzida pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  é metaestável, pois um tratamento térmico de 450 °C destrói a estrutura formada e separa (resolve) os picos (111) do Cu e (110) do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . De uma forma geral, os tratamentos térmicos melhoram a cristalinidade da amostra e provocam o aumento dos tamanhos de grão. Além disso, o tratamento térmico a 450 °C separa bem claramente os picos (111) do Cu e (110) do  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ .

Os espectros XANES mostram de maneira mais clara, que ocorre uma transformação estrutural na liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  quando esta é submetida à irradiação com  $\text{Kr}^+$ . Na borda K do Cu, os espectros XANES apresentam as formas características de uma estrutura fcc, como já era esperado. As irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Kr}^+$  propiciam um aumento na ordem cristalográfica, o que é confirmado pelos ajustes dos resultados obtidos pela absorção de raios-X. Para a borda K do Fe, o espectro da amostra tal como depositada tem as características de uma estrutura bcc, com uma desordem local elevada. A irradiação com  $\text{He}^+$  praticamente não altera esta situação. Contudo, após a irradiação com  $\text{Kr}^+$ , o ambiente local do Fe no filme sofre uma transformação de fase para fcc e/ou hcp. Esta mesma evolução estrutural é observada no caso dos átomos de Co, pois os espectros XANES mostram isso de uma forma bastante nítida.

As transformadas de Fourier (TF) e os sinais EXAFS confirmam a transformação de fase verificada pelos espectros XANES. O ambiente do Cu no filme não sofre grandes mudanças com as irradiações e a TF da amostra tal como depositada apresenta os picos e formas características de uma estrutura fcc, o que é confirmado pelo sinal EXAFS. Na borda K do Fe a TF da amostra tal como depositada é típica da estrutura bcc, o mesmo acontecendo para o sinal EXAFS. Depois da irradiação com  $\text{He}^+$ , a estrutura bcc é preservada porém, com a irradiação de  $\text{Kr}^+$  ocorre uma transformação na estrutura do FeCo. O FeCo passa de uma estrutura bcc para uma fcc e/ou hcp, sendo esta característica bastante clara tanto na TF como no sinal EXAFS. A mesma transformação se observa na liga de FeCo para a borda K do Co após a irradiação com  $\text{Kr}^+$ . Fazendo uma análise mais detalhada dos sinais EXAFS das referências de Cu e Co e da amostra irradiada com  $\text{Kr}^+$ ,

verifica-se que há uma característica comum entre a referência de Cu e a amostra irradiada. Esta característica dá um indício de que a estrutura formada pela irradiação é fcc. A estrutura fcc é imposta pelas camadas adjacentes de Cu, cuja espessura é muito maior do que a espessura das camadas de FeCo e com uma melhor cristalinidade. Tal transformação se dá apenas pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  porque este íon, por ser mais pesado tem uma seção de choque nuclear muito maior do que o íon de  $\text{He}^+$ . Além disso, os íons de  $\text{Kr}^+$  são capazes de deslocar os átomos da amostra a distâncias muito maiores que os íons de  $\text{He}^+$ , devido a sua massa e energia muito mais elevados. Sendo assim, quando um íon de  $\text{Kr}^+$  colide com um átomo da amostra, este desencadeia uma enorme cascata de colisões, o que não acontece para o  $\text{He}^+$  devido a sua pequena massa. Dentro do volume destas cascatas de colisões os átomos se tornam móveis e podem se reordenar em outros sítios de rede que não sejam os deles próprios. Como a temperatura dentro destes volumes das cascatas sofre grandes variações em intervalos de tempo extremamente curtos, o perfil de concentração dos átomos é “congelado” numa estrutura fcc, a qual é imposta pela camada adjacente de Cu. Os átomos de Cu também tornam-se móveis, tanto que após a irradiação com  $\text{Kr}^+$ , a estrutura cristalina do Cu melhora significativamente. Desta forma, a irradiação com  $\text{Kr}^+$  produz uma melhora na ordem cristalina do Cu, enquanto que para a liga de FeCo esta irradiação induz uma transformação de fase de bcc para fcc e/ou hcp, sendo a estrutura mais provável a fcc.

Para trabalhos futuros, pretende-se seguir a mesma linha de pesquisa. Vai-se procurar uma compreensão completa do fenômeno, bem como a determinação precisa do tipo de estrutura que é formada. O efeito produzido pela irradiação com  $\text{Kr}^+$  será investigado também para outros íons, doses e energias. Aliado a isso, a temperatura do substrato durante a irradiação também será alvo de estudo. Com estas situações poder-se-á estudar o efeito da espessura das camadas magnética e não magnética. Uma segunda etapa seria investir na fabricação e estudo de mídia magnética nanoestruturada. A partir das multicamadas do presente estudo, vamos reduzir as espessuras das camadas até conseguir um eixo fácil de magnetização fora do plano do filme e daí proceder a irradiação com um íon leve. Por fim, vamos utilizar um maior número de composições da liga de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  e verificar se o mesmo efeito observado para a liga de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  ocorre para as outras composições.

Cabe ainda para finalizar as conclusões salientar a importância do efeito verificado neste trabalho, ou seja, que é possível controlar a mudança ou transformação de fase, de uma maneira bastante precisa, de um só tipo de elemento contido numa estrutura de multicamada através da irradiação iônica. Tendo uma compreensão definitiva do fenômeno, pode-se utilizá-lo para muitas aplicações. Com o efeito produzido pela irradiação iônica é possível melhorar a cristalinidade de certas camadas, enquanto que induzir uma transformação de fase para outras camadas, num sistema de multicamadas. Muitas vezes, uma mudança de fase em uma camada magnética é muito importante para melhorar a magnetoresistência, já que tal propriedade é bastante dependente da estrutura cristalina. Sendo assim, este efeito, uma vez entendido completamente, se mostra promissor para uma série de aplicações na fabricação de dispositivos e sensores magnéticos.

## Referências

- ABELES, B. Granular metal films. In: WOLFE, R. (Ed.) **Applied solid state science: advances in material and device research**. New York: Academic Press, 1976. p. 1-117.
- AVERBACK, R. S.; PEAK, D.; THOMPSON, L. J. Ion-beam mixing in pure and in immiscible copper bilayer systems. **Appl. Phys. A**, Berlin, v. 39, n. 1, p. 59-64, Jan. 1986.
- BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; VAN DAU, F. N.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Phys. Rev. Lett.**, Woodbury, v. 61, n. 21, p. 2472-247, Nov. 1988.
- BELLIARD, L.; MILTAT, J.; KOTTLER, V.; MATHET, V.; CHAPPERT, C.; VALET, T. Stripe domains morphology versus layers thickness in CoPt multilayers. **J. Appl. Phys.**, Woodbury, v. 81, n. 8, p. 5315-5317, Apr. 1997.
- BERKOWITZ, A.; YOUNG, A. P.; MITCHELL, J. R.; ZANG, S.; CAREY, M. J.; SPADA, F. E.; PARDER, F. T.; HUTTEN, A.; THOMAS, G. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloy. **Phys. Rev. Lett.**, Woodbury, v. 68, n. 25, p. 3745-3748, June 1992.
- BERNAS, H.; DEVOLDER, T.; CHAPPERT, C.; FERRÉ, J.; KOTTLER, V.; CHEN, Y.; VIEU, C.; JAMET, J. P.; MATHET, V.; CAMBRIL, E.; KAITASOV, O.; LEMERLE, S.; ROUSSEAUX, F.; LAUNOIS, H. Ion beam induced magnetic nanostructure patterning. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**, Amsterdam, v. 148, n. 1/4, p. 872-879, Jan. 1999.
- BIANCONI, A. XANES spectroscopy. In: KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Eds.). **X-ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. New York: John Wiley, 1988. p. 573-662.
- BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. **Nucl. Instrum. Methods**, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 257-269, Aug. 1980.

BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics**. 7. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. p. 50.

CHAPPERT, C.; BERNAS, H.; FERRÉ, J.; KOTTLER, V.; JAMET, J. P.; CHEN, Y.; CAMBRILL, E.; DEVOLDER, T.; ROUSSEAUX, F.; MATHET, V.; LAUNOIS, H. Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation. **Science**, Washington, v. 280, n. 5371, p. 1919-1922, June 1998.

CHENG, Y.-T.; ZHAO, X.-A.; BANWELL, T.; WORKMAN, T. W.; NICOLET, M.-A.; JOHNSON, W.L. Correlation between the cohesive energy and the onset of radiation-enhanced diffusion in ion mixing. **J. Appl. Phys.**, Woodbury, v. 60, n. 7, p. 2615-2617, Oct. 1986.

CRUZ, S. A. On the energy loss of heavy ions in amorphous materials. **Radiat. Eff.**, London, v. 88, n. 3/4, p. 159-215, June 1986.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Addison-Wesley, 1978.

REUS, R. de; VREDENBERG, A. M.; VOORRIPS, A. C.; TISSINK, H. C.; SARIS, F. W. Critical temperatures for radiation enhanced diffusion and metastable alloy formation in ion beam mixing. **Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 24-34, Jan. 1991.

DEVOLDER, T.; BERNAS, H.; RAVELOSONA, D.; CHAPPERT, C.; PIZZINI, S.; VOGEL, J.; FERRÉ, J.; JAMET, J.-P.; CHEN, Y.; MATHET, V. Beam-induced magnetic property modifications: basics, nanostructure fabrication and potential applications. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**, Amsterdam, v. 175/177, p. 375-381, Apr. 2001.

DURHAM, P. J. Theory of XANES. In: KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Eds.). **X-ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. New York: John Wiley, 1988. p. 53-84.

ECKERTOVIÁ, L. **Physics of thin films**. 2. ed. New York: Plenum, 1986. p.96.



FLORES, W. H.; TEIXEIRA, S. R.; CUNHA, J. B. M. da; ALVES, M. C. M.; TOLENTINO, H.; TRAVERSE, A. X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction in discontinuous  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}/\text{Ag}$  multilayers. **Phys. Rev. B**, Melville, v. 61, n. 5, p. 3286-3296, Feb. 2000a.

FLORES, W. H. **Estudo da evolução estrutural, magnética e magnetoresistiva em filmes finos de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}/\text{Ag}$** . 2000. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000b.

GAY-SANZ, N.; PRIETO, C.; MUÑOZ-MARTÍN, A.; ANDRÉS, A. de; VÁZQUEZ, M.; YU, S.-C. Time evolution of the structural short-range order during the mechanical milling of Fe-Co-Cu nanocrystalline alloys. **J. Mater. Res.**, Warrendle, v. 14, n. 10, p. 3882-3888, Oct. 1999.

GILLES, B. Grazing incidence diffraction: a review. In: CAPPUCCIO, G.; TERRANOVA, M. L. (Eds.). **Thin film characterization by advanced x-ray diffraction techniques**. Frascati: SIS Publications, 1996. p. 177.

HAYES, T. M.; BOYCE, J.B. Extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Solid State Phys.**, New York, v. 37, p. 173-351, 1982.

HEALD, S. M. Design of an EXAFS experiment. In: KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Eds.). **X-ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. New York: John Wiley, 1988. p. 87-118.

HYLTON, T. L. Limitations of magnetoresistive sensors based on the giant magnetoresistive effect in granular magnetic composites. **Appl. Phys. Lett.**, Woodbury, v. 62, n. 19, p. 2431-2433, Aug. 1993.

INOMATA, K.; SAITO, Y. Giant magnetoresistance and low saturation field in Co-Fe/Cu multilayers. **J. Magn. Magn. Mater.**, Amsterdam, v. 126, n. 1/3, p. 425-429, Sept. 1993.

JOHNSON, M.; BENNETT, B. R.; YANG, M. J.; MILLER, M. M.; SHANABROOK, B. V. Hybrid hall effect device. **Appl. Phys. Lett.**, Woodbury, v. 71, n. 7, p. 974-976, Aug. 1997.

KANO, H.; IWASAKI, Y.; HAYASHI, K.; ASO, K. Magnetoresistance of Co-X/Cu (X=Fe, Ni) multilayers. **J. Magn. Magn. Mater.**, Amsterdam, v. 126, n. 1/3, p. 445-447, Sept. 1993.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures**. 2. ed. New York: John Wiley, 1974.

KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Eds.). **X-ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. New York: John Wiley, 1988.

Le BOITÉ, M. G.; TRAVERSE, A.; NÉVOT, L.; PARDO, B.; CORNO, J. Characterization of ion-beam mixed multilayers via grazing X-ray reflectometry. **J. Mater. Res.**, Pittsburgh, v. 3, n. 6, p. 1089-1096, Nov./Dec. 1988.

MARTON, D.; FINE, J.; CHAMBERS, G. P. Temperature-dependent radiation-enhanced diffusion in ion-bombarded solids. **Phys. Rev. Lett.**, Woodbury, v. 61, n. 23, p. 2697-2700, Dec. 1988.

MATTOSO, N.; FERNANDES, V.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H. Structural and chemical characterization of Fe-Co alloys prepared by electrodeposition. **Electrochem. Solid-State Lett.**, Pennington, v. 4, n. 4, p. C20-C22, 2001.

MIEDEMA, A. R. The heat of formation of alloys. **Philips Tech. Rev.**, Eindhoven, v. 36, n. 8, p. 217-231, 1976.

NASTASI, M.; MAYER, J. W. Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials. **Mater. Sci. Eng.:** R, Lausanne, v. 12, n. 1, p. 1-52, May 1994.

NASTASI, M.; MAYER, J. W. Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation. **Mater Science:** R, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 1-51, Feb. 1991.

NISHIZAWA, T.; ISHIDA, K. Co-Fe (Cobalt-Iron). In: MASSALSKI, T. B. et al. (Eds.). **Binary alloy phase diagrams**. 2. ed. Materials Park: ASM International, 1996a. v. 2, p. 1186-1187.

NISHIZAWA, T.; ISHIDA, K. Cu-Fe (Copper-Iron). In: MASSALSKI, T. B. et al. (Eds.). **Binary alloy phase diagrams**. 2. ed. Materials Park: ASM International, 1996b. v. 2, p. 1181-1183.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1992.

PAINE, B. M.; NICOLET, M.-A.; NEWCOMBR, R. G.; THOMPSON, D. A. Comparison of ion beam mixing at room temperature and 40 k. **Nucl. Instrum. Methods**, Amsterdam, v. 182/183, p. 115-119, Apr./May 1981.

PARRATT, L. G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays. **Phys. Rev.**, New York, v. 95, n. 2, p. 359-369, July 1954.

PEARSON, W. B. **Handbook of lattice spacing and structures of metals**. London: Pergamon Press, 1964.

REGNARD, J. R.; BRIZARD, C. R.; DIENY, B.; MIEVEL, B.; MIMAULT, J. Evolution of the nanostructure of giant magnetoresistance heterogenous alloys  $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$  upon annealing. In: BORMANN, R. et al. (Eds.). **Metastable phases and microstructures**. Pittsburgh: Materials Research Society. 1996. p. 329-334. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 400).

REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. **Rev. Mod. Phys.**, Melville, v. 72, n. 3, p. 621-654, July 2000.

RESSLER, T. J. WinXas: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. **J. Synchrotron Radiat.**, Copenhagen, v. 5, p. 118-122, May 1998.

SAITO, Y.; INOMATA, K. Magnetic and magnetotransport properties of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}/\text{Cu}$  multilayers. **Jpn. J. Appl. Phys. A**, Tokyo, v. 30, n. 10, p. L 1733-L1736, Oct. 1991.

SANTOS, D. L.; SOUZA, J. P. de; AMARAL, L.; BOUDINOV, H. Ion beam mixing of Fe thin film and Si substrate. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B**, Amsterdam, v. 103, n. 1, p. 56-59, Sept. 1995.

SCHWARZ, K.; MOHN, P.; BLAHA, P.; KÜBLER, J. Electronic and magnetic structure of bcc Fe-Co alloys from band theory. **J. Phys. F: Met. Phys.**, Bristol, v. 14, n. 11, p. 2659-2671, Nov. 1984.

STÖHR, J. **NEXAFS spectroscopy**. New York: Springer-Verlag, 1992.

SWARTZENDRUBER, L. J. Cu-Fe (Copper-Iron). In: MASSALSKI, T. B. et al. (Eds.). **Binary alloy phase diagrams**. 2. ed. Materials Park: ASM International, 1996. v. 2, p. 1408-1410.

TEIXEIRA, S. R.; DIENY, B.; CHAMBERROD, A.; COWACHE, C.; AUFFRET, S.; AURIC, P.; ROUVIÈRE, J. L.; REDON, O.; PIERRE, J. Giant magnetoresistance in sputtered  $(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_x\text{Ag}_{1-x}$  heterogeneous alloys. **J. Phys.: Condens. Matter**, Bristol, v. 6, n. 28, p. 5545-5560, July 1994.

TEO, B. K. **EXAFS: basic principles and data analysis**. Berlin: Springer-Verlag, 1986.

VAN DER LEE, A. Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications. **Solid State Sci.**, Paris, v. 2, p. 257-278, 2000.

XIAO, J. G.; JIANG, J. S.; CHIEN, C. L. Giant magnetoresistance in nonmultilayers magnetic systems. **Phys. Rev. Lett.**, Woodbury, v. 68, n. 25, p. 3749-3752, June 1992.

WESTENDORP, H.; WANG, Z.-L.; SARIS, F. W. Ion beam mixing of Cu-Au and Cu-W systems. **Nucl. Instrum. Methods**, Amsterdam, v. 194, n. 1/3, p. 453-456, Mar. 1982.

ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. **The stopping and range of ions in solids**. New York: Pergamon Press, 1985.

ZHOU, X.-L.; CHEN, S.-H. Theoretical foundation of X-ray and neutron reflectometry. **Phys. Rep.**, Amsterdam, v. 257, n. 4/5, p. 223-348, June 1995.