Estudando magnetismo com microscopia eletrônica de fotoemissão

Felipe Luiz Alvares Vital

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo analisar e entender a técnica de microscopia eletrônica de fotoemissão com contraste de dicroísmo circular magnético por raio X (XMCD-PEEM, do inglês *X-ray magnetic circular dichroism - photoemission electron microscopy*) muito utilizada para o estudo de magnetismo de superfícies. Foram analisados três artigos diferentes, cada um tratando filmes finos e nanoestruturas de metais de transição com bordas de absorção L2 e L3 na região dos raios X moles. A técnica faz uso do curto livre caminho médio dos elétrons e da especificidade química da absorção de raio X para gerar imagens de alta resolução com contraste magnético, permitindo estudar fenômenos e estruturas magnéticas intrinsecamente superficiais.

Apresentação da técnica

Microscopia eletrônica de fotoemissão começou a ser estudada no começo do século XX. [1] É uma técnica baseada no efeito fotoelétrico, explicado por Einstein e que lhe rendeu um prêmio Nobel. Esse fenômeno consiste na ejeção de elétrons de um sólido, ao ser iluminado por um feixe de fótons com energia adequada. A equação consagrada por Einstein é bem simples e pode ser facilmente explicada pelo princípio de conservação de energia.

$$E_k = h\nu - E_b - \phi, \tag{1}$$

onde E_k é a energia cinética dos fotoelétrons, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_b é a energia de ligação do elétron no sólido em questão e ϕ é a função trabalho do sólido.

Dependendo da energia dos fótons, podem ser ejetados elétrons dos níveis de caroço, deixando buracos em tais níveis. Esse estado do átomo não é estável, logo são necessários mecanismos de decaimento para restabelecer a estabilidade do átomo. Existem diversas formas de decaimento desse estado excitado, como florescência e emissão de elétrons Auger, e cada mecanismo pode ser estudado a fundo por uma técnica experimental específica.

Em particular, podemos estudar a corrente total dos elétrons que estão saindo do sólido. Estes possuem uma distribuição de energia bastante variada, incluindo elétrons com a energia dada pela equação de Einstein, elétrons Auger, que também possuem energias específicas, e todos os demais que foram inelasticamente espalhados pelos átomos do sólido (elétrons secundários). Isso pode ser visto na Figura 1, que mostra a curva universal do livre caminho inelástico médio dos elétrons em um sólido. Logo, técnicas que fazem uso dessa corrente de elétrons são adaptadas a lidar somente

com fenômenos de superfície, pois os elétrons das camadas atômicas mais profundas em relação à superfície não conseguem sair do sólido.

Esse fato pode ser útil para algumas aplicações ou um empecilho para outras. Caso se deseje estudar o volume de um sólido, se faz necessário utilizar técnicas com maior sensibilidade às camadas atômicas mais profundas. No entanto, se a intenção for estudar apenas a superfície, esta técnica é bastante apropriada.

É interessante estudar a superfície, pois existem diversos fenômenos que ocorrem somente nesta região do sólido. Além disso, existem reorganizações que fazem com que a região seja diferente do volume. Portanto, também é necessário estudá-la especificamente. Suas propriedades específicas podem ser úteis na produção de tecnologia, por exemplo, em desenvolvimento de dispositivos para a indústria de semicondutores e em processos catalíticos.

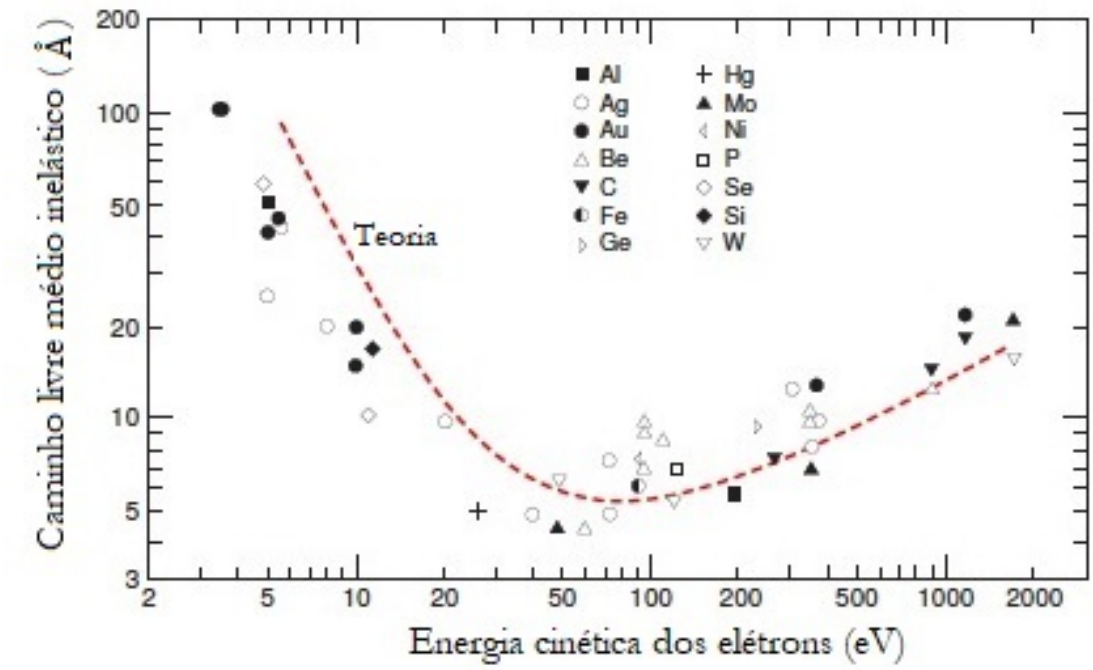


Figura 1: Curva universal do livre caminho médio inelástico dos elétrons num sólido. Adaptado de [2]

Em relação à interação dos fótons com a matéria, temos processos ressonantes, ou seja, que ocorrem quando a energia dos fótons é a mesma da diferença entre dois níveis de caroço. Esses processos podem ser descritos com precisão pela teoria quântica. Em específico, utiliza-se a teoria de perturbação dependente do tempo para calcular a taxa de transição entre dois níveis de caroço específicos. A fórmula mais simples é conhecida como regra de ouro de Fermi. [3]

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle + \sum_k \frac{\langle \psi_f | H_{int} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | H_{int} | \psi_i \rangle}{E_i - E_k - \hbar\omega} |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2)$$

onde E_f é a energia do estado final ψ_f, E_i é a energia do estado inicial ψ_i, $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente e H_{int} é a hamiltoniana de interação dada por:

$$H_{int} = \sum_j \left(-\frac{e}{mc} A(r_j) \cdot p_j + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(r_j) \right) \tag{3}$$

onde A é o operador potencial vetor da onda eletromagnética, p é o operador momento referente ao elétron, r_j é o operador posição do elétron e a soma corre sobre todos os elétrons do meio.

Essas equações, juntamente com aproximações relacionadas com a energia dos fótons incidentes, os estados dos outros elétrons com relação ao elétron emitido, permitem calcular o coeficiente de absorção do material. Este é utilizado para a análise de dados de espectroscopia de absorção de raio X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*).

O espectro de absorção de um material normalmente é dividido em duas regiões: XANES (estrutura próxima à borda de absorção de raio-X , do inglês *X-ray absorption near edge structure*) e EXAFS (estrutura fina estendida de absorção de raio-X, do inglês *Extended X-ray absorption fine structure*). XANES vai da borda de absorção até aproximadamente $40\,eV$ após a borda. Ao passo que, EXAFS vai de $40\,eV$ até aproximadamente $1000\,eV$ acima da borda.

O enfoque deste trabalho será na região de XANES, pois é nessa região que podemos estudar o estado de oxidação ou o magnetismo de átomos específicos de um material. Espectros de XANES, como os apresentados na Figura 9, podem ser obtidos apenas com a utilização de uma fonte de raio X capaz de variar a energia do fóton de entrada. O síncrotron é uma das fontes mais utilizadas para esse fim.

É possível também variar a helicidade do fóton de entrada, ou seja, seu estado de polarização. Para estados iniciais com acoplamento de spin-órbita, isso pode levar a diferenças no espectro de absorção com a polarização de um sentido em relação ao outro. Esse fenômeno é conhecido como dicroísmo circular magnético de raio X (XMCD, do inglês *X-ray magnetic circular dichroism*). Como o magnetismo é intrinsecamente ligado ao spin dos elétrons, podemos avaliar o magnetismo de um átomo específico de uma amostra. Isso ocorre devido ao fato da absorção de raio X ser específica de um elemento.

Essa assimetria entre os espectros pode ser usada para calcular os momentos orbitais e de spin de um átomo. Para isso, utilizam-se as regras de soma. [5]

Especificamente, para a técnica de microscopia de fotoemissão, a Figura 2 apresenta o esquema de funcionamento do microscópio utilizado na linha U11-PGM do síncontron UVX do Laboratório Nacional de Luz Síncontron (LNLS). Consiste em incidir fótons na amostra que geram uma corrente de elétrons, esses elétrons são acelerados por um potencial de $15\,kV$ em direção a lente objetiva. Essa aceleração é necessária para evitar aberrações cromáticas na imagem. Após isso, eles são transferidos até um prisma magnético, que tem como função defletir as trajetórias dos elétrons perpendicularmente e, também, realizar algumas correções astigmáticas. Ao serem defletidos, os elétrons passam por diversas lentes projetoras que trazem a imagem até o multiplicador que aumenta o sinal dos elétrons. Por fim, os elétrons se chocam com uma tela de fósforo que está sendo filmada por uma câmera CCD, gerando a imagem. É muito importante alinhar a direção normal ao plano da amostra com a lente objetiva, evitando distorções na imagem formada. Tal procedimento é chamado de alinhamento de inclinação (*tilt alignment*).

A relação entre a imagem e a topografia da amostra não é direta. Isso pode ser visto na Figura 3. Dependendo da rugosidade da amostra, pode-se ter diferenças locais

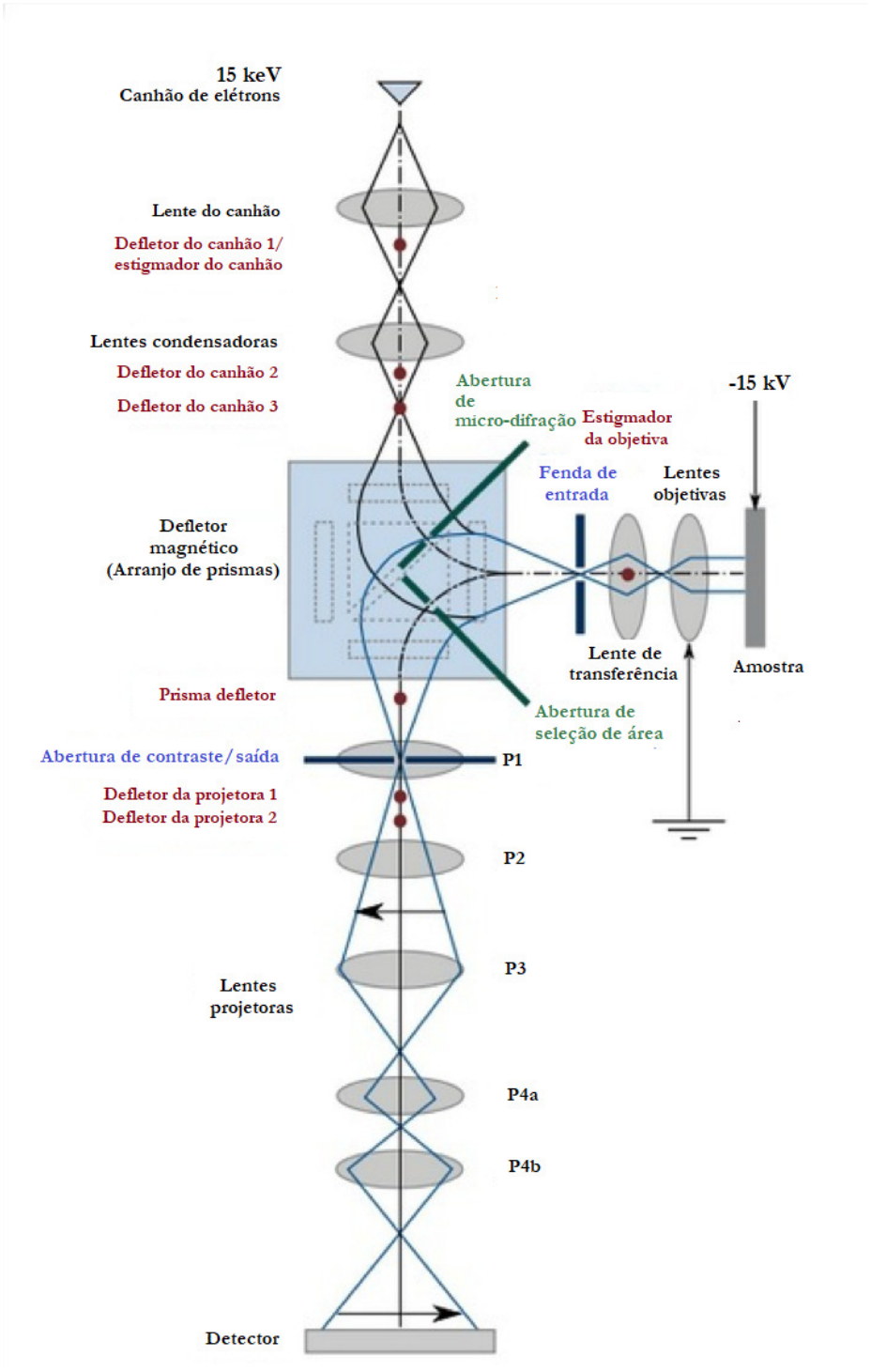


Figura 2: Esquema do PEEM da SPECS.[4]

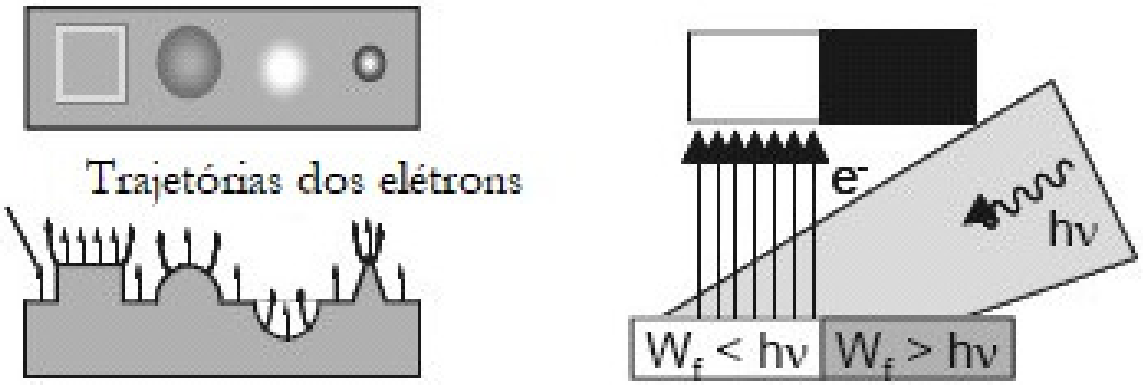


Figura 3: À direita, relação da topografia com a imagem. À esquerda, a diferença na intensidade da imagem causada pela diferença local da função trabalho. Adaptado de [6]

no campo elétrico que distorcem a trajetória dos elétrons. Além disso, ao iluminar a amostra com fótons de energia próxima ao da luz ultravioleta, podemos analisar pequenas diferenças na função trabalho local de cada região da amostra. Regiões em que a energia dos fótons é maior do que a função trabalho local aparecem na imagem mais claras, pois emitem mais elétrons do que as regiões em que a função trabalho é maior do que energia dos fótons.

Aplicação da técnica

Nesta parte, vamos analisar alguns exemplos de utilização da técnica PEEM, a fim de explorar todas as suas capacidades e limitações. O primeiro exemplo é de um filme ultrafino de Pt/Co/MgO. Os filmes foram crescidos por *sputtring* por Boulle e seus colaboradores. [9]. Os resultados estão exibidos nas Figuras 5 e 6.

Para compreender esses resultados faz-se necessário conhecer como é a estrutura interna de um *skyrmion* e das paredes entre os domínios magnéticos. Na Figura 4, pode-se ver os dois tipos possíveis de *skyrmions*: Bloch (a) e Néel (b). Esses dois tipos são assim nomeados pela analogia com a estrutura interna das paredes de domínio, vistas na Figura 4c. *Skyrmions* são estruturas topológicas quirais de dimensões pequenas. Eles são úteis para aplicações em spintrônica e também em memórias de alta densidade, porque possuem três principais características: são protegidos topologicamente assim, mantém sua estrutura mesmo com a aaplicação de campos externos; têm dimensões pequenas, próximas a $100\,nm$, podendo ocupar com maior densidade uma região menor; e, finalmente, podem se movimentar com a aplicação de ultrabaixa densidade. Essas estruturas podem ser induzidas por confinamentos geométricos e campos externos.

Dependendo da direção do feixe em relação à superfície da amostra, podemos ter maior ou menor sensibilidade às direções de magnetização perpendiculares ou paralelas ao plano. Isso acontece porque com a técnica de XMCD somente é possível ser sensível à projeção da magnetização na direção do feixe. Neste exemplo, o feixe estava a um ângulo de 16 graus em relação à superfície. Assim, a sensibilidade à projeção das magnetizações no plano foi cerca de três vezes mais intensa do que fora

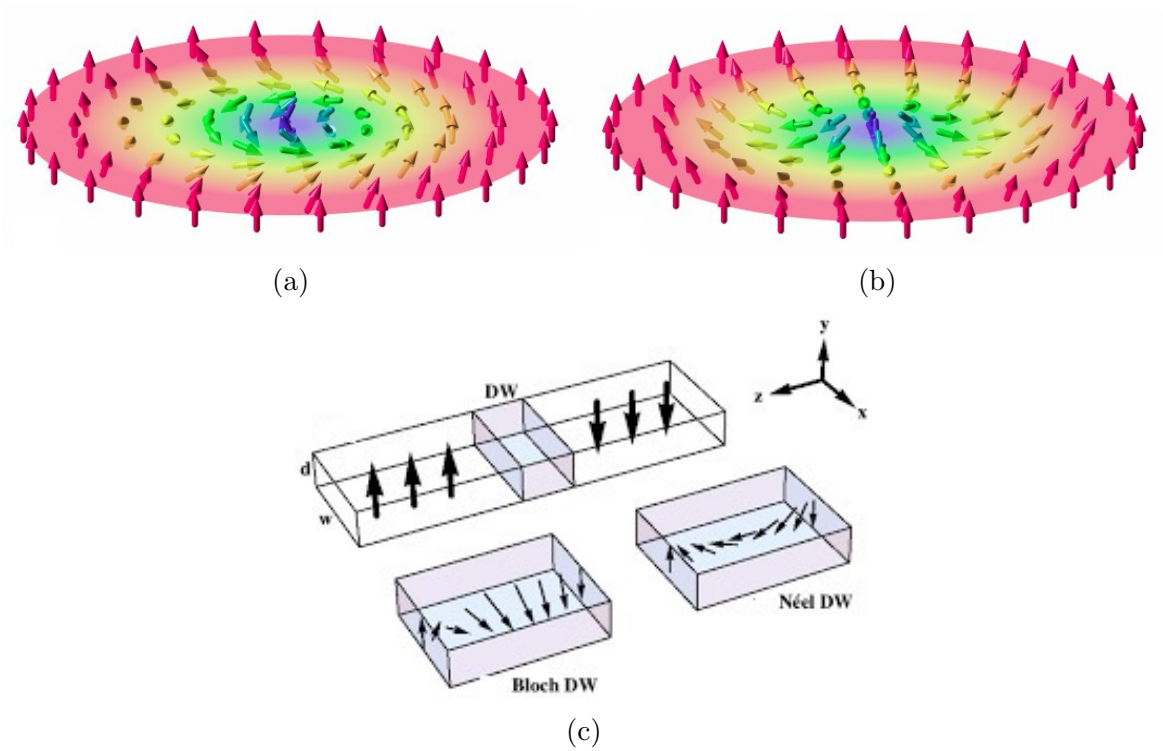


Figura 4: Campo vetorial de dois skyrmions: (a) tipo Bloch e (b) tipo Néel. Adaptado de [7]. Dois tipos diferentes de parede de domínio (DW, *domain wall*). Adaptado de [8]

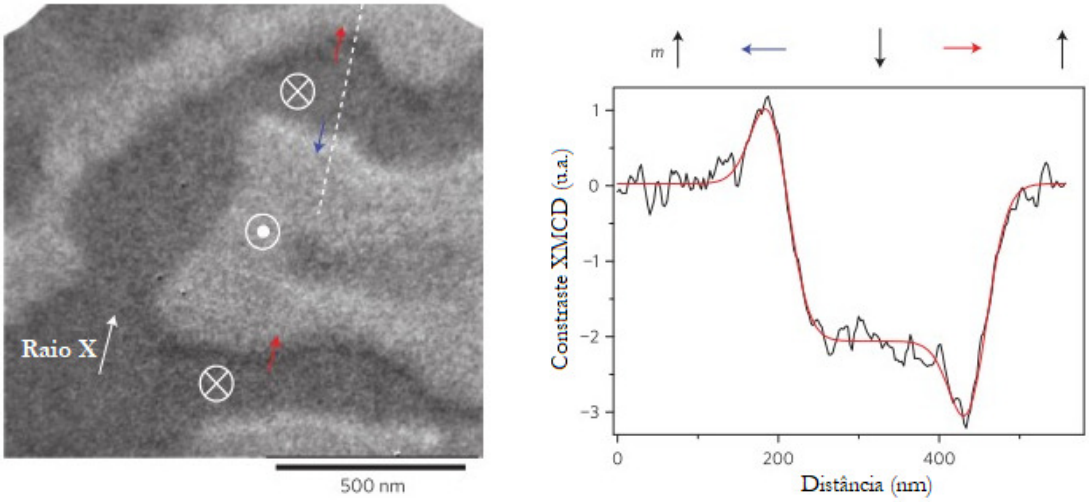
do plano.

Como pode ser visto na Figura 5, as paredes de domínio do filme fino têm uma estrutura interna do tipo Néel. Isso somente pode ser verificado, graças à sensibilidade à magnetização no plano da amostra. Outras técnicas de microscopia magnética têm sensibilidade apenas às componentes perpendiculares ao plano. Essa é uma grande vantagem da técnica PEEM. As imagens foram obtidas na borda de absorção L3 do Co, fazendo a diferença entre as duas helicidades possíveis de polarização dos fótons. É esse processo que gera o contraste magnético.

Ademais, currais litográficos foram feitos na superfície dos filmes a fim de confinar e favorecer a criação de *skyrmions*. Um exemplo disso está exibido na Figura 6. A estrutura tem menos de $200\,nm$ de diâmetro e está presente somente na superfície. O *skyrmion* tem uma estrutura quiral interna de Néel, como pode ser verificado pela imagem de XMCD-PEEM. Reiteramos que esse tipo de imagem é possível somente com a utilização desta técnica.

O segundo exemplo é de nanofios de Fe crescidos sobre um substrato de Ru (0001) pelo método de epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*). [10] Apenas 8 monocamadas de material foram crescidas. Isso implica que o magnetismo dessas estruturas não poderia ser medido por técnicas de volume. Foi observado que os átomos de ferro se organizam nessa superfície em nanofios. Como estes são pequenos, espera-se que eles possuam apenas um domínio magnético. Mas, não é isso que pode ser observado nas imagens de XMCD-PEEM da Figura 7. Como pode ser visto, há a formação de um padrão do tipo diamante para os domínios magnéticos.

As imagens com contraste magnético foram medidas na borda de absorção L3



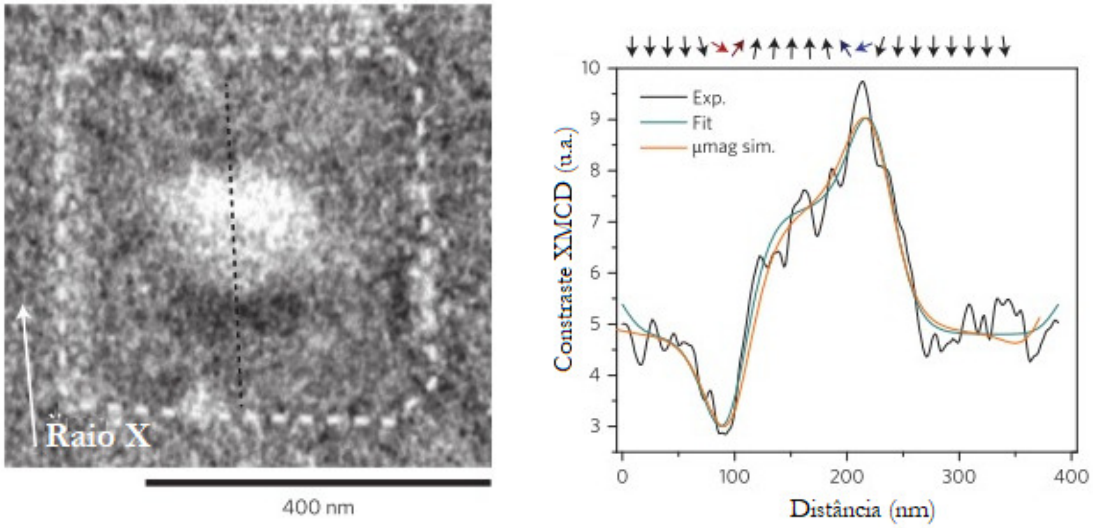
(a) (b)

Figura 5: Imagem de uma estrutura quiral de Néel de parede de domínio usando microscopia magnética de XMCD-PEEM. (a) Imagem magnética de um estado de multidominio em um filme continuo de Pt/Co/MgO. Para paredes de domínio perpendiculares à direção de raio x, linhas finas pretas e brancas podem ser vistas, correspondendo à magnetização alinhada antiparalela e paralelamente ao feixe de fótons, respectivamente. Isso demonstra a sua estrutura quiral de Néel. (b) Corte transversal de um contraste magnético correspondendo à linha branca pontilhada em (a). Para reduzir o ruído, o contraste foi mediado perpendicularmente a direção de corte por 60 nm. A linha vermelha é um ajuste assumindo uma estrutura quiral de parede de domínio de Néel convoluída com uma função gaussiana para levar em conta a resolução espacial finita. Adaptado de [9].

do Fe, fazendo a diferença dividida pela soma dos espectros das helicidades opostas. Os autores estudaram a transição de um monodomínio para um domínio diamante controlando a temperatura da amostra, da temperatura ambiente até 250 °C. A determinação desse fato e muito direta por meio da técnica de XMCD-PEEM. Além disso, eles conseguiram verificar que os domínios em formato de diamante eram estáveis ao expor a superfície à atmosfera e que havia uma diminuição na intensidade da imagem. Tal diminuição foi atribuída à oxidação do ferro na superfície. Esse fato foi corroborado por meio dos espectros de absorção da Figura 9. Nestes, há uma diferença na borda de absorção que passa a ter dois picos, caracterizando a presença do óxido.

O último exemplo é um filme fino de FeRh (001) crescido sobre um substrato de MgO por *sputtering*. [11] Esse filme apresenta uma transição de fase de um estado antiferromagnético (AF) para um estado ferromagnético (FM). Os filmes eram epitaxiais em relação ao substrato e foram divididos em dois grupos: um com camada de cobertura de alumínio Al e outro sem. As imagens de XMCD-PEEM feitas na borda L3 do Fe, pelos procedimentos de substração usual para o contraste magnético, estão apresentadas na Figura 10.

É possível detectar a presença de uma região ferromagnética na interface das amostras com a camada de cobertura. Esse fato é bastante interessante, pois comprova que a interação do filme com a camada de cobertura pode criar domínios ferromagnéticos. Isso pode ser levemente identificado em medidas de volume do magnetismo total das



(a) (b)

Figura 6: Skyrmion magnético observado a temperatura ambiente e campo magnético externo nulo. (a) Imagem de XMCD-PEEM de uma ilha quadrada de 420 nm (indicado pela linha pontilhada). (b) corte transversal ao longo da linha preta pontilhada em (a). Uma média foi feita pelo corte transversal por 30 nm perpendicularmente a sua direção. A linha azul é um ajuste a um perfil gaussiano de parede de domínio de 360 graus. A laranja é o contraste predito por simulações micromagnéticas. Adaptado de [9].

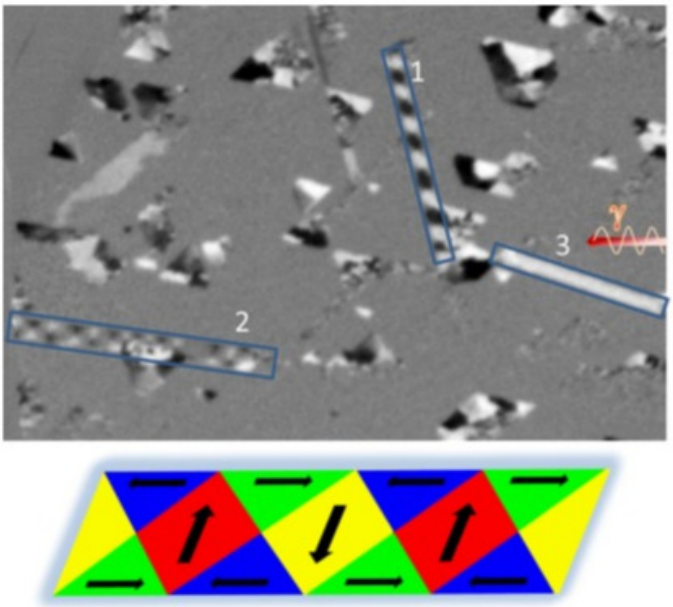
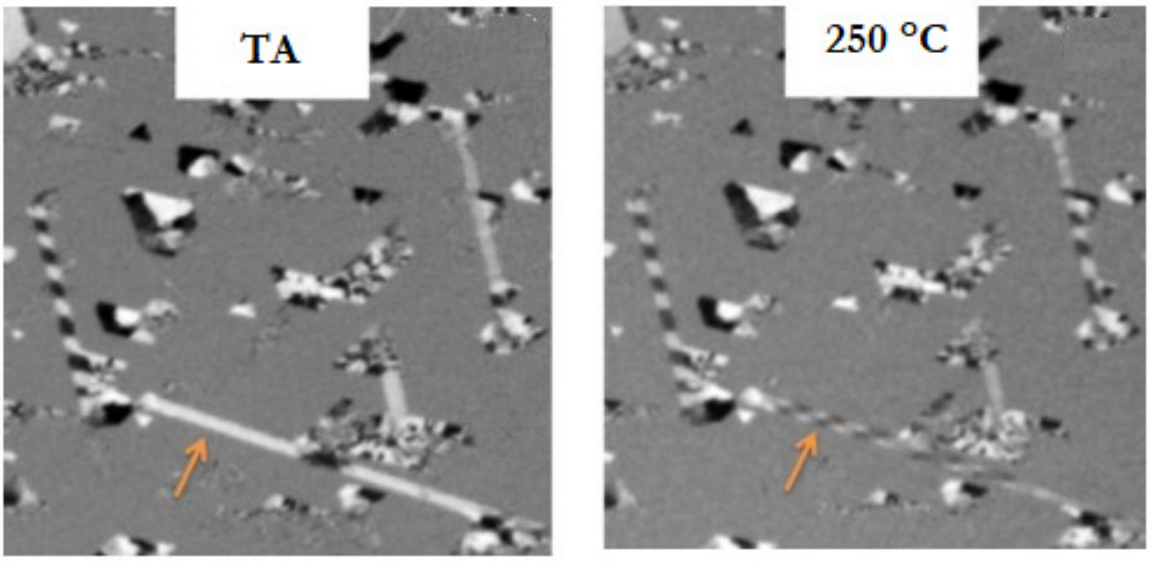


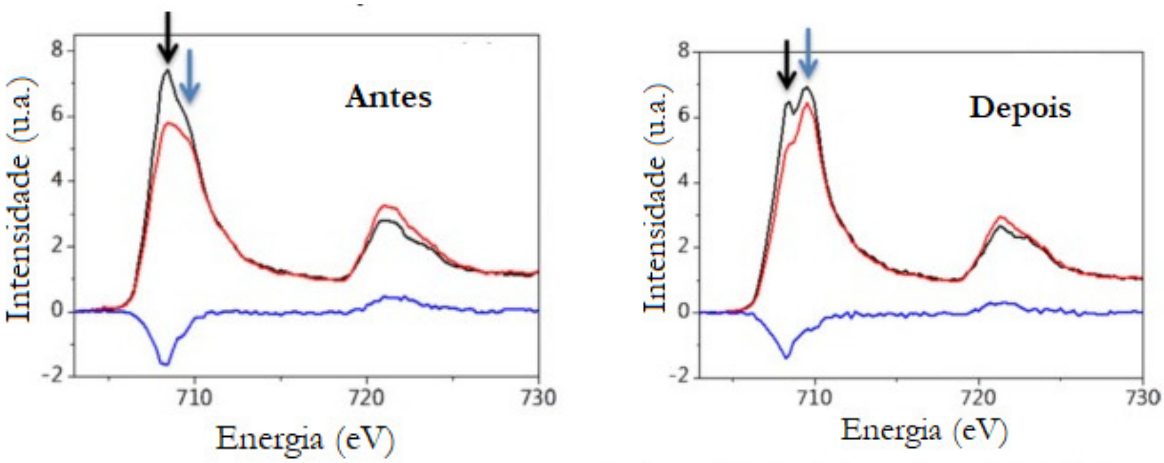
Figura 7: Imagem de XMCD-PEEM (campo de visão 11 μm por 7 μm) na borda L3 do ferro à temperatura ambiente no estado inicial. Direção dos fótons incidentes indicada por uma flecha vermelha. Adaptado de [10].

amostras, porém somente a imagem de XMCD-PEEM é capaz de comprovar que as fases ferromagnéticas espúrias estavam localizadas na superfície e foram causadas pela



(a) (b)

Figura 8: Imagens de XMCD-PEEM (campo de visão 9 μm por 9 μm) na borda L_3 obtidas a temperatura ambiente (a) e a 250 °C (b) depois de expor os fios de Fe ao ar por 30 minutos. Adaptado de [10]



(a) (b)

Figura 9: Espectros de XAS na borda L do Fe obtidos à temperatura ambiente antes (a) e depois (b) de expor os fios de Fe ao ar por 30 minutos. Os espectros foram obtidos para duas helicidades de fótons opostas (curvas vermelha e preta). O dicroísmo resultante está em azul. Adaptado de [10].

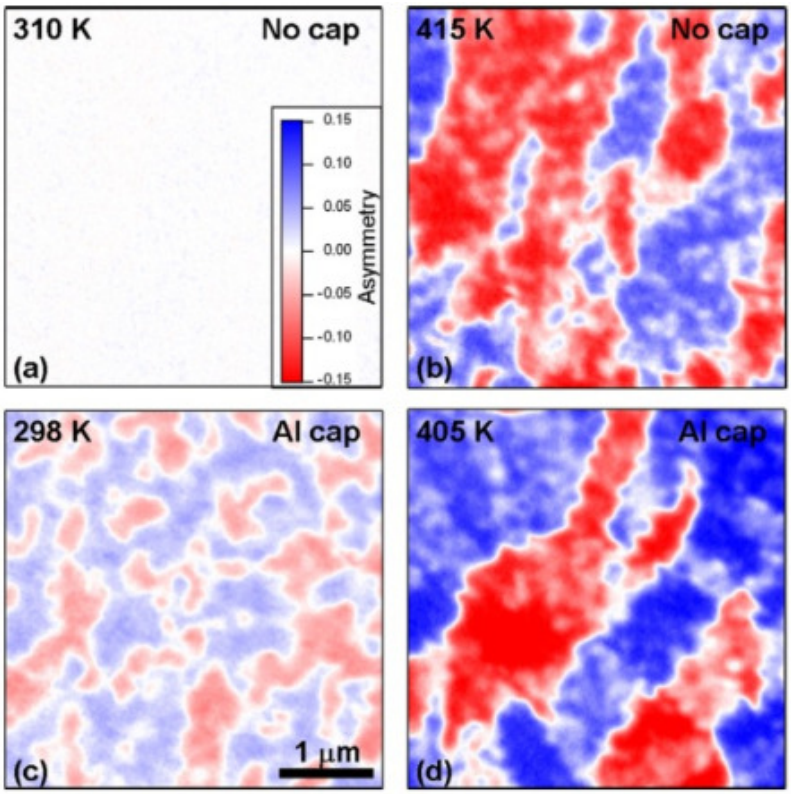


Figura 10: Efeito da camada de cobrimento e temperatura nos domínios ferromagnéticos no filme de FeRh. As imagens com a assimetria de XMCD-PEEM (diferença entre imagens feitas com polarização esquerda e direita dividido pela sua soma, em um campo magnético externo zero) de filmes finos de FeRh mostrando os domínios ferromagnéticos nos estados antiferromagnético e ferromagnético (temperatura da imagem se encontra no canto esquerdo superior) para o filme sem camada de cobertura [(a) e (b)] e para o filme com camada de $2,5\ nm$ de Al [(c) e (d)]. Domínios ferromagnéticos com uma positiva (negativa) projeção da magnetização na direção do feixe de raio X estão representados em diferentes intensidades de azul (vermelho). A escala de cores da assimetria usada para as quatro imagens está representada em (a). Adaptado de [12].

interação com o Al.

Desse modo, para analisar como se dá a transição do estado AF para o estado FM, foram utilizadas as amostras que não tinham a camada de cobertura. Os dados da histerese M-T estão contidos na Figura 11. Pode-se notar a semelhança entre a histerese obtida por meio da integração das imagens em relação à obtida pelas medidas de volume. Isso é um indício que a reestruturação que ocorre na superfície é a mesma que ocorre no filme todo. Porém, não é possível confirmar isso pela técnica de XMCD-PEEM, pois ela é somente sensível à superfície.

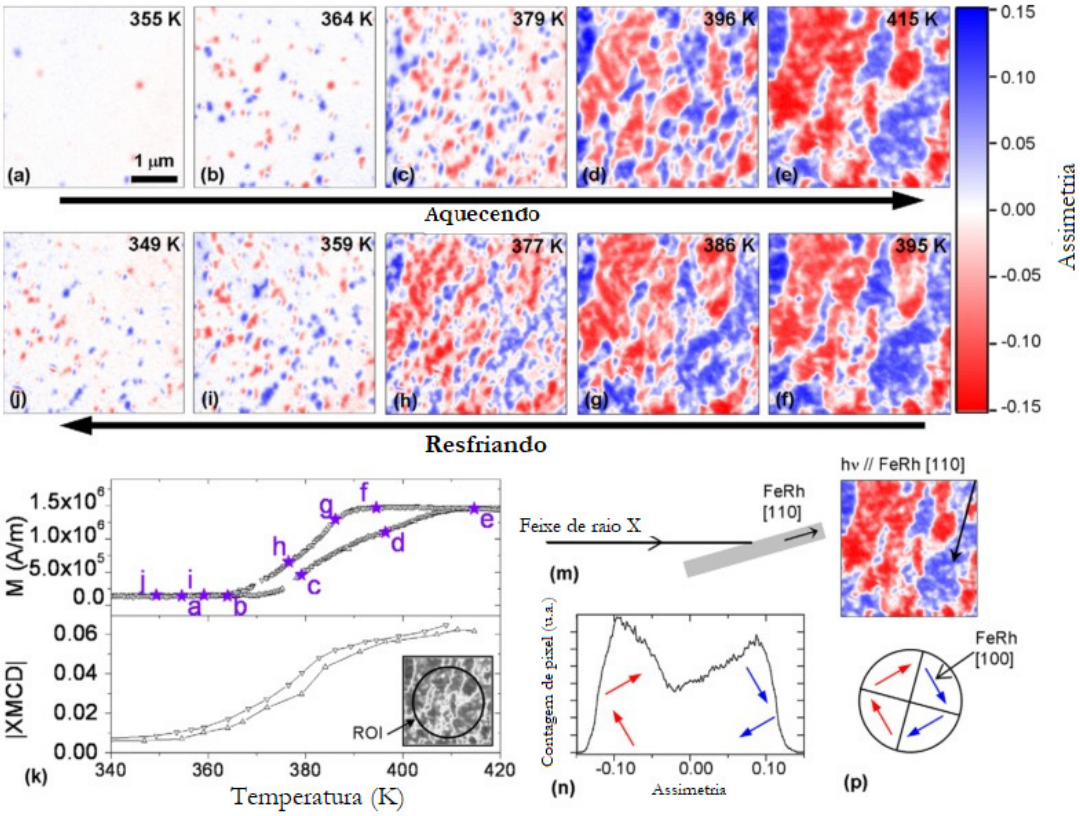


Figura 11: Evolução de temperatura dos domínios ferromagnéticos do filme fino de FeRh sem cobertura. (a) até (e) exibem o aquecimento de antiferromagnetismo a ferromagnetismo e (f) até (j) mostram o resfriamento do estado ferromagnético até o estado antiferromagnético, a campo zero. A escala de cores da assimetria (diferença entre polarizações esquerda e direita dividido pela sua soma) usada nessas imagens é de -0,15 até 0,15. A histerese normalizada M-T medida a 5 T está mostrada no painel inferior de (k). A configuração da amostra em relação ao feixe de raio x e à direção de projeção do feixe nas imagens estão representadas em (m). A distribuição da assimetria em (e) (415 K) está como um histograma em (n). Os dois máximos estão relacionados aos dois pares de direções equivalentes no plano $\langle 1\,0\,0 \rangle$ do FeRh como orientações preferidas do domínio ferromagnéticos (eixo fácil). As quatro direções de $\langle 1\,0\,0 \rangle$ estão desenhadas em (p).

Conclusão

Conforme os exemplos apresentados, a técnica de XMCD-PEEM é bastante poderosa para analisar o magnetismo de superfícies. Ela é sensível a magnetização dentro e fora do plano. É específica a um elemento e ainda mais sensível ao seu estado de oxidação. Ela consegue resoluções laterais abaixo de 25 nm, podendo ser utilizada para ver a estrutura interna de fenômenos magnéticos, como paredes de domínio e *skyrmions*. Além disso, é capaz de diferenciar entre fases AF e FM com bastante facilidade, graças ao seu contraste magnético proporcionado pelo dicroísmo.

Entretanto, ela exige a utilização de uma fonte de Raio X com energia variável, como um síncrotron. Assim, é uma técnica que não pode ser facilmente executada

em um laboratório comum. O foco do feixe também tem um papel importante para determinar a resolução máxima desta técnica. O fato de ela ser sensível somente à superfície pode também atrapalhar para estender os fenômenos observados ao volume. Ademais, a técnica exige amostras com baixa rugosidade, pois o excesso de imperfeições pode dificultar a análise das imagens.

Por fim, a técnica XMCD-PEEM é a junção de microscopia eletrônica com absorção de Raio X e, ela pode ser muito bem utilizada para avançar as fronteiras do magnetismo de superfície.

Referências

1. Bauer, E. *Surface microscopy with low energy electrons* 1–496. ISBN: 9781493909353. doi:10.1007/978-1-4939-0935-3 (2014).
2. Hofmann, P. *Surface Physics: An Introduction* ISBN: 9788799609031. <https://books.google.com.br/books?id=XtntmgEACAAJ> (Philip Hofmann, 2013).
3. Mobilio, S., Boscherini, F. & Meneghini, C. *Synchrotron radiation: Basics, methods and applications* 1–799. ISBN: 9783642553158. doi:10.1007/978-3-642-55315-8. arXiv: arXiv:1011.1669v3. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-55315-8> (2015).
4. Tromp, R. M. Low-energy electron microscopy. *IBM Journal of Research and Development* **44,** 503–516. ISSN: 0018-8646 (jul. de 2000).
5. Thole, B. T., Carra, P., Sette, F. & Van Der Laan, G. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letters* **68,** 1943–1946. ISSN: 00319007 (1992).
6. Scholl, A. *Tutorial - Contrast using PEEM* http://xraysweb.lbl.gov/peem2/webpage/Project/TutorialContrast.shtml. Acessado em: 06/07/2018.
7. Everschor-Sitte, K. & Sitte, M. *Vector field of 2 skyrmions* https://commons.wikimedia.org/wiki/File:2skyrmions.PNG. Acessado em: 06/07/2018. Nov. de 2015.
8. Dejong, M. D. & Livesey, K. L. Analytic theory for the switch from Bloch to Néel domain wall in nanowires with perpendicular anisotropy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **92.** ISSN: 1550235X (out. de 2015).
9. Boulle, O. *et al.* Room-temperature chiral magnetic skyrmions in ultrathin magnetic nanostructures. *Nature Nanotechnology* **11,** 449–454. ISSN: 17483395 (2016).
10. Quesada, A. *et al.* Reprint of Unaltered reversible magnetic transition in Fe nanostructures upon ambient exposure. *Ultramicroscopy* **183,** 15–18. ISSN: 03043991 (dez. de 2017).
11. Baldasseroni, C. *et al.* Effect of capping material on interfacial ferromagnetism in FeRh thin films. *Journal of Applied Physics* **115.** ISSN: 10897550. doi:10.1063/1.4862961 (2014).
12. Baldasseroni, C. *et al.* Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films. *Applied Physics Letters* **100.** ISSN: 00036951. doi:10.1063/1.4730957 (2012).