

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jeison Antonio Fischer

**Estudo de nanoestruturas de Fe e Co sobre
Cu(111) por microscopia de tunelamento
com polarização em spin**

Florianópolis

Agosto

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fischer, Jeison Antonio
Estudo de nanoestruturas de Fe e Co sobre Cu(111) por
microscopia de tunelamento com polarização em spin / Jeison
Antonio Fischer ; orientador, André Avelino Pasa ;
coorientador, Jürgen Kirschner. - Florianópolis, SC, 2014.
119 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Física. 3. Magnetismo. 4. Nanoestruturas.
5. Microscópio de tunelamento (STM). I. Pasa, André
Avelino. II. Kirschner, Jürgen. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.
Título.

Jeison Antonio Fischer

**Estudo de nanoestruturas de Fe e Co sobre
Cu(111) por microscopia de tunelamento
com polarização em spin**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para a ob-
tenção do Grau de Doutor em Física.
Orientador: Prof. André Avelino Pasa
Co-orientador: Prof. Jürgen Kirschner

Florianópolis
Agosto
2014

*Dedico esta Tese à minha esposa
Kenia Novakoski Fischer, aos meus
pais, Rogerio e Maria Marlete e ao
meu irmão Kelvis*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram, direta ou indiretamente, para realização desta Tese e agradeço em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Pasa, pela paciência, confiança e amizade em toda minha formação acadêmica. E por se mostrar um exemplo de profissional.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Jürgen Kirschner, pela confiança e por me receber no Instituto Max-Planck em Halle.

Ao Dr. Dirk Sander, por me receber no laboratório de microscopia de tunelamento com polarização em spin e por sua colaboração primordial no desenvolvimento desta Tese.

Aos meus amigos, e companheiros de microscópio, Dr. Marco Corbetta e Dr. Soo-hyon Phark, que além da amizade me ofereceram grande ajuda no desenvolvimento desta Tese.

Aos meus pais, Rogério e Maria Marlete Fischer, pelo amor incondicional e por me dar apoio até nos momentos mais difíceis.

À minha esposa, Kenia, pelo amor, carinho e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus colegas do MPI-Halle.

A todos os membros do grupo do LFFS.

Ao Programa de Pós-graduação em Física, pela oportunidade.

À CAPES, ao CNPq e ao Instituto Max-Planck, pelo apoio financeiro.

*Temet nosce - Know thyself -
Conhece-te a ti mesmo*

Resumo

O tema desta Tese de Doutorado em Física é o estudo das propriedades magnéticas de ilhas nanométricas de Fe e Co sobre superfícies de Cu(111) por microscopia de tunelamento com polarização em spin (sp-STM). As propriedades magnéticas destas nanoestruturas precisam ser investigadas, pois apresentam propriedades físicas muito diferentes das observadas em sólidos volumétricos. Para entender a origem das propriedades peculiares das nanoilhas de Co em Cu foram considerados fatores como a relaxação estrutural e eletrônica. As ilhas de Co com espessura de bicamada e formato triangular são um excelente exemplo do comportamento diferenciado das nanoestruturas, já que apresentam diversas peculiaridades como distribuição inhomogênea da anisotropia magnética e dependência espacial da polarização em spin. Esta Tese é portanto uma contribuição para a área do nanomagnetismo. Foram preparadas por evaporação em ultra-alto-vácuo ilhas triangulares com alturas de uma bicamada de átomos de Co. As ilhas foram decoradas perimetricamente com Fe por evaporação subsequente. Foi utilizado um STM na temperatura de 10 K e aplicados campos magnéticos intensos de até 7 T para caracterizar o papel desempenhado pela decoração de Fe sobre o processo de reversão da magnetização e na distribuição espacial da polarização em spin de ilhas individuais com diferentes tamanhos. A abordagem de decorar ilhas de Co com Fe também foi utilizada para alterar a barreira de potencial do confinamento quântico de elétrons de ilhas de Co puras. Os resultados foram comparados com medidas realizadas em ilhas de Co puras e permitiram concluir que em ilhas de Co decoradas o sinal da polarização em spin é constante em função da posição e que todos os átomos de Co contribuem para a anisotropia magnética. Para as nanoilhas de Fe foi constatado que o estado fundamental dos spins é não-colinear, com ordem helicoidal, que aparece nas imagens de sp-STM como uma fase listrada com período de

1,28 nm. Cálculos *ab-initio* revelaram que a origem da hélice de spins resulta da competição entre interações de troca, ferromagnéticas e anti-ferromagnéticas, devido à dimensionalidade reduzida das nanoilhas de Fe. Este último resultado é uma observação fundamental muito importante mostrando pela primeira vez que o fenômeno de ordenamento magnético helicoidal pode surgir em materiais nanoestruturados sem uma contribuição da interação spin-orbita, como seria esperado para o ordenamento helicoidal em sistemas em que substratos pesados, e.g., W e Ir, induzem alta interação spin-orbita.

Abstract

The subject of this PhD Thesis in Physics is the study of the magnetic properties of nanostructures of Fe and Co on Cu(111) by scanning tunneling microscopy with spin polarization (sp-STM). The magnetic properties of nanostructures often deviate from the value of the corresponding bulk, to understand the origin of the peculiar properties of nanostructures several factors must be considered as structural and electronic relaxation. Bilayer Co islands are a good example since it presents several peculiarities, inhomogeneous distribution of the magnetic anisotropy with atoms that do not contribute and spatial dependence of the spin polarization. This thesis aims to corroborate to this nanomagnetism area, thus islands of atomic bilayer of Co are decorated perimetrically by Fe, by subsequent evaporation were prepared, and studies with sp-STM were performed at low temperature (10 K) and strong magnetic fields (up to 7 T) to characterize the role of Fe on the spin-dependent electronic properties and the magnetization reversal process of the Co core. The approach of decorating the island of Co with Fe was also used to change the potential barrier to the quantum confinement of electrons on the island of Co. After the characterization of related properties of Co core, pure Fe islands were studied in order to understand magnetic and electronic properties of the spin-dependent Fe decoration that is in contact with the island of Co. The results show that Co islands decorated by Fe were prepared successfully and that the decoration changes the properties of the Co core, as the sign of the spin polarization which became constant spatially and that all atoms contribute to the magnetic anisotropy. The results for Fe nanoislands show that the ground state of the spins is non-collinear with helical order, that appear in sp-STM images as a stripe phase with period 1.28 nm. *Ab-initio* calculations revealed that the origin of the spins order is the competition between exchange interactions, ferromagnetic and antifer-

romagnetic, due to reduced dimensionality of Fe nanoislands.

Lista de Figuras

2.1	Ordem helimagnética.	9
2.2	Magnetização de um paramagneto descrito pela função de Langevin.	10
2.3	Curva de Bethe-Slater, energia de troca como função da razão r_a/r_{3d}	13
2.4	Tipos de paredes de domínio.	14
2.5	Ciclo de histerese magnética para um material ferromagnético.	15
2.6	(a) Modelo de Stoner-Wohlfarth (b) Ciclos de histerese de uma partícula de domínio único com anisotropia uniaxial, cada cor representa um valor diferente de θ de acordo com a Eq. 2.7.	17
2.7	Esquema ilustrativo do processo de reversão da magnetização por nucleação de domínios.	18
2.8	Mecanismo de magnetostricção.	20
2.9	Campo coercivo como função do tamanho da partícula ferromagnética.	22
2.10	Imagem de STM de ilhas de Co sobre Cu(111) ($V_a = -0,27$ V, $I = 1$ nA, $T = 8$ K). Retirado da ref.	22
2.11	(a) Campos de inversão da magnetização H_{IM} de 54 ilhas individuais de Co com tamanhos diferentes. As linhas azul e vermelha foram calculadas para os dois mecanismos de inversão i.e. rotação coerente e formação de paredes de domínio, respectivamente. (b) Dados da barreira de energia ΔE como função do tamanho das ilhas. A curva azul é o ajuste linear $\Delta E_{lin}(N) = K(N - N_0)$. A curva vermelha mostra a barreira de energia calculada para a formação de domínio $\Delta E_{pd}(N) = 4\sigma\sqrt{AK}$. Os dados das ilhas da Fig. 2.10 estão indicados pelas letras A, B, C e D. Retirado da ref.	23

2.12	Ilustração da inomogeneidade da anisotropia magnética em uma ilha nanométrica de Co, de acordo com a ref.	24
2.13	Ilustração da estrutura hexagonal (célula unitária triangular) com interação de troca antiferromagnética ($J_{PV} < 0$), em (a) está a questão de como alinhar os vizinhos de forma AFM e em (b) está o arranjo final dos spins, Néel antiferromagnético. Adaptado da Ref.	26
2.14	Ilustração de spins arranjados ao longo de uma linha com interação de troca de primeiros vizinhos $J_{PV} > 0$ e segundos vizinhos $J_{SV} < 0$. A frustração magnética pode levar a formação de hélice de spins. Adaptado da Ref.	27
2.15	Ilustração do arranjo de spins e correspondente magnetização de (a) onda de densidade de spin e (b) hélice de spins. Comparação entre o efeito do campo magnético na ponta com magnetização no plano para fora do plano (diferentes campos magnéticos) em (c) para onda de densidade de spin e (d) para hélice de spins.	29
2.16	Trajétória de propagação de onda plana em um triângulo equilátero. As alturas dos triângulo menores, h_1 e h_2 , somados se resumem ao valor h	31
2.17	Trajétória de propagação de onda plana em um triângulo equilátero. As alturas dos triângulo menores, h_1 e h_2 , somados se resumem ao valor h	32
2.18	(a) Imagem de STM de uma ilha de Co sobre Cu(111). (b), (d-f) Mapas da condutância diferencial em voltagens diferentes. Linhas vermelhas em (d) mostram as três direções de alturas geométricas da ilha triangular. As linhas pontilhadas em (c) mostram as mesmas direções A-C em (b).	33
2.19	(a) Relação de dispersão $E(k)$ dos elétrons dos estados superficiais na direção C extraídos da análise da transformada de Fourier dos mapas dI/dV da ilha da Fig. 2.18. (b) Gráfico do vetor de onda como função de um índice inteiro, os valores de k são os mesmos de (a). Os três conjuntos de dados correspondem as três direções do triângulo.	34
2.20	Comparação do comprimento de confinamento efetivo obtido da lei de quantização da Fig. 2.19(b) com os dados de perfil da imagem de STM nas três direções A, B e C da ilha de Co.	35

2.21	Esquema do diagrama de energia para a junção túnel ponta-amostra com separação d . Um potencial positivo é aplicado (a corrente flui de estados ocupados para desocupados), apenas permitido para pequenos intervalo de energia eV . Φ é a função trabalho, $E_{F,a}$ e $E_{F,p}$ são as energias de Fermi da amostra e da ponta.	37
2.22	Esquema da ponta de STM no modelo de Tersoff. A ponta tem uma estrutura arbitraria mas o ápice tem a forma esférica com raio R a distância d do fim da ponta para a amostra e r_0 é a posição do centro de curvatura da ponta. Adaptado da Ref.	38
2.23	Modos de operação do STM	39
2.24	Imagem simplificada do tunelamento polarizado em spin em um modelo da densidade de estados para um spin split hipotético. As flechas indicam densidade de estados de elétrons majoritários e minoritários. M_{ponta} e $M_{amostra}$ denotam as orientações de magnetização da ponta e amostra, respectivamente. Alinhamento paralelo (a) e antiparalelo (b) entre ponta e amostra apresentam alta e baixa corrente de tunelamento. Adaptado da ref.	42
3.1	(a) visão lateral do STM criogênico da Omicron. A cabeça do STM (b) está localizada no fundo do criostato (retângulo laranja). (b) mostra o porta ponta em 1 e porta amostra em 2. (c) vista lateral do porta ponta, onde a ponta é fixada. (d) o cristal de Cu(111) com 6 mm de diâmetro montado no porta amostra.	47
3.2	(a) Imagem de STM de ilhas de Co sobre Cu(111). (b) Perfil de altura aparente no trajeto da linha vermelha em (a). Parâmetros da imagem: $V_a = +0,5$ V, $I = 1$ nA, $T = 10$ K.	51
3.3	(a) Imagem de STM de ilhas de Fe e Co decoradas com Fe sobre Cu(111). (b), (c) Vista aproximada de ilha de Fe puro e Co decorado com Fe das regiões demarcas com retângulos rosa e verde em (a), respectivamente. (d,e) Perfil de altura aparente no trajeto das linhas vermelhas em (b) e (c). Parâmetros das imagens: $V_a = +0,1$ V, $I = 1$ nA, $T = 10$ K.	51

- 3.4 (a) Imagem de STM de um par de ilhas. **A** indica uma ilha de Co decorada por Fe, composta por um núcleo de Co quase triangular e uma borda de Fe ao redor do núcleo de Co. **B** indica uma ilha de Fe pura. O fundo preto é a superfície de Cu(111). As direções cristalográficas estão marcadas no canto esquerdo inferior. (b) espectros da condutância diferencial dI/dV nas posições indicadas de 1-5 em (a). Os parâmetros da medida: $V_a = +0,1$ V, $I = 1$ nA, $T = 10$ K 53
- 3.5 Modelo de esferas duras ilustra o movimento de átomos de Fe da segunda camada do sítio oco (azul) do empilhamento fcc (111) para o sítio ponte (laranja) do empilhamento bcc (110) . Bolas cinzas e vermelhas representam átomos de Cu e de Fe da primeira camada, respectivamente. As direções cristalográficas no plano fcc (111) e a célula unitária estão indicadas. Retirada da ref. 53
- 3.6 Mapas da condutância diferencial de ilhas de Co sobre Cu(111) obtidas com ponta magnética para campos magnéticos externos diferentes. Flechas brancas indicam as ilhas que inverteram sua magnetização com o campo magnético externo. Parâmetros das imagens: $V_a = +0,5$ V, $I = 1$ nA, $T = 8$ K. 55
- 3.7 (a) Espectros da condutância diferencial (dI/dV) medido no centro da ilha de Co sobre Cu(111) mostrada na figura inserida para diferentes campos magnéticos a 8 K. (b) Ciclo de histerese da condutância diferencial obtido na voltagem marcada pela linha pontilhada na parte (a). ($V = -0,58$ V). As flechas pretas indicam a sequência na qual os dados foram medidos. Esquemas em azul e vermelho indicam, respectivamente, as configurações paralela (P) e antiparalela (AP) entre a direção de magnetização da ponta e da amostra em 2,0 T. 58

3.8	(a), (b) Dois mapas da condutância diferencial de ilhas de Co da ilha da figura inserida (Fig. 3.7. Ambas imagens foram obtidas com campo magnético externo de 2,0 T, nas configurações paralela (P) e antiparalela (AP) entre a direção de magnetização da ponta e amostra. Parâmetros da medida: $V = +0,03$ V, $V_{stab} = +0,5$ V, $I = 1,0$ nA, $T = 10$ K. V (c) Mapa da assimetria da condutância diferencial dI/dV calculado com a eq. 3.1 das imagens (a) e (b), por cálculo de imagens: $A = (mapa(a) - mapa(b))/(mapa(a) + mapa(b))$	59
4.1	(a) Imagem de STM de uma ilha de Co decorada por Fe sobre Cu(111). (b) Imagem da área marcada pela linha pontilhada vermelha em (a). A linha pontilhada azul indica o limite entre o núcleo de Co e a borda de Fe. (c-f) Mapas da condutância diferencial com o padrão de interferência para voltagens diferentes. A linha branca em (c) mostra as três direções dos comprimentos geométricos do núcleo de Co.	62
4.2	Relação de dispersão $E(k)$ dos elétrons dos estados superficiais na direção C extraídos da análise de transformada de Fourier dos mapas dI/dV da ilha da Fig. 4.1(a).	63
4.3	Gráfico dos vetores de onda, na direção C, como função de um número inteiro n obtido aplicando o modelo partícula na caixa para os vetores de onda obtidos da Fig. 4.2. A inclinação da reta de ajuste dá o comprimento de confinamento efetivo $d_{ef} = 11,7 \pm 0,4$ nm.	64
4.4	Comparação do comprimento de confinamento efetivo obtido da lei de quantização da Fig. 4.3 com os dados de perfil da imagem de STM da Fig.(inserida) 4.3 na direção C da ilha de Co decorada por Fe.	65

4.5	(a,b) Imagens (aproximadas) de STM e mapa dI/dV ($V = 0,32$ V) da ilha A da Fig. 3.4(a). As linhas pontilhadas brancas marcam a região de Co. (c,d) Espectros dI/dV medidos ao longo das flechas (c) L1 e (d) L2 que cruzam o limite entre Co-Fe. As barras cinzas indicam a voltagem dos picos característicos dos espectros medidos nas regiões de Fe (acima) e Co (abaixo). (e,f) Imagens de STM e do mapa dI/dV ($V = 0,30$ V) de Co sobre Cu(111). A curva branca pontilhada mostra a região de Co. (g,h) Espectros dI/dV medidos ao longo das flechas (g) L1 e (h) L2 cruzam as bordas da ilha. As barras cinzas indicam a voltagem do pico característico do Co $3d_{z^2}$ e estados de borda. As medidas da posição dos espectros em (c) e (d) ((g) e (f)) são marcados por pontos ao longo das flechas L1 e L2, respectivamente, em (a)(e) com as mesmas cores.	66
4.6	(a) Imagem de STM de duas ilhas de Co decoradas por Fe nas quais foram obtidas a dependência do campo magnético na condutância diferencial dI/dV (b) e (c). (b), (c) Ciclos de histerese dI/dV medidos no centro das ilhas de Co decoradas por Fe em (a) nas temperaturas de 10, 20 e 30 K.	70
4.7	(a,b) Gráficos da condutância diferencial dI/dV calculados extraindo a contribuição da ponta de W recoberta por Fe da contribuição ferromagnética da magnetização do Co das medidas dos ciclos de histerese dI/dV das Fig. 4.6(b,c). Os pontos foram ajustados com a equação de Langevin (Eq. 4.1), como mostrados pelas linhas sólidas. As legendas mostram os valores da temperatura da medida e os valores dos momentos magnéticos obtidos no ajuste com a Eq. 4.1.	71
4.8	Gráfico de todos os valores dI/dV como função do campo magnético reduzido $\mu_0 H/T$. A figura inserida mostra uma aproximação para valores próximos de $\mu_0(H - H_0)/T = 0$ T/K. A curva cinza é o ajuste com a Eq. 4.1 para todos os dados.	72

4.9	(a) Imagem de STM de uma ilha de Co decorada por Fe. (b) Ciclo de histerese dI/dV medido, entre -3 T e $+3$ T, no centro da ilha em (a) com potencial de $-0,75$ V. As legendas mostram os sentidos de varredura do campo magnético e os sentidos das magnetizações da ponta (M_p) e amostra (M_{Co}).	74
4.10	(a) Gráfico do ciclo de histerese dI/dV da ponta de W recoberta por Co e Cr obtido entre -1 T e $+1$ T, no centro da ilha da Fig. 4.9(a). Os dados dI/dV foram ajustados com o modelo de Stoner-Wohlfarth (Eq. 4.2), como mostrado pelas linhas pontilhadas, produzindo valor de $\alpha = 55^\circ$. As legendas mostram os sentidos de varredura do campo magnético e os sentidos das magnetizações da ponta (M_p) e amostra (M_a).	75
4.11	(a) Imagem de STM de uma ilha de Fe-b (b-f) Mapas dI/dV ($V = -0,5$ V), da ilha em (a), obtidos a diferentes valores do campo magnético. A linha branca indica o local onde foram obtidos os perfis dI/dV apresentados em (g). A ponta utilizada nestas medidas foi a de W recoberta por Fe (ver Seção 4.2.1).	79
4.12	(a,b) Mapas dI/dV de ilhas de Fe e de ilha de Co decorada por Fe, que mostram a fase listrada nas três direções indicadas pelas flechas: 1, 2 e 3. As regiões de Fe-a e Fe-b estão indicadas pelas letras a e b . (c) Modelo de esferas duras para representar o empilhamento dos átomos de Fe na fase b em relação as direções da rede do Cu(111). Os retângulos e flechas pretos indicam as células unitárias e o vetores de onda da fase listrada no Fe-b.	80
4.13	Mapas dI/dV de uma ilha de Fe-b e uma ilha de Co decorada por Fe obtidas sem campo magnético (a) e com campo magnético de 1 T (b).	81
4.14	(a) Imagem de STM de uma ilha de Fe-b. (b) sequência de mapas dI/dV da ilha de Fe em (a) para diferentes valores do campo magnético externo. (c) Perfis dI/dV obtidos ao longo da linha vermelha nos mapas dI/dV em (b).	82
4.15	(a) Mapa dI/dV de uma ilha de Co decorada por Fe, onde o quadro vermelho demarca a região aproximada usada em (b). (b) sequência de mapas dI/dV para diferentes valores do campo magnético externo.	83

4.16 (a) Mapa dI/dV de uma ilha de Co decorada por Fe, a 0 T e $-0,3$ V, onde a magnetização da ponta M_p e do Co M_{Co} apontam para cima. As flechas, preta, vermelha e azul, indicam as direções das fases listradas do Fe-b nas regiões 1, 2 e 3. (b) vista magnificada do perfil em (c). (c-e) Perfis dI/dV para as direções 1 (c), 2 (d) e 3 (e) em (a) como função do campo magnético externo. . . . 84

4.17 (a) Energia de formação da SH calculada como função do vetor de onda k_{SH} ao longo da direção observada no experimento para distâncias intercamadas $d = 2,10, 2,01$ e $1,96$ Å. Modelo de esferas rígidas da estrutura do modelo para a bicamada de Fe sobre Cu(111) com a última MC de Fe com empilhamento nos sítios ponte, vista de cima e lateral. Cruzes representam os resultados incluindo a SOI. (b) Diferença de energia da formação da SH com (E_{SOI}) e sem (E_{SR}) interação spin orbita, para $d = 2,10, 2,01$ e $1,96$ Å. (c) Parâmetros da interação de troca J_{ij} , para $i = 0$ e $j = 1$ até 10, como indicado na imagem inserida, obtidos aplicando o modelo de Heisenberg unidimensional (ao longo da direção $[\bar{1}10]$). (d) Componente magnética do mapa dI/dV de uma ilha de Fe-b, extraído da subtração do mapa dI/dV em 0 T do em 3 T. No mapa, cores vermelhas (azuis) representam magnetização apontando para cima (baixo). (e) Perfil obtido ao longo da flecha em (d), mostrando a magnetização local no esquema. 86

4.18 (a) Modelo de esferas duras representando bicamada de Fe não suportada com empilhamento no sítio ponte; (b,c) Energia de formação da SH calculada como função do vetor de onda $k_{\bar{1}10}$ para o sistema de bicamada de Fe não suportada com 4 distâncias intercamadas $d = 2,10, 2,01, 1,96$ e $1,91$ Å. As distâncias interatômicas no plano foram escolhidas para o empilhamento nos sítios ponte da bicamada de Fe sobre Cu(111) (b) e para o mesmo sistema com relaxação estrutural (c). 88

- 4.19 (a) Esquemas da direção da magnetização da ponta M_p em coordenadas cartesianas e da relação entre a componente no plano da magnetização da ponta $M_{p,\parallel}$ e o vetor de onda k_1 da fase listrada. As barras pretas indicam a fase listrada. (b) Superior: Componentes fora do plano $M_{SH,z}$ e no plano $M_{SH,x}$ da magnetização da hélice de spins para esquerda (LR) como função da posição. (b) Inferior: Dependência do campo calculadas para o produto $\mathbf{m}_p \cdot \mathbf{m}_a$ como função da posição, com $\alpha = 55^\circ$ 90
- 4.20 Ilustração dos vetores de onda k_1 , k_2 e k_3 e os respectivos ângulos azimutais ϕ_{S1} , ϕ_{S2} e ϕ_{S3} medidos para as fases listradas 1, 2 e 3 na ilha da Fig. 4.16(a), a direção de magnetização da ponta no plano $M_{p,\parallel}$ (b,c) Variação da fase (círculos abertos) e amplitude (círculos fechados) nos máximos dos perfis dI/dV na Fig. 4.16(c-e), como função do campo magnético. As curvas sólidas mostram os valores calculados $\mathbf{m}_p \cdot \mathbf{m}_a$, onde a ponta e a estrutura de spins do Fe-b são modelados de acordo com a Fig. 4.19. 91
- 4.21 (a) Espectros $dI/dV(V)$ medidos no centro do núcleo de Co da ilha de Co decorada por Fe na Fig. 4.24(a) para campos magnéticos diferentes. (b) Ciclo de histerese dI/dV obtido na ilha de Co decorada por Fe da Fig. ($V_a = -0,65$ V). $T = 10$ K. 93
- 4.22 Campos de inversão da magnetização de 54 ilhas individuais de Co (azuis) e 61 ilhas de Co decoradas por Fe (vermelhos) de tamanhos diferentes. Em (a) o gráfico dos campos de inversão foram traçados como função do número total de átomos N_{tot} , i.e. número de átomos de Fe + Co. Em (b) foi considerado apenas átomos no núcleo de Co $N_{núcleo}$. Medidas realizadas a 10 K 94
- 4.23 Dependência da barreira de energia ΔE com o tamanho do núcleo de Co. A reta azul é o ajuste linear dos dados. A reta ciano é o ajuste linear obtido da Fig. 2.11(b) para ilhas de Co puras. A curva verde pontilhada mostra a barreira de energia para a formação de domínio, obtida ao ajustar os dados para $N_{núcleo} > 4000$. O valor onde acontece o cruzamento das curvas de ajuste azul e verde é $N_{núcleo} = 5100$. A imagem inserida mostra os dados até $N_{núcleo} = 12000$ 95

4.24	(a,d) Imagens de STM de ilhas de Co decorada por Fe e de Co pura. (b,c) Mapas da condutância diferencial da ilha em (a) para configuração magnética antiparalela (AP) em (b) e paralela (P) em (c) a $V_a = 0$ V e 1,2 T. (e,f) Mapas da condutância diferencial da ilha em (d) para configuração magnética antiparalela (AP) em (e) e paralela (P) em (f) a $V_a = 0$ V e 1,1 T.	99
4.25	Mapas da assimetria condutância diferencial ($V = 0$ V) de (a) ilha de Co decorada por Fe (Fig. 4.24(a)) e (b) ilha de Co pura (Fig. 4.24(d)). Os limites das regiões de Co nas duas ilhas estão marcados por linhas pontilhadas pretas e a aresta da ilha de Co decorada por Fe está marcada por uma linha sólida preta	100
4.26	(a-c) mapas da $A_{dI/dV}$ da ilha de Co decorada por Fe da Fig.4.27(a) em que (a) $V_a = -0,5$ V, (b) $V_a = -0,25$ V e (c) $V_a = +0,25$ V. A ilha e o núcleo de Co estão cercados por linhas sólida e pontilhada, respectivamente. (c,d) mapas da $A_{dI/dV}$ da ilha de Co pura da Fig.4.27(b) em que (a) $V_a = -0,25$ V e à (b) $V_a = +0,6$ V. A ilha (i.e., Co) esta cercado por uma linha pontilhada.	101
4.27	(a,b) curvas (pretas) da assimetria da condutância diferencial como função do potencial, $A_{dI/dV}(V_a)$, na região do núcleo de Co (linha pontilhada na Fig. 4.25(a)) da ilha de Co decorada por Fe e da ilha de Co pura (para a região com cor vermelha na ilha). A linha azul em (a) é a $A_{dI/dV}(V_a)$ da borda de Fe (média da região entre as linhas pontilhada e sólida na Fig. 4.25(a)). A curva vermelha em (b) é a polarização de spin calculada teoricamente para uma ilha de bicamada de Co . (c,d) perfis da assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ ao longo da linha preta em (c) Fig. 4.25(a) e (d) Fig. 4.25(b) em três voltagens diferentes próximo a energia dos estados de borda, junto com os perfis de altura aparente de imagens de STM nas mesmas linhas a fim de comparar a dependência da posição do $A_{dI/dV}$	103

Lista de Tabelas

4.1	Comparação entre comprimentos de confinamento d_{ef} e comprimentos geométricos do núcleo de Co na Fig.(inserida) 4.3.	65
-----	--	----

Abreviaturas

- AFM - antiferromagnetismo
- bcc - cúbico de corpo centrado (do inglês, *body centered cubic*)
- DFT - teoria dos funcionais da densidade (do inglês, *density functional theory*)
- DOS - densidade de estados (do inglês, *density of states*)
- DM - Dzyaloshinskii-Moriya
- fcc - cúbico de face centrado (do inglês, *face centered cubic*)
- FM - ferromagnetismo
- LDOS - densidade de estados locais (do inglês, *local density of states*)
- MC - monocamada
- SDW - onda de densidade de spins (do inglês, *spin density wave*)
- SH - hélice de spins (do inglês, *spin helix*)
- SOI - interação spin-orbita (do inglês, *spin-orbit interaction*)
- sp-STM - microscópio de tunelamento com polarização em spin (do inglês, *spin polarized scanning tunneling microscopy*)
- STM - microscópio de tunelamento (do inglês, *scanning tunneling microscopy*)
- STS - espectroscopia de tunelamento (do inglês, *scanning tunneling spectroscopy*)
- UHV - ultra alto vácuo (do inglês, *ultra-high vacuum*)

Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xv
Abreviaturas	xvii
1 Introdução	1
2 Fundamentação teórica	5
2.1 Magnetismo	5
2.1.1 Comportamento magnético	5
2.1.2 Paramagnetismo de Langevin	9
2.1.3 Magnetismo de materiais ferromagnéticos	11
2.1.4 Anisotropias magnéticas	17
2.1.5 Nanomagnetismo	20
2.1.6 Estados de spins não colineares	25
2.2 Confinamento quântico	30
2.2.1 Confinamento em nanoestruturas	30
2.2.2 Confinamento em ilhas de Co	32
2.3 Introdução ao Microscópio de Tunelamento (STM)	35
2.3.1 Princípios básicos	36
2.3.2 Modo de operação	38
2.3.3 Espectroscopia (STS)	39
2.3.4 STM/STS com polarização em spin	40

3	Parte experimental e métodos	45
3.1	O microscópio criogênico	45
3.2	Espectroscopia	48
3.3	Preparação das amostras	49
3.4	Preparação das pontas	54
3.5	Obtenção da assimetria dI/dV	57
3.6	Cálculos teóricos com DFT	60
4	Resultados e discussões	61
4.1	Confinamento quântico de elétrons em nanoilhas de Co decoradas por Fe	61
4.2	Comportamento magnético de pontas para sp-STM	68
4.2.1	Pontas de W recobertas por Fe: medidas dependentes da temperatura	69
4.2.2	Ponta de W recoberta por Co e Cr: direção da magnetização	73
4.3	Propriedades magnéticas de nanoestruturas	76
4.3.1	Helimagnetismo em nanoilhas de Fe	77
4.3.2	Inversão da magnetização de ilhas de Co decoradas por Fe	92
4.3.3	Propriedades eletrônicas dependentes do spin de ilhas de Co decoradas por Fe	98
5	Conclusões	107
	Referências bibliográficas	109
	Publicações relacionadas à Tese	121

Capítulo 1

Introdução

O estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas, em escala nanométrica, é foco de pesquisa há algumas décadas e já alcançou resultados importantes em diversas áreas, tais como catálise [1–4], dispositivos de armazenamento magnético de alta densidade [5–12] e memória magnética de acesso aleatório (MRAM, do inglês *Magnetic Random-Access Memory*) [13–16]. Além de aplicações, questões fundamentais da Física do Magnetismo que estão relacionadas a propriedades na escala sub-nanométrica foram abordadas, tais como a anisotropia magnética, a polarização em spin e o campo coercivo [17–21].

Existem diversas técnicas de caracterização magnética [22], e algumas tem sensibilidade para a caracterização de nanoestruturas, mas os dados são integrados em área superficial relativamente grande. Exemplos são a microscopia de elétrons secundários com análise de polarização (SEMPA, do inglês *secondary electron microscopy with polarization analysis*) [23–25], a microscopia de elétrons de baixa energia polarizados em spin (SPLEEM, do inglês *spin polarized low energy electron microscopy*) [26, 27], o efeito Kerr magneto-óptico (MOKE, do inglês *magneto-optical Kerr-effect*) [28, 29] e o dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD, do inglês *X-ray magnetic circular dichroism*) [18, 30]. No entanto, estas técnicas não podem fornecer imagem e identificar cada nanoestrutura individualmente, comprometendo assim a interpretação de resultados, uma vez que, tipicamente, é observado um conjunto de estruturas nanométricas com diferentes tamanhos e formas. A caracterização espacial, dentro de uma única estrutura, pode ser alcançada com o microscópio de tunelamento (STM, do inglês *Scanning Tunnel-*

ling Microscopy) [31–33]), especialmente devido à combinação entre a resolução atômica e a sensibilidade em spin, baseado no tunelamento polarizado em spin entre eletrodos magnéticos [34–38]. Esta combinação resultou no que é chamado de microscópio de tunelamento com polarização em spin (sp-STM, do inglês *spin polarized Scanning Tunneling Microscopy*) [39–41], que é capaz de revelar o estado magnético e as propriedades dependentes do spin de estruturas nanométricas magnéticas individuais.

Por mais que 10 anos, o sp-STM é uma técnica bem estabelecida, que permite a correlação entre a estrutura magnética com a topografia e as propriedades eletrônicas da amostra. Em particular, investigações com sp-STM revelaram estados fundamentais interessantes em nanoestruturas de Fe. Quando o Fe é depositado na superfície (110) do monocristal de W, o Fe exibe ordem ferromagnética (FM) na primeira monocamada, enquanto que o estado fundamental na segunda monocamada é inhomogêneo, formando uma estrutura de hélice de spins [42]. Mudando a superfície que suporta o filme de Fe, para a face (001) do monocristal de W, o estado fundamental muda significativamente, e a primeira monocamada apresenta ordem antiferromagnética (AFM) [20]. Um estado fundamental muito mais complexo foi relatado para a primeira monocamada de Fe sobre a superfície de Ir(111), em que a célula unitária magnética é quadrada, apesar de a rede atômica ser hexagonal [43, 44].

O sucesso do sp-STM se estende à pesquisa de novos modelos fundamentais para nanomagnetismo, como em trabalhos recentes, realizados por pesquisadores do Instituto Max Planck de Física da Microestrutura na cidade de Halle, Alemanha, em que foi identificado o papel do confinamento de elétrons polarizados em spin para a modulação espacial da polarização em spin na superfície de ilhas nanométricas de Co [45]. Isto revela o efeito nas propriedades de transporte dependentes de spin, tal qual a magnetoresistência túnel que apresenta variação espacial [46]. Estes resultados indicaram que há inhomogeneidade espacial, caracterizada por uma inversão da polarização em spin nas proximidades da borda da ilha de Co em comparação com o centro. Esta inhomogeneidade espacial também afeta a inversão da magnetização, de modo que os átomos de Co do centro da ilha apresentam anisotropia magnética enquanto que os da borda são magneticamente moles [47].

Este comportamento peculiar, da distribuição espacial da polarização em spin e da anisotropia magnética, pode ser alterado decorando o contorno de ilhas de Co com outros átomos. Nesta Tese, ilhas de bicamada de átomos de Co foram decoradas por Fe, e o objetivo geral desta

Tese foi estudar, por sp-STM, as propriedades magnéticas e eletrônicas dependentes de spin de ilhas de Co decoradas por Fe e de ilhas de Fe. Tais experimentos foram realizados no Instituto Max Planck de Física da Microestrutura em Halle, Alemanha com a co-orientação do Prof. Jürgen Kirschner.

Os objetivos específicos desta Tese foram:

- preparar ilhas nanométricas com bicamada de Co sobre Cu(111) por evaporação e decorar a borda de ilhas das Co com átomos de Fe por evaporação subsequente;
- estudar o efeito da decoração de Fe nas propriedades de confinamento quântico na ilha de Co;
- caracterizar pontas de W recobertas por material magnético para utilização no sp-STM;
- utilizar o sp-STM, em baixa temperatura, em ultra alto vácuo (UHV) e em presença de campos magnéticos intensos de até 7 T, para estudar o processo de inversão da magnetização e a distribuição espacial da polarização em spin de ilhas de Co decoradas por Fe;
- estudar, com sp-STM, ilhas de bicamada de Fe puras sobre Cu(111) para investigar as propriedades magnéticas e a estrutura magnética;
- estudar a distribuição espacial da estrutura eletrônica nas ilhas de Co decoradas por Fe, de modo a entender os resultados relacionados com as propriedades magnéticas e da polarização em spin;

Esta Tese está organizada da seguinte forma. O Capítulo 1 é a introdução e apresenta, as motivações, os objetivos e a estrutura da Tese. O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica para facilitar a compreensão dos resultados obtidos; o capítulo aborda o magnetismo, o confinamento quântico e contém uma introdução ao microscópio de tunelamento. O Capítulo 3 descreve o STM de baixa temperatura que é operado dentro de campo magnético externo, bem como uma descrição da preparação de amostras e pontas magnéticas usadas neste trabalho. É apresentado também o método de obtenção da assimetria da condutância diferencial a partir de estados de configuração paralelos e antiparalelos entre ponta e amostra. No Capítulo 4 são apresentados os resultados, que estão divididos em três seções. A Seção 4.1 apresenta os

resultados para o confinamento quântico de elétrons em nanoilhas de Co decoradas por Fe. Os resultados são comparados com o confinamento elétrons dentro de ilhas de Co puras. Na Seção 4.2 são apresentados os resultados de medidas dependentes da temperatura com pontas de W recobertas por Fe com o objetivo de entender o comportamento do momento magnético e também os resultados de medidas da direção da magnetização da ponta de W recobertas por Co e Cr. A Seção 4.3 foca nos resultados de propriedades magnéticas de estruturas de Fe e Co. São relatados resultados da observação de uma estrutura helicoidal de spins em nanoilhas de Fe, bem como são apresentados os resultados da dependência do campo de inversão com o tamanho das ilhas e da polarização em spin de ilhas de Co decoradas ou não com Fe. Ao final, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Magnetismo

Magnetismo em dimensões reduzidas é um tópico fascinante, com diversos fenômenos que não são completamente compreendidos. Para o entendimento das propriedades magnéticas é indispensável estudar as propriedades básicas de sistemas nanométricos, nos quais mudanças na estrutura ou no tamanho tem efeito drástico nas propriedades magnéticas. Embora considerável avanço experimental e teórico tenha ocorrido nos últimos anos, o foco ainda está na área de pesquisa básica. Mas é a física aplicada e a tecnologia que propulsionam a busca pelo conhecimento. A demanda de sempre mais alta capacidade de armazenamento de dados e velocidade de processamento intensifica a busca por métodos capazes de controlar materiais que exibam propriedades desejadas. Nesta seção são revisados os principais tópicos da física do magnetismo que estão relacionados a esta tese, desde a compreensão do comportamento magnético em sistemas volumétricos, passando por nanomagnetismo, até as fronteiras do magnetismo de sistemas com spins não-colineares.

2.1.1 Comportamento magnético

A compreensão dos fenômenos magnéticos já passou por várias etapas na História. O início envolveu a observação da propriedade específica de atrair certos metais, que deu origem à bússola, o que teve

grande importância histórica. As primeiras tentativas, ainda no primeiro milênio a.C., foram realizadas por Tales de Mileto, que atribuiu à magnetita a existência de “alma”, e que o mesmo poderia transferir “vida” ao ferro, que se tornava assim capaz de atrair também.

A segunda etapa ocorreu na idade média, apesar de pouco progresso ter então ocorrido na área do magnetismo, a bússola teve sua maior importância no uso na navegação. O cientista inglês William Gilbert resumiu seu trabalho em livro publicado em 1600, que revelou-se um marco na área: o *De Magnete*. Gilbert fora capaz de explicar o comportamento da bússola, propondo que a terra comportava-se como um ímã de dimensões gigantescas. Ele chegou a construir uma “*terrella*” (terra pequena, em latim), uma esfera magnetizada com a qual mostrou experimentalmente que haviam correspondências com fenômenos observados no uso da bússola.

O grande avanço no conhecimento a respeito do magnetismo aconteceu em 1820, quando Hans Christian Oersted observou que uma corrente elétrica em um fio afetava/movia a agulha de uma bússola, mostrando então que os fenômenos elétricos e magnéticos guardam íntima relação. A partir daí houve grande avanço da compreensão do magnetismo, em direção ao eletromagnetismo dado pelo trabalho do inglês Michael Faraday, a descoberta da indução magnética, que é, basicamente, o inverso do efeito observado por Oersted. Na indução magnética uma corrente elétrica é produzida devido à variação temporal do fluxo do campo magnético. A própria ideia do termo “campo” é creditada a Faraday, conceito que foi estendido ao estudo de eletricidade e que foi fundamental para a síntese do conhecimento da época, realizada por James Clerk Maxwell em 1873, que culminou nas “Equações de Maxwell”, unificando a eletricidade e o magnetismo, surgindo o eletromagnetismo.

Atualmente a evolução do conhecimento do magnetismo está ligada ao desenvolvimento de novos materiais com dimensões cada vez menores, como em filmes finos e nanoestruturas. Materiais magnéticos estão presentes no nosso dia-a-dia, em forma de tecnologia, como em transformadores, sensores, motores e memórias de armazenamento de dados em computadores. Embora dada sua importância, no conhecimento popular, quando se fala em magnetismo, remete-se ao comportamento ferromagnético de alguns materiais, os ímãs ou magnetos. Os materiais ferromagnéticos são apenas aqueles que apresentam magnetização finita, mesmo sem a presença de campo magnético. No entanto, a resposta magnética da matéria à presença de um campo magnético está diretamente relacionada às propriedades particulares de cada material

a se considerar. Dessa forma, convencionou-se dividir os materiais em classes magnéticas de modo a sistematizar a compreensão dos comportamentos magnéticos observados. Existem diversas classes magnéticas, por exemplo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, helimagnetismo entre outras.

A explicação clássica para o magnetismo em materiais é baseada na existência de momentos magnéticos (μ) devido a correntes microscópicas. Estas correntes são originadas dos movimentos orbitais e de spin dos elétrons. Em um sólido, os momentos atômicos podem se acoplar, gerando uma magnetização local, ou pode não haver acoplamento. É analisando a maneira como os momentos atômicos se acoplam que se classifica os materiais magnéticos. O primeiro caso é a ausência de acoplamento em que os materiais são chamados de paramagnetos, onde os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente. No entanto, na presença de campo magnético externo, os momentos magnéticos podem se orientar na direção do campo. Quando há acoplamento a classificação é de acordo com o tipo de acoplamento, ferromagnetos (paralelamente), antiferromagnetos (antiparalelamente) e ferrimagnetos (antiparalelamente, mas muda com o tipo de vizinho).

Diamagnetismo

O diamagnetismo está associado com a tendência de cargas elétricas de blindar o interior de um corpo de um campo magnético externo. Este fenômeno está relacionado com a lei de Lenz, em que o fluxo magnético através de um circuito é alterado, e a corrente é produzida na direção para opor-se a mudança no fluxo. O diamagnetismo ocorre em todos os materiais, na maioria com contribuição insignificante, apenas nos materiais ditos diamagnéticos este efeito se sobressai e é observado como valores negativos da magnetização e susceptibilidade diante de um campo magnético positivo. O caso de um diamagneto ideal ocorre em supercondutores, em que todo campo magnético é “excluído” do material e a susceptibilidade é igual a -1 .

Paramagnetismo

O paramagnetismo ocorre em materiais cujas estruturas eletrônicas implicam momentos magnéticos permanentes aos seus constituintes, no entanto sem interação suficiente para alinhar os momentos magnéticos adjacentes. No paramagnetismo a magnetização é nula sem campo magnético externo, pois os momentos magnéticos apontam aleatoriamente. Quando um campo magnético é aplicado os momentos alinham-se paralelamente ao campo, com o grau de alinhamento dependendo da magnitude do campo magnético externo. Enquanto o campo magnético alinha os momentos magnéticos, um aumento na temperatura desalinha

(ou “aleatoriza”). Levando isto em consideração é esperado que a magnetização de um material paramagnético dependa da razão B/T , onde B é o campo magnético externo e T é a temperatura. Na Seção 2.1.2 está apresentado um tratamento matemático para o comportamento paramagnético, como dado por Langevin.

Ferromagnetismo

O ferromagnetismo está associado à magnetização espontânea dos materiais mesmo na ausência de campo magnético externo. Os momentos magnéticos se alinham ao longo de uma única direção. O comportamento ferromagnético só se apresenta em um material quando os momentos magnéticos podem interagir entre si. Mas a explicação clássica, dada por Weiss, em 1907, relacionou a magnetização espontânea com a existência de um campo molecular interno ao material [48]. Este campo seria suficiente para levar a magnetização à saturação. Embora, esta teoria seja fenomenológica, baseia-se na consideração (errada) de que elétrons não interagem. Heisenberg, em 1928 [49], descreveu o modelo para o ferromagnetismo em que o alinhamento paralelo entre momentos magnéticos ocorre devido a uma interação de troca entre vizinhos. A interação, ou acoplamento, de troca é um fenômeno puramente quântico e não tem explicação clássica.

Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo ocorre de forma semelhante ao ferromagnetismo. Os momentos magnéticos dentro do material estão alinhados pela interação de troca, mas no caso do antiferromagnetismo a interação de troca leva a orientação antiparalela entre momentos vizinhos. Como resultado, materiais antiferromagnéticos apresentam momentos magnéticos efetivos extremamente pequenos e quando todos os momentos magnéticos se compensam o valor líquido é nulo.

Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos exibem comportamento magnético intermediário entre os observados em materiais ferromagnéticos e em materiais antiferromagnéticos. Nos ferrimagnetos a interação responsável pelo alinhamento de momentos magnéticos é a de troca, e a configuração adotada é antiparalela, similar aos materiais antiferromagnéticos. Contudo, o ferrimagnetismo ocorre em materiais com dois ou mais tipos de íons, os quais tem momentos magnéticos diferentes, de forma que a magnetização resultante não é nula.

Helimagnetismo

Helimagnetismo é uma forma de ordenamento não-colinear de momentos magnéticos que resulta da competição entre interação de troca ferromagnética e antiferromagnética. Os spins de momentos magnéti-

cos vizinhos se arranjam em forma de espiral ou helicoidal, formando ângulo entre 0° e 180° . Num modelo simples o eixo dos momentos está no plano cristalográfico. O eixo da hélice é normal ao plano. Movendo de plano em plano ao longo do eixo, as direções dos momentos vão girando num ângulo fixo, formando uma hélice, conforme é mostrado na Fig. 2.1. Para que ocorra a ordem helimagnética é necessário que haja quebra de simetria de inversão espacial, uma vez que, pode haver apenas um sentido de rotação, para esquerda ou para direita.

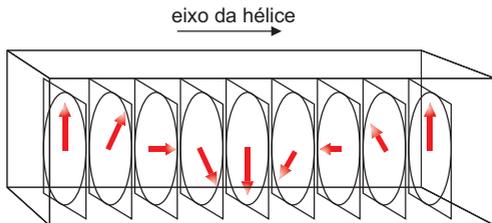


Figura 2.1: Ordem helimagnética.

2.1.2 Paramagnetismo de Langevin

O tratamento semiclássico do paramagnetismo, foi dado por Langevin em 1905, no qual foi considerado que cada átomo tem momento magnético (μ) bem definido, e que pode se orientar aleatoriamente dentro de um sólido. Quando um campo magnético é aplicado ao paramagneto, os momentos tentam se alinhar com o campo magnético. A agitação térmica devido à temperatura concede energia para impedir alinhamento perfeito. Langevin mostrou que a resposta magnética de um paramagneto segue a seguinte equação:

$$M = n\mu \left[\coth \frac{\mu_0 H}{k_B T} + \frac{k_B T}{\mu_0 H} \right], \quad (2.1)$$

onde n é a densidade de momentos magnéticos μ no material, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e H é o campo magnético externo. Na Eq. 2.1, a função de Langevin, $L(\mu_0 H/k_B T)$, pode ser reconhecida, que é definida por:

$$L(x) = \left[\coth x - \frac{1}{x} \right]. \quad (2.2)$$

Para a temperatura T muito alta, $\beta \rightarrow 0$ e a função de Langevin pode ser expandida em séries de Taylor:

$$L(x) \Big|_{x \ll 1} \approx \frac{x}{3}. \quad (2.3)$$

Nesse caso obtém-se a relação:

$$\frac{M(H)}{M_S} = \frac{\mu H}{3k_B T}, \quad (2.4)$$

onde foi usada a magnetização de saturação ($M_S = n\mu$). A Fig. 2.2 mostra a magnetização de um paramagneto descrito pela função de Langevin, Eq. 2.2. Para valores pequenos de x , temos a Eq. 2.3, linha pontilhada tangente a curva próxima da origem. Conforme a magnitude do campo magnético aumenta ou a temperatura decai, o valor absoluto da magnetização aumenta.

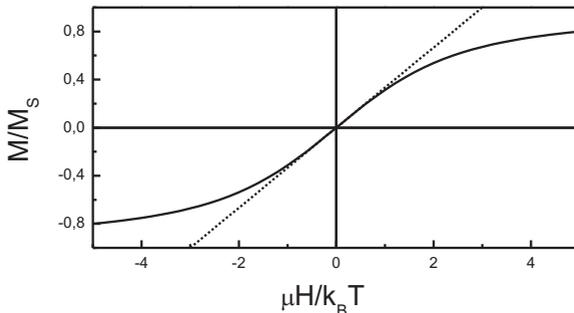


Figura 2.2: Magnetização de um paramagneto descrito pela função de Langevin.

Usando a susceptibilidade $\chi = M/H = \mu_0 \frac{\mu^2}{3k_B T}$, verifica-se uma variação inversamente proporcional à temperatura para a susceptibilidade de um material paramagnético. Este resultado é conhecido como Lei de Curie.

Pierre Weiss estendeu o modelo de Langevin para tratar do ferromagnetismo em uma aproximação conhecida como campo molecular. O principal resultado é a determinação de uma temperatura crítica T_C , denominada temperatura de Curie. No modelo de Weiss, para $T = T_C$ a susceptibilidade diverge, acima dessa de T_C a magnetização é zero e para $T_C < 0$ existe magnetização espontânea, como será visto na próxima seção.

2.1.3 Magnetismo de materiais ferromagnéticos

O magnetismo de materiais ferromagnéticos é caracterizado por um comportamento magnético intenso, tal como a atração de um material por um imã permanente. A teoria de Weiss [48], do campo molecular, não fala sobre a origem física do campo. No entanto, a hipótese de que o campo molecular é proporcional à magnetização existente implica que existe algum fenômeno cooperativo. Dessa forma, quanto maior o grau de alinhamento de spins mais alta deve ser a força responsável por alinhar os spins.

Em busca pela origem física do campo molecular, reconsideramos o que foi discutido para o paramagnetismo, no qual conjunto de spins não-interagentes é sujeito a agitação térmica e pode ser magnetizado com aplicação de campo magnético mais alto. Weiss considerou que um campo molecular poderia ser produzido no sítio de um spin pela interação com os spins vizinhos. Assumindo-se então que a intensidade do campo molecular é proporcional à magnetização, $H_m = wI$, onde H_m é o campo molecular, I é a intensidade da magnetização e w é uma constante de proporcionalidade, que é chamada de coeficiente de campo molecular. A forma da equação para o H_m é conhecida e é a mesma do campo de Lorentz agindo num buraco esférico num corpo magnetizado, formando polos norte e sul nas laterais do buraco. Mas, ao calcular o campo, pode ser visto que o coeficiente w tem valor muito maior que o coeficiente de Lorentz, $1/(3\mu)$, logo o campo molecular não pode ser atribuído a interações magnetoestáticas.

Interação de troca

A origem física do elevado campo molecular não foi compreendida até 1928, quando Heisenberg [49] mostrou que a causa resultava de forças de troca descritas pela mecânica quântica. Dessa forma, é difícil explicar a interação de troca em termos clássicos. No entanto, se considerarmos o princípio de exclusão de Pauli, a interação de troca pode ser entendida da seguinte forma: suponha que dois átomos com elétrons desemparelhados se aproximem um do outro. Se os spins dos elétrons estão antiparalelos, os elétrons podem “dividir” a mesma órbita, aumentando a energia de Coulomb. Se, por outro lado, os spins dos elétrons estão paralelos, eles não podem “dividir” uma órbita comum, devido ao princípio de exclusão de Pauli. Então eles formam órbitas separadas, reduzindo a interação de Coulomb. A ordem de magnitude da energia de Coulomb envolvida é 10^3 vezes maior que a energia magnetoestática, o que significa que a força de troca é fundamentalmente de origem eletrostática.

O termo “troca” aparece da seguinte forma. Quando dois átomos estão próximos, um “elétron 1” move-se ao redor do “próton 1” e um “elétron 2” está se movendo ao redor do “próton 2”. Mas elétrons são indistinguíveis e nós consideramos a possibilidade de os elétrons inverterem, ou “trocarem”, de posição, então o “elétron 1” passa a mover-se ao redor do “próton 2” e o “elétron 2” ao redor do “próton 1”. Esta consideração introduz um termo adicional na expressão para a energia total dos dois átomos, que é a energia de troca. Esta interação aparece para altas frequências, algo como 10^{18} “trocas” por segundo na molécula de hidrogênio.

A energia de troca é parte importante da energia total de muitas moléculas e da ligação covalente em sólidos. Heisenberg mostrou que tem papel decisivo no ferromagnetismo. Se dois átomos i e j tem momento angular $\mathbf{S}_i h/2\pi$ e $\mathbf{S}_j h/2\pi$, respectivamente, então a energia de troca entre eles é dada por:

$$E_{tr} = -2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.5)$$

onde J_{ij} é o parametro de Heisenberg, chamada de constante de troca, que ocorre no cálculo do efeito de troca. Se $J_{ij} > 0$, logo E_{tr} é mínimo quando os spins estão paralelos ($\mathbf{S}_i \parallel \mathbf{S}_j$), então o alinhamento ferromagnético é estável, enquanto se $J_{ij} < 0$, o alinhamento antiferromagnético de \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j é estável e o resultado é antiferromagnetismo. Uma vez que, a interação de troca é de curto alcance, o valor de J_{ij} é maior para os spins de primeiros vizinhos.

A teoria apresentada por Heisenberg para descrever o ferromagnetismo, mudou o termo “campo molecular” que alinha os momentos magnéticos para a linguagem moderna que diz que “forças de troca” que deixam os spins paralelos. No entanto, é irrealístico concluir que a mudança na terminologia resolve todos os mistérios do ferromagnetismo. A própria Eq. 2.5 é apenas uma simplificação e serve apenas para dois átomos. Para um cristal, cada termo deve ser somado para todos os pares de átomos. Também é sabido que as forças de troca diminuem rapidamente com a distância então, a princípio, a simplificação de primeiros vizinhos parece valida, mas esta é outra simplificação que nem sempre leva à resposta certa. No atual estado da arte dos cálculos de primeiros princípios não é possível prever que o Fe é ferromagnético, i.e., meramente do conhecimento que o Fe é o elemento 26 da tabela periódica.

Não obstante, saber que as forças de troca são responsáveis pelo ferro- e antiferromagnetismo nos levou a conclusões de grande valor. Por exemplo, é possível entender o aparecimento de ferromagnetismo

em alguns metais e em outros não. A curva da Fig. 2.3, conhecida como curva de Bethe-Slater [50], mostra a variação da energia de troca com a razão r_a/r_{3d} , onde r_a é o raio do átomo e r_{3d} é o raio da orbita dos elétrons $3d$. O diâmetro atômico é $2r_a$, que também é a distância entre os centros dos átomos vizinhos. Comparando-se diferentes átomos de transição, podemos notar que r_a muda, mas o raio de elétrons $3d$, r_{3d} é constante. Quando a razão r_a/r_{3d} é maior (Ga e Ni), a energia de troca é pequena e positiva, conforme a razão diminuí e os elétrons $3d$ se aproximam um do outro, interação de troca positiva favorece spins paralelos, torna-se forte atinge o máximo (Co e α Fe) e diminuí para zero (γ Fe). Se a distância interatômica diminuir mais os elétrons $3d$ ficam tão próximos que os spins tornam-se antiparalelos e a interação de troca é negativa (Mn e Cr). Esta condição é a de antiferromagnetismo.

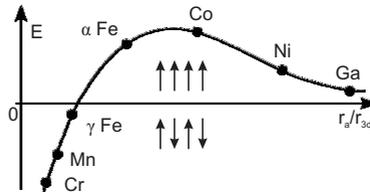


Figura 2.3: Curva de Bethe-Slater, energia de troca como função da razão r_a/r_{3d} .

Domínios magnéticos

Enquanto a interação de troca alinha os spins paralelamente, o campo magnetostático produzido é muito alto e, portanto, a energia magnetoestática é muito grande e, a longas distâncias, passa a competir com a interação de troca. Por esta razão, materiais ferromagnéticos apresentam estrutura de domínios, na qual a magnetização espontânea assume direções diferentes em regiões diferentes (diminuindo a energia magnetoestática). Weiss foi o primeiro a sugerir, em seu famoso trabalho sobre magnetização espontânea em 1907 [48], que materiais ferromagnéticos não estão necessariamente magnetizados até a saturação, e possuem domínios magnéticos com magnetização diferente.

Os domínios são separados por paredes de domínio, que são interfaces entre regiões em que a magnetização espontânea tem direções diferentes. Na parede de domínio a magnetização deve mudar a direção, de um eixo fácil para outro. Ingenuamente nós podemos pensar que a mudança seja abrupta, ocorrendo de um átomo para o próximo, formando ângulo de 180° . Podemos imaginar uma linha de átomos no plano yz , com eixo fácil ao longo de y , e com energia de troca fa-

vorecendo spins paralelos, material ferromagnético. Se uma possível parede liga átomos vizinhos, a posição é antiferromagnética e obviamente acrescentará uma energia alta ao sistema. A energia de troca pode ser reduzida se a mudança de 180° ocorrer de forma gradual num número N de átomos, com essa distribuição o ângulo final entre spins adjacentes é igual a π/N , que é menor que 180° .

No entanto, os spins dentro da parede apontam, fora do eixo de magnetização (energia da anisotropia magnética, Seção 2.1.4) logo, enquanto a energia de troca é menor para uma parede larga, a energia anisotrópica é menor para uma parede fina. Como resultado, há uma competição e a parede tem tamanho finito e estrutura bem definida. O primeiro modelo teórico para descrever a estrutura da parede de domínio foi feita por Felix Bloch em 1932 [51], e paredes de domínio são chamadas paredes de *Bloch*.

Quando a espessura da amostra se torna comparável com a espessura da parede de domínio, a energia associada com os polos livres que aparecem na superfície (magnetização apontando para fora do plano), devido a paredes do tipo Bloch se tornam significantes. Isto leva a uma mudança na estrutura da parede de domínio, com a magnetização rodando no plano da amostra ao invés de no plano da parede, reduzindo a energia. Este tipo de parede de domínio é chamada de *Néel*, e o termo *Bloch* está reservado para as paredes que o plano de rotação é paralelo à parede. A Fig 2.4 mostra a comparação entre os dois tipos de paredes de domínio.

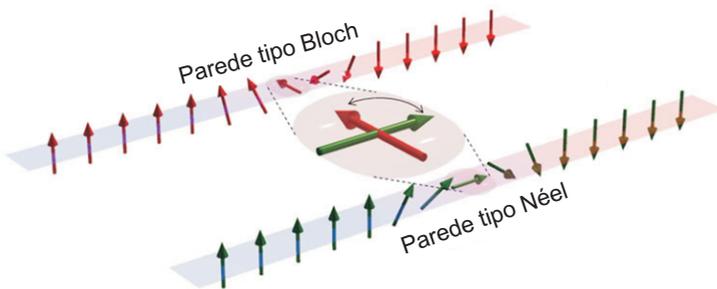


Figura 2.4: Tipos de paredes de domínio.

Para calcular a energia de formação da parede de domínio foi considerada uma parede grossa e aproximação de modelo contínuo ao invés de átomos individuais. A energia da parede é dada pela soma da energia de troca e anisotrópica integradas na espessura da parede. Consi-

derando o cálculo variacional é possível chegar na expressão:

$$E_{pd} = 4\sigma\sqrt{K\cdot A}, \quad (2.6)$$

onde σ é a área da parede, K é a anisotropia magnética e A é a constante de troca.

Histerese e processos de reversão da magnetização

Uma forma de se estudar materiais ferromagnéticos é através de curvas de histerese magnética. Basicamente histerese se refere à tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência do estímulo que as gerou. Materiais ferromagnéticos apresentam essa tendência na forma de atraso da magnetização em relação ao campo magnético, o ciclo traçado pela curva de magnetização é chamado de ciclo de histerese. Na Fig. 2.5 é apresentado um ciclo de histerese de um material ferromagnético. A curva é descrita da seguinte forma: se o material é magnetizado com campo magnético de tal forma que a magnetização não mude mais o valor, esta é a magnetização de saturação em a , diminuindo a magnitude do campo magnético a magnetização diminui. Quando o campo magnético chega em $0 T$, a magnetização é chamada de remanente, em b . Invertendo o campo magnético no sentido negativo a magnetização continua diminuindo e no momento que cruza o eixo x , no ponto c , é conhecido como campo coercivo. Da mesma forma que anteriormente, aumentando a magnitude do campo magnético no sentido negativo a magnetização atinge a saturação no ponto d . Retirando o campo novamente se atinge a remanência em e e continuando a aumentar o campo no sentido positivo obtivemos o campo coercivo positivo em f e posteriormente voltaremos para a magnetização de saturação em a .

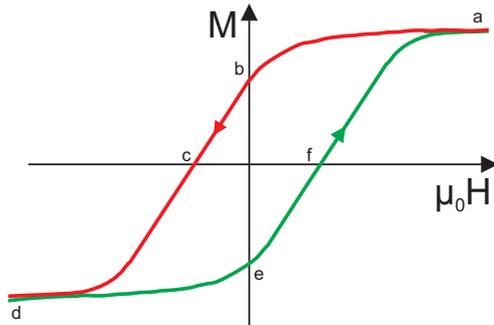


Figura 2.5: Ciclo de histerese magnética para um material ferromagnético.

No processo de magnetização e desmagnetização de materiais ferro-

magnéticos, vários processos ocorrem ou podem ocorrer. Primeiro é o movimento das paredes de domínio, uma vez que os domínios que estão alinhados com o campo são favorecidos e crescem ao custo que outros domínios que desaparecem. Para campos altos, a rotação do domínio pode ocorrer, no qual a barreira de energia anisotrópica é vencida e a magnetização “roda” da direção original para a direção do eixo fácil próximo ao campo magnético externo. O processo que ocorre para os campos magnéticos mais altos é a rotação coerente, especialmente para o caso de domínios únicos, em que os spins rotacionam coerentemente da direção original para a direção do campo aplicado, independente do eixo fácil. No caso de nanoestruturas, o último é o mais importante dos processos de inversão da magnetização e pode ser descrito pelo modelo de Stoner-Wohlfarth [52, 53].

É possível calcular a curva de magnetização de uma partícula de domínio único, via o modelo de Stoner-Wohlfarth. Uma vez que a partícula constitui um domínio único, não há paredes de domínio e é necessário considerar apenas a rotação coerente, na qual a barreira de energia para inversão da magnetização é dada pela equação linear: $\Delta E = KV$, onde K é a anisotropia magnética e V o volume.

No modelo de Stoner-Wohlfarth é considerada uma partícula elipsoidal de domínio único sob um campo magnético H com ângulo θ em relação ao eixo fácil de anisotropia uniaxial (ver Seção 2.1.4). Se a magnetização da partícula está em um ângulo ϕ em relação à direção do campo magnético, como é mostrado na Fig. 4.2(a), a energia do sistema é:

$$E = K \sin^2(\theta - \phi) - \mu_0 H M_S \cos \phi, \quad (2.7)$$

onde μ_0 é o momento de dipolo e M_S é a magnetização de saturação. A energia pode ser minimizada para encontrar a direção da magnetização para qualquer valor do campo magnético. Na Fig 4.2(b) são apresentadas curvas de histerese da magnetização, onde o campo aplicado é escrito na unidade sem dimensão h dado por:

$$h = \frac{\mu_0 M_S H}{2K}, \quad (2.8)$$

para diferentes valores de θ , fica clara a dependência com a direção do campo magnético. Sendo que para $\theta = 0$ é observado histerese quadrada, que corresponde a remanência máxima, para ângulos maiores ($\theta = \pi/8, \pi/4$ e $3\pi/8$) a remanência e o campo coercivo diminuem até que, no valor de $\theta = \pi/2$, não ocorre histerese e a magnetização apenas gira até a direção do campo.

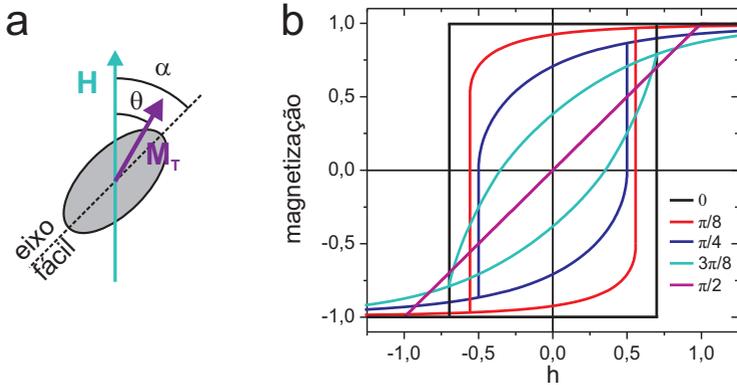


Figura 2.6: (a) Modelo de Stoner-Wohlfarth (b) Ciclos de histerese de uma partícula de domínio único com anisotropia uniaxial, cada cor representa um valor diferente de θ de acordo com a Eq. 2.7.

Quando o tamanho ou a forma da partícula desfavorecem a rotação coerente, o sistema pode adotar uma alternativa de escape para inverter a magnetização. Wernsdorfer et. al. [54] estudaram o processo de reversão da magnetização de nanofios de Ni com diâmetro de 60 nm, o fio tem domínio único e a magnetização tem dois estados estáveis, paralelo e antiparalelo ao eixo do cilindro. O custo energético para inverter a magnetização via rotação coerente é igual a KV , onde K é a anisotropia magnética e V é o volume. No entanto, os valores encontrados das barreiras de energia (a partir do campo coercivo) são 200 vezes menor que o valor correspondente a KV [54]. Tendo isso em vista, os autores atribuíram a reversão da magnetização de nanofios de Ni a nucleação de paredes de domínios magnéticos que se propagam invertendo a magnetização. A Fig. 2.7 ilustra a reversão por nucleação de paredes de domínio. Em *i*, a magnetização do nanofio aponta para cima, quando a energia (Zeemann) cedida pelo campo magnético (que aponta para baixo) é suficiente para criar uma parede de domínio em *ii*, começa a inversão, nas etapas (*iii*, *iv*, *v* e *vi*) a parede se movimenta até inverter totalmente a magnetização em *vii*.

2.1.4 Anisotropias magnéticas

Anisotropia é a tendencia direcional de uma propriedade física de um material. Quando se trata de ferromagnetismo é imprescindível que haja propriedades anisotrópicas, como é o caso da anisotropia magné-

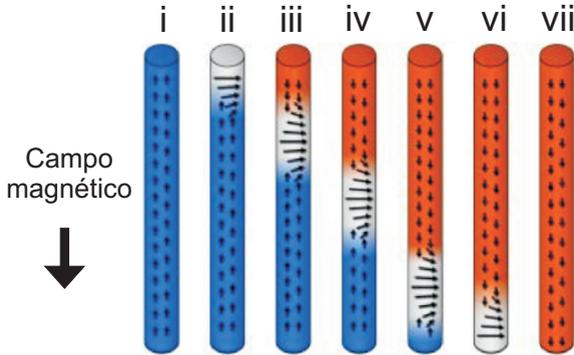


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do processo de reversão da magnetização por nucleação de domínios.

tica, que determina a direção da magnetização do magneto. A intenção de discutir a anisotropia magnética é devido ao fato de que é esta quantidade que determina o eixo fácil e tem papel relevante no processo de inversão da magnetização por campos magnéticos externos.

As diversas contribuições da anisotropia magnética podem ser classificadas de acordo com a respectiva origem física. Existem três tipos principais de anisotropias magnéticas: anisotropia magnetocristalina e anisotropia magnetoelástica que tem origem na interação spin-orbita (SOI, do inglês *spin-orbit interaction*) e a anisotropia de forma, na qual a responsável é a interação dipolar. Os três tipos de anisotropia foram discutidas em livros texto [55, 56] para o caso de magnetismo volumétrico, mas também em revisões [57–59] no caso de filmes finos e nanoestruturas. A seguir será discutido brevemente a origem de cada anisotropia magnética.

Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina ocorre devido à estrutura atômica do cristal, que introduz direções preferencias para a magnetização. A principal fonte da anisotropia magnetocristalina é a interação spin-orbita. Basicamente, o movimento orbital dos elétrons acopla com a estrutura cristalina dando origem a contribuição para a anisotropia magnetocristalina. Podemos visualizar dessa forma: quando um campo magnético externo tenta reorientar o spin do elétron, a orbita do elétron também tenta ser reorientada, mas a orbita é fortemente acoplada com a rede cristalina e, portanto, resiste a tentativa de rodar. A energia para “rodar” o spin é a energia anisotrópica e consiste apenas na energia para superar o acoplamento spin-orbita. Embora não haja

dúvida que a anisotropia magnetocristalina é devido ao acoplamento spin-orbita, os detalhes não são claros, e geralmente não é possível calcular as constantes de um material a partir de cálculos de primeiros princípios.

O caso mais simples é a anisotropia uniaxial, i.e., apenas um eixo é preferencial para magnetização. Por exemplo, o Co volumétrico hexagonal exibe anisotropia uniaxial com direção estável de magnetização espontânea, ou eixo fácil, paralelo ao eixo c do cristal (direção de empilhamento). Caso a magnetização rotacione do eixo c , a energia anisotrópica aumenta com o ângulo θ , dado pela inclinação do vetor magnetização e o eixo c , até atingir um máximo em $\theta = 90^\circ$, e então volta a diminuir ao valor inicial em $\theta = 180^\circ$. Em outras palavras, a energia anisotrópica é mínima quando a magnetização aponta no sentido positivo e negativo da direção do eixo c . Neste caso, a energia anisotrópica pode ser expressa por:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \quad (2.9)$$

onde K_1 e K_2 são constantes anisotrópicas. A intensidade da anisotropia magnética de um cristal é medida pela magnitude das constantes, K_1 e K_2 , para Co volumétrico hexagonal $K_1 = 0,045$ meV/átomo e $K_2 = 0,014$ meV/átomo [55, 60]. Em contraste aos valores reduzidos observados em amostras volumétricas, em filmes finos a anisotropia efetiva geralmente é ordens de magnitude maior que os valores para o respectivo sólido volumétrico. Esse desvio é dado, na maioria dos casos, pela anisotropia magnetocristalina de superfície que é conhecida como anisotropia do tipo Néel [61].

Anisotropia magnetoelástica

A anisotropia magnetoelástica ocorre quando uma tensão aplicada ao sólido é capaz de alterar o comportamento magnético, criando anisotropia magnética. O efeito inverso também ocorre e é conhecido como magnetostricção. Basicamente, a anisotropia magnetoelástica ocorre devido a relação entre magnetostricção e interação spin-orbita. Na Fig 2.8 é apresentado o mecanismo ilustrativo da magnetostricção em termos clássicos, se considerarmos que os átomos de um sólido tem distribuição de elétrons elipsoidal ($a > b$) e acoplamento spin-orbita muito alto, quando é aplicado campo magnético externo na direção dos eixos b , que estão perpendiculares a direção do eixo fácil de magnetização (a), os momentos magnéticos giram na direção do campo, por conseguinte o plano da orbita gira e a distância entre os átomos diminui, causando compressão no sólido, dado por ΔL . Quando o material está sob tensão o grau de liberdade para girar a orbita esta bloqueado causando

anisotropia magnética.

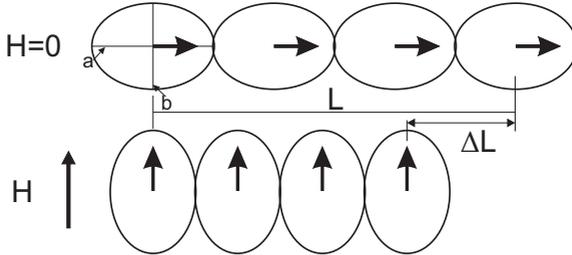


Figura 2.8: Mecanismo de magnetostricção.

Anisotropia de forma

A anisotropia de forma está ligada ao fato de uma partícula não ser perfeitamente esférica. Nesse tipo de partícula o campo desmagnetizante (magnetoestático) não é igual em todas as direções. Uma vez que, o campo desmagnetizante ao longo do menor eixo é mais forte que ao longo do maior eixo. O campo magnético aplicado ao eixo curto deve ser mais forte para que produza o mesmo campo interno. Deste modo, a forma do sólido é fonte de anisotropia magnética. Em filmes finos, a anisotropia de forma é igual a:

$$E_f = \frac{1}{2} \mu_0 M^2 \cos^2 \theta, \quad (2.10)$$

onde θ é o ângulo entre a normal ao filme e M é a magnetização da partícula. A anisotropia magnética de forma é responsável por, em muitos casos, manter a magnetização no plano do filme. Em nanoestruturas, como nanoilhas triangulares de Co, a anisotropia de forma contribui com $K_f = -0,11$ meV/átomo.

2.1.5 Nanomagnetismo

Nanomagnetismo é a área da física que estuda as propriedades magnéticas de materiais com dimensão, em pelo menos uma direção, na escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Os materiais magnéticos nanoestruturados chamam a atenção devido às suas diferentes propriedades, geralmente incomuns. Esse comportamento diferenciado está relacionado com fatores como dimensões próximas ao tamanho limite para a formação de domínio magnético e a alta razão entre o número de átomos na superfície em relação aos átomos no volume.

Como vimos na Seção 2.1.3, quando a partícula é grande o suficiente ocorre a formação de paredes de domínio, num equilíbrio entre a energia de troca, a anisotropia magnética e o campo desmagnetizante. Mas, ao reduzir o tamanho da partícula, a energia de formação da parede de domínio passa a ser mais alta e o estado final é o de uma partícula com apenas um domínio. Para determinar o tamanho crítico em que ocorre a mudança de domínio único para domínios múltiplos se analisa a coercividade, que no caso de nanopartículas depende fortemente do tamanho. Tipicamente é observado que, conforme o tamanho da partícula diminui, a coercividade aumenta, atravessa um máximo e tende a zero. A Fig. 2.9 mostra esquematicamente a relação entre coercividade e tamanho da partícula. É possível dividir o comportamento das partículas em três regiões, começando por tamanhos maiores, nós distinguimos as seguintes regiões:

Multidomínios: a partícula possui domínios múltiplos e a magnetização muda por movimento de paredes de domínio.

Domínio único: abaixo de um tamanho crítico, marcado pela linha pontilhada, a partícula possui apenas um domínio e todos os spins apontam na mesma direção, nesse ponto a coercividade é máxima. Partículas com o tamanho igual ou menor que o crítico mudam a magnetização por rotação de spins.

Superparamagnetismo (SPM): Abaixo de outro tamanho crítico a coercividade é zero, devido a efeitos térmicos, que são fortes o suficiente para o momento magnético mude de direção mais rápido que o tempo da medida. Partículas ferromagnéticas sem coercividade são chamadas de superparamagnéticas. O comportamento SPM pode ser descrito pelo paramagnetismo de Langevin, apresentado na Seção 2.1.2, no caso em que $KV \ll k_b T$.

Inversão da magnetização de nanoilhas de Co

Nesta parte é apresentado de forma breve resultados já publicados por pesquisadores do Instituto Max-Planck, sobre a influência do tamanho das ilhas nanométricas de Co na reversão magnética [47, 62]. Estes resultados serão comparados com resultados de ilhas de Co decoradas por Fe na Seção 4.3.2.

A Fig. 2.10 mostra uma imagem de STM de diversas ilhas de Co sobre Cu(111) que foram estudadas na ref. [47]. Com a análise quantitativa das imagens de STM é possível medir a área A e a altura h destas ilhas, 2 MC, resultando no volume V . Considerando crescimento pseudomórfico do Co em Cu, i.e., Co cresce com a forma do Cu, o número de átomos nas duas camadas de Co na ilha pode ser calculado com $N = A/0,028$, onde A é medido em nm^2 .

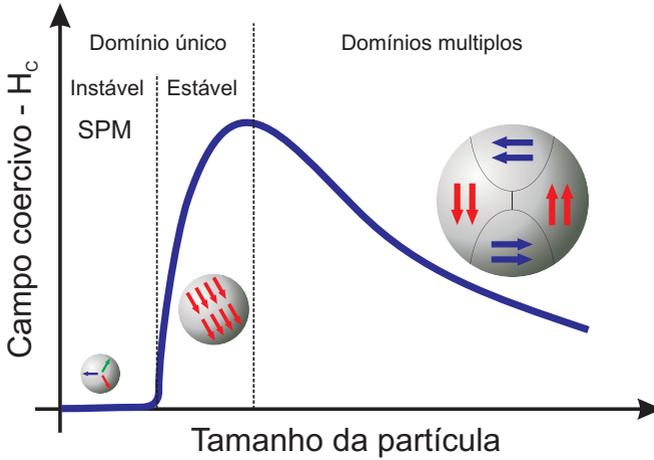


Figura 2.9: Campo coercivo como função do tamanho da partícula ferromagnética.

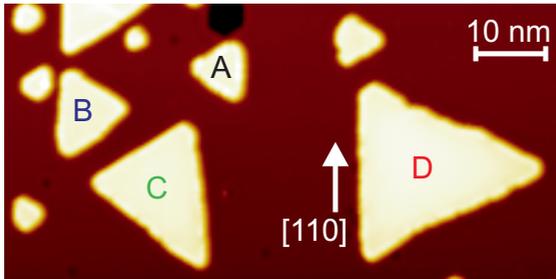


Figura 2.10: Imagem de STM de ilhas de Co sobre Cu(111) ($V_a = -0,27$ V, $I = 1$ nA, $T = 8$ K). Retirado da ref [47].

Os autores mediram o campo de inversão da magnetização H_{IM} , que também é conhecido como H_c , campo coercivo, como discutido na Seção 2.1.3, de 54 ilhas, incluindo as ilhas da Fig. 2.10. A Fig. 2.11(a) é o resultado de todas as medidas de H_{IM} como função do tamanho da ilha N (número de átomos), inspecionando a figura fica clara dependência não monotônica, onde os valores de H_{IM} crescem até 2,5 T e decrescem para tamanhos maiores.

A dependência do campo de inversão com o tamanho da ilha pode ser facilmente compreendida de forma qualitativa. Ilhas pequenas com menos de algumas centenas de átomos seriam superparamagnéticas a 8 K, e o campo de inversão nulo. Com aumento do tamanho das ilhas

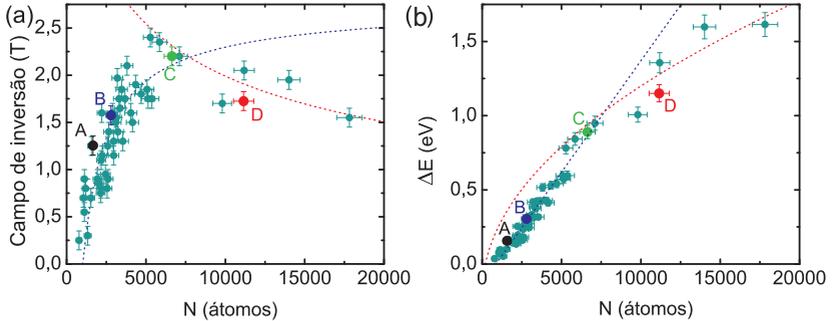


Figura 2.11: (a) Campos de inversão da magnetização H_{IM} de 54 ilhas individuais de Co com tamanhos diferentes. As linhas azul e vermelha foram calculadas para os dois mecanismos de inversão i.e. rotação coerente e formação de paredes de domínio, respectivamente. (b) Dados da barreira de energia ΔE como função do tamanho das ilhas. A curva azul é o ajuste linear $\Delta E_{lin}(N) = K(N - N_0)$. A curva vermelha mostra a barreira de energia calculada para a formação de domínio $\Delta E_{pd}(N) = 4\sigma\sqrt{AK}$. Os dados das ilhas da Fig. 2.10 estão indicados pelas letras A, B, C e D. Retirado da ref. [47].

a magnetização estaria bloqueada, na escala de tempo do experimento (100 s) e o campo de inversão seria observado. A inversão da magnetização assistida pela agitação térmica, i.e., a magnetização flutua devido à agitação térmica facilitando a inversão (a energia relacionada é $E_t = k_b T$, com $T = 8$ K temos $E_t \approx 0,7$ meV), é o mecanismo que governa a inversão de ilhas com até aproximadamente 7500 átomos [63, 64]. Neste regime, quanto maior é a ilha, menor é a influência da agitação térmica no campo de inversão, e o campo de inversão aumenta bruscamente em direção a um valor máximo que é dado pelo modelo de Stoner-Wohlfarth $H_{max} = 2K/M$ [52], onde K é a anisotropia efetiva e M a magnetização. Com o aumento do tamanho da ilha, a nucleação de domínios se torna energeticamente favorável como mecanismo de inversão e o campo de inversão diminui para tamanhos maiores. Este mecanismo é responsável pelo processo de inversão de ilhas maiores que 7500 átomos.

A princípio seria razoável considerar que ilhas menores que 7500 átomos são caracterizadas por inversão da magnetização por rotação coerente de todos os spin, que muda para nucleação de domínios para ilhas com mais que 7500 átomos. A transição de inversão de magnetização de termicamente assistida (rotação coerente) para formação de domínios foi descrita já há 50 anos atrás num estudo da magnetização de um

conjunto de partículas nanométricas da liga de FeCo [64]. No entanto, a análise apenas com o campo de inversão não é capaz de descrever os dados de forma quantitativa.

Para resolver a Física do mecanismo de inversão foi obtida a barreira de energia ΔE do campo de inversão da magnetização H_{IM} com a equação: [63, 65]

$$H_{IM} = \frac{2\Delta E}{N\mu} \left[1 - \left(\frac{k_B T}{\Delta E} \ln \frac{t_{med}}{\tau_0} \right)^{1/2} \right], \quad (2.11)$$

onde $\mu = 1,8 \mu_B$ é o momento magnético por átomo, $\tau_0 = 10^{-10}$ [66] e $t_{med} = 100$ s, que reflete a escala de tempo do experimento [47].

A Fig. 2.11(b) mostra a coleção de valores de barreiras de energia calculadas como função do tamanho das ilhas, onde todos os campos de inversão da Fig. 2.11(a) foram usados na Eq. 2.11. Os dados são descritos pela dependência linear da ΔE com o V , expresso pelo número de átomos (N) para $N \simeq 7500$ átomos, como descrito pelo modelo de Stoner-Wohlfarth (ver Seção 2.1.3). Os dados para $N > 7500$ desviam claramente da dependência linear. Os pontos para $N < 7500$ foram ajustados com a relação $\Delta E_{lin}(N) = K(N - N_0)$ curva azul na Fig. 2.11(b). A inclinação produz $K = 0,148$ meV/átomo e $N_0 = 870 \pm 93$ átomos. Este valor de N_0 foi relacionado com um número de átomos que não contribuem para a barreira de energia. Isto é contraditório com o modelo de rotação coerente, quando todos os átomos contribuem igualmente.

Para explicar esta discrepância é sugerido um modelo em que a ilha é magneticamente não homogênea, onde os átomos da borda seriam magneticamente moles e não contribuiriam para a anisotropia magnética K , como é mostrado na ilustração na Fig. 2.12.

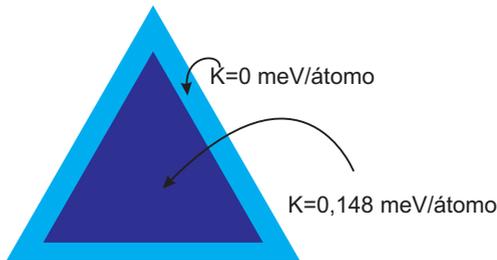


Figura 2.12: Ilustração da inhomogeneidade da anisotropia magnética em uma ilha nanométrica de Co, de acordo com a ref. [47].

A Fig. 2.11(b) mostra que a barreira de energia ΔE desvia do

ajuste linear para $N > 7500$ átomos. Os pontos podem ser ajustados para a energia de formação de paredes de domínios dado pela equação $\Delta E_{pd}(N) = 4\sigma\sqrt{AK}$ [65], onde σ é a área da parede de domínio, que corresponde à seção transversal $\sigma = d \times l$ com d = altura de 2 átomos e l o comprimento geométrico da ilha (sem a borda magneticamente mole), medido das imagens de STM de cada ilha. $A = 27,1$ meV/átomo é a constante de troca e $K = 0,148 \pm 0,005$ meV/átomo é a densidade energética da anisotropia magnética. A linha pontilhada vermelha na Fig. 2.11(b) mostra a curva $\Delta E_{pd}(N)$. Nota-se que a energia da altura de barreira calculada está de acordo com os pontos medidos.

As curvas calculadas para o campo de inversão correspondentes a ΔE_{lin} e ΔE_{pd} , utilizando a Eq. 2.11, são mostradas em azul e vermelho, respectivamente, na Fig. 2.11(a). Os dados experimentais são descritos muito bem com as curvas calculadas, que concordam com os mecanismos de inversão discutidos.

Portanto, dois regimes são necessários para descrever o campo de inversão H_{IM} como função do tamanho de ilhas de Co, que são atribuídos a dois mecanismos de inversão da magnetização. Para campos de inversão de ilhas com menos que 7500 átomos o valor cresce com o tamanho, neste regime o processo de inversão é descrito por um imã mola de troca (do inglês, *Exchange spring magnet*, consiste em um imã composto de duas fases magneticamente duro e mole, a fase dura tem alta anisotropia magnética e, devido à forte interação de troca, fixa a fase mole, cada fase responde separadamente ao campo externo). É proposto que as ilhas não são homogêneas e que a borda é magneticamente mole, i.e. com anisotropia magnética desprezível comparada com a parte interna da ilha de Co. Para tamanhos maiores que 7500 átomos o campo de inversão é descrito pela energia necessária para a formação de domínios. Estas medidas foram publicadas recentemente na ref. [47], e estão apresentadas aqui a fim ter uma base de discussão para a dependência do valor do campo de inversão de ilhas de Co decoradas por Fe apresentados nos resultados na Seção 4.3.2.

2.1.6 Estados de spins não colineares

Como foi discutido na Seção 2.1.3, quando a interação de troca segue a Eq. 2.5, a estrutura de spins é colinear (ferro e antiferromagnetismo). No entanto essas não são as únicas soluções para a estrutura de spins que é dominada por interação de troca. Em algumas estruturas cristalinas a interação de troca antiferromagnética entre primeiros

vizinhos não é totalmente satisfeita devido a razões geométricas e o estado fundamental é não-colinear. Um exemplo desse tipo de sistema é a rede hexagonal bidimensional antiferromagnética [67, 68]. Nesta rede é impossível alinhar spins dentro do triângulo de primeiros vizinhos de forma antiparalela, ver Fig. 2.13(a). Ao invés disso, a estrutura magnética é frustrada e o estado fundamental é um arranjo dos spins do tipo Néel antiferromagnético, onde os spins formam ângulo de 120° entre os primeiros vizinhos, como é mostrado na Fig. 2.13(b). Um exemplo dessa estrutura ocorre na monocamada de Mn sobre Au(111) [68].

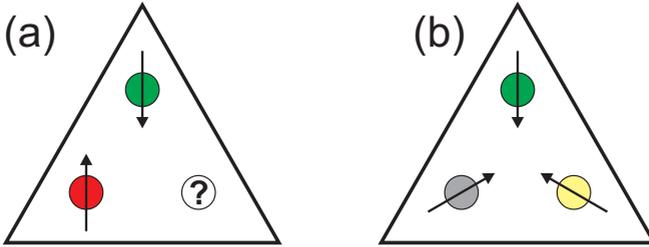


Figura 2.13: Ilustração da estrutura hexagonal (célula unitária triangular) com interação de troca antiferromagnética ($J_{PV} < 0$), em (a) está a questão de como alinhar os vizinhos de forma AFM e em (b) está o arranjo final dos spins, Néel antiferromagnético. Adaptado da Ref. [69].

Outra situação que leva à frustração magnética ocorre quando a componente da interação de troca entre segundos vizinhos tem a mesma magnitude que a de primeiros vizinhos, nesse caso a ordem magnética é determinada pela razão entre os valores das constantes J_{ij} 's. Na Fig. 2.14 está esquematizada a situação que a constante de troca para primeiros vizinhos é FM ($J_{PV} > 0$) e para segundos vizinhos é AFM ($J_{SV} < 0$), o quadro superior mostra um determinado átomo que interage com seus vizinhos, por interação de troca, chegando à situação em que os primeiros vizinhos (PV) estão alinhados FM e os segundos vizinhos (SV) estão alinhados AFM. Se analisarmos a situação de outro átomo, no segundo quadro, podemos notar que as condições de FM e AFM não são satisfeitas. Esta frustração magnética pode levar à formação de hélice de spins (SH, do inglês *spin helix*)¹ como estado fundamental, como é mostrado no terceiro quadro na Fig. 2.14. Uma vez que, J_{ij} é isotrópica, a hélice de spins pode rodar numa direção ou em outra, da mesma forma que em paredes de domínio.

¹Vale notar que, outros autores chamaram a estrutura 1D magnética caracterizada por spins girando ao longo de uma linha de *espiral* de spins, mas na prática os momentos magnéticos são constantes, o que caracteriza uma *hélice*.

$J_{PV} \neq 0, J_{SV} \neq 0$
 primeiros e segundos vizinhos

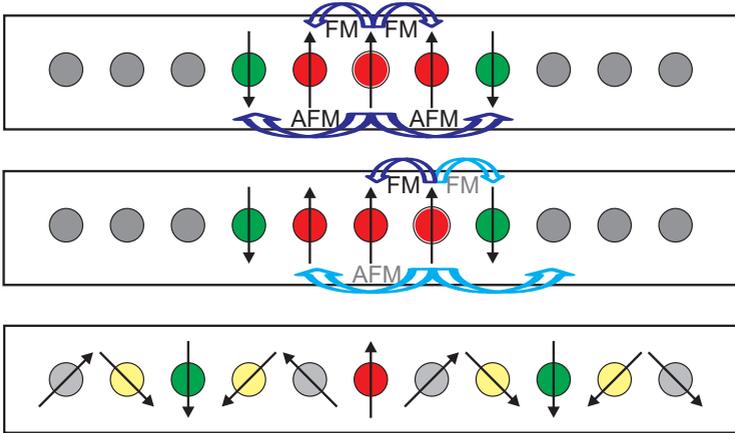


Figura 2.14: Ilustração de spins arranjados ao longo de uma linha com interação de troca de primeiros vizinhos $J_{PV} > 0$ e segundos vizinhos $J_{SV} < 0$. A frustração magnética pode levar a formação de hélice de spins. Adaptado da Ref. [69].

Sobre a direção de rotação da hélice de spins, basicamente existem dois tipos de rotação: a helicoidal, que consiste na rotação no plano de propagação, de acordo com o domínio magnético do tipo Néel; a cicloidal, onde a rotação ocorre no plano paralelo a parede, quer dizer 90° em relação a direção de propagação, o que esta de acordo com o domínio magnético do tipo Bloch.

Existem ainda outras formas de desencadear estruturas magnéticas não-colineares, desde que envolvam a quebra de simetria. Como é o caso da interação spin-orbita, que como vimos anteriormente, causa anisotropia magnetocristalina em sólidos (interação dos momentos magnéticos com a estrutura cristalina). A princípio a magnitude da anisotropia magnetocristalina não é suficiente para competir com a interação de troca, mas pode ser suficiente para estabilizar a direção de rotação. A interação spin-orbita pode ter papel mais importante em superfícies, devido à quebra de simetria de inversão. Especialmente em filmes finos, a quebra de simetria ocorre no substrato abaixo e no vácuo acima. A quebra máxima ocorre em combinação com substratos pesados, i.e., em um substrato que a interação spin-orbita seja alta, causa a interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM) que liga os spins vizinhos por um produto

vetorial [70, 71], da seguinte forma:

$$E_{DM} = - \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j), \quad (2.12)$$

onde D_{ij} é o vetor Dzyaloshinskii. A consequência da existência da interação DM é que spins vizinhos preferem ficar perpendiculares, em conjunto com a interação de troca forma estruturas não-colineares, onde a quiralidade (sentido de rotação) é bem definida a partir de $\mathbf{C}_i = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}$, que gira para o lado direito ($C > 0$, ↶ ↷) ou para o lado esquerdo ($C < 0$, ↷ ↶). De fato, a competição entre as energias relacionadas aos parâmetros J , \mathbf{D} e K (constante de troca, vetor de Dzyaloshinskii e anisotropia magnética) abrem possibilidade para estruturas magnéticas de complexidade sem precedentes, incluindo estruturas de spins: cicloidais, helicoidais, cônicas, toroidais e até vórtices. Diversos exemplos foram observados usando STM com polarização em spin de metais sobre substratos pesados, com estruturas magnéticas: cicloidal na monocamada de Mn sobre W(110) [72] e na monocamada de Mn sobre W(100) [73], cônica na bicamada de Mn sobre W(110) [74], helicoidal na cadeia biatômica de Fe sobre Ir(100) [75, 76] e ainda rede de "skyrmions" i.e. defeitos topologicamente protegidos em campos contínuos e também conhecidos como o análogo 2D da espiral de spins, na monocamada de Fe sobre Ir(111) [43] ou na bicamada de PdFe sobre Ir(111) [77].

Em imagens de STM com polarização em spin as superestruturas magnéticas e.g. hélices de spins, aparecem como corrugação ou modulação magnética em forma de linhas (fase listrada) com período de 1 nm até 6 nm. No entanto, quando é observado fase listrada, a interpretação dos resultados fica comprometida, pois uma modulação magnética de longo alcance pode ser relacionada a duas possibilidades: onda de densidade de spins (SDW, do inglês *spin density wave*), i.e., modulação colinear da magnitude da polarização em spin, ou a estrutura não-colinear de espiral de spins com momento magnético constante, que chamamos de hélice de spins (SH).

Para distinguir entre os dois estados magnéticos, são necessárias medidas com diferentes direções de sensibilidade magnética, i.e., medidas da magnetização no plano e fora do plano. Isto é realizado construindo pontas de W recobertas com material magnético, que tenha por característica a resposta FM e remanência magnética na direção no plano. Desta maneira, o campo magnético externo pode ser usado para alinhar a ponta fora do plano. Como é apresentado na Fig. 2.15(a), a onda de densidade de spin apresenta apenas uma componente da magnetização,

na direção z ($M_{a,z}$), enquanto em (b) a hélice de spins tem componente nas direções x e z ($M_{a,x}$ e $M_{a,z}$). Se incluirmos a resposta magnética da ponta (descrita acima), temos o produto escalar entre a magnetização da ponta e da amostra como está mostrado nas Fig. 2.15(c,d) para a SDW e a SH.

Assumindo que a estrutura de spins não é alterada pelo campo magnético moderado que é aplicado e a ponta progressivamente muda sua magnetização do plano para a direção do campo aplicado (fora do plano). Nas Fig. 2.15(c,d), a sequência de perfis de linha são obtidos para diferentes campos magnéticos em relação ao campo de saturação (H_{Sat}). No caso da onda de densidade de spins quando o campo é zero não é observado contraste, linha preta em 0, uma vez a magnetização da ponta é perpendicular aos momentos da amostra, conforme o campo magnético é aumentado a corrugação magnética cresce a intensidade, atingindo o máximo na saturação da magnetização da ponta. Por outro lado, o caso da hélice de spins, com campo magnético zero, a corrugação magnética (curva preta em (d)) está de acordo com a componente da magnetização no plano, linha vermelha pontilhada em (b) ($M_{a,x}$), conforme o campo magnético externo é aumentado, o máximo é deslocado lateralmente devido a sobreposição das componentes $M_{a,x}$ e $M_{a,z}$, quando a ponta atinge a saturação e apontar para fora do plano, a curva vermelha em (d) esta de acordo com a componente $M_{a,z}$. Este experimento foi usado para desvendar a presença de estrutura de hélice de spins não-colinear nos resultados apresentados na Seção 4.3.1.

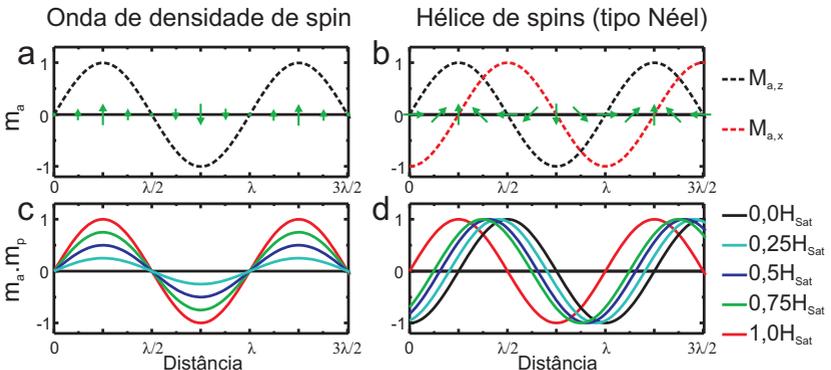


Figura 2.15: Ilustração do arranjo de spins e correspondente magnetização de (a) onda de densidade de spin e (b) hélice de spins. Comparação entre o efeito do campo magnético na ponta com magnetização no plano para fora do plano (diferentes campos magnéticos) em (c) para onda de densidade de spin e (d) para hélice de spins.

2.2 Confinamento quântico

2.2.1 Confinamento em nanoestruturas

O conceito de confinamento quântico é abordado em livros texto de mecânica quântica [78], sendo um problema muito simples que consiste de uma só partícula que rebate-se dentro de uma caixa imóvel da qual não pode escapar. A versão mais simplificada é o modelo unidimensional, no qual a partícula está presa por potenciais infinitos entre 0 e L . De acordo com a mecânica quântica, a função de onda ($\Psi(x,t)$) descreve o comportamento da partícula e os valores observáveis da partícula podem ser obtidos resolvendo a equação de Schrodinger. Como dentro da caixa o potencial é zero e não há forças agindo sobre a partícula, a função de onda oscila no espaço e no tempo da mesma forma que uma partícula livre espalhando nas barreiras de potencial. O resultado é uma onda estacionária, como é mostrado no exemplo na Fig. 2.16(a), e a energia total da partícula pode ser expressa pela relação de dispersão:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.13)$$

onde \hbar é a constante de Planck, m é a massa da partícula e k é o número de onda. Como a função de onda só existe dentro do poço e se anula fora, o número de onda é restrito a valores específicos dados por:

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad (2.14)$$

onde L é o tamanho da caixa e n é um número inteiro positivo. A Eq. 2.14 revela a quantização da função de onda e a energia, portanto, pode assumir apenas níveis quantizados.

Exemplos práticos são as nanoestruturas metálicas. Nessa escala elétrons estão confinados pois as distâncias se aproximam do comprimento de onda de Broglie e o fenômeno de confinamento quântico passa a ter papel importante nas propriedades eletrônicas. O confinamento ocorre devido a elétrons em estados do tipo sp , que não são localizados e estão praticamente livres no metal. Tais elétrons, viajam livremente até encontrar uma barreira de potencial e o espalhamento nas paredes leva à formação de ondas estacionárias, que aparecem como uma modulação espacial na densidade de estados. A Fig. 2.16(b) mostra esquemas triangulares com padrões de modulação em diferentes níveis de energia, onde os perfis obtidos ao longo da altura dos triângulos

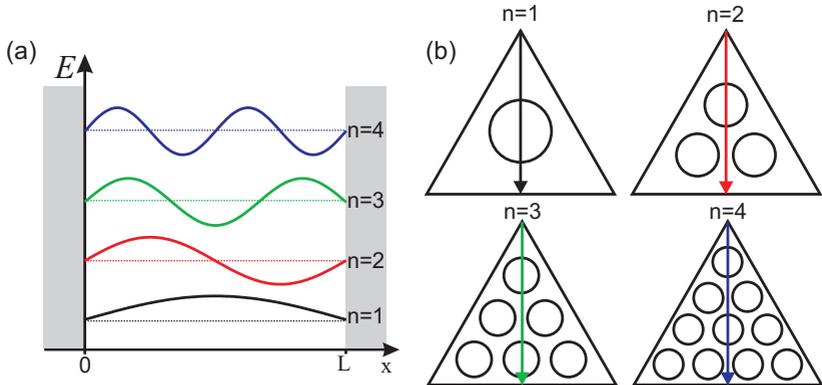


Figura 2.16: Trajetória de propagação de onda plana em um triângulo equilátero. As alturas dos triângulo menores, h_1 e h_2 , somados se resumem ao valor h .

estão diretamente relacionados com as funções de onda mostradas na Fig. 2.16(a).

A princípio o uso de um modelo unidimensional para um poço triangular bidimensional pode parecer surpreendente. A explicação para este resultado é sugerido com base em argumentos geométricos. A Fig. 2.17 mostra o caso de um triângulo equilátero ideal com comprimento da base igual a a . Assumindo-se que uma onda plana surge da base do triângulo. Esta se propaga ao longo da altura h_1 até colidir na aresta esquerda. Depois da reflexão a onda se propaga ao longo da altura h_2 até alcançar a terceira lateral. Uma onda estacionária é formada quando a onda viaja para frente e para trás como indicado na trajetória marcada na Fig. 2.17. É possível mostrar que a soma das alturas é igual a altura do triângulo ²:

$$h_1 + h_2 = h. \quad (2.15)$$

Esse modelo também foi aplicado em nanoestruturas com a forma hexagonal. Como buracos com profundidades monoatômicas na superfície do Cu(111) [79], dentro do buraco os estados superficiais do Cu estão praticamente livres e devido ao espalhamento nas paredes laterais

²Usando os segmentos de linha definidos na Fig. 2.17

$$\begin{aligned} \sin 60 &= \sqrt{3}/2 = h_1/a_1 = h_2/a_2 \\ h_1 + h_2 &= \sqrt{3}/2(a_1 + a_2) \\ \sqrt{3}/2a &= h \end{aligned}$$

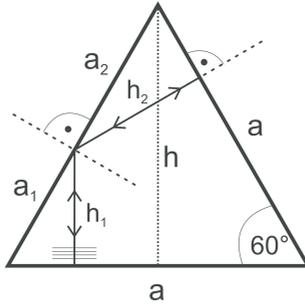


Figura 2.17: Trajetória de propagação de onda plana em um triângulo equilátero. As alturas dos triângulos menores, h_1 e h_2 , somados se resumem ao valor h .

ocorre interferência quântica formando ondas estacionárias. Os autores mostram que o vetor de onda é quantizado e é bem descrito pelo modelo unidimensional.

2.2.2 Confinamento em ilhas de Co

O confinamento de elétrons dentro de ilhas de bicamada de Co sobre Cu(111) foi abordado anteriormente em Tese de doutorado no Instituto Max-Planck em Halle, Alemanha [80]. Esta seção se faz necessária para comparar o confinamento de elétrons dentro de ilhas de Co com o confinamento de elétrons em ilhas de Co decoradas por Fe, discutido na Seção 4.1.

A Fig. 2.18(a) mostra uma imagem de STM da ilha de Co. A ilha tem forma de triângulo truncado com comprimento lateral (aresta) de aproximadamente 13 nm. Uma série de mapas da condutância diferencial em diferentes voltagens é apresentada na Fig. 2.18(b), (d-f). Dentro da ilha pode ser observado um padrão de modulação com simetria hexagonal. Conforme a energia é aumentada as partículas ficam com mais momento linear e formam ondas estacionárias com mais franjas e os padrões são mais complexos. A existência dos padrões é atribuída ao confinamento de elétrons da superfície da ilha, que apresenta simetria hexagonal devido à superposição de ondas estacionárias nas três direções do triângulo. A Fig. 2.18(c) mostra o mapa da transformada de Fourier da área de interesse que engloba o triângulo truncado na Fig. 2.18(b), devido a simetria hexagonal da modulação seis pontos marcam os vetores de onda $k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento

da onda estacionária correspondente. O mesmo processo foi realizado para vários mapas dI/dV com diferentes energias entre $-0,3$ V e $+0,8$ V. As energias dos padrões na Fig. 2.18(b), (d-f) são selecionadas para mostrar maior contraste para um dado k . Os eixos de simetria, do triângulo, A, B e C são destacados na Fig. 2.18(d).

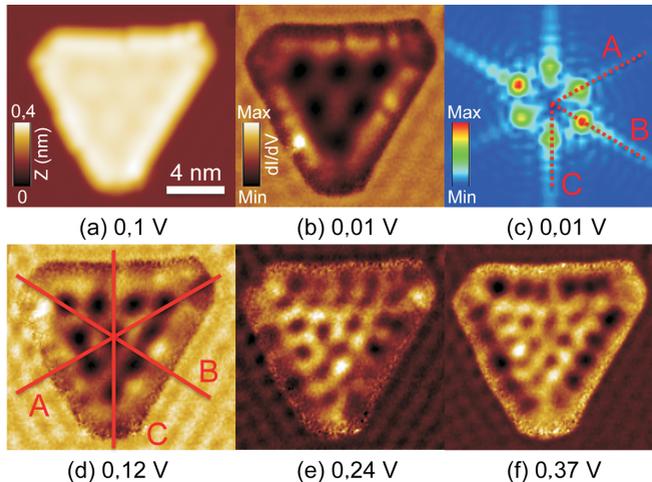


Figura 2.18: (a) Imagem de STM de uma ilha de Co sobre Cu(111). (b), (d-f) Mapas da condutância diferencial em voltagens diferentes. Linhas vermelhas em (d) mostram as três direções de alturas geométricas da ilha triangular. As linhas pontilhadas em (c) mostram as mesmas direções A-C em (b).

A análise da transformada de Fourier de mapas da condutância diferencial para voltagens de $-0,3$ a $+0,8$ V produz a relação de dispersão $E(k)$. A relação de dispersão $E(k)$ na direção C é mostrada na Fig. 2.19(a). Os pontos são discretos e descritos de forma razoável por uma parábola. Assumindo que os elétrons se comportam como livres (ver Seção 2.2.1), como é tipicamente observado em estados superficiais, a parábola pode ser descrita pela equação $E = E_0 + \hbar^2 k^2 / 2m^*$ [81]. Um ajuste através dos dados resulta em $E_0 = -0,17 \pm 0,02$ e $m^* = 0,35 \pm 0,02 m_e$.

O modelo partícula na caixa em uma dimensão (discutido na Seção 2.2.1) foi usado para analisar o confinamento de ilhas de Co. A Fig. 2.19(b) mostra os valores do vetor de onda $k(n)$ nas direções dos três eixos de simetria da imagem inserida. O vetor de onda está como função de n , que é um valor inteiro e correspondente ao modo de interferência, i.e., número de máximos na modulação. Cada conjunto de dados é ajustado com a função linear $k_n = n\pi/d_{ef}$, onde d_{ef} corres-

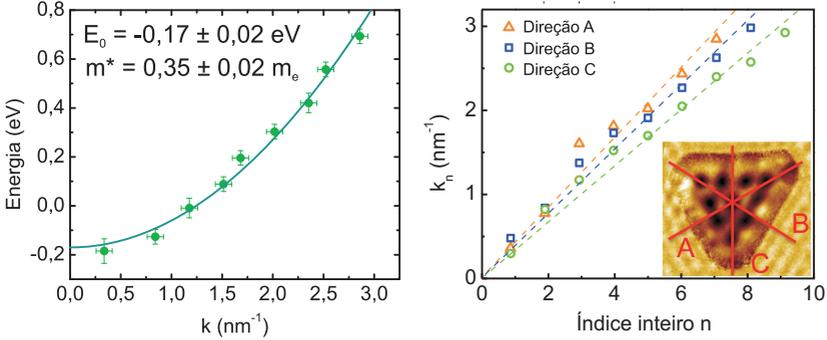


Figura 2.19: (a) Relação de dispersão $E(k)$ dos elétrons dos estados superficiais na direção C extraídos da análise da transformada de Fourier dos mapas dI/dV da ilha da Fig. 2.18. (b) Gráfico do vetor de onda como função de um índice inteiro, os valores de k são os mesmos de (a). Os três conjuntos de dados correspondem as três direções do triângulo.

ponde ao comprimento efetivo de confinamento, que nada mais é que a largura do poço de potencial infinito utilizado. No momento do ajuste a curva é forçada a passar pela origem. A partir da inclinação das retas, da Fig. 2.19(b), pode-se obter o comprimento efetivo de confinamento nas três direções da ilha indicadas na Fig. 2.18. Uma comparação entre os três d_{ef} obtidos para os eixos de simetria com o perfis de altura aparente da imagem de STM são mostrados na Fig. 2.20. Vale notar que este triângulo não é equilátero e as três direções diferem umas das outras.

A Fig. 2.20 revela que há desvio sistemático do valor obtido para d_{ef} quando comparado com o comprimento geométrico d . Os valores obtidos d_{ef} são menores em 2,4 a 3,1 nm do valor geométrico obtido da imagem de STM. Uma possível explicação é que a estrutura eletrônica da ilha muda próximo da borda [82]. Tal mudança eletrônica levaria à mudança na estrutura atômica que faria o papel da barreira de potencial. Foi mostrado teoricamente que em ilhas de Co sobre Cu(111) a relaxação estrutural eletrônica está relacionada com a mudança no comprimento da ligação lateral entre átomos e o valor decresce do centro da ilha para as bordas [83]. Além disso, na região da borda, ilhas de Co apresentam uma estrutura eletrônica que difere da do centro, conhecidos como estados de borda. Esses estados se estendem por cerca de 1,2 – 1,5 nm [80], e parece bastante tentador relacionar a diferença entre os comprimentos geométricos e de confinamento com a combinação dos estados de borda e o efeito de relaxação da estrutura atômica.

Esse tema está abordado nos resultados do confinamento quântico de nanoilhas de Co decoradas por Fe na Seção 4.1.

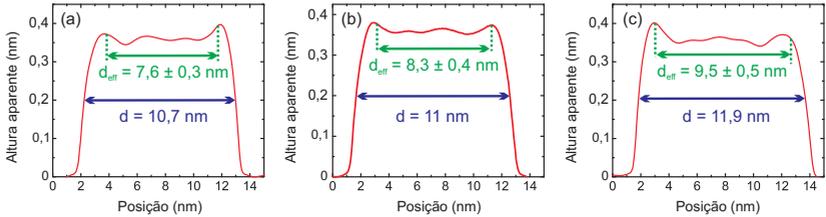


Figura 2.20: Comparação do comprimento de confinamento efetivo obtido da lei de quantização da Fig. 2.19(b) com os dados de perfil da imagem de STM nas três direções A, B e C da ilha de Co.

2.3 Introdução ao Microscópio de Tunelamento (STM)

Quando em 1981, G. Binnig e H. Rohrer apresentaram pela primeira vez a ideia de um microscópio de tunelamento por varredura (STM) [31–33], eles abriram caminho para uma nova e poderosa ferramenta para análise de superfícies. Logo que seguiu a invenção, foi demonstrada a capacidade do STM de obter imagens de superfícies metálicas com resolução atômica [31] e, essa nova ferramenta, foi capaz de solucionar problemas históricos da física, como por exemplo, resolver em espaço real, a reconstrução 7×7 da superfície do Si(111) [32]. A possibilidade desta técnica, de combinar resolução atômica com a capacidade de realizar espectroscopia túnel, observando estados ocupados e desocupados, expandiu a investigação de propriedades físicas de nanoestruturas a átomos isolados.

Outro “sonho” era detectar a magnetização local da superfície usando STM. Uma década depois da invenção, com a introdução do STM polarizado em spin (sp-STM, do inglês *spin polarized Scanning Tunneling Microscopy*) [38, 84], foi possível mapear a estrutura magnética e propriedades eletrônicas dependentes do spin em escala atômica.

Nesta seção serão apresentados os conceitos físicos por trás do modo de operação do STM e sp-STM. Também será explorada a obtenção de espectroscopia $dI/dV \times V$ (STS, do inglês *Scanning Tunneling Spectroscopy*). No entanto, o objetivo desse capítulo é passar uma breve descrição dos fenômenos, uma vez que descrições detalhadas podem

ser encontradas em livros texto [34–37] e revisões na literatura por Bode [39], Wulfhekel e Kirschner [40] e Wiesendanger [41].

2.3.1 Princípios básicos

O STM usa o efeito de tunelamento para passar corrente entre uma ponta condutora aguda e a amostra devido a um potencial aplicado entre eles. O tunelamento é um efeito genuíno da mecânica quântica, em que os elétrons de um condutor atravessam uma barreira de potencial, a princípio “impenetrável”. No caso do STM a barreira entre os condutores pode ser vácuo ou ar. O fenômeno vem de uma “penetração” da função de onda associada, através da barreira, garantindo uma probabilidade diferente de zero de transferência de elétrons de um condutor para o outro. Quando a distância ponta-superfície é da ordem de Ångströms, normalmente 5 – 15 Å, a corrente de tunelamento, I , quando o potencial aplicado é V_a , é dada pela teoria de perturbação em primeira ordem no formalismo de Bardeen por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{p,a} f(E_p)[1 - f(E_a + eV_a)] |M_{p,a}|^2 \delta(E_p - E_a), \quad (2.16)$$

onde $f(E) = [1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}]^{-1}$ é a função de Fermi, $M_{a,p}$ é a matriz dos elementos de tunelamento entre os estados ψ_p da ponta e ψ_a da amostra e E_p é a energia do estado ψ_p sem tunelamento, \hbar é a constante de Planck e e é a carga do elétron. Se os experimentos forem realizados à temperatura ambiente, ou inferiores, e a suficientemente baixa voltagem (da ordem da função trabalho, ϕ), como ilustrado na Fig. 2.21, esta expressão pode ser simplificada para:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V_a \sum_{p,a} |M_{p,a}|^2 \delta(E_p - E_F) \delta(E_a - E_F). \quad (2.17)$$

Ao lidar com a Eq. 2.17, o principal problema é a matriz de elementos $M_{p,a}$. Bardeen [85] mostrou que, sob certas suposições, pode ser expressa como

$$M_{p,a} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_p^* \vec{\nabla} \psi_a - \psi_a \vec{\nabla} \psi_p^*). \quad (2.18)$$

Para resolver esta equação seria necessário ter conhecimento das energias da função de onda e da estrutura atômica da ponta e da amostra. Como a forma da ponta não é conhecida Terso e Hamann [86]

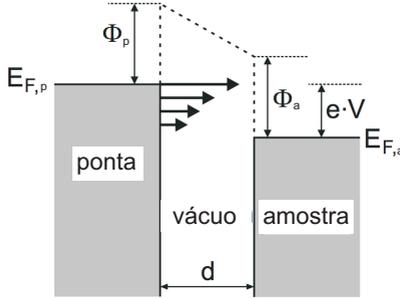


Figura 2.21: Esquema do diagrama de energia para a junção túnel ponta-amostra com separação d . Um potencial positivo é aplicado (a corrente flui de estados ocupados para desocupados), apenas permitido para pequenos intervalo de energia eV . Φ é a função trabalho, $E_{F,a}$ e $E_{F,p}$ são as energias de Fermi da amostra e da ponta.

introduziram um modelo simples para a ponta do STM. A ponta pode ter uma forma arbitrária mas o final (ápice) tem simetria esférica. A curvatura da ponta é dada por R e a ponta está a uma distância d da amostra. Um esquema que representa a geometria da ponta é mostrado na Fig. 2.22. Assumindo-se que a função de onda da ponta é apenas do tipo s e que a função trabalho ϕ é a mesma para ponta e amostra, a corrente é dada por:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V_a \phi^2}{\hbar} \cdot \rho_p(E_F) \cdot R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \cdot \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F), \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}. \quad (2.19)$$

onde m é a massa do elétron, \vec{r}_0 é o centro de curvatura da ponta, $\rho_p(E_F)$ é a densidade de estados da ponta e R o raio de curvatura do ápice da ponta. A soma da Eq. 2.19 pode ser expressa como,

$$\sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) = \rho_a(\vec{r}_0, E_F). \quad (2.20)$$

A soma na Equação 2.19 é simplesmente a densidade de estados localizada (LDOS, do inglês *Local Density Of States*) da superfície (amostra) no nível de Fermi, E_F , na localização da ponta \vec{r}_0 .

A dependência exponencial é dada por $|\psi_a(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)}$, devido ao decaimento da transmissão numa barreira de potencial finita, que juntando com a Equação 2.19, chega-se a:

$$I \propto V_a e^{-2\kappa d}. \quad (2.21)$$

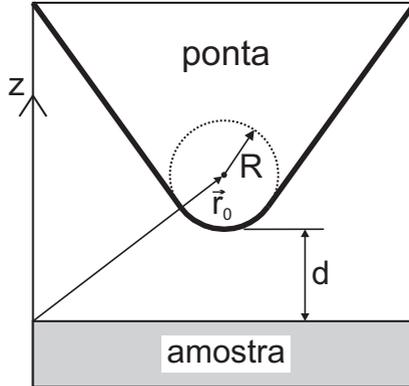


Figura 2.22: Esquema da ponta de STM no modelo de Tersoff. A ponta tem uma estrutura arbitrária mas o ápice tem a forma esférica com raio R a distância d do fim da ponta para a amostra e r_0 é a posição do centro de curvatura da ponta. Adaptado da Ref. [86]

Assim, de acordo com as Equações 2.19 e 2.20, o STM mede simplesmente a densidade de estados constante no nível de Fermi a na localização da ponta \vec{r}_0 , e a dependência exponencial da corrente torna a utilização do STM possível de obter imagens com resolução atômica devido à alta sensibilidade da corrente túnel, que chega a variar uma ordem de grandeza por Å .

2.3.2 Modo de operação

A corrente de tunelamento depende exponencialmente da distância ponta-amostra. Assim, quando a ponta se desloca lateralmente sobre a superfície, mantendo a posição vertical constante, resulta numa variação na corrente, correspondente a variações de altura na superfície, e esse é o modo de operação do STM a altura constante (Fig. 2.23). No entanto, a uma distância < 1 nm, qualquer instabilidade no STM ou degrau na superfície resultará na colisão da ponta com a amostra. Nesta condição, para viabilizar a medida, é usado o modo de operação conhecido como corrente-constante.

No modo de operação a corrente constante, a corrente de tunelamento é mantida constante, variando-se a distância entre a ponta e a amostra para compensar a influência do relevo ocorrida devido à superfície. A corrente é mantida constante por um circuito de realimentação. A imagem obtida carrega informações diretas sobre as alturas na super-

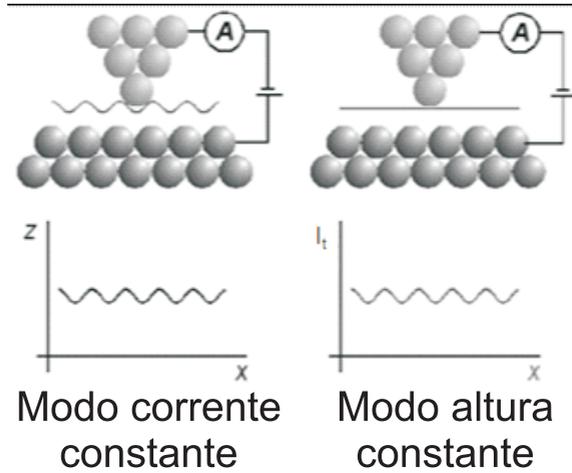


Figura 2.23: Modos de operação do STM

fície. Este modo de operação pode ser usado para superfícies que não são necessariamente planas na escala atômica, assim como superfícies com degraus ou cobertas por adsorbatos. O modo de corrente constante apresenta também uma desvantagem, a velocidade de varredura fica limitada ao tempo finito da resposta do circuito de realimentação.

2.3.3 Espectroscopia (STS)

Além da capacidade de se obter imagens da superfície da amostra para a densidade de estados constante, no modo de operação a corrente constante, o STM dispõe da capacidade de se obter informação espectroscópica da superfície. No STS a densidade de estados local da amostra é medida diretamente num intervalo de energia. Para se obter uma curva espectroscópica, a ponta é estabilizada em um ponto da imagem mantendo-se a voltagem V_{estab} e corrente I_{estab} constantes. Após abrir o circuito de realimentação, o potencial é variado linearmente de um dado valor inicial V_1 até o valor final V_2 enquanto é medida a corrente. Uma pequena voltagem de poucos mV é adicionada à rampa de potencial V , para que simultaneamente seja medido o sinal $dI/dV(V,x,y)$. A corrente de tunelamento pode ser expressa a partir da Eq. 2.16, convertendo a somatória numa integral assumindo-se estados quase-contínuos:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_p(E) \rho_a(E - eV_a) (f_a(E - eV_a) - f_p(E)). \quad (2.22)$$

Calculando a primeira derivada da corrente túnel em relação ao potencial aplicado V_a :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} |_{V_a} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE [-\rho_p(E) \rho_a'(E - eV_a) (f_a(E - eV_a) + \rho_p(E) \rho_a'(E - eV_a) f_p(E)) \\ - \rho_p(E) \rho_a(E - eV_a) f_a'(E - eV_a)]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde $\rho_a'(E)$ é a primeira derivada da LDOS da amostra pela energia:

$$\rho_a'(E) = \frac{\partial \rho_a(E)}{\partial E} \quad (2.24)$$

e

$$f_a'(E) = \frac{\partial f_a(E)}{\partial E} = \frac{-1}{2kT} \operatorname{sech}\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2.25)$$

é a primeira derivada da função de distribuição de Fermi-Dirac.

A Eq. 2.23 é complicada, mas pode ser bem simplificada assumindo-se a LDOS da ponta constante e tomando a temperatura igual a 0 K, na qual a $f_a'(E) \rightarrow \delta(E)$. Neste caso, o primeiro e o segundo termo da Eq. 2.23 podem ser desprezados e a derivada da corrente de tunelamento torna-se:

$$\frac{dI}{dV} |_{V_a} \propto \rho_a \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_a(E) \delta(E - eV_a) = \rho_a \rho_p(eV_a). \quad (2.26)$$

Assim, a derivada da corrente fornece o valor que é proporcional à densidade de estados local (LDOS) da amostra em uma energia eV_a .

2.3.4 STM/STS com polarização em spin

O princípio para o entendimento do STM polarizado em spin é baseado numa junção túnel de dois eletrodos ferromagnéticos. No modelo de Stoner [52], com bandas ferromagnéticas itinerantes, as sub-bandas com orientação de spin opostas são deslocadas devido à interação de troca. As bandas majoritárias (\uparrow) apresentam baixa densidade de estados no nível de Fermi enquanto as bandas minoritárias (\downarrow) tem maior

densidade de estados no nível de Fermi que resulta numa magnetização na direção dos spins minoritários. Para definir a polarização dependente da energia é empregada a equação:

$$P(E) = \frac{\rho_{\uparrow}(E) - \rho_{\downarrow}(E)}{\rho_{\uparrow}(E) + \rho_{\downarrow}(E)}, \quad (2.27)$$

onde ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} são as densidades de estados majoritária e minoritária, respectivamente. A característica mais importante dos elétrons que sofrem tunelamento entre os eletrodos polarizados em spin é a conservação do spin. Esta afirmação é bem justificada no limite de baixas voltagens, com a corrente dominada por processos elásticos. A Fig. 2.24 esclarece o princípio básico do tunelamento com base na divisão da densidade de estados de spin. Por simplicidade é assumido que ambas, ponta e amostra, têm a mesma densidade de estados. No caso em que ponta e amostra têm magnetizações paralelas, os elétrons de spin majoritário no nível de Fermi tunelam para estados desocupados majoritários na amostra, da mesma forma os minoritários no nível de Fermi vão para os estados desocupados minoritários, como a densidade de estados de elétrons majoritários é baixa, o transporte túnel será dominado por elétrons minoritários. Para o caso de eletrodos com magnetizações antiparalelas, ambos os canais de corrente têm baixa contribuição, e a corrente total é menor. Este é conhecido como magnetorresistência túnel (TMR), semelhante ao efeito válvula de spin em junções sem barreira túnel.

Para uma descrição teórica seguindo o tratamento perturbativo do tunelamento, conforme descrito por Bardeen [85], as funções de onda da ponta e da amostra devem ser substituídas por spinores, e o problema para derivar uma expressão para a corrente de tunelamento passa a envolver uma transformação de spinor do sistema de coordenadas de um eletrodo para o outro, levando a uma expressão para a corrente total I no limite de pequenas voltagens aplicadas, dada por:

$$I \propto V(\rho_p^{\uparrow}\rho_a^{\uparrow}|M_{\uparrow,\uparrow}|^2 + \rho_p^{\uparrow}\rho_a^{\downarrow}|M_{\uparrow,\downarrow}|^2 + \rho_p^{\downarrow}\rho_a^{\uparrow}|M_{\downarrow,\uparrow}|^2 + \rho_p^{\downarrow}\rho_a^{\downarrow}|M_{\downarrow,\downarrow}|^2), \quad (2.28)$$

onde, $\rho_{p,a}^{\uparrow,\downarrow}$ denotam densidades de estado da ponta e amostra, respectivamente e $M_{\uparrow,\downarrow}$ são elementos da matriz de tunelamento para a transição entra os estados dependentes de spin da ponta e amostra. A densidade de estados local da amostra (ponta) pode ser introduzida como:

$$\rho_{a(p)} = \rho_{a(p)}^{\uparrow} + \rho_{a(p)}^{\downarrow}, \quad (2.29)$$

sendo que a polarização em spin da ponta ou amostra é dada pela Eq. 2.27.

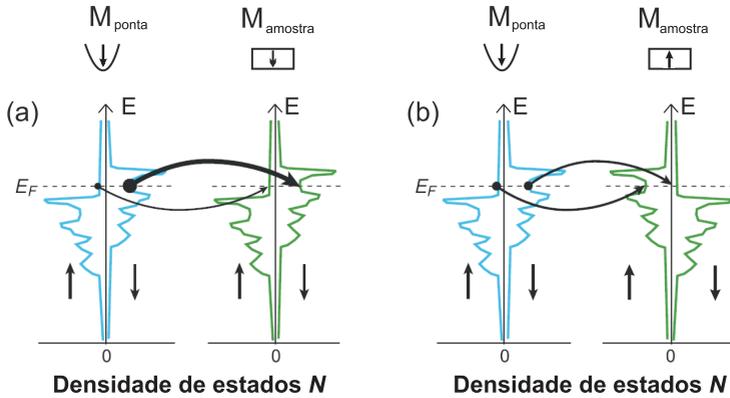


Figura 2.24: Imagem simplificada do tunelamento polarizado em spin em um modelo da densidade de estados para um spin split hipotético. As flechas indicam densidade de estados de elétrons majoritários e minoritários. M_{ponta} e $M_{amostra}$ denotam as orientações de magnetização da ponta e amostra, respectivamente. Alinhamento paralelo (a) e antiparalelo (b) entre ponta e amostra apresentam alta e baixa corrente de tunelamento. Adaptado da ref. [40].

A Equação 2.28 pode ser simplificada como:

$$I \propto V |M_0|^2 \rho_p \rho_a (1 + P_p P_a \cos \theta) \quad (2.30)$$

onde M_0 é a média dos elementos da matriz e θ é o ângulo entre a magnetizações da ponta e amostra. Equação 2.30 é uma extensão do resultado de Slonczewski [87] e se reduz ao resultado de Tersoff e Hamann [86] se um dos eletrodos for não magnético.

Não obstante, o sp-STM em modo de corrente constante é sensível a uma propriedade integrada na energia tal como a corrente, esta é uma ferramenta única para revelar estruturas magnéticas complexas. Isto ocorre pois qualquer superestrutura magnética, e.g., spin hélice ou skyrmions, tem periodicidade maior que a estrutura atômica (ver Seção 2.1.6). Uma imagem de sp-STM reflete mais a superestrutura magnética do que a estrutura atômica. Ainda assim cada modo de operação tem suas limitações e superfícies muito rugosas acabam interferindo na medida. Além do mais, para voltagens relativamente altas, o tunelamento polarizado em spin pode apresentar inversão do sinal no intervalo entre a energia de Fermi e eV , devido à participação de diferentes estados superficiais. Esta ultima limitação pode ser superada operando no modo espectroscopia do sp-STM.

A espectroscopia de tunelamento por varredura polarizado em spin (sp-STs) dá acesso direto à densidade de estados resolvida em spin e energia e pode ser explicado da mesma forma que sp-STM no modo corrente constante. Usando o modelo de Tersoff e Hamann generalizado para o caso magnético que leva à seguinte equação para a condutância diferencial local

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_p(E_F)\rho_a(E_F + eV)[1 + P_p P_a(E_F + eV) \cos \theta]. \quad (2.31)$$

A comparação da Eq. 2.31 com a Eq. 2.30 revela a diferença principal entre o mecanismo de contraste STS e STM a corrente constante. Enquanto a condutância diferencial é diretamente proporcional a $\rho_a(V)$ e $P_a(V)$, para uma dada energia $E_F + eV$, no caso da corrente constante a imagem é formada pelas quantidades ρ_a e P_a integradas em energia. Para um tratamento mais detalhado pode ser consultada a ref. [88]. Uma característica importante do sp-STM é a capacidade para detectar variações espaciais da polarização em spin resolvida em energia da superfície da amostra com resolução subnanométrica. Usando experimentos com STM polarizado em spin é possível ter acesso à polarização em spin através de medidas da assimetria da condutância diferencial dos estados paralelos e antiparalelos entre a magnetização da ponta e amostra. A assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ é definida como

$$A_{dI/dV} = \frac{dI/dV_{AP} - dI/dV_P}{dI/dV_{AP} + dI/dV_P}, \quad (2.32)$$

onde dI/dV_{AP} and dI/dV_P são os sinais de condutância diferencial medidos com configuração da magnetização antiparalela (AP) e paralela (P) entre ponta e amostra. Substituindo a Eq. 2.31 em Eq. 2.32, a assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ pode ser relacionada à polarização em spin da ponta P_p e da amostra na posição do final da ponta, o ápice, P_a ,

$$A_{dI/dV} = -P_p P_a. \quad (2.33)$$

Para um valor fixo de voltagem, a polarização em spin da ponta P_p é constante e a assimetria dI/dV é proporcional à polarização em spin da amostra P_a . Esta ideia foi descrita anteriormente na ref. [45], onde a comparação entre a medida experimental da assimetria da condutância diferencial e a polarização em spin ampara a aplicabilidade dessa abordagem para extrair a polarização em spin em ilhas magnéticas nanométricas em substratos não magnéticos, com alta resolução espacial.

Capítulo 3

Parte experimental e métodos

Este capítulo descreve o microscópio de tunelamento por varredura de baixa temperatura que foi usado para realizar as medidas apresentadas nesta Tese. Na Seção 3.3 é descrita a preparação das amostras utilizadas na obtenção de todos os resultados apresentados no Cap. 4. A Seção 3.4 apresenta as preparações das pontas magnéticas para o STM. Neste capítulo é introduzido o método de obtenção da assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ da medida de mapas da condutância diferencial de estados de orientação paralelos e antiparalelos entre a orientação de magnetização da ponta e amostra. A última seção apresenta os métodos utilizado nos cálculos teóricos de DFT, Seção 3.6.

3.1 O microscópio criogênico

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos com um STM criogênico da Omicron NanoTechnology¹, disponível no Instituto Max-Planck de Física de Microestruturas em Halle na Alemanha. O STM criogênico é projetado para operar em temperaturas criogênicas e sob campos magnéticos intensos de até 7 T. Além de STM, uma fibra de vidro interferométrica montada no sistema permite medidas de

¹www.omicron.de

microcópia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*). No entanto, neste trabalho foi usado apenas o STM.

A Fig. 3.1 apresenta aspectos selecionados de todo o aparato do STM criogênico. Na Fig. 3.1(a) é apresentada uma fotografia do aparato completo, com câmaras de vácuo (centro), elevador (direita), torre de comandos (esquerda) e criostato (inferior), a altura da estrutura é de 4 m. O microscópio não pode ser visualizado nessa figura, pois se encontra dentro do criostato de ^4He . A posição do microscópio é na parte inferior, marcado pela caixa laranja, janelas laterais dão acesso óptico ao microscópio e o criostato está anexado a uma câmara de ultra-alto-vácuo (UHV, do inglês *Ultra High Vacuum*). O criostato tem uma abertura por cima, onde é inserido o STM. A transferência da ponta e da amostra para o STM é feita na câmara de UHV acima do criostato em temperatura ambiente. A pressão base na câmara do STM é 1×10^{-11} mbar e é estimada ser ordens de magnitude menor no STM quando dentro do criostato, devido ao papel de bombeamento criogênico das paredes geladas do criostato. O aparato como indicado na Fig. 3.1(a) é preparado para transportar o STM verticalmente.

O criostato contém tanques concêntricos de líquidos criostáticos. O mais externo é o de nitrogênio que fica ao redor de dois tanques interiores de hélio líquido. O tanque de hélio mais externo contém um magneto supercondutor na sua parte inferior, o tanque de hélio interno resfria o STM. O eletroímã supercondutor produz um campo magnético de até 7 T na direção vertical, normal à superfície da amostra². O STM é resfriado pressionando um cone de material com alta condutividade térmica contra um encaixe resfriado por Hélio líquido dentro da seção de UHV do criostato. A menor temperatura estável é da ordem de 7 – 8 K, verificado pelo sensor Cernox³ montado na cabeça do STM.

No STM é possível ajustar a temperatura para valores acima do equilíbrio de 7 – 8 K. Isto é realizado por um aquecedor resistivo que está construído na cabeça do STM. O controlador de temperatura é capaz de manter a temperatura do STM com erro de $\pm 0,1$ K em torno da temperatura estabelecida. O aquecimento do STM de 8 K para 30 K foi utilizado na obtenção dos resultados mostrados é usado na Seção 4.2.1, onde medidas da condutância diferencial dependentes da temperatura são adquiridas em função do campo magnético em ilhas de Co decoradas com Fe. Estas medidas permitem identificar a resposta magnética de pontas de W recobertas por Fe.

²Ao longo de toda a Tese o termo “fora do plano” se refere a direção normal à amostra

³LakeShore, www.lakeshore.com

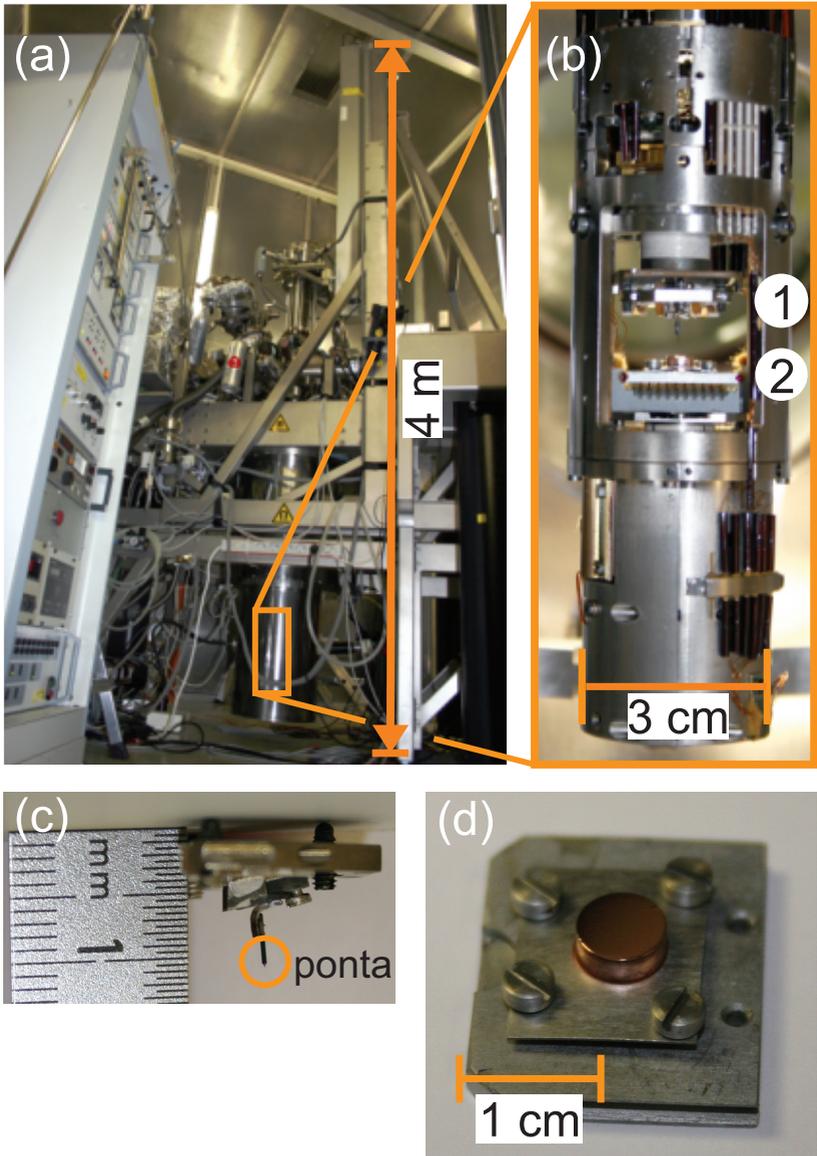


Figura 3.1: (a) visão lateral do STM criogênico da Omicron. A cabeça do STM (b) está localizada no fundo do criostato (retângulo laranja). (b) mostra o porta ponta em 1 e porta amostra em 2. (c) vista lateral do porta ponta, onde a ponta é fixada. (d) o cristal de Cu(111) com 6 mm de diâmetro montado no porta amostra.

O STM está localizado dentro do tanque, na região marcada pelo retângulo laranja na Fig. 3.1(a). A Fig. 3.1(b) mostra a cabeça do STM com a abertura central para inserção da ponta (1) e porta amostra (2). A ponta é posicionada na parte superior por um material piezoelétrico para movimento de ajuste grosso da ordem de 5 mm, a 7 K, na direção horizontal, x e y . A amostra é montada sobre um tubo piezoelétrico para varredura que tem alcance da ordem de $1 \mu\text{m}$ a 7 K. O piezo de varredura está montado sobre um tubo piezoelétrico para ajuste grosso na direção z para movimento vertical de até 10 mm. A ponta é soldada ao porta ponta, Fig. 3.1(c), e a amostra é presa a uma placa de Mo com parafusos de Mo, Fig. 3.1(d).

Diversas precauções são tomadas para minimizar o nível de ruído durante as medidas com o STM. Todo o sistema da câmara de UHV é montado sobre uma estrutura que flutua, por um sistema de amortecimento, durante as medidas. Isto permite que as vibrações mecânicas sejam desacopladas do chão com o microscópio. Dentro da câmara de UHV, o STM está pendurado por molas de suspensão e vibrações residuais são amortecidas por três estágios de um sistema com correntes de Foucault acima da cabeça do STM. A fundação na qual a câmara de UHV esta montada também desempenha papel importante, essa consiste de um cubo de concreto de $4 \times 4 \times 4 \text{ m}^3$ desacoplado do resto do prédio, reduzindo eficazmente o ruído no STM. Além do mais, uma cabine à prova de som envolve toda a câmara de UHV, prevenindo que vibrações acústicas interferiram nas medidas.

A câmara de vácuo, acima do criostato, está conectada a uma câmara de preparação que permite a transferência da ponta e amostra, sem quebra do vácuo, por um manipulador linear. A câmara de preparação é equipada com um canhão de feixe de íons e sistemas de aquecimento para limpeza da ponta e amostra. Três evaporadoras de feixe de elétrons estão disponíveis para depósito de metais nas amostras e pontas.

3.2 Espectroscopia

Os principais resultados desta Tese foram obtidos por medidas da condutância diferencial, denominada também de curvas de $dI/dV(V)$ ou espectro de STS. O objetivo desta medida é obter informação sobre a estrutura eletrônica da amostra e da ponta. Em medidas STS, a distância entre ponta e amostra é fixada pela voltagem aplicada de $+0,5 \text{ V}$ e a corrente de tunelamento em 1 nA . Nós estimamos que a

distância entre ponta e amostra, para estes parâmetros, é da ordem de 0,4 – 0,5 nm. O circuito de realimentação é então desligado e aplicada uma rampa de potencial entre o valor inicial e o valor final com algumas centenas de passos durante alguns segundos. Como o circuito de realimentação está desligado, a distância entre ponta e amostra é constante. Durante a rampa de potencial são medidas a corrente $I(V)$ e a condutância diferencial $dI/dV(V)$. Mudando-se os parâmetros de estabilização é possível medir a estrutura eletrônica (densidade de estados) em alturas diferentes acima da superfície. Por exemplo, aumentando a corrente de 1 nA para 10 nA a distância entre ponta e amostra muda cerca de 0,1 nm. Tipicamente são medidos em média 5 – 10 espectros de $I(V)$ e $dI/dV(V)$ a fim de melhorar a razão entre sinal e ruído.

A condutância diferencial dI/dV é medida usando amplificador (*lock-in*). O *lock-in* introduz uma modulação AC, do tipo $V_m \sin \omega t$, com amplitude de 5 – 20 mV e frequência $f = \omega/2\pi = 4$ kHz à rampa de potencial, ao passo que, é detectada a modulação da corrente de tunelamento e, portanto, a mudança de fase. Os dados de espectroscopia refletem a estrutura eletrônica da amostra para posição e distância entre ponta e amostra fixa em função do potencial aplicado. Estas medidas de STS podem ser realizadas em cada pixel da imagem de STM ou para um mapa completo da superfície. O tempo de aquisição de uma imagem com 150×150 pixels, com 150 pontos de espectroscopia $I(V)$ e $dI/dV(V)$, chega a mais de 10 horas! Para comparação, uma imagem no modo corrente constante com medida simultânea da condutância diferencial a voltagem fixa toma apenas poucos minutos.

3.3 Preparação das amostras

Nesta seção serão apresentadas as técnicas de preparação das amostras. Todos os resultados obtidos nesta Tese estão relacionados às amostras preparadas com Fe e Co sobre a superfície de Cu.

O substrato utilizado foi o Cu(111) monocristalino da MaTeck GmbH⁴. Antes da inserção na câmara UHV, o cristal de Cu(111) sofreu polimento mecânico e químico para obter superfície plana, com desvios no ângulo menor que $0,1^\circ$, reduzindo assim o número de discordâncias na superfície do cristal. Com o cristal de Cu(111) dentro da câmara de preparação (UHV) foram realizados ciclos de limpeza com bombardeamento de íons de Ar (1 keV, 1 μ A corrente da amostra, 15 min) a 300 K

⁴www.mateck.de

e recozimentos subsequentes a 700 K por 15 min até que houvesse a formação de terraços planos, limpos e grandes (centenas de nanômetros de largura).

Ilhas de Co foram crescidas por deposição de uma quantidade de Co menor que uma monocamada ($\simeq 0,4$ MC). A taxa de deposição é de 1 MC em 2 min., à temperatura ambiente na superfície de Cu(111). Depois da deposição de Co a amostra é imediatamente transferida para a cabeça do STM e resfriada a fim de minimizar a interdifusão entre Cu e Co [89]. Os pesquisadores do Instituto Max-Planck têm experiência na preparação de amostra de ilhas de Co sobre Cu(111), no entanto, no desenvolvimento desta Tese não foram preparadas amostras de Co sobre Cu(111), no decorrer da Tese, em vários momentos, são realizadas comparações que envolvem resultados obtidos por outros pesquisadores nesse sistema (Co em Cu(111)). Na Fig. 3.2 é apresentada uma imagem de STM que apresenta uma visão geral das ilhas de Co sobre Cu(111). As ilhas de Co têm altura de $\simeq 0,4$ nm que é equivalente a duas monocamadas (2 MC) e formato triangular [90, 91]. O comprimento lateral das ilhas varia entre 4 nm e 30 nm.

A formação de ilhas triangulares se dá devido à simetria hexagonal do substrato e à difusão anisotrópica dos adátomos nos cantos da ilha de Co. A simetria hexagonal tenderia a formar ilhas com a mesma simetria, mas na superfície fcc(111) existem dois tipos de degraus: microface 100 (degrau A) e microface 111 (degrau B). No momento do crescimento, de acordo com simulações de Monte Carlo [91], átomos de Co difundem-se livremente do degrau A para o B, mas não reciprocamente, o que facilita a nucleação de átomos no degrau B. Ou seja, ilhas triangulares de Co crescem pelos cantos (degrau B).

Ilhas de Co decoradas com Fe foram crescidas por deposição sucessiva de Co primeiro ($\simeq 0,2$ MC) e Fe por segundo ($\simeq 0,3$ MC) na superfície de Cu(111), limpa como descrito acima. A taxa de deposição de Fe e de Co foi de 1 MC em 2 min. A Fig. 3.3(a) é uma imagem de STM que apresenta uma visão geral das amostras decoradas com Fe. Ilhas de Fe (Fig. 3.3(b)) e Co decoradas por Fe (Fig. 3.3(c)) são formadas na superfície. Ilhas de Fe puro (Fig. 3.3(b)) apresentam uma superfície aproximadamente plana. Ilhas de Co decoradas por Fe (Fig. 3.3(c)) são compostas por núcleo de Co⁵, cercado por uma borda de Fe. Uma clara distinção entre Fe e Co é obtida estudando a dependência da condutância diferencial dI/dV com a posição na ilha, como será apresentado na Seção 4.1. Conforme mostrado na Fig. 3.3(e), a altura aparente das

⁵Por toda esta Tese, a palavra “núcleo” se dirige à região central, composta de átomos de Co, da ilha.

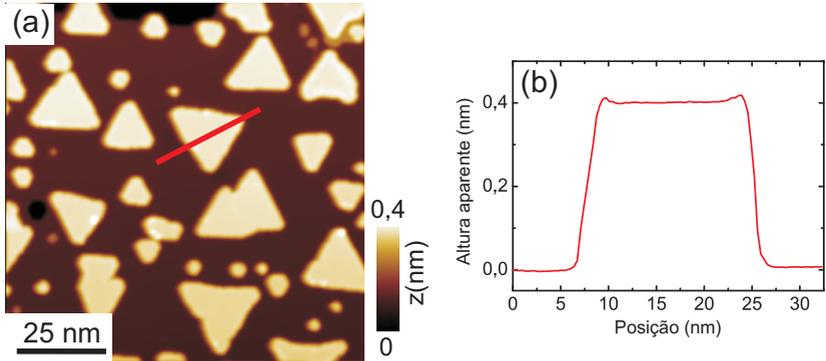


Figura 3.2: (a) Imagem de STM de ilhas de Co sobre Cu(111). (b) Perfil de altura aparente no trajeto da linha vermelha em (a). Parâmetros da imagem: $V_a = +0,5$ V, $I = 1$ nA, $T = 10$ K.

ilhas de Co decoradas com Fe muda cerca de 30 – 40 pm do núcleo da ilha para a borda de Fe. A borda de Fe, que cerca o Co, não é uniforme devido à presença de diferentes estruturas e propriedades eletrônicas. Em relação às alturas aparentes, no STM a altura depende das propriedades eletrônicas do material e não reflete apenas a altura real, de ambos os tipos de ilhas dependem da voltagem aplicada e é cerca de 0,35 nm a 0,4 nm, que sugere duas monocamadas atômicas de altura.

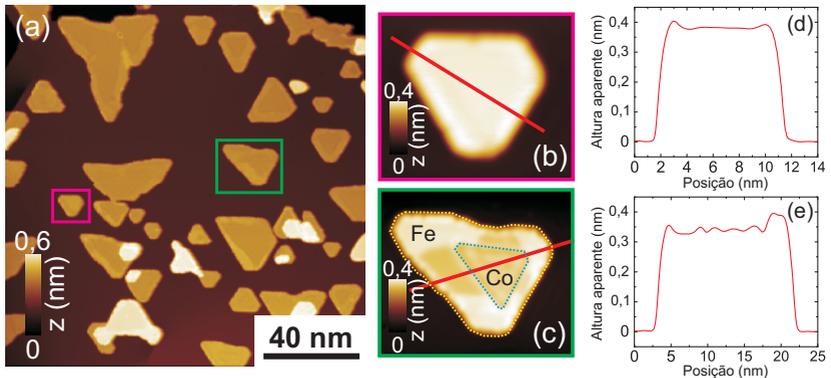


Figura 3.3: (a) Imagem de STM de ilhas de Fe e Co decoradas com Fe sobre Cu(111). (b), (c) Vista aproximada de ilha de Fe puro e Co decorado com Fe das regiões demarcadas com retângulos rosa e verde em (a), respectivamente. (d,e) Perfil de altura aparente no trajeto das linhas vermelhas em (b) e (c). Parâmetros das imagens: $V_a = +0,1$ V, $I = 1$ nA, $T = 10$ K.

Usando o STS é possível diferenciar entre as regiões de Co, Fe e Cu, uma vez que cada região (de diferente elemento) apresenta assinaturas diferentes no espectro da condutância diferencial dI/dV . A Fig. 3.4(a) mostra imagem de STM de uma região que contém uma ilha de Co decorada por Fe (A) e uma ilha de Fe (B). Na voltagem de +0,1 V, a ilha A aparece com três regiões distintas. O núcleo triangular de Co com o padrão de modulação está cercado por uma linha pontilhada branca. Por outro lado a decoração de Fe sobre Cu(111) da ilha A apresenta duas fases que são diferentes na estrutura e nas propriedades eletrônicas [92, 93]. Na região da decoração da ilha A duas alturas aparentes são observadas, nas regiões laterais um contraste mais escuro e nas regiões dos cantos um contraste mais claro, como está indicado por Fe-a e Fe-b, respectivamente. Na Fig. 3.4(b) estão apresentadas medidas da condutância diferencial dI/dV nas posições marcadas na Fig. 3.4(a). O espectro 1 mostra o comportamento conhecido para os estados superficiais do Cu(111) [94] em $V_a = -0,4$ e o 3 mostra o pico agudo de estados superficiais do tipo $3d_{z^2}$ do Co [95] em $V_a = -0,3$ V. No STS é possível identificar duas regiões de Fe eletronicamente diferentes. O espectro 4, medido na região de Fe-a, mostra um pico agudo em $-0,39$ V e um pico menor em $-0,03$ V. O espectro 5, medido na região de Fe-b mostra um pico em $-0,22$ V e quase o mesmo espectro quando medido na posição 2 na ilha B. Portanto, o Fe-a e Fe-b podem ser identificados como fases com estrutura diferente na borda de Fe, e correspondem aos conhecidos empilhamentos *fcc* (Cúbica de Face Centrada) e *bcc* (Cúbica de Corpo Centrado), respectivamente, descritas na literatura [92].

Ilhas de Fe puras sobre Cu(111) foram estudadas por Biederamann et al. [92] e Gehard et al. [93]. Nestes trabalhos eles também encontraram duas regiões de Fe com alturas aparentes diferentes. Baseados em imagens de STM com resolução atômica, os autores identificaram dois empilhamentos diferentes de Fe sobre Cu(111), que foram referidas como *fcc* e *bcc*. A Fig. 3.5 mostra o modelo de esferas para explicar a diferença entre as duas estruturas. O empilhamento *bcc* é obtido ao mudar a posição dos átomos de Fe da segunda camada, do sítio *fcc* para o sítio *ponte*. Nesses trabalhos os autores também realizaram medidas de STS nas duas regiões de Fe. O espectro na região *fcc* mostra um pico em $-0,4$ V e outro próximo do nível de Fermi. No caso das áreas de Fe do tipo *bcc* o espectro apresenta apenas um pico em $-0,25$ V. Os espectro da condutância diferencial dI/dV , apresentados na Fig. 3.4(b), podem ser identificados como as fases Fe-a e Fe-b encontradas na ilha de Co decorada por Fe e correspondem aos empilhamentos conhecidos

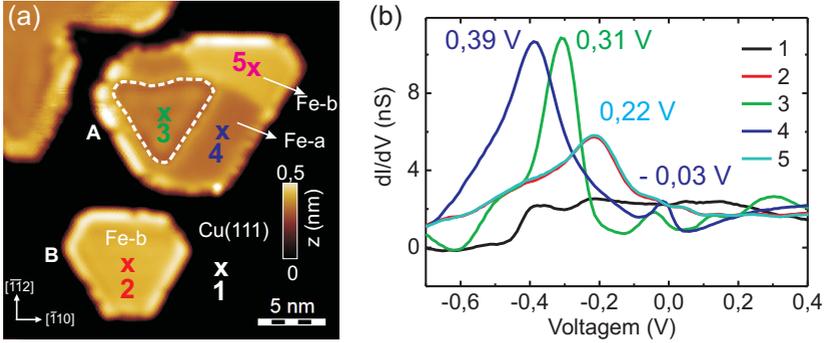


Figura 3.4: (a) Imagem de STM de um par de ilhas. **A** indica uma ilha de Co decorada por Fe, composta por um núcleo de Co quase triangular e uma borda de Fe ao redor do núcleo de Co. **B** indica uma ilha de Fe pura. O fundo preto é a superfície de Cu(111). As direções cristalográficas estão marcadas no canto esquerdo inferior. (b) espectros da condutância diferencial dI/dV nas posições indicadas de 1-5 em (a). Os parâmetros da medida: $V_a = +0,1$ V, $I = 1$ nA, $T = 10$ K

como fcc e bcc, respectivamente. Nesta parte foram identificados as fases de acordo com a convenção de regiões fcc e bcc, no entanto, a atribuição a uma estrutura bcc com apenas duas camadas parece ser duvidosa, pois apenas duas monocamadas não podem definir a estrutura atômica. No decorrer desta Tese, as fases serão designadas por Fe-a(fcc) e Fe-b(bcc).

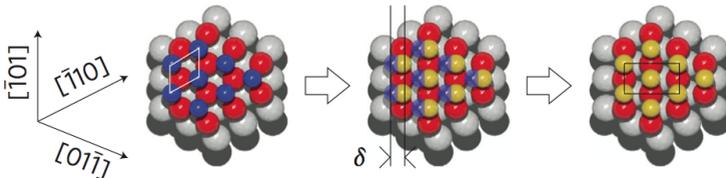


Figura 3.5: Modelo de esferas duras ilustra o movimento de átomos de Fe da segunda camada do sítio oco (azul) do empilhamento fcc (111) para o sítio ponte (laranja) do empilhamento bcc (110) [93]. Bolas cinzas e vermelhas representam átomos de Cu e de Fe da primeira camada, respectivamente. As direções cristalográficas no plano fcc (111) e a célula unitária estão indicadas. Retirada da ref. [93].

3.4 Preparação das pontas

Nesta seção serão apresentadas as técnicas de preparação das pontas magnéticas para STM. A fim de obter informação sobre as propriedades magnéticas da amostra é necessário pontas de prova magnéticas [39–41]. Neste trabalho foram utilizadas pontas de W recobertas por Fe e pontas de W recobertas por Cr e Co.

Todas as pontas utilizadas foram preparadas em dois passos que consistem em tratamentos *ex-situ* e *in-situ*. O primeiro passo é comum a todas e consiste num processo de corrosão. As pontas foram produzidas a partir de fios de W policristalino (99,95%, $\phi = 0,375$ mm de diâmetro) através de corrosão com solução de hidróxido de sódio 8%. Todas as pontas foram produzidas com a técnica de corrosão por lamela, como descrito nas ref. [96–99]. Depois da corrosão, as pontas foram montadas no porta ponta, Fig. 3.1(c), e transferidas para dentro da câmara UHV. Nesta etapa da preparação o objetivo é obter pontas mais agudas. Como a corrosão é realizada em ar ocorrem contaminações da ponta com óxidos e outras impurezas. Com o objetivo de remover qualquer impureza, todas as pontas foram aquecidas em UHV a temperatura de $\simeq 2400$ K por alguns segundos. A temperatura do ápice da ponta foi monitorado por um pirômetro durante o *flash* de recozimento.

A deposição de Fe foi realizada com evaporadora de feixe de elétrons dentro da câmara de preparação à temperatura ambiente, sendo evaporado uma quantidade em torno de 40 – 80 camadas atômicas de Fe em direção a ponta⁶. Depois da deposição de Fe, a ponta foi recozida a $\simeq 1000$ K por alguns segundos para suavizar o recobrimento. A omissão desta última etapa leva a pontas instáveis, que mudam a resposta espectroscópica ao longo das medidas.

Embora o material que recobre a ponta seja magnético na forma volumétrica, isso não garante que a magnetização da ponta tenha as mesmas propriedades e nem que a resposta ao campo magnético externo seja a mesma. Uma abordagem simples para testar a sensibilidade magnética da ponta é usar a medida de espectroscopia em uma amostra magnética conhecida e variar o campo magnético externo. Ou seja, o teste visa explorar a dependência da condutância diferencial dI/dV com a orientação relativa da magnetização entre ponta e amostra, como descrito no Capítulo 2.3. Um trabalho realizado em Halle

⁶Taxa de deposição foi calibrada com medidas de STM em baixas coberturas de Fe sobre Cu(111).

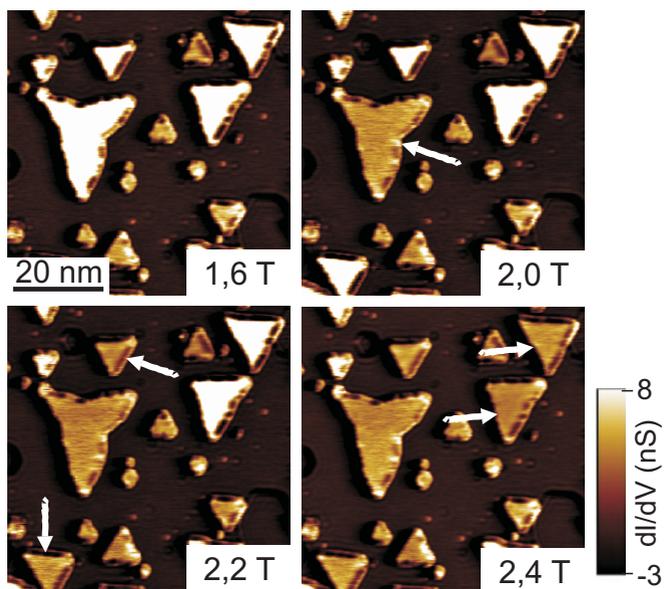


Figura 3.6: Mapas da condutância diferencial de ilhas de Co sobre Cu(111) obtidas com ponta magnética para campos magnéticos externos diferentes. Flechas brancas indicam as ilhas que inverteram sua magnetização com o campo magnético externo. Parâmetros das imagens: $V_a = +0,5$ V, $I = 1$ nA, $T = 8$ K.

com Co/Cu(111) [47], que está de acordo com outros trabalhos experimentais [100], mostra que o eixo fácil de magnetização em ilhas de bicamadas de Co é fora do plano com magnetização remanente na faixa 8 – 30 K. A Fig. 3.6 apresenta uma série de imagens de dI/dV de ilhas de Co sobre Cu(111) obtida com uma ponta magnética para diferentes valores do campo magnético externo. Com o campo de 1,6 T, as ilhas pequenas aparecem mais escuras que as ilhas grandes. Aumentando o campo para 2 T, a cor de algumas ilhas (que estão marcadas por uma flecha branca) muda de clara para escura. Com aumento adicional do campo magnético mais ilhas mudam a cor de claro para escuro, até o valor de 2,4 T em que todas as ilhas na imagem exibem cor escura. Pode-se concluir que, uma vez o campo magnético é apenas na direção normal à superfície, o contraste muda devido a inversão da direção da magnetização da ilha. Para confirmar a origem deste contraste, também é medido o espectro da condutância diferencial dI/dV de ilhas únicas como função do campo magnético externo. Destes dados pode-se construir um ciclo de histerese da condutância diferencial dI/dV para uma data partícula. Com este ciclo de histerese da condutância diferencial dI/dV é possível separar a contribuição da ponta da contribuição da amostra, uma vez que os dados medidos contém uma convolução de ambas contribuições. Pela análise do do ciclo é possível identificar o estado magnético de cada eletrodo, ponta e amostra, conforme será mostrado a seguir.

A segunda ponta utilizada neste trabalho é de W recoberta por Co e Cr. O fio de W é preparado como descrito anteriormente. Com a ponta limpa e dentro da câmara de preparação, é depositado primeiro o Co, com evaporadora de feixe de elétrons. A quantidade evaporada equivalente a 40 monocamadas de Co em direção à ponta de W, mantida à temperatura ambiente. Depois da deposição de Co, a ponta foi recozida a $\simeq 1000$ K por alguns segundos. Então é depositado o Cr, também com evaporadora de feixe de elétrons e a quantidade evaporada equivalente a 40 monocamadas de Cr em direção à ponta de Co/W. A última etapa de preparação é outro recozimento a $\simeq 1000$ K por alguns segundos. Os resultados apresentados para a ponta de W recoberta com Co e Cr são para uma ponta específica e as características desta ponta estão descritas na Seção 4.2.2. A ponta utilizada apresenta resposta ferromagnética ao campo magnético externo, com eixo fácil inclinado em relação à direção fora do plano, contendo, portando, magnetização no plano e fora do plano. A resposta da magnetização está de acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth em que a magnetização rotaciona para ficar paralelo ao campo externo.

3.5 Obtenção da assimetria dI/dV

Esta seção introduz os passos necessários para se obter mapas da assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ a partir da condutância diferencial dI/dV para estados de magnetização paralela (P) e antiparalela (AP) entre ponta e amostra. O método descrito aqui é usado em diversos resultados desta Tese, como na Seção 4.3.3.

Como já foi mostrado, a configuração magnética da ponta e seu comportamento sob campo magnético externo não são conhecidas *a priori*. Estas dependem da preparação macroscópica da ponta, e.g., qualidade da corrosão ou formação da cobertura magnética, e da preparação microscópica com pulsos de voltagem [101, 102]. O primeiro passo para se obter a $A_{dI/dV}$ consiste em medir espectros de condutância diferencial sobre a estrutura nanométrica para diferentes valores do campo magnético externo, i.e., um ciclo de histerese completo. Esta medida é fundamental para entender a resposta do momento magnético local do ápice da ponta para um campo magnético aplicado. Apenas após a identificação das contribuições da ponta e da amostra é possível determinar os estados com orientação paralela e antiparalela entre as magnetizações.

A Fig. 3.7(a) mostra a dependência da condutância diferencial dI/dV com o campo magnético da ilha de Co na imagem inserida. Mudando-se o campo magnético alterações são induzidas na forma e amplitude do espectro da dI/dV que dependem da voltagem aplicada. Para valores da voltagem onde as curvas se cruzam não é detectado efeito do campo magnético. Foi escolhido o potencial de +0,58 V, indicado na figura pela reta pontilhada, para estudar o efeito do campo magnético externo na condutância diferencial dI/dV como função do campo na Fig. 3.7(b). Na Fig. 3.7(b) é apresentado um ciclo de histerese dI/dV , em 0,58 V, que é quase simétrico em relação ao eixo da condutância diferencial. Esta medida indica que ambos, ponta e amostra, respondem ao campo magnético. Experimentos anteriores identificaram que o eixo fácil de magnetização da ilha de bicamada de Co sobre Cu(111) em baixas temperaturas é perpendicular à superfície com remanescência do valor de saturação [100]. Assim, a mudança abrupta da condutância diferencial é atribuída à inversão do sentido de magnetização da ilha de Co. Por outro lado, a variação suave para campos menores indica um aumento contínuo da componente z do momento magnético do ápice da ponta em direção ao campo. Para valores modulares altos do campo magnético o valor da condutância diferencial

é o mesmo, o que indica o mesmo estado magnético. Neste ponto, é possível distinguir entre estado de orientação paralela (P) e antiparalela (AP) entre magnetização da ponta e amostra, como indicado pelas flechas vermelhas e azuis na Fig. 3.7(b).

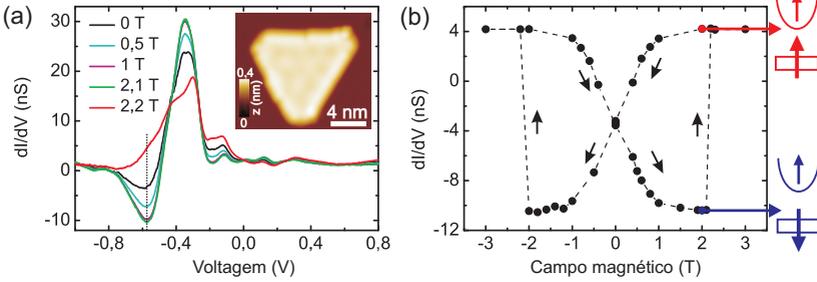


Figura 3.7: (a) Espectros da condutância diferencial (dI/dV) medido no centro da ilha de Co sobre Cu(111) mostrada na figura inserida para diferentes campos magnéticos a 8 K. (b) Ciclo de histerese da condutância diferencial obtido na voltagem marcada pela linha pontilhada na parte (a). ($V = -0,58$ V). As flechas pretas indicam a sequência na qual os dados foram medidos. Esquemas em azul e vermelho indicam, respectivamente, as configurações paralela (P) e antiparalela (AP) entre a direção de magnetização da ponta e da amostra em 2,0 T.

Com esta informação é possível medir as propriedades eletrônicas no estado P e AP do sistema. De modo a obter mapas de assimetria da condutância diferencial, $A_{dI/dV}$, foi usado o seguinte procedimento: (1) o campo magnético é variado de 0 T até $\pm 2,0$ T (estado AP, ponto azul no ciclo de histerese na Fig. 3.7(b)). (2) são obtidos espectros dI/dV ponto a ponto da superfície de interesse (por exemplo toda imagem inserida da Fig. 3.7(a)). (3) o campo magnético é variado até ± 3 T para garantir a inversão da magnetização da amostra e estabelecer a configuração paralela. (4) o campo magnético é variado de volta até $\pm 2,0$ T (estado P, ponto vermelho no ciclo de histerese na Fig. 3.7(b)) e então repetido o passo (2). Neste ponto, dois mapas completos da condutância diferencial foram obtidos para o estado paralelo e antiparalelo para cada voltagem no intervalo determinado. Dos mapas medidos da condutância diferencial é calculado o mapa de assimetria da condutância diferencial para uma dada voltagem. A assimetria da condutância diferencial é definida como:

$$A_{dI/dV} = \frac{dI/dV_{AP} - dI/dV_P}{dI/dV_{AP} + dI/dV_P} \quad (3.1)$$

onde dI/dV_{AP} e dI/dV_P são os sinais medidos de condutância diferencial na configuração paralela (P) e antiparalela (AP) entre a magnetização da ponta e amostra, respectivamente. Esta assimetria é proporcional à polarização em spin da amostra P_a , como discutido na Seção 2.1.5. O valor da $A_{dI/dV}$ pode ser negativo e positivo, de acordo com as polarizações em spin da ponta e amostra.

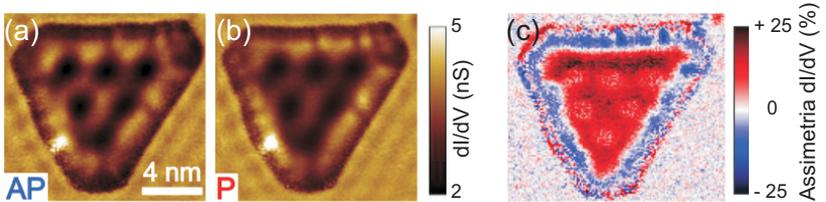


Figura 3.8: (a), (b) Dois mapas da condutância diferencial de ilhas de Co da ilha da figura inserida (Fig. 3.7). Ambas imagens foram obtidas com campo magnético externo de 2,0 T, nas configurações paralela (P) e antiparalela (AP) entre a direção de magnetização da ponta e amostra. Parâmetros da medida: $V = +0,03$ V, $V_{stab} = +0,5$ V, $I = 1,0$ nA, $T = 10$ K. (c) Mapa da assimetria da condutância diferencial dI/dV calculado com a eq. 3.1 das imagens (a) e (b), por cálculo de imagens: $A = (mapa(a) - mapa(b)) / (mapa(a) + mapa(b))$.

Na Fig. 3.8 é mostrado um exemplo da obtenção do mapa da $A_{dI/dV}$. As Fig. 3.8(a) e (b) são mapas da condutância diferencial da ilha de Co inserida na Fig. 3.7(a) obtidos no mesmo campo magnético de 2,0 T em configuração paralela e antiparalela, respectivamente. Vale notar que a condutância diferencial na região central da ilha é espacialmente modulada com padrão que reflete a simetria da ilha, é devido ao confinamento quântico de elétrons [82]. O padrão é atribuído à formação de ondas estacionárias na densidade de estados na superfície da ilha, causado pelo espalhamento de elétrons nos contornos da ilha [103, 104]. O padrão de modulação nas Fig. 3.8(a) e (b) são muito semelhantes, mas diferem na amplitude da modulação. Esta diferença é claramente mostrada na imagem da $A_{dI/dV}$ da Fig. 3.8(c). A parte interna mostra a modulação espacial com período que é determinado pela dispersão de elétrons na ilha de Co. Este resultado pode ser interpretado como confinamento quântico dependente de spin dentro de um ilha de Co como descrito na ref. [45]. A borda mostra valor de assimetria oposta e nenhuma modulação.

Nesta seção nós mostramos como mapas de assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ podem ser calculados a partir de medidas da condutância diferencial nos estados de magnetização P e AP entre

ponta e amostra. Esses dados são poderosos para explorar a distribuição espacial da polarização em spin da amostra como será descrito na Seção 4.3.3.

3.6 Cálculos teóricos com DFT

Os cálculos da densidade funcional foram realizados com base na aproximação de gradiente generalizado (GGA) usando o método de ondas planares com potenciais totais aumentados (FLAPW), com a geometria *single slab* [105, 106], no qual os estados internos são tratados completamente relativísticos e os estados de valência são tratados como relativisticamente escalares (SR), i.e., sem SOI (Interação spin orbita), e é aplicado o teorema de Bloch generalizado para as estruturas de hélices de spins. A SOI foi incluída pelo método segundo variacional aplicado nos autovetores SR, nos quais foram utilizados células unitárias grandes (super células) com constante de rede correspondendo ao comprimento de onda da estrutura de hélice de spins comensurável, uma vez que, o teorema de Bloch generalizado não é mais apropriado para descrever a hélice de spins com a SOI.

Foram usadas as funções LAPW com corte de $|k + G| \leq 3,9$ a.u. e aproximação *muffin-tin* (MT) com raio de 2,0 a.u. para átomos de Fe e Cu, onde a expansão do momento angular dentro da esfera MT é truncada em $l = 8$ para função de onda, carga e densidade de spin e potencial. A energia de formação da hélice de spins foi calculada usando 1600 pontos k na zona de Brillouin (BZ) em duas dimensões. A bicamada de Fe sobre Cu(111) foi modelada por *single slab*, que consiste de 5 camadas de Cu(111) e 2 camadas de Fe com o empilhamento no sítio ponte da interface do plano Cu(111). As constantes da rede no plano foram assumidas os valores experimentais do sólido volumétrico de Cu. As estruturas da hélice de spins são muito complexas e para simplificar nossos cálculos foram realizados da seguinte forma: primeiro o filme é relaxado por cálculos de força atômica dentro do estado FM, então a energia de formação da hélice de spins são obtidas variando a distância intercamadas de Fe-Fe, onde a outra distância intercamada i.e., entre a subsuperfície de Fe e o substrato de Cu, e entre as outras camadas de Cu, foram fixadas para os valores do estado FM.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesta Tese. Os resultados estão divididos em três seções: a Seção 4.1 trata dos resultados para o confinamento quântico de elétrons em nanoilhas de Co decoradas por Fe sobre Cu(111), a Seção 4.2 apresenta os resultados da resposta magnética das pontas de W recobertas por Fe com medidas dependentes da temperatura e também da direção de magnetização da ponta de W recoberta por Cr e Co, utilizada nos experimentos da Seção 4.3.1, enquanto que na Seção 4.3 são apresentados resultados do estado magnético de nanoilhas de Fe e das propriedades magnéticas de ilhas de Co decoradas por Fe.

4.1 Confinamento quântico de elétrons em nanoilhas de Co decoradas por Fe

Nesta seção são apresentados os resultados para o confinamento de elétrons em ilhas de Co decoradas por Fe sobre Cu(111). Com esses resultados será possível entender como a decoração de Fe afeta o confinamento de elétrons no núcleo de Co. Nossos resultados são comparados com os resultados obtidos anteriormente no Instituto Max-Planck, em Halle, para o caso de ilhas de Co puras. Em ambos os casos, a relação de dispersão é quantizada mas, no entanto, os dois sistemas apresentam diferenças importantes.

Os padrões de ondas estacionárias característicos mostrados na Se-

ção 2.2 são formados por interferência quântica de elétrons espalhados pelas arestas das nanoestruturas. É esperado que, modificando as bordas da nanoestrutura, a barreira de potencial seja alterada e, portanto, as características do padrão da onda sejam afetadas. Além do mais, ilhas de Co nanométricas apresentam uma estrutura eletrônica particular nas arestas e esse novo estado que se forma na borda da ilha é chamado de estado de borda [45, 82, 83], que parece participar ativamente do espalhamento de elétrons, fazendo o papel de barreira de potencial, como foi visto na Seção 2.2.2. Quando a ilha nanométrica de Co é decorada por outro material é esperado que a borda seja modificada. Neste caso, Fe foi escolhido, pois apresenta características semelhantes ao Co, como raio atômico e energia superficial, sendo um excelente candidato para formar a decoração periférica da ilha de Co. Estudos relacionados com as propriedades eletrônicas dependentes de spin e magnéticas serão apresentados nas Seções 4.3.2 e 4.3.3.

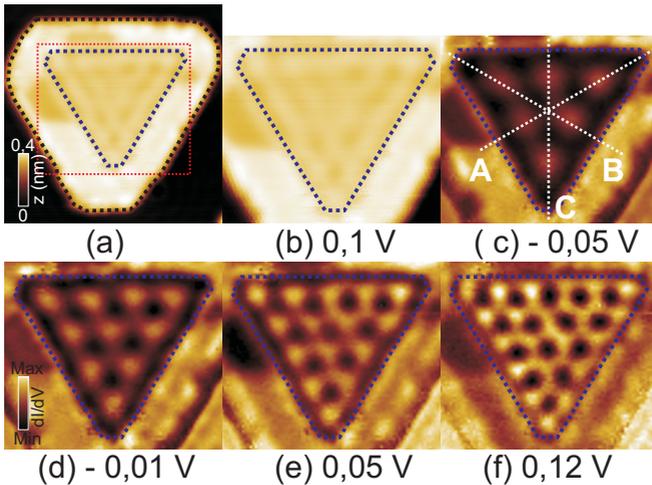


Figura 4.1: (a) Imagem de STM de uma ilha de Co decorada por Fe sobre Cu(111). (b) Imagem da área marcada pela linha pontilhada vermelha em (a). A linha pontilhada azul indica o limite entre o núcleo de Co e a borda de Fe. (c-f) Mapas da condutância diferencial com o padrão de interferência para voltagens diferentes. A linha branca em (c) mostra as três direções dos comprimentos geométricos do núcleo de Co.

A Fig. 4.1(a) mostra uma imagem de STM da ilha de Co decorada por Fe preparada como descrito na Seção 3.3. A Fig. 4.1(b) mostra imagem aproximada da área demarcada pela linha pontilhada em vermelho da Fig. 4.1(a). Os três eixos de simetria A, B e C estão indicados para

o triângulo interno, na Fig. 4.1(c). Uma série de mapas da condutância diferencial mostram alguns padrões de modulação nas Figs. 4.1(c-f). A linha azul pontilhada nas Figs. 4.1(a-f) indica o limite do núcleo de Co que foi identificado através dos espectros da condutância diferencial obtidos na região transição entre Co e Fe. O núcleo de Co estudado tem forma de triângulo truncado com comprimento lateral de aproximadamente 14 nm. Neste ponto, já podem ser notadas diferenças drásticas nos padrões de modulação em ilhas de Co e dentro do núcleo de Co decorado por Fe comparando-se as Fig. 2.18(b),(d-f) e Fig. 4.1(c-f). O padrões dentro do núcleo de Co decorado se estendem até o limite entre Co e Fe, já os padrões na ilha de Co não decorada não se formam em toda a ilha.

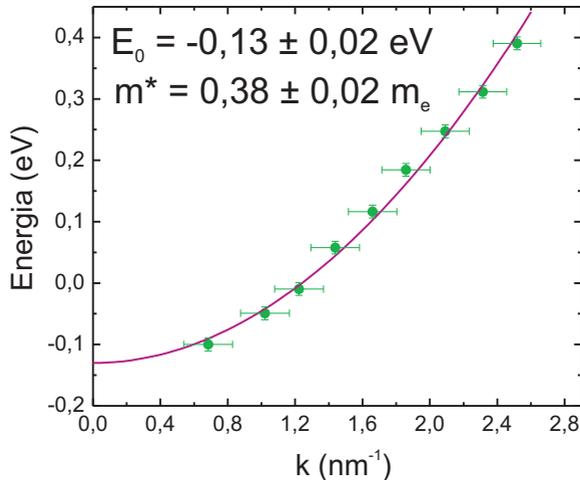


Figura 4.2: Relação de dispersão $E(k)$ dos elétrons dos estados superficiais na direção C extraídos da análise de transformada de Fourier dos mapas dI/dV da ilha da Fig. 4.1(a).

A análise da Fig. 4.1 foi realizada como já detalhado na Seção 2.2.2. O intervalo de energia foi de $-0,3$ a $+0,4V$, a relação de dispersão foi extraída para cada direção e o resultado para a direção C (ver Fig. 4.1) é mostrado na Fig. 4.2. Usando o mesmo modelo considerando elétrons livres, descrito na Seção 2.2.1, podemos ajustar os dados com a equação: $E = E_0 + \hbar^2 k^2 / 2m^*$, e o ajuste resulta em: $E_0 = -0,13 \pm 0,01$ eV e $m^* = 0,38 \pm 0,03 m_e$.

Para estudar quantitativamente o confinamento foi usado o modelo partícula na caixa em uma dimensão, como descrito na Seção 2.2.1 e a Fig. 4.3 mostra os valores dos vetores de onda k_n como função de n

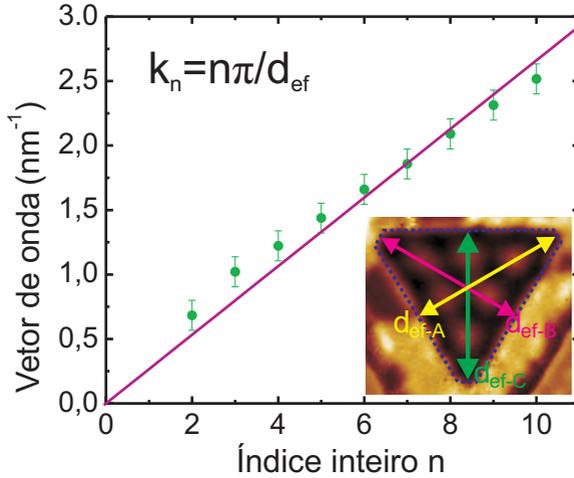


Figura 4.3: Gráfico dos vetores de onda, na direção C, como função de um número inteiro n obtido aplicando o modelo partícula na caixa para os vetores de onda obtidos da Fig. 4.2. A inclinação da reta de ajuste dá o comprimento de confinamento efetivo $d_{ef} = 11,7 \pm 0,4$ nm.

para o eixo de simetria C do núcleo de Co da Fig. 4.2. Uma vez que, o núcleo da ilha é praticamente equilátero, apenas os dados da relação $k_n(n)$ para a direção C estão apresentados. Da inclinação da reta do ajuste dos dados na Fig. 4.3, o comprimento de confinamento efetivo d_{ef} pode ser obtido. Vale notar que o ajuste não está bom, pois a reta é forçada pela origem (ver Seção 2.2.1). A princípio uma curva com inclinação menor e cortando o eixo k fora da origem ajustaria melhor aos dados, no entanto, para $n = 0$, de acordo com a Eq. 2.14, não é compreensível que k tenha valor diferente de zero. Duas possibilidades são apontadas para entender o problema: primeiro, a barreira de potencial pode ser dependente da energia e não infinita permitindo, para um intervalo de energia em que os elétrons ultrapassem a barreira; segundo, que o modelo unidimensional não pode ser aplicado e uma abordagem mais rigorosa deva ser aplicada, utilizando o modelo bidimensional com a solução analítica para um triângulo equilátero [107]. Os valores do comprimento de confinamento para as três direções de simetria estão apresentados na Tab. 4.1. A Fig. 4.4 mostra a comparação entre o valor obtido do d_{ef} na direção C e o comprimento geométrico do núcleo de Co a partir do perfil de altura da imagem de STM. Neste caso, o comprimento de confinamento d_{ef} corresponde ao comprimento geométrico do núcleo de Co, em contraste ao observado para ilhas de Co não

Direção	Comp. de confinamento d_{ef} (nm)	Comp. geométrico (nm)
A	$11,9 \pm 0,4$	$11,8 \pm 0,2$
B	$11,6 \pm 0,4$	$11,5 \pm 0,2$
C	$11,7 \pm 0,4$	$11,8 \pm 0,2$

Tabela 4.1: Comparação entre comprimentos de confinamento d_{ef} e comprimentos geométricos do núcleo de Co na Fig.(inserida) 4.3.

decoradas, onde o d_{ef} é de 2,4 nm a 3,1 nm menor que o comprimento geométrico. Assim, pode-se concluir que a presença da decoração de Fe fez com que a barreira de potencial ocorra no limite entre Co e Fe.

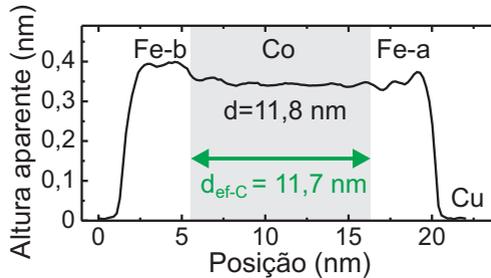


Figura 4.4: Comparação do comprimento de confinamento efetivo obtido da lei de quantização da Fig. 4.3 com os dados de perfil da imagem de STM da Fig.(inserida) 4.3 na direção C da ilha de Co decorada por Fe.

Nesta seção foram apresentados os resultados experimentais que mostram o confinamento de elétrons em ilhas de Co decoradas por Fe. Em ilhas de Co, na Seção 2.2.2, a parede do poço de potencial está localizada a uma distância de 1,2 nm a 1,5 nm da borda da ilha. Em ilhas de Co decoradas por Fe, a borda do poço de potencial coincide com o limite entre Co e Fe. Essa diferença indica, fortemente, a existência de um mecanismo na borda da ilha de Co que age como centro espalhador. A fim de entender este fenômeno nós obtivemos a estrutura eletrônica resolvida no espaço, das ilhas de Co decorada ou não por Fe. A comparação entre estas ilhas está mostrada a seguir.

A Fig. 4.5(a) mostra imagem de STM e (b) mapa da condutância diferencial dI/dV da ilha de Co decorada por Fe **A** da Fig. 3.4. Nesta ilha foram obtidos diversos espectros da condutância diferencial dI/dV como função da posição ao longo da transição entre Co e Fe, como pode ser visto nas Fig. 4.5(c,d). Os espectros foram obtidos do centro do núcleo de Co em direção ao canto (L1) até o Fe-b (Fig. 4.5(c)) e do

centro do núcleo de Co para a lateral até o Fe-a (L2) (Fig. 4.5(d))¹. O espectro dI/dV em preto mostra pico intenso relacionado aos estados superficiais $3d_{z^2}$ e está localizado em $-0,3$ V. Movendo do centro para o canto (lateral) da ilha, o pico de Co $3d_{z^2}$ diminui a intensidade e o pico típico de Fe-b (Fe-a) aparece gradualmente em $-0,2$ V ($-0,4$ V). Com base na mudança dos espectros dI/dV a região de transição entre Co e Fe pode ser determinada. Esta corresponde à $0,7$ nm para ambas as direções, o que equivale a 3 distâncias atômicas de primeiros vizinhos da superfície de Cu(111). Nós concluímos que há separação total de fase entre Co e Fe, e a inter difusão é restrita a 3 camadas laterais, como discutido na Seção 3.3.

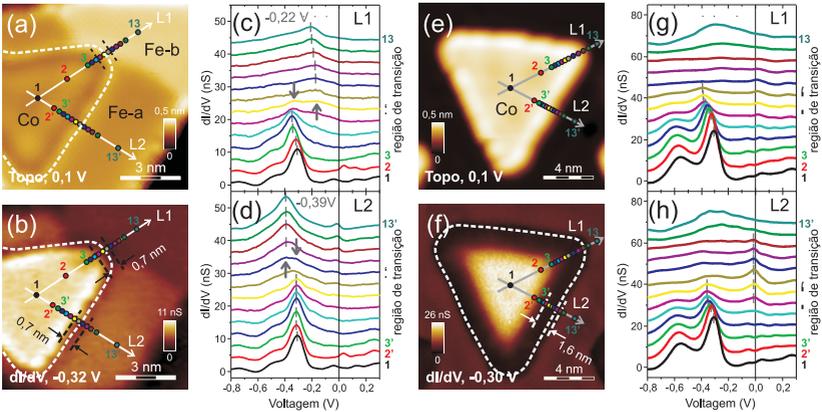


Figura 4.5: (a,b) Imagens (aproximadas) de STM e mapa dI/dV ($V = 0,32$ V) da ilha A da Fig. 3.4(a). As linhas pontilhadas brancas marcam a região de Co. (c,d) Espectros dI/dV medidos ao longo das flechas (c) L1 e (d) L2 que cruzam o limite entre Co-Fe. As barras cinzas indicam a voltagem dos picos característicos dos espectros medidos nas regiões de Fe (acima) e Co (abaixo). (e,f) Imagens de STM e do mapa dI/dV ($V = 0,30$ V) de Co sobre Cu(111). A curva branca pontilhada mostra a região de Co. (g,h) Espectros dI/dV medidos ao longo das flechas (g) L1 e (h) L2 cruzam as bordas da ilha. As barras cinzas indicam a voltagem do pico característico do Co $3d_{z^2}$ e estados de borda. As medidas da posição dos espectros em (c) e (d) ((g) e (f)) são marcados por pontos ao longo das flechas L1 e L2, respectivamente, em (a)(e) com as mesmas cores.

Para uma comparação direta com ilhas de Co puras, nós obtivemos espectros de STS apresentados nas Fig. 4.5(g,h) medidos através do

¹As duas fases do Fe que podem ser encontradas na amostra foram definidas na Seção 3.3

canto (L1) e a lateral (L2) da ilha, como está demarcado na imagem de STM (Fig. 4.5(e)) e mapa dI/dV (Fig. 4.5(f)) da ilha de Co sem decoração. Os espectros apresentados mostram uma mudança contínua da estrutura eletrônica nas duas direções. Duas características são afetadas pelo efeito de borda das ilhas de Co isoladas. A energia do pico de estados de Co do tipo $3d_{z^2}$ (marcado com barras cinzas) no centro da ilha ($\sim -0,3$ eV) muda por $\sim -0,1$ eV ($-0,05$ eV) do centro para o canto (lateral) da ilha e desaparece na borda, esse resultado esta de acordo com investigações preliminares (ref. [83]). Nós também observamos outra característica nos espectros na direção lateral (L2) da ilha (Fig. 4.5(h)), um pico evolui na energia de Fermi ($V = 0$ V) na proximidade da borda da ilha (linha pontilhada na Fig. 4.5(f)) se estendendo por $\sim 1,6$ nm. Este estado peculiar é conhecido como estado de borda, como introduzido por Pietzsch et al.[82].

Comparando os espectros dependentes da posição entre as duas ilhas, nós analisamos as novas características eletrônicas do núcleo de Co, que está decorado por Fe para entender a estrutura peculiar da ilha de Co sem decoração. A observação mais importante é o desaparecimento dos estados de borda, da energia de Fermi, nos espectros dI/dV obtidos para a ilha de Co decorada por Fe na Fig. 4.5(c,d). Não é observado pico em 0 V nas regiões de transição entre Co|Fe-a e Co|Fe-b. Assim, nós concluímos que a decoração remove os estados peculiares de borda. Voltando ao confinamento quântico, podemos propor que a igualdade entre o comprimento de confinamento d_{ef} e o comprimento geométrico do núcleo de Co d ocorre devido ao desaparecimento dos estados de borda.

Além do desaparecimento dos estados de borda, nós observamos que, nos espectros das Fig. 4.5(c,d), o pico de estados do tipo $3d_{z^2}$ é quase constante em energia, variando $\sim -0,04$ eV ($-0,01$ eV) do centro para o canto (lateral) do núcleo de Co, significamente menor que o visto para ilha de Co sem decoração. A fim de entender melhor esse resultado, relembramos um resultado citado anteriormente, obtido para ilhas de Co por Rastei et al. [83]. Nesse trabalho, os autores relacionaram a mudança da posição do pico de estados do tipo $3d_{z^2}$ com a distância interatômica entre átomos Co-Co, e portanto, à relaxação estrutural e a deformação local. Podemos concluir que, no núcleo de Co da ilha decorada, a distância interatômica é quase constante por toda a ilha, que reflete estado de deformação constante e pouca relaxação. Esse resultado, a princípio, influencia muito pouco o confinamento de elétrons, mas tem papel importante na inversão da magnetização (Seção 4.3.2) e na polarização em spin (Seção 4.3.3) de

ilhas de Co decoradas por Fe.

Nesta seção, nós estudamos o confinamento de elétrons em ilhas de Co decoradas por Fe. Nós obtivemos mapas dI/dV , que mostram a evolução de padrões de modulação, que são caracterizados pela formação de ondas estacionárias dentro do núcleo de Co. Nós utilizamos o modelo de partícula na caixa unidimensional e encontramos que o comprimento efetivo de confinamento (d_{ef}) é o mesmo que o comprimento geométrico d do núcleo de Co da ilha decorada por Fe. Esse resultado trouxe à tona uma discussão inacabada sobre ilhas de Co puras, em que o d_{ef} é 2,4 – 3,0 nm menor que d . Com a nossa comparação entre os resultados para ilhas de Co com e sem decoração, mais a discussão da estrutura eletrônica de ambas as ilhas podemos concluir que em ilhas de Co sem decoração a barreira de potencial esta localizada a distância de 1,2 – 1,5 nm da borda e a decoração de Fe remove os estados de borda, permitindo o confinamento ocorrer em todo o núcleo de Co.

4.2 Comportamento magnético de pontas para sp-STM

O STM polarizado em spin tem sido empregado em numerosos trabalhos em magnetismo de nanoestruturas [20, 39–41, 44–47, 68, 84]. No entanto há poucos trabalhos que descrevem o importante papel desempenhado pela ponta [101, 102, 108]. Um grande desafio no sp-STM é a preparação e caracterização de pontas magnéticas, sendo empregadas pontas de W recobertas por um filme de Co, Fe, Gd ou Cr [39, 109]. As preparações das pontas de W, recobertas por Fe e Co|Cr, são descritas na Seção 3.4. Depois de muitos anos da invenção do sp-STM, já é sabido que a preparação macroscópica não assegura confiabilidade na sensibilidade magnética da ponta. Assim, um passo adicional é necessário, denominado preparação microscópica, que consiste na aplicação de pulsos de potencial entre a ponta e amostra sob condições típicas de tunelamento. Os processos que levam à formação dos ápices não são acessíveis, mas para entender a origem dos ápices nanométricos vale lembrar dos efeitos de ponta dupla que são observados normalmente em imagens de STM [110, 111]. Ou seja, a ponta real de STM consiste de diversas protusões nanométricas dispostas lateralmente e são elas que determinam o tunelamento. O operador do STM é responsável por encontrar a condição em que a ponta tenha apenas um ápice. A segunda etapa é que a ponta tenha sensibilidade magnética. Mas, de-

vido ao campo elétrico alto sofrido pela ponta, uma protusão pode ser removida e um novo ápice torna-se responsável pelo tunelamento. Do ponto de vista magnético, um ápice pode diferir para outro ápice da mesma ponta, mesmo que preparado sob as mesmas condições. Dessa forma, fica claro que um entendimento mais aprofundado da configuração magnética do ápice da ponta é um desafio a fim de obter conclusões mais confiáveis da estrutura de spin da amostra [102]. A preparação final da ponta e a determinação do comportamento magnético do ápice da ponta serão investigados nesta seção.

4.2.1 Pontas de W recobertas por Fe: medidas dependentes da temperatura

Nesta seção, pontas de W recobertas com Fe são investigadas. Medidas dependentes da temperatura em pontas de W recobertas por Fe foram realizadas a fim de entender a resposta magnética do ápice da ponta como função da temperatura e do campo magnético externo aplicado.

Para caracterizar a ponta W com 40 monocamadas de Fe, foram realizadas medidas da condutância diferencial dI/dV como função do campo magnético, para diferentes temperaturas, de duas ilhas de Co decoradas, a fim de ter mais confiabilidade nos dados. Os ciclos de histerese dI/dV em preto da Fig. 4.6 foram obtidos a 10 K e apresentam forma de asa de borboleta semelhante ao de ilhas de Co da Fig. 3.7, também observado anteriormente nas Ref. [101, 102, 108]. É válido, portanto, assumir que as mudanças abruptas do sinal da condutância diferencial em 1,6 T para a ilha de Co2 e 2 T para a ilha de Co1 sejam atribuídos à inversão da direção de magnetização dos núcleos de Co, enquanto que a mudança gradual é atribuída ao aumento da componente z do momento magnético do ápice da ponta na direção do campo aplicado.

A medida a 10 K não permite, a princípio, afirmar se o aumento da componente z do momento magnético do ápice da ponta é devido à rotação da direção da magnetização (ferromagnética) do plano para fora do plano da superfície da amostra ou a uma resposta superparamagnética. Ambos os cenários são possíveis. Por isso, foi medida também a dependência da condutância diferencial com o campo magnético para diferentes temperaturas. É importante lembrar que, neste caso os dois processos físicos propostos produzem diferentes dependência com a temperatura [55, 112, 113].

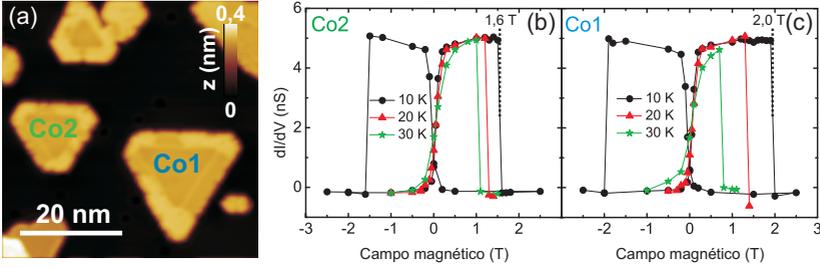


Figura 4.6: (a) Imagem de STM de duas ilhas de Co decoradas por Fe nas quais foram obtidas a dependência do campo magnético na condutância diferencial dI/dV (b) e (c). (b), (c) Ciclos de histerese dI/dV medidos no centro das ilhas de Co decoradas por Fe em (a) nas temperaturas de 10, 20 e 30 K.

As Fig. 4.6(b,c) mostram a dependência da condutância diferencial com o campo magnético no centro dos núcleos de Co de duas ilhas de Co decoradas com Fe da Fig. 4.6(a). As medidas foram realizadas em 10, 20 e 30 K. Apenas em 10 K foram medidos ciclos de histerese completos, devido à limitação de tempo de medida em temperaturas mais elevadas. A diferença mais evidente entre as medidas é a mudança do valor do campo de inversão da direção de magnetização das ilhas. Esta mudança é esperada para os núcleos de Co, uma vez que a inversão é auxiliada pela temperatura. Este efeito pode ser quantitativamente descrito pelo modelo de Néel-Brown [47]. Embora não se tenha o valor preciso da temperatura de bloqueio (T_B) de ilhas de Co, é sabido que há dependência com o tamanho da ilha e que o valor está acima das temperaturas utilizadas neste experimento.

Outra consequência da variação da temperatura é a mudança na curvatura da condutância diferencial dI/dV como função do campo magnético entre ± 1 T. Este segundo efeito é a chave para distinguir entre os dois mecanismos físicos mencionados que levam ao aumento da componente z do momento magnético do ápice da ponta.

As medidas na Fig. 4.7 mostram as mudanças na inclinação próximo de $H = 0$ T com a temperatura. Com base nestes resultados nós podemos concluir qual cenário explica a resposta magnética da ponta. O caso que o aumento da componente z do momento magnético da ponta é devido a resposta ferromagnética caracterizada pela rotação da magnetização na direção do campo magnético externo, que inicialmente estava apontando na direção no plano da amostra e por fim fora do plano, não explica a mudança nas inclinações das curvas dI/dV . Uma vez que, a anisotropia é praticamente constante para intervalos pequenos de variações da temperatura [55, 113, 114]. Na verdade, as

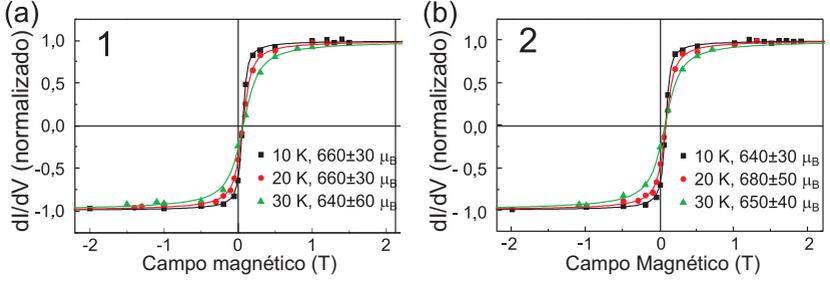


Figura 4.7: (a,b) Gráficos da condutância diferencial dI/dV calculados extraindo a contribuição da ponta de W recoberta por Fe da contribuição ferromagnética da magnetização do Co das medidas dos ciclos de histerese dI/dV das Fig. 4.6(b,c). Os pontos foram ajustados com a equação de Langevin (Eq. 4.1), como mostrados pelas linhas sólidas. As legendas mostram os valores da temperatura da medida e os valores dos momentos magnéticos obtidos no ajuste com a Eq. 4.1.

mudanças induzidas pela temperatura estão ligadas à resposta superparamagnética do momento magnético do ápice da ponta. Nós analisamos o caso de superparamagnetismo (SPM) isotrópico. No SPM a energia relacionada à agitação térmica é muito maior que à energia anisotrópica do *cluster* no ápice da ponta, que neste caso todas as direções de magnetização seriam igualmente prováveis, e a anisotropia poderia ser desconsiderada. Este critério é assumido considerando que $25k_B T \geq KV$ [112], onde K = anisotropia magnética por unidade de volume, V = volume da partícula/*cluster* no ápice da ponta, k_B = constante de Boltzmann, T = temperatura. Portanto, o SPM pode ser tratado como PM e os dados podem ser ajustados com a função de Langevin, (Eq. 2.1), e nós propomos uma equação do tipo:

$$\frac{dI}{dV}(H) = \left(\frac{dI}{dV}\right)_{sat} \left[\coth \frac{m_p \mu_0 (H - H_0)}{k_B T} - \frac{k_B T}{m_p \mu_0 (H - H_0)} \right] - \left(\frac{dI}{dV}\right)_C, \quad (4.1)$$

onde dI/dV_{sat} é a saturação da condutância diferencial e dI/dV_C é a compensação da condutância diferencial, que determina a média dos valores dI/dV de saturação para configurações de magnetização paralelas e antiparalelas entre ponta e amostra. Nós introduzimos o campo de compensação H_0 , com a intenção de considerar a mudança devido ao campo magnético bipolar (desmagnetizante) que desloca as curvas em ~ 60 mT para campos positivos se o ciclo vai do sentido negativo para o positivo. Nós constatamos que este campo se origina da mag-

netização do núcleo de Co apontando na direção oposta ao campo. Os dados de condutância diferencial estão normalizados para a saturação com valor de ± 1 . As curvas sólidas da Fig 4.7 representam o ajuste de cada conjunto de pontos de condutância diferencial com a Eq. 4.1 e descrevem muito bem os dados. O procedimento de ajuste resulta em um momento magnético total m_p de cerca de $(660 \pm 30)\mu_B$ para todas as medidas.

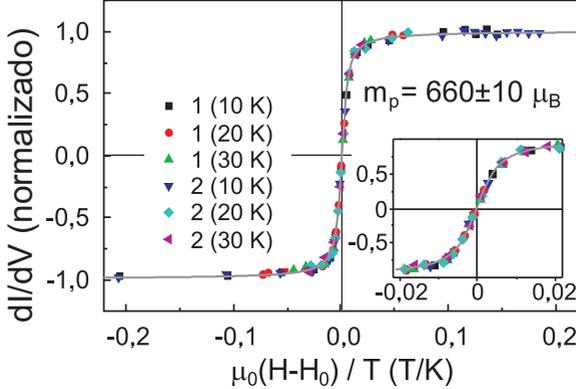


Figura 4.8: Gráfico de todos os valores dI/dV como função do campo magnético reduzido $\mu_0 H/T$. A figura inserida mostra uma aproximação para valores próximos de $\mu_0(H - H_0)/T = 0$ T/K. A curva cinza é o ajuste com a Eq. 4.1 para todos os dados.

A descrição convincente dos dados experimentais pela abordagem de Langevin implica fortemente em uma resposta superparamagnética da ponta. Esta hipótese é corroborada pelo gráfico em que todos os dados em função de $\mu_0 H/T$ colapsam em uma única curva, como mostrado na Fig. 4.8, sendo uma marca da resposta superparamagnética [112]. Foi obtido um momento magnético de $(660 \pm 10)\mu_B$ do ajuste de todos os dados. Como primeira aproximação, este momento magnético total foi atribuído a um *macrospin*, onde todos os spins individuais respondem coerentemente ao campo externo. Baseado em resultados preliminares do momento magnético de *cluster* nanométrico de Fe [115] pode-se assumir um momento magnético de $2,2\mu_B$ até $3\mu_B$ por átomo de Fe. Isto leva a especular que um ápice nanométrico com aproximadamente 220 – 300 átomos de Fe determina a resposta magnética da ponta.

Nessa aproximação, nós assumimos o critério superparamagnético, $25k_B T \geq K_a V$ [112] para estimar o limite máximo da anisotropia magnética $K_a \leq (0,07 - 0,1)$ meV para 300 a 220 átomos de Fe. Na forma volumétrica os átomos de Fe tem anisotropia magnética de

$\sim 0,0035$ meV/átomo [116] então, mesmo que houvesse um aumento considerável da anisotropia por átomo de Fe do ápice nanométrico, ainda assim a partícula cumpriria o critério superparamagnético.

Os processos atômicos que levam à formação do ápice nanométrico não podem ser acessadas experimentalmente. Mas o ápice nanométrico resultante é caracterizado magneticamente, como demonstrado aqui, e este se mostra muito importante a fim de interpretar os dados de sp-STM/S. Isto significa que protusões no final da ponta, com extensão nanométrica, são formados normalmente, e são os responsáveis pelo tunelamento. O campo elétrico alto, da ordem de $\approx 1V/nm$, entre ponta e amostra e também a morfologia da cobertura de Fe sobre a ponta de W são fatores que contribuem para a formação do ápice nanométrico.

Nesta seção apresentamos medidas de espectros dI/dV como função da temperatura para pontas de W recobertas por Fe. Diante dos resultados apresentados e nossa discussão com base na abordagem de Langevin, constatamos que as pontas têm resposta superparamagnética, e a entidade responsável é o ápice, que contém centenas de átomos de Fe. A resposta superparamagnética implica que apenas a componente fora do plano pode ser detectada e componentes no plano não. A campo zero, a ponta não apresenta qualquer orientação preferencial e, portanto, não tem sensibilidade magnética alguma.

4.2.2 Ponta de W recoberta por Co e Cr: direção da magnetização

Nesta seção são apresentados resultados para a compreensão do estado magnético da ponta de W recoberta com Co e Cr utilizada para realizar as medidas apresentadas na Seção 4.3.1. A ponta de W foi recoberta com 40 MC's de Co e 40 MC's de Cr, como descrito na Seção 3.4. Para caracterizar a ponta foram obtidos espectros da condutância diferencial dI/dV como função do campo magnético. A Fig. 4.9(a) é uma imagem de STM da ilha de Co decorada por Fe, onde foram realizadas as medidas no centro do núcleo de Co. A Fig. 4.9 mostra o ciclo completo de histerese dI/dV , obtida dos espectros dI/dV em $-0,75$ V, seguindo o procedimento descrito na Seção 3.5. Analisando o ciclo completo de histerese identificamos dois grupos de valores de dI/dV , que refletem os estados paralelos (acima de 6 nS) e antiparalelos (abaixo de 6 nS) entre as magnetizações da ponta e da amostra. No ciclo observamos duas inversões da magnetização. A mais evidente ocorre em $\pm 1,1$ T, que foi identificada como o campo necessário para inverter a

magnetização do núcleo de Co. Em menores valores do campo magnético observamos um salto do valor dI/dV . Essa mudança abrupta, em $\pm 0,24$ T, é atribuída à inversão da magnetização da ponta. Nós também notamos uma variação monotônica de dI/dV para valores do campo próximos de 0 T, que satura em aproximadamente $\pm 1,5$ T.

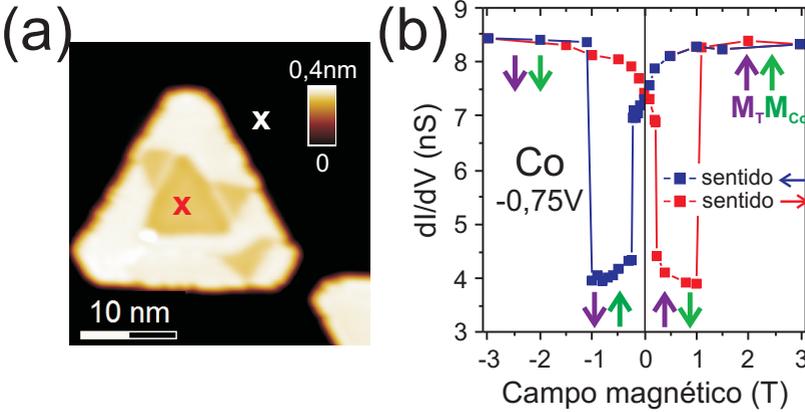


Figura 4.9: (a) Imagem de STM de uma ilha de Co decorada por Fe. (b) Ciclo de histerese dI/dV medido, entre -3 T e $+3$ T, no centro da ilha em (a) com potencial de $-0,75$ V. As legendas mostram os sentidos de varredura do campo magnético e os sentidos das magnetizações da ponta (M_p) e amostra (M_{Co}).

Para identificar o estado magnético da ponta nós focamos no ciclo de histerese da ponta, entre os valores de -1 T e 1 T, como é mostrado na Fig. 4.10(a). Nessa faixa de campo magnético, a magnetização do núcleo de Co da ilha de Co decorada por Fe não é afetada. Assim a magnetização do núcleo de Co permanece apontando para cima, devido ao campo de $+3$ T antes da medida. Logo, a variação do valor da dI/dV é devido a resposta da magnetização da ponta. Além das inversões da magnetização em $\pm 0,24$ T o ciclo de histerese foge do formato quadrado, tipicamente visto para materiais ferromagnéticos com domínio único, como visto na Seção 2.1.3. Nós observamos que quando o campo é variado no sentido negativo, o valor dI/dV diminui monotonicamente, da mesma forma que o valor dI/dV aumenta monotonicamente quando o sentido é positivo. Como pode ser visto na histerese, entre -3 T e $+3$ T na Fig 4.9(b), a variação praticamente cessa em aproximadamente $\pm 1,5$ T. Com este campo, as magnetizações da ponta e da amostra estão alinhadas com o campo magnético externo. Nestas condições a corrente de tunelamento é sensível ape-

nas à componente fora do plano da magnetização local da amostra, e esse dado é importante na Seção 4.3.1. Como a ponta apresenta comportamento magnético duplamente estável [45], apontando para cima ou para baixo, os aspectos mencionados do ciclo de histerese dI/dV indicam um crescimento da componente da ponta na direção fora do plano ($M_{p,z}$), induzido pelo alinhamento paralelo entre a M_p e o campo magnético externo.

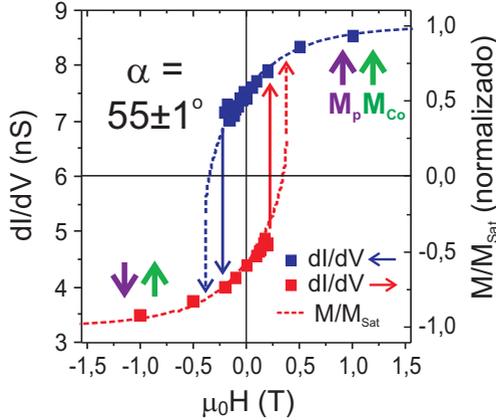


Figura 4.10: (a) Gráfico do ciclo de histerese dI/dV da ponta de W recoberta por Co e Cr obtido entre -1 T e $+1$ T, no centro da ilha da Fig. 4.9(a). Os dados dI/dV foram ajustados com o modelo de Stoner-Wohlfarth (Eq. 4.2), como mostrado pelas linhas pontilhadas, produzindo valor de $\alpha = 55^\circ$. As legendas mostram os sentidos de varredura do campo magnético e os sentidos das magnetizações da ponta (M_p) e amostra (M_a).

Para entender o comportamento da magnetização da ponta (M_p) quantitativamente, nós analisamos o ciclo de histerese dI/dV da Fig. 4.10 com a abordagem do modelo de Stoner-Wohlfarth [52], como é mostrado na Fig. 4.2(a). O modelo de Stoner-Wohlfarth descreve o comportamento magnético de uma partícula elipsoidal com anisotropia uniaxial e magnetização fixa, conforme discutido na Seção 2.1.3. Quando é aplicado o campo magnético, a magnetização é restrita ao plano formado pelas direções do campo e do eixo fácil. A magnetização, representada pelo vetor M_p , portanto, pode rodar nesse plano. No modelo de Stoner-Wohlfarth são usados dois ângulos, α e θ , que representam a inclinação do eixo fácil de magnetização e a inclinação do vetor \mathbf{M}_p , respectivamente, em relação à direção do campo magnético externo. A dependência da magnetização com o campo magnético é descrita pela equação:

$$h(m) = \frac{A.m\sqrt{1-m^2} + B.(1-2m^2)}{\sqrt{1-m^2}}, \quad (4.2)$$

onde $A = \cos 2\alpha - \sin 2\alpha$ e $B = \cos\alpha.\sin\alpha$. Na equação acima foram usados a magnetização reduzida $m \equiv M/M_{Sat} = \cos\theta$ e o campo magnético reduzido $h(m) = \mu_0 M_{Sat} V H / 2K$, onde M_{Sat} , V e K representam a magnetização de saturação, o volume da partícula e a constante anisotropia magnética, respectivamente. O ajuste dos dados do ciclo de histerese dI/dV na Fig. 4.10 com a Eq. 4.2, apresentado com linhas pontilhadas e flechas. O ajuste descreve muito bem os dados e produz um ângulo α igual a $55 \pm 1^\circ$. Dessa forma, sem campo magnético externo a ponta tem magnetização remanente formando 55° com o eixo normal da amostra. Essa é a segunda informação muito importante usada na Seção 4.3.1, ou seja, que em 0 T a magnetização da ponta (M_p) esta inclinada de 55° e a corrente de tunelamento é sensível a ambas as componentes no plano e fora do plano.

Nesta seção foram apresentados resultados que mostram a resposta magnética da ponta de W recoberta por Co e Cr utilizada nas medidas da Seção 4.3.1. Nossa discussão foi baseada no modelo de Stoner-Wohlfarth para descrever o comportamento da magnetização da ponta diante do campo magnético. Nós encontramos que a ponta é ferromagnética com direção do eixo fácil inclinado de $55 \pm 1^\circ$ com relação a normal. Para campos elevados, $\sim 1,5$ T, a ponta é sensível apenas à componente fora do plano da amostra ($M_{a,z}$). Para campos baixos, ~ 0 T, a ponta é sensível a ambas as componentes, fora do plano ($M_{a,z}$) e no plano ($M_{a,x}$).

4.3 Propriedades magnéticas de nanoestruturas

Esta seção apresenta resultados das propriedades magnéticas de estruturas nanométricas compostas de Fe e Co investigadas nesta Tese. Esta seção está dividida em três partes. Na Subseção 4.3.1 são apresentados os resultados que mostram a formação de uma estrutura helicoidal de spins em nanoilhas de Fe. A Subseção 4.3.2 trata da dependência do tamanho de ilhas de Co decoradas por Fe na inversão da magnetização. Na Subseção 4.3.3 é estudada a influência da decoração nas propriedades eletrônicas dependentes do spin do núcleo de ilhas de Co decoradas por Fe.

4.3.1 Helimagnetismo em nanoilhas de Fe

A redução da dimensionalidade em materiais magnéticos normalmente produz estruturas de spins não colineares, tais como, skyrmions [44] e hélice de spins [42, 72, 75, 76]. Essas estruturas ganharam destaque devido o vislumbre de serem usadas em aplicações de transporte de spin [117] e de armazenamento de dados [77]. O termo hélice de spin (SH) representa um tipo de estrutura de spins não colineares em que a magnetização rotaciona ao longo de um eixo (ver Seção 2.1.6). Como vimos na Seção 2.1, o magnetismo é governado pela interação de troca J_{ij} descrita por Heisenberg, e a ordem magnética depende do valor e do sinal de J_{ij} , resultando em estado ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM). O valor de J_{ij} depende da estrutura e da distância interatômica, como é evidente no diagrama de Bethe-Slater (ver Seção 2.1.3). O Fe apresenta propriedades muito peculiares, pois até na forma volumétrica pode ser ferro- ou antiferromagnéticos para as estruturas atômicas, bcc ou fcc, respectivamente, de acordo com a distância interatômica. Dessa forma, a partir da interação de Heisenberg, a melhor explicação para estruturas de spins não colineares é a frustração magnética no cristal, que favorece interação AFM de longo alcance de magnitude comparável com FM de primeiros vizinhos. Nós escolhemos o Cu(111) como substrato de forma que o crescimento epitaxial, ver Seção 3.3, leve a uma nova distância e o valor de J_{ij} fique próximo da transição entre AFM e FM.

Na Seção 3.3 vimos que na amostra podemos encontrar ilhas de Fe puras e ilhas de Co decoradas por Fe, como mostrado na Fig. 3.4(a). Nós observamos duas fases distintas na região do Fe, e as fases apresentam alturas aparentes e características espectroscópicas diferentes. A fase-a é caracterizada pelo empilhamento do tipo fcc e a fase-b ocorre devido um deslocamento da segunda camada do sítio fcc para o sítio ponte, formando uma estrutura do tipo bcc, como mostrado na Fig. 3.5. Nesta seção, focamos em estudar as propriedades magnéticas de ilhas de Fe com estrutura do tipo b.

Na Fig. 4.11(a) é apresentada uma imagem de STM de uma ilha de Fe-b obtida com ponta de W recoberta por Fe (ver Seção 4.2.1). Nas Fig. 4.11(b-f) são apresentados mapas da condutância diferencial (dI/dV), da mesma ilha em (a), obtidas sob campos magnéticos externos positivos e negativos, e também sem campo. Como pode ser claramente observado, quando há um campo externo uma fase listrada é observada na ilha de Fe, que, na ausência de campo, não existe. A Fig. 4.11(g) mostra perfis de dI/dV ao longo das linhas brancas nas

Figs. 4.11(b-f). Há muita informação nessa figura. A linha verde (0 T) representa a componente não-magnética do espectro dI/dV . Nós observamos que os perfis dI/dV obtidos com campo magnético externo oscilam em torno da linha verde. A primeira impressão é que a fase listrada pode ser caracterizada pela existência de magnetização local com direção paralela (faixas claras, \uparrow) e antiparalela (faixas escuras, \downarrow) em relação à magnetização da ponta. Nós notamos aumento da amplitude da oscilação com o campo, e isto reflete um aumento do momento magnético local da amostra e da magnetização da ponta na direção paralela (antiparalela). Durante todo o ciclo do campo magnético externo não é observada inversão da fase listrada, e para campos opostos, +1,5 T e -1,5 T, ocorre superposição dos dados. Outro dado importante é o período de oscilação, tanto para essa ilha quanto para dezenas de outras, é de $1,28 \pm 0,02$ nm, que corresponde a $5 * d_{Cu:PV}$, onde $d_{Cu:PV}$ é a distância entre primeiros vizinhos na superfície de Cu.

O próximo passo é entender as direções de ocorrência da fase listrada. No primeiro caso (Fig. 4.11) foram apresentadas as listras na direção do maior comprimento do triângulo. A Fig. 4.12(a) mostra o mapa da condutância diferencial, em campo magnético externo de 1 T, de diversas ilhas de Fe do tipo b, e uma ilha de Fe que apresenta ambas fases a e b, as direções das listras estão marcadas por números 1, 2 e 3. Uma das ilhas apresenta listras na direção 1 da mesma forma que a ilha da Fig. 4.11(a), na mesma figura são observadas outras duas direções. As três direções formam um ângulo de 120° entre uma e outra. Na ilha que contém as fases a e b, também podem ser observadas listras na fase b. As três direções são determinadas pela orientação da estrutura do tipo b, que, como vimos na Seção 3.3, os átomos da primeira monocamada ocupam sítios fcc do Cu(111) e os átomos da segunda monocamada estão na posição ponte. O empilhamento em sítios ponte permite a formação de três fases Fe-b equivalentes, com orientação separada por rotação de 120° . A Fig. 4.12(c) apresenta um esquema de esferas que exemplifica os três casos, os vetores k_i de propagação das listras estão de acordo com as orientações [110] da superfície de Cu(111). O outro caso examinado é o das ilhas de Co decoradas por Fe. A Fig. 4.12(b) mostra imagem do mapa dI/dV , sob campo magnético externo, onde a decoração de Fe do tipo b também apresenta a fase listrada até na região de contato com o Co. Vale notar que em todos os experimentos a fase listrada foi observada apenas na fase b e que as três direções e o período de 1,28 nm da fase listrada na decoração de Fe é o mesmo encontrado em ilhas de Fe-b puras.

A partir dos os resultados apresentados foi identificada a existência

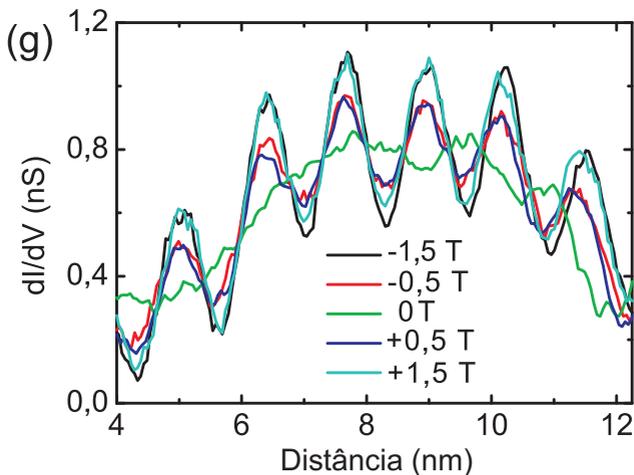
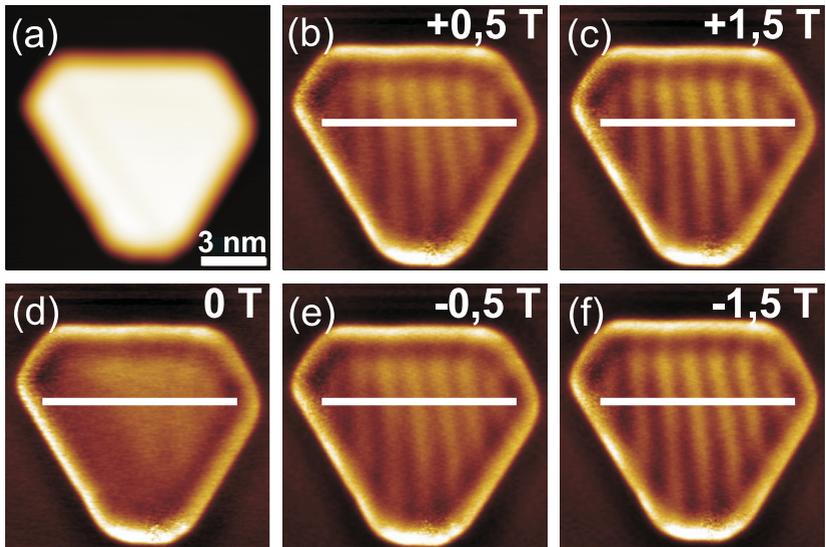


Figura 4.11: (a) Imagem de STM de uma ilha de Fe-b (b-f) Mapas dI/dV ($V = -0,5$ V), da ilha em (a), obtidos a diferentes valores do campo magnético. A linha branca indica o local onde foram obtidos os perfis dI/dV apresentados em (g). A ponta utilizada nestas medidas foi a de W recoberta por Fe (ver Seção 4.2.1).

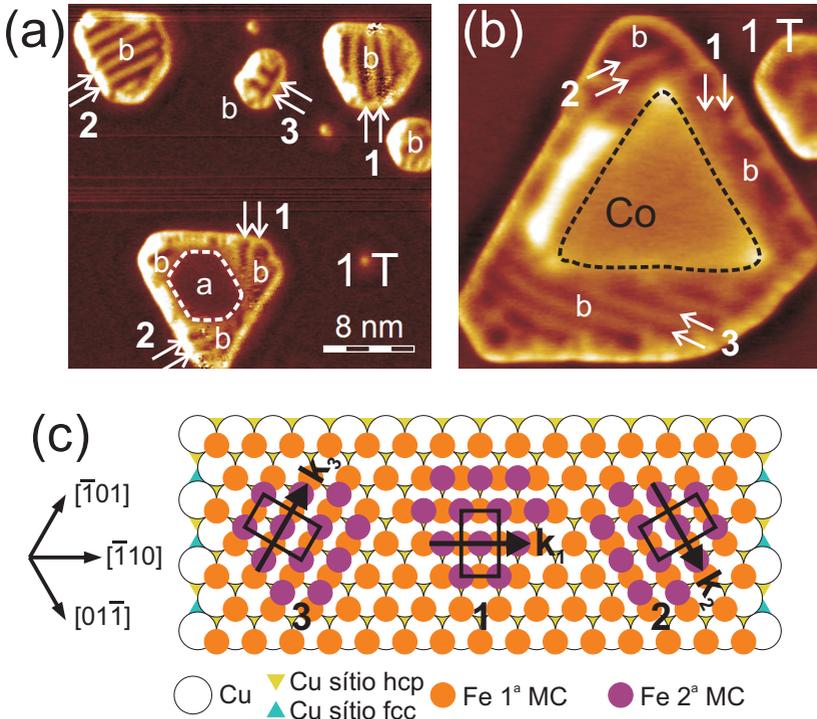


Figura 4.12: (a,b) Mapas dI/dV de ilhas de Fe e de ilha de Co decorada por Fe, que mostram a fase listrada nas três direções indicadas pelas flechas: 1, 2 e 3. As regiões de Fe-a e Fe-b estão indicadas pelas letras *a* e *b*. (c) Modelo de esferas duras para representar o empilhamento dos átomos de Fe na fase b em relação as direções da rede do Cu(111). Os retângulos e flechas pretos indicam as células unitárias e os vetores de onda da fase listrada no Fe-b.

da fase listrada, com comprimento de onda e direções bem definidos. A primeira questão deixada é a do comportamento da fase listrada em resposta ao campo magnético externo e em contato com o núcleo de Co, para entender a ausência da fase listrada em 0 T. Lembramos que, a ponta de W recoberta por Fe se comporta como uma partícula superparamagnética (ver Seção 4.2.1), logo tem remanência magnética igual a zero. A estratégia adotada para abordar essa questão foi construir uma ponta com resposta ferromagnética, isto quer dizer, remanência finita. Na Fig. 4.13 estão apresentados dois mapas da condutância diferencial obtidos com uma ponta de W recoberta por Cr/Co (ver Seção 4.2.2). Em (a) quando o campo externo é igual a zero, nós observamos que, da mesma forma que anteriormente, a ilha de Fe pura não apresenta fase listrada. Por outro lado a decoração de Fe, da ilha com o núcleo de Co, surpreendentemente apresenta a fase listrada. Assim que é aplicado, campo magnético de 1 T, a fase listrada aparece na ilha de Fe puro, como pode ser visto na Fig. 4.13(b). Nesse ponto, nós concluímos que a fase listrada pode ser estabilizada de duas formas: com campo magnético externo e com acoplamento com material ferromagnético.

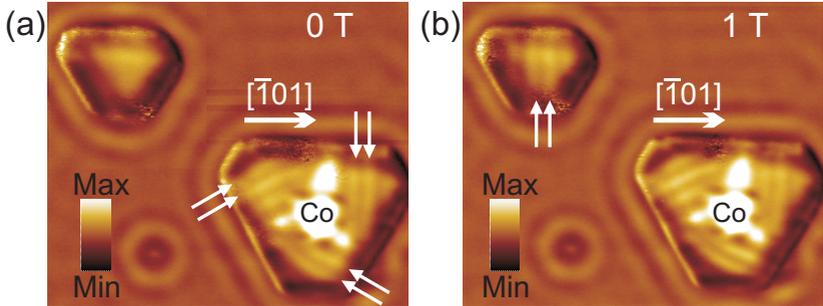


Figura 4.13: Mapas dI/dV de uma ilha de Fe-b e uma ilha de Co decorada por Fe obtidas sem campo magnético (a) e com campo magnético de 1 T (b).

Para entender o comportamento da fase listrada em relação ao campo magnético nos dois casos (ilha de Fe pura e decoração de Fe) nós obtivemos mapas dI/dV durante o aumento campo magnético. A Fig. 4.14(a) mostra imagem de STM de uma ilha de Fe e (b) sequencia de mapas dI/dV da mesma ilha em diferentes campos magnéticos, uma listra é seguida pela linha preta pontilhada. Em 0 T a ilha de Fe não mostra a fase listrada, mesmo que a ponta apresente magnetização diferente de zero. Isso significa que realmente a fase listrada não existe sem campo magnético externo. Assim que o campo é mudado para $-0,05$ T a fase listrada aparece ainda que com intensidade

baixa. Aumentando a magnitude do campo a fase listrada aumenta de intensidade em $-0,2$ T, e chega ao valor máximo de contraste em ~ 1 T. O mesmo comportamento é observado nos perfis dI/dV , na Fig. 4.14(c), onde a amplitude de oscilação da fase listrada oscila em torno do perfil dI/dV obtido sem campo magnético (0 T) e o contraste cresce até -1 T. Adicionalmente, foi obtido o perfil dI/dV para campo oposto, $+0,1$ T, em que a magnetização da ponta não está invertida e ainda aponta para baixo (ver ciclo histerese da ponta na Fig. 4.10). Nós observamos que, nesse caso, a oscilação está defasada de 180° , o que implica na inversão da fase listrada quando cruza o valor $H = 0$ T. Os aspectos mencionados identificam a resposta do sistema magnético ao campo aplicado, onde a magnetização flutua termicamente sem campo magnético e o sistema estabiliza a fase listrada com campo magnético externo.

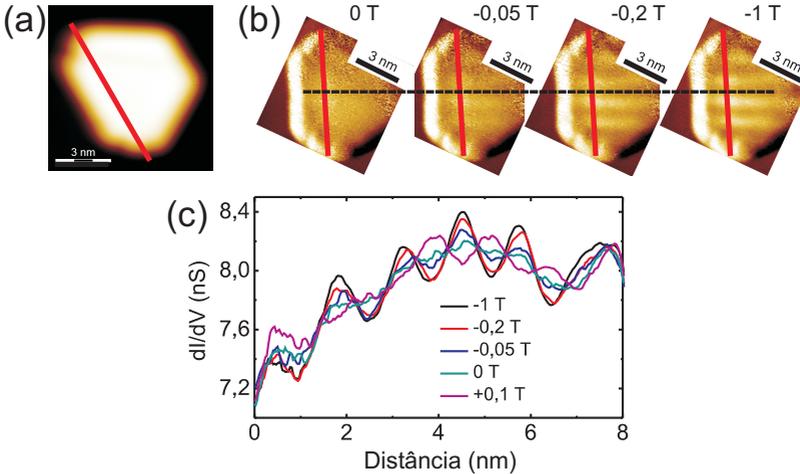


Figura 4.14: (a) Imagem de STM de uma ilha de Fe-b. (b) sequência de mapas dI/dV da ilha de Fe em (a) para diferentes valores do campo magnético externo. (c) Perfis dI/dV obtidos ao longo da linha vermelha nos mapas dI/dV em (b).

No caso da decoração de Fe, a fase listrada está sempre presente, como visto na Fig. 4.13. No entanto, a variação do campo externo induz inversão da magnetização do núcleo de Co (ver Seção 4.3.2). Como pode ser visto na Fig. 4.15(a), que mostra mapa dI/dV de uma ilha de Co decorada por Fe, a fase listrada está presente sem campo magnético externo. A Fig. 4.15(b) mostra sequência de mapas dI/dV , da região do quadro vermelho em (a), para diferentes valores do campo magné-

tico externo, o comportamento de uma dada faixa é acompanhado pela linha preta. Na primeira imagem, em 0 T, a listra é escura, quando o campo é aumentado para 1 T a listra esta invertida para a cor clara. A responsável por essa inversão é a magnetização da ponta. O valor do campo de inversão do núcleo de Co é de 1,1 T, e assim que o campo externo atinge esse valor, a fase listrada inverte junto, e a listra marcada pela linha preta é escura novamente. Este resultado mostra o acoplamento entre a fase listrada e a magnetização do núcleo de Co. Nós especulamos que a interação de troca de primeiros vizinhos Co-Fe é a responsável pelo acoplamento.

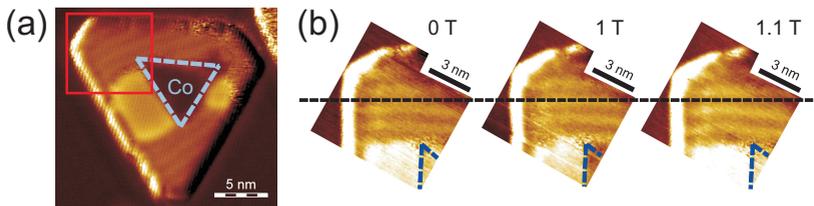


Figura 4.15: (a) Mapa dI/dV de uma ilha de Co decorada por Fe, onde o quadro vermelho demarca a região aproximada usada em (b). (b) seqüência de mapas dI/dV para diferentes valores do campo magnético externo.

Os resultados apresentados nesta seção mostram uma nova estrutura magnética, nunca descrita, em nanoilhas de Fe. A fase magnética listrada encontrada segue uma função senoidal, como pode ser visto na Fig. 4.14(c). Na Seção 2.1.6, nós discutimos que uma distribuição senoidal pode ser fruto de onda de densidade de spins (SDW) ou de hélice de spins (SH) (ver comparação na Fig. 2.15). A principal diferença entre os estados de spins é a componente da magnetização local no plano, encontrada apenas no caso de SH. Tendo isso em vista, e o fato de nosso aparato experimental disponibilizar campo magnético externo na direção fora do plano da amostra, nós preparamos uma ponta que tem magnetização remanente no plano. Ao aplicar campo magnético externo a magnetização da ponta gira na direção fora do plano. Esse experimento nos dá a chance de, com a mesma ponta sobre a mesma ilha, provar a fase listrada nas duas direções de magnetização.

Na Fig. 4.16(a) é apresentado um mapa da condutância diferencial dI/dV , em 0 T, de uma ilha de Co decorada por Fe, com ponta de W recoberta por Co/Cr. A caracterização da ponta utilizada está na Seção 4.2.2, que revelou que a magnetização da ponta responde ao campo magnético externo de acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth com o eixo fácil inclinado de 55° em relação ao eixo fora do plano. Na

imagem em (a) os três cantos da ilha apresentam diferentes direções da fase listrada, as magnetizações da ponta e do núcleo de Co estão apontando para fora do plano. Nas Figs. 4.16(c-e) são apresentados perfis dI/dV ao longo das direções de propagação das fases listradas, em preto (c), vermelho (d) e azul (e) para diferentes campos magnéticos. O comprimento de onda está marcado em cada gráfico e corresponde ao valor encontrado anteriormente de 1,28 nm dentro da margem de erro de 0,1 nm. A Fig. 4.16(b) mostra a região aproximada do perfil de linha de (c), caixa pontilhada. Conforme o campo magnético externo é aumentado, de 0 T para +1,5 T, a posição de máximo se descola da direita para a esquerda, enquanto a distância entre máximos se mantém constante. O deslocamento medido, ou mudança de fase, foi de $\Delta P \sim 0,18$ nm. Com este resultado podemos conclusivamente dizer que a fase listrada não se origina de SDW, e que o ordenamento de spins é não-colinear, com possível forma de hélice (SH).

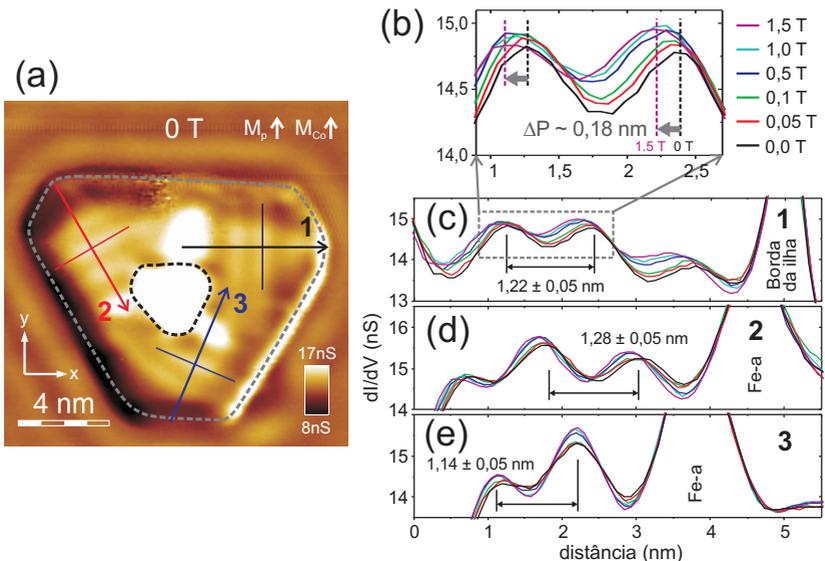


Figura 4.16: (a) Mapa dI/dV de uma ilha de Co decorada por Fe, a 0 T e $-0,3$ V, onde a magnetização da ponta M_p e do Co M_{Co} apontam para cima. As flechas, preta, vermelha e azul, indicam as direções das fases listradas do Fe-b nas regiões 1, 2 e 3. (b) vista magnificada do perfil em (c). (c-e) Perfis dI/dV para as direções 1 (c), 2 (d) e 3 (e) em (a) como função do campo magnético externo.

Com o objetivo de entender a origem física que desencadeia a hélice de spins em nanoilhas de Fe do tipo b. Em colaboração com o Prof.

Kohji Nakamura da Universidade de Mie, no Japão, foram realizados cálculos *ab-initio* baseados em teoria do funcional da densidade (DFT) de spins não colineares. Os detalhes dos cálculos estão descritos na Seção 3.6.

A interação responsável por alinhar spins vizinhos paralelamente é a de troca, descrita por Heisenberg, e que foi discutida na Seção 2.1.3. Essa interação é conhecida por ser de curto alcance, apenas envolvendo primeiros vizinhos. No entanto, como já discutido, a frustração magnética causada pela redução da dimensionalidade favorece a interação AFM de longo alcance com magnitude comparável à FM entre primeiros vizinhos. Os cálculos foram realizados para a bicamada de Fe, onde a segunda monocamada tem os átomos posicionados no sítio ponte (Fe tipo b), como está apresentado na Fig. 4.17(a). Nós calculamos a energia de formação $E_{SH} - E_{FM}$, considerando apenas a interação de Heisenberg, como função do vetor de onda $k_{\Gamma 10}$ para três distâncias interplanares Fe-Fe. Os resultados são mostrados com círculos abertos, onde $d = 2,10$ Å indica o estado FM do sistema, ver Seção 3.6. Para $d = 2,01$ Å, em vermelho, a energia de formação apresenta um vale com $\Delta E \sim 10$ meV/átomo. Com a redução da distância intercamadas esse valor fica mais pronunciado e o vetor de onda $k = 0,9 \pm 0,1$ nm⁻¹, que corresponde ao comprimento de onda da SH de $1,1 \pm 0,15$ nm, estando assim em boa concordância com os resultados experimentais ($1,28 \pm 0,01$ nm).

Nós estendemos nossos cálculos para incluir a interação spin-orbita (SOI) que, nesse caso, é esperada que seja baixa, porque os átomos de Fe e Cu tem massa pequena (ver Seção 2.1.6). Os resultados para a formação da SH, com SOI incluída, estão dispostos no gráfico da Fig. 4.17(a) em forma de cruces. Como pode ser visto, a SOI não altera pronunciadamente o resultado sem SOI, uma vez as cruces caem sobre a curva. Nós concluímos que, no caso de bicamadas de Fe, a SOI não é a responsável pela formação da SH. Na Fig. 4.17(b) é mostrada a diferença de energia de formação da SH com (E_{SOI}) e sem (E_{SR}) SOI, como função do vetor de onda $k_{\Gamma 10}$, o que revela a magnitude da contribuição da SOI para a formação da SH. A contribuição chega a 0,5 meV/átomo para o valor de $k_{\Gamma 10}$ mínimo. Vale notar que este resultado difere dos encontrados anteriormente, em filmes em substratos de W [42, 72] e Ir [43, 44], onde a interação Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) [70, 71] induzida pelo alto valor da SOI foi identificado como responsável pela formação da SH, como discutido na Seção 2.1.6. Intuitivamente, esse resultado está de acordo com o esperado, pois os átomos W e Ir pertencem ao grupo $5d$, que são conhecidos por apre-

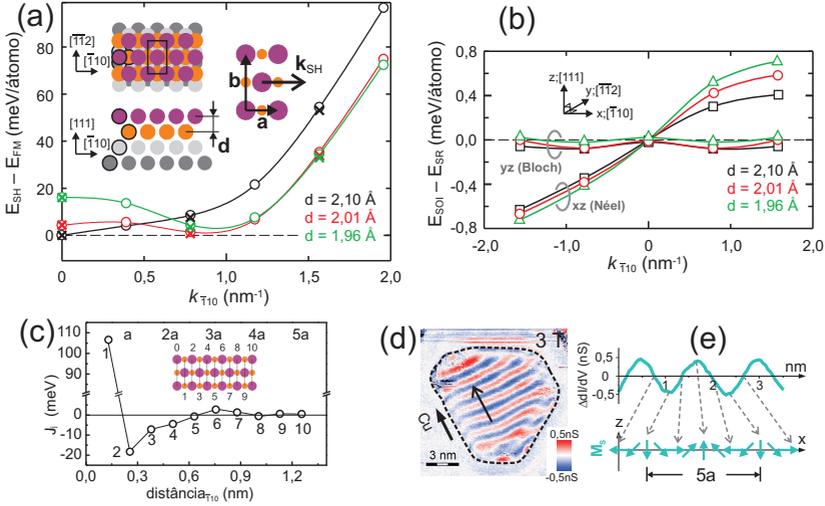


Figura 4.17: (a) Energia de formação da SH calculada como função do vetor de onda k_{SH} ao longo da direção observada no experimento para distâncias intercamadas $d = 2,10, 2,01$ e $1,96$ Å. Modelo de esferas rígidas da estrutura do modelo para a bicamada de Fe sobre Cu(111) com a última MC de Fe com empilhamento nos sítios ponte, vista de cima e lateral. Cruzes representam os resultados incluindo a SOI. (b) Diferença de energia da formação da SH com (E_{SOI}) e sem (E_{SR}) interação spin orbita, para $d = 2,10, 2,01$ e $1,96$ Å. (c) Parâmetros da interação de troca J_{ij} , para $i = 0$ e $j = 1$ até 10 , como indicado na imagem inserida, obtidos aplicando o modelo de Heisenberg unidimensional (ao longo da direção $[\bar{1}10]$). (d) Componente magnética do mapa dI/dV de uma ilha de Fe-b, extraído da subtração do mapa dI/dV em 0 T do em 3 T. No mapa, cores vermelhas (azuis) representam magnetização apontando para cima (baixo). (e) Perfil obtido ao longo da flecha em (d), mostrando a magnetização local no esquema.

sentarem alto acoplamento spin-orbita, e Cu pertence ao grupo 3d, que apresenta magnitude da SOI muito menor. Os valores encontrados para as constantes de troca J_{ij} clarificam a origem física da formação da hélice de spins. Nós obtivemos os parâmetros da interação de troca J_{ij} para um estado SH. A Fig. 4.17(c) mostra a dependência do J_{ij} como função da distância entre spins, os valores foram obtidos da energia de formação $E_{SH} - E_{FM}$ entre $i = 0$ e $j = 1$ até 10 ao longo da direção $[\bar{1}10]$. O valor de J_{01} é positivo, que significa favorecimento da interação FM entre spins. Por outro lado, os valores dos J 's do segundo ao quinto (J_{02} até J_{05}) são negativos, favorecendo interação AFM entre spins. A contribuição AFM de longo alcance é considerável e reflete a diminuição na energia de formação da estrutura helicoidal de spins no Fe-b, de acordo com o modelo de Heisenberg.

No entanto, a quantidade finita existente de SOI é o suficiente para quebrar a simetria do sistema e, assim, podemos utilizar o conceito para compreender a quiralidade do sistema. A quiralidade define o plano de rotação (tipo Néel e Bloch) e o sentido (esquerda $\nearrow \nwarrow$, direita $\nwarrow \nearrow$) (ver Seção 2.1.6). A assimetria da SOI surge da rotação dos spins no plano xz (tipo Néel) nos valores próximos de $k_{\bar{1}10} = 0$, a contribuição aumenta para valores com sinal positivo (e negativo). Por outro lado a contribuição na assimetria é muito menor para rotação no plano yz (tipo Bloch), para vetor de onda positivo (e negativo). Diante desses resultados constatamos que a SOI dá origem a SH do tipo Néel (plano xz) com sentido para esquerda, como mostrado na Fig. 4.17(e).

Para identificar o papel do substrato de Cu, realizamos o cálculo para energia de formação da SH com a segunda camada na posição ponte e considerando a bicamada de Fe não suportada. Na Fig. 4.18(a) é apresentada a estrutura utilizada, as constantes (a, b) da rede e distância intercamada (d) são as mesmas apresentadas na Fig. 4.17. O resultado está apresentado na Fig. 4.18(b). A energia de formação $E_{SH} - E_{FM}$, como função do vetor de onda da SH, mostra a mesma tendência da vista na Fig. 4.17(b). Quando provamos a $E_{SH} - E_{FM}$ para valores reduzidos da distância interplanar observamos o surgimento de um vale com o mesmo valor de $k_{\bar{1}10} = 0,9$ meV/átomo. Mas vale notar que nesse caso o mínimo de energia para formação da SH é menor que o FM por ~ 10 meV/átomo. Nós também podemos incluir o papel da relaxação estrutural no plano, Biedermann et al. [92] propuseram que a estrutura de nanoilhas de Fe não consistem apenas de empilhamento da segunda monocamada na posição ponte, ocorrendo também distorções da estrutura da rede, com a primeira e a segunda monocamadas de Fe empilhando fora dos sítios fcc e ponte do substrato de Cu(111).

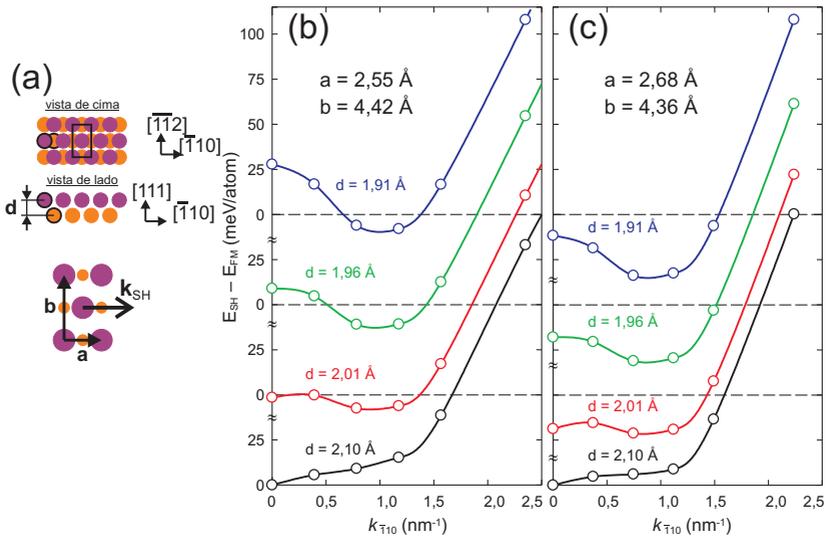


Figura 4.18: (a) Modelo de esferas duras representando bicamada de Fe não suportada com empilhamento no sítio ponte; (b,c) Energia de formação da SH calculada como função do vetor de onda $k_{\perp 110}$ para o sistema de bicamada de Fe não suportada com 4 distâncias intercadas $d = 2,10, 2,01, 1,96$ e $1,91$ Å. As distâncias interatômicas no plano foram escolhidas para o empilhamento nos sítios ponte da bicamada de Fe sobre Cu(111) (b) e para o mesmo sistema com relaxação estrutural (c).

De modo a revelar o efeito da relaxação no plano, na formação da SH, nós realizamos cálculos utilizando a estrutura na Fig. 4.18(a) com constantes de rede: $a = 2,68 \text{ \AA}$ e $b = 4,36 \text{ \AA}$, obtidos por Biedermann et al. [92]. O resultado é apresentado na Fig. 4.18(c) para as mesmas distâncias interplanares (d) usadas na Fig. 4.17(b). Comparando este resultado com o visto na Fig. 4.18(b), podemos notar facilmente o impacto da relaxação estrutural no plano de reduzir a energia de formação da SH. Nós obtivemos o mesmo valor de $k = 0,9 \pm 0,1 \text{ meV/átomo}$ para o mínimo de energia, como foi encontrado para o caso suportado (Fig. 4.17(b)). O ponto mais notável é que o mínimo de energia para o estado SH é ainda menor que o caso não-suportado puro (Fig. 4.18(b)) por $\sim 20 \text{ meV/átomo}$.

Juntando as informações de que a ponta tem magnetização remanente (eixo fácil) com ângulo de 55° em relação a direção fora do plano (Seção 4.2.2) e que a hélice de spins é do tipo Néel, que gira para a esquerda, composta por duas senoidais, das direções fora do plano e no plano, podemos modelar o comportamento da fase listrada de acordo com a rotação da magnetização da ponta com o campo magnético. Na Fig. 4.19(a) é apresentada a direção da magnetização da ponta no espaço de coordenadas cartesianas, a direção fora do plano é ao longo do eixo z e a magnetização M_p forma ângulo θ_p , valor que é igual a 55° , com campo zero. O segundo ângulo importante é o ϕ_p formado pela projeção do vetor M_p no plano xy com o eixo x . A componente $M_{p,\parallel}$ é no plano da amostra e, escolhendo as coordenadas adequadas, e o eixo x ao longo da direção de propagação da fase listrada, temos que o ângulo ϕ_p é o ângulo formado entre a fase listrada e a projeção de magnetização da ponta. A Fig. 4.19(b) mostra a magnetização da amostra m_a , como função da posição, onde foram esquematizadas as direções dos spins de acordo com as duas componentes da magnetização, $M_{SH,x}$ e $M_{SH,z}$. A distância entre máximos de diferentes componentes é de $0,32 \text{ nm}$, que corresponde à variação máxima que poderia ser observada no experimento. No experimento o valor medido é o produto entre magnetização da amostra m_a , gráfico de cima da Fig. 4.19(a), e magnetização da ponta m_p [88], que segue o comportamento do magneto de Stoner-Wohlfarth. No gráfico de baixo da Fig. 4.19(b) é apresentada a evolução da resposta do produto $\mathbf{m}_p \cdot \mathbf{m}_a$ como função do campo magnético externo, com ângulo $\phi_p = -10^\circ$. Com aumento do campo, a componente z da m_p cresce, sabendo que a hélice de spins não é afetada pelo campo. Dessa forma, o aumento do campo desloca a senoidal para direita. De acordo com o modelo, essa variação na fase (ΔP), de 0 T até $1,5 \text{ T}$, é igual a $0,16 \text{ nm}$, valor que esta em concordância com o

experimento (Fig. 4.16) e com os cálculos teóricos.

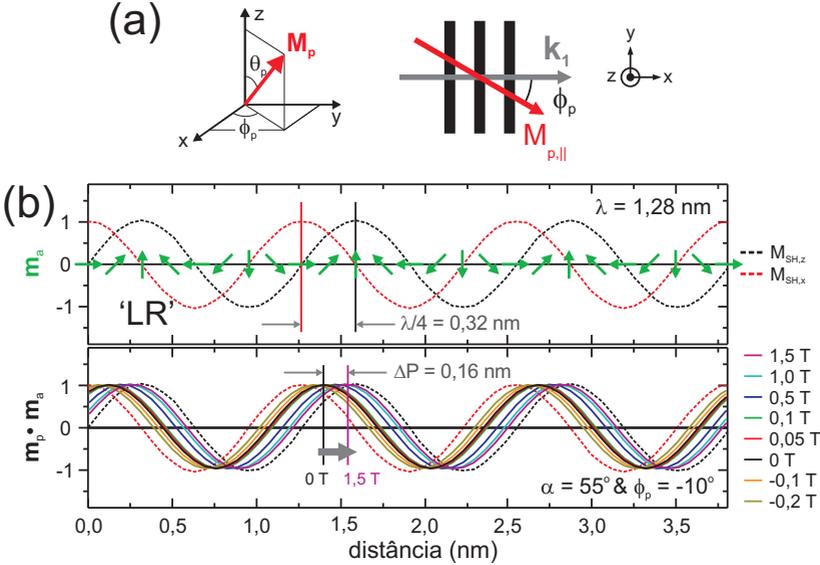


Figura 4.19: (a) Esquemas da direção da magnetização da ponta M_p em coordenadas cartesianas e da relação entre a componente no plano da magnetização da ponta $M_{p,\parallel}$ e o vetor de onda k_1 da fase listrada. As barras pretas indicam a fase listrada. (b) Superior: Componentes fora do plano $M_{SH,z}$ e no plano $M_{SH,x}$ da magnetização da hélice de spins para esquerda (LR) como função da posição. (b) Inferior: Dependência do campo calculadas para o produto $\mathbf{m}_p \cdot \mathbf{m}_a$ como função da posição, com $\alpha = 55^\circ$.

As três direções da fase listrada podem ser usadas para corroborar com o modelo, pois a diferença na orientação relativa das listras leva a comportamentos diferentes com a mudança no campo magnético externo. A posição e a amplitude dependem da orientação entre a componente no plano da magnetização da ponta e as três direções das listras, dado como $\gamma = \phi_p - \phi_{Li}$. Se a variação na fase da onda é maior, a variação na amplitude é mínima e vice versa. Na Fig. 4.20(a) estão ilustradas as direções de propagação k_i , onde k_1 esta alinhado com o eixo x, $\phi_{L1} = 0$, k_2 com $\phi_{L2} = -60^\circ$ e k_3 tem $\phi_{L3} = 70^\circ$. Levando em conta esses valores, criamos curvas que mostram o desempenho da ΔP e ΔA nas Fig. 4.20(b) e (c), respectivamente, em função do campo magnético. Os três comportamentos calculados podem ser vistos com cores: preta γ_1 , vermelho γ_2 e azul γ_3 . Os valores medidos na Fig. 4.16 são mostrados em círculos abertos (ΔP) e círculos fechados (ΔA). Ambos

mostram excelente concordância com o modelo. Este resultado confirma a existência de estrutura não colinear de spins em ilhas de Fe-b. Mas vale notar que, nesse modelo, consideramos apenas o caso de hélice de spins, que giram na mesma direção de propagação (tipo Néel) e com quiralidade para esquerda. Não obstante, hélices de spins do tipo Bloch, que giram perpendicularmente à propagação também podem ser descritos pelo modelo assumindo outro sentido/direção da componente $M_{p,\parallel}$. Esta discrepância não pode ser resolvida com medidas de STM e campo magnético externo fora do plano, pois não há forma de saber *a priori* a direção de magnetização no plano.

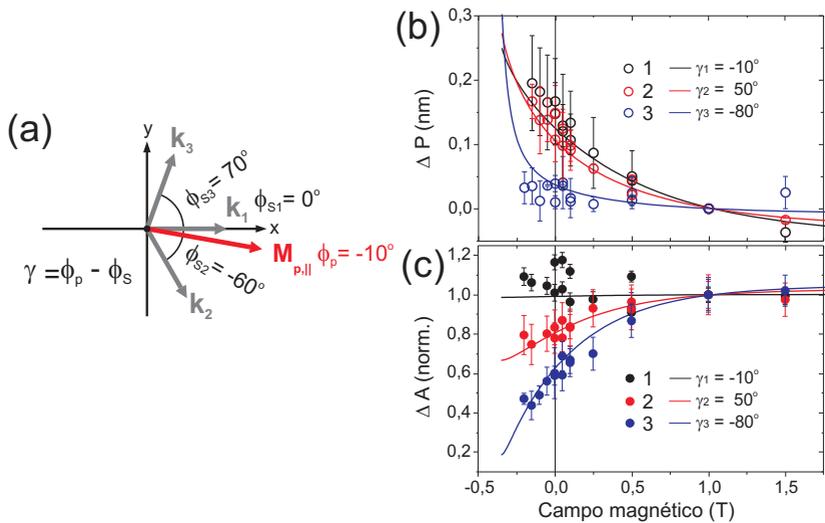


Figura 4.20: Ilustração dos vetores de onda k_1 , k_2 e k_3 e os respectivos ângulos azimutais ϕ_{S1} , ϕ_{S2} e ϕ_{S3} medidos para as fases listradas 1, 2 e 3 na ilha da Fig. 4.16(a), a direção de magnetização da ponta no plano $M_{p,\parallel}$ (b,c) Variação da fase (círculos abertos) e amplitude (círculos fechados) nos máximos dos perfis dI/dV na Fig. 4.16(c-e), como função do campo magnético. As curvas sólidas mostram os valores calculados $\mathbf{m}_p \cdot \mathbf{m}_a$, onde a ponta e a estrutura de spins do Fe-b são modelados de acordo com a Fig. 4.19.

Nesta seção, foram apresentados resultados que revelaram a presença da fase listrada magnética em nanoilhas de Fe-b sobre Cu(111). Nossa abordagem experimental, utilizando ponta ferromagnética com magnetização no plano, comprovou que a fase listrada é originada de uma hélice de spins. Baseado na nossa discussão, com os resultados dos cálculos *ab-initio* de DFT de spins não colineares, nós concluímos que a origem física da hélice de spins é puramente da competição entre

interações de troca, devido ao tamanho reduzido do sistema.

4.3.2 Inversão da magnetização de ilhas de Co decoradas por Fe

Um grande desafio no nanomagnetismo é o entendimento quantitativo do processo de inversão da magnetização de estruturas nanométricas [47, 65, 66, 118, 119] que tem implicações profundas na mídia de gravação magnética [120, 121]. Para o interesse da pesquisa fundamental e aplicações é importante entender os modos de inversão da magnetização. Isto abre caminho para modificar os parâmetros que governam estes processos e ajustar as transições com o desejado. O parâmetro da escolha é a anisotropia magnética K . A anisotropia magnética é a responsável pela estabilização da direção de magnetização contra a agitação térmica.

No entanto, a anisotropia magnética muda drasticamente quando a partícula é reduzida para a escala nanométrica em uma ou mais dimensões. Deformações na rede, relaxação na estrutura atômica e o aumento do número de átomos superficiais em relação ao volume induzem um desvio na anisotropia magnética em relação aos valores do sólido volumétrico [18, 57, 58, 122, 123]. Tal como relaxações estruturais [83, 124] e eletrônicas [82] que levam a desvios da posição dos átomos e da estrutura eletrônica na escala nanométrica. A princípio não é claro como as propriedades magnéticas são afetadas por tais mudanças. Esta seção corrobora com dados experimentais para essas questões.

Os resultados apresentados sobre o confinamento de elétrons (ver Seção 4.1), em combinação com os resultados publicados anteriormente por pesquisadores do Instituto Max-Planck [47] e discutidos na Seção 2.1.5 sobre a inversão de magnetização de ilhas de Co sobre Cu(111), sugerem que a borda de ilhas de Co apresenta propriedades eletrônicas e magnéticas peculiares, que desviam do comportamento da região central da ilha. Portanto, é de extremo interesse mudar o ambiente em que os átomos da borda estão, decorando a ilha de Co com outro material. Neste caso, foi escolhido o Fe. Nosso objetivo é entender como as propriedades eletrônicas da ilha de Co e, mais especificamente, a borda, são afetadas pela presença do Fe. Nesta seção, nós investigamos o impacto da decoração de Fe no campo de inversão da magnetização H_{IM} .

As ilhas de Co decoradas por Fe sobre Cu(111), foram preparadas como descrito na Seção 3.3 e imagens de STM são mostradas na mesma

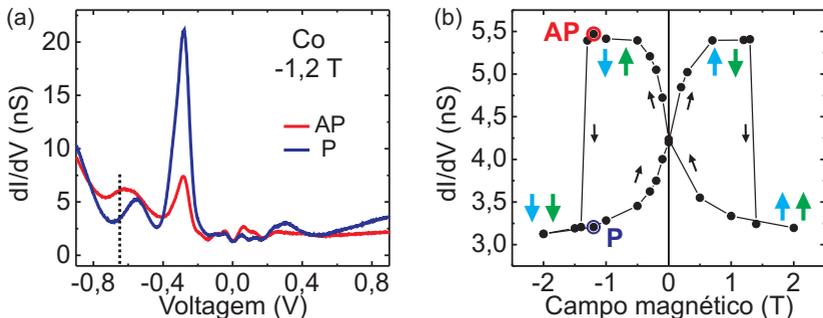


Figura 4.21: (a) Espectros dI/dV (V) medidos no centro do núcleo de Co da ilha de Co decorada por Fe na Fig. 4.24(a) para campos magnéticos diferentes. (b) Ciclo de histerese dI/dV obtido na ilha de Co decorada por Fe da Fig. 4.21(a) ($V_a = -0,65$ V). $T = 10$ K.

seção. A princípio não é claro se o estado magnético das ilhas de Co decoradas por Fe é o mesmo de ilhas de Co puras. A fim de esclarecer este ponto, nós obtivemos espectros da condutância diferencial dI/dV no centro do núcleo de Co de ilhas de Co decoradas por Fe da Fig. 3.3(c) variando a magnitude do campo magnético na direção fora do plano da amostra. Dois espectros dI/dV estão apresentados na Fig. 4.21(a) para as configurações AP e P entre a magnetização da ponta e amostra. Da mesma forma que explicado na Seção 3.5, a partir dos espectros dI/dV , obtidos para cada campo e extraído a condutância diferencial no potencial de $-0,65$ V, obtêm-se um ciclo completo de histerese. O resultado é mostrado na Fig. 4.21(b), onde é observado o ciclo de histerese dI/dV na forma de borboleta. O ciclo é caracterizado por uma mudança suave nos valores da condutância diferencial ($0 < H < 1$ T), atribuída ao aumento da componente z do momento magnético da ponta, seguido por uma mudança abrupta ($H = 1,5$ T), originada da inversão da magnetização da ilha. Nesse caso, sabendo-se que ilhas nesse tamanho tem domínio único e, de acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth (visto em outras Seções 2.1.3 e 4.3.1), uma histerese quadrada está ligada a magnetização na mesma direção do campo magnético (fora do plano). Nós dispensamos medidas em outras direções e concluímos que ilhas de Co decoradas por Fe apresentam eixo fácil na direção fora do plano.

Nós medimos o campo de inversão da magnetização H_{IM} de 61 ilhas de Co decoradas por Fe e fizemos um gráfico como função do número total de átomos (N_{tot}) da ilha (Co + Fe), como está apresentado na Fig. 4.22(a). O campo de inversão de ilhas de Co também é mostrado

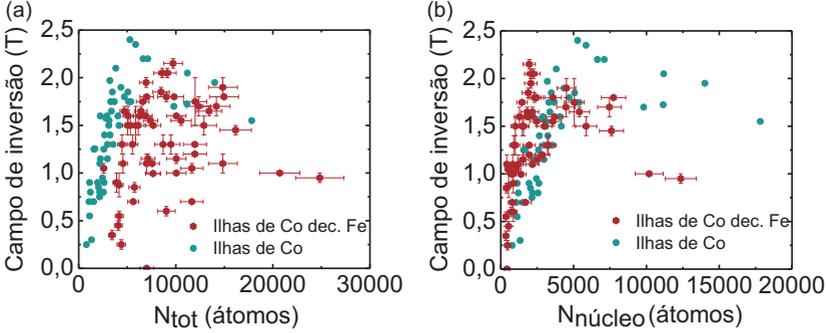


Figura 4.22: Campos de inversão da magnetização de 54 ilhas individuais de Co (azuis) e 61 ilhas de Co decoradas por Fe (vermelhos) de tamanhos diferentes. Em (a) o gráfico dos campos de inversão foram traçados como função do número total de átomos N_{tot} , i.e. número de átomos de Fe + Co. Em (b) foi considerado apenas átomos no núcleo de Co $N_{núcleo}$. Medidas realizadas a 10 K

como referência. A distribuição de valores H_{IM} de ilhas de Co decoradas por Fe na Fig. 4.22(a) não apresenta uma tendência clara, apenas pontos espalhados de forma aleatória. Na Fig. 4.22(b), os mesmos valores do campo de inversão H_{IM} são traçados como função do número de átomos ($N_{núcleo}$) do núcleo de Co. Neste caso, uma tendência é facilmente observada. Os valores do campo de inversão da magnetização crescem monotonicamente até que o núcleo contenha cerca de 2000 átomos. Para valores maiores o campo de inversão decai assim como ocorre no caso de ilhas de Co puro. As ilhas de Co decoradas apresentam valor do campo de inversão mais altos para um dado tamanho, quando comparado com ilhas de Co não decoradas.

Para analisar os dados quantitativamente, nós calculamos as barreiras de energia ΔE dos valores de H_{IM} da Fig. 4.22(b) usando a Eq. 2.11. A Fig. 4.23 mostra o resultado obtido para as energias de barreira como função do número de átomos dentro do núcleo de Co. Foi realizado um ajuste linear dos dados com a relação $\Delta E_{lin}(N) = K(N - N_0)$, de acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth, onde está incluída a constante, N_0 , que é o número de átomos que não contribuem para a barreira de energia, introduzido na ref. [47] e esta discutido na Seção 2.1.5. O resultado do ajuste com a relação linear produz $K = 0,115 \pm 0,005$ meV/átomo e $N_0 = -42 \pm 84$ átomos. Dois resultados notáveis são obtidos em comparação com a análise das ilhas de Co puras. Primeiro, a anisotropia magnética K é reduzida em comparação com o valor extraído para ilhas de Co puras ($K = 0,148$ meV/átomo) e,

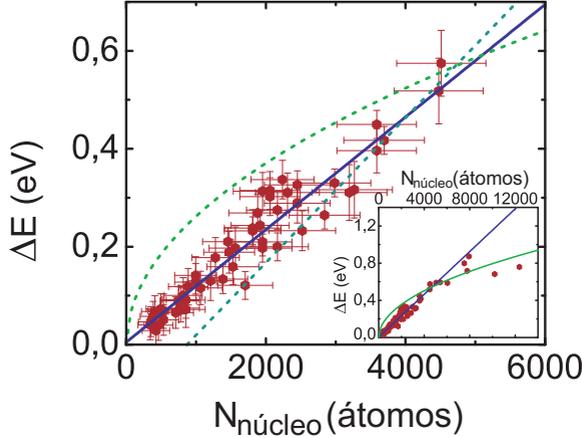


Figura 4.23: Dependência da barreira de energia ΔE com o tamanho do núcleo de Co. A reta azul é o ajuste linear dos dados. A reta ciano é o ajuste linear obtido da Fig. 2.11(b) para ilhas de Co puras. A curva verde pontilhada mostra a barreira de energia para a formação de domínio, obtida ao ajustar os dados para $N_{\text{núcleo}} > 4000$. O valor onde acontece o cruzamento das curvas de ajuste azul e verde é $N_{\text{núcleo}} = 5100$. A imagem inserida mostra os dados até $N_{\text{núcleo}} = 12000$.

segundo, o *offset* (N_0) é zero dentro do erro experimental, em contraste com o que foi discutido para ilhas de Co puras.

A redução de 22% da anisotropia magnética K é, à primeira vista, muito surpreendente, pois os valores medidos de H_{IM} de ilhas decoradas por Fe são maiores do que os valores de H_{IM} de ilhas não decoradas, como pode ser visto na Fig. 4.22(b), para tamanhos de até 4000 átomos. Esta aparente discrepância pode ser facilmente entendida ao considerar que, na ilha de Co pura, nem todos os átomos contribuem para a anisotropia magnética, como foi discutido anteriormente. Embora os átomos da ilha de Co pura tenham anisotropia maior, apenas $(N - N_{\text{borda}})$ contribuem para a barreira de energia ΔE , que determina o campo de inversão da magnetização. Por outro lado, todos os átomos do núcleo de Co, da ilha decorada, contribuem para a barreira de energia, mas com um valor menor de anisotropia magnética; a soma é que prevalece. Assim, a barreira de energia ΔE para os núcleos das ilhas de Co decoradas por Fe são maiores que para o caso de ilhas de Co puras até um valor de 4000 átomos. Isto pode ser claramente observado na Fig. 4.23, onde os dois ajustes lineares da barreira de energia como função do número de átomos correspondentemente às ilhas de Co puras (curva ciano)

e ilhas de Co decoradas por Fe (curva azul) se interceptam em torno de $N = 4000$.

Dois mecanismos diferentes podem ser a chave para entender a redução da anisotropia no núcleo de Co de ilhas de Co decoradas por Fe. A primeira explicação vem ao descrever as ilhas de Co decoradas por Fe com o modelo de mola de troca, como discutido para ilhas de Co puras. Mas, como vimos na Seção 4.3.1, a magnetização da decoração de Fe é complexa, e o Fe-b apresenta fase listrada magnética, mas o ponto mais importante é que a magnetização total (somada em toda decoração) é praticamente nula (ver resultado da polarização em spin na decoração de Fe na Fig. 4.27(a)). Além disso, os dados de H_{IM} como função de N_{tot} na Fig. 4.22(a) apresentam distribuição aleatória, enquanto no caso em que estão em função de $N_{núcleo}$ na Fig. 4.22(b) apresentam o comportamento esperado. Isto sugere que a decoração de Fe não contribui para a anisotropia magnética do sistema.

Outro mecanismo que pode ser o responsável pela redução de K é a relaxação estrutural, como foi discutido na Seção 2.1.5. É sabido que a anisotropia magnética está ligada ao comprimento da ligação atômica pelo acoplamento magnetoelástico. Portanto, a anisotropia magnética pode mudar devido à decoração de ilhas nanométricas por outros elementos. Em trabalhos anteriores, Nahas et al. [125] e Campiglio et al. [126], mostraram que ilhas de Co, decoradas e recobertas por Au e Pt sobre Au(111), variam a anisotropia em até $\pm 30\%$, na comparação sem e com decoração. Eles realizaram simulações de dinâmica molecular e mostraram que as ilhas de Co sofrem alteração substancial na distância interplanar devido à relaxação estrutural quando Au e Pt recobrem a ilha e tem impacto considerável na anisotropia magnética do sistema.

No sistema que trabalhamos, o Fe apenas decora as laterais da ilha de Co, e as medidas da condutância diferencial dI/dV , como função da posição discutidas na Seção 4.1, mostraram que a decoração de Fe afeta a estrutura eletrônica do núcleo de Co. Na prática, nós observamos que o pico de estados $3d_{z^2}$ do Co é praticamente constante como função da posição no limite entre Co-Fe (Fig. 4.5(c,d)), enquanto na ilha de Co pura, o pico de estados $3d_{z^2}$ se desloca para valores mais negativos nas posições próximas da borda (Fig. 4.5(g,h)). O deslocamento do pico está ligado à deformação da estrutura atômica, devido a relaxação. Nós concluímos que a presença da decoração de Fe estabiliza o núcleo de Co. Sem que ocorra a relaxação a distância entre átomos é constante por todo o núcleo de Co, e a anisotropia magnética no sistema é reduzida.

Para entender o segundo efeito da decoração, nós analisamos o de-

saparecimento da borda magneticamente mole, expresso por $N_0 \approx 0$ em relação à discussão da estrutura eletrônica de ilhas de Co decoradas por Fe na Seção 4.1. No trabalho da ref. [47], discutido na Seção 2.1.5, os autores propuseram que os átomos N_0 estão localizados na borda da ilha e que a anisotropia magnética é desprezível, devido à diferente estrutura eletrônica na borda. Nós analisamos a estrutura eletrônica da ilha de Co nas Fig. 4.5(g,h) e encontramos que a largura do perímetro, com átomos magneticamente moles, corresponde à extensão dos estados eletrônicos peculiares de borda (ver Fig. 4.5(f)). Na Seção 4.1, espectros dI/dV , como função da posição, mostram claramente que os estados de borda desaparecem do limite entre Fe-Co nas ilhas de Co decoradas por Fe. Assim, é tentador relacionar o $N_0 \approx 0$ com a ausência dos estados eletrônicos de borda. As bordas do núcleo de Co da ilha de Co decorada por Fe não apresentam o estado eletrônico peculiar de borda (ver Fig. 4.5(c,d)). Portanto, é especulado que em ilhas de Co decoradas por Fe todos os átomos do núcleo contribuem igualmente para o anisotropia magnética.

Por último, é discutido o processo de inversão da magnetização para ilhas com mais que 4000 átomos. A fim de entender se a formação de domínios participa do mecanismo de inversão de ilhas grandes de Co decoradas por Fe, nós ajustamos os dados para valores de $N_{núcleo} > 4000$ de acordo com o custo de energia para formação de uma parede de domínio $\Delta E_{pd}(N) = 4\sigma\sqrt{AK}$ [65] (Eq. 2.6), onde σ é a área da parede de domínio e é calculada da seção transversal $\sigma = d \times l$ com $d = 2$ átomos e l é a altura geométrica do núcleo de Co, dado pelas imagens de STM medidas para cada ilha. Nós utilizamos $K = 0,115$ meV/átomo, que é a anisotropia magnética obtida do ajuste das ilhas menores e A é a constante de troca, que é usada como parâmetro de ajuste. A curva verde da Fig. 4.23, com $A = 11,5$ meV/átomo, é o resultado do ajuste. A curva passa pouco acima dos pontos mas, ainda assim, descreve bem os dados para $N_{núcleo} > 4000$, como mostrada na imagem inserida na Fig. 4.23. O resultado para a constante de troca A é menor do que o obtido para ilhas de Co puras [47]. Não obstante é um resultado razoável em comparação com valores da constante de troca obtidos para filmes finos ou estruturas nanométricas [127, 128].

Nesta seção, nós apresentamos resultados para a dependência do tamanho na inversão da magnetização de ilhas de Co decoradas por Fe sobre Cu(111). Os resultados obtidos mostram que a anisotropia magnética do sistema é reduzida em 22% e a borda magneticamente mole é removida ($N_0 \approx 0$). Nossa discussão com base na mudança na estrutura eletrônica do núcleo de Co com decoração de Fe indica que a redução

da anisotropia ocorre devido a prevenção da relaxação estrutural. Nós também relacionamos o desaparecimento dos átomos magneticamente moles da ilha de Co com o desaparecimento dos estados de borda.

4.3.3 Propriedades eletrônicas dependentes do spin de ilhas de Co decoradas por Fe

Os resultados apresentados na seção anterior sugerem que a decoação de Fe contribui de forma não trivial no campo de inversão da magnetização de ilhas de Co decoradas por Fe. Esta observação requer uma investigação aprofundada das propriedades eletrônicas dependentes em spin do sistema. A polarização em spin é o grau de alinhamento dos spins com uma direção.

Uma forma de extrair informações sobre a dependência da posição e da energia na polarização em spin de uma dada amostra consiste em medir o mapa da assimetria da condutância diferencial ($A_{dI/dV}$), como está detalhado na Seção 3.5. As Fig. 4.24(a,d) são imagens de STM de uma ilha de Co decorada por Fe e uma ilha de Co pura, respectivamente, a linha pontilhada preta demarca o limite entre o núcleo de Co e a decoração de Fe. Nós obtivemos mapas dI/dV , das ilhas em (a) e (d), nas configurações antiparalela (AP) e paralela (P) entre a orientações de magnetização da ponta e amostra, como estão apresentadas nas Fig. 4.24(b,c) (Fig. 4.24(e,f)). As linhas pontilhadas brancas demarcam o limite entre Co e Fe e o limite da ilha no caso de Co pura. Nas quatro imagens (Fig. 4.24(b,c) e (e,f)) é possível observar o padrão de modulação, devido ao confinamento de estados superficiais do Co, apresentado na Seção 4.1.

As Fig. 4.25(a,b) mostram mapas da $A_{dI/dV}$ de ilhas de Co decorada por Fe e de Co pura nas Fig. 4.24(a,d), obtidos com potencial $V_a = 0$ V, respectivamente. Nós aplicamos a relação teórica entre a assimetria, condutância diferencial e a polarização em spin, descrita na Seção 3.5, e expressa na Eq. 2.32 com os mapas dI/dV das Fig. 4.24(b,c) e (e,f). O cálculo é realizado com operação de imagens, da seguinte forma: $A = (mapa(b) - mapa(c))/(mapa(b) + mapa(c))$. O resultado mostrado na Fig. 4.25(b) para a ilha de Co pura, já foi publicado anteriormente por pesquisadores do instituto Max-Planck [45]. No mapa em (b) notamos que a $A_{dI/dV}$ é modulada ao redor de valores positivos (vermelho e branco) na região central, e apresenta uma inversão para valores negativos (azul) na borda da ilha. A diferença marcante encontrada ao decorar a ilha de Co com Fe pode ser vista no mapa $A_{dI/dV}$

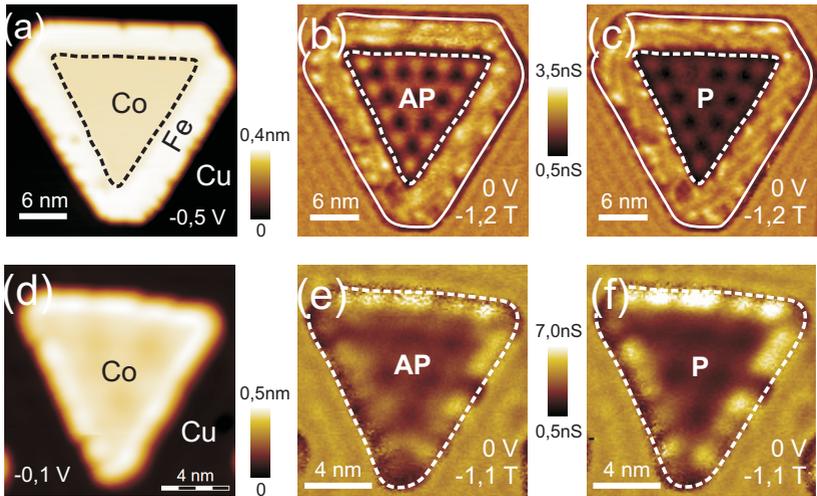


Figura 4.24: (a,d) Imagens de STM de ilhas de Co decorada por Fe e de Co pura. (b,c) Mapas da condutância diferencial da ilha em (a) para configuração magnética antiparalela (AP) em (b) e paralela (P) em (c) a $V_a = 0$ V e 1,2 T. (e,f) Mapas da condutância diferencial da ilha em (d) para configuração magnética antiparalela (AP) em (e) e paralela (P) em (f) a $V_a = 0$ V e 1,1 T.

da Fig. 4.25(a), caracterizada pela ausência da inversão da $A_{dI/dV}$ no limite entre Co-Fe (vermelho em toda região do núcleo de Co).

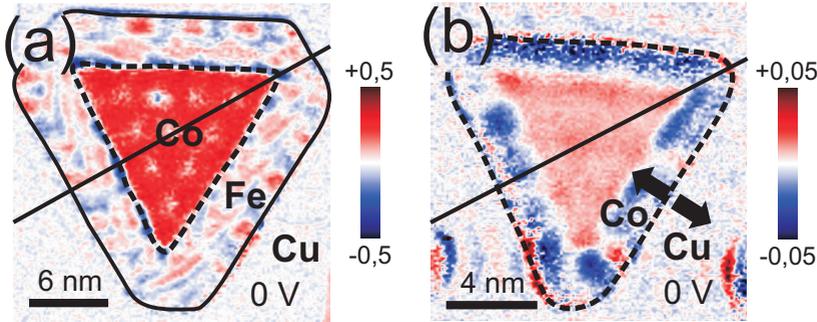


Figura 4.25: Mapas da assimetria condutância diferencial ($V = 0$ V) de (a) ilha de Co decorada por Fe (Fig. 4.24(a)) e (b) ilha de Co pura (Fig. 4.24(d)). Os limites das regiões de Co nas duas ilhas estão marcados por linhas pontilhadas pretas e a aresta da ilha de Co decorada por Fe está marcada por uma linha sólida preta

Para analisar a dependência da energia na polarização em spin das ilhas das Fig. 4.24(a,d), nós obtivemos mapas da assimetria no intervalo de energia de $-0,3$ V a $+0,6$ V. Nas Fig. 4.26(a,b) são apresentados mapas $A_{dI/dV}$ da ilha de Co decorado por Fe (Fig. 4.25(a)) obtidos com potenciais opostos, $-0,25$ V em (a) e $+0,25$ V em (b). Ambos os mapas $A_{dI/dV}$ apresentam diferenças em relação ao obtido na energia de Fermi (Fig. 4.25(a)), o núcleo de Co aparece todo na cor azul, o que significa valores negativos da $A_{dI/dV}$, em contraste com o valor positivo (vermelho) em 0 V, esse resultado aponta a dependência energética da polarização em spin. Também são apresentados mapas $A_{dI/dV}$ correspondentes da ilha na Fig. 4.25(d), obtidos com potenciais $-0,25$ V em (c) e $+0,6$ V em (d). Nesses mapas também é observado predominância de valores negativos da $A_{dI/dV}$ (azul) no centro da ilha, e a inversão para valor oposto na borda da ilha (vermelho) está presente.

A principal informação que obtivemos na comparação dos mapas na Fig 4.26 é a uniformidade dos valores da $A_{dI/dV}$ (azul escuro, Fig. 4.26(a)) na região do Co, em comparação com a distribuição na ilha de Co pura (azul escuro no centro e azul claro na borda, Fig. 4.26(c)). Adicionalmente, as Fig. 4.26(b,d) mostram a comparação do confinamento quântico polarizado em spin, selecionados no mesmo modo de modulação, em ambos os casos a parte central da ilha apresenta predominância de valores negativos (azul) com inversão devido à oscilação

dos estados confinados. O confinamento dependente da polarização em spin ocorre de acordo com o que foi discutido na Seção 4.1, na ilha de Co decorada por Fe, e o padrão de modulação se estende até o limite entre Co-Fe.

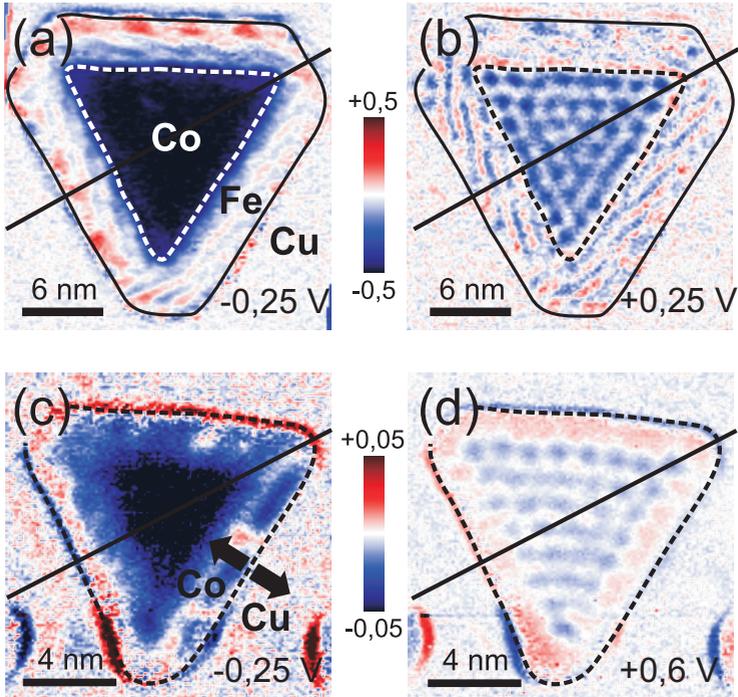


Figura 4.26: (a-c) mapas da $A_{dI/dV}$ da ilha de Co decorada por Fe da Fig.4.27(a) em que (a) $V_a = -0,5$ V, (b) $V_a = -0,25$ V e (c) $V_a = +0,25$ V. A ilha e o núcleo de Co estão cercados por linhas sólida e pontilhada, respectivamente. (c,d) mapas da $A_{dI/dV}$ da ilha de Co pura da Fig.4.27(b) em que (a) $V_a = -0,25$ V e à (b) $V_a = +0,6$ V. A ilha (i.e., Co) esta cercado por uma linha pontilhada.

Com o objetivo de obter informação quantitativa da polarização em spin na região do Co de ambas as ilhas, nós comparamos a dependência da energia na $A_{dI/dV}$. Nas Fig. 4.27(a,b) são apresentados as médias da $A_{dI/dV}$ como função da voltagem, das regiões do núcleo de Co (ilha de Co decorada por Fe) e do centro da ilha de Co, linhas pretas em (a) e (b), respectivamente. As duas curvas se assemelham, na forma e sinal, em relação à voltagem aplicada, mas diferem na magnitude. A dependência energética da polarização em spin calculada, a poucos

Å, acima do filme da bicamada de Co sobre Cu(111) [45, 129] (curva vermelha em (b)) reproduz muito bem as características das curvas experimentais da $A_{dI/dV}$. Isto implica que o núcleo de Co (da ilha FeCo) mantém, em comparação com a ilha de Co, as propriedades eletrônicas dependentes de spin da bicamada de Co sobre Cu(111) mesmo com o Fe ao redor.

Voltando à discussão da inversão da $A_{dI/dV}$ na região da borda do Co, para comparar quantitativamente a dependência da $A_{dI/dV}$ com a posição nas regiões limites do Co, nós obtivemos perfis $A_{dI/dV}$ nos mapas $A_{dI/dV}$ das Fig. 4.25(a,b) e Fig. 4.26(a-d) ao longo das linhas pretas, que inclui a lateral e o canto da região de Co. O resultado está mostrado nas Fig. 4.27(c,d) para ilha de Co decorada por Fe e ilha de Co pura, respectivamente. Os três perfis da ilha de Co pura mostram a região da borda com sinal invertido de $A_{dI/dV}$ em relação ao centro, a região invertida se estende por 1,5 nm (como marcado pelo fundo cinza na Fig.4.27(d)) de ambos os lados em direção ao centro. No entanto, a ilha de Co decorada por Fe apresenta apenas transição abrupta do sinal da $A_{dI/dV}$ através do limite entre Co e Fe (Fig. 4.27(c)), isto mostra que a região com sinal invertido da $A_{dI/dV}$ foi removida pela decoração de Fe. Apesar da região central apresentar a modulação do confinamento quântico polarizado em spin como componente da $A_{dI/dV}$, fenômeno que é puramente geométrico, a decoração perimétrica de Fe uniformiza a polarização em spin na região do Co.

Sabendo que o Fe na forma tridimensional é um magneto itinerante, é esperado que a decoração de Fe afetaria as propriedades magnéticas da ilha de Co decorada por Fe. Por isso, nós incluímos na Fig. 4.27(a) um resultado que faz mais referência ao que foi visto nas seções anteriores. Nós calculamos a média da $A_{dI/dV}$, na região de Fe da ilha de Co decorada por Fe (ilha na Fig. 4.24(a)), representada pela curva azul na Fig. 4.27(a). A média $A_{dI/dV}(V_a)$ é aproximadamente zero e não apresenta dependência com a energia em comparação com a do núcleo de Co. Como pode ser visto nas Fig. 4.26(a,b), a região de Fe-b apresenta fase listrada magnética, nas quais os valores da $A_{dI/dV}$ oscilam entre valores positivos (vermelho) e negativos (azul) ao redor de zero (branco). Atentando a esse ponto, notamos que a barra de erro grande, na média da $A_{dI/dV}$, não ocorre devido a imprecisão da medida, mas sim da oscilação da magnetização local devido a estrutura de hélice de spins no Fe-b.

Na sequência, nós discutimos a distribuição espacial não uniforme da polarização em spin da ilha de Co pura baseados nas observações das propriedades eletrônicas específicas, indicados no mapa $A_{dI/dV}$ na

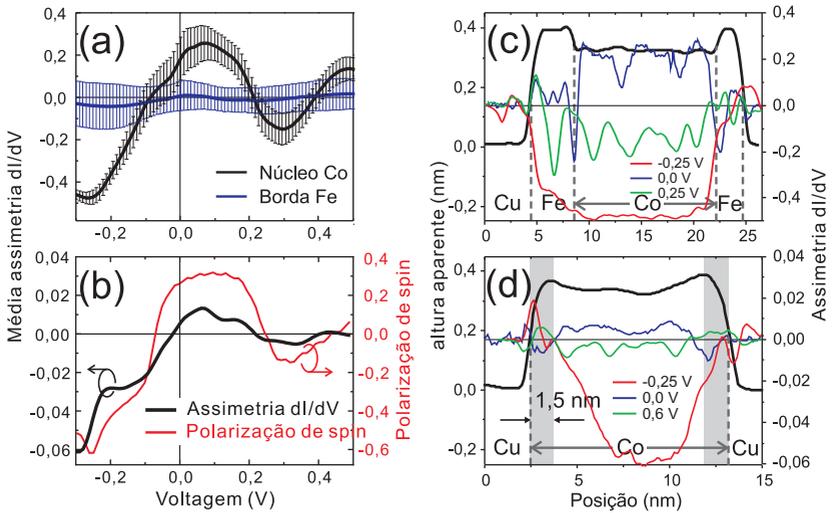


Figura 4.27: (a,b) curvas (pretas) da assimetria da condutância diferencial como função do potencial, $A_{dI/dV}(V_a)$, na região do núcleo de Co (linha pontilhada na Fig. 4.25(a)) da ilha de Co decorada por Fe e da ilha de Co pura (para a região com cor vermelha na ilha). A linha azul em (a) é a $A_{dI/dV}(V_a)$ da borda de Fe (média da região entre as linhas pontilhada e sólida na Fig. 4.25(a)). A curva vermelha em (b) é a polarização de spin calculada teoricamente para uma ilha de bicamada de Co [45]. (c,d) perfis da assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ ao longo da linha preta em (c) Fig. 4.25(a) e (d) Fig. 4.25(b) em três voltagens diferentes próximo a energia dos estados de borda, junto com os perfis de altura aparente de imagens de STM nas mesmas linhas a fim de comparar a dependência da posição do $A_{dI/dV}$.

Fig. 4.25(b). Curiosamente, a região da ilha de Co pura de $\sim 1,5$ nm com $A_{dI/dV}$, com sinal invertido em relação ao centro, se estende a mesma distância que a estrutura eletrônica da borda, a qual foi apresentada na Seção 4.1. É importante notar que o mapa da $A_{dI/dV}$ da ilha de Co pura (Fig. 4.25(b)) foi obtido na energia de Fermi, i.e., na energia em que os estados de borda aparecem. Dessa forma, é tentador relacionar esses dois fenômenos. Nós concluímos que o desenvolvimento dos estados de borda é acarretado pela mudança na estrutura atômica local, que inibe a ressonância dos estados $3d_{z^2}$ ocorra, e os estados responsáveis dominam a densidade de estados. Embora a relação entre os estados de borda e o sinal invertido da $A_{dI/dV}$ seja evidente, pequenas diferenças, como a inexistência de estados de borda em alguns cantos da ilha, trazem a tona que outros fenômenos colaboram na origem da não uniformidade da polarização em spin.

Na Seção 4.1, nós observamos que o pico dos estados superficiais do tipo $3d_{z^2}$ mudam de posição energética (negativa) quando se aproxima da borda, tanto na direção lateral quanto no canto da ilha de Co pura. Nós identificamos esse comportamento, como uma indicação razoável de um mecanismo para a não uniformidade da polarização em spin. Como argumento geral, o baixo número de coordenação dos átomos nas arestas da ilha é o responsável pela relaxação estrutural na direção do centro da ilha, resultando na não uniformidade do comprimento das ligações Co-Co na ilha de Co pura, como foi discutido na Seção 4.1 e na ref. [83]. Portanto, os resultados apresentados indicam que a não uniformidade esta ligada à redução do comprimento da ligação de Co-Co devido à baixa coordenação dos átomos localizados nas arestas da ilha de Co pura. No caso de ilhas de Co decoradas por Fe, o estado magnético é espacialmente uniforme o que indica que o comprimento das ligações de Co-Co é constante por todo o núcleo de Co. Ambas as bicamadas de Co e Fe crescem pseudomorficamente sobre Cu(111) e tem tamanho atômico semelhante. Então é esperado que a ligação entre Co e Fe seja semelhante com a dos átomos de Co no centro i.e., comprimento da ligação entre Co-Co uniforme por todo o núcleo de Co. A energia do pico $3d_{z^2}$ constante na ilha de Co decorada por Fe (Fig. 4.5(c,d)) está de acordo com essa hipótese. Portanto, a decoração de Fe diminuí as tensões/deformações no núcleo de Co e, por consequência, o comprimento das ligações entre Co-Co é constante, e o estado magnético é uniforme.

Nesta seção, nós apresentamos resultados da assimetria da condutância diferencial $A_{dI/dV}$ de ilhas de Co decoradas por Fe em comparação com ilhas de Co puras. Com a decoração de Fe, as propriedades

do núcleo de Co foram alteradas, como remoção da inversão da $A_{dI/dV}$ nas bordas da ilha e a não uniformidade da $A_{dI/dV}$. Combinados com resultados das propriedades eletrônicas distribuídas pela ilha, foi mostrado que o desaparecimento dos estados de borda e a uniformização do comprimento entre as ligações de Co-Co (relacionado a mudança na energia do pico $3d_{z^2}$) são os responsáveis pelas novas propriedades magnéticas do núcleo de Co da ilha de Co decorada por Fe em comparação com a ilha de Co pura.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foi utilizado microscópio de tunelamento com polarização em spin (sp-STM) para estudar propriedades magnéticas e eletrônicas dependentes de spin de nanoestruturas de Co e Fe sobre Cu(111). O STM também foi utilizado para investigar o confinamento quântico de elétrons em ilhas de Co decoradas por Fe sobre Cu(111).

Os resultados para o confinamento de elétrons revelaram uma nova abordagem para alterar a barreira de potencial, decorando a ilha nanométrica com outro material. Neste caso ilhas de Co foram decoradas por Fe. Em um resultado anterior foi observado que ilhas de Co puras apresentam a barreira de potencial a cerca de 1,2 – 1,5 nm da borda da ilha. A comparação com nossos resultados de ilhas de Co decoradas por Fe evidência o deslocamento da barreira, uma vez que o comprimento efetivo de confinamento encontrado é o mesmo que o tamanho do núcleo de Co, e isto determina que a barreira está no limite entre Co e Fe.

Para realizar medidas magnéticas foram utilizadas pontas de W recobertas por material magnético. Nós estudamos o comportamento magnético de pontas de W recobertas por Fe através de medidas dependentes da temperatura da condutância diferencial dI/dV como função do campo magnético aplicado. Os resultados foram analisados com a abordagem de Langevin para o paramagnetismo. Desta maneira, foi constatado que pontas de W recobertas por Fe apresentam resposta superparamagnética e o responsável pelo tunelamento com polarização em spin é um ápice nanométrico com centenas de átomos de Fe.

O comportamento magnético de uma ponta de W recoberta por Co

e Cr também foi estudado, a fim de saber a direção da magnetização remanente. Curvas de histerese magnética da ponta foram analisados com o modelo de Stoner-Wohlfarth e foi encontrado que o eixo fácil de magnetização e, portanto, a magnetização remanente tem direção 55° em relação a direção fora do plano. Este resultado foi primordial para estudar o estado magnético de nanoilhas de Fe.

Com medidas de sp-STM, nós observamos que nanoilhas de Fe sobre Cu(111) apresentam fase listrada magnética com período de 1,28 nm. Utilizando ponta com magnetização remanente no plano, e medidas com campo magnético externo fora do plano, nós mostramos que a origem da fase listrada é um estado de spins não-colineares, com ordem helicoidal. Cálculos *ab-initio* revelaram que a origem da hélice de spins é a competição entre interações de troca, ferromagnéticas e antiferromagnéticas, devido a dimensionalidade reduzida de nanoilhas de Fe.

O sp-STM foi utilizado para estudar a inversão da magnetização de ilhas individuais de Co decoradas por Fe. Nós realizamos análise quantitativa da dependência do campo de inversão com o tamanho, que revelou que todos os átomos de Co no núcleo da ilha contribuem para a barreira de energia de inversão da magnetização, isto implica que a borda magneticamente mole (observada em ilhas puras de Co) desapareceu. A decoração de Fe também alterou a anisotropia magnética dos átomos de Co no núcleo, o valor por átomo foi reduzido em 22%, nossa discussão com base na distribuição eletrônica no núcleo de Co mostrou que a mudança na anisotropia é devida a inexistência de relaxação estrutural.

Referências Bibliográficas

- 1 SANTRA, A. K.; GOODMAN, D. W. Oxide-supported metal clusters: models for heterogeneous catalysts. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 15, p. R31, 2003.
- 2 FREUND, H.-J. et al. Preparation and characterization of model catalysts: from ultrahigh vacuum to in situ conditions at the atomic dimension. *J. Catal.*, v. 216, p. 223 – 235, 2003.
- 3 BELL, A. T. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. *Science*, v. 299, p. 1688–1691, 2003.
- 4 BESENBACHER, F.; LAURITSEN, J. V.; WENDT, S. STM studies of model catalysts. *Nano Today*, v. 2, p. 30 – 39, 2007.
- 5 ZHU, J.-G.; ZHENG, Y.; PRINZ, G. A. Ultrahigh density vertical magnetoresistive random access memory (invited). *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 87, p. 6668–6673, 2000.
- 6 STAMM, C. et al. Two-Dimensional Magnetic Particles. *Science*, v. 282, p. 449–451, 1998.
- 7 KIRK, K. J.; CHAPMAN, J. N.; WILKINSON, C. D. W. Switching fields and magnetostatic interactions of thin film magnetic nanoelements. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 71, p. 539–541, 1997.
- 8 WELLER, D.; MCDANIEL, T. *Advanced Magnetic Nanostructures*. [S.l.]: Springer, 2006.
- 9 MCGROUTHER, D.; CHAPMAN, J. N. Nanopatterning of a thin ferromagnetic CoFe film by focused-ion-beam irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 87, p. 022507, 2005.

- 10 ALBRECHT, M. et al. Magnetic coercivity patterns for magnetic recording on patterned media. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 83, p. 4363–4365, 2003.
- 11 SHEN, J.; KIRSCHNER, J. Tailoring magnetism in artificially structured materials: the new frontier. *Surf. Sci.*, v. 500, p. 300 – 322, 2002.
- 12 MENÉNDEZ, E. et al. Direct Magnetic Patterning due to the Generation of Ferromagnetism by Selective Ion Irradiation of Paramagnetic FeAl Alloys. *Small*, WILEY-VCH Verlag, v. 5, p. 229–234, 2009.
- 13 BUSSMANN, K. et al. Switching of vertical giant magnetoresistance devices by current through the device. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 75, p. 2476–2478, 1999.
- 14 PARKIN, S. S. P.; HAYASHI, M.; THOMAS, L. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory. *Science*, v. 320, p. 190–194, 2008.
- 15 SBIAA, R.; MENG, H.; PIRAMANAYAGAM, S. N. Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory. *Phys. Status Solidi*, WILEY-VCH Verlag, v. 5, p. 413–419, 2011.
- 16 COMSTOCK, R. L. *Introduction to Magnetism and Magnetic Recording*. [S.l.]: Wiley, 1999.
- 17 GAMBARDELLA, P. et al. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science*, v. 300, p. 1130–1133, 2003.
- 18 RUSPONI, S. et al. The remarkable difference between surface and step atoms in the magnetic anisotropy of two-dimensional nanostructures. *Nature Mater.*, v. 2, p. 546 – 551, 2003.
- 19 KUCH, W. et al. Tuning the magnetic coupling across ultrathin antiferromagnetic films by controlling atomic-scale roughness. *Nature Mater.*, v. 5, p. 128, 2006.
- 20 KUBETZKA, A. et al. Revealing Antiferromagnetic Order of the Fe Monolayer on W(001): Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Calculations. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 94, p. 087204, 2005.
- 21 LOTH, S. et al. Bistability in atomic-scale antiferromagnets. *Science*, v. 335, n. 6065, p. 196–199, 2012.

- 22 FREEMAN, M. R.; CHOI, B. C. Advances in magnetic microscopy. *Science*, v. 294, n. 5546, p. 1484–1488, 2001.
- 23 OEPEN, H. P.; FRÖMTER, R. Scanning electron microscopy with polarisation analysis. In: _____. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Ltd, 2007.
- 24 HANKEMEIER, S. et al. Magnetic ground state of single and coupled permalloy rectangles. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 147204, Oct 2009.
- 25 LOFINK, F. et al. Long-time stability of a low-energy electron diffraction spin polarization analyzer for magnetic imaging. *Review of Scientific Instruments*, v. 83, n. 2, p. –, 2012.
- 26 ALTMAN, M. S. et al. Spin polarized low energy electron microscopy of surface magnetic structure. *MRS Proceedings*, v. 232, 1 1991.
- 27 ROUGEMAILLE, N.; SCHMID, A. K. Magnetic imaging with spin-polarized low-energy electron microscopy. *The European Physical Journal - Applied Physics*, v. 50, 5 2010.
- 28 BADER, S. SMOKE. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 100, n. 13, p. 440 – 454, 1991. ISSN 0304-8853.
- 29 OUAZI, S. et al. Atomic-scale engineering of magnetic anisotropy of nanostructures through interfaces and interlines. *Nat. Commun.*, v. 3, p. 1313, 2012.
- 30 HILLION, A. et al. Low Temperature Ferromagnetism in Chemically Ordered FeRh Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 110, p. 087207, Feb 2013.
- 31 BINNIG, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, p. 57–61, 1982.
- 32 BINNIG, G. et al. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 50, p. 120–123, 1983.
- 33 BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 59, p. 615–625, 1987.

- 34 CHEN, C. J. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. 2nd. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2008.
- 35 BONNELL, D. A. *Scanning probe microscopy and spectroscopy. Theory, techniques, and applications*. 2. edition. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2001.
- 36 BAI, C. *Scanning tunneling microscopy and its applications*. [S.l.]: Springer series in surface sciences, 2000.
- 37 WIESENDANGER, R. *Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*. 2. edition. ed. [S.l.]: Springer Series in Surface Sciences, 1996.
- 38 WIESENDANGER, R. et al. Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 65, p. 247–250, 1990.
- 39 BODE, M. Spin-polarized scanning tunnelling microscopy. *Rep. Prog. Phys.*, v. 66, p. 523, 2003.
- 40 WULFHEKEL, W.; KIRSCHNER, J. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy of Magnetic Structures and Antiferromagnetic Thin Films. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 37, p. 69–91, 2007.
- 41 WIESENDANGER, R. Spin mapping at the nanoscale and atomic scale. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 81, p. 1495–1550, 2009.
- 42 MECKLER, S. et al. Real-space observation of a right-rotating inhomogeneous cycloidal spin spiral by spin-polarized scanning tunneling microscopy in a triple axes vector magnet. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 157201, Oct 2009.
- 43 BERGMANN, K. von et al. Complex magnetism of the Fe monolayer on Ir(111). *New J. Phys.*, v. 9, p. 396, 2007.
- 44 HEINZE, S. et al. Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions. *Nature Phys.*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 713–718, 2011.
- 45 OKA, H. et al. Spin-Dependent Quantum Interference Within a Single Magnetic Nanostructure. *Science*, v. 327, p. 843–846, 2010.

- 46 OKA, H. et al. Spatially Modulated Tunnel Magnetoresistance on the Nanoscale. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 107, p. 187201, 2011.
- 47 OUAZI, S. et al. Magnetization Reversal of Individual Co Nanoislands. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 107206, 2012.
- 48 WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, Journal de Physique, v. 6, p. 661–689, 1907.
- 49 HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, Springer-Verlag, v. 49, n. 9-10, p. 619–636, 1928.
- 50 SKOMSKI, R. *Simple Models of Magnetism*. [S.l.]: Oxford University Press, 2008.
- 51 BLOCH, F. Zur theorie des austauschproblems und der remanenzerscheinung der ferromagnetika. *Zeitschrift für Physik*, Springer-Verlag, v. 74, n. 5-6, p. 295–335, 1932.
- 52 STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 240, p. 599–642, 1948.
- 53 WOHLFARTH, E. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. *Journal of Applied Physics*, v. 29, p. 595–596, mar. 1958.
- 54 WERNSDORFER, W. et al. Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 55, p. 11552–11559, May 1997.
- 55 CULLITY, B.; GRAHAM, C. *Introduction to Magnetic Materials*. [S.l.]: John Wiley, 2005.
- 56 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics)*. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2001. Paperback.
- 57 SANDER, D. The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. R603, 2004.

- 58 SANDER, D. The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films. *Rep. Prog. Phys.*, v. 62, p. 809, 1999.
- 59 SKOMSKI, R. Nanomagnetism. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 15, p. R841, 2003.
- 60 CHIKAZUMI, S.; GRAHAM, C. *Physics of Ferromagnetism*. [S.l.]: Clarendon Press, 1997. (International Series of Monographs on Physics).
- 61 HEINRICH, B.; COCHRAN, J. Ultrathin metallic magnetic films: magnetic anisotropies and exchange interactions. *Advances in Physics*, v. 42, n. 5, p. 523–639, 1993.
- 62 SANDER, D. et al. New insights into nano-magnetism by spin-polarized scanning tunneling microscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, v. 189, p. 206 – 215, 2013.
- 63 BROWN, W. F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 130, p. 1677–1686, 1963.
- 64 KNELLER, E. F.; LUBORSKY, F. E. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles. *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 34, p. 656–658, 1963.
- 65 O'HANDLEY, R. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. [S.l.]: Wiley, 2000.
- 66 WERNSDORFER, W. Classical and Quantum Magnetization Reversal Studied in Nanometer-Sized Particles and Clusters. In: _____. *Advances in Chemical Physics*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 2007. p. 99–190.
- 67 KURZ, P. et al. Three-dimensional spin structure on a two-dimensional lattice: Mn /cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, p. 1106–1109, Feb 2001.
- 68 GAO, C. L.; WULFHEKEL, W.; KIRSCHNER, J. Revealing the 120° Antiferromagnetic Néel Structure in Real Space: One Monolayer Mn on Ag(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 101, p. 267205, 2008.
- 69 NON-COLLINEAR magnetic order. 2014. [Acessado online em 28-Agosto-2014]. Disponível em: <<http://www.nanoscience.de/>>.

- 70 DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 4, p. 241 – 255, 1958.
- 71 MORIYA, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 120, p. 91–98, 1960.
- 72 BODE, M. et al. Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry. *Nature*, v. 447, p. 190, 2007.
- 73 FERRIANI, P. et al. Atomic-scale spin spiral with a unique rotational sense: Mn monolayer on w(001). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 101, p. 027201, Jul 2008.
- 74 YOSHIDA, Y. et al. Conical Spin-Spiral State in an Ultrathin Film Driven by Higher-Order Spin Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 087205, 2012.
- 75 MENZEL, M. et al. Information Transfer by Vector Spin Chirality in Finite Magnetic Chains. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 197204, 2012.
- 76 MENZEL, M. et al. Parity effects in 120° spin spirals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 112, p. 047204, Jan 2014.
- 77 ROMMING, N. et al. Writing and deleting single magnetic skyrmions. *Science*, v. 341, n. 6146, p. 636–639, 2013.
- 78 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. [S.l.]: Prentice Hall, 2004.
- 79 RODARY, G. et al. Quantization of the electron wave vector in nanostructures: Counting k -states. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 233412, 2007.
- 80 WEDEKIND, S. *A spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of individual nanoscale particles grown on copper surfaces*. Tese (Doutorado) — Martin-Luther-Universität at Halle-Wittenberg, 2009.
- 81 LÜTH, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Fourth. [S.l.]: Springer, 2001.

- 82 PIETZSCH, O. et al. Spin-Resolved Electronic Structure of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 237203, 2006.
- 83 RASTEI, M. V. et al. Size-Dependent Surface States of Strained Cobalt Nanoislands on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 99, p. 246102, 2007.
- 84 WULFHEKEL, W.; KIRSCHNER, J. Spin-polarized scanning tunneling microscopy on ferromagnets. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 75, p. 1944–1946, 1999.
- 85 BARDEEN, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 6, p. 57–59, 1961.
- 86 TERSOFF, J.; HAMANN, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 805–813, 1985.
- 87 SLONCZEWSKI, J. C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 6995–7002, 1989.
- 88 WORTMANN, D. et al. Resolving Complex Atomic-Scale Spin Structures by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, p. 4132–4135, 2001.
- 89 RABE, A. et al. Room-Temperature Instability of Co/Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 73, p. 2728–2731, 1994.
- 90 FIGUERA, J. de la et al. Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 47, p. 13043–13046, 1993.
- 91 NEGULYAEV, N. N. et al. Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, p. 125437, 2008.
- 92 BIEDERMANN, A. et al. Coexistence of fcc- and bcc-like crystal structures in ultrathin Fe films grown on Cu(111). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 165418, 2006.
- 93 GERHARD, L. et al. Magnetoelectric coupling at metal surfaces. *Nature Nanotechnol.*, v. 5, p. 792 – 797, 2010.

- 94 PARGA, A. L. Vázquez de; GARCÍA-VIDAL, F. J.; MIRANDA, R. Detecting electronic states at stacking faults in magnetic thin films by tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 85, p. 4365–4368, Nov 2000.
- 95 DIEKHÖNER, L. et al. Surface States of Cobalt Nanoislands on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 90, p. 236801, 2003.
- 96 BRYANT, P. J. et al. Technique for shaping scanning tunneling microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 58, p. 1115, 1987.
- 97 IBE, J. P. et al. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 8, p. 3570, 1990.
- 98 KAZINCZI, R. et al. Novel methods for preparing EC STM tips. *Appl. Phys. A*, v. 66, p. S535S538, 1998.
- 99 OLIVA, A. I. et al. Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 67, p. 1917, 1996.
- 100 PIETZSCH, O. et al. Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 057202, 2004.
- 101 CORBETTA, M. et al. Magnetic Response and Spin Polarization of Bulk Cr Tips for In-Field Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, The Japan Society of Applied Physics, v. 51, p. 030208, 2012.
- 102 RODARY, G. et al. Characterization of tips for spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 95, p. 152513, 2009.
- 103 CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science*, v. 262, p. 218–220, 1993.
- 104 LI, J. et al. Electron Confinement to Nanoscale Ag Islands on Ag(111): A Quantitative Study. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 3332–3335, 1998.
- 105 WIMMER, E. et al. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure

- of molecules and surfaces: o_2 molecule. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 24, p. 864–875, Jul 1981.
- 106 WEINERT, M.; WIMMER, E.; FREEMAN, A. J. Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 26, p. 4571–4578, Oct 1982.
- 107 KRISHNAMURTHY, H. R.; MANI, H. S.; VERMA, H. C. Exact solution of the schrodinger equation for a particle in a tetrahedral box. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 15, n. 7, p. 2131, 1982.
- 108 RODARY, G. et al. Atomic structure of tip apex for spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 98, p. 082505, 2011.
- 109 KUBETZKA, A. et al. Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy with Antiferromagnetic Probe Tips. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 88, p. 057201, 2002.
- 110 PARK, S.-i.; NOGAMI, J.; QUATE, C. F. Effect of tip morphology on images obtained by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 36, p. 2863–2866, Aug 1987.
- 111 PELZ, J. P.; KOCH, R. H. Tip-related artifacts in scanning tunneling potentiometry. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, p. 1212–1215, Jan 1990.
- 112 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 30, p. S120–S129, 1959.
- 113 GRAHAM, C. D. Magnetocrystalline Anisotropy Constants of Iron at Room Temperature and Below. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 112, p. 1117–1120, 1958.
- 114 WESTERSTRAND, B.; NORDBLAD, P.; NORDBORG, L. The Magnetocrystalline Anisotropy Constants of Iron and Iron-silicon Alloys. *Phys. Scr.*, v. 11, p. 383, 1975.
- 115 BILLAS, I. M. L. et al. Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 71, p. 4067–4070, 1993.

- 116 MAGNETIC Properties of 3d, 4d, and 5d Elements Alloys and Compounds. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- 117 BERGER, L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 9353–9358, Oct 1996.
- 118 WERNSDORFER, W. et al. Experimental Evidence of the Néel-Brown Model of Magnetization Reversal. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 78, p. 1791–1794, 1997.
- 119 VEDMEDENKO, E. Y.; OEPEN, H. P.; KIRSCHNER, J. Size-dependent spin reorientation transition in nanoplatelets. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 012409, 2003.
- 120 BERGER, A. et al. Improved media performance in optimally coupled exchange spring layer media. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 93, p. 122502, 2008.
- 121 WELLER, D.; MOSER, A. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording. *IEEE Trans. Magn.*, v. 35, p. 4423, 1999.
- 122 SANDER, D. et al. Structure and perpendicular magnetization of Fe/Ni(111) bilayers on W(110). *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 81, p. 4702–4704, 1997.
- 123 SANDER, D. et al. Reversible H-Induced Switching of the Magnetic Easy Axis in Ni/Cu(001) Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 247203, 2004.
- 124 LYSENKO, O. V. et al. Mesoscopic Relaxation in Homoepitaxial Metal Growth. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, p. 126102, 2002.
- 125 NAHAS, Y. et al. Dominant Role of the Epitaxial Strain in the Magnetism of Core-Shell Co/Au Self-Organized Nanodots. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 103, p. 067202, 2009.
- 126 CAMPIGLIO, P. et al. Interplay between interfacial and structural properties on the magnetism of self-organized core-shell Co/Pt supported nanodots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 235443, 2011.

- 127 TANNENWALD, P. E.; WEBER, R. Exchange integral in cobalt from spin-wave resonance. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 121, p. 715–715, Feb 1961.
- 128 VAZ, C. A. F.; BLAND, J. A. C.; LAUHOFF, G. Magnetism in ultrathin film structures. *Reports on Progress in Physics*, v. 71, n. 5, p. 056501, 2008.
- 129 IGNATIEV, P. *Theoretical study of spin-polarized surface states on metal surfaces*. Tese (Doutorado) — Martin-Luther-Universität at Halle-Wittenberg, 2008.

Publicações relacionadas à Tese

- Soo-hyon Phark, Jeison A. Fischer, Marco Corbetta, Dirk Sander, Jürgen Kirschner, "*Superparamagnetic response of Fe-coated W tips in spin-polarized scanning tunneling spectroscopy*", Appl. Phys. Lett. **103**, 032407 (2013).
- Dirk Sander, Soo-hyon Phark, Marco Corbetta, Jeison Fischer, Hirofumi Oka, Jürgen Kirschner, "*The impact of structural relaxation on spin polarization and magnetization reversal of individual nano structures studied by spin-polarized scanning tunneling microscopy*", J. Phys.: Condens. Matter (Topical Review, 2014) (aceito).
- Soo-hyon Phark, Jeison A. Fischer, Marco Corbetta, Dirk Sander, Kohji Nakamura, Jürgen Kirschner, "*Reduced dimensionality induced helimagnetism in Fe nanoislands*", Nat. Commun. (2014) (aceito).
- Soo-hyon Phark, Marco Corbetta, Jeison A. Fischer, Hirofumi Oka, Safia Ouazi, Dirk Sander, Jürgen Kirschner, "*Direct subnano-scale characterization of the impact of perimetric engineering on the intra-magnetic structure of an individual Co nanomagnet*", em processo final de redação (2014).