



Vítor Alexandre de Oliveira Lima

**Propriedades eletrônicas e magnéticas de  
filmes ultrafinos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$**

Campina Grande, Paraíba, Brasil

30 de agosto de 2021

Vítor Alexandre de Oliveira Lima

**Propriedades eletrônicas e magnéticas de filmes  
ultrafinos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**. **Área de Pesquisa:** Física da Matéria Condensada.

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Unidade Acadêmica de Física – UAF

Programa de Pós-Graduação em Física – PPGF

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS

Orientador: Dr. Thiago José de Almeida Mori

Coorientador: Professor Dr. Kennedy Leite Agra

Campina Grande, Paraíba, Brasil

30 de agosto de 2021

L732p

Lima, Vítor Alexandre de Oliveira.

Propriedades eletrônicas e magnéticas de filmes ultrafinos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  / Vítor Alexandre de Oliveira Lima. – Campina Grande, 2021.

138 f. : il. color

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Dr. José Thiago de Almeida Mori, Kennedy Leite Agra".

Referências.

1. Estados de Oxidação. 2. Reconstrução Orbital. 3. Camada Magnética Morta. I. Mori, José Thiago de Almeida. II. Agra, Kennedy Leite. III. Título.

CDU 66.094.3(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA MARIA ANTONIA DE SOUSA CRB 15/398

---

©2021

Todos os direitos autorais reservados a Vítor Alexandre de Oliveira Lima. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Rua Leonardo Couto, 68, Bairro Centro, Arcoverde, PE, 56506-150.

Fone: +55 19 920016686

Endereço eletrônico: vitor.lima@lnls.br

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO EM FISICA  
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA, REALIZADA EM 30 DE AGOSTO DE 2021

Aos trinta dias do mês de agosto do ano de dois mil e vinte e um, reuniram-se em caráter de solenidade pública, os membros da comissão designada para avaliar **VITOR ALEXANDRE DE OLIVEIRA LIMA** ao grau de Mestre em Física, área de concentração Física. Foram componentes da Banca Examinadora os especialistas: o professor **Thiago José de Almeida Mori** (Orientador) – Doutor em Física, o professor **Kennedy Leite Agra** (Coorientador) - Doutor em Física, o professor **Rodrigo José da Silva Lima** – Doutor em Física, o professor **Leandro Félix de Sousa Bufaiçal** – Doutor em Física, sendo o primeiro, integrante do corpo de pesquisadores do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, o segundo e o terceiro, integrantes do corpo docente da Universidade Federal de Campina Grande, e o quarto, integrante do corpo docente da Universidade Federal de Goiás. HORA DE INÍCIO: **09h00** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Dando início aos trabalhos, o Presidente da Banca, professor **Thiago José de Almeida Mori**, após declarar os objetivos da reunião, apresentou o(a) candidato(a) **VITOR ALEXANDRE DE OLIVEIRA LIMA**, a quem concedeu a palavra para que dissertasse oral e sucintamente sobre o tema apresentado, intitulado “**Propriedades eletrônicas e magnéticas de filmes ultrafinos de La<sub>0,67</sub>Sr<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>**”. Após discorrer o referido tema, o(a) candidato(a) foi arguido(a) pelos examinadores na forma regimental. Ato contínuo, passou a Comissão, em caráter secreto, a proceder a avaliação e julgamento do trabalho, concluindo por atribuir-lhe o conceito Aprovado. Face à aprovação, declarou o Presidente estar o(a) avaliado(a), legalmente habilitado(a) a receber o Grau de Mestre em Física, cabendo à Universidade Federal de Campina Grande, providências para a expedição do Diploma a que o(a) mesmo(a) faz jus. Nada mais havendo a tratar, eu, Hélio Pereira de Oliveira, secretário, lavrei a ata, que submeto a aprovação da Comissão Examinadora. Campina Grande, 30 de agosto de 2021.

Hélio Pereira de Oliveira  
Secretário

Thiago José de Almeida Mori  
Presidente da Comissão e Orientador

Kennedy Leite Agra  
Coorientador

Rodrigo José da Silva Lima  
Examinador Interno

Leandro Félix de Sousa Bufaiçal  
Examinador Externo

Vitor Alexandre de Oliveira Lima  
Candidato(a)

João Rafael Lúcio dos Santos  
Coordenador do Programa

## 2 - APROVAÇÃO

2.1. Segue a presente Ata de Defesa de Tese de Mestrado do(a) candidato(a) **VITOR ALEXANDRE DE OLIVEIRA LIMA**, assinada eletronicamente pela Comissão Examinadora acima identificada.

2.2. No caso de examinadores externos que não possuam credenciamento de usuário externo ativo no SEI, para igual assinatura eletrônica, os examinadores internos signatários certificam que os examinadores externos acima identificados participaram da defesa da tese e tomaram conhecimento do teor deste documento.



Documento assinado eletronicamente por **Vitor Alexandre de Oliveira Lima, Usuário Externo**, em 30/08/2021, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix de Sousa Bufaiçal, Usuário Externo**, em 30/08/2021, às 15:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago José de Almeida Mori, Usuário Externo**, em 30/08/2021, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **KENNEDY LEITE AGRA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/08/2021, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO JOSE DA SILVA LIMA, FISICO**, em 30/08/2021, às 17:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOAO RAFAEL LUCIO DOS SANTOS, COORDENADOR (A)**, em 31/08/2021, às 17:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **1682725** e o código CRC **554B0F38**.



*À minha família e amigos.*

---

# AGRADECIMENTOS

---

Ao escrever agradecimentos em um trabalho como este, inicialmente deve-se agradecer ao orientador oficial, o qual permitiu a excelente oportunidade de trabalhar em seu grupo. Em seguida, deve-se agradecer aos orientadores/colaboradores que forneceram suporte constante para o desenvolvimento do trabalho. No meu caso, Thiago Mori tem sido ambos. Obrigado pela cuidadosa orientação, ensinamentos, confiança e paciência durante as inúmeras reuniões científicas (em maior parte virtuais, antes mesmo da pandemia de COVID-19). Obrigado pela amizade e por sempre acreditar em mim, até quando nem mesmo eu acreditei.

Ao coorientador, professor Kennedy Agra, agradeço pela disponibilidade e atenção no decorrer do mestrado. Ele foi parte fundamental na realização deste mestrado, proporcionando a parceria científica entre a UFCG e o LNLS. Agradeço à pesquisadora Flávia Estrada, que considero também coorientadora deste trabalho. Obrigado pela amizade, paciência e, especialmente, pelo olhar científico apurado, sempre levantando excelentes questões e discussões, que contribuíram enormemente no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Márcio Soares, Matheus Gamino, Francisco Brito, Leandro Bufaiçal e ao pesquisador Rodrigo Lima por suas sugestões e revisões durante as etapas de qualificação e defesa de mestrado.

Aos pesquisadores e estudantes do SIMM que estiveram envolvidos na preparação e caracterização das amostras. Sem os dados adquiridos por eles, a conclusão deste mestrado seria ainda mais desafiadora. Portanto, um obrigado especial ao Júlio C. César e Pedro Schio pela confiança e por compartilharem um pouco da sua experiência comigo. Agradeço também ao pessoal do laboratório de ensaios magnéticos da UFCG, pela realização das medidas magnéticas:



os professores Lincoln Araújo, Kennedy Agra e Rodrigo Lima.

Agradeço a todos do LNLS com quem tive a oportunidade de interagir em discussões científicas, no compartilhamento de experiências na PLD, AFM, simulações e tempo de feixe durante a Escola Brasileira de Síncrotron. Em especial Dugato, Túlio, Ricardo, Jeovani, Dayane Chaves, Horácio, Karine, Lidiane, Pedro Sabino, Dayane Nascimento, Isabela e Marina.

Ao pesquisador Rodrigo Lima e ao professor Suassuna Filho, agradeço pela amizade, confiança, lições de vida, de ética e sinceridade. Obrigado pela carga constante de motivação e, principalmente, por me proporcionarem a oportunidade de saber o que é fazer ciência logo no início da minha vida acadêmica. Ao professor Aécio Lima, muito obrigado pela ajuda em assuntos acadêmicos e não-acadêmicos, imprescindível na época da graduação e pós-graduação.

Ao professor Marcus Lia Fook, agradeço pela amizade, confiança e acolhida no laboratório CERTBIO. Fazer parte do CERTBIO foi crucial na confirmação do meu desejo de ser cientista. Agradeço também a todos do CERTBIO com quem pude compartilhar as diversas sínteses, caracterizações, eventos e confraternizações: Paulinha (a minha mãe campinense), professor Peniche, Rayane, Márcio, Klaidson, Seu Sérgio, Bianca, Eunice, Raid, Lorrany e Taynah.

Ao pessoal da graduação/mestrado e a todos que eventualmente passaram pelo laboratório LPAS, muito obrigado pela amizade e compartilhamento de experiências e de momentos de descontração. Em especial Carlos, Danilo, Eduardo, Lucas, Matheus, Heloísa, Stênio, Kleiton, Osvaldo, Diego, Emilse e Vanessa.

Ao professor João Rafael, agradeço pela dedicação ao programa de pós-graduação e pelo apoio com a parte burocrática envolvendo viagens para eventos e defesas. Agradeço também a todos que fazem parte da Unidade Acadêmica de Física de maneira geral, desde seu Hélio até todos os professores com quem pude interagir durante a minha formação.

À CAPES, pelo suporte financeiro através da bolsa de demanda social na UFCG.

Aos meus pais, Jairo e Míriam, e irmãos Lucas e Gabriel, muito, muito obrigado por sempre apoiarem e incentivarem minhas escolhas, sem questionar, e principalmente por entenderem meus momentos. Um agradecimento especial aos meus padrinhos, Valda, Edvaldo e Horácio,

aos meus tios, Paulo e Rejane, e também à Wanda Brandão, pela motivação de sempre, bem como pelos subsídios financeiros providos no decorrer da minha formação. Sem este elenco, não haveria nada.

A todos que eventualmente eu possa estar esquecendo neste momento, fica aqui registrado o meu muito obrigado.

Finalmente, agradeço a Deus, por ter me permitido vivenciar tudo isto.

"A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Devemos ter perseverança e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos dotados para algo, e que isso, a qualquer custo, deve ser alcançado."

**Marie Curie**

# RESUMO

Os óxidos complexos têm recebido grande atenção no atual cenário tecnológico e científico por apresentarem propriedades multifuncionais e emergentes. Estas propriedades surgem da forte correlação elétron-elétron e do acoplamento entre os ordenamentos de rede, orbital, carga e spin. Especificamente, o  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) é um óxido ferromagnético com estrutura cristalina tipo perovskita, que apresenta alta condutividade elétrica e quase 100% polarização de spin em temperatura ambiente. Por estas propriedades, o LSMO se torna muito interessante para aplicações em spintrônica e dispositivos baseados em óxidos. No entanto, a formação de camadas magnéticas mortas (CMM) nas interfaces de filmes finos representa um obstáculo para o desenvolvimento de novos dispositivos. Embora estudos anteriores tenham relacionado a formação da CMM à deformação elástica originada na diferença entre os parâmetros de rede do filme fino e do substrato, à vacâncias de oxigênio na rede e à não estequiometria de cátions no sítio B, sua origem microscópica ainda não é totalmente clara. Neste trabalho, depositamos, por deposição de laser pulsado, filmes epitaxiais ultrafinos de LSMO (espessuras entre 1,2 e 8,4 nm) em monocristais  $\text{SrTiO}_3$  (001) a fim de verificar se o estado de oxidação do manganês (Mn) e/ou reconstrução orbital nas interfaces LSMO podem estar relacionados à formação da CMM. A estrutura cristalina e morfologia da superfície das amostras foram estudadas por técnicas de espalhamento de raios X e microscopia de força atômica (AFM). A estrutura eletrônica das amostras foi investigada por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn e K do O e por dicróismo linear de raios X (XLD) nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn. As propriedades magnéticas foram investigadas por dicróismo circular magnético de raios X (XMCD) nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn e por magnetometria de amostra vibrante. Nossos resultados sugerem uma redução na valência do Mn e uma conseqüente diminuição no momento magnético conforme a espessura do LSMO diminui. Também observamos uma quebra na degenerescência dos orbitais  $e_g$  na superfície do LSMO, levando a uma reconstrução orbital. Os resultados corroboram com a formação de camadas CMM na superfície dos filmes ultrafinos de LSMO.

**Palavras-chave:** estados de oxidação; reconstrução orbital; camada magnética morta.

# ABSTRACT

Complex oxides have received great attention in the current technological and scientific scenario for exhibiting promising multifunctional and emergent properties. These arise from the strong electron-electron correlation and the interplay between lattice, orbital, charge and spin ordering. Specifically, the  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) is a ferromagnetic half-metal with perovskite structure, presenting almost 100% spin polarization at room temperature, what makes it very interesting for applications in spintronics and oxide-based devices. However, the formation of magnetic dead layers (MDL) at thin films interfaces represents an obstacle for the development of new devices. Although previous studies have attributed the formation of MDL to strain, oxygen vacancies and cation non-stoichiometry, its microscopic origin is still not entirely clear. In this work, we grew, by pulsed laser deposition, epitaxial ultrathin films of LSMO (thicknesses between 1.2 and 8.4 nm) on  $\text{SrTiO}_3$  (001) single crystals in order to verify whether the oxidation state of manganese (Mn) and/or an orbital reconstruction at the LSMO interfaces could be related to the formation of the MDL. The samples' crystalline structure and surface morphology was studied by x-ray scattering techniques and atomic force microscopy (AFM). The samples' electronic structure was investigated by Mn  $L_{2,3}$ -edge and O K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray linear dichroism (XLD). The magnetic properties were investigated by Mn  $L_{2,3}$ -edge X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and vibrating sampling magnetometer. Our results suggest a reduction in the Mn valence and a consequent decrease in the magnetic moment as the LSMO thickness decreases. We also observe a breakdown in the  $e_g$  orbitals degeneracy at the LSMO surface, leading to an orbital reconstruction. Our results corroborate the formation of MDL at the surfaces of the ultrathin films of LSMO.

**Keywords:** oxidation states; orbital reconstruction; magnetic dead layers.

---

# SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
1.1	Motivação e delimitação do problema	17
1.2	Objetivo e proposta de trabalho	19
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>21</b>
2.1	Óxidos complexos com estrutura perovskita	21
2.1.1	O desdobramento do campo cristalino em compostos com simetria octaédrica	23
2.2	Reconstrução orbital	28
2.3	Interações magnéticas	31
2.3.1	Origem da interação de troca	31
2.3.2	Interação de troca direta	36
2.3.3	Interação de troca indireta	37
2.3.4	A interação de dupla troca	41
2.4	Interfaces em filmes epitaxiais	42
2.5	Origem da camada magnética morta em interfaces de filmes finos de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	48
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>50</b>
3.1	Crescimento das amostras	50
3.2	Caracterização estrutural e de superfície	51
3.2.1	Difração de raios X	52
3.2.2	Refletividade de raios X	52
3.2.3	Microscopia de força atômica	53
3.3	Caracterização eletrônica	53
3.3.1	Espectroscopia de absorção de raios X	53
3.3.1.1	Estimativa da valência do Mn	56

3.3.1.2	Modelando a valência média detectada pelo XAS em função da profundidade do filme . . . . .	59
3.3.2	Dicroísmo linear de raios X . . . . .	61
3.3.2.1	Relação entre dicroísmo e espessura do LSMO . . . . .	64
3.4	Caracterização magnética . . . . .	66
3.4.1	Dicroísmo circular magnético de raios X . . . . .	66
3.4.2	Caracterização magnética convencional . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão . . . . .</b>	<b>71</b>
4.1	Caracterização estrutural e de superfície . . . . .	71
4.2	Caracterização magnética . . . . .	82
4.3	Caracterização eletrônica . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas . . . . .</b>	<b>98</b>
5.1	Perspectivas . . . . .	99
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE A Deposição por laser pulsado . . . . .</b>	<b>107</b>
	<b>APÊNDICE B Microscopia de força atômica . . . . .</b>	<b>110</b>
	<b>APÊNDICE C Correção de efeitos de saturação na detecção por rendimento total de elétrons . . . . .</b>	<b>113</b>
	<b>APÊNDICE D Regras de soma no dicroísmo circular magnético de raios X</b>	<b>131</b>
	<b>APÊNDICE E Barras de erro nos dicroísmos circular magnético e linear de raios X . . . . .</b>	<b>135</b>

---

## CAPÍTULO 1

---

# INTRODUÇÃO

---

Materiais compostos de óxidos são há muito tempo conhecidos por apresentarem propriedades como ferromagnetismo, ferroeletricidade, supercondutividade em alta temperatura, entre outras. A disponibilidade de melhores técnicas de crescimento e de novas ferramentas de pesquisa, como síncrotrons de terceira e quarta geração e utilização de teorias *ab-initio*, tem proporcionado o entendimento mais robusto destas propriedades [1]. Dentre algumas aplicações de dispositivos baseados em óxidos na física, química e engenharia podemos citar as células de energia solar, sensores e piezo ativadores, memórias magnéticas ou ferroelétricas e dispositivos de captação de energia [2, 3, 4]. Nesta perspectiva, os óxidos complexos tem sido amplamente estudados.

Um óxido complexo é um composto químico que possui oxigênio e pelo menos outros dois elementos metálicos ou um outro material com mais de um estado de oxidação [5]. Estes óxidos exibem propriedades coletivas que surgem da forte correlação elétron-elétron e também do acoplamento entre a rede cristalina e os ordenamentos de carga, spin e orbital da estrutura eletrônica. Estas propriedades coletivas são denominadas emergentes [6, 7]. Alguns exemplos são o gás bidimensional de elétrons, magnetorresistência colossal, estados isolantes de Mott, transições metal-isolante, multiferroicidade e supercondutividade [2, 8, 9].

Um exemplo interessante é a interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  (LAO/STO). Nesta interface acontece formação de um gás bidimensional de elétrons (2DEG) responsável por uma interface supercondutora. No entanto, o LAO e o STO são isolantes separadamente. Recentemente, também



foi demonstrado que esta interface pode apresentar formações submicrométricas de domínios ferromagnéticos, apesar de nem o LAO e nem o STO serem magnéticos em suas formas massivas [10, 11, 12, 13].

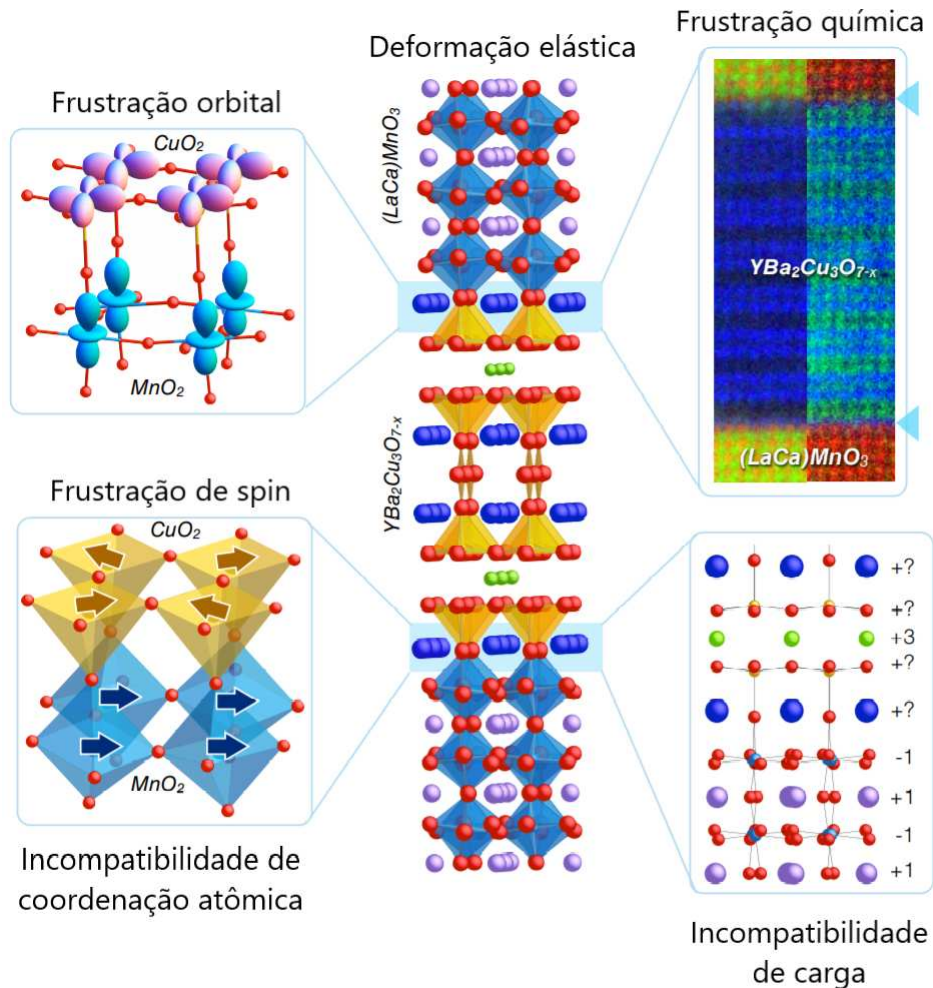


Figura 1 – Ilustração das interações entre os diferentes graus de liberdade na interface do óxido ferromagnético de LCMO com o supercondutor YBCO. Fonte: adaptada de CHAKHALIAN, J. et al. [14].

Um outro sistema que demonstra como elétrons localizados em orbitais d de diferentes cátions de metais de transição interagem de maneira extraordinária com os graus de liberdade da rede, de carga e de spin é a heteroestrutura multicamada do óxido ferromagnético de La<sub>0,67</sub>Ca<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) com o supercondutor de alta temperatura YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO). Nesta heteroestrutura, a rede cristalina apresenta uma deformação elástica devido ao LCMO ter uma estrutura perovskita com planos alternados de MnO<sub>2</sub> e (La,Ca)O, enquanto o YBCO tem uma estrutura de vacâncias de oxigênio ordenada pelas valências que os átomos de cobre assumem. Conseqüentemente, o sistema fica frustrado espacial e eletronicamente e tende a se

reorganizar através de uma reconstrução dos orbitais d. Esta reconstrução orbital origina estados ordenados de carga e spin, relacionados ao fluxo de carga através da interface e à coexistência de fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas [14]. A figura 1 ilustra o acoplamento entre os diferentes graus de liberdade que acontecem neste sistema de óxidos complexos.

Um outro exemplo de manganita interessante é o  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO), um óxido ferromagnético que apresenta alta condutividade e a maior polarização de spin em temperatura ambiente dentre as manganitas. Quando crescido na forma de filme fino sobre STO (que é o substrato padrão para estes óxidos) ocorre a formação de uma camada magnética morta nas suas interfaces. A origem deste fenômeno pode estar relacionada a uma reconstrução orbital nas interfaces do LSMO.

## 1.1 Motivação e delimitação do problema

Sistemas de manganitas, uma das diversas famílias de óxidos complexos, tem recebido uma considerável atenção para aplicações em dispositivos magnéticos como junções túnel e sensores magnéticos. Especificamente, a manganita de lantânio e estrôncio  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) é a escolha mais popular para estas aplicações. Isto acontece devido ao LSMO ser ferromagnético e apresentar magnetorresistência colossal próximo a temperatura de Curie ( $T_c$ ). Além disto, o LSMO é um meio-metal (em tradução literal de *half-metal*, em inglês), apresentando apenas umas das bandas de spin para cima ou para baixo populadas por elétrons no nível de Fermi. Neste sentido, ele é um excelente condutor de eletricidade em temperatura ambiente e a corrente é polarizada em spin ( $\approx 100\%$ ) [14, 15, 16, 17].

O LSMO e STO possuem estrutura cristalina tipo perovskita, conforme ilustrado na figura 2. Como o substrato de STO apresenta parâmetros de rede um pouco maiores que os do LSMO, não há uma tensão elástica muito grande na interface. Desta maneira, é possível obter filmes finos epitaxiais de LSMO sobre substratos de STO. Estes filmes são interessantes aplicações em dispositivos magnéticos baseados em óxidos [14]. Entretanto, a formação de camadas magnéticas mortas (CMM) nas interfaces de filmes de LSMO, seja na superfície e/ou interface com o substrato, é um obstáculo para o desenvolvimento destas aplicações. Este fenômeno é facilmente observado quando filmes finos magnéticos tem sua espessura reduzida a

tal ponto que o magnetismo é totalmente perdido [4, 17, 18, 19, 20]. A figura 3 ilustra a formação destas CMM nas interfaces de filmes finos ferromagnéticos, como o LSMO.

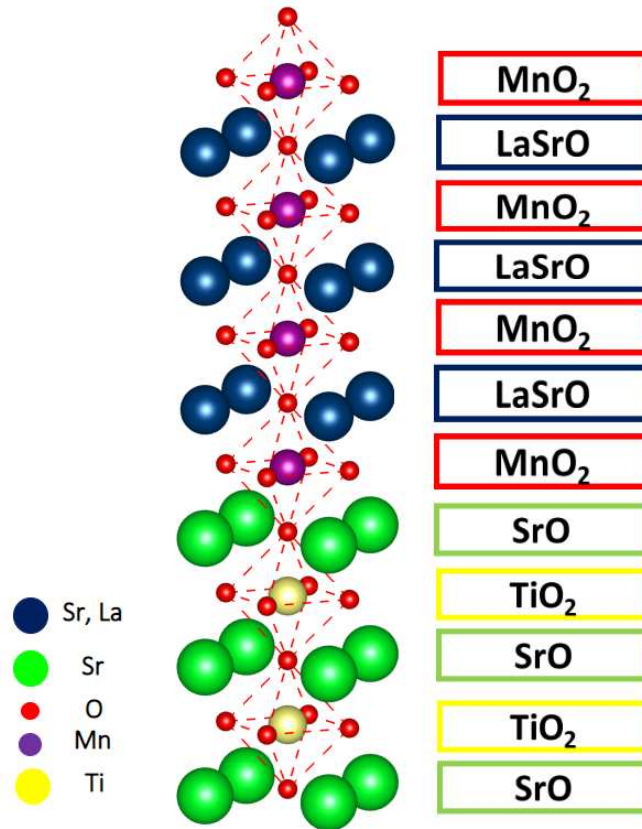


Figura 2 – Esquema da estrutura perovskita do óxido complexo LSMO depositado sobre STO, apresentando os planos alternados de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{LaSrO}$  do LSMO e os planos alternados de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrO}$  do STO. Fonte: própria.

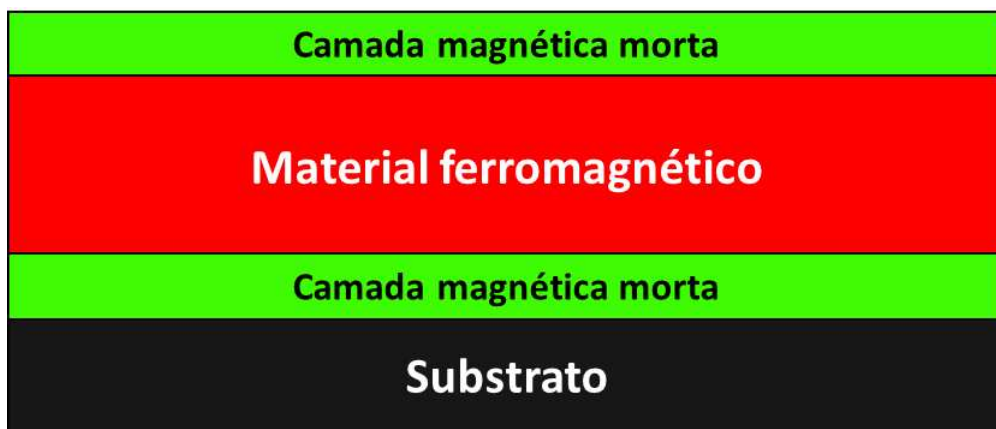


Figura 3 – Esquema ilustrativo de camadas magnéticas mortas nas interfaces de filmes finos ferromagnéticos. Fonte: própria.

Além da relativa baixa temperatura de Curie ( $T_c$ ), que não excede 380 K, foi observado que filmes finos de LSMO crescidos sobre substratos de LAO, STO e  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$  (LSAT) apresentam um inesperado momento magnético anômalo (MMA) acima da  $T_c$ , o que pode ocasionar uma errônea estimativa de espessura da CMM. Estudos apontam que este MMA não é decorrente do LSMO, mas pode ser atribuído às vacâncias de oxigênio que se formam próximo ou nas interfaces do filme e/ou a uma contribuição vinda do substrato [17].

## 1.2 Objetivo e proposta de trabalho

Apesar da origem microscópica da formação de CMM e/ou MMA nas interfaces de filmes finos de LSMO não ser ainda totalmente clara, é amplamente reportado que este fenômeno pode ser associado a interdifusão, tensão elástica na interface com o substrato, vacâncias de oxigênio no sítio octaédrico dos ligantes e não estequiometria dos cátions ao longo da estrutura cristalina. [4, 18, 19, 20]. Neste sentido, para elucidar a origem do magnetismo em interfaces de filmes finos de manganitas, caracterizamos a estrutura eletrônica de interfaces de filmes ultrafinos do óxido complexo ferromagnético LSMO crescidos sobre substratos monocristalinos de STO, utilizando, principalmente, técnicas de espectroscopia e espalhamento de raios X. A principal linha de investigação estudada está baseada na associação de reconstrução orbital e redução do estado de oxidação do Mn nas interfaces do LSMO e se estes fenômenos estão relacionados a formação de camadas magnéticas mortas.

A proposta de trabalho envolveu as seguintes etapas:

- **Deposição das amostras:** com o objetivo de obter filmes de LSMO/STO que permitam a caracterização detalhada da sua interface, uma série sistemática de filmes ultrafinos epitaxiais de LSMO com diferentes espessuras foi depositada sobre substratos monocristalinos de STO orientados na direção [001] por meio da deposição por laser pulsado.
- **Caracterização estrutural e morfológica da superfície das amostras:** com o objetivo de obter informações como os valores de parâmetros de rede, espessura, rugosidade e interdifusão dos filmes ultrafinos produzidos, caracterizamos as propriedades estruturais e de superfície via difração e refletividade de raios X e por microscopia de força atômica.

- **Caracterização magnética:** com o objetivo de obter informações acerca das propriedades magnéticas, como anisotropia magnética e a redução de momento magnético característico de filmes finos com camadas magnéticas mortas, as amostras produzidas foram investigadas utilizando o dicroísmo circular magnético de raios X e magnetometria convencional.
- **Caracterização da estrutura eletrônica:** para investigar os possíveis mecanismos físicos que podem estar associados à formação de camadas magnéticas mortas nas interfaces de filmes ultrafinos de LSMO, estudamos a estrutura eletrônica dos filmes utilizando técnicas de espectroscopia de absorção e dicroísmo linear de raios X.

---

## CAPÍTULO 2

---

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

Neste capítulo abordaremos como as estruturas cristalina e eletrônica se relacionam, discutindo o desdobramento do campo cristalino octaédrico e a reconstrução orbital nas interfaces de filmes finos. Logo após, descreveremos alguns mecanismos físicos envolvidos no ordenamento magnético de longo alcance nos óxidos complexos e outros materiais magnéticos. Em seguida, discutiremos a importância das interfaces em filmes epitaxiais de óxidos complexos e como a estrutura cristalina tipo perovskita destes óxidos contribui fortemente para que materiais a base de óxidos complexos possuam uma gama de propriedades e aplicações abrangentes. Por fim, faremos um panorama acerca da formação de camadas magnéticas mortas em filmes finos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO).

## 2.1 Óxidos complexos com estrutura perovskita

Materiais com estrutura perovskita são aqueles que apresentam a estrutura do titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). A estequiometria de uma perovskita é  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions, com o raio iônico de A geralmente maior que o de B, e X é um ânion. Na maioria dos casos, esse ânion é o oxigênio (O), representando um óxido com estrutura perovskita  $\text{ABO}_3$ . A estrutura cristalina das perovskitas é constituída por uma célula primitiva cúbica, onde cátions do tipo A se localizam nos vértices, cátions do tipo B no centro e os ânions estão localizados no centro de cada uma das faces. Os ânions formam um ambiente com simetria octaédrica em torno do cátion B. De outro referencial, pode-se notar que a célula primitiva é formada por planos alternados de

$\text{BO}_2$  e AO na direção cristalográfica [001]. A estrutura cristalina perovskita está apresentada na figura 4.

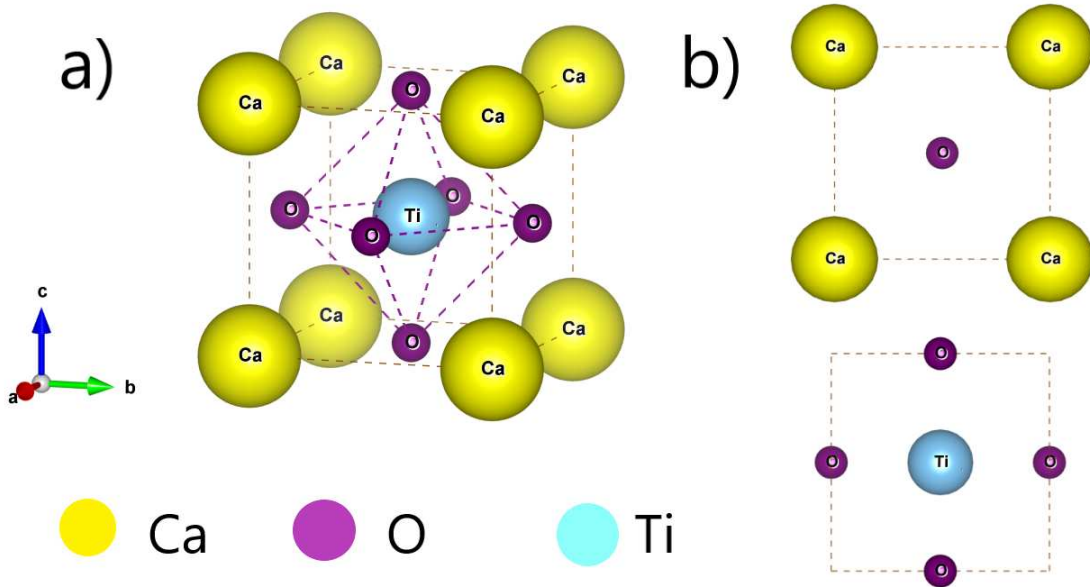


Figura 4 – Titanato de cálcio, um material com estrutura cristalina tipo a) perovskita, formado por planos alternados b) de  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$  ao longo da direção [001]. Fonte: própria.

Em geral, os cátions que se localizam no sítio A das perovskitas são metais alcalinos terrosos ou metais de transição interna, mais conhecidos como terras-raras, enquanto os cátions que ocupam o sítio B são, em maior parte, metais de transição ou íons destes metais. Como exemplo, podemos citar o  $\text{SrTiO}_3$  (STO), um material perovskita considerado o substrato padrão para o crescimento epitaxial de óxidos complexos, inclusive da manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

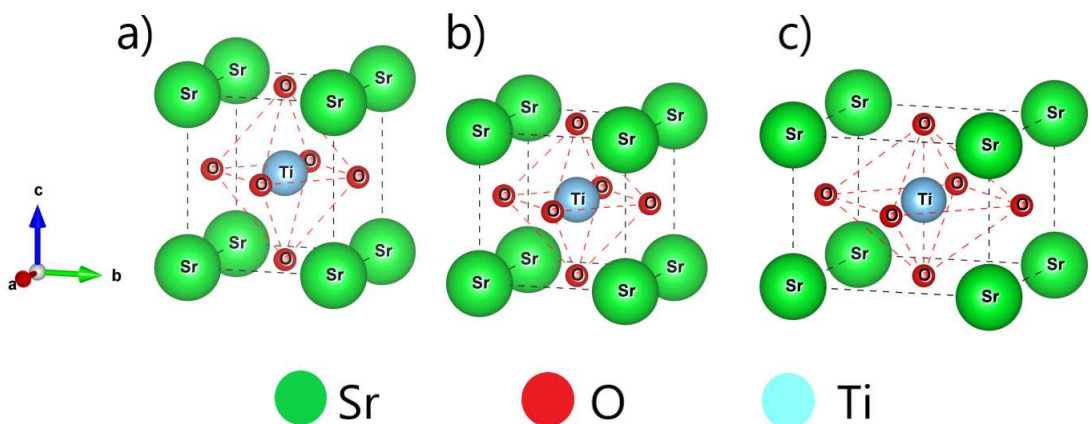


Figura 5 – Ilustração de estruturas perovskitas distorcidas devido a) alongamento axial fora do plano e c) compressão axial do plano em relação a b) estrutura perovskita ideal. Fonte: própria.

A maioria das perovskitas são distorcidas e não possuem uma simetria cúbica ideal. Esta ordem de mais baixa simetria acontece por causa de três fatores: distorção nos comprimentos de ligação do octaedro  $\text{BO}_6$ , substituições dos cátions nos sítios A e B, e inclinação do octaedro  $\text{BO}_6$ , relacionada ao efeito Jahn–Teller. Os dois primeiros ocorrem devido à instabilidade eletrônica do íon no sítio octaédrico [21], conforme apresentado na figura 5.

O efeito Jahn–Teller afirma essencialmente que qualquer molécula não linear com um estado fundamental eletrônico degenerado espacialmente sofrerá uma distorção geométrica com o objetivo de remover esta degenerescência, devido à distorção diminuir a energia geral do sistema. No caso das perovskitas, acontece uma inclinação rígida do octaedro de modo que o compartilhamento de seus vértices é preservado, permitindo, então, que a degenerescência seja quebrada [22].

É muito raro que uma distorção de um determinado composto com estrutura perovskita possa ser atribuída a um único destes efeitos. Na maioria dos casos, vários fatores como a deformação causada pela diferença de parâmetros de rede do filme e do substrato, vacâncias no sítio dos ligantes, transferência de carga, reconstrução orbital na superfície e/ou na interface podem atuar simultaneamente na estrutura [22].

### 2.1.1 O desdobramento do campo cristalino em compostos com simetria octaédrica

Metais de transição são elementos cujos átomos possuem os orbitais do subnível d incompleto ou que podem vir a formar cátions com um subnível d incompleto [23]. Uma ilustração da orientação espacial destes orbitais é apresentada na figura 6.

Em geral, os orbitais d são degenerados quando consideramos o caráter iônico dos metais de transição, isto é, quando os átomos estão separados uns dos outros ou quando estes encontram-se totalmente livres. Entretanto, ao considerar um óxido de metal de transição (OMT) em uma determinada simetria, acontece o desdobramento do campo cristalino, que é a quebra de degenerescência dos orbitais d devido à aproximação dos ligantes ao íon metálico. A ideia original da teoria do campo cristalino é atribuída a Becquerel, mas apenas em 1929 uma formulação teórica foi iniciada por Bethe e desenvolvida por Van Vleck [24, 25, 26].



Para uma estrutura perovskita, os metais de transição ou seus íons estão inseridos no centro de um octaedro formado por seis ânions de oxigênio, os ligantes. A forma dos orbitais d para esta simetria está apresentada na figura 7.

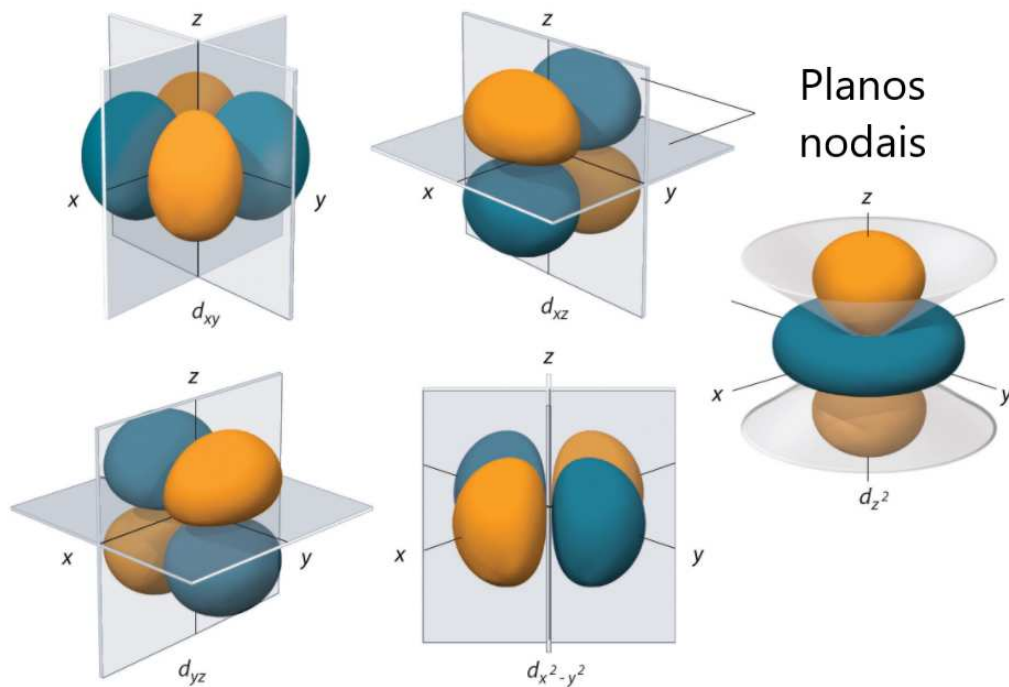


Figura 6 – Projeção espacial dos orbitais do subnível d. Fonte: adaptado de BROWN, T. L [27].

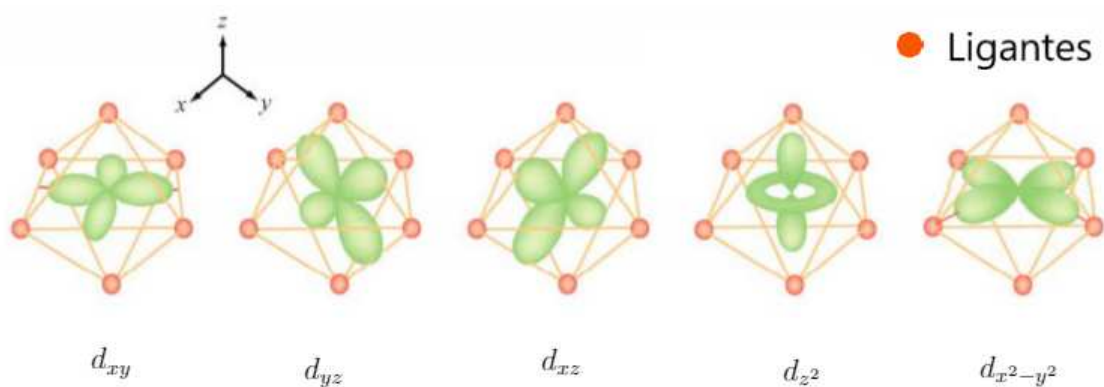


Figura 7 – Distribuição espacial dos orbitais do subnível d de um metal de transição em uma simetria octaédrica, onde os pontos laranja representam o ligante. Fonte: adaptada de DEPIANTI, J. E [24].

Podemos perceber pela figura 7 que as cargas pontuais dos ligantes ou, mais precisamente, os orbitais p do oxigênio, estão fortemente direcionadas para os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do íon de metal de transição, o que gera uma grande repulsão eletrostática entre eles. Esta repulsão causa

uma desestabilização de igual modo nestes orbitais d, fazendo com que eles sejam degenerados. Além disso, nota-se que os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  estão distribuídos entre as cargas pontuais dos ligantes, sofrendo assim uma menor repulsão e conseqüentemente uma maior estabilização. Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  também são degenerados, pois se estabilizam da mesma maneira [24].

A quebra de degenerescência origina dois novos conjuntos de orbitais, neste caso, os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$ , como mostrado na figura 8. Os orbitais  $e_g$  são formados pelos  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  e os orbitais  $t_{2g}$  são formados pelos  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Os orbitais  $e_g$  possuem mais energia e formam ligações do tipo  $\sigma$  no complexo octaédrico enquanto os orbitais  $t_{2g}$  tem sua energia diminuída e formam ligações tipo  $\pi$ . A diferença de energia entre os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  é dada pelo parâmetro de campo cristalino  $10Dq$  (ou  $\Delta_0$ ).

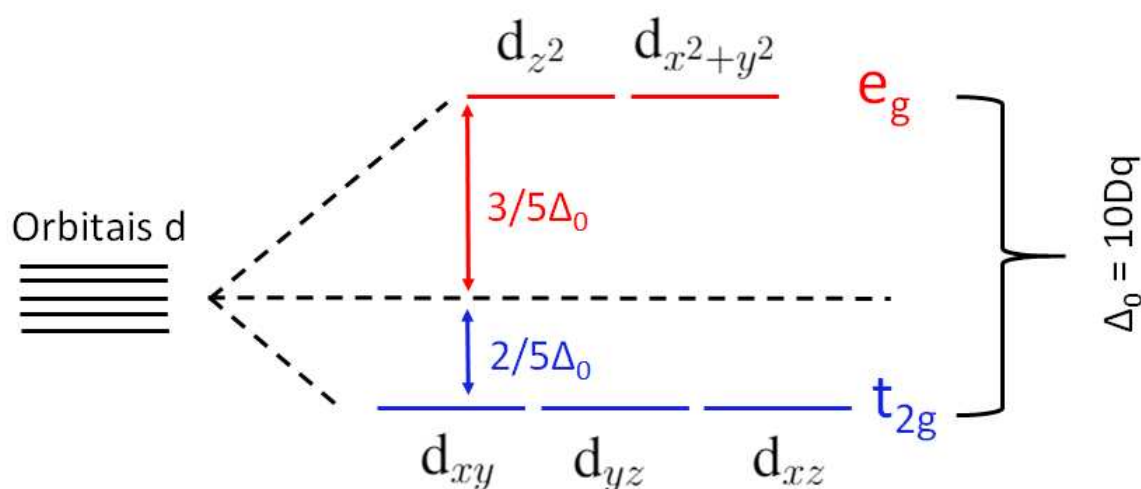


Figura 8 – Desdobramento dos cinco orbitais do subnível d, dando origem aos orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$ , separados em energia pelo parâmetro  $10Dq$ , devido o desdobramento do campo cristalino. Fonte: própria.

Para saber quanto a energia dos orbitais  $e_g$  aumenta e a dos orbitais  $t_{2g}$  diminui em relação aos orbitais d degenerados, podemos fazer um cálculo simples. A soma das energias dos cinco orbitais d no estado livre deve ser igual a soma das energias dos cinco orbitais d na configuração octaédrica, pois a quebra do campo cristalino acontece de tal forma que não há carga resultante.

Assim, tomando a energia dos orbitais  $d$  igual a zero e considerando que os orbitais que constituem  $e_g$  e  $t_{2g}$  são degenerados, temos:

$$\begin{aligned} E_{d_{xy}} + E_{d_{yz}} + E_{d_{xz}} + E_{d_{z^2}} + E_{d_{x^2-y^2}} &= 0 \\ \Rightarrow 3E_{d_{xy}} + 2E_{d_{z^2}} &= 0. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Para uma simetria octaédrica, temos:

$$E_{d_{z^2}} - E_{d_{xy}} = \Delta_0, \quad (2.2)$$

tal que fazendo (2.1)–2 · (2.2), obtemos:

$$\begin{aligned} 3E_{d_{xy}} + 2E_{d_{z^2}} - 2E_{d_{z^2}} + 2E_{d_{xy}} &= -2\Delta_0 \\ \Rightarrow E_{d_{xy}} &= -\frac{2}{5}\Delta_0 = -0.4\Delta_0 \\ \Rightarrow E_{d_{xy}} &= -4Dq \quad (\Delta_0 = 10Dq). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Agora, aplicando este resultado em (2.2), obtemos:

$$\begin{aligned} E_{d_{z^2}} - (-0.4\Delta_0) &= \Delta_0 \\ E_{d_{z^2}} &= \Delta_0 - 0.4\Delta_0 \\ &= 0.6\Delta_0 \equiv \frac{3}{5}\Delta_0 \\ \Rightarrow E_{d_{z^2}} &= 6Dq. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Portanto, a energia de estabilização do campo cristalino é:

$$\Delta_0 = 10Dq[-0.4n(t_{2g}) + 0.6n(e_g)], \quad (2.5)$$

onde  $n$  é o número de elétrons desemparelhados em um orbital  $e_g$  ou  $t_{2g}$ .

O que a equação 2.5 nos diz é que cada elétron situado em um orbital  $t_{2g}$  estabilizará o complexo em  $-4Dq$  enquanto que cada elétron situado em um orbital  $e_g$  desestabilizará o complexo em  $+6Dq$ , conforme mostrado anteriormente na figura 8 [24].

O parâmetro de campo cristalino pode ser determinado utilizando a seguinte equação [26]:

$$Dq = \frac{Z_{eff}e^2 \langle r^4 \rangle_d}{24\pi\epsilon_0 R^5}, \quad (2.6)$$

onde  $z_{eff}$  é a carga efetiva do ligante,  $e$  é a carga do elétron,  $r$  é o raio médio dos elétrons no orbital d do metal e  $R$  é a distância do metal ao ligante em unidades do Sistema Internacional (SI).

Agora que os orbitais d estão separados em energia devido ao desdobramento do campo cristalino, o preenchimento destes orbitais pode acontecer de uma maneira diferente, dando origem às chamadas configurações de spin baixo e spin alto. Metais com configuração  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  e  $d^{10}$  em grande maioria geram compostos octaédricos estáveis, onde o preenchimento dos orbitais d acontece de acordo com a primeira regra de Hund. Por outro lado, metais com configuração  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  e  $d^7$  podem ou não seguir a primeira regra de Hund, o que está relacionado à quão forte é o campo eletrostático gerado pela presença dos ligantes [24] no OMT.

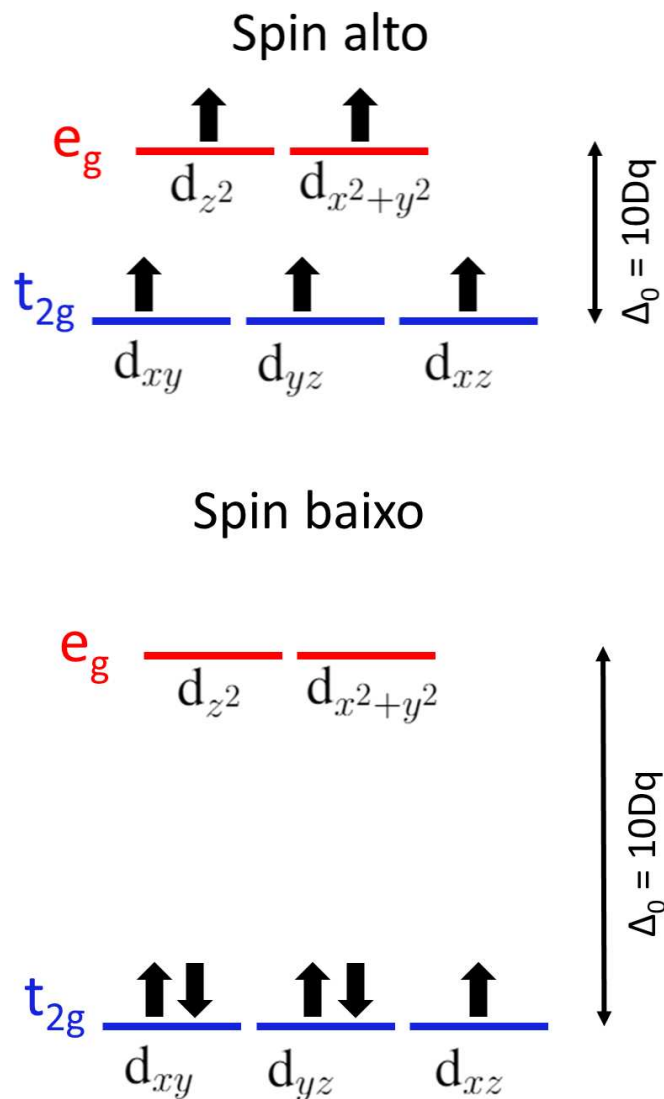


Figura 9 – Configurações de spin alto e spin baixo. Fonte: própria.

Para elucidar as configurações de spin baixo e spin alto em metais com configuração  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  e  $d^7$ , consideremos um composto metálico tipo  $d^5$ . Se o campo cristalino gerado pelos ligantes é pequeno, será necessário menos energia para preencher um orbital  $e_g$ . Então, a ocupação deste orbital é mais favorável do que o emparelhamento com um elétron no orbital  $t_{2g}$ , deixando o composto em uma configuração de spin alto. Entretanto, se o campo cristalino é forte, é necessário mais energia para ocupar um orbital  $e_g$ . Portanto, é mais favorável que aconteça o emparelhamento com um elétron no orbital  $t_{2g}$ , dando origem a uma configuração de spin baixo. O primeiro caso segue a Regra de Hund, de forma que o número quântico total de spin é maximizado. Entretanto, o segundo caso não segue a regra de Hund e o número quântico total de spin é minimizado. As duas configurações seguem ilustradas na figura 9.

A importância de incluir o campo cristalino no desenvolvimento deste trabalho está justamente em conhecer a forma dos orbitais  $d$ , visto que as propriedades macroscópicas do composto em estudo estão fortemente relacionadas à simetria e estrutura eletrônica do sistema.

## 2.2 Reconstrução orbital

A degenerescência dos orbitais  $e_g$  nas interfaces de filmes finos/ultrafinos também pode ser quebrada. Sendo assim, é possível que aconteça um levantamento dos orbitais  $d_{z^2}$  em relação aos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  ou vice-versa, como ilustrado na figura 10.

Alguns fatores responsáveis por esta quebra de degenerescência são: a deformação elástica, distorções no octaedro de oxigênio, alterações no comprimento das ligações Mn–Mn e Mn–O, a ausência do oxigênio apical na superfície do filme, bem como uma terminação em planos de  $MnO_2$  ou  $LaSrO$  [18, 28, 29, 30].

Além desta quebra de degenerescência, a forma como os orbitais  $e_g$  estão distribuídos e, conseqüentemente preenchidos, nas interfaces (em geral, superfície) e no volume (*bulk*) de filmes finos/ultrafinos é diferente. Pode ocorrer uma ocupação preferencial dos orbitais  $d_{z^2}$  em relação aos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  na superfície e uma ocupação preferencial dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  em relação aos orbitais  $d_{z^2}$  no volume ou vice-versa. Este fenômeno caracterizado pela ocupação alternada dos orbitais  $e_g$  na superfície e volume de um material é conhecido como reconstrução orbital (RO) [31]. A figura 11 resume ambas as possibilidades de reconstrução orbital.

A RO desempenha papel fundamental nas propriedades eletrônicas e magnéticas de manganitas, sendo utilizada para explicar a magnetorresistência em junções túnel LSMO/S-TO/LSMO e a transferência de carga entre Mn e Cu em filmes finos de YBCO/LCMO, por exemplo [32, 33, 34].

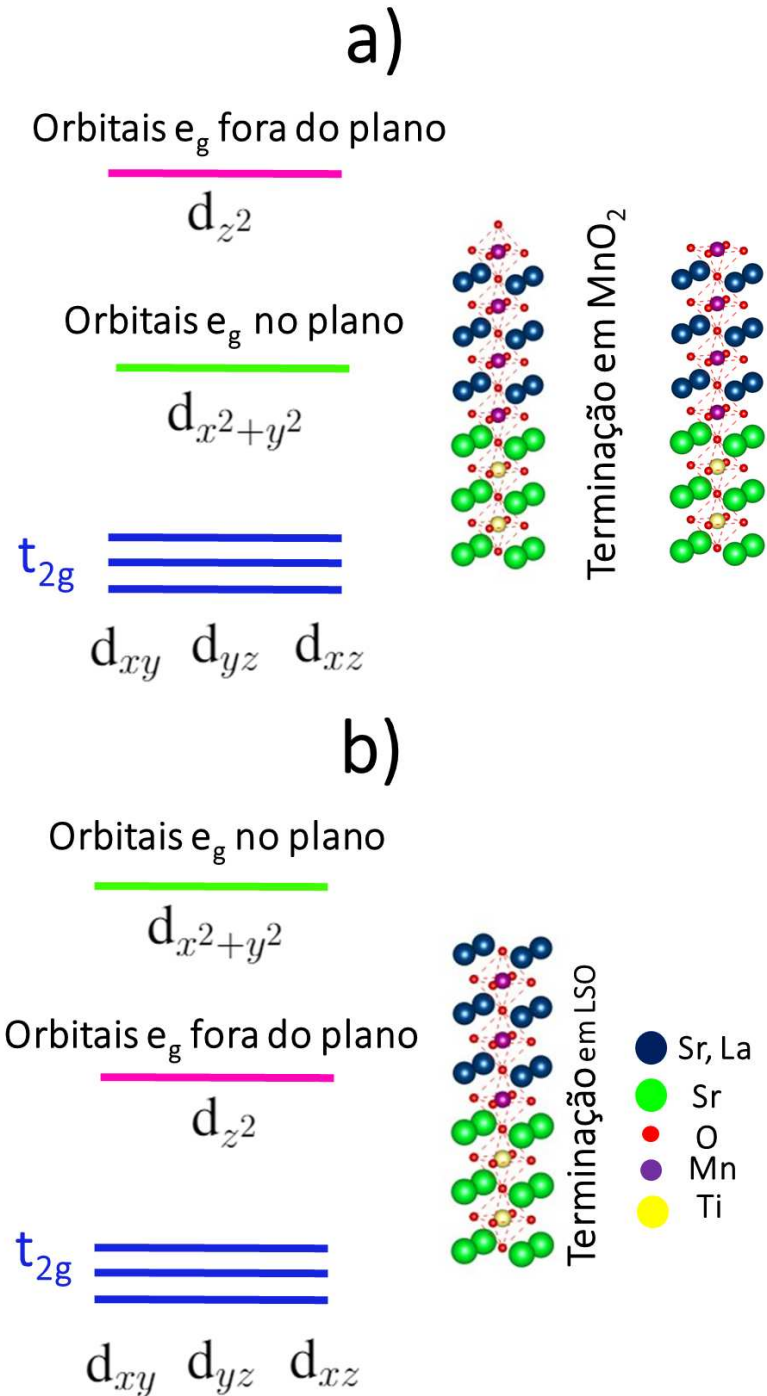


Figura 10 – Quebra de degenerescência dos orbitais  $e_g$  nas interfaces do LSMO, dando origem ao levantamento dos orbitais a)  $d_{z^2}$  em relação aos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  ou b)  $d_{x^2-y^2}$  em relação aos  $d_{z^2}$ . Fonte: própria.

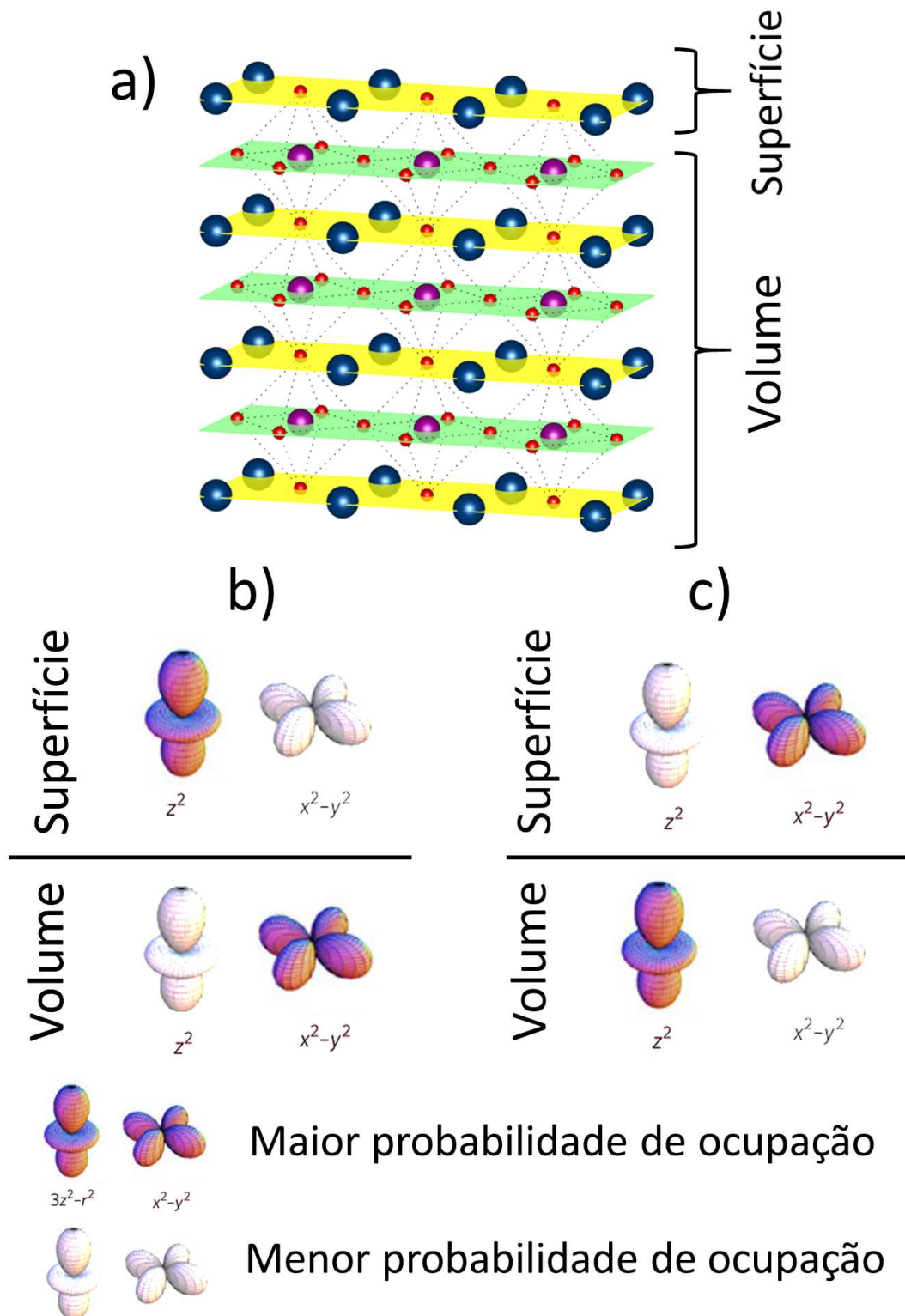


Figura 11 – Reconstrução orbital (RO). Em a) esquema de um filme fino, apresentando as camadas correspondentes à superfície e ao volume. Na parte inferior é ilustrada a reconstrução orbital nas interfaces de filmes finos, exemplificando as possibilidades de ocupação preferencial. Em b) a RO se dá pela ocupação preferencial dos orbitais  $d_{z^2}$  na superfície do filme e dos orbitais  $d_{x^2+y^2}$  para o volume. Em c) a RO se dá pela ocupação preferencial dos orbitais  $d_{x^2+y^2}$  na superfície do filme e dos orbitais  $d_{z^2}$  para o volume. Fonte: própria.

## 2.3 Interações magnéticas

O primeiro mecanismo físico envolvido no ordenamento magnético a ser considerado é a interação magnética dipolar. Esta interação é dependente da separação e grau de alinhamento entre dois momentos de dipolo magnético  $\vec{\mu}$ , separados por uma distância  $\vec{r}$ .

A sua energia é dada pela equação 2.7:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right], \quad (2.7)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética e  $\vec{r}$  é a separação entre os dipolos  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$ . Entretanto, esta energia de interação é muito pequena, sendo importante no contexto de formação de paredes de domínios magnéticos [35].

As interações de troca (IT) estão no cerne de ordenamentos magnéticos de longo alcance. IT são interações eletrostáticas que surgem devido cargas elétricas de mesmo sinal demandarem mais energia para serem mantidas próximas uma a outra e menos energia quando estão distantes uma da outra. Estas interações podem ocorrer de diversas maneiras. Por exemplo, é possível acontecer IT entre elétrons de um mesmo átomo ou entre elétrons localizados em átomos diferentes e ainda entre elétrons que podem percorrer uma quantidade de átomos distintos (elétrons itinerantes). As IT podem ocorrer de maneira direta ou indireta. A primeira maneira se refere a troca de elétrons de átomos magnéticos vizinhos e, a segunda, entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos por intermédio de átomo não magnético [35, 36].

### 2.3.1 Origem da interação de troca

Consideremos a configuração do modelo de Heitler–London para uma molécula homonuclear diatômica, como  $H_2$ , ilustrado na figura 12, na qual há uma ligação covalente e apenas dois elétrons, um localizado em  $r_{a1}^{\vec{}}$  e outro em  $r_{b2}^{\vec{}}$ .

O hamiltoniano desta configuração é o seguinte:

$$H_T = \left[ \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right], \quad (2.8)$$

onde os termos do primeiro colchete representam a energia cinética de cada elétron, os do segundo representam a energia potencial elétron-núcleo e os do terceiro representam a energia potencial elétrica entre próton-próton e elétron-elétron.



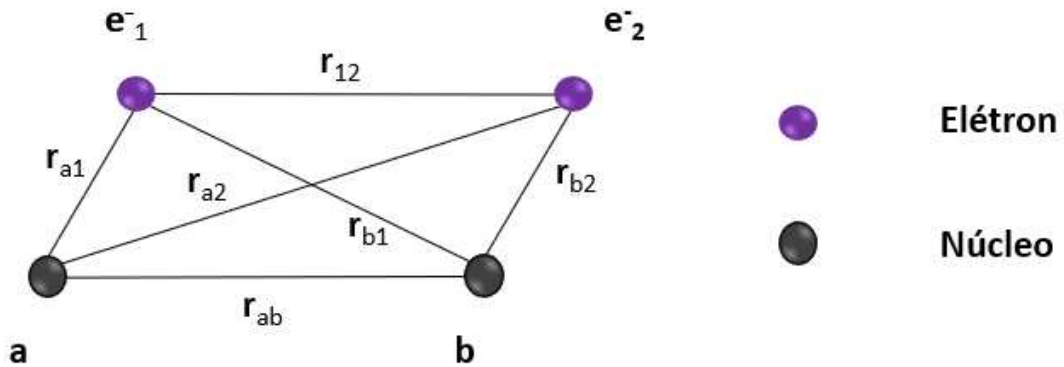


Figura 12 – Molécula homonuclear diatômica, apresentando as distâncias entre os prótons e elétrons de cada átomo. Fonte: própria.

Além disto, por conta dos elétrons serem partículas indistinguíveis, então a troca de dois elétrons em dois átomos ligados deve ter a mesma densidade de probabilidade de pertencer a qualquer um dos átomos. Portanto, a função de onda espacial para este caso é dada por:

$$\Psi_{\text{espacial}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)], \quad (2.9)$$

que pode ser simétrica (+) ou antissimétrica (-) [37].

O hamiltoniano  $H_T$  pode ser separado em duas partes. A primeira,  $H$ , é idêntica ao hamiltoniano de um átomo de hidrogênio isolado, que é não interagente. A segunda,  $H'$ , pode ser entendida como uma perturbação, que ocorre quando dois átomos de hidrogênio são aproximados, isto é:

$$H_T = H + H', \quad (2.10)$$

onde

$$H = \left[ \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right] \quad (2.11)$$

e

$$H' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right]. \quad (2.12)$$

Os autovalores de energia na presença de uma perturbação são encontrados resolvendo o determinante secular,

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.13)$$

que significa resolver uma equação quadrática para a energia, cuja solução é  $E_{\pm} = H'_{11} \pm H'_{12}$ , desde que  $H'_{11} = H_{22}$ ,  $H'_{12} = H_{21}$  e a integral de superposição entre as funções de onda  $\psi_a(\vec{r}_1)$  e  $\psi_b(\vec{r}_2)$  seja 1.

O elemento de matriz  $H'_{11}$ , equivalente a  $\langle \psi_a(\vec{r}_1) | \hat{H}' | \psi_a(\vec{r}_2) \rangle$ , é denominado de integral de Coulomb (C), enquanto o elemento  $H'_{12}$ , equivalente a  $\langle \psi_a(\vec{r}_1) | \hat{H}' | \psi_b(\vec{r}_2) \rangle$  é denominado de integral ou constante de troca (J). Este último é um efeito puramente quântico, que não tem analogia clássica e tem origem eletrostática devido à perturbação  $H'$  consistir apenas de termos eletrostáticos atrativos e repulsivos entre estados  $\psi_a(\vec{r}_1)$  e  $\psi_b(\vec{r}_2)$ . Para simplificar, vamos considerar a solução do determinante secular em termos de C e J, tal que  $E_{\pm} = C \pm J$ . Pode-se perceber que os autovalores de energia são degenerados e separados em energia pelo termo da energia de troca, J. Se  $J > 0$ , por exemplo, temos uma combinação linear antissimétrica das partes espaciais da função de onda, enquanto que se  $J < 0$ , temos uma combinação linear simétrica das partes espaciais da função de onda.

Quando estamos lidando com elétrons, a função de onda total deve ser antissimétrica, pois elétrons são férmions. A função de onda total é o produto das funções de onda espacial e de spin [37]. Neste sentido, podemos incluir a parte de spin junto à função de onda espacial, mostrada na equação 2.9, e obter a função de onda total:

$$\Psi_T = |\Psi_{espacial}\rangle \otimes |\Psi_{spin}\rangle. \quad (2.14)$$

Teremos, então, dois orbitais moleculares decorrentes do produto direto entre a  $|\Psi_{espacial}\rangle$  simétrica e  $|\Psi_{spin}\rangle$  e outro entre a  $|\Psi_{espacial}\rangle$  antissimétrica e a  $|\Psi_{spin}\rangle$ . Para obedecer o princípio de exclusão de Pauli e à condição de  $\Psi_T$  ser antissimétrica,  $|\Psi_{spin}\rangle$  é antissimétrica para o caso de  $J < 0$ , representando um estado singlete e minimizando o número total de spin, favorecendo então um ordenamento antiferromagnético. Por outro lado,  $|\Psi_{spin}\rangle$  é simétrica quando  $J > 0$ , representando um estado tripleto e maximizando o número total de spin, o que favorece um ordenamento ferromagnético [35, 37]. Uma ilustração de ambas possibilidades é apresentada na figura 13.

Para melhor analisar este sistema de dois spins, seria mais simples utilizarmos um hamiltoniano que contém apenas operadores de spin tal que, por exemplo, se  $J > 0$  teremos o nível de energia do estado singlete levantado por uma quantidade  $2J$  em relação ao estado

tripleto. Esta forma de modelar o problema foi proposta por Heisenberg e este hamiltoniano, que contém apenas operadores de spins, ficou conhecido como hamiltoniano de interação de troca de Dirac-Heisenberg. Agora iremos determinar a forma deste hamiltoniano.

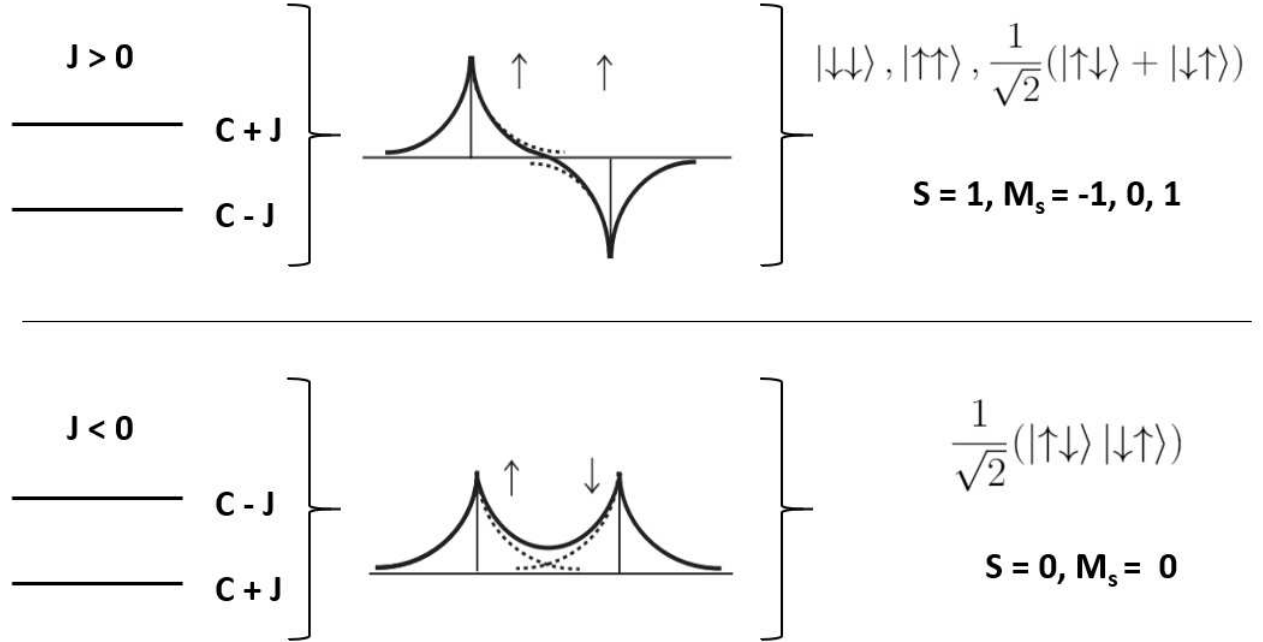


Figura 13 – Na parte superior da figura, a configuração dos níveis de energia para  $J > 0$ , a função de onda espacialmente antissimétrica e os estados tripleto originados da combinação linear de  $|\Psi_{espacial}\rangle$  antissimétrica e  $|\Psi_{spin}\rangle$  simétrica e, na parte inferior, a configuração dos níveis de energia para  $J < 0$ , a função de onda espacialmente simétrica e o estado singleto originado da combinação linear de  $|\Psi_{espacial}\rangle$  simétrica e  $|\Psi_{spin}\rangle$  antissimétrica. Fonte: adaptado de COEY, J. M. [37].

Matematicamente, a função de onda total para o estado singleto,  $\chi_S$ , fica representada como:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_S, \quad (2.15)$$

enquanto que o estado tripleto,  $\chi_T$ , fica:

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_T, \quad (2.16)$$

onde ambas as partes espaciais e de spin estão incluídas.

Considerando que  $\chi_S$  e  $\chi_T$  estão normalizadas, as respectivas energias do estado singleto e tripleto são:

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.17)$$

e

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.18)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano da interação de troca de Dirac-Heisenberg.

Consequentemente, a diferença de energia entre estes estados é [35]:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.19)$$

Podemos ainda parametrizar a diferença de estados singleto e tripleto em termos dos operadores de spin  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ , tal que para um estado singleto  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{3}{4}$  enquanto que para um estado tripleto  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}$ , tal que:

$$\hat{H} = \frac{E_S + 3E_T}{4} - (E_S - E_T) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.20)$$

Esta expressão apresenta a soma de uma constante com um termo que depende dos spins. O termo constante é a integral de Coulomb, que pode ser absorvido em outros termos de energia, enquanto que o segundo termo é a constante de troca [35, 37]. Em outras palavras,

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.21)$$

tal que podemos expressar o hamiltoniano de interação de troca em termos apenas da integral de troca, ou seja:

$$\hat{H}_{spin} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.22)$$

O modelo de Heisenberg pode ainda ser generalizado para explicar o estado fundamental magnético de um sistema de muitos átomos, desde que as interações consideradas ocorram entre átomos vizinhos. Neste sentido, a forma geral deste modelo é a seguinte:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.23)$$

onde  $J_{ij}$  é o a contante de troca entre o  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo spin.

Vejam agora alguns tipos de interação de troca e os ordenamentos magnéticos decorrentes de cada uma delas.

### 2.3.2 Interação de troca direta

A interação de troca direta é uma interação de troca que acontece entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos. Esta interação recebe esta nomenclatura devido não ser necessário nenhum elétron/átomo intermediador para acontecer [35]. Apesar da física desta interação ser relativamente simples, nem sempre a interação de troca é responsável pelas características magnéticas dos materiais. Isto ocorre por conta da falta de superposição suficiente entre os orbitais dos átomos vizinhos [36]. Sendo assim, pode-se dizer que a interação de troca é uma interação de curto alcance.

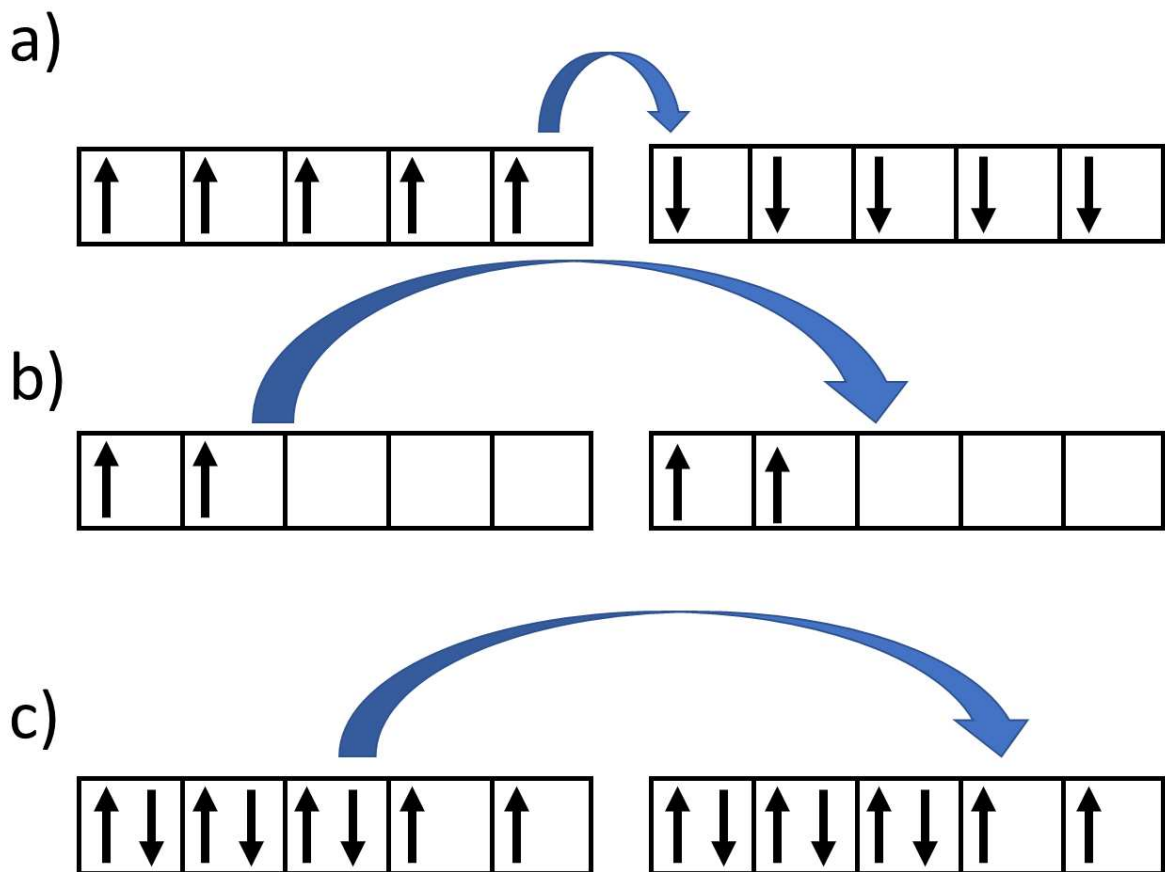


Figura 14 – Ilustração dos tipos de ordenamento magnético originados via troca direta em metais de transição 3d. Em a) ordenamento antiferromagnético em metais com bandas de condução semi-cheia, em b) ordenamento ferromagnético em metais com banda de condução quase vazia e em c) ordenamento ferromagnético em metais com bandas de condução quase cheia. Fonte: própria.

Por exemplo, os elétrons de elementos terras raras 4f são fortemente localizados e estão próximos ao núcleo. Estes apresentam uma densidade de probabilidade significativamente maior que 1/10 da distância interatômica, tal que a interação de troca direta muito dificilmente é efetiva

para justificar ordenamento magnético nestes elementos. Pode-se dizer que a largura de banda se apresenta como uma condição essencial para a troca direta ocorrer ou não. Se a largura de banda é muito grande, a troca direta é dificultada enquanto que para uma largura de banda pequena é facilitada [35].

Em metais de transição 3d, a banda de condução apresenta um alargamento de poucos eV. A troca direta entre metais com bandas semi-cheias dá origem a um ordenamento antiferromagnético. Isto ocorre por conta dos elétrons serem trocados entre orbitais de átomos vizinhos já parcialmente preenchidos. Desta forma, para satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons acoplam seu spin antiparalelamente. Por outro lado, metais 3d com banda de condução quase cheia ou quase vazia tendem a ser ferromagnéticos. Neste sentido, através da troca direta, os elétrons nestes metais podem saltar diretamente entre estados vazios, acoplando seu spin paralelamente. A figura 14 resume estas possibilidades. Através da troca direta, pode-se então explicar porque o Cr e Mn são antiferromagnéticos enquanto o Fe, Co e Ni são ferromagnéticos [37].

### 2.3.3 Interação de troca indireta

A interação de troca indireta acontece por meio de um íon intermediador, isto é, os elétrons são trocados entre átomos magnéticos não vizinhos através de um íon não magnético localizado entre eles. Esta interação é de longo alcance e pode ser responsável por ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. Existem dois tipos de interação de troca indireta, a supertroca e a troca itinerante.

A interação de supertroca é bastante comum em sólidos iônicos de metais de transição, como o Mn. Em sistemas como MnO e MnF<sub>2</sub>, a interação de supertroca é responsável pelo ordenamento antiferromagnético. Por simplicidade, consideremos que o momento magnético do íon de metal de transição é devido a apenas um elétron desemparelhado. Além disto, se o sistema for perfeitamente iônico, haverá sempre um íon metálico com um elétron desemparelhado nos orbitais d e estes orbitais estarão hibridizados com os orbitais do íon intermediador, como ilustrado na figura 15.

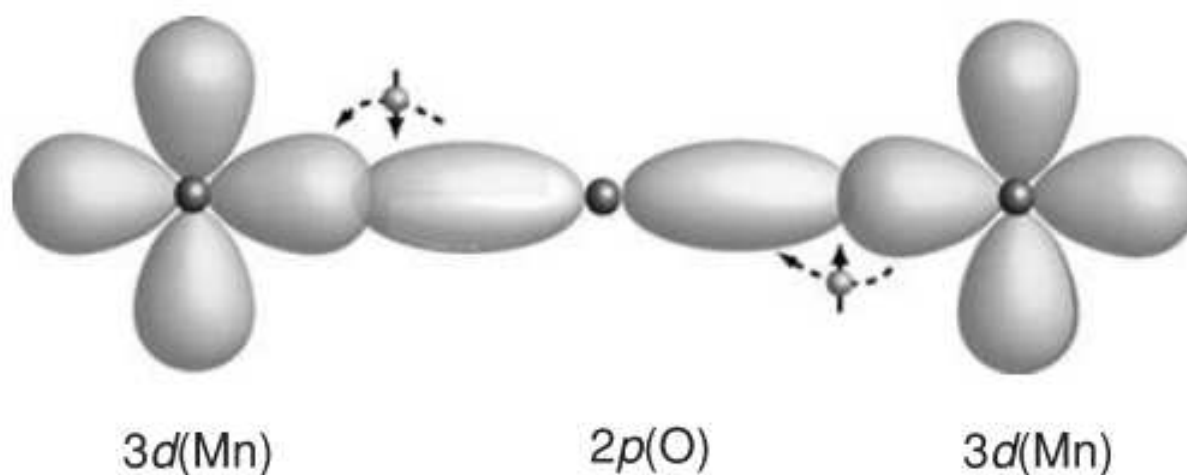


Figura 15 – Interação de supertroca em um sistema iônico, como MnO. Fonte: extraída de COEY, J. M. [37].

O ordenamento antiferromagnético acontece devido ao sistema se estabilizar em uma configuração de menor energia tal que os elétrons se tornam delocalizados na estrutura eletrônica. Por conta desta delocalização, elétrons 2p tem energia cinética consideravelmente maior que a energia de repulsão entre elétrons [35]. Neste sentido, os elétrons 2p podem saltar para os estados 3d, se acoplando de maneira a obedecer as regras de Hund e dando origem a este ordenamento magnético. É importante deixar claro que este salto do elétron é favorecido pelo ângulo da ligação metal-ligante, neste caso acima,  $180^\circ$ . Pode-se dizer que a interação de supertroca depende também do ângulo da hibridização entre os orbitais p e d.

A explicação do fenômeno de supertroca dar origem ao antiferromagnetismo em sistemas puramente iônicos está embutida na forma da sua integral de troca. Como a supertroca envolve não somente íons de metais de transição, mas também íons não magnéticos, o processo para determinação da sua integral de troca é feito utilizando a teoria da perturbação de segunda ordem. Sendo assim, a integral de troca para este fenômeno é composta por dois termos, onde o primeiro representa a repulsão eletrônica entre dois elétrons e favorece um estado fundamental ferromagnético. Este termo se torna consideravelmente pequeno conforme aumenta-se a separação entre os íons. O segundo termo é o termo de troca cinética, que é dominante em relação ao primeiro termo e é responsável pelo surgimento do ordenamento antiferromagnético no estado fundamental, conforme exemplificado acima [35].

A possibilidade da interação de supertroca dar origem a um ordenamento ferromagnético é pequena, mas não nula. Considere a situação onde há um acoplamento, mediado por um átomo de oxigênio, entre um orbital  $e_g$  ocupado de um íon magnético e um orbital  $e_g$  desocupado de outro íon magnético. Dependendo do ângulo da ligação metal-ligante, existe uma probabilidade do elétron de um orbital  $e_g$  saltar para o orbital  $e_g$  desocupado, tal que o seu spin pode estar alinhado com o spin dos elétrons que ocupam o orbital  $t_{2g}$ , ainda obedecendo as regras de Hund. Dessa forma, a interação de supertroca origina um acoplamento ferromagnético. Entretanto, este acoplamento é bastante fraco e raro [35].

As regras de Goodenough–Kanamori–Anderson resumem bem as possibilidades da interação de supertroca acontecer, levando em consideração o ângulo da ligação e o tipo de ordenamento magnético decorrente [36]. As regras estão apresentadas a seguir e ilustradas na figura 16.

- A primeira regra estabelece que a interação de supertroca entre orbitais metálicos semi-preenchidos e orbitais dos ligantes preenchidos formando um ângulo de ligação de  $180^\circ$  é forte e dá origem a um ordenamento antiferromagnético. Neste caso, a integral de troca é negativa.
- A segunda regra estabelece que a interação de supertroca entre orbitais metálicos semi-preenchidos e orbitais dos ligantes preenchidos formando um ângulo de ligação de  $90^\circ$  é fraca e dá origem a um ordenamento ferromagnético. Neste caso, a integral de troca é positiva.
- A terceira regra estabelece que a interação de supertroca entre orbitais ocupados e vazios, mediados por um íon não magnético, formando um ângulo de  $180^\circ$  é fraca e dá origem a um ordenamento ferromagnético. Neste caso, a integral de troca é positiva.

Além da interação de supertroca, nos metais acontece uma interação de troca entre íons magnéticos intermediada por elétrons de condução. Neste caso, os elétrons na banda de condução de um determinado átomo são polarizados pelo momento magnético de spin e esta polarização se acopla com os momentos magnéticos dos átomos na vizinhança.



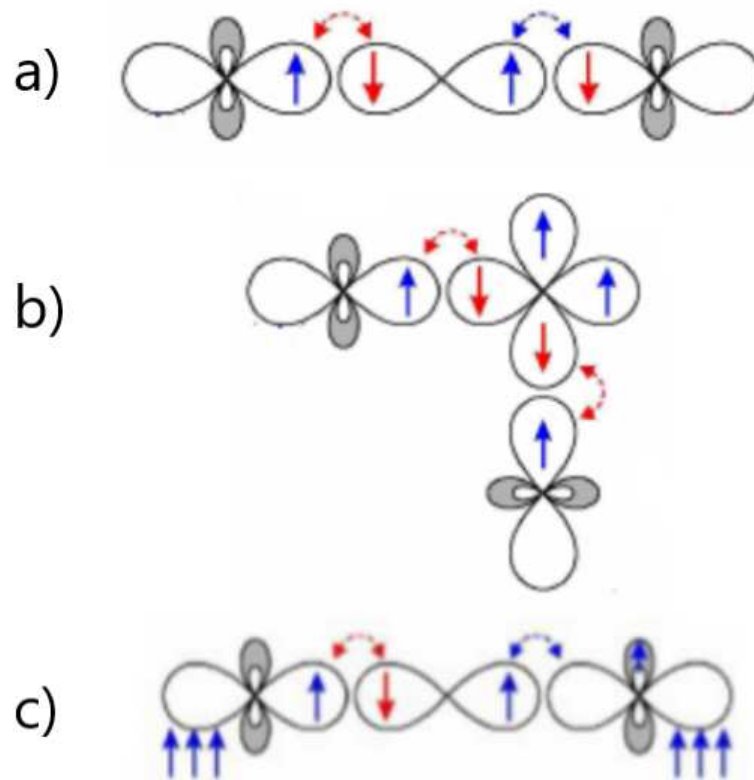


Figura 16 – Ilustração das regras de Goodenough–Kanamori–Anderson. Em a) o acoplamento antiferromagnético entre orbitais d semi-preenchidos e mediados por um orbital p em ângulo de  $180^\circ$ , b) o acoplamento ferromagnético entre orbitais d semi-preenchidos, formando um ângulo de  $90^\circ$  e mediados por um orbital p e em c) o acoplamento ferromagnético entre orbitais d ocupados e vazios, intermediados por um orbital. Nesta última ilustração, as setas fora dos orbitais representam os elétrons nos orbitais  $t_{2g}$ . Fonte: adaptado de COUTRIM, L. T. et al. [36].

Esta interação recebe o nome de interação de troca itinerante ou interação RKKY, cuja sigla se refere aos nomes dos cientistas que a descobriram: Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida. Ainda que não pareça, esta interação é considerada de troca indireta, pois não envolve o acoplamento direto entre momentos magnéticos.

A constante de troca da interação RKKY é proporcional a  $\frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$ , onde  $r$  é a distância entre os momentos magnéticos e  $k_F$  se refere ao raio da superfície de Fermi. Dependendo da separação  $r$  esta interação pode ser ferromagnética ou antiferromagnética. O principal exemplo de sistemas com interação RKKY são as multicamadas magnéticas com espaçadores metálicos não magnéticos [37].

### 2.3.4 A interação de dupla troca

A interação de dupla troca é uma interação magnética de longo alcance que acontece em materiais cujos íons magnéticos apresentam valência mista. O ordenamento ferromagnético gerado através desta interação de troca é facilmente encontrado em óxidos de metais de transição, como as manganitas e magnetitas.

Para caracterizar o mecanismo físico da interação de dupla troca, consideremos uma manganita na qual o íon magnético, Mn, possui estados de oxidação 3+ e 4+. De maneira geral, o mecanismo desta interação consiste no salto do elétron  $e_g$  do íon de  $Mn^{3+}$  para o íon de  $Mn^{4+}$  por intermédio de um átomo não magnético, como o oxigênio, neste caso. Após receber um elétron do  $Mn^{3+}$ , o oxigênio cede um elétron ao  $Mn^{4+}$ , como ilustrado na figura 17 [36].

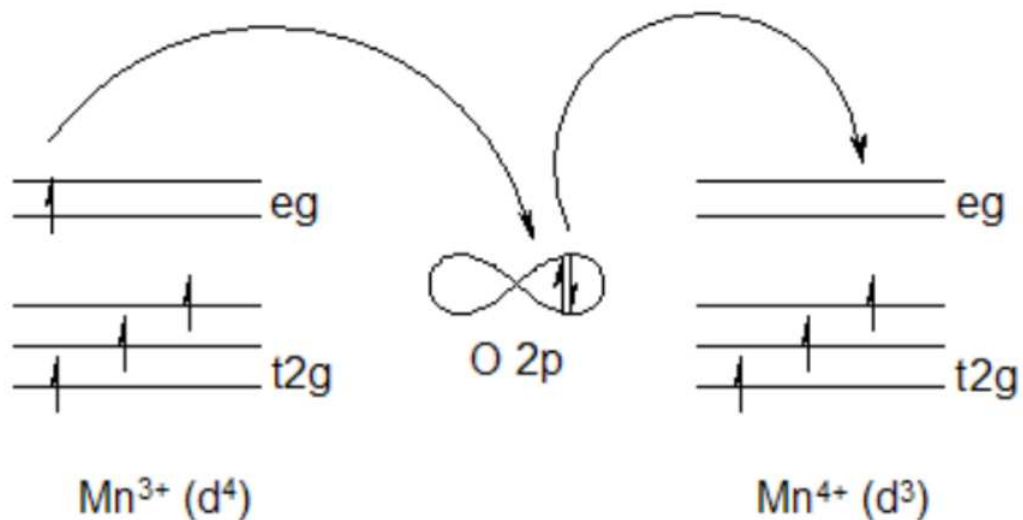


Figura 17 – Mecanismo físico da interação de dupla troca. Fonte: extraído de COUTRIM, L. T. et al. [36].

Durante o salto entre os íons, o elétron tem memória de spin, favorecendo, portanto, um ordenamento ferromagnético. Em outras palavras, o ordenamento ferromagnético surge devido ao elétron saltar entre os íons de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  mantendo a mesma orientação de spin, a fim de conservar a configuração de spin alto de ambos íons doador e receptor [37].

Além disto, como a possibilidade do salto do elétron proporciona uma economia de energia cinética, o alinhamento ferromagnético reduz a energia geral do sistema. Por outro lado, não seria energeticamente favorável um salto entre íons com alinhamento antiferromagnético, como mostrado na figura 18.

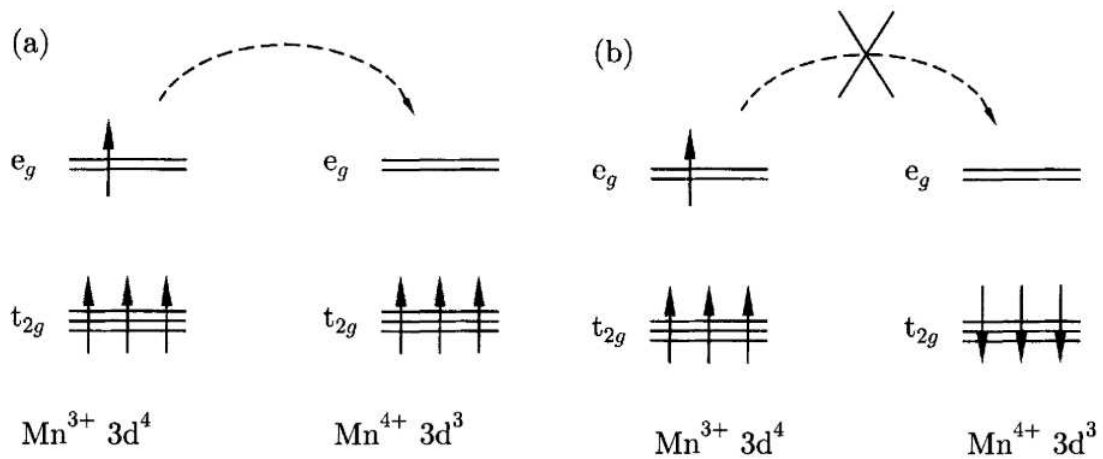


Figura 18 – O elétron gasta menos energia durante o salto entre os íons de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  se os elétrons tem alinhamento a) ferromagnético do que b) antiferromagnético. Fonte: adaptada de BLUNDELL, S.[35].

## 2.4 Interfaces em filmes epitaxiais

Superfícies e interfaces desempenham papel essencial na matéria condensada. De uma maneira geral, a superfície de um filme fino pode ser definida como uma camada atômica que separa o ar do restante do filme enquanto a interface pode ser entendida como a camada atômica que separa dois materiais que estão próximos, por exemplo, o filme fino e o substrato onde este foi crescido. A figura 19 ilustra esta definição.

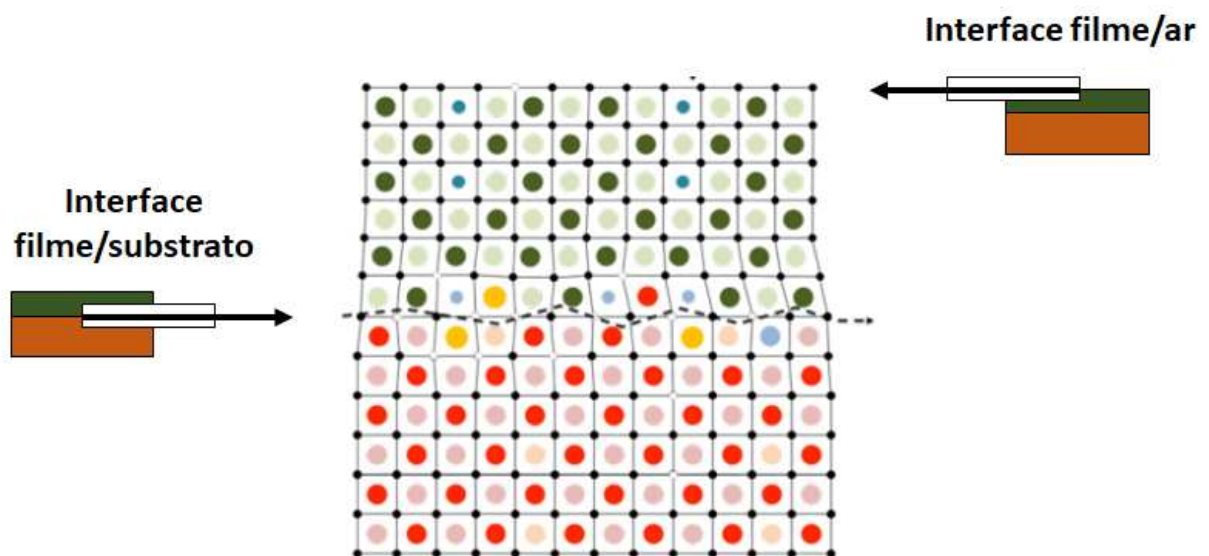


Figura 19 – Superfície e interface em um filme fino epitaxial. Fonte: adaptada de PRYDS, N. et al. [38].

Algumas das mais importantes propriedades em materiais avançados surgem da multifuncionalidade das suas interfaces. É recorrente e crescente o número de novos fenômenos reportados em interfaces em filmes finos. Além disto, considerando um filme fino de um determinado material, corriqueiramente as propriedades que este apresenta são significativamente diferentes das que o mesmo material apresenta em sua forma massiva (bulk). Por este ângulo, interfaces são atualmente encaradas como blocos de construção, que permitem a criação de novos materiais com novas propriedades ou ainda o controle de propriedades macroscópicas por meio da interface [38, 39].

Para melhor estudar as novas propriedades geradas em interfaces se faz necessário a utilização de filmes finos com alta qualidade estrutural. Nesta perspectiva, filmes finos epitaxiais se destacam por apresentarem um arranjo atômico ordenado de qualidade, característico de monocristais, orientado pelo substrato no qual são crescidos. Uma variável presente no crescimento de heteroestruturas epitaxiais é a deformação elástica na interface entre os materiais. Esta deformação ocorre devido ao não casamento dos parâmetros de rede dos materiais. Dependendo da diferença entre os parâmetros de rede, o filme pode crescer tensionado e apresentar defeitos interfaciais, como, por exemplo, falha de empilhamento, lacunas, contornos de grãos, regiões colunares, entre outros [40].

O valor de deformação elástica,  $d_f$ , é calculado utilizando a seguinte equação:

$$d_f = \frac{a_0(s) - a_0(f)}{a_0(f)}, \quad (2.24)$$

onde  $a_0(s)$  e  $a_0(f)$  representam o valor do parâmetro de rede do substrato e do filme, respectivamente.

O filme fino pode crescer sob tensão mecânica quando o substrato tem um parâmetro de rede maior ou menor que o parâmetro de rede do material do filme. A razão para este tipo de deformação elástica está em, durante o crescimento, o filme tentar reproduzir a rede cristalina do substrato. Sendo assim, considerando uma estrutura cristalina cúbica, as células unitárias das primeiras camadas se tensionam, aumentando ou diminuindo seu parâmetro de rede no plano, a fim de se ajustarem ao parâmetro de rede do substrato, e conseqüentemente tem o parâmetro de rede fora do plano reduzido ou aumentado. Esta tensão pode se propagar desde a interface até camadas superiores do filme, dependendo da espessura do mesmo. Estas deformações são

conhecidas por deformação elástica tênsil e compressiva, respectivamente. Um esquema de ambos os casos é apresentado na figura 20.

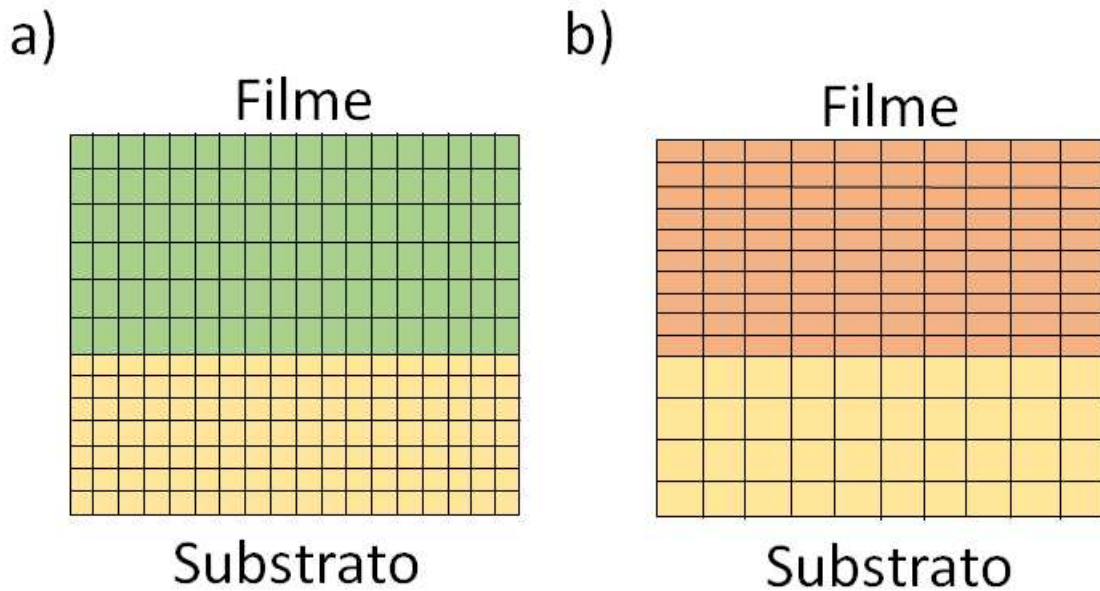


Figura 20 – Ilustração estrutural da a) deformação elástica compressiva e b) da deformação elástica tênsil. Fonte: própria.

Após o empilhamento de várias células unitárias, o valor de parâmetro de rede tende ao seu valor original,  $a_0(f)$ . A espessura (ou quantidade de camadas atômicas) em que esta relaxação acontece é denominada espessura crítica e pode ser definida como abaixo:

$$d_c = \frac{1}{d_f - d_r}, \quad (2.25)$$

onde  $d_f$  é a deformação elástica na interface filme/substrato e  $d_r$  é uma deformação elástica residual calculada após a caracterização do material por difração de raios X. Por sua vez, a deformação residual,  $d_r$ , é definida como:

$$d_r = \frac{a_{XRD} - a_0(f)}{a_0(f)}, \quad (2.26)$$

onde  $a_{XRD}$  é o valor do parâmetro de rede calculado analisando o padrão de difração de raios X do material.

A deformação elástica em função da espessura de filmes finos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) depositados sobre diferentes substratos segue apresentada na figura 21. Os substratos

foram MgO,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})_{0,72}\text{Ti}_{0,28}\text{O}_3$  (PMN-PT) e o  $\text{SrTiO}_3$  (STO), que geram uma deformação elástica tensil e também LaAlO<sub>3</sub> (LAO) e LaSrAlO<sub>4</sub> (LSAO), que geram um deformação elástica compressiva. Pode-se perceber a espessura crítica é diferente para cada um dos mesmos.

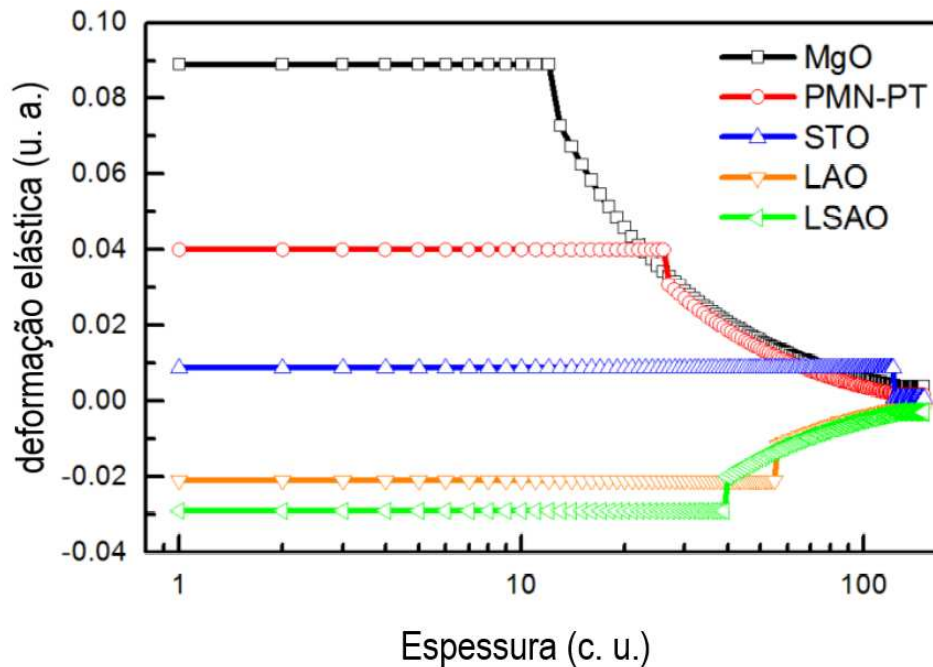


Figura 21 – Deformação elástica em função da espessura de filmes finos de LSMO depositados sobre substratos de MgO, PMN-PT, STO, LAO e LSAO. Respectivamente, a espessura crítica correspondente para cada um destes substratos é de 12, 26, 122, 55 e 39 células unitárias. Fonte: adaptada de CUI, B. et al. [29].

No crescimento de heteroestruturas epitaxiais com mesma estrutura cristalina, pode acontecer o acoplamento da interface com propriedades decorrentes de ordenamento de longo alcance, característico de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos, por exemplo. Uma ilustração é dada na figura 22. Neste seguimento, o acoplamento da interface com tais propriedades pode se propagar por todo o volume do material, dando origem então a uma nova forma de controlar as propriedades macroscópicas através do monitoramento da interface. Em materiais comuns e sem propriedades originadas por ordenamento de longo alcance, o acoplamento da interface com suas propriedades é limitado apenas a interface, sendo portanto menos interessante para o desenvolvimento de novos dispositivos [39].

Um exemplo característico de tal acoplamento está presente em interfaces de filmes finos de BiFeO<sub>3</sub> (BFO) com LSMO. Ambos materiais apresentam estrutura cristalina tipo perovskita. Entretanto, enquanto o LSMO possui um ordenamento ferromagnético, o BFO

apresenta antiferromagnetismo e ferroeletricidade. Neste caso, dependendo se temos um filme BFO/LSMO ou LSMO/STO, o acoplamento da interface com o ordenamento de longo de alcance de spins ou de carga contribui para que tais propriedades se propaguem por várias camadas do filme, podendo ser melhor adaptadas para uma finalidade ou outra a partir da interface[39].

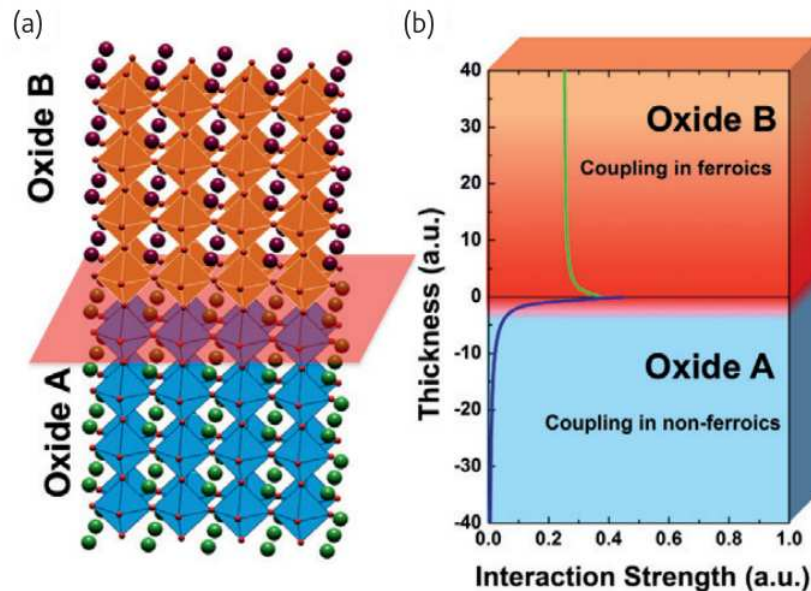


Figura 22 – Controle esquemático de propriedades do macroscópicas através do acoplamento da interface. Em a) ilustração da interface em uma heteroestrutura epitaxial de dois óxidos A e B com estrutura cristalina tipo perovskita e parâmetros de rede semelhantes. Em b) a força do acoplamento da interface com propriedades de longo alcance no óxido A e de curto alcance no óxido B. Fonte: extraída de YU, P. et al. [39].

Esta característica amplia de maneira considerável o leque de aplicações deste sistema, como o desenvolvimento de transistores de efeito campo ferroelétrico e na spintrônica, por exemplo. Portanto, pode-se perceber que as interfaces influenciam significativamente no controle das propriedades magnéticas, elétricas, supercondutores e/ou de transporte dos filmes finos [39].

Filmes finos epitaxiais de óxidos complexos são bastante estudados por apresentarem interfaces multifuncionais e propriedades emergentes. Estas propriedades são coletivas e emergem do acoplamento da estrutura cristalina com os graus de liberdade da estrutura eletrônica entre o filme/substrato. Além disto, óxidos complexos são materiais cujos orbitais d e f apresentam elétrons com forte correlação, o que contribui ainda mais para a origem de fenômenos coletivos. Nesta perspectiva, a combinação de interfaces multifuncionais e seus fenômenos emergentes tem resultado no desenvolvimento de novos fenômenos interfaciais em estruturas diferentes.

A tabela 1 apresenta alguns filmes finos a base de óxidos complexos, sua estrutura cristalina e algumas das propriedades interfaciais que estes possuem. Óxidos complexos como cupratos e manganitas são considerados sistemas modelo para o estudo de muitas propriedades emergentes e/ou fenômenos exóticos. Podemos observar que a maioria dos óxidos complexos apresentados no decorrer deste texto possuem uma estrutura cristalina tipo perovskita. Esta estrutura acomoda muito bem propriedades emergentes e fenômenos exóticos. Sendo assim, pode-se dizer que a estrutura cristalina é o ponto inicial na investigação da origem de qualquer um destes fenômenos, ainda que esta não seja a única razão para os mesmos acontecerem.

Tabela 1 – Alguns exemplos de interfaces de óxidos complexos, sua estrutura cristalina e os fenômenos interfaciais que apresentam. Fonte: adaptada de [39, 41].

<b>Material</b>	<b>Estrutura cristalina</b>	<b>Fenômenos interfaciais</b>
LAO/STO	perovskita	2DEG, formação de domínios magnéticos na interface entre materiais não magnéticos
LCMO/YBCO/LCMO	perovskita (LCMO)/ perovskita com lacunas de oxigênio (YBCO)	coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo
LSMO/STO	perovskita	magnetorresistência colossal, ferromagnetismo, camadas elétrica e magneticamente mortas
LSMO/BFO	perovskita	acoplamento magneto-elétrico e exchange-bias através da interface
CaMnO <sub>3</sub> e CaRuO <sub>3</sub> (CMO/CRO)	perovskita	ferromagnetismo na interface entre materiais antiferromagnéticos e paramagnéticos
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /(La,Sr) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (LCO/LSCO)	tetragonal (temperatura acima de 500 K)/ ortorrômbica (temperatura abaixo de 500 K)	supercondutividade na interface entre materiais isolante (LCO) e metálico por dopagem (LSCO)



## 2.5 Origem da camada magnética morta em interfaces de filmes finos de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$

As propriedades da forma massiva do LSMO já são bastante entendidas. De maneira geral, o  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  com  $0 < x < 1$  adota uma estrutura cristalina tipo perovskita. Como já sabemos, o Sr e La que coexistem neste óxido tem valências 2+ e 3+, respectivamente. Os membros finais deste óxido apresentam íons de Mn com valências de 4+ quando  $x = 1$  ( $\text{SrMnO}_3$  (SMO) puro) e 3+ quando  $x = 0$  ( $\text{LaMnO}_3$  (LMO) puro). Isto implica que a valência do Mn no LSMO é mista e depende, portanto, da quantidade de Sr inserida no LMO.

Naturalmente ambos SMO e LMO são isolantes antiferromagnéticos, como seria de se esperar para um óxido no qual o magnetismo é mediado por interação de supertroca através do oxigênio [35]. O LMO tem um ordenamento antiferromagnético tipo A e seus íons  $\text{Mn}^{3+}$  sofrem distorção Jahn-Teller. Entretanto, quando dopado com concentrações de Sr acima de  $x = 0,175$ , a distorção Jahn-Teller desaparece e o sistema torna-se ferromagnético através da interação de dupla troca entre íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . O LSMO tem temperatura de Curie ( $T_c$ ) em torno de 380 K e abaixo desta se torna metálico com alta polarização de spin [28, 35].

Apesar de alguns fenômenos emergentes terem sido apresentados no decorrer do texto, neste trabalho, estamos fortemente interessados em estudar a formação de camadas magnéticas mortas nas interfaces de filmes finos de LSMO/STO. A formação destas CMM é um problema em aberto que dificulta o desenvolvimento de novos dispositivos a base deste óxidos complexo. Este problema, apesar de largamente estudado, não possui uma solução que explique microscopicamente porque a superfície e interface de filmes de LSMO/STO apresentam esta perda de momento magnético [17, 29, 31].

Trabalhos anteriores sugerem que, além da deformação elástica na interface, outros mecanismos podem estar associados à formação das CMM. Um possível mecanismo que pode ser considerado para explicar este fenômeno é o acoplamento da deformação elástica da interface filme/substrato com efeitos de transferência de cargas no LSMO. Esta transferência de carga pode ter origem na descontinuidade polar do filme/substrato e/ou na valência mista que o Mn assume no LSMO. Em geral, é reportado a presença de Mn com valências 2+, 3+, 3,3+ e 4+ em filmes finos de LSMO, onde apenas o  $\text{Mn}^{3,3+}$  apresenta ordenamento ferromagnético,

enquanto todos os outros são antiferromagnéticos. Além disto, não devem ser descartados efeitos de reconstrução orbital nas interfaces do LSMO, que podem ser originados por vacâncias do oxigênio apical no decorrer da estrutura perovskita do LSMO [4, 18, 29, 31].

Ainda que diversas contribuições tenham sido apresentadas na comunidade científica para a solução deste problema, se faz necessário a elaboração de um modelo robusto que associe os mecanismos acima apresentados. Entretanto, a construção deste modelo não é algo trivial, devido a quantidade de mecanismos a serem considerados [42]. A figura 23 ilustra alguns dos muitos mecanismos físicos a serem considerados na concepção de um modelo que explique a origem de CMM em filmes finos de LSMO.

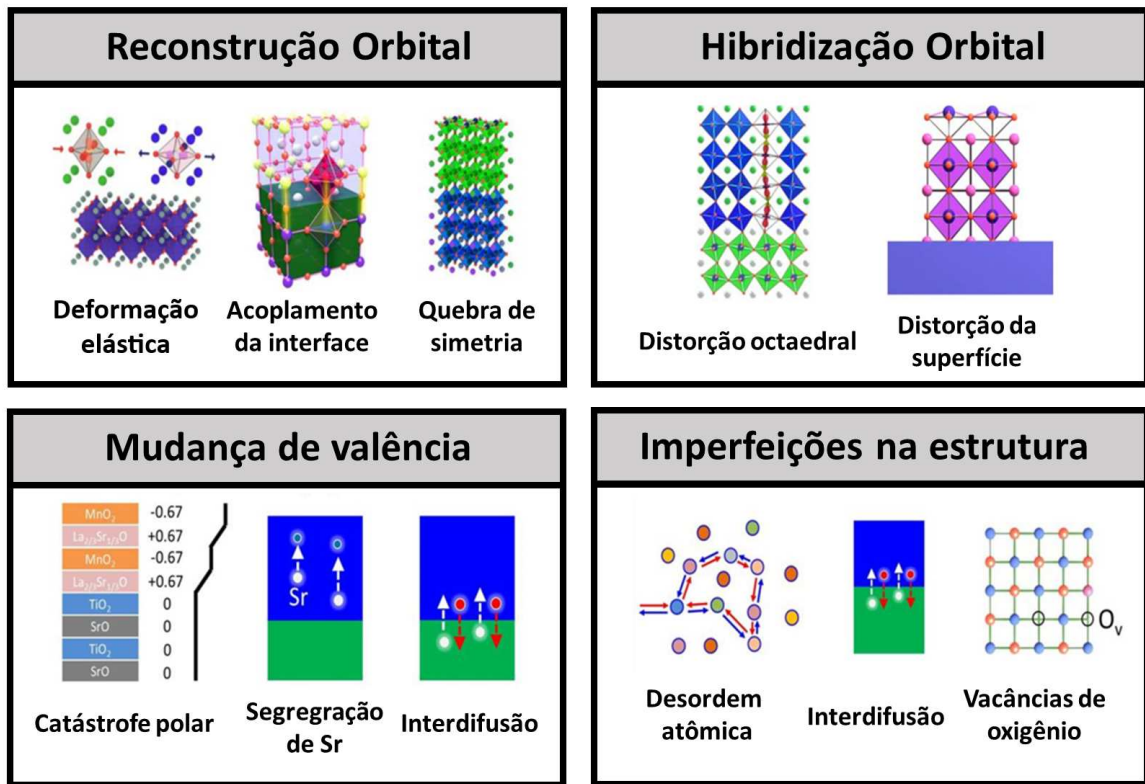


Figura 23 – Possíveis mecanismos envolvidos na origem de camadas magnéticas mortas em filmes finos de LSMO. Fonte: adaptada de [42].

---

## CAPÍTULO 3

---

# MATERIAIS E MÉTODOS

---

Este capítulo é dedicado a uma breve descrição da preparação dos filmes finos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) abordados neste trabalho e das técnicas experimentais empregadas na sua caracterização.

### 3.1 Crescimento das amostras

Foi crescido, via deposição por laser pulsado (PLD), um conjunto sistemático de filmes ultrafinos epitaxiais do óxido complexo LSMO em substratos monocristalinos de STO orientados na direção [001]. Na PLD, um laser pulsado incide sobre um alvo massivo do material a ser depositado, gerando uma pluma de plasma direcionada na direção de um substrato previamente aquecido. O substrato adsorve o material que compõe a pluma e o filme passa a ser formado. Mais detalhes acerca da PLD são apresentados no apêndice A. A preparação dos substratos e o crescimento dos filmes foi realizado, respectivamente, na estação de preparação de amostras e no equipamento de PLD da linha de luz PGM do antigo acelerador de elétrons, o UVX, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Esta etapa do trabalho foi realizada por pesquisadores e estudantes que integravam o grupo de Superfícies e Interfaces de Materiais Multifuncionais (SIMM) do LNLS em 2018.

Previamente, foi realizado um tratamento químico na superfície dos substratos para garantir uma terminação superficial em terraços de  $\text{TiO}_2$ . Este processo está associado à qualidade

do filme fino, pois permite formação de interfaces mais nítidas e superfícies mais suaves [3, 4]. Em seguida, procedeu-se com a deposição das amostras. De forma a depositar filmes com diferentes espessuras e para garantir as mesmas condições de crescimento para todas as amostras, apenas o número total de pulsos do laser foi alterado. Os filmes foram crescidos a partir de um alvo estequiométrico de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  e este alvo é comercial. Os parâmetros utilizados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes ultrafinos de LSMO.

<b>Parâmetros do laser</b>	
Especificação	Excimer Laser de KrF (248 nm)
<b>Parâmetros de crescimento</b>	
Número de pulsos	100, 200, 300, 500 e 700
Frequência do pulso	3 Hz
Energia	250 mJ
Fluência	1,19 J/cm <sup>2</sup>
Temperatura	780 ± 5 °C
Pressão de O <sub>2</sub>	1,5 · 10 <sup>-1</sup> mbar
Fluxo de O <sub>2</sub>	9,5 mL/min
<b>Parâmetros de tratamento térmico</b>	
Temperatura	600 ± 5 °C
Pressão de O <sub>2</sub>	10 <sup>2</sup> mbar
Fluxo de O <sub>2</sub>	9,5 mL/min
Duração	1 hora

## 3.2 Caracterização estrutural e de superfície

Nesta seção, descreveremos brevemente os experimentos realizados para caracterização estrutural e de superfície das amostras estudadas neste trabalho. É válido destacar que estes experimentos foram realizados por pesquisadores e estudantes que integravam o grupo de Superfícies e Interfaces de Materiais Multifuncionais (SIMM) do LNLS em 2018.

### 3.2.1 Difração de raios X

Os átomos estão distribuídos de maneira ordenada nos cristais e o comprimento de onda dos raios X tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento. Desta forma, o cristal se comporta como uma rede tridimensional que espalha os raios X em direções específicas. Analisando o padrão de difração de raios X é possível obter informações sobre a estrutura cristalina, como parâmetros de rede, geometria da célula unitária e identificação das fases que compõem o cristal.

Os filmes ultrafinos de LSMO foram caracterizados por difração de raios X de alta resolução (HR-XRD) para obter informações sobre a sua epitaxia e qualidade cristalina. O crescimento epitaxial do filme foi verificado por meio de uma varredura  $\phi$ -scan. Neste experimento, o detector foi mantido fixo na reflexão assimétrica (103) do LSMO/STO enquanto a amostra foi posicionada em um ângulo polar de  $18,4^\circ$  (o ângulo entre as direções [001] e [103] em uma célula cristalina cúbica) e rotacionada em torno do ângulo azimutal  $\phi$ . A deformação elástica no plano foi estudada através de um mapeamento do espaço recíproco em torno da reflexão (103) do LSMO/STO.

Por conta da grande coerência estrutural entre filmes ultrafinos e o substrato, a determinação do parâmetro de rede fora do plano,  $c$ , do LSMO utilizando a Lei de Bragg (teoria cinemática da difração) pode ser imprecisa [43]. Entretanto, na teoria dinâmica da difração é possível separar as contribuições do filme fino e substrato no padrão de difração. Portanto, para obter valor do parâmetro de rede fora do plano, realizou-se a simulação dos padrões de difração obtidos utilizando a teoria dinâmica da difração [43, 44]. As medidas de HR-XRD foram realizadas na linha de luz XPD do LNLS em um tempo de feixe em 2018 utilizando um feixe de raios X com energia de 8 KeV e largura horizontal de 1,2 milímetros na geometria Bragg-Brentano.

### 3.2.2 Refletividade de raios X

A técnica de refletividade de raios X (XRR) consiste em um experimento onde um feixe de raios X incide sobre um determinado cristal em ângulos baixos ( $0-5^\circ$ ) e o ângulo de espalhamento está sempre em condição especular. Em filmes finos, o feixe de raios X é refletido nas interfaces e, por meio de interferência construtiva e destrutiva, um padrão oscilatório é

observado. A simulação da refletividade de estruturas modelo pode ser calculada e comparada às observadas por XRR, permitindo que informações como espessura, interdifusão, rugosidade e densidade sejam obtidas [44, 45]. A fim de verificar a uniformidade e rugosidade da superfície, medidas de XRR foram realizadas na linha de luz XPD do LNLS em um tempo de feixe em 2018 utilizando um feixe de raios X com energia de 8 KeV e largura horizontal de 1,2 milímetros.

### 3.2.3 Microscopia de força atômica

Na microscopia de força atômica (AFM), uma sonda varre a superfície da amostra permitindo obter imagens da morfologia das amostras com resolução nanométrica. Mais detalhes sobre AFM são dados no apêndice B. Foi realizado via AFM a caracterização da superfície dos substratos de STO, a fim de verificar a formação de uma terminação superficial em terraços de  $\text{TiO}_2$ , e dos filmes finos de LSMO depositados sobre eles, para avaliar a qualidade da deposição e o perfil de rugosidade. As micrografias de AFM foram adquiridas no equipamento Nanosurf FlexAFM disponível na linha de luz PGM através do modo de contato intermitente.

## 3.3 Caracterização eletrônica

Devido ao foco principal deste trabalho, nesta seção revisaremos em mais detalhes as técnicas de caracterização eletrônica utilizadas. Todos os experimentos descritos a seguir foram realizados por pesquisadores e estudantes que integravam o grupo de Superfícies e Interfaces de Materiais Multifuncionais (SIMM) do LNLS em um tempo de feixe em 2018 na linha de luz PGM.

### 3.3.1 Espectroscopia de absorção de raios X

Um experimento de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) consiste em medir a intensidade de fótons absorvidos por um material em função da energia do feixe incidente. As chamadas bordas de absorção correspondem a faixas de energia onde o feixe incidente entra em ressonância com transições eletrônicas características de um elemento químico. Analisando o espectro em torno destas bordas, é possível sondar os estados desocupados e adquirir informações sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da matéria.

XAS é uma técnica bem estabelecida e é ferramenta essencial na investigação da física de óxidos de metais de transição. Por exemplo, tem sido utilizada na determinação da valência e propriedades magnéticas de metais de transição. Mais recentemente, com o desenvolvimento das técnicas de difração, vem sendo aplicada para determinar parâmetros de desdobramento de campo cristalino, sondar os momentos orbital e de spin dos átomos e o ordenamento magnético tanto de materiais em forma massiva quanto em filmes finos com interfaces atômicas bem definidas [46, 47].

Para observar mudanças na estrutura eletrônica do manganês (Mn) associadas à redução sistemática da espessura do LSMO, foram realizados experimentos de XAS nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn e na borda K do Oxigênio (O) utilizando o modo de detecção por rendimento total de elétrons (TEY). Os experimentos foram realizados na linha de luz PGM do LNLS.

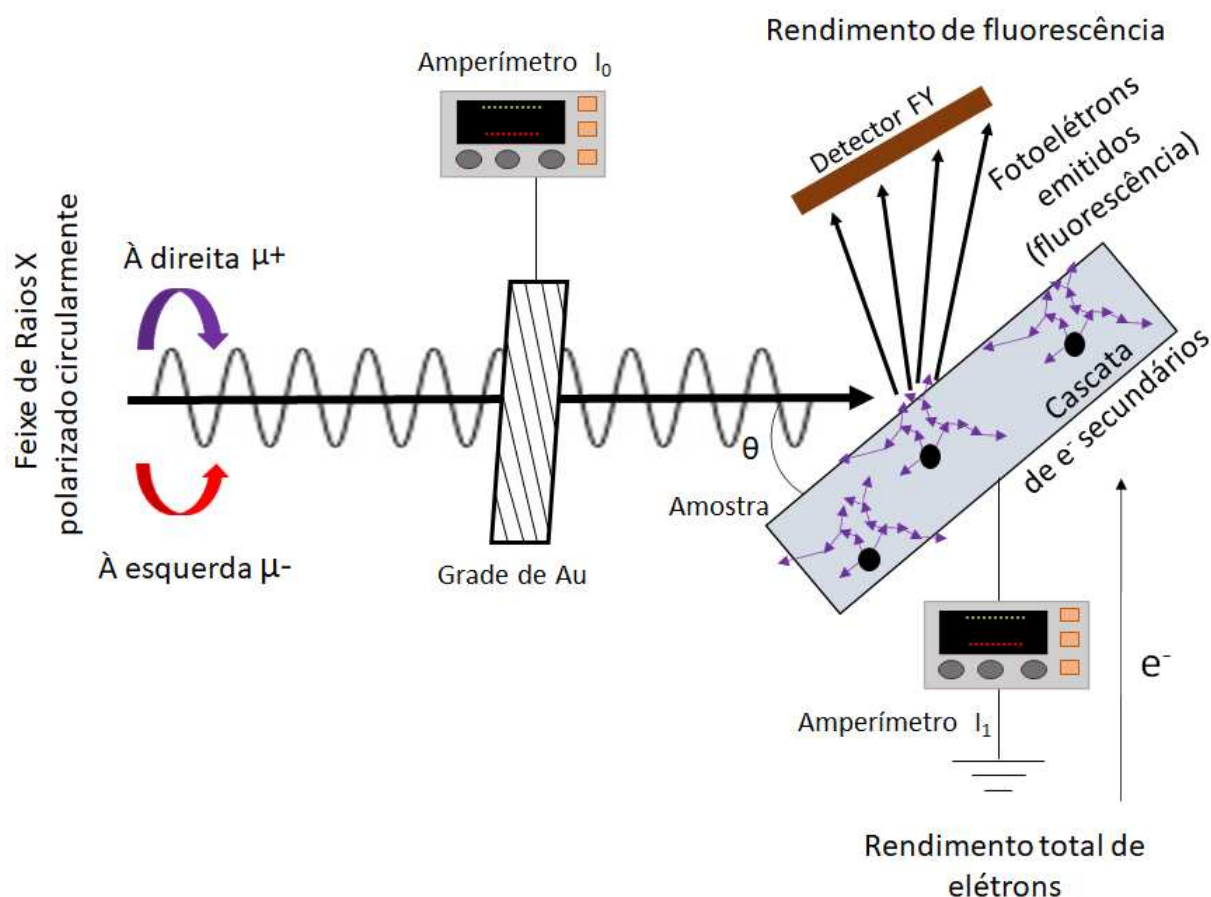


Figura 24 – Instrumentação de um experimento de XAS utilizando fótons de raios X incidentes polarizados à direita e à esquerda e dos modos de detecção por rendimento de fluorescência e por rendimento total de elétrons. Fonte: própria.

Durante o processo de absorção fotoelétrica, um elétron transita para um nível deso-

cupado e deixa um buraco no nível de caroço. Um dos mecanismos de decaimento, quando um elétron de nível mais alto preenche o buraco, envolve a emissão de um elétron Auger para conservar energia. Estes elétrons acabam se espalhando em elétrons do material, produzindo uma avalanche de elétrons secundários, e alguns deles conseguem escapar da superfície do material. O TEY consiste em aterrar eletricamente a amostra e medir a corrente elétrica em função da energia do feixe incidente, como ilustrado na figura 24. Esta medida é proporcional ao coeficiente de absorção do material e bastante sensível a superfície.

Entretanto, efeitos de saturação podem resultar em um sinal que não é proporcional ao coeficiente de absorção do material conforme a energia dos fótons de raios X incidentes é variada no decorrer do experimento. Em particular, a intensidade da borda  $L_3$  pode ser saturada ou reduzida em relação à intensidade da borda  $L_2$  em espectros XAS nas bordas  $L_{2,3}$  de metais de transição [48]. Os efeitos de saturação surgem quando o comprimento de atenuação dos raios X na amostra é maior ou comparável à profundidade de escape dos elétrons, o que está relacionado com a diferença na quantidade de fótons nas camadas mais profundas da amostra em relação a quantidade que chega na superfície. Além disto, estes efeitos dependem do material sob estudo. Por exemplo, é observado grandes efeitos de saturação para metais como Fe, Co e Ni enquanto que para Mn é observado um pequeno efeito. Portanto, para realizar uma análise quantitativa confiável, os efeitos de saturação no sinal do TEY devem ser investigados e corrigidos [48, 49]. Uma descrição quantitativa de XAS e da correção empregada para a remoção dos efeitos de saturação é apresentada no apêndice C.

Os espectros de XAS nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn foram realizados utilizando polarização circular e com quiralidades opostas, que denominaremos circular à direita e à esquerda. O espectro de XAS isotrópico é definido pela média dos espectros obtidos com feixes polarizados circularmente à direita e à esquerda e representa a medida mais pura de absorção. Este fato é devido ao XAS isotrópico anular qualquer efeito anisotrópico na absorção. Para prosseguir com uma análise sistemática dos espectros de absorção, foi realizado um tratamento prévio nos espectros de XAS isotrópico obtidos, no qual foi subtraído um background constante na pré-borda e realizada a normalização dos espectros pelo máximo da borda  $L_3$  do XAS isotrópico. Antes de qualquer subtração de background constante e normalização nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn, foi realizada a correção dos efeitos de saturação nos espectros de XAS para todas as amostras, como



descrito no apêndice C. A figura 25 ilustra um espectro de XAS isotrópico e também espectros obtidos com polarização circular de quiralidades opostas após a realização dos procedimentos apresentados acima.

Os espectros obtidos na borda K do O também passaram por um tratamento prévio semelhante aos espectros para as bordas  $L_{2,3}$  do Mn. Nesta perspectiva, foi subtraído um background constante na pré-borda e realizado uma normalização de todos os espectros pelo último pico do espectro. Os espectros de XAS na borda K do O foram adquiridos apenas para uma caracterização qualitativa, portanto, não foi realizada a correção de possíveis efeitos de saturação neste caso.

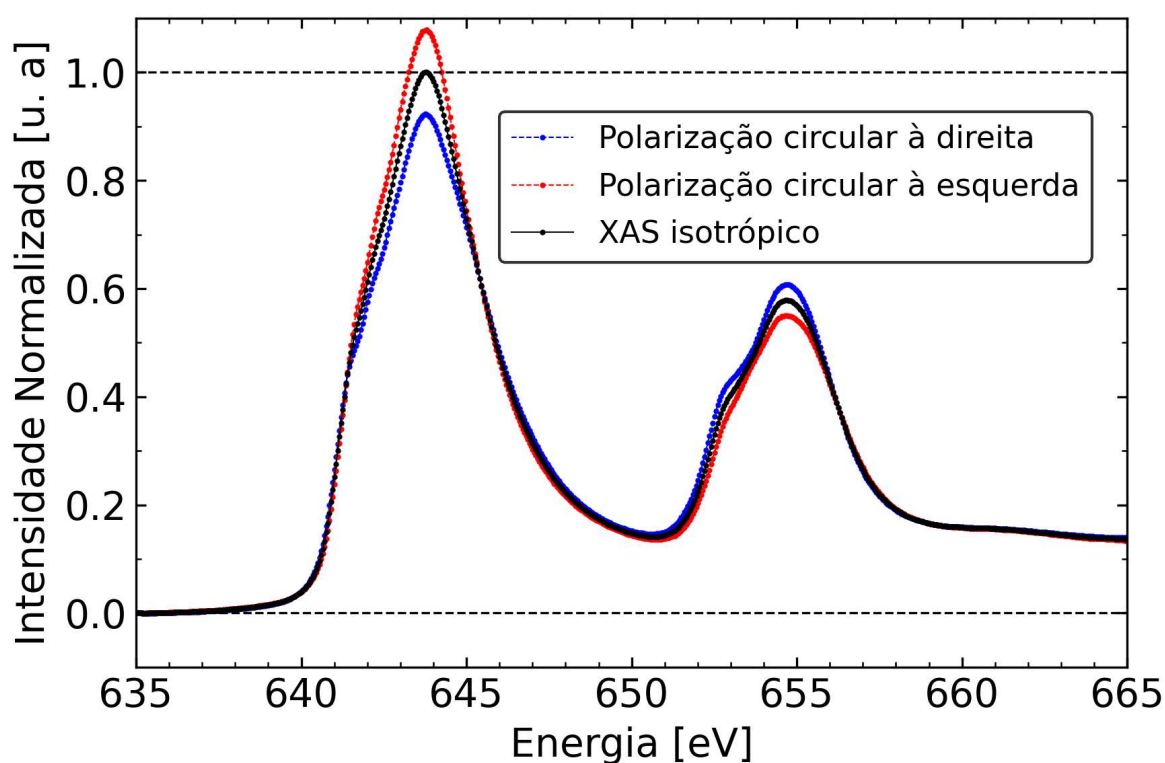


Figura 25 – Normalização e background adotado no tratamento prévio dos dados de XAS nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn. Fonte: própria.

### 3.3.1.1 Estimativa da valência do Mn

A quantidade  $x$  de Sr inserida no  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  está relacionada a este óxido complexo exibir magnetismo ou não. Ambos os compostos precursores,  $\text{SrMnO}_3$  (SMO) e  $\text{LaMnO}_3$  (LMO), são antiferromagnéticos por interações de supertroca. Entretanto, o  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  apresenta um comportamento ferromagnético para valores de  $x$  entre 0,1 e 0,5. Neste intervalo, o Mn apresenta

uma valência média mista que está associada a mistura de Mn 4+ do SMO e de Mn 3+ do LMO. Além disso, vacâncias de oxigênio podem dar origem a Mn com estados de oxidação 2+ neste óxido [4, 50, 51, 52].

Neste trabalho estamos utilizando o valor nominal de  $x = 0,33$ . Para este valor, o Mn apresenta uma valência mista média de 3,3+, tornando o LSMO ferromagnético através de interações de dupla troca. Portanto, conhecendo a valência do Mn é possível inferir se o LSMO é ferromagnético ou não. Por outro lado, alterações em torno do valor de valência mista média podem ser úteis à compreensão da formação de camadas magnéticas mortas, visto que o Mn se torna mais (menos) magnético conforme a sua valência aumenta (diminui) [4, 50, 51, 52].

Um outro ponto importante que está associado à valência do Mn é a qualidade do filme. Qualquer alteração no ambiente químico, isto é, mudança no comprimento das ligações do octaedro de oxigênio, vacâncias de oxigênio, oxidação da superfície, entre outros, podem dar origem a efeitos de reconstrução orbital e/ou transferência de carga no entorno das interfaces que possuam Mn com diferentes valências.

Para estimar a valência mista do Mn nos filmes ultrafinos estudados nesse trabalho e melhor entender como a valência do Mn evolui com a redução da espessura do LSMO, foi aplicado um modelo de combinação linear de espectros de referências para ajustar os espectros XAS nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn.

O modelo é definido da seguinte maneira [4, 53]:

$$I = \sum_{i=1}^{\text{referências}} a_i r_i (E - E_0) + \text{Background}(E), \quad (3.1)$$

onde  $I$  é a intensidade do espectro XAS gerado pela combinação linear,  $r_i$  representa o  $i$ -ésimo espectro de referência,  $a_i$  representa a contribuição de cada espectro de referência para formar um espectro que melhor reproduza o experimental e um offset de energia  $E_0$ , incluído para casos onde seja necessário realizar calibrações de energia.

O background é composto de uma correção linear, para remover pequenas diferenças originadas por possíveis efeitos de carregamento entre as bordas de energia dos espectros de referência. Um termo que representa a função degrau para o contínuo, característica de espectros XAS na borda L, ilustrada na figura 26, também faz parte deste background.

Matematicamente, o background é definido como:

$$\text{Background}(E) = c_0 E + H_0 \left( 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{1}{1 + e\left(\frac{E-E_{L_3}}{d}\right)} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{1}{1 + e\left(\frac{E-E_{L_2}}{d}\right)} \right) \right), \quad (3.2)$$

onde  $H_0$  representa a altura dos degraus,  $d$  é um valor utilizado para o arredondamento dos degraus e  $E_{L_2}$  e  $E_{L_3}$  corresponde à posição das bordas  $L_2$  e  $L_3$  determinados pelo máximo da primeira derivada dos espectros XAS.

Um banco de dados contendo espectros de referência pode ser desenvolvido utilizando espectros publicados na literatura ou adquiridos durante o experimento. Os parâmetros que serão extraídos pelo ajuste utilizando o modelo de combinação linear de referências serão os pesos  $a_i$  de cada uma das referências que constituem o banco de dados e as constantes  $c_0$  e  $H_0$ , sendo possível, ao final, estimar a valência média do Mn para cada filme ultrafino de LSMO.

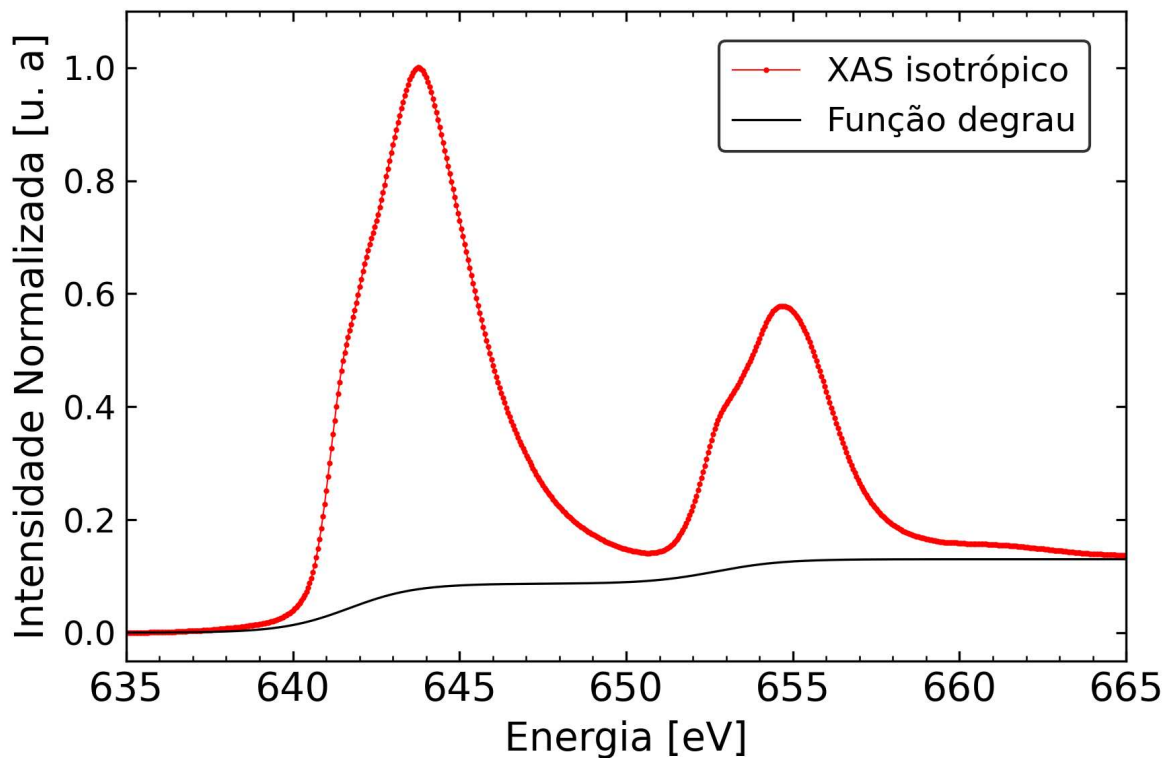


Figura 26 – Ilustração da função degrau utilizada para correção do background de espectros XAS na borda L. É possível perceber um degrau na borda  $L_3$  e outro degrau na borda  $L_2$ . Fonte: própria.

Foram selecionadas algumas referências considerando os requisitos de que o Mn possua uma simetria octaédrica e valências semelhantes às que pode apresentar no LSMO. Neste sentido, o banco de referências utilizadas neste trabalho é composto por um espectro de MnO (ref A), no

qual o Mn possui valência 2+, por espectros  $\text{LaMnO}_3$  (ref B) e  $\text{SrMnO}_3$  (ref C), os compostos precursores do LSMO onde o Mn apresenta valências de 3+ e 4+, respectivamente, e um espectro de LSMO estequiométrico, ou seja, Mn com valência 3,3+ (ref D). As referências foram extraídas da literatura [4, 54, 55]. Os espectros das referências utilizadas estão apresentados na figura 27.

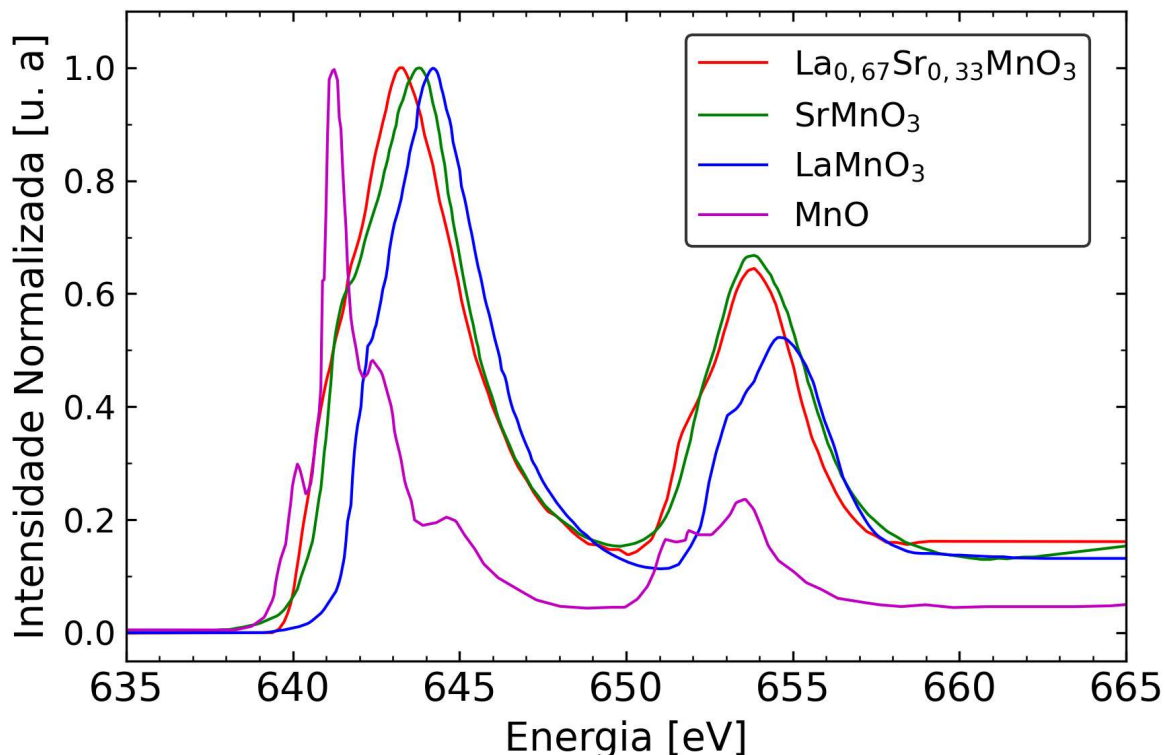


Figura 27 – Espectros de referência utilizados no ajuste para determinação da valência do Mn. Fonte: adaptado de TRAPPEN, R. B., GILBERT, B. et al. e YI, D. et al. [4, 54, 55].

### 3.3.1.2 Modelando a valência média detectada pelo XAS em função da profundidade do filme

Com a finalidade de melhor ajustar o perfil de valência média em função da espessura, como descrito anteriormente na subseção 3.3.1.1, foi realizada uma análise a fim de obter como a valência média se altera com a profundidade da amostra.

Para isto, inicialmente considerou-se um modelo no qual o filme ultrafino de LSMO é composto por um conjunto de camadas de  $\text{MnO}_2$  localizadas a uma distância  $t_i$  da superfície do filme. Uma ilustração deste modelo é apresentada na figura 28. Em seguida, a valência média,  $V_m$ , foi definida como uma combinação linear da valência média na superfície do LSMO ( $i = 1$ )

e da valência média do volume (*bulk*) de LSMO ( $i > 1$ ). Além disto, levou-se em consideração o fato de que a quantidade de fótons de raios X que chegam nas camadas mais profundas do LSMO é menor que na superfície. Isto acontece devido à atenuação dos raios X na amostra, que possui um comportamento exponencial.

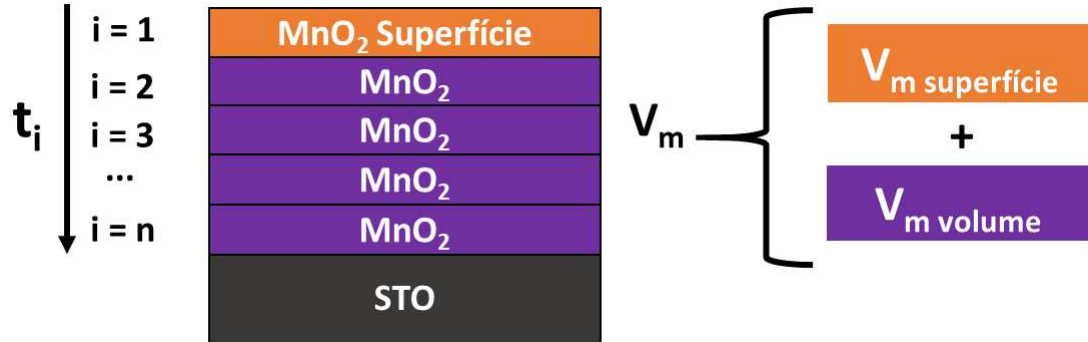


Figura 28 – Esquematização de um filme ultrafino de LSMO composto por camadas de  $\text{MnO}_2$  distantes  $t_i$  da superfície. A valência média na superfície e volume do LSMO podem ser determinadas ajustando  $V_s$  e  $V_b$ . Fonte: própria.

Desta forma, podemos ajustar a valência média na superfície do filme,  $V_s$ , e a valência média no volume do filme,  $V_b$ , utilizando a seguinte equação:

$$V_m = \frac{V_s \cdot \exp(-t_1/\delta) + \sum_{i=2}^n V_b \cdot \exp(-t_i/\delta)}{\sum_{i=1}^n \exp(-t_i/\delta)}, \quad (3.3)$$

onde  $t_i$  representa a  $i$ -ésima camada distante da superfície a amostra,  $V_s$  e  $V_b$  são, respectivamente, a valência média na superfície e a valência média no volume do filme,  $\delta$  é o comprimento de atenuação dos raios X na amostra e o somatório no denominador descreve o número total de fótons que chega na amostra, utilizado para normalizar a equação.

Para estimar a valência média na interface do filme/substrato (quando  $i = n$ ), o termo  $V_i$  foi adicionado à equação 3.3. Isto foi realizado para entender se a interface desempenha alguma contribuição na valência média da amostra e, por conseguinte, na formação de camadas magnéticas mortas. Um esquema da configuração deste outro modelo é apresentado na figura 29.

Portanto, a valência média agora pode ser ajustada em função da profundidade do filme através da seguinte equação:

$$V_m = \frac{V_s \cdot \exp(-t_1/\delta) + \sum_{i=2}^{(n-1)} V_b \cdot \exp(-t_i/\delta) + V_i \cdot \exp(-t_n/\delta)}{\sum_{i=1}^n \exp(-t_i/\delta)}, \quad (3.4)$$

onde  $t_i$  representa a  $i$ -ésima camada distante da superfície a amostra,  $V_s$ ,  $V_b$  e  $V_i$  são, respectivamente, a valência média na superfície do LSMO, a valência média no volume do LSMO e a

valência média na interface com o substrato,  $\delta$  é o comprimento de atenuação dos raios X na amostra e o somatório no denominador descreve o número total de fótons que chega na amostra, utilizado para normalizar a equação.

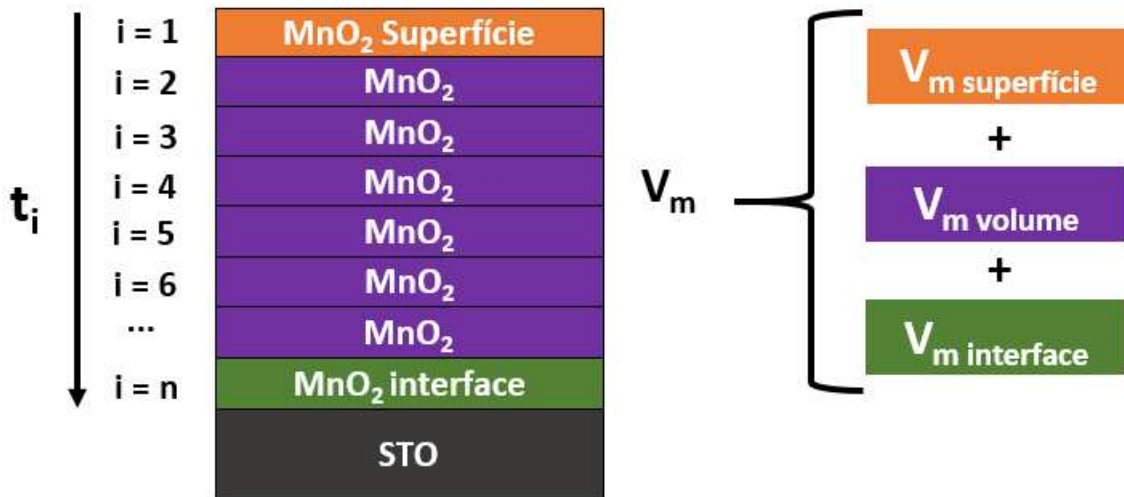


Figura 29 – Esquemática de um filme ultrafino composto por camadas de  $\text{MnO}_2$  distantes  $t_i$  da superfície. A valência média na superfície, no volume do filme e na interface podem ser determinadas ajustando  $V_s$ ,  $V_b$  e  $V_i$ . Fonte: própria.

### 3.3.2 Dicroísmo linear de raios X

Variações na estrutura cristalina e consequentemente na estrutura eletrônica dos materiais fazem com que a absorção de raios X seja diferente dependendo da orientação entre o campo elétrico do feixe de raios X incidente e os eixos cristalinos da amostra. Este fenômeno de absorção variável em função da polarização da luz incidente é denominado dicroísmo linear [56].

A técnica de dicroísmo linear de raios X (XLD) mede a diferença entre espectros de absorção adquiridos com raios X incidentes polarizados paralelamente e perpendicularmente em relação a um determinado eixo cristalino da amostra. Como toda técnica de absorção de raios X sonda estados desocupados e sabendo que os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  são anisotrópicos, a diferença entre espectros de absorção permite identificar assimetrias na densidade eletrônica do material e obter informações sobre a ocupação preferencial dos orbitais desocupados acima do nível de Fermi.

Experimentos de XLD foram realizados nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn na linha de luz PGM do LNLS a fim de observar como a presença da deformação elástica, as terminações atômicas

e efeitos de superfície contribuem para a ocupação dos orbitais  $e_g$  ( $3z^2$  e  $x^2 - y^2$ ) em filmes ultrafinos de LSMO.

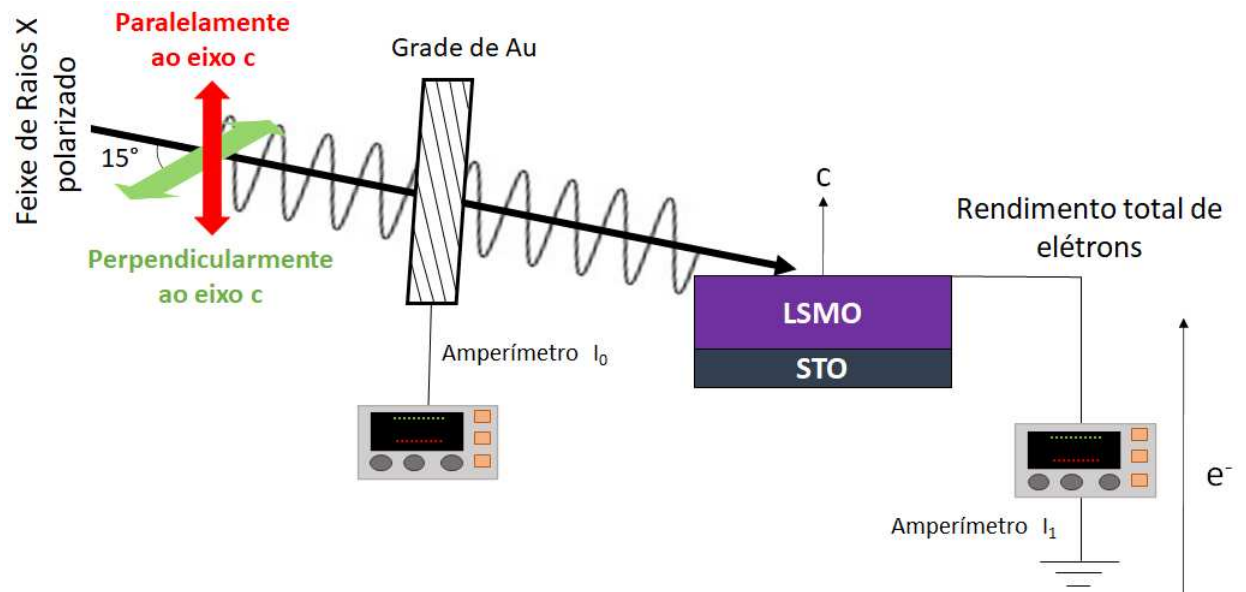


Figura 30 – Ilustração da instrumentação utilizada na realização do experimentos de XLD deste trabalho. Fonte: própria.

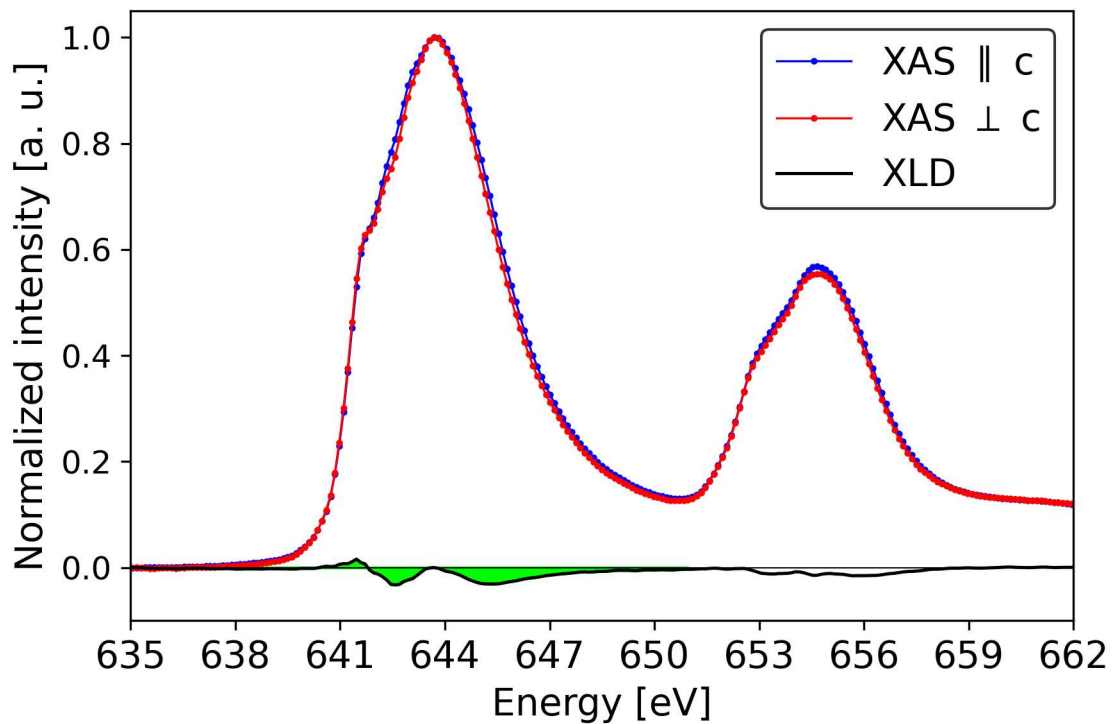


Figura 31 – Espectros XAS obtidos com polarização linear após a correção de background e normalização realizada para a obtenção do espectro de XLD nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn. A região entre 638-651 eV (ilustrada em verde) foi integrada para obter o valor de dicroísmo de cada amostra. Fonte: própria.

Neste experimento, o XLD foi definido em relação ao eixo  $c$  dos filmes finos de LSMO e a detecção foi realizada pelo modo de rendimento total de elétrons (TEY). Uma ilustração da configuração do experimento está apresentada acima na figura 30.

Antes de calcular a diferença entre os espectros de XAS obtidos com polarização linear, foi realizada a correção para os efeitos de saturação nestes espectros, como descrito no apêndice C. A normalização dos espectros foi feita dividindo os espectros por um fator tal que a pré-borda e a pós-borda tenham intensidades idênticas para as duas polarizações. Depois disso, a pré-borda foi definida como zero e o pico na borda  $L_3$  foi definido como um [18]. O valor do dicroísmo linear de cada amostra foi estimado realizando a integração da área abaixo da borda  $L_3$  do espectro de XLD. Uma ilustração dos espectros normalizados e da região onde foi calculado o dicroísmo é apresentada na figura 31.



### 3.3.2.1 Relação entre dicroísmo e espessura do LSMO

Para obter a relação entre o dicroísmo e a espessura do LSMO utilizou-se um modelo de camadas para ajustar o sinal do XLD em função da espessura. Este modelo considera o filme ultrafino de LSMO como um conjunto de camadas de MnO<sub>2</sub> localizadas a uma distância  $t_i$  da superfície do filme [18], semelhante ao utilizado na subseção 3.3.1.2 e agora ilustrado à esquerda na figura 32.

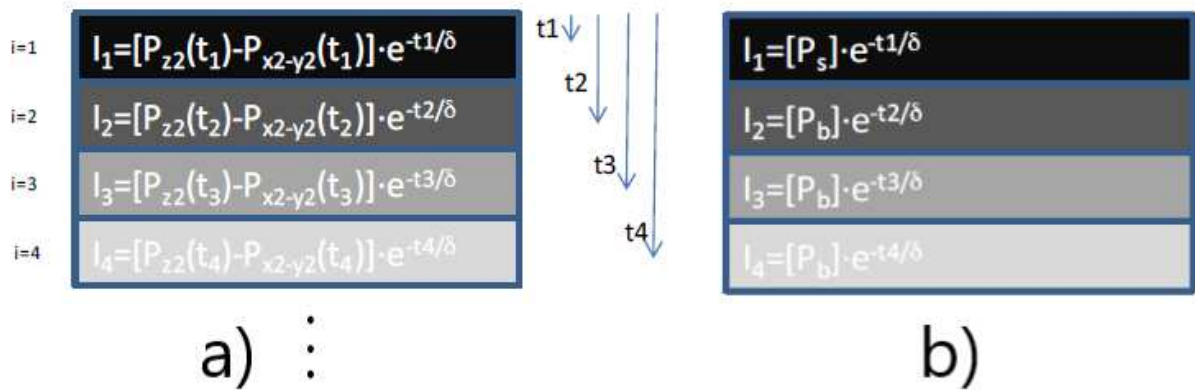


Figura 32 – Diagramas ilustrativos do a) modelo de camadas de MnO<sub>2</sub> utilizado para obter a relação da intensidade do XLD com a espessura dos filmes ultrafinos de LSMO e b) do modelo de camadas assumindo a mesma probabilidade de ocupação para bulk em todo o filme. Fonte: extraído de PESQUERA, D. et al. [18].

Inicialmente o XLD de cada camada é definido em termos da diferença entre a intensidade absorvida pelos orbitais  $d_{z^2}$  (com maior densidade eletrônica ao longo do eixo  $c$ ) do filme e da intensidade absorvida pelos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  (com maior densidade eletrônica ao longo do plano  $ab$  do filme). Esta diferença de intensidades determina a diferença de probabilidade de ocupação dos orbitais  $e_g$  para uma determinada camada do LSMO, conforme a equação abaixo:

$$XLD_i = P_{z^2}(t_i) - P_{x^2-y^2}(t_i), \quad (3.5)$$

onde  $P_{z^2}$  representa a probabilidade de ocupação de um orbital fora do plano e  $P_{x^2-y^2}$  representa a probabilidade de ocupação de orbital no plano do filme para uma camada localizada a uma distância  $t_i$  da superfície.

Como já falado anteriormente, a atenuação dos raios X na amostra é caracterizada por um comportamento exponencial. Neste sentido, mais fótons de raios X atingem a superfície da amostra que as camadas mais profundas da mesma. Portanto, antes de determinar o peso da contribuição de cada camada de  $MnO_2$  para o sinal medido de XLD, é necessário realizar a seguinte correção:

$$I_i = [P_{z^2}(t_i) - P_{x^2-y^2}(t_i)] \cdot \exp(-t_i/\delta), \quad (3.6)$$

onde  $I_i$  é a contribuição para o XLD total ( $I$ ) decorrente de uma camada distante  $t_i$  da superfície e  $\delta$  é comprimento de atenuação dos fótons de raios X, que apresenta valores em torno de 4 a 10 nm na faixa dos raios X moles [18].

Desta forma, a intensidade do XLD (medida experimentalmente) pode ser estimada como a soma da contribuição individual de cada camada da amostra:

$$I = \sum_{i=1}^n [P_{z^2}(t_i) - P_{x^2-y^2}(t_i)] \cdot \exp(-t_i/\delta), \quad (3.7)$$

onde  $n$  representa o número total de camadas no filme.

Além disto, o sinal dicróico deve ser normalizado pelo número total de fótons de raios X que foram absorvidos em cada camada da amostra, que é dado pela condição  $[P_{z^2}(t_i) + P_{x^2-y^2}(t_i)] = 1$ , tal que:

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n [P_{z^2}(t_i) - P_{x^2-y^2}(t_i)] \cdot \exp(-t_i/\delta)}{\sum_{i=1}^n \exp(-t_i/\delta)}. \quad (3.8)$$

Podemos fazer uma aproximação na qual as camadas mais internas do LSMO possuem o mesmo XLD. Portanto, consideraremos apenas duas ocupações orbitais, uma para a camada superficial do LSMO (quando  $i = 1$ ) e outra para o restante das camadas (quando  $i > 1$ ), como apresentado à direita na figura 32. Desta forma, a equação 3.8 pode ser rerepresentada da seguinte forma:

$$I_{normalizada} = \frac{P_s \cdot \exp(-t_1/\delta) + \sum_{i=2}^n (P_b \cdot \exp(-t_i/\delta))}{\sum_{i=1}^n \exp(-t_i/\delta)}, \quad (3.9)$$

para

$$P_s = [P_{z^2}(t_1) - P_{x^2-y^2}(t_1)] \quad (3.10)$$

e

$$P_b = [P_{z^2}(t_i) - P_{x^2-y^2}(t_i)], \quad i > 1. \quad (3.11)$$

Após estas considerações, o sinal do XLD dado pela equação 3.9 pode ser calculado ou ajustado por meio dos parâmetros  $P_s$ ,  $P_b$  e  $\delta$ .

## 3.4 Caracterização magnética

### 3.4.1 Dicroísmo circular magnético de raios X

Sabe-se que a luz polarizada tem momento angular e que a probabilidade de um fóton excitar um elétron na banda de spin majoritários é diferente na banda de spin minoritários. Suponhamos que a luz polarizada circularmente à direita só excite elétrons com spin para cima (*up*) e que a luz polarizada circularmente à esquerda só excite elétrons com spin para baixo (*down*). Além disso, as regras de seleção devem ser obedecidas, de forma que um elétron com spin para cima vai continuar com spin para cima e um elétron com spin para baixo vai continuar com spin para baixo após a excitação.

Se o material sob estudo não é magnético, então a probabilidade de um elétron com spin para cima ocupar um estado desocupado acima do nível de Fermi é a mesma de um elétron com spin para baixo. No entanto, se o material é magnético, a banda de spins majoritários apresenta um deslocamento em relação a banda de spins minoritários, resultando em probabilidades de ocupação diferentes e conseqüentemente uma diferença de spin característica que dá origem ao magnetismo. A técnica de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) mede a diferença en-

tre espectros de absorção adquiridos com raios X incidentes polarizados circularmente à esquerda e à direita na presença de um campo magnético externo aplicado na direção de propagação dos raios X. Portanto, através de XMCD é possível sondar as propriedades magnéticas atômicas da matéria. A figura 33 ilustra os princípios do XMCD.

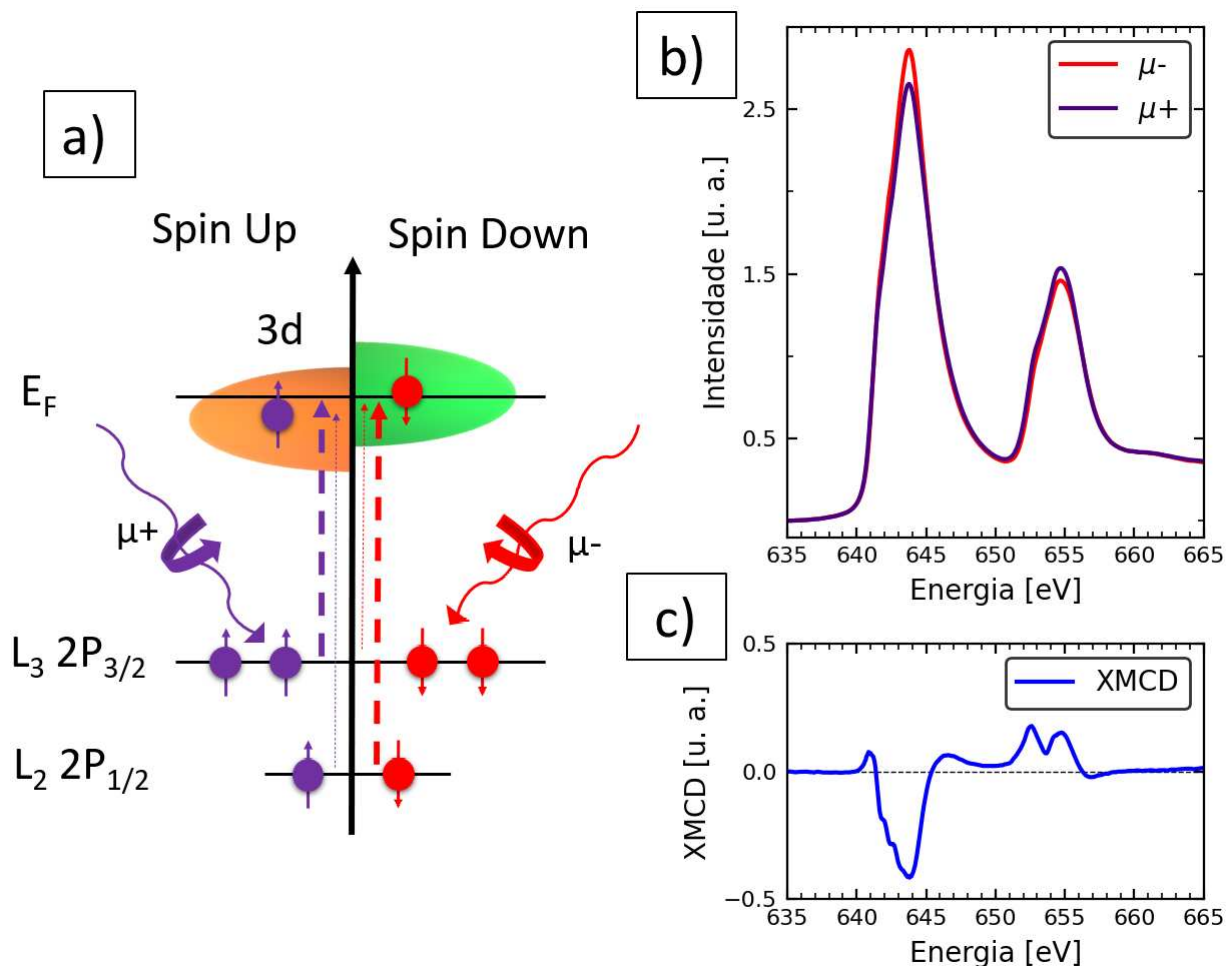


Figura 33 – Em a) diagrama dos estados eletrônicos relacionados à medidas de dicroísmo circular magnético de raios X nas bordas  $L_{2,3}$  de metais de transição, em b) exemplo de espectros de absorção de raios X obtidos com quiralidades opostas e em c) o espectro de dicroísmo circular magnético de raios X. Fonte: própria.

O XMCD difere de técnicas de caracterização magnética tradicionais, como o magnetômetro de amostra vibrante e o magnetômetro a efeito Kerr magneto-óptico, por acoplar uma sonda magnética com todas as vantagens de técnica de absorção de raios X (XAS). Neste sentido, através do XMCD é possível obter a informação magnética específica do elemento sob ressonância, associado à seletividade atômica e de simetria de estados eletrônicos, à informação local e à sensibilidade de subcamadas da técnica de XAS. Além disto, as regra de soma permi-

tem correlacionar os sinais integrados do dicroísmo com a medida direta e independente dos momentos magnéticos atômicos orbital e de spin [57, 58]. As regras de soma são discutidas em mais detalhes no apêndice D.

Um grande número de pesquisadores costuma aplicar regras de soma em espectros XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  (que correspondem a transições eletrônicas  $2p \rightarrow 3d$ ) de metais de transição e outros sistemas metálicos para obter informação sobre como o momento magnético atômico orbital e de spin contribuem para o momento magnético total por átomo [58, 57]. Estudos apontam que para os metais de transição Fe, Co e Ni existe um desvio de  $\approx 10\%$  no valor esperado destas quantidades, enquanto para o Mn este desvio é da ordem de  $\approx 30\%$  [59].

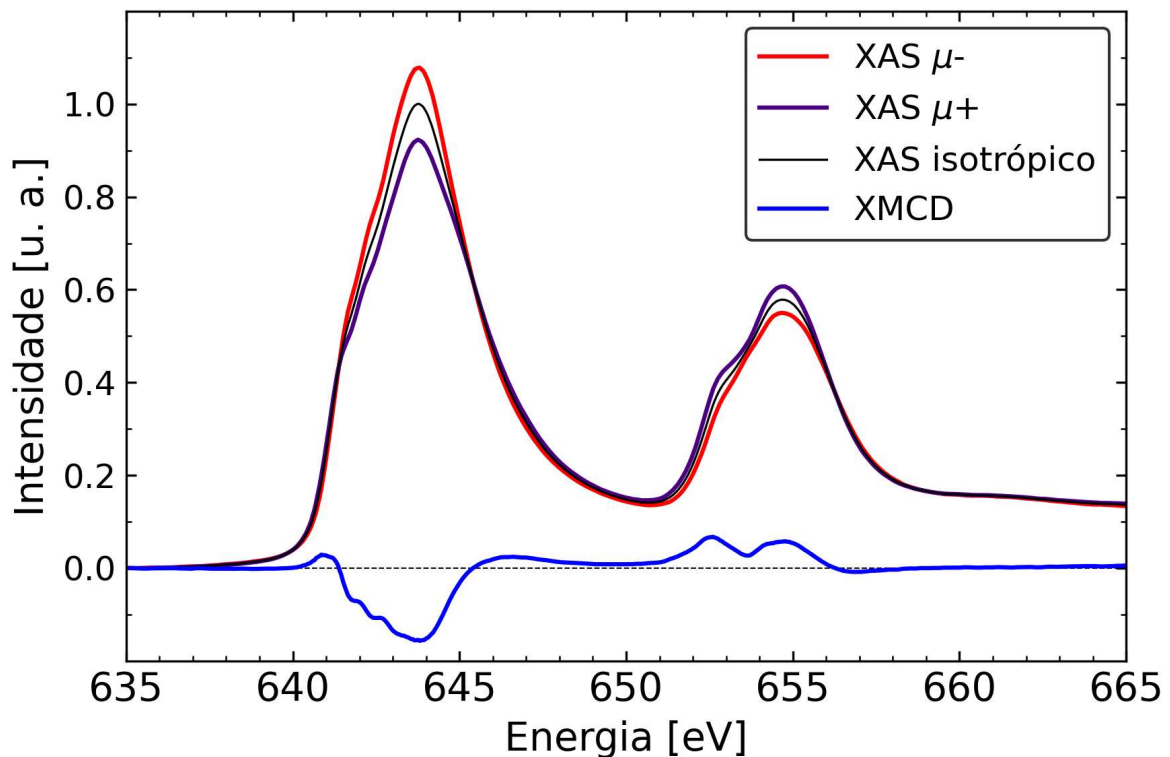


Figura 34 – Ilustração de espectros XAS após a correção de background e normalização realizados para a obtenção do espectro de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn. Fonte: própria.

Este alto valor de desvio para Mn acontece devido à forte interação de Coulomb entre os elétrons  $2p$  e  $3d$ , o que mistura as regiões das bordas  $L_2$  e  $L_3$  entre si, tornando, portanto, difícil definir com precisão onde se iniciam e terminam estas regiões em espectros de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn. Por esta razão, a aplicação das regras em espectros de XMCD na borda do Mn não é muito confiável [48, 58, 59]. Entretanto, mesmo sem aplicar regra de soma para quantificar

momento orbital e de spin, o espectro de XMCD normalizado já permite uma caracterização qualitativa bastante confiável. Isto decorre do fato da amplitude do XMCD ser diretamente proporcional à magnetização da amostra.

A fim de avaliar como o momento magnético atômico do Mn muda em função da espessura dos filmes finos de LSMO, foram realizadas medidas de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn na linha de luz PGM do LNLS. Antes de calcular a diferença entre os espectros de XAS obtidos com polarização circular, foi subtraído um background constante na pré-borda e realizada uma normalização pelo máximo da borda  $L_3$ . Uma ilustração dos espectros normalizados encontra-se na figura 34. Além disto, os espectros de XAS utilizados para o cálculo do espectro de XMCD também passaram pela correção dos efeitos de saturação presentes no modo de detecção de rendimento total de elétrons, discutido no apêndice C.

### 3.4.2 Caracterização magnética convencional

Utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), os filmes ultrafinos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) passaram por uma caracterização magnética mais convencional a fim de determinar a espessura da camada magnética morta, identificar a presença de anisotropia magnética e determinar a temperatura de Curie. No entanto, por conta da pandemia de COVID-19, as medidas em baixa temperatura não foram realizadas a tempo de serem incluídas neste trabalho. A caracterização magnética tradicional foi realizada no Laboratório de Ensaios Magnéticos (LESMA) localizado na Unidade Acadêmica Física (UAF) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para isto, foi utilizado um magnetômetro da MicroSense, modelo EZ7 VSM. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e o campo magnético externo aplicado variou entre -8000 e 8000 Oe. Para determinar o momento magnético dos filmes finos de LSMO, o VSM foi calibrado com uma amostra padrão de níquel antes da realização das medidas.

O princípio de funcionamento do VSM está baseado na Lei de Faraday (ou Lei da indução magnética), a qual afirma que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor. Neste sentido, na caracterização das propriedades magnéticas da matéria por VSM, a amostra magnetizada por um campo magnético externo uniforme é colocada em uma haste que vibra com uma frequência de oscilação pré-definida. O conjunto haste-amostra é colocado

próximo à bobinas sensoras, que são mantidas fixas. Como a amostra está magnetizada e em movimento, devido à vibração da haste, sua magnetização modifica o fluxo magnético através das bobinas sensoras, fazendo com que uma voltagem alternada seja induzida e captada pelas bobinas. O sinal de voltagem alternada é amplificado por um lock-in e é diretamente proporcional ao momento magnético total da amostra.

---

## CAPÍTULO 4

---

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Este capítulo é dedicado aos resultados obtidos através das técnicas experimentais e modelos discutidos previamente. Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos pela caracterização estrutural e de superfície das amostras. Em seguida, apresentaremos os resultados da caracterização magnética por difração circular magnético de raios X e por magnetometria convencional. Por fim, discutiremos os resultados da caracterização eletrônica.

## 4.1 Caracterização estrutural e de superfície

### **Refletividade de raios X**

Após a deposição, realizou-se a caracterização dos filmes finos de LSMO por refletividade de raios X (XRR). Alguns padrões obtidos estão apresentados na figura 35. A partir das oscilações dos padrões de XRR, pode-se concluir, qualitativamente, que os filmes depositados tem boa uniformidade, indicando um processo de deposição de qualidade.

As espessuras dos filmes de LSMO foram determinadas através da simulação dos padrões de XRR. Os resultados das simulações também estão apresentados na figura 35. As medidas dos filmes depositados com 100 e 200 pulsos foram descartados desta etapa por não ser possível determinar as suas espessuras, pois as medidas apresentaram problemas experimentais que impediram a análise.



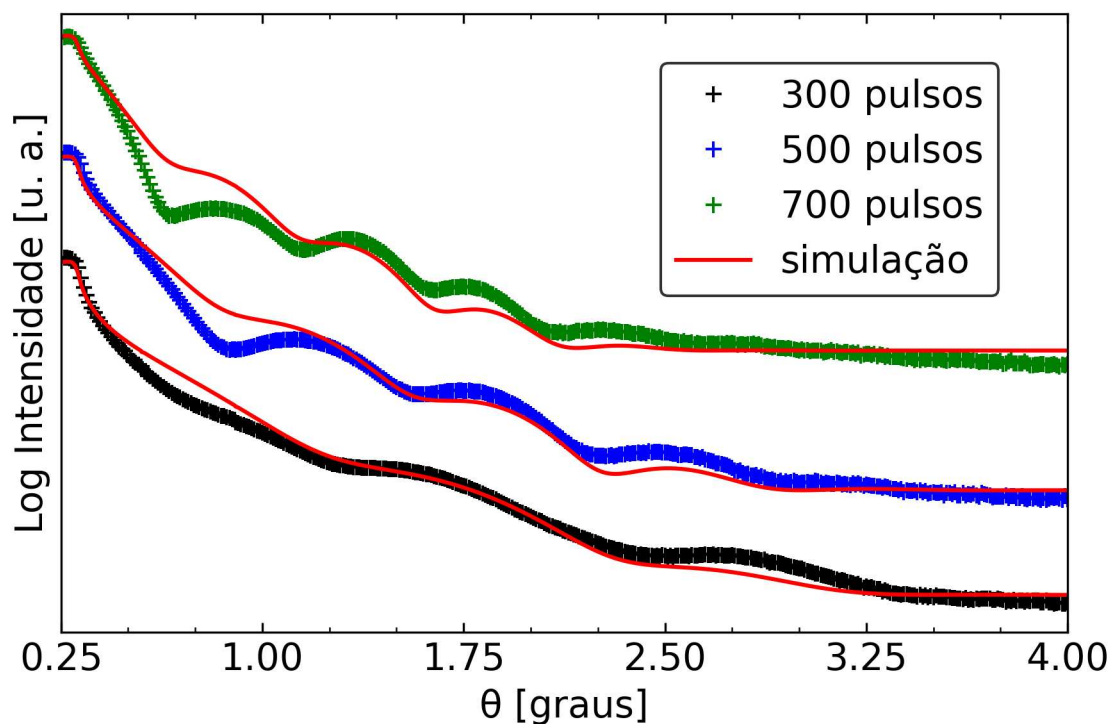


Figura 35 – Padrões experimentais e simulados de refletividade de raios X dos filmes ultrafinos de LSMO depositados com 300, 500 e 700 pulsos.

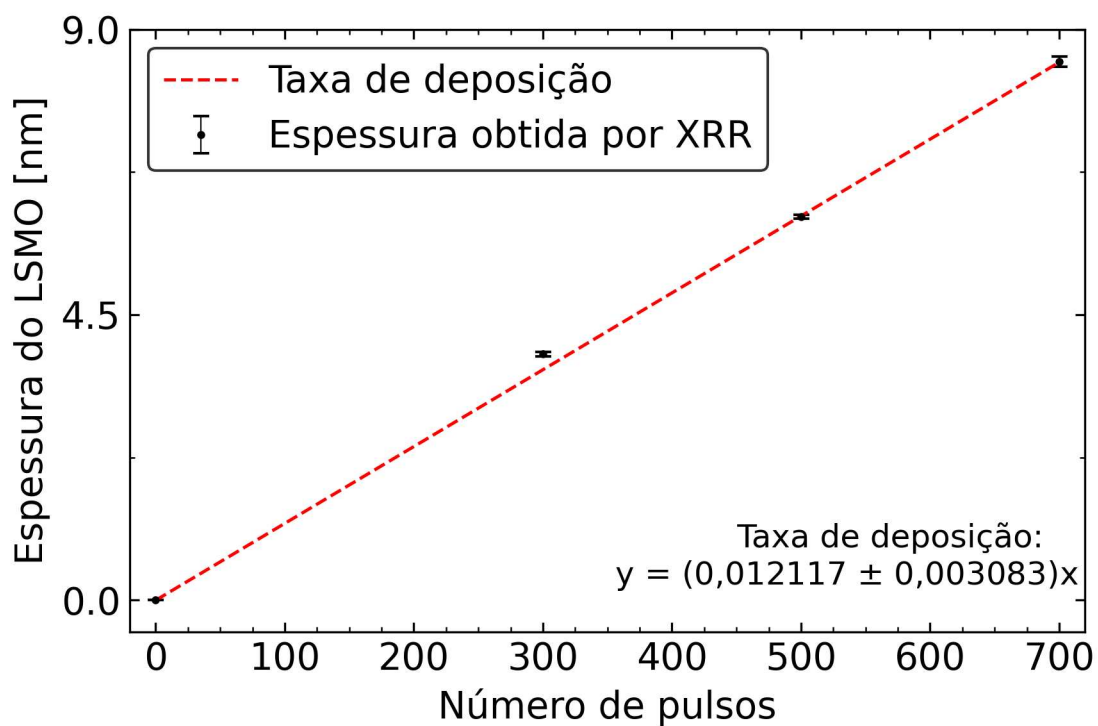


Figura 36 – Ajuste linear das espessuras obtidas por meio da simulação dos padrões de XRR em função do número de pulsos utilizado no crescimento dos filmes ultrafinos de LSMO.

Considerando a periodicidade das oscilações, observou-se que os padrões simulados apresentaram boa concordância com os experimentais. As espessuras obtidas pela simulação do XRR apresentaram um comportamento linear em função do número de pulsos utilizado no crescimento. Portanto, considerando que as amostras foram produzidas de maneira sistemática, podemos assumir que a taxa de deposição não mudou durante o crescimento das diferentes amostras. Neste sentido, realizou-se um ajuste linear das espessuras obtidas pelo número de pulsos utilizados no crescimento dos filmes, como apresentado na figura 36.

Utilizando o coeficiente linear da reta ajustada, obteve-se a taxa de deposição de  $0,012 \pm 0,003$  nm por pulso. A partir desta taxa foi possível inferir as espessuras das amostras depositadas. Os valores de espessura dos filmes obtidos por meio da simulação dos padrões de XRR e da taxa de deposição e o nome das amostras a ser utilizado no decorrer deste trabalho seguem apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Número de pulsos, espessura obtida pela simulação dos padrões de XRR e pelo ajuste linear e nome das amostras a ser utilizado no decorrer do trabalho.

<b>Pulsos</b>	<b>Espessura obtida pela simulação</b>	<b>Espessura obtida pelo ajuste</b>	<b>Nome</b>
700	$8,486 \pm 0,080$ nm	8,47 nm	LSMO 8,4 nm
500	$6,044 \pm 0,031$ nm	6,05 nm	LSMO 6,0 nm
300	$3,879 \pm 0,033$ nm	3,63 nm	LSMO 3,6 nm
200	–	2,42 nm	LSMO 2,4 nm
100	–	1,21 nm	LSMO 1,2 nm

Considerando ainda as simulações apresentadas na figura 35, obteve-se que as rugosidades dos filmes ultrafinos de LSMO são sempre menores que 1 nm. Entretanto para obter informações mais precisas para a rugosidade das amostras seria necessário que as simulações apresentassem uma melhor adequação à intensidade dos padrões experimentais. Como pode-se perceber, há uma certa discrepância entre o decaimento das intensidades dos padrões simulados e experimentais em torno de  $0, 5^\circ < \theta < 1, 15^\circ$ . Melhorar estas simulações não era o foco do trabalho neste momento. Por este fato, as informações obtidas para rugosidade através desta simulação não foram consideradas. A rugosidade das amostras será discutida considerando os resultados de microscopia de força de atômica, ainda que esta técnica permita apenas a caracterização local da superfície das amostras.

### Difração de raios X de alta resolução

Analisando os padrões de difração de raios X de alta resolução (HR-XRD) obtidos em varreduras  $\theta-2\theta$  apresentados na figura 37, verificou-se que os filmes ultrafinos de LSMO possuem alta qualidade cristalina e crescimento epitaxial orientado pelo substrato de STO.

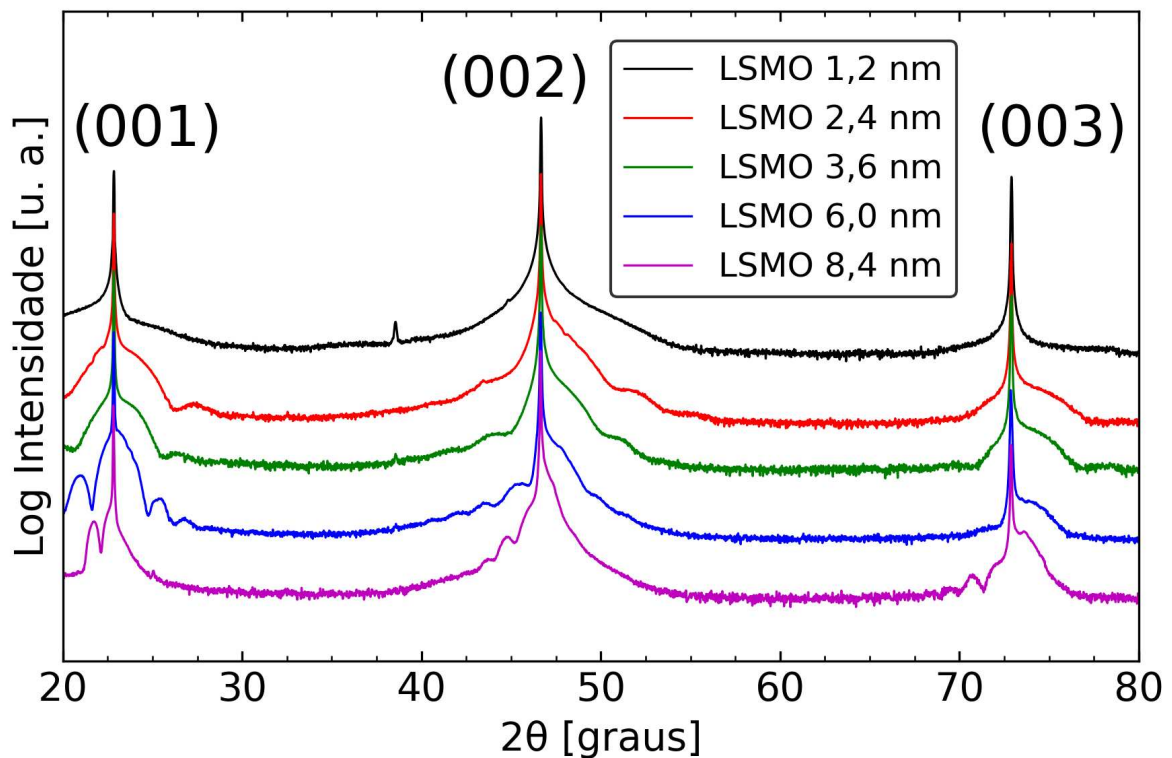


Figura 37 – Padrões de difração de raios X dos filmes ultrafinos de LSMO depositados sobre substratos de STO.

Os picos muito finos e intensos dos padrões de difração, apresentados na parte superior da figura 37, correspondem à família de planos  $\{001\}$  do STO. O pico do LSMO está à direita do pico do STO, devido ao LSMO ter parâmetro de rede  $c$  menor do que o do STO. As oscilações de Laue no padrão de difração também são devido ao LSMO. Estas oscilações são análogas às oscilações do padrão de XRR, decorrente da interferência dos raios X espalhados nas camadas do filme fino. Portanto, tanto a região à direita dos picos do STO quanto as oscilações de Laue no padrão de difração correspondem à família de planos  $\{001\}$  do LSMO.

Pelos padrões da varredura  $\phi$ -scan apresentados na figura 38, pode-se confirmar o crescimento epitaxial dos filmes de LSMO. Neste sentido, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  do LSMO são paralelos aos do STO, confirmando a relação de epitaxia cubo sobre cubo [30].

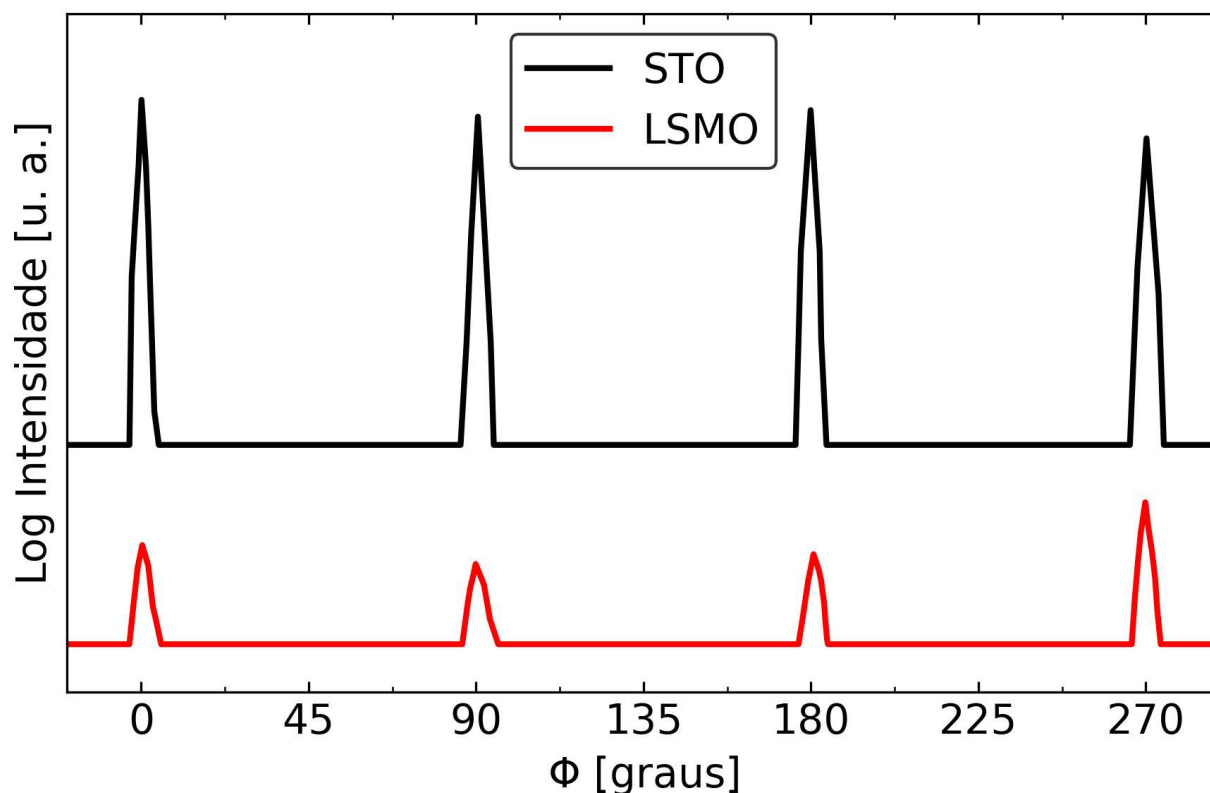


Figura 38 – Padrões  $\phi$ -scan na reflexão assimétrica (103) do substrato de STO e do filme ultrafino de LSMO com 8,4 nm de espessura.

A diferença entre os parâmetros de rede no plano pode originar uma deformação elástica na interface LSMO/STO. Neste sistema, espera-se que ocorra uma deformação elástica tênsil, caracterizada pelo alongamento axial do plano do LSMO, como ilustrado na figura 5. Para investigar a presença desta deformação e, conseqüentemente, se os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  do LSMO se alongaram de maneira a estarem combinados com os do STO, foi realizado um mapeamento do espaço recíproco.

A figura 39 apresenta o mapa obtido para o filme ultrafino LSMO 8,4 nm. Pode-se observar que o parâmetro de rede  $a$  do LSMO (e, implicitamente, o parâmetro  $b$  também) tem mesmo tamanho que o do STO, o que demonstra a presença da deformação elástica no plano do LSMO 8,4 nm. Outros trabalhos indicam que esta deformação se mantém em filmes finos de LSMO/STO com espessuras de até 50 nm, como mostrado na figura 21 [29].

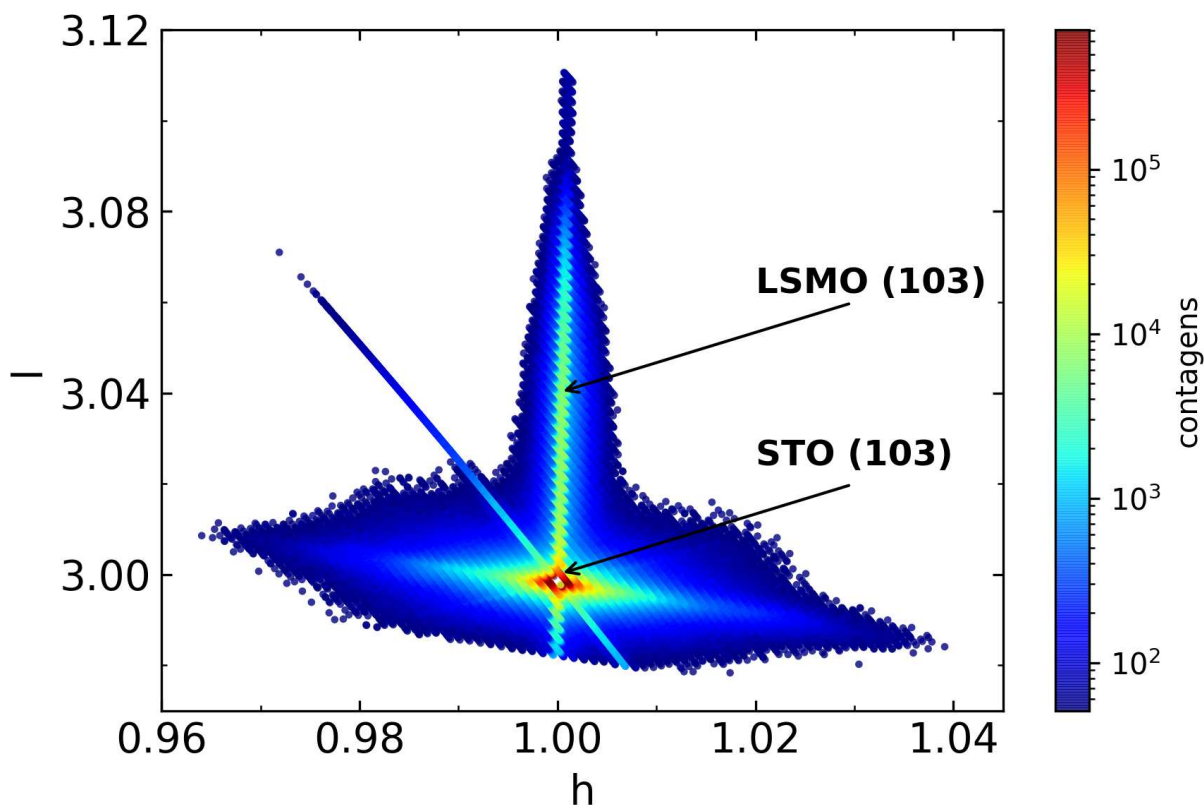


Figura 39 – Mapa do espaço recíproco em torno da reflexão (103) para o filme ultrafino LSMO 8,4 nm depositado sobre o STO. O mapa está apresentado em função dos índices de Miller do substrato.

Utilizando apenas os valores de  $2\theta$  e a Lei de Bragg é possível determinar o parâmetro  $c$  do STO com certa precisão devido à boa resolução que os picos do STO apresentam. Porém, a posição real do pico de difração dos filmes (seguindo a Lei de Bragg) pode ser mascarada por conta da alta coerência entre o filme de LSMO com o substrato de STO. Esta forte coerência entre filme e substrato está relacionada à epitaxia dos filmes imposta pelo substrato, à semelhança das estruturas cristalinas e, sobretudo, à pequena espessura destes filmes [43]. Então, se torna complicado determinar o parâmetro de rede  $c$  do LSMO com precisão por essa metodologia.

Para contornar esse problema, realizou-se uma simulação das reflexões (002) dos padrões de difração dos filmes epitaxiais ultrafinos de LSMO utilizando a teoria dinâmica da difração [43]. A utilização desta teoria se torna adequada na situação em questão pois ela considera explicitamente a contribuição das ondas espalhadas pelo filme e pelo substrato, algo que não é possível de fazer utilizando a teoria cinemática. Os melhores padrões simulados seguem apresentados na figura 40 para todos os filmes ultrafinos de LSMO [44].

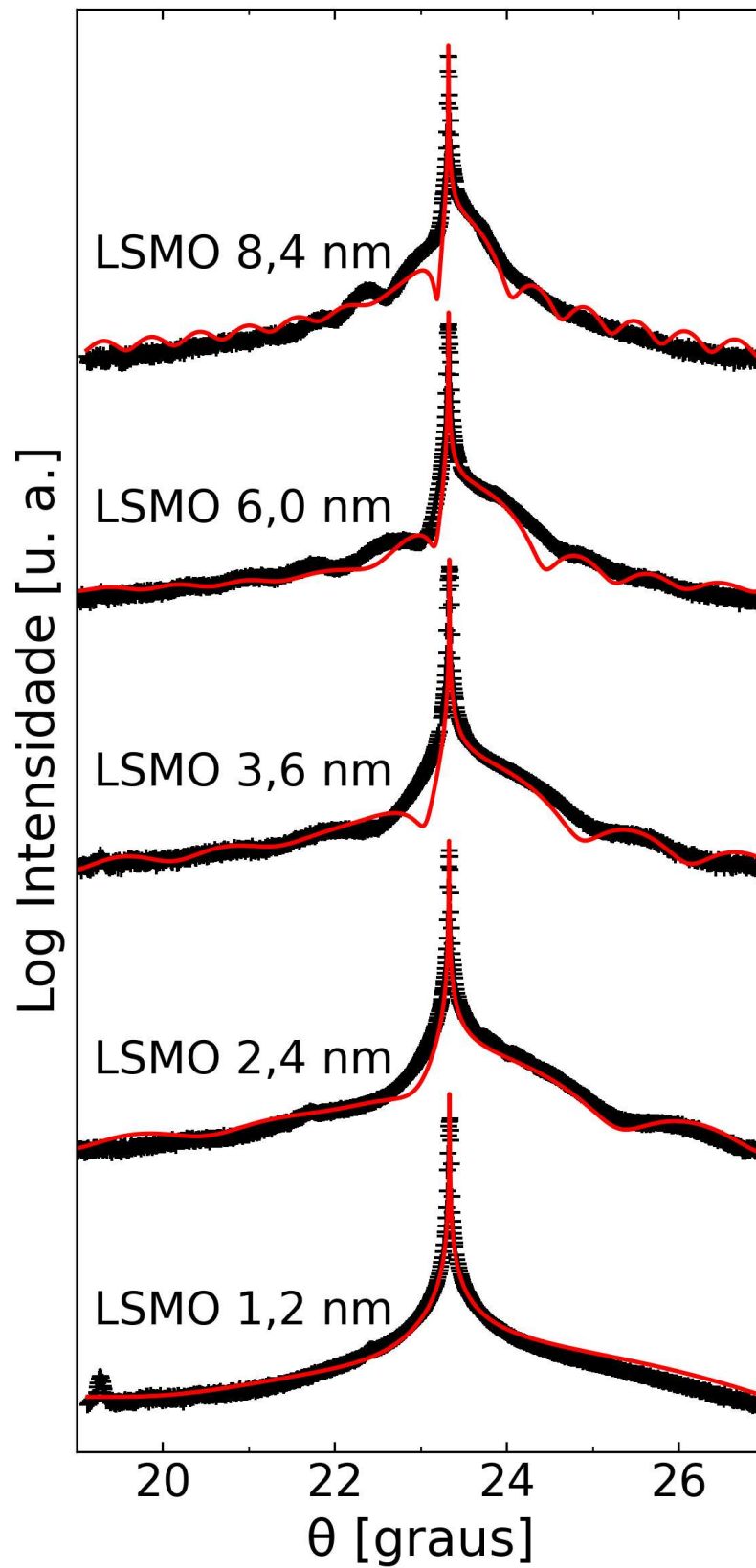


Figura 40 – Padrões de raios X apresentando a reflexão (002) dos filmes ultrafinos de LSMO/STO e a sua respectiva simulação.

As simulações apresentaram boa concordância com os padrões experimentais. O resultado da simulação forneceu excelentes valores para os parâmetros de rede  $c$  do LSMO, estando de acordo com os valores apresentados na literatura [43]. Os valores obtidos para os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  do LSMO estão de acordo com os resultados obtidos pelo mapeamento do espaço recíproco. Os resultados seguem apresentados na tabela 4.

Entretanto, é possível notar que existem algumas divergências entre os padrões simulados e os padrões experimentais. Embora os picos dos STO e LSMO estejam bem ajustados, há uma certa diferença nas oscilações de Laue entre os padrões. Ainda nas amostras LSMO 8,4 nm e LSMO 3,6 nm pode ser observado que a simulação não está bem ajustada à esquerda do pico do STO. Estes fatores serão estudados em maior detalhe durante a sequência do trabalho. A utilização dessa simulação também tornou possível fazer uma estimativa de quantas células unitárias a espessura do filme apresenta. Os valores desta estimativa também estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Relação entre espessura e os parâmetros de rede dos filmes ultrafinos de LSMO e uma estimativa do número de células unitárias obtidos pela simulação utilizando teoria dinâmica da difração.

<b>Amostra</b>	<b>Parâmetros <math>a</math> e <math>b</math> (Å)</b>	<b>Parâmetro <math>c</math> (Å)</b>	<b>Nº de células unitárias</b>
LSMO 8,4 nm	3,903	3,876	21
LSMO 6,0 nm	3,909	3,851	15
LSMO 3,6 nm	3,905	3,860	9
LSMO 2,4 nm	3,905	3,860	6
LSMO 1,2 nm	3,905	3,841	3

### **Microscopia de força atômica (AFM)**

Inicialmente foi verificada a terminação da superfície dos substratos de SrTiO<sub>3</sub> (STO) via microscopia de força atômica (AFM). Conforme apresentado na figura 41, percebe-se que o tratamento químico realizado originou uma superfície com perfil de pequenos terraços de TiO<sub>2</sub>.

A qualidade do tratamento químico e qual a melhor rota química para se obter uma terminação em terraços de  $\text{TiO}_2$  foi estudada em trabalhos anteriores do grupo [60]. Neste trabalho foi verificado que a altura dos terraços é a mesma de uma célula unitária de STO no decorrer de toda a superfície.

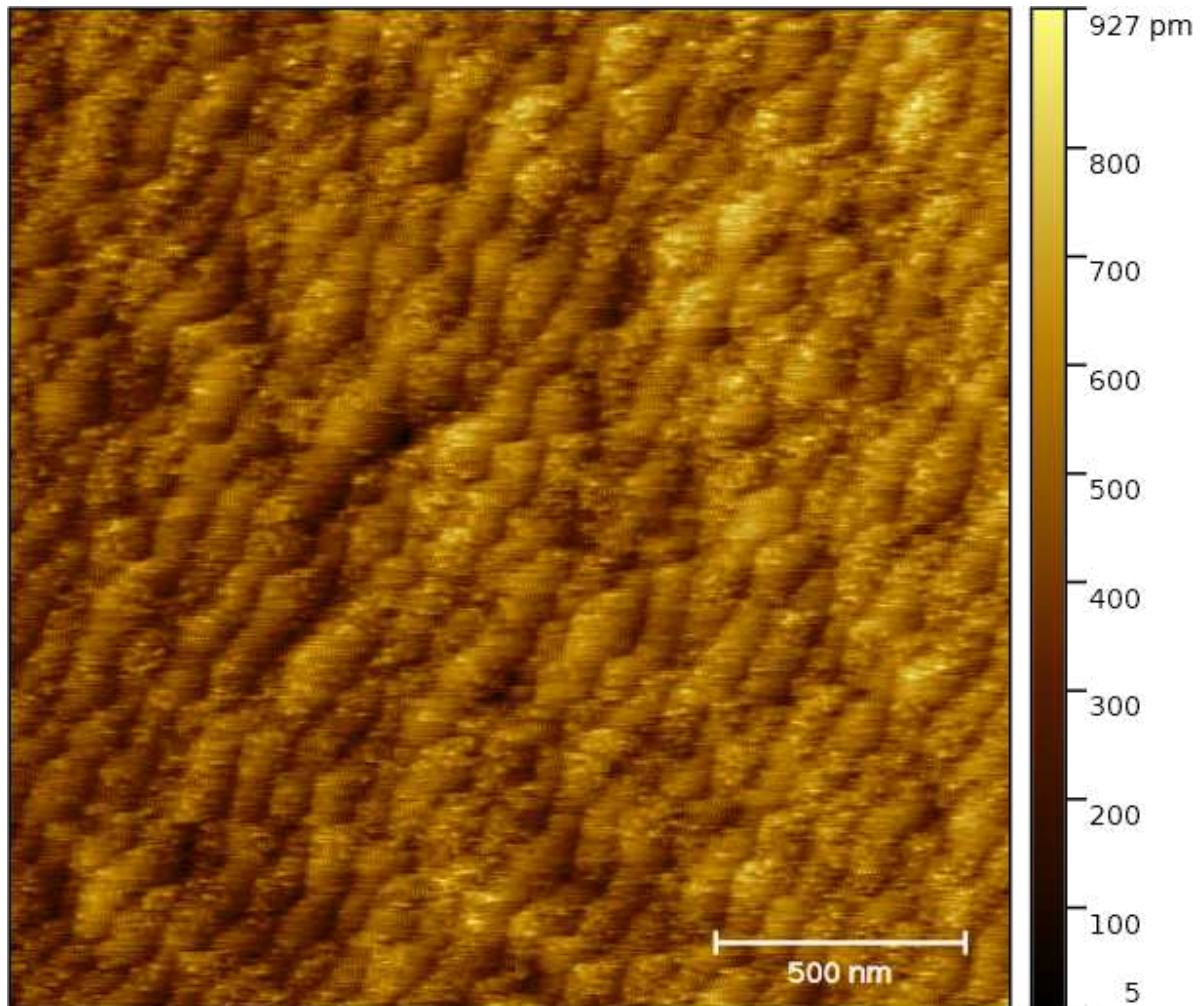


Figura 41 – Micrografia de AFM apresentando a superfície de um substrato de STO com uma terminação em terraços de  $\text{TiO}_2$  após o tratamento químico.

Em seguida, a morfologia superficial dos filmes ultrafinos de LSMO foi investigada utilizando AFM. Todos os filmes apresentaram uma uniformidade de superfície semelhante. Foram observadas estruturas colunares, como espécies de grãos e colunas, em algumas regiões da superfície dos filmes, como podemos verificar na figura 42.



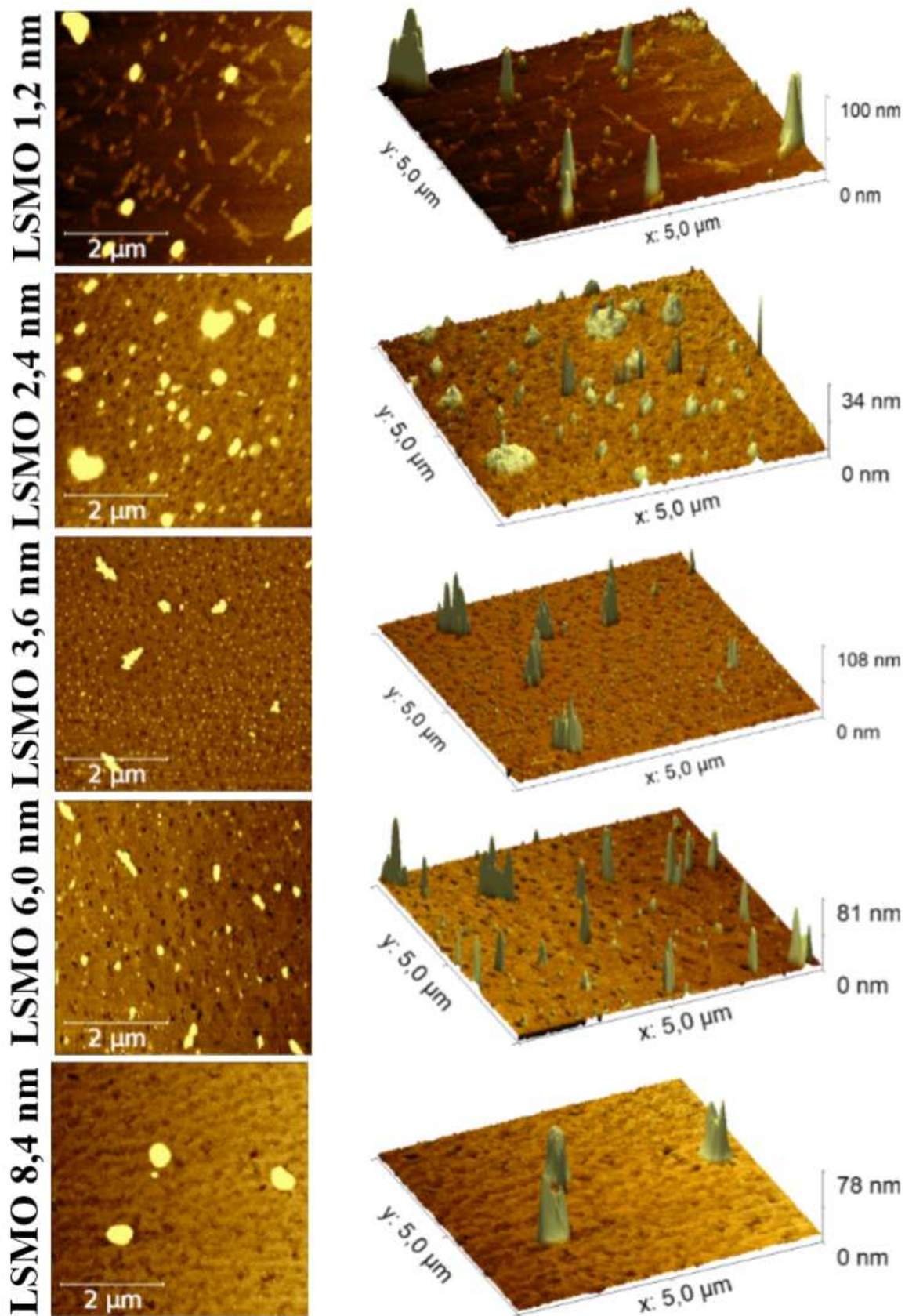


Figura 42 – Micrografias de AFM, com dimensões de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , da superfície dos filmes ultrafinos de LSMO depositados sobre substratos de STO.

Acredita-se que estes grãos e colunas presentes nos filmes de LSMO são decorrentes do efeito *splashing*, que ocorre durante o processo de crescimento das amostras. Este efeito pode ser entendido como um respingo do alvo no material, decorrente da formação de gotículas derretidas durante a ablação. Estas gotículas pousam no substrato e podem formar ilhas da ordem de alguns micrômetros na superfície da amostra [42]. Acredita-se também que estas estruturas colunares, que se formam após a cristalização destas ilhas, apresentam crescimento epitaxial.

Exceto pela amostra LSMO 1.2 nm, todos os outros filmes apresentam uma superfície com perfil de rugosidade consideravelmente semelhante. Para calcular a rugosidade local dos filmes, foram selecionadas 10 regiões de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , conforme apresentado na micrografia de AFM incluída na figura 43. Na seleção de cada região evitou-se contabilizar a contribuição dos grãos e colunas. Os resultados obtidos também estão apresentados na figura 43.

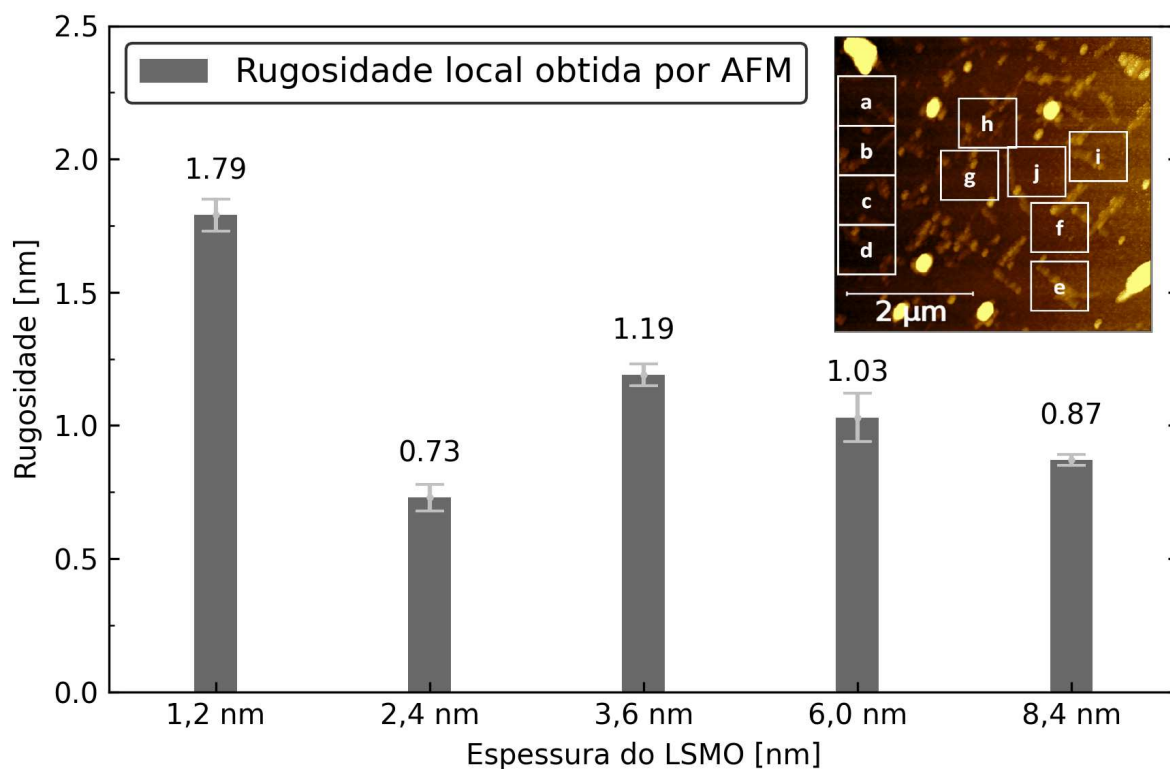


Figura 43 – Rugosidade obtida por AFM para os filmes ultrafinos de LSMO. A micrografia ilustra o método utilizado para a determinação da rugosidade.

## 4.2 Caracterização magnética

### Dicroísmo circular magnético de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Mn

Os espectros de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) obtidos nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn estão apresentados na figura 44 em função da espessura dos filmes ultrafinos de LSMO. É importante ressaltar que entre as técnicas utilizadas na caracterização magnética destes filmes ultrafinos de LSMO, o XMCD é uma técnica mais sensível à superfície do que ao volume dos filmes. Por outro lado, o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) é sensível ao volume do sistema (filme e substrato) como um todo e, portanto, mede a propriedade magnética média de toda a amostra.

Analisando estes espectros de dicroísmo, percebe-se que eles apresentam as mesmas características, como as oscilações no decorrer da borda  $L_3$  e a inversão de sinal entre as bordas  $L_3$  e  $L_2$ . A principal informação observada neste resultado é a redução no momento magnético atômico do Mn conforme a espessura do LSMO é reduzida.

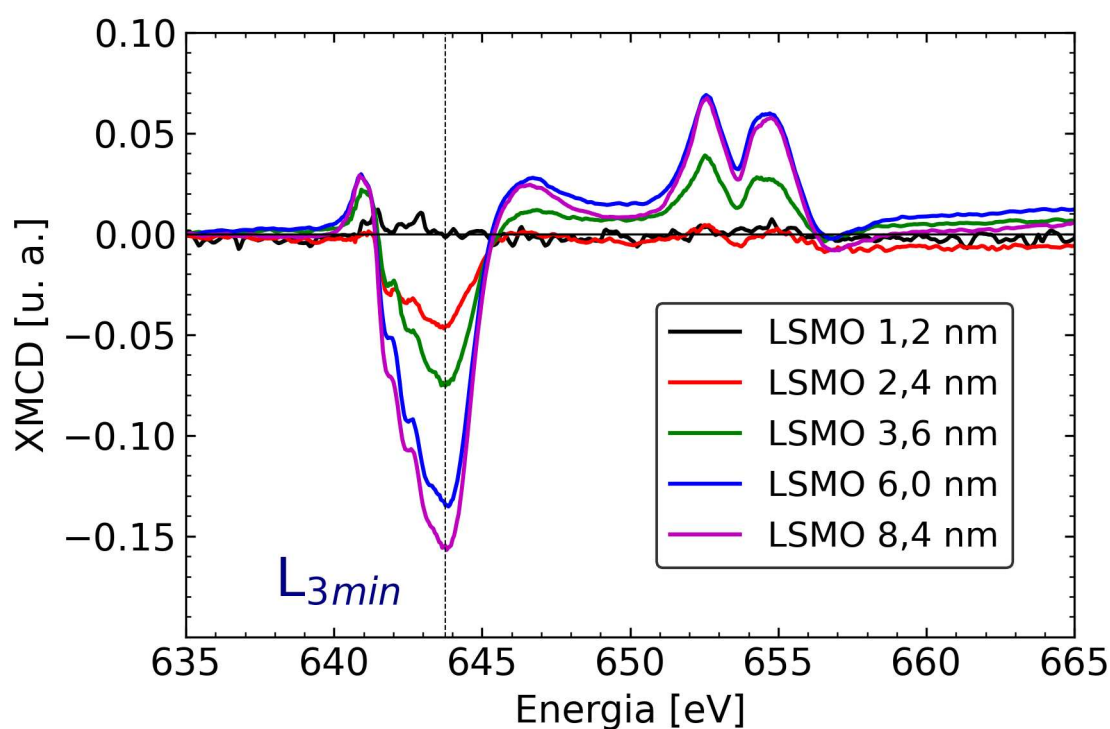


Figura 44 – Espectros de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn em função da espessura do LSMO.

A figura 45 apresenta o sinal de XMCD em função da espessura dos filmes LSMO. Este sinal foi extraído no mínimo da borda  $L_3$ , a região mais perceptível da redução do momento magnético atômico do Mn. O cálculo das barras de erro do sinal de XMCD está descrito no apêndice E.

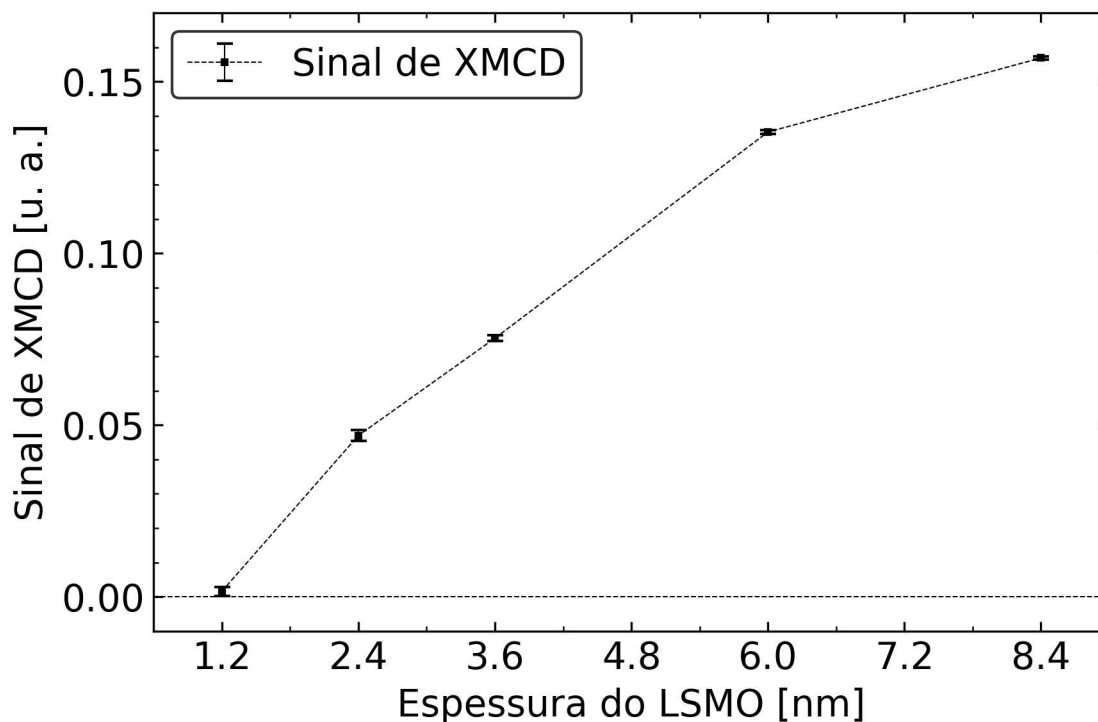


Figura 45 – Sinal de XMCD indicando uma redução do momento magnético atômico do Mn conforme a espessura dos filmes ultrafinos de LSMO é reduzida.

Considerando que o ferromagnetismo no LSMO é originado nos átomos de Mn através de interações magnéticas de dupla troca e devido à sensibilidade do modo de detecção de rendimento total de elétrons (TEY) à superfície da amostra, este resultado sugere que ocorreu a formação de camadas magnética mortas (CMM), pelo menos, na superfície destes filmes ultrafinos.

### Magnetômetro de amostra vibrante

Através da caracterização magnética convencional via magnetômetro de amostra vibrante (VSM) foi possível identificar que todos os filmes ultrafinos de LSMO são ferromagnéticos e que há uma anisotropia magnética no plano do LSMO. As figuras 46 e 47 ilustram estes resultados.

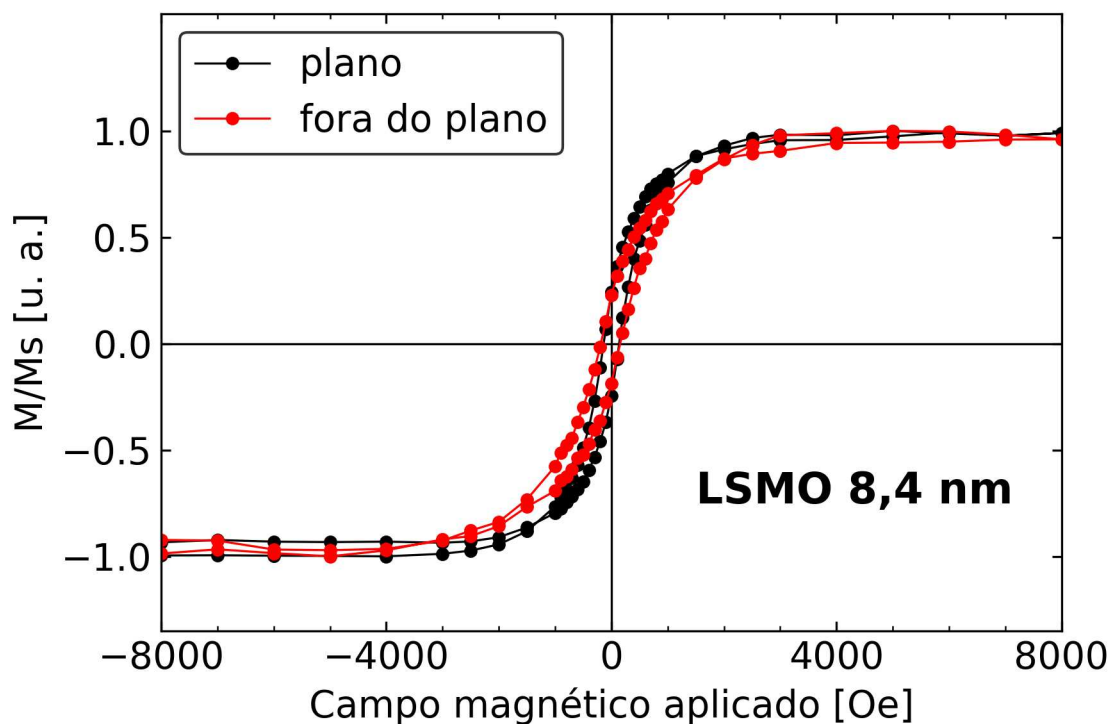


Figura 46 – Curvas de histerese para o filme LSMO 8.4 nm adquiridas aplicando o campo magnético externo no plano e fora do plano da amostra.

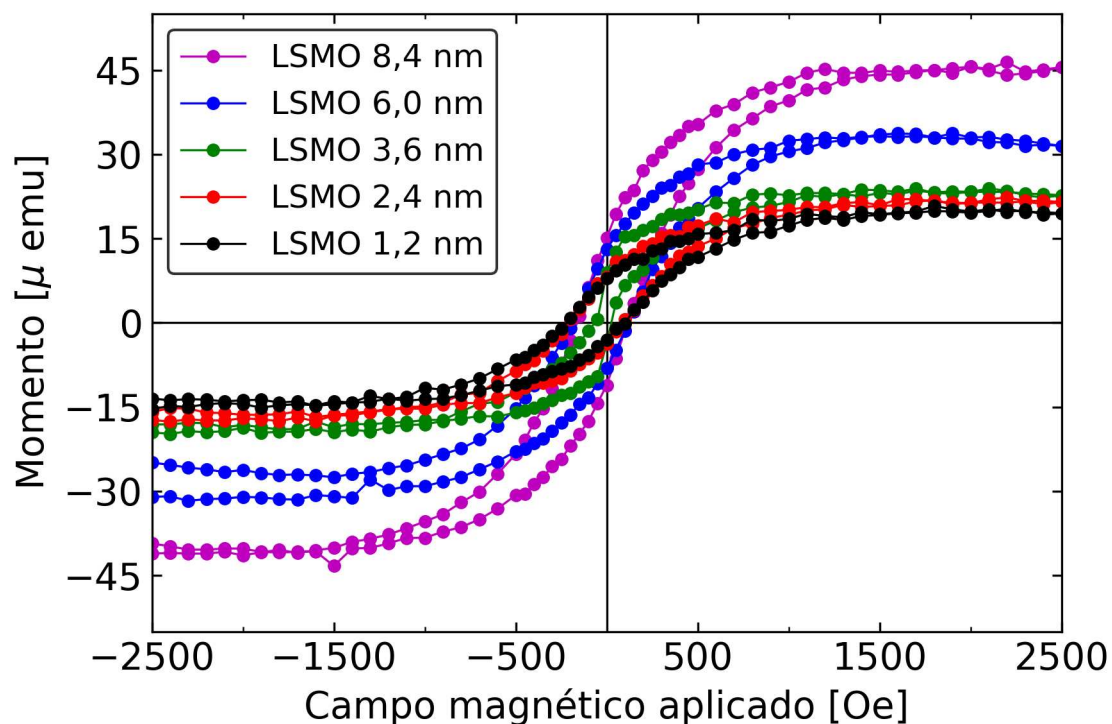


Figura 47 – Curvas de histerese dos filmes ultrafinos de LSMO obtidas por VSM em temperatura ambiente e com campo magnético externo aplicado no plano das amostras.

A fim de melhorar comparação entre as histereses obtidas no plano e fora do plano dos filmes, as curvas da figura 46 foram normalizadas pelo momento de saturação. Foi observado que o eixo fácil de magnetização está localizado no plano dos filmes de LSMO enquanto o eixo duro de magnetização está localizado fora do plano.

As histereses obtidas por VSM em temperatura ambiente e com o campo magnético externo aplicado no plano das amostras seguem ilustradas na figura 47. Assim como nos resultados obtidos por XMCD, foi observado que ocorre uma redução de momento magnético em função da diminuição da espessura dos filmes ultrafinos de LSMO. O momento de saturação extraído das curvas de histerese segue apresentado na figura 48.

É importante ressaltar que o momento magnético analisado por XMCD é momento magnético atômico decorrente dos átomos de Mn que estão na superfície ou próximo à superfície dos filmes ultrafinos de LSMO enquanto que o analisado por VSM é o momento magnético total da amostra, isto é, do sistema filme/substrato como um todo.

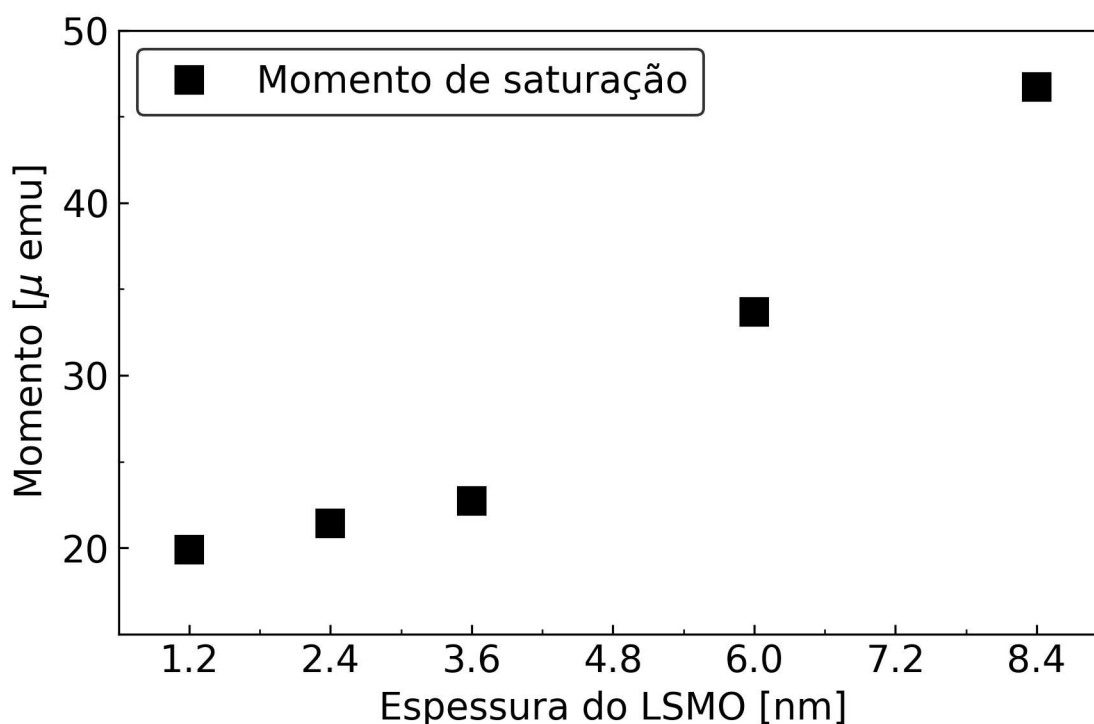


Figura 48 – Redução do momento de saturação extraído das curvas de histerese obtidas por VSM em função da espessura dos filmes ultrafinos de LSMO.

Analisando os resultados apresentados na figura 48, percebe-se que até mesmo a amostra mais fina de LSMO apresenta um momento magnético total considerável e que contrasta com o valor de sinal de XMCD apresentado na figura 45. Como já discutido, o sinal de XMCD (que é proporcional ao momento magnético atômico) para a amostra mais fina é nulo na superfície do filme, sugerindo a formação de uma CMM na superfície dos filmes. Entretanto, é possível que, se todo o volume do filme destas amostras tivesse sido sondado, um valor de momento magnético atômico diferente de zero fosse obtido. Ainda assim, os resultados de VSM apresentam uma tendência semelhante aos resultados de XMCD, que é a redução de momento magnético em relação à redução da espessura do LSMO. Esta característica corrobora a formação de camadas magnéticas mortas nas superfícies dos filmes.

Neste sentido, a fim de determinar a espessura da CMM, o momento de saturação foi transformado em magnetização de saturação, considerando o volume de cada uma das amostras. A magnetização de saturação multiplicada pela espessura dos filmes ( $t \cdot M_s$ ) está plotada em função da espessura ( $t$ ) dos filmes ultrafinos de LSMO na figura 49. Em seguida, realizou-se um ajuste linear de  $t \cdot M_s$  versus  $t$ . Através da interceptação de  $t$  é possível inferir diretamente a espessura da CMM. Entretanto, como pode-se observar, o ajuste forneceria um valor negativo para a CMM. Este resultado foi então desconsiderado.

Uma das razões para a origem deste falso resultado é a provável contaminação das amostras. Como o VSM sonda o momento magnético total da amostra, possivelmente parte do sinal magnético detectado pelas bobinas sensoras durante a medida não é decorrente apenas do LSMO, mas também de algum outro material magnético, como o substrato de STO e eventuais impurezas associadas ao manuseio e preparação das amostras. Além disto, o fato dos filmes serem ultrafinos pode amplificar os efeitos da contaminação. Desta forma, qualquer grão ou impureza magnética presente na haste, na fita que cola as amostras à haste e/ou contaminação durante a preparação das amostras pode somar momento magnético na medida e este momento será da mesma ordem do momento do filme ultrafino. Um outro ponto importante, que deve ser levado em consideração, é a preparação dos substratos de STO. Os filmes ultrafinos de LSMO foram depositados em substratos de STO que não possuem uma área padrão. Estes fatores podem estar contribuindo para a distorção do cálculo da magnetização destas amostras.

Tradicionalmente, substratos de STO não são ferromagnéticos. Por outro lado, é reportado

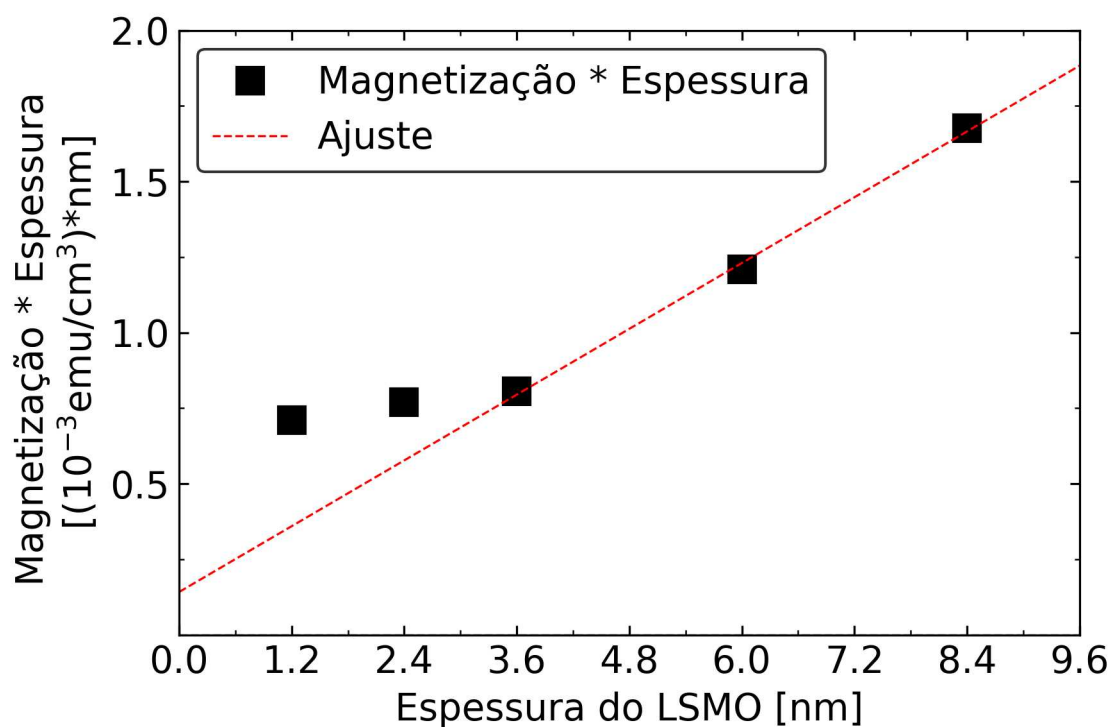


Figura 49 – Gráfico utilizado para inferir a espessura da camada magnética morta.

a formação de domínios magnéticos na superfície de substratos de STO que passaram por tratamento térmico e/ou químico antes da deposição [10, 11, 12, 13]. Desta forma, é possível surgir alguma contribuição magnética decorrente dos átomos de Ti na superfície do STO. Além disto, é também reportado a presença de um momento magnético anômalo (MMA) acima da temperatura de Curie em filmes ultrafinos de LSMO depositados sobre substratos tratados de STO e LSAT [17]. Este MMA é atribuído à presença de vacâncias de oxigênio na ou próximas à superfície destes substratos. É conhecido, neste caso, uma contribuição da ordem  $20 \mu_B/\text{nm}^2$  em medidas magnéticas convencionais de filmes ultrafinos de LSMO decorrentes de substratos de STO e LSAT [17].

Esta incongruência entre os resultados pode estar relacionada aos fatos acima apresentados. Isto quer dizer que de fato pode ter ocorrido uma possível contaminação das amostras e/ou que estamos sondando o sinal magnético decorrente do substrato das amostras. Conclui-se, então, que a metodologia utilizada para a determinação da espessura da CMM nos filmes de LSMO considerados neste trabalho precisa ser revista levando em consideração o sinal do substrato e uma melhor preparação das amostras. Ainda assim, como dito anteriormente, o sinal nulo de XMCD da amostra de LSMO 1,2 nm associado à redução de momento magnético total



visto por VSM sugerem que há CMM, pelo menos, na superfície destes filmes, mesmo que não tenha sido possível determinar sua espessura. Neste sentido, algum mecanismo físico pode estar provocando alterações nas interações magnéticas de supertroca, favorecendo a redução do momento magnético do Mn e, conseqüentemente, dos filmes ultrafinos de LSMO, como um todo.

### 4.3 Caracterização eletrônica

#### **Espectroscopia de absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Mn**

Os espectros obtidos pela caracterização de espectroscopia de raios X (XAS) estão apresentados na figura 50. Analisando estes espectros de XAS isotrópico em função da espessura, observa-se que estes apresentam dois picos referentes às transições de elétrons  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$  (borda  $L_3$ ) e  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$  (borda  $L_2$ ) separados em energia devido ao acoplamento spin-órbita. Percebe-se que, conforme a espessura do LSMO diminui, ocorre um pequeno deslocamento em energia (também conhecido por deslocamento químico) na borda  $L_3$  e que as amostras mais finas possuem um ombro em aproximadamente 641.7 eV.

O deslocamento químico observado pode ser justificado por mudanças na energia eletrostática (carga) do átomo absorvedor, neste caso, o Mn. Estas mudanças podem estar relacionadas à concentração da dopagem de Sr no LSMO. Por exemplo, inicialmente o estado fundamental do Mn no LSMO é composto em maior parte por  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) [61]. Por outro lado, para maiores concentrações de Sr, por exemplo,  $x = 0,9$ , o estado fundamental do Mn é composto por uma mistura de  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ) e lacunas de oxigênio ( $\underline{L}$ ) no decorrer da estrutura, representados por ( $3d^4 \underline{L}$ ). Isto foi confirmado por Abbate et al., que observaram um deslocamento químico de 1 eV para a direita em espectros XAS nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  para  $x = 0,9$  em relação ao espectro de LMO puro.

Abbate et al. também observaram que acontece a formação de um ombro à esquerda da borda  $L_3$  conforme a concentração de Sr aumenta [61]. A formação do ombro à esquerda da borda  $L_3$  também foi observada em outras séries de espectros XAS de filmes finos de manganitas em função da espessura do LSMO [62, 63]. Desta vez, a formação deste ombro foi relacionada a uma maior concentração de  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ) localizados nas interfaces de filmes finos de LSMO [62].

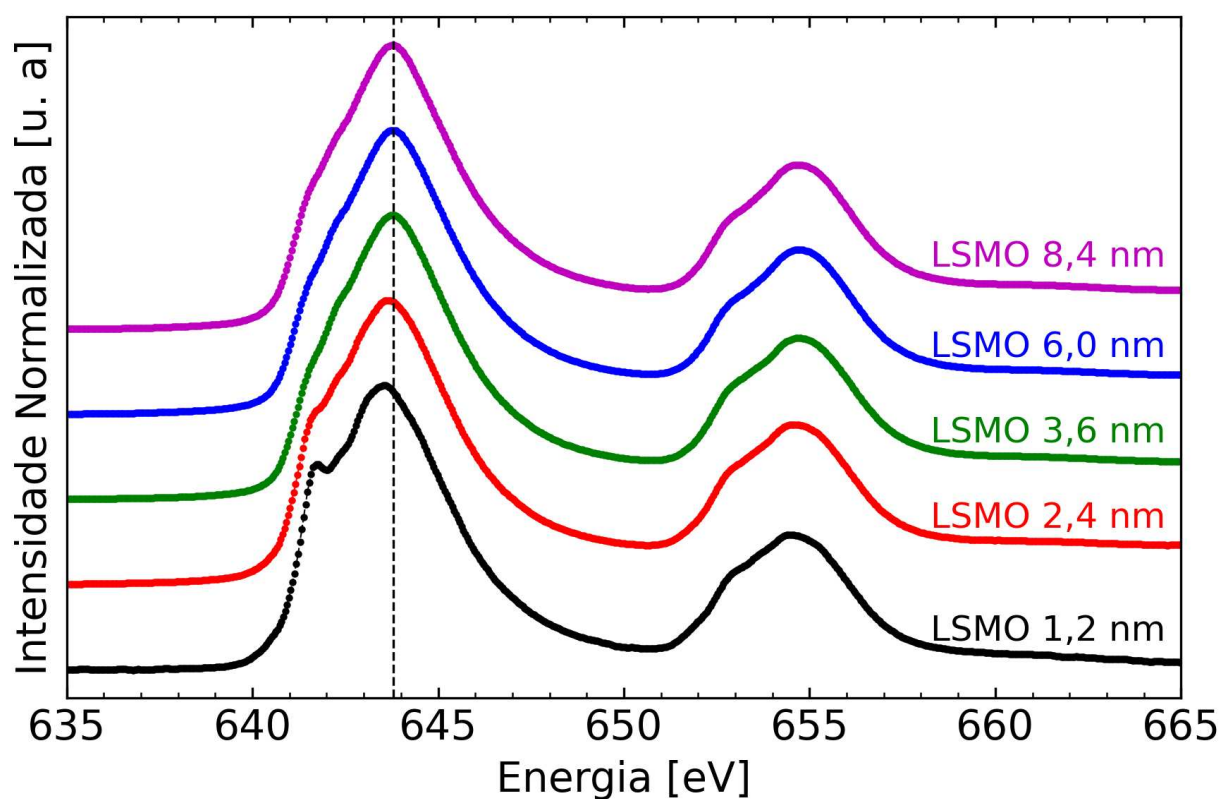


Figura 50 – Espectros de XAS isotrópico obtidos nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn para os filmes ultrafinos de LSMO.

Associando estes fatos apresentados é possível inferir que o estado de oxidação do Mn no LSMO depende da concentração de dopagem e da qualidade e espessura do filme. Sendo assim, sabendo que a valência do Mn no LSMO é mista e com o objetivo de investigar em maior detalhes a variação do estado de oxidação do Mn no LSMO em função da espessura, realizou-se o ajuste dos espectros de XAS isotrópico utilizando a combinação linear de espectros de referências. A metodologia do ajuste e o banco de referências utilizado foi apresentada na subseção 3.3.1.1. Os resultados dos ajustes realizados estão apresentados na figura 51.

A figura 52 apresenta o perfil da valência mista média do Mn obtida através do ajuste acima em função da espessura do LSMO. Como inicialmente suposto, os filmes ultrafinos LSMO 1,2 nm e LSMO 2,4 nm apresentam uma valência mista média menor do que os outros filmes de LSMO, indicando que há uma diminuição da valência nas interfaces do LSMO.

A fim de investigar a contribuição da valência mista média do Mn nas interfaces (superfície do LSMO e interface com o substrato) e volume dos filmes, o perfil de valência mista média apresentado na figura 52 foi ajustado utilizando os modelos propostos na subseção 3.3.1.2.

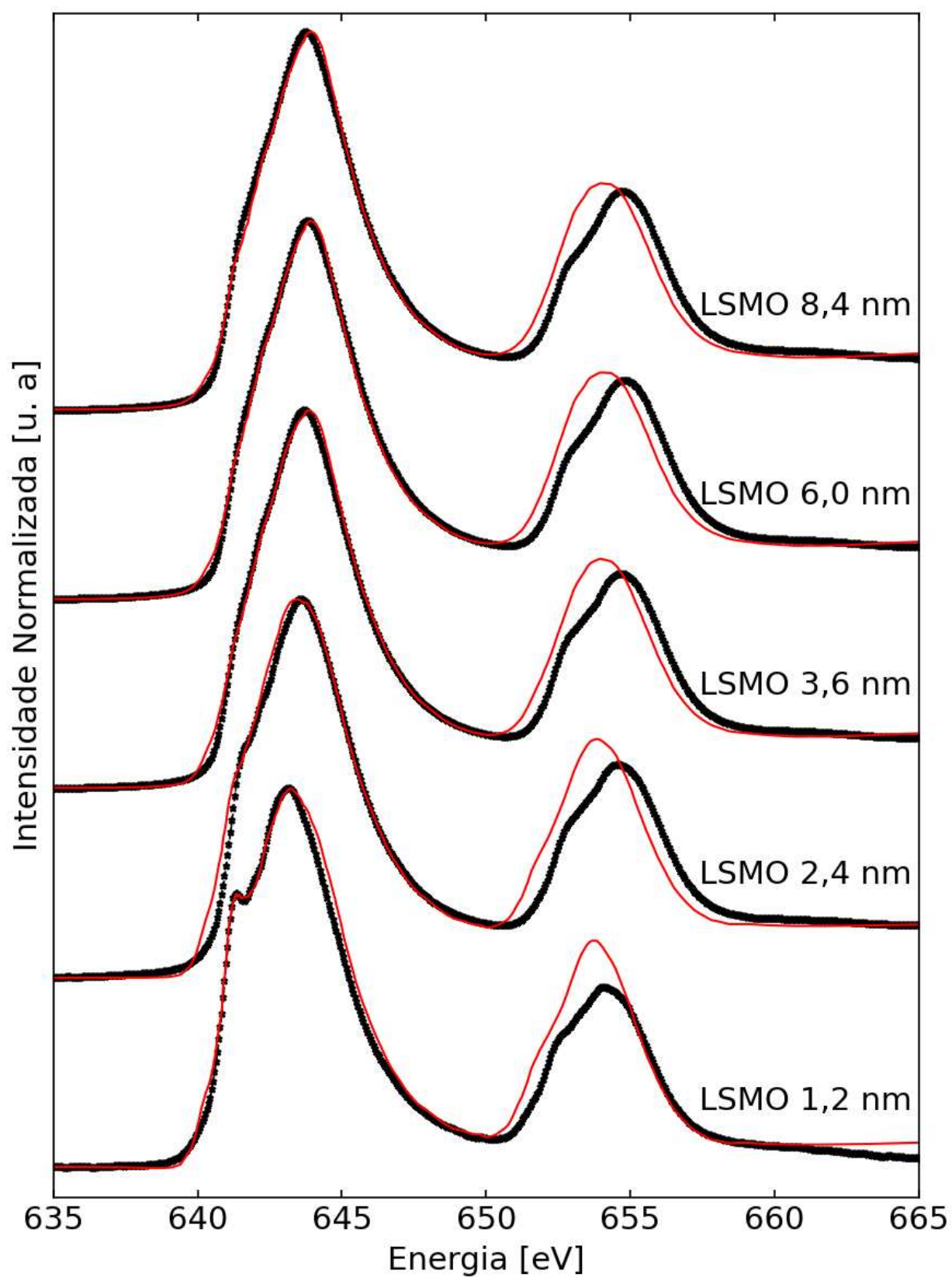


Figura 51 – Ajuste dos espectros de XAS isotrópico realizado a partir da combinação linear das referências mostradas na figura 27 para todos os filmes ultrafinos de LSMO.

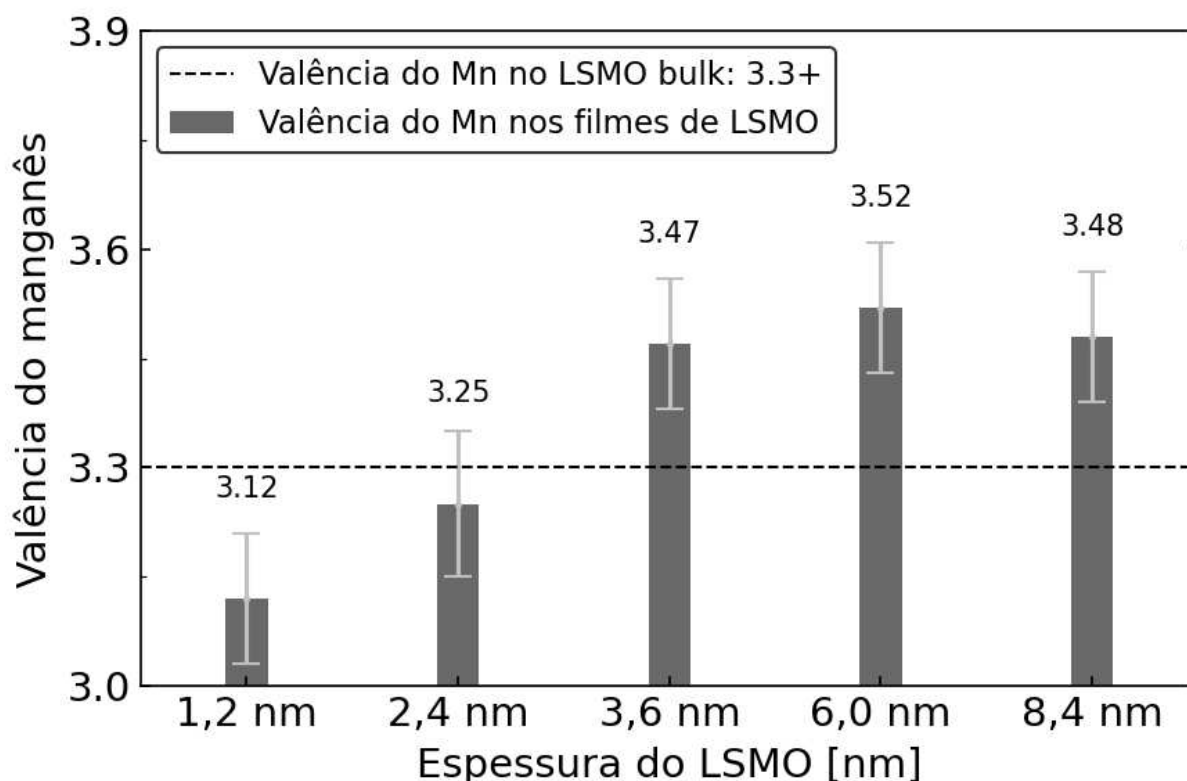


Figura 52 – Perfil de valência mista média do Mn em função da espessura do LSMO obtido através do ajuste do XAS isotrópico por combinação linear de espectros de referência.

Os resultados obtidos através do primeiro modelo confirmam a hipótese de redução na valência mista média do Mn em função da espessura do LSMO. Neste sentido, foi observada uma redução de 58,40% na valência mista média da superfície ( $V_s$ ) em relação à valência mista média no volume ( $V_b$ ) do filme de LSMO.

Os resultados obtidos pelo segundo modelo reafirmam a redução de valência nas interfaces do LSMO. Entretanto, a interface com o substrato não apresenta uma redução de valência considerável em comparação à valência do Mn no volume do LSMO. Este resultado pode estar mascarado devido ao pequeno comprimento de atenuação dos raios X na amostra (da ordem de 3,9 nm). Em outras palavras, o peso do sinal da interface substrato/filme para a medida via TEY pode ser tão baixo mesmo para a amostra mais fina, que a valência da interface não foi detectada pelo método utilizado. Estes resultados seguem ilustrados na figura 53 e os valores de valência mista média na superfície, no volume e na interface ( $V_i$ ) dos filmes seguem apresentados na tabela 5 para ambos os modelos.

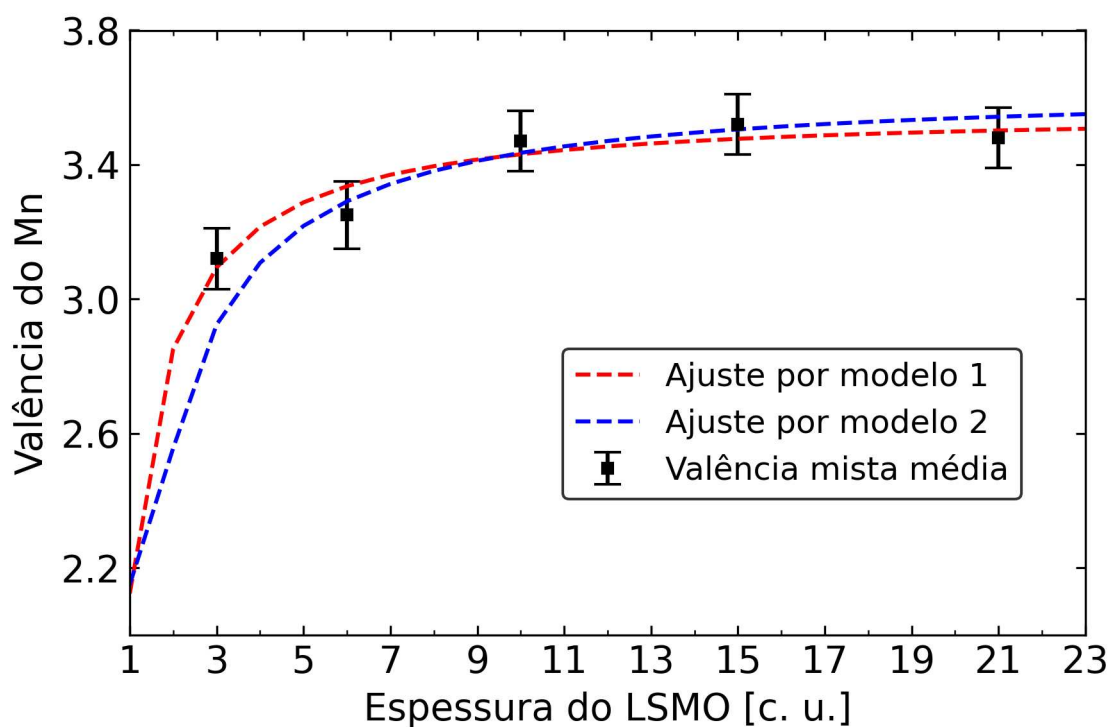


Figura 53 – Ajuste valência mista média em função da espessura dos filmes ultrafinos de LSMO pelos modelos descritos na subseção 3.3.1.2.

Tabela 5 – Valores para a valência mista média na superfície ( $V_s$ ), no volume ( $V_b$ ) e na interface ( $V_i$ ) do LSMO e para o comprimento de atenuação de raios X obtidos pelos modelos discutidos na subseção 3.3.1.2.

Modelo	$V_s$	$V_b$	$V_i$	$\delta$ [nm]
Modelo 1	2,12	3,63	–	3,91
Modelo 2	2,14	3,69	2,99	3,91

### Espectroscopia de absorção de raios X na borda K do O

Espectros de XAS na borda K do O apresentam informações acerca das transições entre os níveis  $1s \rightarrow 2p$  do oxigênio, exibindo um par de picos entre 530-534 eV, uma banda larga entre 534-540 eV convoluída de dois picos e uma outra banda larga entre 540-550 eV. Estas regiões estão identificadas respectivamente como A, B e C na figura 54.

Devido à forte hibridização dos orbitais  $2p$  do oxigênio com os orbitais do Mn, Sr e La no LSMO, o XAS na borda K é sensível as características dos estados desocupados dos elementos metálicos dos filmes [29, 61]. Nesse sentido, foi realizada a identificação das regiões A, B e C em termos desses orbitais metálicos.

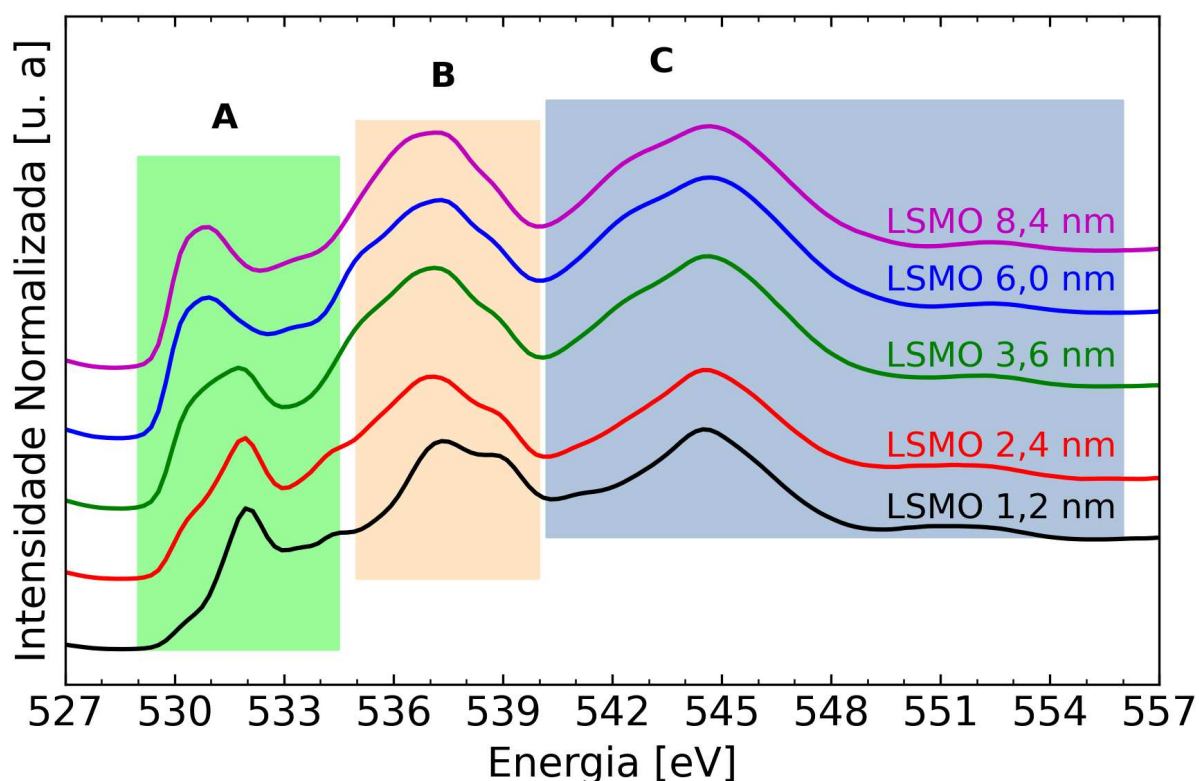


Figura 54 – Espectros de XAS na borda K do O em função da espessura do LSMO.

O Mn 3d possui estados majoritários e minoritários de spin, não degenerados devido à interação de troca, que estão hibridizados com os orbitais 2p do oxigênio [29, 61]. Cada um desses estados de spins para cima e para baixo sofre uma quebra de degenerescência devido ao campo cristalino octaédrico, sendo, conseqüentemente, divididos em estados  $e_g$  e  $t_{2g}$ , como ilustrado na figura 55. Os orbitais  $e_g$  da banda de spins majoritários e  $t_{2g}$  da banda de spins minoritários são quase degenerados devido à energia da interação de troca ser levemente maior que o parâmetro de campo cristalino. Por isto, o Mn 3d no LSMO apresenta uma configuração de spin alto [61]. Portanto, o primeiro pico da região A é sensível a essa mistura de estados quase degenerados de spins  $e_g$  majoritários e  $t_{2g}$  minoritários. O segundo pico é sensível aos estados  $e_g$  minoritários de mais alta energia.

Estes estados eletrônicos estão destacados pelas elipses amarela e azul na figura 55 e no decorrer das linhas tracejadas no interior da região verde conforme mostrado na figura 56. Este mesmo raciocínio pode ser aplicado a qualquer XAS na borda K do O para compostos onde há simetria octaédrica e forte hibridização entre orbitais 2p do oxigênio com orbitais metálicos.

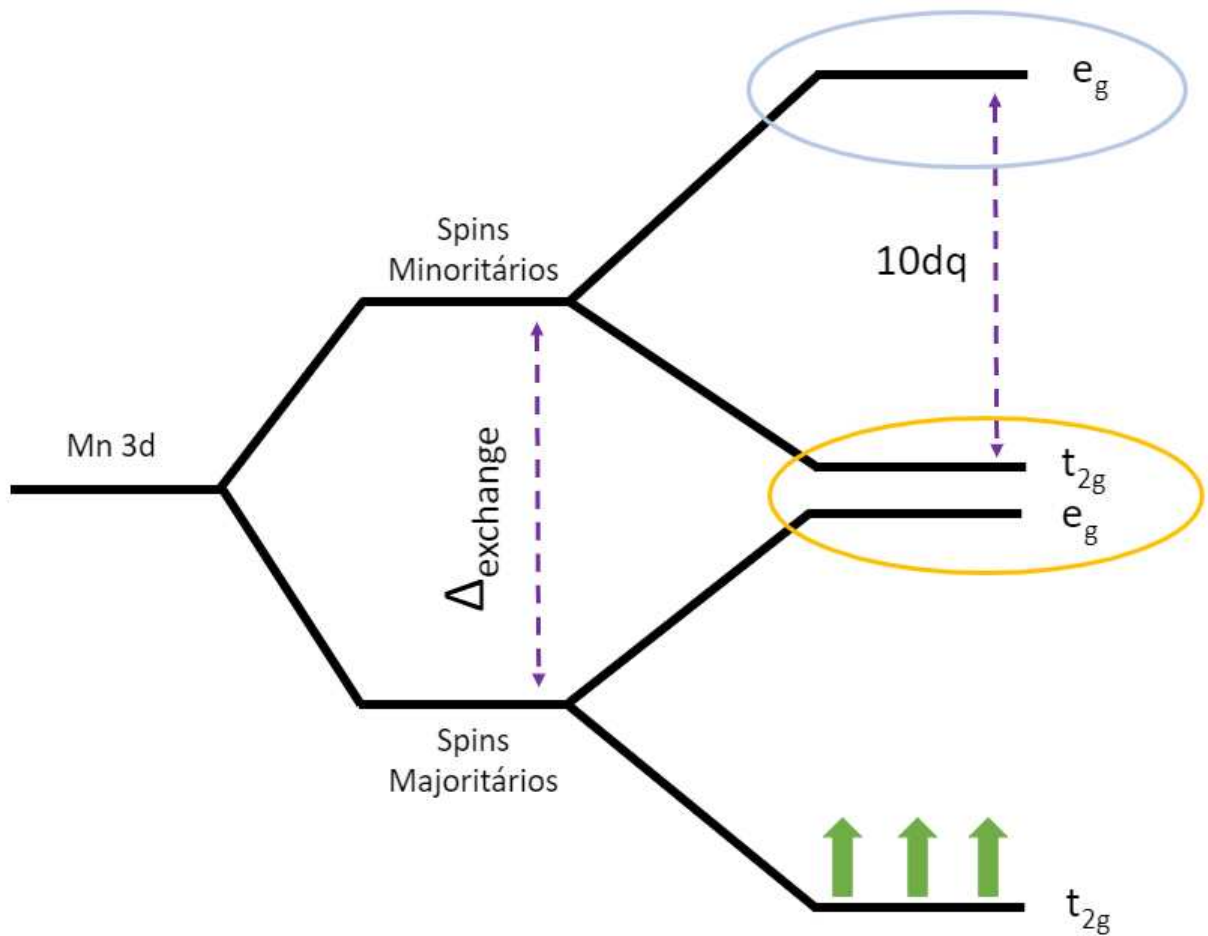


Figura 55 – Diagrama dos níveis de energia 3d do Mn no LSMO. Inicialmente as bandas de spin majoritários e minoritários são deslocadas em energia devido à interação de troca. Em seguida, por conta do campo cristalino octaédrico, estas bandas de energia são desdobradas em orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ . O parâmetro de interação de troca é sutilmente maior que o parâmetro de campo cristalino. Fonte: adaptada de [61].

Além disso, observa-se que estas regiões evoluem conforme a espessura do LSMO aumenta. Inicialmente supôs-se que, devido à sensibilidade do modo TEY de detecção à superfície, os dois picos da região A nas amostras mais finas seriam das transições discutidas acima no STO. Neste sentido, foram considerados mais dois espectros de XAS na borda K do O: um espectro de um substrato de STO e outro de um filme de LSMO de 40 nm, apresentados na figura 56. A inclusão desses dois espectros comprovou que a evolução desses dois picos na região A é decorrente da sondagem de oxigênios do substrato nas amostras mais finas, como identificado na figura 56.

A banda na região B pode ser identificada em termos da hibridização dos orbitais 2p do oxigênio com os orbitais 4d do Sr e 5d do La [29, 61]. Fazendo uma comparação entre os espectros de STO e LSMO (ultrafinos desse trabalho até o de 40 nm de espessura) observa-se que o STO apresenta a banda na região B deslocada para direita em relação a todos os filmes de LSMO. A razão deste deslocamento é que, no LSMO, agora existe La (3+), enquanto no STO há apenas Sr 2+. Percebe-se também que há uma grande contribuição de O do substrato para o espectro de LSMO 1,2 nm. Por outro lado, a região C está associada a hibridizações entre estados sp do Mn nos filmes de LSMO e a hibridizações entre estados sp do Ti no substrato, que não são relevantes para uma análise das propriedades do estado fundamental neste momento. A figura 56 resume a identificação das regiões A, B e C do espectro de XAS na borda K do O para o LSMO e também para o STO.

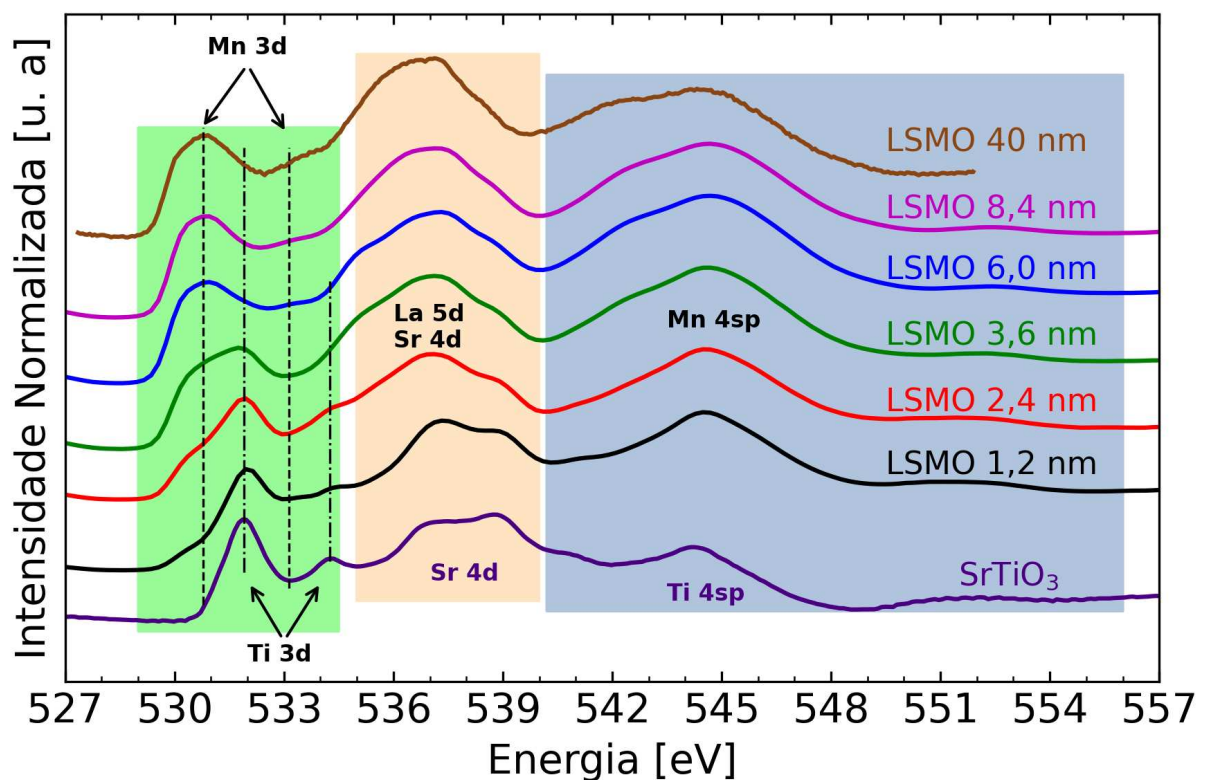


Figura 56 – XAS na borda K do O em função da espessura dos filmes ultrafinos de LSMO. Para permitir uma melhor análise dos espectros em função da espessura do LSMO, foram incluídos nessa figura um espectro de STO e de um LSMO 40 nm.



### Dicroísmo linear de raios X

A relação entre o dicroísmo, calculado pela integração da área abaixo da borda  $L_3$  do XLD ( $A_{xld}$ ), e a espessura dos filmes ultrafinos de LSMO segue apresentado na figura 57. O cálculo das barras de erro nos espectros de dicroísmo e a alta variação dos valores são discutidos no apêndice E. Percebe-se que para a amostra mais fina, LSMO 1,2 nm, a  $A_{xld}$  é positiva enquanto para o restante das amostras é negativa. Esta inversão no sinal de  $A_{xld}$  indica que, além da quebra de degenerescência devido à deformação elástica da epitaxia, também há uma modificação da estrutura eletrônica nas interfaces do filme. Esta inversão no sinal da  $A_{xld}$  das amostras é justificada através da reconstrução orbital na superfície do filme devido à falta do oxigênio apical na primeira camada do filme [18, 29], como ilustrado na figura 11. A ausência deste oxigênio favorece uma ocupação dos orbitais  $d_{z^2}$  contrabalanceando a ocupação dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  imposta pela deformação elástica de caráter tênsil no plano.

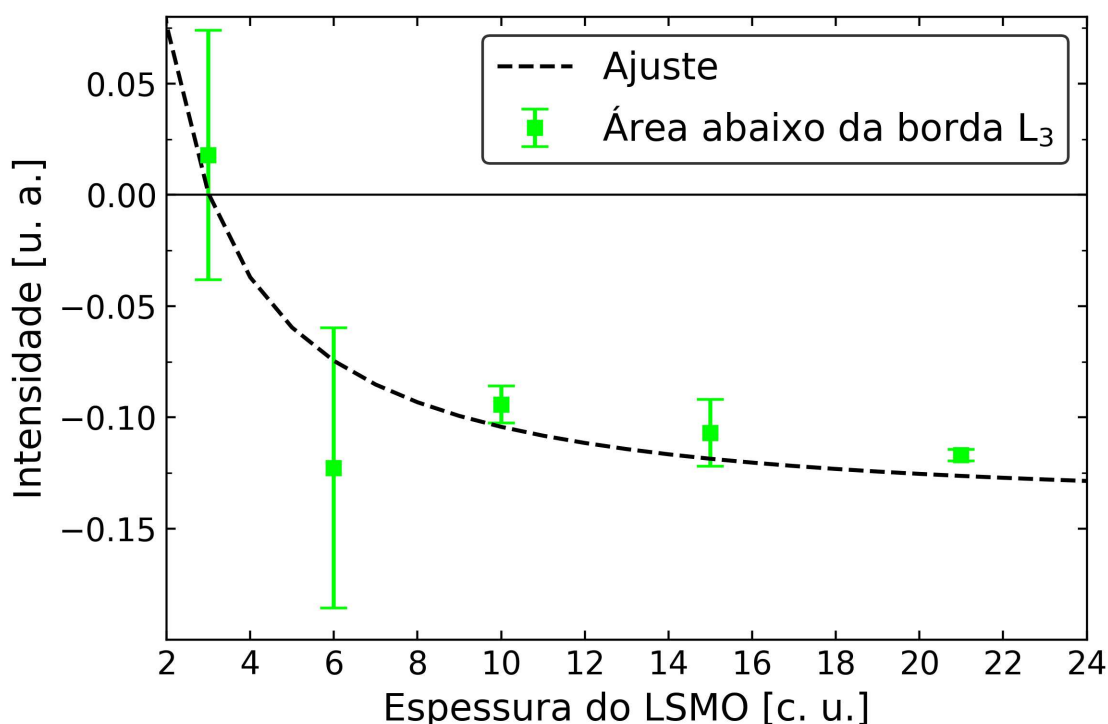


Figura 57 – Área integrada abaixo do sinal de XLD para as amostras de LSMO e o ajuste em função da espessura do LSMO.

Por conseguinte, o sinal do XLD dado em termos da  $A_{xld}$  foi ajustado para obter a probabilidade de ocupação dos orbitais  $e_g$  da superfície ( $P_s$ ) e do bulk ( $P_b$ ), utilizando o modelo apresentado na subseção 3.3.2.1. O ajuste também está apresentado na figura 57. Através deste ajuste também é possível obter o comprimento de atenuação ( $\delta$ ) dos raios X na amostra. Os valores obtidos para  $P_s$ ,  $P_b$  e  $\delta$  foram 30,36%, -16,65% e 3,89 nm, respectivamente. Os valores obtidos para as ocupações relativas dos orbitais  $e_g$  estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Ocupação relativa dos orbitais  $e_g$  calculada em termos de  $P_s$  e  $P_b$ .

<b>Ocupação orbital para a superfície</b>	
$d_{z^2}$	65,18%
$d_{x^2-y^2}$	34,82%
<b>Ocupação orbital para o volume</b>	
$d_{z^2}$	41,67%
$d_{x^2-y^2}$	58,33%

Também foi investigado se a interface com o substrato desempenha alguma influência em fenômenos associados à formação de camadas magnéticas mortas (CMM). Utilizando um modelo semelhante ao considerado na modelagem da valência nos dados de XAS, obteve-se que a interface não apresenta nenhum efeito de reconstrução orbital, podendo ser, portanto, considerada como parte do volume do filme de LSMO. A quebra de degenerescência dos orbitais  $e_g$  na superfície, devido à deformação elástica e quebra de simetria, acontece de tal maneira que favorece a ocupação orbital fora do plano, caracterizando o fenômeno de reconstrução orbital. Ao que tudo indica, a redução da valência do Mn na superfície dos filmes pode estar relacionada ao fenômeno de reconstrução orbital durante a formação de CMM na superfície do LSMO.

---

## CAPÍTULO 5

---

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Uma série sistemática de filmes epitaxiais ultrafinos de  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) com diferentes espessuras foi depositada, via deposição por laser pulsado (PLD), sobre substratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO). Estas amostras foram caracterizadas por técnicas de absorção e espalhamento de raios X, e por magnetometria tradicional, com a finalidade de investigar se a formação de camadas magnéticas mortas (CMM) nas interfaces pode ser explicada em termos das variações de valência do Mn e reconstrução orbital.

Associando os resultados de difração de raios x de alta resolução (HR-XRD) e refletividade de raios X (XRR) conclui-se que o processo de deposição por PLD é adequado para a produção de filmes ultrafinos e com baixa rugosidade. Os filmes ultrafinos LSMO produzidos por PLD apresentaram alta qualidade cristalina e epitaxia imposta pelo substrato monocristalino de STO. A simulação dos padrões de HR-XRD e o mapeamento do espaço recíproco confirmaram que há uma deformação elástica tênsil na interface filme/substrato e uma consequente redução do parâmetro de rede  $c$  do LSMO.

A caracterização magnética por meio das técnicas de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) e magnetometria de amostra vibrante (VSM) apresentam a mesma tendência na redução de momento magnético com a redução da espessura do LSMO. A associação destes resultados corrobora com a formação CMM na superfície dos filmes ultrafinos de LSMO. Entretanto, possíveis erros sistemáticos na preparação das amostras impediram a determinação da espessura destas CMM.

Alguns mecanismos físicos associados à formação de CMM foram investigados por meio da espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e dicroísmo linear de raios X (XLD). Os resultados de XAS forneceram um perfil do estado de oxidação do Manganês, indicando que ocorre uma diminuição na valência do Mn conforme a espessura do LSMO é reduzida. Este fato tem estreita relação com a perda do momento magnético nesse sistema, visto que o Mn se torna menos magnético conforme seu estado de oxidação é reduzido. Além disto, foi possível verificar através do XLD que ocorre uma quebra de simetria na superfície do LSMO. Esta quebra de simetria dá origem a uma reconstrução orbital na superfície dos filmes ultrafinos de LSMO. Neste sentido, na superfície ocorre a ocupação orbital preferencial dos orbitais  $e_g$  fora do plano enquanto no volume do filme ocorre a ocupação dos orbitais  $e_g$  no plano. Por conta da sensibilidade das técnicas utilizadas à superfície das amostras não verificou-se nenhum efeito eletrônico da interface filme/substrato.

Por fim, foi elaborada uma hipótese a fim de justificar a redução de momento magnético observado. Esta hipótese considera que interações de supertroca, responsáveis pelo antiferromagnetismo, se tornam dominantes na superfície dos filmes ultrafinos de LSMO contrabalanceando a interação de dupla-troca, que é responsável pelo ordenamento ferromagnético do LSMO. As interações supertroca possivelmente são favorecidas pela redução de valência do Mn e pela ocupação preferencial dos orbitais  $e_g$  fora do plano na superfície do LSMO.

## 5.1 Perspectivas

A principal perspectiva para a sequência deste trabalho está em entender se outros mecanismos físicos, como a transferência de carga metal–ligante e a contribuição de momento magnético anômalo (MMA), desempenham algum papel na formação desta CMM na superfície de filmes finos de manganitas. Neste sentido, propõe-se caracterizar as amostras e substratos tratados de STO em baixa temperatura por VSM. Resultados de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Ti e de espectroscopia de fotoemissão (XPS) já foram obtidos e podem ser considerados e analisados a fim de melhor modelar o problema considerado.

Uma outra perspectiva é realizar a simulação dos espectros das referências utilizadas no ajuste de combinação linear para obtenção da valência mista média do Mn utilizando a teoria

de multipletos. Em geral, a utilização de espectros publicados já fornece bons resultados para a valência mista média, entretanto, existe muita divergência entre espectros do mesmo material que varia de acordo com as calibrações de energia utilizadas nas linhas de luz de cada síncrotron. Este problema gera um trabalho minucioso no momento de construção do banco de dados. Além disso, é bastante complicado determinar o estado final em uma transição de borda L em metais 3d devido aos níveis p e d estarem muito próximos em energia, dificultando a identificação de transições de menor intensidade ou que estão convoluídas em bandas de energia. Portanto, espera-se que a simulação dos espectros através do cálculo de multipletos, além de fornecer um respaldo teórico para as transições características em cada espectro, possa acelerar a construção de futuros bancos de dados de espectros de Mn e outros metais de transição. Esta etapa teve início e envolve colaboração entre integrantes dos grupos IPÊ e SABIÁ do LNLS.

Uma perspectiva pontual para um trabalho futuro é confrontar se os valores obtidos para o parâmetro de rede  $c$  obtidos por meio da simulação dos padrões de difração utilizando teoria dinâmica e, conseqüentemente, a espessura de um determinado filme fino, corroboram com resultados obtidos através da difração de elétrons de alta energia de reflexão (RHEED). Em geral, RHEED é utilizada em paralelo ao processo de deposição dos filmes finos por PLD e permite que a espessura do filmes seja determinada precisamente em número de células unitárias. É válido dizer que neste trabalho não foi utilizado RHEED durante o crescimento das amostras.

---

## REFERÊNCIAS

---

- 1 TOKURA, Y.; HWANG, H. Y. Complex oxides on fire. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 9, p. 694–695, 2008. Citado na página 15.
- 2 CHANDRASENA, R. U. *Investigations of Strongly-Correlated Complex Metal Oxides and Interfaces Using Synchrotron X-ray Spectroscopy*. [S.l.]: Temple University, 2019. Citado na página 15.
- 3 SÁNCHEZ, F.; OCAL, C.; FONTCUBERTA, J. Tailored surfaces of perovskite oxide substrates for conducted growth of thin films. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 7, p. 2272–2285, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 15, 51 e 109.
- 4 TRAPPEN, R. B. Depth dependent atomic valence determination in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films using synchrotron techniques. 2019. Citado 7 vezes nas páginas 15, 18, 19, 49, 51, 57 e 59.
- 5 ISHIHARA, T. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009. Citado na página 15.
- 6 LAURETTI, P. Física para curiosos: você sabe o que são propriedades emergentes? <<https://www.ecodebate.com.br/2015/01/06/meio-ambiente-e-o-principio-das-propriedades-emergentes-artigo-de-roberto-naime/>>. Citado na página 15.
- 7 NAIME, R. Meio ambiente e o princípio das propriedades emergentes. <<https://www.ecodebate.com.br/2015/01/06/meio-ambiente-e-o-principio-das-propriedades-emergentes-artigo-de-roberto-naime/>>. Citado na página 15.
- 8 ALBAR, A. *Defect Engineering and Interface Phenomena in Tin Oxide*. Tese (Doutorado), 2017. Citado na página 15.
- 9 SPARKS, T. D. *Oxide Thermoelectrics: The Role of Crystal Structure on Thermopower in Strongly Correlated Spinels*. Tese (Doutorado), 2012. Citado na página 15.
- 10 LI, L. et al. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interfaces. *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 10, p. 762–766, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 87.

- 11 DIKIN, D. et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in two dimensions. *Physical Review Letters*, APS, v. 107, n. 5, p. 056802, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 87.
- 12 LOPEZ-BEZANILLA, A.; GANESH, P.; LITTLEWOOD, P. B. Magnetism and metal-insulator transition in oxygen-deficient SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 11, p. 115112, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 87.
- 13 BERT, J. A. et al. Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface. *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 10, p. 767–771, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 87.
- 14 CHAKHALIAN, J. et al. Colloquium: Emergent properties in plane view: Strong correlations at oxide interfaces. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 86, n. 4, p. 1189, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- 15 COEY, J.; VENKATESAN, M. Half-metallic ferromagnetism: Example of cro 2. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 91, n. 10, p. 8345–8350, 2002. Citado na página 17.
- 16 NADGORNÝ, B. et al. Origin of high transport spin polarization in La 0.7 Sr 0.3 MnO 3: direct evidence for minority spin states. *Physical Review B*, APS, v. 63, n. 18, p. 184433, 2001. Citado na página 17.
- 17 PORTER, S. et al. Magnetic dead layers in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> revisited. *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 53, n. 11, p. 1–4, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 17, 18, 19, 48 e 87.
- 18 PESQUERA, D. et al. Surface symmetry-breaking and strain effects on orbital occupancy in transition metal perovskite epitaxial films. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2012. Citado 8 vezes nas páginas 18, 19, 28, 49, 63, 64, 65 e 96.
- 19 FREELAND, J. et al. Suppressed magnetization at the surfaces and interfaces of ferromagnetic metallic manganites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 31, p. 315210, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- 20 HUIJIBEN, M. et al. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> films. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 9, p. 094413, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- 21 JOHNSON, M.; LEMMENS, P. Crystallography and chemistry of perovskites. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, Wiley Online Library, 2007. Citado na página 23.
- 22 ONISHI, T. Quantum chemistry in functional inorganic materials. In: *Advances in Quantum Chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 64, p. 31–81. Citado na página 23.
- 23 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. et al. *Compendium of chemical terminology*. [S.l.]: Blackwell Science Oxford, 1997. v. 1669. Citado na página 23.
- 24 DEPIANTI, J. Estudo de propriedades estruturais e magnéticas em compostos de Ca<sub>(2-x)</sub>A<sub>(x)</sub>MnReO<sub>6</sub> com A = Y, Ce. *Vitória: Tese (Doutorado em Física)*, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 23, 24, 25, 26 e 27.
- 25 BETHE, H. Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 395, n. 2, p. 133–208, 1929. Citado na página 23.

- 26 VLECK, J. H. V. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. [S.l.]: Clarendon Press, 1932. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 26.
- 27 BROWN, T. L. *Chemistry: the central science*. [S.l.]: Pearson Education, 2009. Citado na página 24.
- 28 SOUZA-NETO, N. M. et al. Local tetragonal distortion in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  strained thin films probed by x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 17, p. 174451, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 48.
- 29 CUI, B. et al. Tuning the entanglement between orbital reconstruction and charge transfer at a film surface. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, p. 4206, 2014. Citado 9 vezes nas páginas 28, 45, 48, 49, 75, 92, 93, 95 e 96.
- 30 ANNESE, E. et al. Influence of the growth parameters on the electronic and magnetic properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  epitaxial thin films. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 437, p. 281–286, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 74.
- 31 TEBANO, A. et al. Evidence of orbital reconstruction at interfaces in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  films. *arXiv preprint arXiv:0708.3973*, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 28, 48 e 49.
- 32 ZENIA, H. et al. Electronic and magnetic properties of the (001) surface of hole-doped manganites. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 2, p. 024416, 2005. Citado na página 29.
- 33 ZENIA, H.; GEHRING, G.; TEMMERMAN, W. Magnetic order and valency at  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  interfaces. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 9, n. 4, p. 105, 2007. Citado na página 29.
- 34 CHAKHALIAN, J. et al. Orbital reconstruction and covalent bonding at an oxide interface. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 318, n. 5853, p. 1114–1117, 2007. Citado na página 29.
- 35 BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2003. Citado 9 vezes nas páginas 31, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 42 e 48.
- 36 COUTRIM, L. T. et al. Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_6$ . Universidade Federal de Goiás, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 31, 36, 39, 40 e 41.
- 37 COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010. Citado 8 vezes nas páginas 32, 33, 34, 35, 37, 38, 40 e 41.
- 38 PRYDS, N.; ESPOSITO, V. When two become one: An insight into 2d conductive oxide interfaces. *Journal of Electroceramics*, Springer, v. 38, n. 1, p. 1–23, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- 39 YU, P.; CHU, Y.-H.; RAMESH, R. Oxide interfaces: pathways to novel phenomena. *Materials Today*, Elsevier, v. 15, n. 7-8, p. 320–327, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 43, 45, 46 e 47.
- 40 UCER, B. K. Notas de aula: epitaxia. <http://users.wfu.edu/ucerkb/Nan242/L12-Epitaxy.pdf>, 2007. Citado na página 43.



- 41 HWANG, H. Y. et al. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 2, p. 103–113, 2012. Citado na página 47.
- 42 OGUGUA, S. N.; NTWAEABORWA, O. M.; SWART, H. C. Latest development on pulsed laser deposited thin films for advanced luminescence applications. *Coatings*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 11, p. 1078, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 81.
- 43 PESQUERA, D. et al. X-ray interference effects on the determination of structural data in ultrathin  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 99, n. 22, p. 221901, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 52, 76 e 78.
- 44 SANTOS, P. C. S. et al. Filmes finos epitaxiais de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , um estudo das propriedades estruturais através de simulação do padrão de difração. Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 52, 53 e 76.
- 45 MORI, T. J. d. A. et al. *Materiais e técnicas para nanoestruturas magnetoelétricas compósitas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2014. Citado na página 53.
- 46 HENDERSON, G. S.; GROOT, F. M. D.; MOULTON, B. J. X-ray absorption near-edge structure (xanes) spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, v. 78, n. 1, p. 75–138, 2014. Citado na página 54.
- 47 SALLUZZO, M.; GHIRINGHELLI, G. Oxides and their heterostructures studied with x-ray absorption spectroscopy and resonant inelastic x-ray scattering in the “soft” energy range. In: *Spectroscopy of Complex Oxide Interfaces*. [S.l.]: Springer, 2018. p. 283–314. Citado na página 54.
- 48 NAKAJIMA, R.; STÖHR, J.; IDZERDA, Y. U. Electron-yield saturation effects in l-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of fe, co, and ni. *Physical Review B*, APS, v. 59, n. 9, p. 6421, 1999. Citado 7 vezes nas páginas 55, 68, 113, 118, 119, 120 e 121.
- 49 RUOSI, A. et al. Electron sampling depth and saturation effects in perovskite films investigated by soft x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 90, n. 12, p. 125120, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 55, 113, 121 e 126.
- 50 GERBER, O. et al. Low oxidation state and enhanced magnetic properties induced by raspberry shaped nanostructures of iron oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 43, p. 24665–24673, 2015. Citado na página 57.
- 51 DUBA, A.; NICHOLLS, I. The influence of oxidation state on the electrical conductivity of olivine. *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, v. 18, n. 1, p. 59–64, 1973. Citado na página 57.
- 52 HOLMES, A. T.; JACCARD, D.; MIYAKE, K. Valence instability and superconductivity in heavy fermion systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 76, n. 5, p. 051002, 2007. Citado na página 57.
- 53 MANCEAU, A.; MARCUS, M. A.; GRANGEON, S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by xanes spectroscopy. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 97, n. 5-6, p. 816–827, 2012. Citado na página 57.

- 54 GILBERT, B. et al. Multiple scattering calculations of bonding and x-ray absorption spectroscopy of manganese oxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 107, n. 16, p. 2839–2847, 2003. Citado na página 59.
- 55 YI, D. et al. A new way to tune emergent magnetism. *Advanced Light Source Communications Group*, Advanced Light Source Communications Group, 2018. Citado na página 59.
- 56 LNLS. Soft x-ray absorption spectroscopy and imaging at Sirius. <<https://www.lnls.cnpem.br/facilities/sabia/>>. Citado na página 61.
- 57 NAKAJIMA, R. *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy in transition metal thin films*. [S.l.]: Stanford University, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 68, 131 e 133.
- 58 SOARES, M. M. *Croissance, structure et magnétisme dans les systèmes à décalage d'échange FM/AFM: approche fondamentale par la physique des surfaces*. Tese (Doutorado) — Université de Grenoble, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 68, 131, 132 e 134.
- 59 CHEN, C. et al. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical review letters*, APS, v. 75, n. 1, p. 152, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 68, 131 e 134.
- 60 ALCÂNTARA, K. et al. Morphological and stoichiometric effects of surface treatment on high miscut angle SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates. In preparation. Citado na página 79.
- 61 ABBATE, M. et al. Controlled-valence properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> and La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> studied by soft-x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 8, p. 4511, 1992. Citado 5 vezes nas páginas 88, 92, 93, 94 e 95.
- 62 JONG, M. P. de et al. Evidence for Mn 2+ ions at surfaces of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 1, p. 014434, 2005. Citado na página 88.
- 63 MUNDY, J. A. et al. Visualizing the interfacial evolution from charge compensation to metallic screening across the manganite metal–insulator transition. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–6, 2014. Citado na página 88.
- 64 LOWNDES, D. H. et al. Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 273, n. 5277, p. 898–903, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 107 e 109.
- 65 EASON, R. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. Citado na página 107.
- 66 WIKIPEDIA. Pulsed laser deposition. <[https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed\\_laser\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed_laser_deposition)>. Citado na página 107.
- 67 OLIVEIRA, R. D. et al. Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: basic principles and applications. *Atomic force microscopy-imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale*, InTech, v. 3, 2012. Citado na página 110.
- 68 WIKIPEDIA. Microscopia de força atômica. <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Microscópio\\_de\\_força\\_atômica](https://pt.wikipedia.org/wiki/Microscópio_de_força_atômica)>. Citado na página 111.

- 69 ISHIDA, N.; CRAIG, V. S. Direct measurement of interaction forces between surfaces in liquids using atomic force microscopy. *KONA Powder and Particle Journal*, Hosokawa Powder Technology Foundation, v. 36, p. 187–200, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 111 e 112.
- 70 GROOT, F. D.; KOTANI, A. *Core level spectroscopy of solids*. [S.l.]: CRC press, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 113, 116 e 117.
- 71 ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. *Elements of modern X-ray physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 113 e 115.
- 72 WILLMOTT, P. *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019. Citado na página 117.
- 73 THOLE, B. et al. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 12, p. 1943, 1992. Citado na página 131.
- 74 CARRA, P. X-ray circular dichroism as a probe of orbital and spin magnetizations. *Synchrotron Radiation News*, Taylor & Francis, v. 5, n. 6, p. 21–24, 1992. Citado na página 131.

---

## APÊNDICE A

---

# DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO

---

A deposição por laser pulsado (PLD) é um técnica experimental bastante consolidada que é utilizada no crescimento de filmes finos e heteroestruturas de óxidos complexos. A PLD possui algumas características que a distinguem de outros métodos de crescimento de filmes, como *sputtering* e evaporação térmica, fornecendo algumas vantagens no crescimento de óxidos complexos. Dentre algumas vantagens podemos citar a transferência estequiométrica do material a ser depositado, onde o filme possui a mesma concentração do alvo, e a capacidade de deposição reativa em gases ambientes, visto que essa técnica não utiliza feixe de elétrons ou filamentos para depositar o material [64].

O processo de deposição via PLD é realizado focalizando um laser pulsado de ultravioleta, com comprimento de onda em torno de 250 nm e duração de pulso entre 1 e 10 Hz, sobre o alvo, localizado na câmara de deposição, através de um conjunto de espelhos e lentes. Ao pulsar sobre o alvo, o laser transfere sua energia para o alvo gerando um rápido aquecimento e vaporização local. Este vapor é composto de um plasma denso, que contém átomos, moléculas e íons no estado fundamental e excitado bem como elétrons de alta energia oriundos do alvo. Este plasma se expande perpendicularmente em forma de pluma na direção do substrato, localizado a poucos centímetros acima do alvo. Ao atingir o substrato, o material vaporizado na pluma é condensado e o filme é depositado [64, 65, 66]. Uma ilustração do equipamento PLD é apresentada na figura 58.

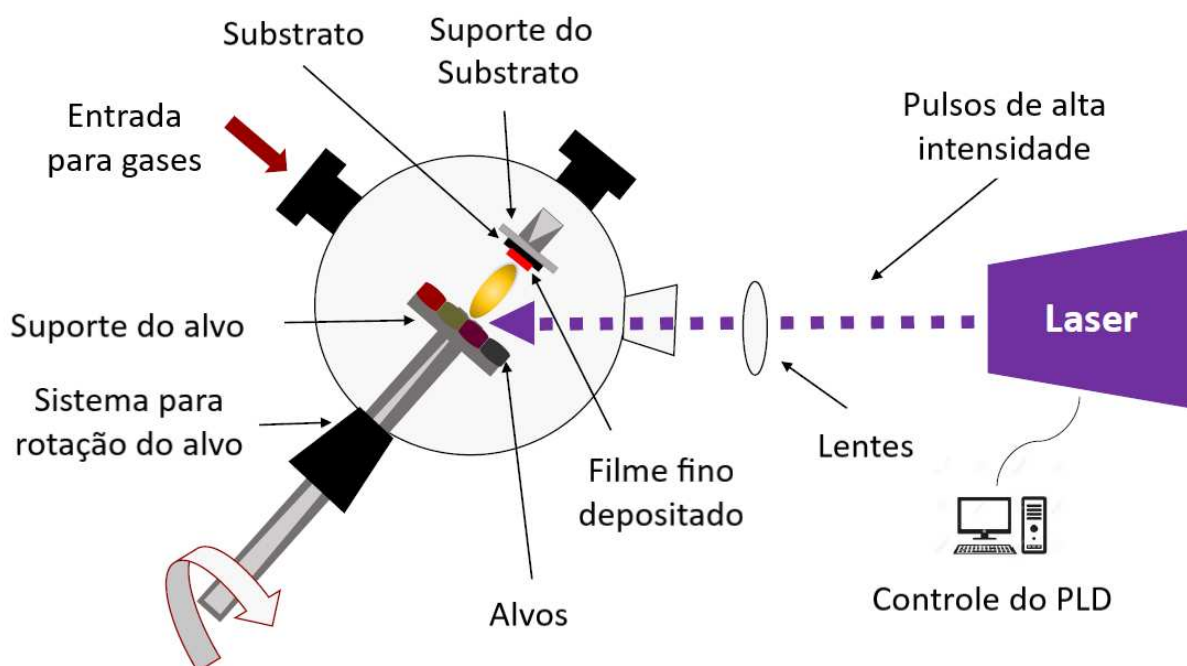


Figura 58 – Instrumentação de um equipamento de deposição por laser pulsado. O laser de ultravioleta pulsado é focalizado por lentes em um alvo do material que se deseja crescer o filme. Quando o laser atinge o alvo, acontece uma vaporização do material em forma de uma pluma, que se condensa no substrato, gerando o filme. Fonte: própria.

Para que a deposição ocorra de maneira correta, parâmetros como a distância entre o alvo e o substrato, temperatura do substrato e da câmara, pressão e fluxo de gás a ser utilizado e a quantidade de pulsos e a fluência do laser devem ser configurados previamente de maneira adequada. Em geral, os processos de deposição são realizados em função da temperatura. Por exemplo, no caso específico de filmes finos de LSMO/STO costuma-se utilizar temperaturas em torno de 780 °C. Isto acontece para fornecer energia suficiente ao sistema substrato-filme para que possa ser formada fase cristalina de interesse e também para melhorar a adsorção do filme no substrato.

Uma parte fundamental no processo de deposição de muitos filmes finos por PLD é a etapa do tratamento térmico após a deposição, também conhecido como *annealing*. Durante o *annealing*, o substrato e o filme são mantidos na câmara em uma temperatura em torno de 600 °C por determinado período de tempo sob um fluxo de gás adequado. Esta última etapa do crescimento é realizada para que os átomos possam se reorganizar estruturalmente e também para que a oxidação seja completa.

Apesar das vantagens apresentadas acima, também existem desafios na PLD. Por exemplo, a calibração dos parâmetros utilizados para o crescimento de um determinado filme deve ser realizada com cuidado. A má calibração destes parâmetros pode induzir desordem na estrutura dos filmes crescidos e conseqüentemente afetar suas propriedades. Além disso, um outro desafio atual de usuários de PLD é a falta de uma descrição teórica que explique completamente a formação e expansão da pluma [3, 64].

---

## APÊNDICE B

---

# MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

---

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica empregada no estudo de superfícies dos materiais, a fim de obter uma visualização topográfica dos mesmos. A técnica teve seu desenvolvimento iniciado em meados de 1986 devido à necessidade de estudar materiais isolantes, algo que não era possível de fazer com os microscópios de tunelamento [67].

A AFM é uma ferramenta bastante útil na ciência de superfícies, pois permite analisar, por exemplo, como a superfície de um substrato está antes da deposição de um filme fino, se ela apresenta alguma contaminação ou impureza que possa prejudicar a qualidade do filme. Um outro ponto bastante forte dessa técnica é a capacidade de avaliar com alta resolução a qualidade superficial de um filme permitindo obter um perfil de rugosidade.

Os componentes de um AFM são: uma ponta ou ponteira de raio de alguns nanômetros (nm) localizada na extremidade de um cantiléver, um escâner piezoelétrico, um laser e um fotodetector de quatro quadrantes. O controle do sistema é realizado pelo controlador do microscópio, normalmente composto por um amplificador lock-in, microcontroladores e outros componentes eletrônicos necessários. Por fim, um computador é utilizado para processamento dos dados e visualização das informações. Um desenho esquemático de um AFM é apresentado na figura 59.

Durante um experimento de AFM, o cantiléver é aproximado da amostra de forma que a ponta fique em contato ou muito próxima da superfície que se deseja estudar. A depender do microscópio, o piezoelétrico pode realizar o movimento lateral da amostra, mantendo a ponta parada, ou o contrário. Isto possibilita que uma determinada área seja escaneada. Devido a

separação da ponta para a amostra ser da ordem de 0,2 a 10 nm (em modo não-contato esta distância pode ser maior), acontecem, então, interações localizadas entre a ponta e a superfície, que são sensíveis ao perfil morfológico da amostra. O cantiléver é monitorado por uma alavanca óptica, isto é, um laser é focalizado na parte traseira que, por conseguinte, é refletido em um fotodetector.

Um amplificador diferencial registra as variações de posição e da intensidade do laser produzidas pelas deflexões do cantiléver na superfície. Além disto, um sistema de controle em malha fechada é empregado de forma que a interação entre a ponta e a amostra é mantida constante durante a varredura. Sendo assim, o sistema detecta o movimento do cantiléver durante a varredura monitorando a deflexão vertical (no caso do modo contato) ou amplitude de oscilação (no caso do modo contato intermitente). A diferença entre o valor de setpoint e o valor medido no fotodetector é medida e tomada como o erro. Para corrigir o erro e manter o valor de setpoint, um piezoelétrico atua movimentando a ponta/cantiléver na direção z. O movimento do piezo z, que tem uma calibração (da relação entre nm e V) confiável, permite a conversão dos sinais elétricos em imagens topográficas [68].

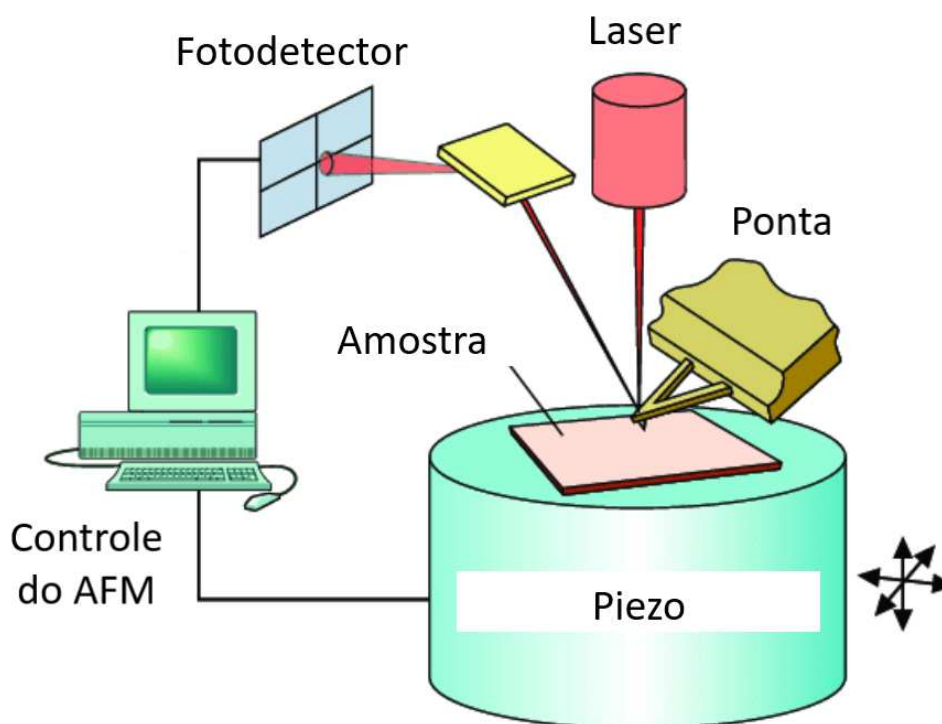


Figura 59 – Desenho esquemático de um AFM. Fonte: adaptado de ISHIDA, N. [69].



Existem três modos principais de medida em AFM: o modo contato, o modo contato intermitente e o modo não contato. O modo contato é caracterizado por uma separação entre a superfície e a sonda menor que 0,5 nm e é útil em varreduras rápidas e na análise de fricção de amostras ásperas. Por outro lado, a força empregada pelo cantiléver pode danificar ou deformar a superfície de amostras moles. O modo contato intermitente é caracterizado por um cantiléver que oscila para cima e para baixo em uma frequência entre 5 e 400 KHz, onde a ponta toca suavemente a superfície da amostra. Geralmente, o modo de contato intermitente é utilizado para obter imagens de estruturas que são fracamente ligadas a superfície ou de amostras moles, como polímeros e filmes finos. O modo não contato é caracterizado por a ponta não tocar a amostra, mas por oscilar acima dela durante a varredura. As vantagens que esse modo oferece são forças fracas exercidas sobre as amostras e conseqüentemente uma maior durabilidade das pontas [69].

---

## APÊNDICE C

---

# CORREÇÃO DE EFEITOS DE SATURAÇÃO NA DETECÇÃO POR RENDIMENTO TOTAL DE ELÉTRONS

---

Iniciaremos este apêndice com uma descrição do princípio básico da espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e uma discussão mais detalhada acerca dos possíveis modos de detecção, como o rendimento total de elétrons (TEY). Em seguida, serão discutidos os mecanismos envolvidos nos efeitos de saturação e, por fim, será apresentado o procedimento utilizado na correção destes efeitos como originalmente elaborado por Nakajima et al. [48] e adaptado por Ruosi et al. [49].

### **Princípios da absorção de raios X**

Na interação radiação-matéria, os fótons de raios X podem interagir de diversas formas com a matéria. Neste sentido, alguns dos fótons incidentes em um sólido podem ser espalhados ou aniquilados através do efeito fotoelétrico enquanto outros serão transmitidos. O processo de absorção de raios X está fundamentado no processo de absorção fotoelétrica, no qual um fóton de raio X é absorvido pelo átomo e o excesso de energia é transferido para um elétron do átomo. Este elétron excitado transita para estados desocupados, acima do nível de Fermi, permanecendo ligado ao átomo [70, 71].

Em seguida, um elétron de mais alta energia decai para preencher o buraco gerado. Para conservar energia, este decaimento pode acontecer por meio de dois processos distintos: a emissão de um fóton fluorescente ou emissão de um elétron Auger.

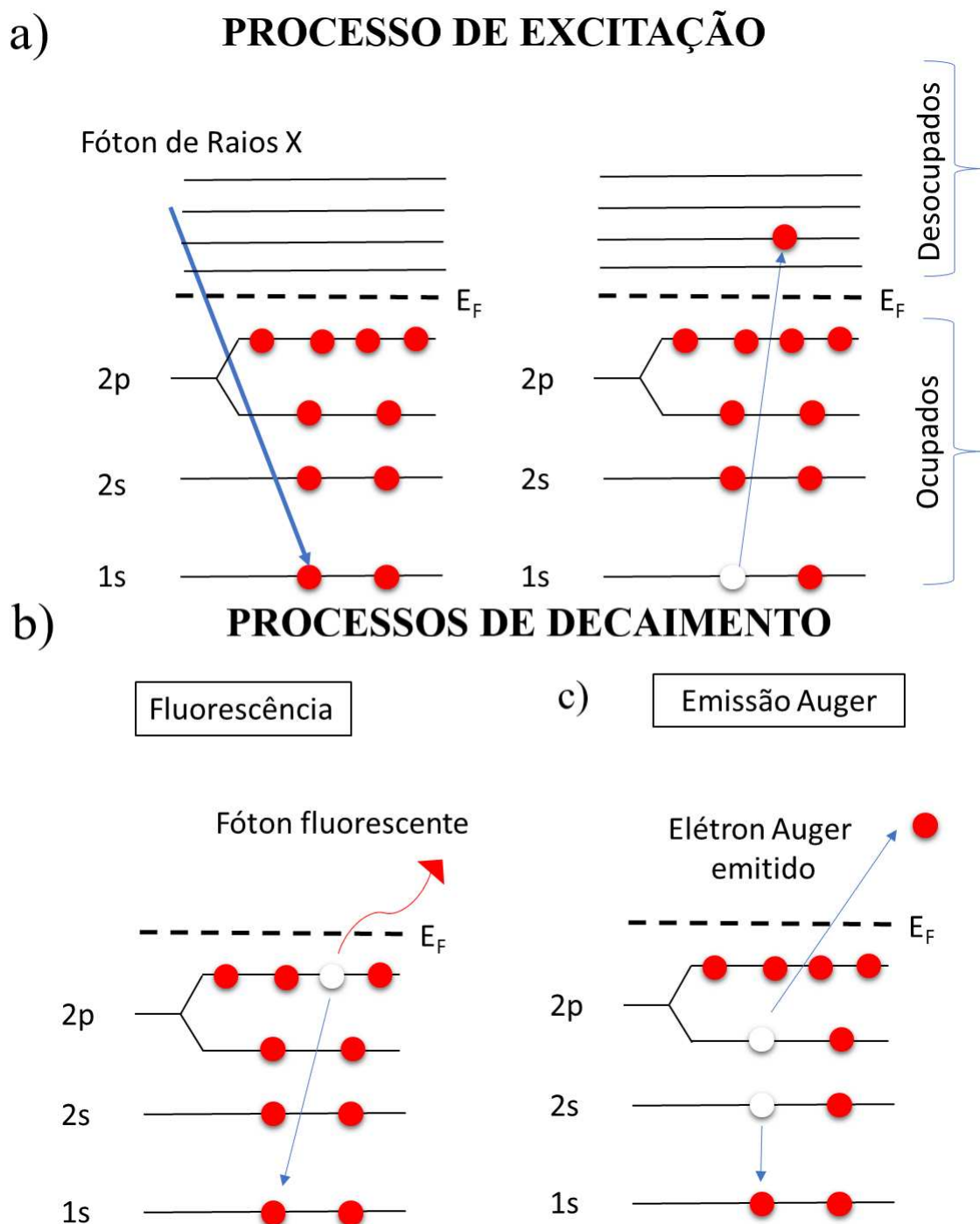


Figura 60 – Diagrama ilustrativo do a) processo de absorção de raios X e dos dois processos de decaimento, b) fluorescência e c) emissão de elétrons Auger. Fonte: própria.

No primeiro processo, um elétron de mais alta energia (localizado em uma camada mais externa) decai para preencher o buraco e o átomo emite um um fóton de raios X com energia igual à diferença entre os dois níveis envolvidos na transição eletrônica. O segundo processo é caracterizado pela emissão de um segundo elétron pelo átomo, que recebe o nome de elétron Auger. Neste caso, a energia cinética do elétron Auger é igual à diferença de energia do estado inicial da transição eletrônica e a energia de ionização da camada da qual o elétron Auger foi ejetado [71]. A figura 60 apresenta o processo de excitação e os processos de decaimento.

Um experimento de absorção de raios X consiste, basicamente, em variar a energia do fóton incidente e medir como o coeficiente de absorção linear,  $\mu$ , evolui. Este coeficiente é único para cada material e é obtido relacionando a intensidade do feixe de raios X incidente na amostra,  $I_0$ , e a intensidade do feixe de raios X transmitido pela amostra,  $I$ , durante o experimento. Por definição, o  $\mu$  é a atenuação dos raios X incidentes em uma camada com espessura  $dz$  distante  $z$  da superfície da amostra, como apresentado na figura 61.

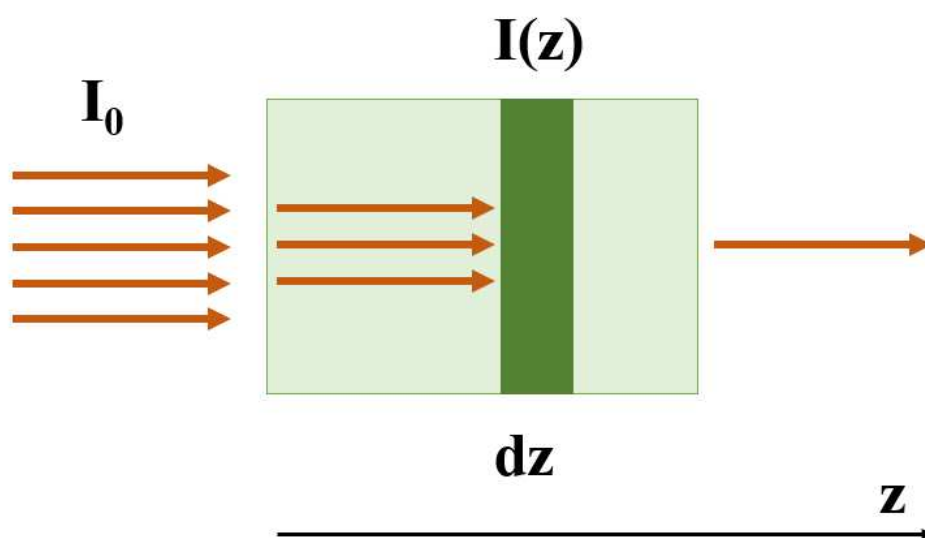


Figura 61 – Atenuação dos raios X na amostra devido à absorção. A atenuação dos raios X na amostra obedece um decaimento exponencial com um coeficiente de atenuação linear sendo o recíproco do coeficiente de absorção linear,  $\mu$ . Fonte: própria.

A intensidade dos raios X a uma distância  $z$  da superfície da amostra deve satisfazer a condição:

$$-dI = I(z)\mu dz \Rightarrow \frac{dI}{I(z)} = -\mu dz. \quad (\text{C.1})$$

A solução desta equação diferencial é obtida considerando a intensidade do feixe de raios X na superfície da amostra,  $I(z = 0) = I_0$ , tal que:

$$I(z) = I_0 \exp(-\mu z), \quad (\text{C.2})$$

onde, explicitamente, o coeficiente de absorção linear  $\mu$  é:

$$\mu = -\frac{1}{z} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (\text{C.3})$$

onde  $z$  é a espessura da amostra. Portanto, através de experimentos de absorção de raios X através do modo de transmissão pode-se determinar diretamente o coeficiente de absorção linear de raios X de um material.

Experimentos de absorção de raios X por transmissão são comuns para a faixa de raios X duros e quando as amostras são finas. Uma das vantagens deste modo de detecção é a possibilidade de determinar a seção de choque absoluta de uma transição. A seção de choque é a razão da probabilidade de uma transição eletrônica pelo fluxo de raios X e costuma-se apresentá-la da seguinte forma:

$$\sigma \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (\text{C.4})$$

onde  $H_{int}$  é o hamiltoniano de interação radiação-matéria,  $i$  e  $f$  representam o estado inicial e final da transição eletrônica e  $E_i$  e  $E_f$  são as energias do estado inicial e final.

Entretanto, uma das limitações da detecção por transmissão é a necessidade de amostras homogêneas com pequena espessura. Em geral, amostras com imperfeições ou variações de uniformidade na espessura podem afetar a forma espectral devido os chamados efeitos de espessura, que inserem contribuições não lineares na seção de choque. Por estas razões, este modo de detecção não é viável para experimentos de absorção em uma faixa de energia abaixo de 1 KeV [70]. Neste sentido, outros modos de detecção são empregados na faixa de energia dos raios X moles, como os modos de rendimento de fluorescência e o rendimento total de elétrons.

### **Rendimento de fluorescência versus rendimento total de elétrons**

Os modos de detecção por rendimento de fluorescência (FY) e por rendimento total de elétrons (TEY) estão fundamentados nos processos de decaimento, isto é, na emissão de um fóton de raios X ou de um elétron Auger. Sendo assim, através da medida de um dos produtos

originados no decaimento (fótons, elétrons Auger, íons que escapam da superfície da amostra), pode-se investigar amostras de espessura arbitrária na faixa dos raios X moles [70]. Nestes modos de detecção, o sinal medido é sempre proporcional à seção de choque de absorção e, conseqüentemente, não é possível quantificar diretamente o coeficiente de absorção linear de raios X.

A taxa de emissão de fótons fluorescentes é proporcional à terceira potência da diferença de energia entre os estados inicial e final de uma transição eletrônica. Isto quer dizer que as linhas de emissão K (transições  $1s \rightarrow 2p$ ) são mais prováveis e intensas que linhas de emissão L (transições  $2p \rightarrow 3d$ ), de forma que a fluorescência é mais forte para átomos pesados. O fóton de raio X criado no decaimento fluorescente tem um livre caminho médio de mesma ordem de magnitude dos fótons de raios X incidentes. Este fato torna a detecção por rendimento de fluorescência fortemente sensível ao volume da amostra, de forma que efeitos de superfície são desconsiderados [70, 72].

Por outro lado, a probabilidade de elétrons Auger serem emitidos aumenta com a diminuição da diferença de energia entre os estados inicial e final, sendo, portanto, um processo dominante para átomos mais leves. O espalhamento dos elétrons emitidos nos átomos vizinhos dá origem a uma cascata de elétrons, os elétrons secundários. A extrema minoria destes elétrons escapam pela superfície da amostra. Como a interação de elétrons com sólidos é muito intensa, os elétrons Auger e secundários gerados que escapam pela superfície tem origem próxima da superfície (até  $\approx 10$  nm). Este fato justifica o modo de detecção TEY ser extremamente sensível à superfície das amostras [70, 72].

Com o número cada vez maior de pesquisas em superfícies e interfaces e a consolidação de técnicas de absorção de raios X dependentes da polarização (dicroísmo linear de raios X, dicroísmo circular magnético de raios X) a preocupação sobre a presença de pequenos erros sistemáticos nos dados medidos aumentaram naturalmente. Uma preocupação recorrente e extremamente válida é a possível presença de efeitos de saturação em dados espectroscópicos adquiridos por TEY ou FY. Os efeitos de saturação se caracterizam por um sinal detectado que não é proporcional a seção de choque conforme a energia é variada. Desta forma, as intensidades das bordas de absorção podem se apresentar reduzidas ou saturadas. Estes efeitos tem origem em situações onde o comprimento de atenuação dos raios X ( $\lambda_x$ ) e a profundidade de escape dos

elétrons ou livre caminho médio dos elétrons ( $\lambda_e$ ) tem mesma ordem de grandeza [48].

### Descrição dos efeitos de saturação no rendimento total de elétrons

O grau dos efeitos de saturação no TEY depende do comprimento de atenuação dos raios X ( $\lambda_x$ ) e da profundidade de escape dos elétrons ( $\lambda_e$ ) pela superfície da amostra. Neste sentido, para construir um bom entendimento da origem dos efeitos de saturação iremos considerar algumas situações relacionando  $\lambda_x$  e  $\lambda_e$ . É válido dizer que  $\lambda_x$  é inversamente proporcional ao coeficiente de absorção linear e, como as medidas de absorção em geral são realizadas em função de um ângulo da amostra em relação ao feixe de raios X incidente,  $\theta$ , pode-se definir a profundidade de penetração dos raios X como  $\lambda_x \cos(\theta)$ . A figura 62 ilustra todas estas variáveis acima apresentadas.

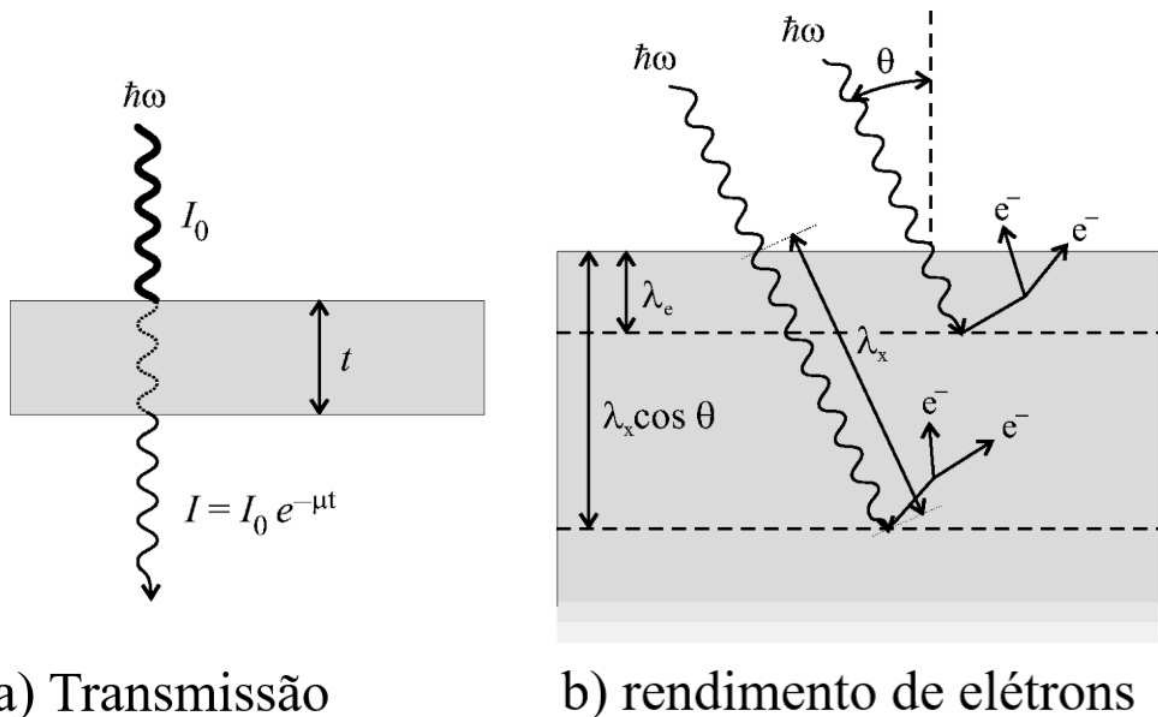


Figura 62 – Descrição qualitativa dos métodos de detecção de a) transmissão e b) rendimento total de elétrons (TEY) em medidas de absorção de raios X. O  $\lambda_e$  representa o livre caminho médio dos elétrons e o  $\lambda_x$  representa o comprimento de atenuação dos raios X na amostra e é definido como o recíproco do coeficiente de absorção linear de raios X. A profundidade de penetração,  $\lambda_x \cos(\theta)$ , representa a camada onde os os elétrons Auger foram gerados após a amostra absorver os fótons de raios X incidentes. Fonte: adaptado de Nakajima, R. et al.

**Caso 1: profundidade de penetração dos raios X ( $\lambda_x \cos(\theta)$ ) muito menor que o livre caminho médio dos elétrons ( $\lambda_e$ )**

Quando  $\lambda_x \cos(\theta) \ll \lambda_e$ , todos os fótons de raios X incidentes são convertidos em fotoelétrons. Por conseguinte, o sinal medido será proporcional à intensidade dos raios X incidentes,  $I_0$ , e não ao coeficiente de absorção linear de raios X,  $\mu$ . Neste caso, o número de elétrons que chega à superfície decai exponencialmente com a profundidade ou distância em relação à superfície, de acordo com:

$$dY_e(z) = dY_{e,0}(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_e}\right), \quad (\text{C.5})$$

onde  $dY_e(z)$  é o número de elétrons que chega a superfície,  $dY_{e,0}(z)$  é o número de elétrons produzidos em uma camada de espessura  $dz$  a uma distância  $z$  da superfície [48].

Portanto, para este caso, o sinal medido por TEY é a soma das contribuições das várias camadas cujo fator de contribuição é dado pela probabilidade de escape dos elétrons pela superfície conforme a equação C.5.

**Caso 2: profundidade de penetração dos raios X ( $\lambda_x \cos(\theta)$ ) muito maior que o livre caminho médio dos elétrons ( $\lambda_e$ )**

Quando  $\lambda_x \cos(\theta) \gg \lambda_e$ , o sinal medido no TEY agora é composto por fotoelétrons, elétrons Auger e elétrons secundários gerados pelo processo inelástico de cascata dos elétrons primários de alta energia. Estes elétrons Auger de alta energia são criados no processo de decaimento por emissão Auger e são predominantemente responsáveis pelos elétrons secundários que dominam o sinal medido no TEY [48].

Podemos modelar esta situação considerando que número de elétrons Auger criados a uma profundidade  $z$  dentro de uma espessura  $dz$  em uma amostra é:

$$dY_{e,0}(Z) = I_0 \exp\left(\frac{-\mu z}{\cos(\theta)}\right) \frac{\mu dz}{\cos(\theta)}, \quad (\text{C.6})$$

onde  $\frac{z}{\cos(\theta)}$  representa a distância percorrida pelos fótons de raios X na amostra antes de atingir uma profundidade  $z$ ,  $\frac{\mu dz}{\cos(\theta)}$  é a fração de fótons absorvidos dentro de uma espessura  $dz$  e  $I_0 \exp\left(\frac{-\mu z}{\cos(\theta)}\right)$  é o número de fótons incidentes na amostra em uma profundidade  $z$ .



Substituindo a equação C.6 na equação C.5, podemos encontrar o TEY total ( $Y_e$ ) detectado em uma amostra semi-infinita [48], tal que:

$$dY_e(z) = I_0 \exp\left(\frac{-\mu z}{\cos(\theta)}\right) \frac{\mu dz}{\cos(\theta)} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e}\right) \equiv \frac{I_0 \mu}{\cos(\theta)} \exp\left[(-z) \frac{\lambda_x + \lambda_e / \cos(\theta)}{\lambda_x \lambda_e}\right] dz \quad (\text{C.7})$$

e integrando em  $z$  de 0 a  $\infty$ , obtém-se:

$$Y_e = \left(\frac{I_0 \mu}{\cos(\theta)}\right) \left(\frac{\lambda_x + \lambda_e / \cos(\theta)}{\lambda_x \lambda_e}\right) \equiv \left(\frac{I_0 \lambda_e}{\cos(\theta)}\right) \left(\frac{1}{1 + \lambda_e / \lambda_x \cos(\theta)}\right) \mu. \quad (\text{C.8})$$

Denominando:

$$C = G \left(\frac{I_0 \lambda_e}{\cos(\theta)}\right), \quad (\text{C.9})$$

onde  $C$  é uma constante de proporcionalidade e  $G$  é uma função de ganho proporcional à energia dos fótons de raios X incidentes na amostra, que descreve a energia média do número de elétrons produzidos na cascata de elétrons iniciada no decaimento do elétron Auger.

Desta forma, obtém-se que o TEY detectado em uma amostra semi-infinita é descrito por:

$$Y_e = C \left(\frac{1}{1 + \lambda_e / \lambda_x \cos(\theta)}\right) \mu, \quad (\text{C.10})$$

onde  $C$  aumenta proporcionalmente ao livre caminho médio dos elétrons. Além disto, quando o experimento é realizado em incidência rasante, esta constante aumenta devido ao número de fótons absorvidos na superfície ser maior, o que aumenta a produção de fotoelétrons neste local da amostra. Portanto, pode-se concluir que em incidência rasante haverá uma contribuição maior dos efeitos de saturação [48].

O fator de efeito de saturação está presente na equação C.10 e pode ser explicitado da seguinte maneira:

$$f(\theta, \lambda_x, \lambda_e) \equiv \frac{1}{1 + \lambda_e / \lambda_x \cos(\theta)}, \quad (\text{C.11})$$

o qual depende do ângulo de incidência dos raios X, da profundidade de penetração dos raios X e também do livre caminho médio dos elétrons no material.

Analisando a equação C.11, vemos que os efeitos de saturação tem uma estreita relação com a razão  $\frac{\lambda_e}{\lambda_x \cos(\theta)}$ . Desta forma, pode-se concluir que [48]:

1. Quando  $\lambda_x \cos(\theta) \gg \lambda_e \Rightarrow f = 1$  e, portanto,  $Y_e = C\mu$ , de forma que não há efeitos de saturação.

2. Quando  $\lambda_x \cos(\theta) \ll \lambda_e \Rightarrow f = \lambda_x \cos(\theta) / \lambda_e$  e, portanto,  $Y_e = C / \lambda_e \equiv$  constante, tal que tem-se a saturação total.

Podemos estender esta expressão para amostras com espessura finita ( $t$ ) e amostras em pó, que representam um caso mais real. Procedendo analogamente e agora integrando em  $z$  a equação C.7 de 0 a  $t$ , obtém-se:

$$Y_e(t) = C f(\theta, \lambda_x, \lambda_e) \left\{ 1 - \exp \left[ -t \left( \frac{1}{\lambda_e} + \frac{1}{\lambda_x \cos(\theta)} \right) \right] \right\} \mu, \quad (\text{C.12})$$

que é o TEY detectado em uma amostra com espessura  $t$ , onde  $C$  é a constante de proporcionalidade acima apresentada e o fator de efeito de saturação,  $f(\theta, \lambda_x, \lambda_e)$ , é dado pela equação C.11. Para o caso de uma amostra em pó, deve-se considerar  $t = 0$  [48].

### Comentários sobre valores experimentais das variáveis consideradas acima

Alguns comentários acerca dos valores das variáveis da equação C.12 devem ser feitos, pois valores quantitativos de profundidade de penetração de raios X e o livre caminho médio dos elétrons em amostras de óxidos não são muito conhecidos. Neste sentido, o trabalho original de Nakakima et al. [48] apresenta uma metodologia experimental para se determinar o livre caminho médio dos elétrons em materiais metálicos. Esta metodologia é um pouco complexa, pois exige amostras em formato de cunha, o que não é tão fácil de se produzir. Entretanto, Ruossi et al. [49] apresenta em seu trabalho o valor de 2,6 nm para o livre caminho médio dos elétrons em filmes finos de manganitas para XAS nas bordas  $L_{2,3}$  do Mn.

Além disto, sabe-se que o coeficiente de absorção linear é determinado experimentalmente apenas através de medidas por transmissão, o que não é muito comum na faixa dos raios X moles. Por outro lado, uma alternativa seria utilizar na equação C.12 o coeficiente de atenuação linear de raios X, que é o recíproco do coeficiente de absorção linear. O coeficiente de atenuação linear para a amostra de LSMO foi extraído no site do Centro de Óptica de raios X (CXRO), cujo endereço eletrônico é: <[https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](https://henke.lbl.gov/optical_constants/)>. Por conseguinte, foi calculado o coeficiente de absorção linear de raios X.

Geralmente eram realizadas várias medidas da mesma amostra a fim de aumentar a estatística da medida e conseqüentemente a razão sinal-ruído. Sendo assim, normalmente as medidas são adquiridas em formatos de quartetos, onde as entradas destes quartetos eram espectros adquiridos em condições específicas adequadas às medidas experimentais de XAS e dicroísmos. Antes de calcular qualquer espectro de absorção ou dicroísmo era calculado a média dos espectros de mesma polarização em um ou mais quartetos. A composição dos quartetos para cada uma das variantes espectroscópicas de absorção seguem apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Composição dos quartetos para obtenção dos espectros XAS, XMCD e XLD.

<b>Técnica</b>	<b>Composição dos quartetos</b>
XAS e XMCD	espectros com polarização [circular à direita, circular à esquerda, circular à esquerda, circular à direita]
XLD	espectros com polarização [ linear $\parallel$ $c$ , linear $\perp$ $c$ , linear $\perp$ $c$ , linear $\parallel$ $c$ ]

Neste sentido, o XAS isotrópico é definido com a média de espectros de absorção de raios X obtidos com polarização circular de quiralidades opostas em um ou mais quartetos. Para medidas de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD), calculamos a média de duas ou mais medidas adquiridas com raios X polarizados circularmente e com quiralidades opostas e, por fim, realizamos a subtração entre as mesmas. Um procedimento análogo foi utilizado para medidas de dicroísmo linear de raios X (XLD), mas neste caso os espectros foram adquiridos com os raios X polarizados linearmente em relação ao eixo cristalino  $c$  das amostras.

### **Tratamento dos dados de XAS nas bordas $L_{2,3}$ do Mn e correção dos efeitos de saturação**

A fim de exemplificação do procedimento empregado no tratamento dos dados de XAS e na correção dos efeitos de saturação, utilizaremos dados de um quarteto de polarização circular da amostra LSMO 8,4 nm adquirido sob incidência normal. O mesmo procedimento foi empregado para as outras amostras.

Os espectros que compõem o quarteto de polarização circular da amostra LSMO 8,4 nm foram primeiramente normalizados pela intensidade dos fótons de raios X incidentes e seguem apresentados na figura 63.

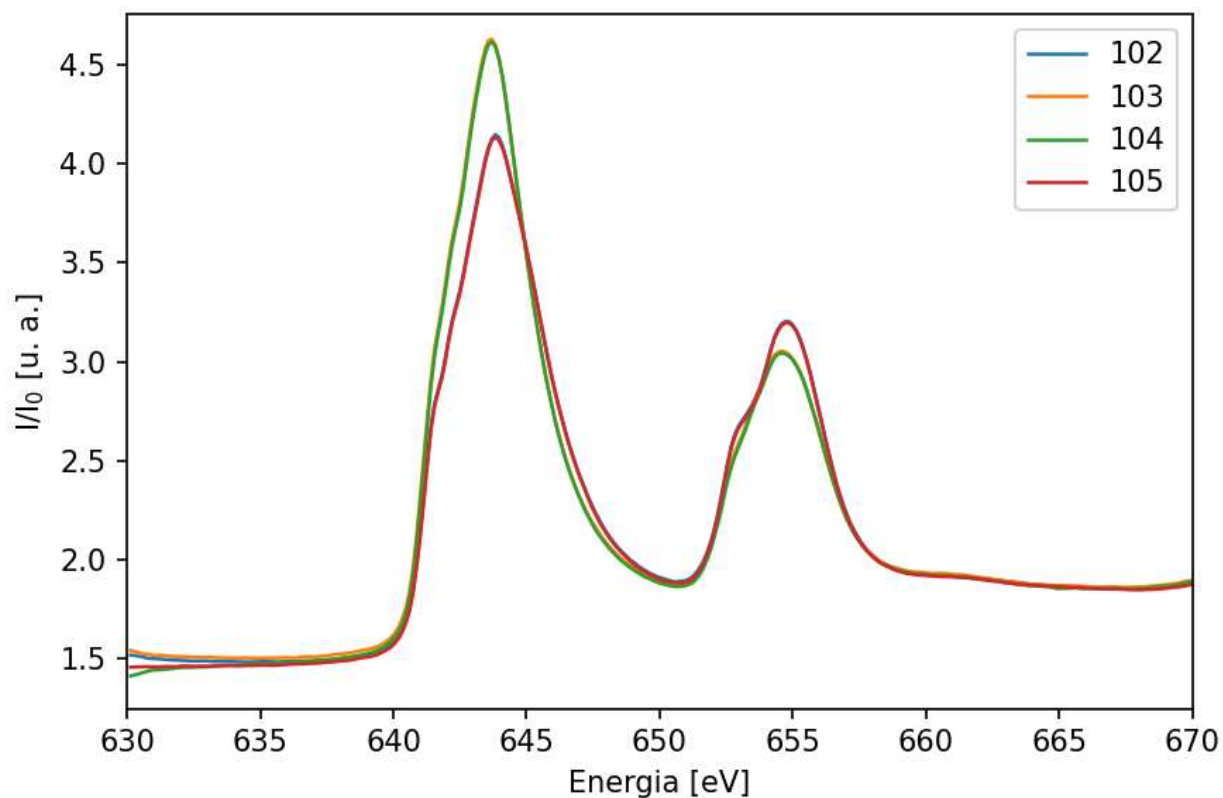


Figura 63 – Espectros XAS obtidos para a amostra de LSMO 8,4 nm normalizados pela intensidade dos raios X incidentes na amostra. Os espectros 102 e 105 foram obtidos com polarização circular à direita e os espectros 103 e 104 foram obtidos com polarização circular à esquerda. Fonte: própria.

Como pode-se perceber na figura acima, há um pequeno deslocamento no máximo de absorção entre os espectros obtidos com polarização circular à direita em relação aos espectros obtidos com polarização circular à esquerda. Estes deslocamentos são causados por questões instrumentais que dizem respeito à sincronia entre a movimentação (mecânica) dos elementos da linha de luz e a detecção do sinal elétrico. Em seguida, foram corrigidos os deslocamentos em energia entre os espectros do quarteto.

A figura 64 apresenta os espectros após a correção deste problema experimental. A fim de melhorar visualização, foi subtraído um background comum em todos os espectros e em seguida os espectros foram normalizados pelo máximo da borda  $L_3$ .

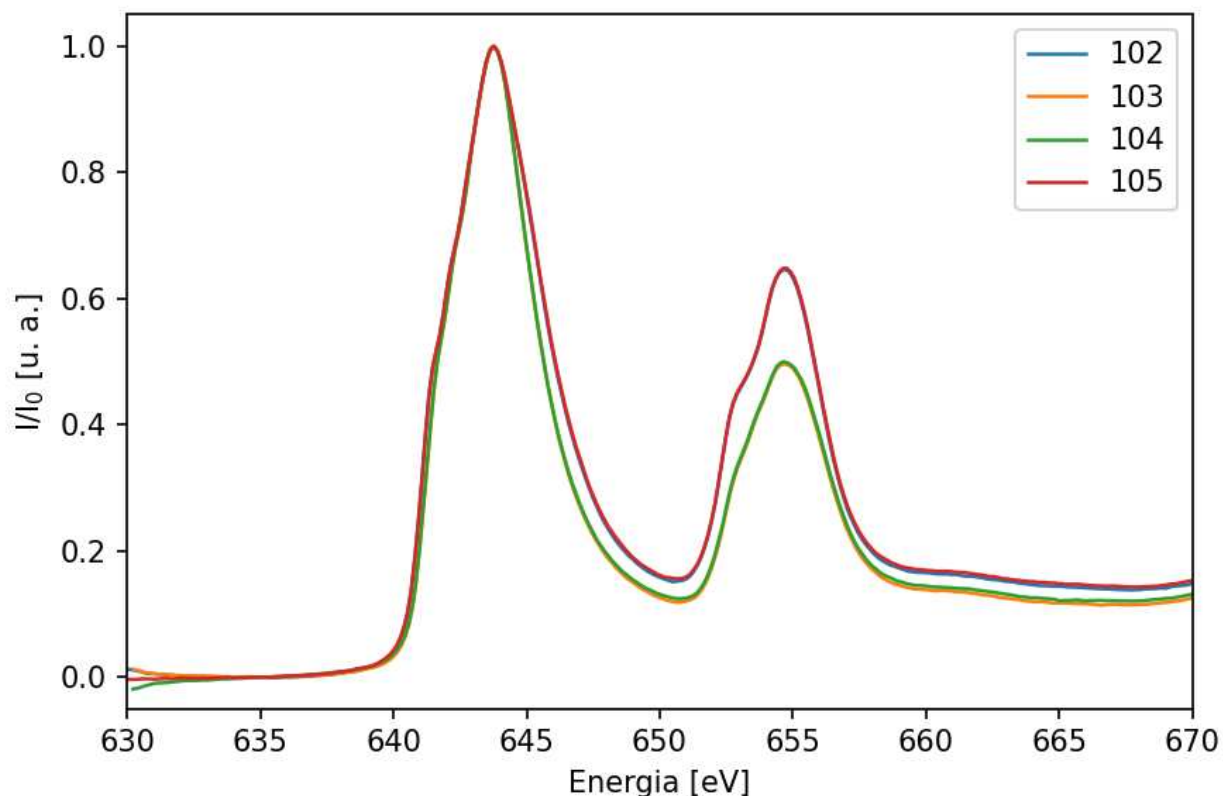


Figura 64 – Espectros com eixo de energia corrigido. A fim de melhor visualização, foi subtraído um background comum em todos os espectros e em seguida os espectros foram normalizados pelo máximo da borda  $L_3$ . Fonte: própria.

Em seguida, calculou-se a média dos espectros obtidos com mesma polarização do quarteto mostrado na figura 63, considerando a correção do deslocamento de energia entre os espectros. Nesta etapa, utilizou-se uma função degrau para ajustar a pré e pós-borda dos espectros. A figura 65 ilustra o resultado deste procedimento para cada uma das polarizações.

Do site do CXRO, extraiu-se o coeficiente de atenuação de raios X para amostras de LSMO na estequiometria utilizada neste trabalho em uma região próxima das bordas  $L_{2,3}$  do Mn. Em seguida, calculou-se o recíproco do coeficiente de atenuação de raios X, que é o coeficiente de absorção linear de raios X. Ambos coeficientes seguem apresentados na figura 66. A região em preto ilustra a faixa de energia na qual os dados experimentais de XAS e dicróismos foram adquiridos para todas as amostras deste trabalho.

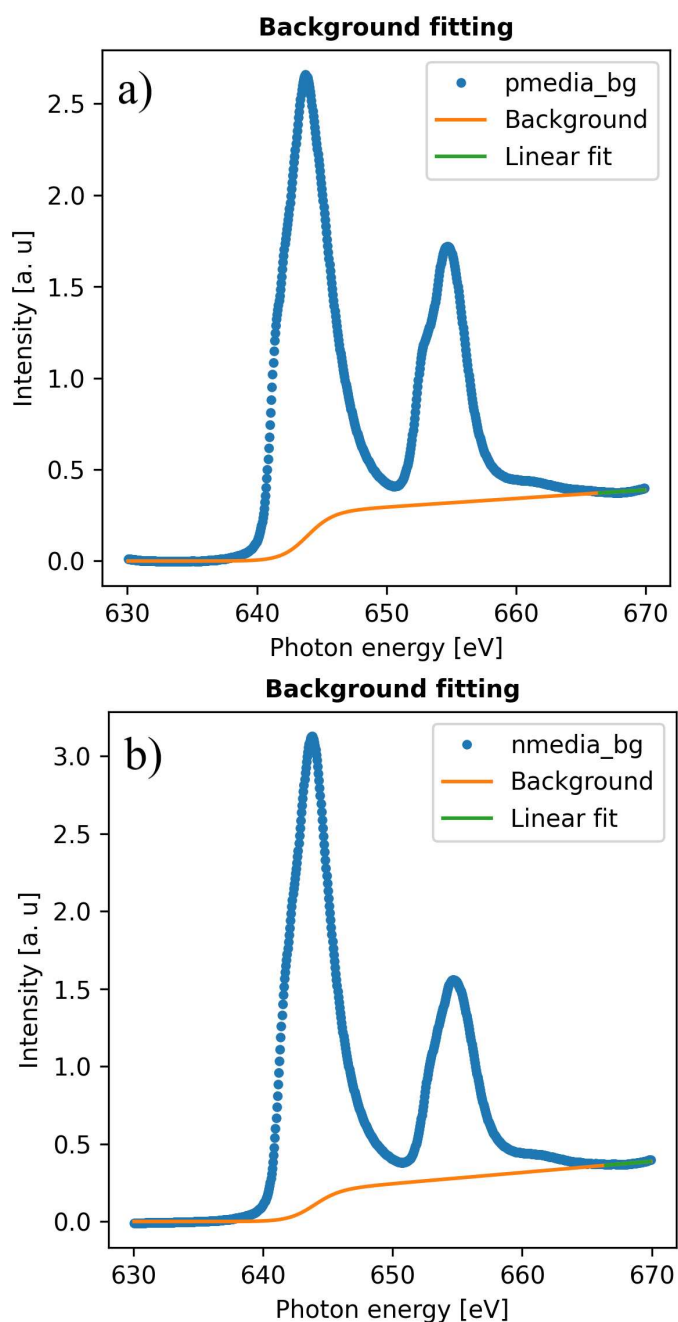


Figura 65 – Ilustração do ajuste de background na média dos espectros obtidos com polarização circular à direita e à esquerda. Em a) *pmedia\_bg* se refere à média dos espectros XAS com polarização circular à direita nos quais foram subtraídos um background comum na pré-borda. Em b) *nmedia\_bg* se refere à média dos espectros XAS com polarização circular à esquerda nos quais foram subtraídos um background comum na pré-borda. Fonte: própria.

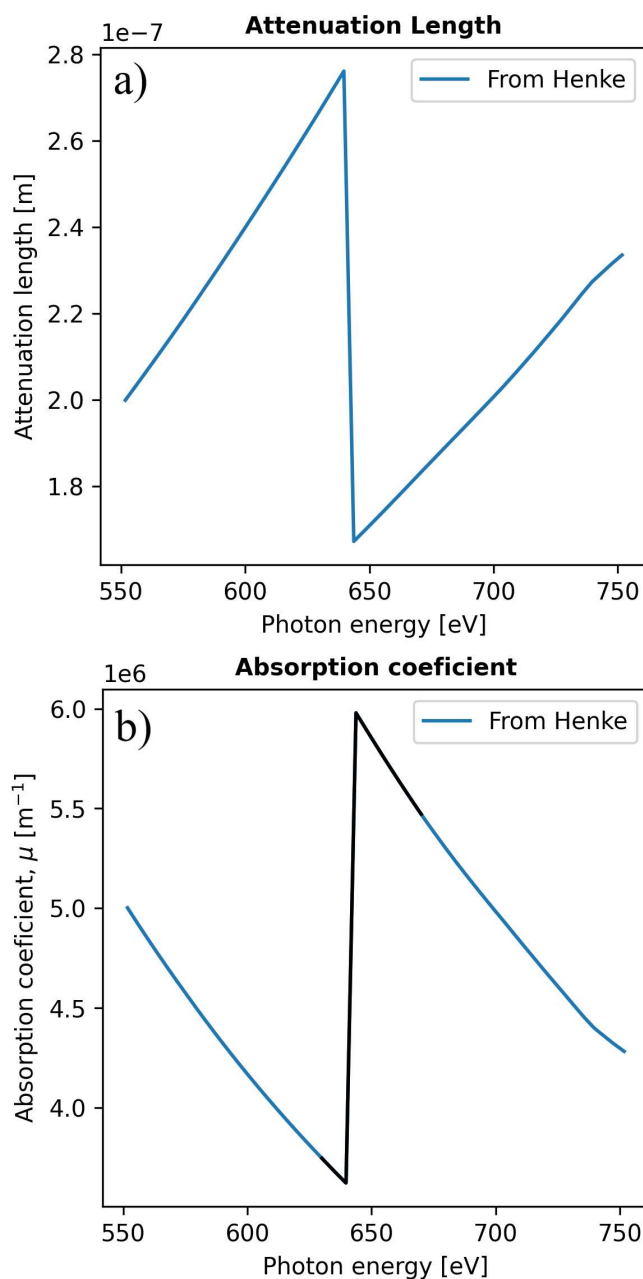


Figura 66 – Em a), o coeficiente de atenuação de raios X em uma amostra de LSMO com estequiometria  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  em uma região próxima às bordas  $L_{2,3}$  do Mn. Este dado foi extraído do site do CXRO, cujo endereço eletrônico é: <[https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](https://henke.lbl.gov/optical_constants/)>. Em b), o coeficiente de absorção linear calculado como o recíproco do coeficiente de atenuação. A região em preto deste espectro ilustra a região na qual os dados experimentais de XAS foram adquiridos para todas as amostras deste trabalho. Fonte: própria.

Como proposto por Ruosi et al. [49], a próxima etapa é realizar a normalização dos espectros XAS obtidos utilizando o coeficiente de absorção linear. Dividindo a curva do background ajustado na figura 65 pelo espectro do coeficiente de absorção linear apresentado na figura 66,

podemos extrair o fator de escala necessário para a normalização dos espectros. Sendo assim, multiplicando os espectros pelo fator de escala obtém-se o coeficiente de absorção adequado à cada amostra.

O coeficiente de absorção linear ajustado pela normalização para a amostra LSMO 8,4 nm segue apresentado na figura 67 para as polarizações circular à direita e à esquerda.

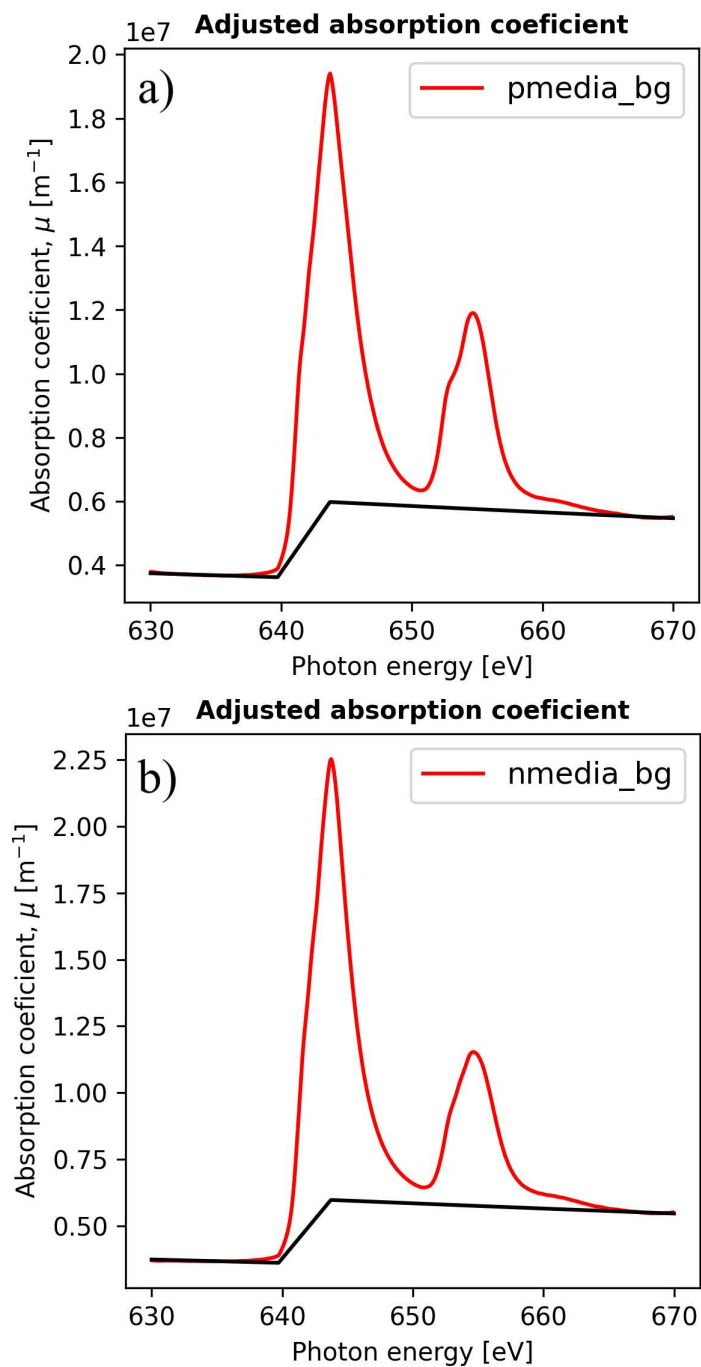


Figura 67 – Normalização dos espectros pelo coeficiente de absorção linear para a média dos espectros obtidos com polarização circular a) à direita e b) à esquerda. Fonte: própria.



Com o coeficiente de absorção adequado às nossas amostras e o livre caminho médio de 2,6 nm em mãos, calculou-se a profundidade de penetração para os ângulos de incidência de interesse. Em seguida, utilizando a equação C.12, realizou-se a correção dos efeitos de saturação do sinal detectado por TEY. Este procedimento foi realizado para cada uma das polarizações, visto que necessitamos de ambas para o cálculo do espectro de XAS isotrópico e de XMCD, para este exemplo. O mesmo procedimento foi empregado para as outras amostras e também nos dados de XLD.

A fim de comparação, as figuras 68 e 69 apresentam a média dos espectros para cada uma das polarizações circulares e o espectro de XAS isotrópico antes e após a correção.

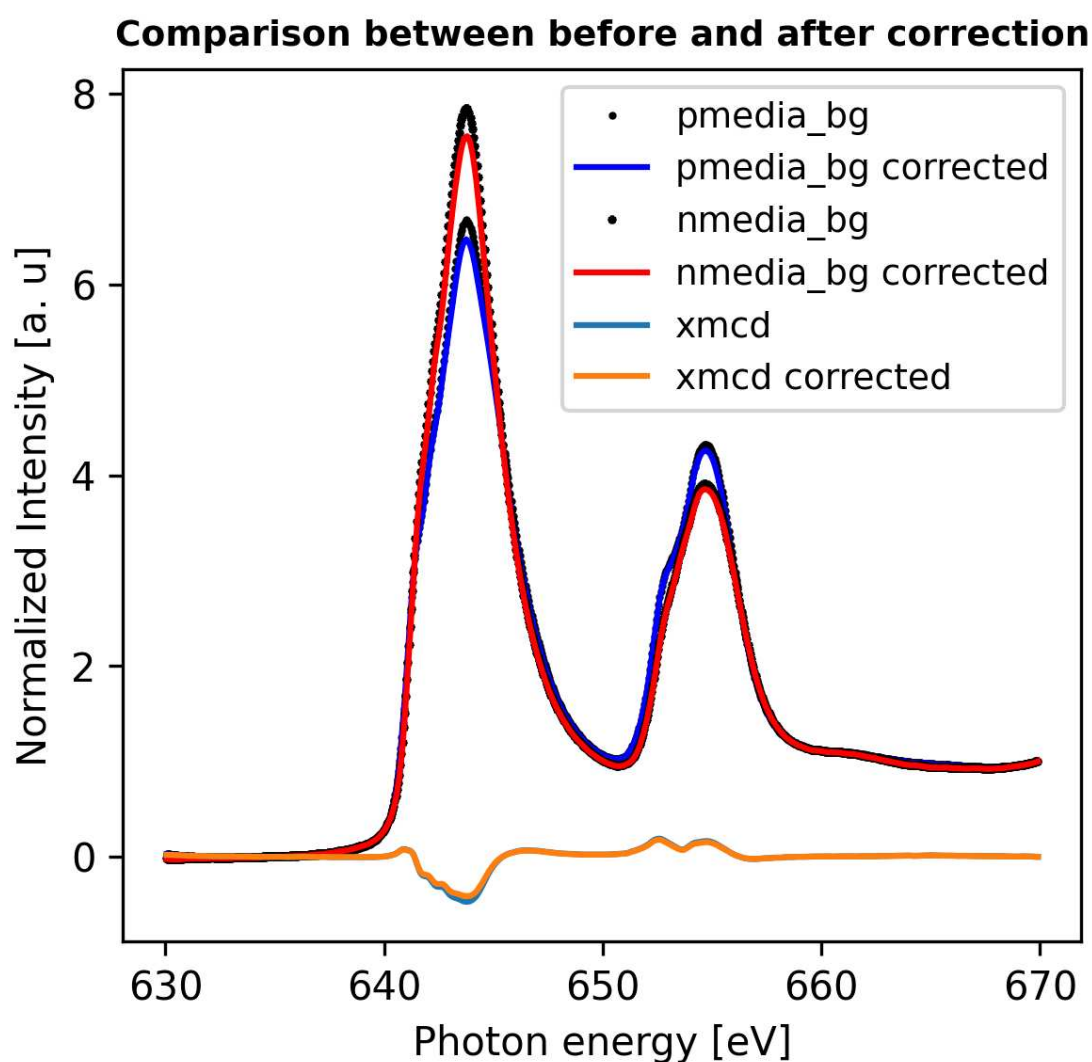


Figura 68 – Média dos espectros para cada uma das polarizações circulares antes e após a correção dos efeitos de saturação. Fonte: própria.

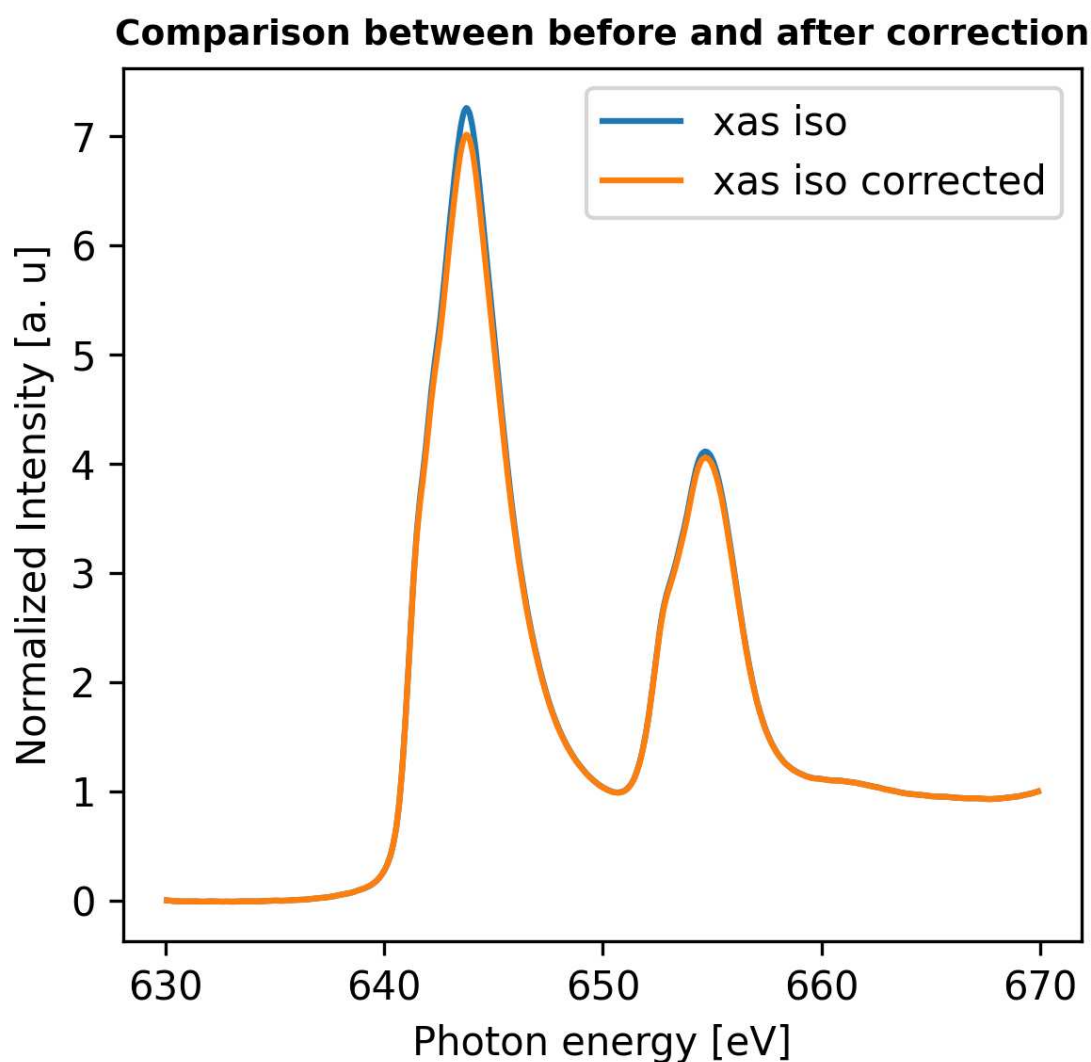


Figura 69 – XAS isotrópico antes e após a correção dos efeitos de saturação. Fonte: própria.

Como podemos perceber pelas figuras 68 e 69, a correção dos efeitos de saturação indica que estes efeitos são mais relevantes em torno do máximo de absorção das bordas  $L_{2,3}$ . A correção é mais perceptível no pico da borda  $L_3$ , sendo da ordem de 3,24% para a amostra que mais sofreu alterações com a correção. Isto acontece devido ao coeficiente de atenuação ser menor nesta região do espectro. Conclui-se que a correção dos efeitos de saturação no TEY não é algo negligenciável, apesar dos pequenos valores observados.

#### **Implementação do código utilizado na correção dos dados**

A etapa de tratamento de dados de XAS e a correção dos efeitos de saturação no TEY acima discutida foi realizada utilizando uma macro de funções Python. Esta macro foi desenvolvida para tratamento de dados XAS obtidos na linha U11-PGM do Laboratório Nacional

de Luz Síncrotron (LNLS).

Em princípio, esta macro não possuía uma função para correção de efeitos de saturação. Sendo assim, no decorrer do mestrado foi implementado um complemento para esta macro, a fim de que fosse possível realizar os procedimentos de correção acima descritos para dados de XAS, XMCD e XLD.

A macro original, desenvolvida por Thiago José de Almeida Mori, está disponível no seguinte link: <<https://github.com/tjamori/XASMacros/blob/main/XASMacros.py>>. O complemento desenvolvido durante este trabalho está disponível no seguinte link: <<https://github.com/tjamori/XASMacros/blob/main/XASMacros-MSc.VLima.py>>.

---

## APÊNDICE D

---

# REGRAS DE SOMA NO DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO DE RAIOS X

---

As regras de soma para XMCD foram introduzidas por Thole et al. em 1992 e por Carra et al. em 1993 [73, 74] e a confirmação experimental para elas foi apresentada apenas em 1995 por Chen et al. [59]. Através das regras de soma é possível determinar, a partir dos espectros de dicróismo circular magnético de raios X, o momento angular orbital,  $m_{orb}$ , e o momento de spin,  $m_{spin}$ .

Neste trabalho, estamos lidando com espectroscopias na faixa dos raios X moles com a finalidade de investigar propriedades magnéticas em óxidos de metais de transição. Por esta razão, definiremos de maneira breve e geral as regras de soma para espectros de XMCD na borda  $L_{2,3}$  destes metais. Entretanto, uma descrição mais completa das regras de soma para efeitos de acoplamentos magneto-ópticos pode ser encontrada em [57].

Considerando a transição eletrônica  $2p \rightarrow 3d$  em sistemas de metais de transição  $3d$ , vemos nos espectros de absorção de raios X (XAS) destes elementos uma característica comum que é a separação das bordas de absorção  $L_3$  e  $L_2$ . Estas bordas estão separadas em energia pelo acoplamento spin-órbita e correspondem, respectivamente, a transições  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$  e  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ . As regras de soma foram derivadas assumindo estados multipletos bem separados pelo acoplamento spin-órbita no estado final de absorção de raios X [58].

Sabe-se que a integração do espectro XAS em uma determinada borda de absorção é proporcional ao número de estados desocupados acima do nível de Fermi. Neste sentido, para XAS nas bordas  $L_{2,3}$ , a integral da seção de choque de absorção ( $\sigma$ ) é proporcional ao número de estados 3d desocupados nesta faixa de energia, tal que:

$$\int \sigma(E) \equiv \int_{L_3+L_2} (\sigma_{+1} + \sigma_0 + \sigma_{-1}) = \frac{C}{5} \langle (10 - n_{3d}) \rangle, \quad (\text{D.1})$$

onde  $\sigma_{+1}$  representa a seção de choque para raios X polarizados circularmente à direita,  $\sigma_{-1}$  representa a seção de choque para raios X polarizados circularmente à esquerda e  $\sigma_0$  representa a seção de choque para raios X linearmente polarizados ao longo da direção z, C é uma constante que inclui o elemento de matriz radial da transição dipolar e  $n_{3d}$  é o número de elétrons 3d nesta camada.

A definição para o dicroísmo circular de raios X (XMCD) é dada tomando a diferença entre espectros de absorção adquiridos com quiralidades circular opostas e precisamente para as bordas  $L_{2,3}$ :

$$XMCD = \int_{L_3+L_2} (\sigma_{-1} - \sigma_{+1}). \quad (\text{D.2})$$

Uma ilustração de um espectro de XMCD é apresentada na figura 70. As áreas integradas A e B podem ser diretamente correlacionadas ao momento magnético orbital e de spin, respectivamente.

A primeira regra de soma afirma que é possível determinar diretamente o momento orbital  $m_{orb}$  a partir da diferença entre espectros de absorção adquiridos com feixes de raios X incidentes de quiralidades opostas, tal que:

$$\int_{L_3+L_2} (\sigma_{+1} - \sigma_{-1}) = -\frac{C}{10} \langle L_z \rangle, \quad (\text{D.3})$$

onde  $\sigma_{+1}$  representa a polarização positiva dos raios X incidentes,  $\sigma_{-1}$  representa a polarização negativa dos raios X incidentes e  $\langle L_z \rangle$  representa a componente z do momento angular do elétron no átomo. No caso de uma transição  $2p \rightarrow 3d$ ,

$$\int_{L_3+L_2} (\sigma_{+1} - \sigma_{-1}) = -\frac{C}{10} \frac{3}{2} m_{orb}. \quad (\text{D.4})$$

Além disto, na grande maioria dos experimentos de absorção na faixa dos raios X, a seção de choque absoluta não é medida, apenas um sinal relativo é obtido normalizando o sinal dos espectros XAS (cuja diferença geram o XMCD) pela borda de absorção [58].

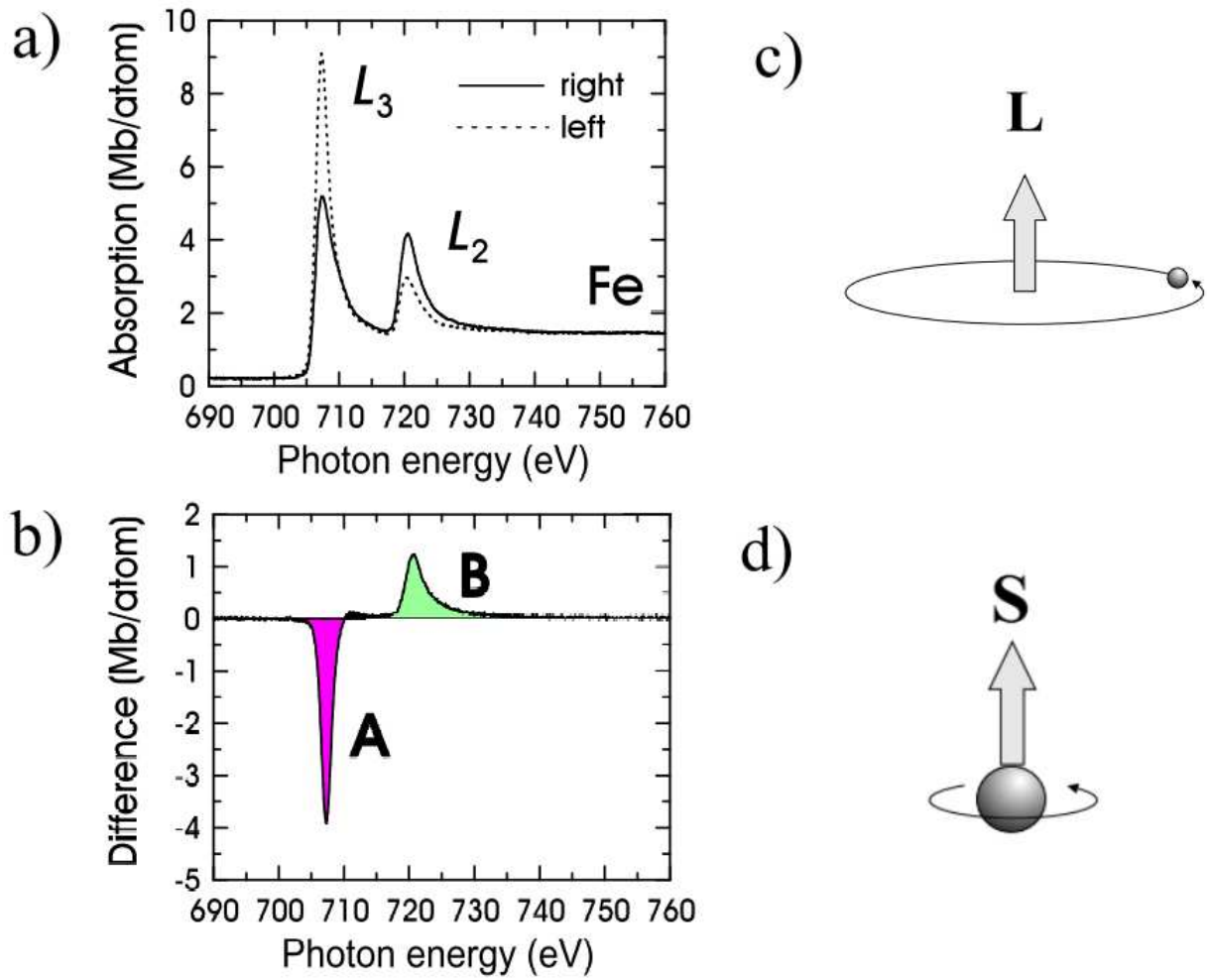


Figura 70 – Em a) espectros de absorção de raios X (XAS) para o Fe obtidos com quiralidades opostas, apresentando a separação de energia entre as bordas  $L_3$  e  $L_2$  devido o acoplamento spin-órbita. Em b) o espectro de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) calculado pela diferença entre os espectros. Em c) e d) conceitos clássicos de momento angular orbital e momento angular de spin. Fonte: extraído de Nakajima, R. [57].

Sendo assim, pode-se definir a regra de soma para o momento magnético orbital como

$$m_{orb} = -\frac{\int_{L_3+L_2}(\sigma_{+1} - \sigma_{-1})d\omega}{\int \sigma(E)} \frac{4}{3} \langle(10 - n_{3d})\rangle. \quad (D.5)$$

A determinação do momento efetivo de spin ( $m_{spin}^{ef}$ ) é possível através da segunda regra de soma. O momento efetivo de spin corresponde ao momento total de spin quando contribuição do momento orbital para o momento magnético total é negligenciada. A segunda regra de soma é definida como:

$$m_{spin}^{ef} = -\frac{6 \int_{L_3}(\sigma_{+1} - \sigma_{-1})d\omega - 4 \int_{L_3+L_2}(\sigma_{+1} - \sigma_{-1})d\omega}{\int \sigma(E)} \langle(10 - n_{3d})\rangle, \quad (D.6)$$

tal que o momento magnético de spin é dado por

$$m_{spin}^{ef} = m_{spin} \left( 1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right), \quad (D.7)$$

onde  $\langle T_z \rangle$  é o acoplamento magnético-dipolo, o que explica a distribuição não esférica do momento de spin [58] e  $\langle S_z \rangle$  é valor esperado do operador de spin no estado fundamental.

Uma observação válida é que deve-se considerar  $\langle T_z \rangle$  igual zero ou ter um valor teórico obtido por meio de aproximações teóricas no momento que se utiliza esta regra de soma para calcular o momento magnético de spin. Esta observação está baseada no fato que as regras de soma foram deduzidas considerando estados de multipletos finais bem definidos, o que nem sempre é verdade [58].

Por exemplo, em espectros de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  de compostos a base de Mn, as bordas  $L_2$  e  $L_3$  estão misturadas entre si, devido ao acoplamento spin órbita pequeno. Desta forma, não é possível separar adequadamente as bordas  $L_3$  e  $L_2$  e, conseqüentemente, as integrais se tornam menos confiáveis. Este fato pode ser uma fonte para erros na determinação do valor esperado para o momento de spin deste elemento por meio da segunda regra de soma. É reportado um desvio de  $\approx 10\%$  na determinação do momento de spin para átomos de Fe, Co, Ni e de até 50 % para outros elementos. Entretanto, para situações onde o acoplamento spin-órbita é grande, o termo  $\langle T_z \rangle$  deve ser considerado, ainda que como uma possível fonte de pequenos erros [58, 59].

---

## APÊNDICE E

---

# BARRAS DE ERRO NOS DICROÍSMOS CIRCULAR MAGNÉTICO E LINEAR DE RAIOS X

---

Sabe-se que o sinal de dicroísmo é dado através da subtração de espectros XAS adquiridos com polarizações opostas. Normalmente, são adquiridas muitas medidas da mesma amostra para aumentar a estatística e aumentar a razão sinal-ruído. A composição de quartetos para medidas de dicroísmo circular de raios X (XMCD) e dicroísmo linear de raios X (XLD) foi descrita na tabela 7.

### **Barras de erro no XMCD**

Para determinar as barras de erro do XMCD, inicialmente foi calculado o resíduo para cada quiralidade, isto é, a diferença entre dois espectros consecutivos medidos em condições iguais (polarização, temperatura, entre outros).

Em seguida, a barra de erro como a propagação dos resíduos, conforme a equação abaixo:

$$\delta = \pm |\delta_+ + \delta_-|, \quad (\text{E.1})$$

onde  $\delta$  é a barra de erro,  $\delta_+$  é o resíduo para espectros obtidos com polarização circular positiva e  $\delta_-$  é o resíduo para espectros obtidos com polarização circular negativa.



O sinal de XMCD utilizado neste trabalho, apresentado na figura 45, foi extraído no valor de mínimo da borda  $L_3$  (643,75 eV) dos espectros de XMCD. Sendo assim, apesar de ser possível calcular o erro em todo o espectro, para este caso específico, as barras de erro foram calculadas apenas neste valor de energia.

A figura 71 ilustra a metodologia utilizada para determinar as barras de erro para a amostra LSMO 8,4 nm, a fim de exemplificação. Em a) e b) estão apresentados os espectros de polarização circular positiva ( $\mu_+$ ) e negativa ( $\mu_-$ ) e o resíduo para cada uma das polarizações, respectivamente. Em c), os espectros de resíduos são apresentados em maior detalhe. A região em verde ilustra a região onde foi calculado a propagação dos resíduos, que corresponde ao mínimo da borda  $L_3$  do espectro de XMCD. Em d) está apresentado o espectro de XMCD para essa amostra e o mínimo da borda  $L_3$ .

A tabela 8 apresenta os valores de resíduo e a sua propagação para todas as amostras. Devido à região onde foi calculada a propagação dos resíduos ser bem restrita e à boa qualidade dos espectros de XAS adquiridos com polarização circular, as barras de erro no XMCD apresentaram um valor pequeno e de acordo com o esperado.

Tabela 8 – Resíduos obtidos para as polarizações circular positiva ( $\mu_+$ ) e negativa ( $\mu_-$ ) e sua propagação no valor de mínimo do espectro de XMCD (643,75 eV).

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo <math>\mu_+</math></b>	<b>Resíduo <math>\mu_-</math></b>	<b>Barra de erro</b>
LSMO 8,4 nm	-0,001134	0,000618	$\pm 0,000515$
LSMO 6,0 nm	-0,000253	-0,000270	$\pm 0,000523$
LSMO 3,6 nm	0,000280	0,000525	$\pm 0,000805$
LSMO 2,4 nm	0,000679	0,000898	$\pm 0,001578$
LSMO 1,2 nm	-0,001703	0,000390	$\pm 0,001312$

### **Barra de erro no XLD**

A metodologia utilizada para o cálculo das barras de erro no XLD é semelhante à utilizada para o caso do XMCD. Inicialmente foi calculado o resíduo para cada uma das polarizações lineares, isto é, a diferença entre dois espectros XAS consecutivos medidos com os raios X incidentes polarizados linearmente em relação ao eixo cristalográfico  $c$  das amostras.

Em seguida, a barra de erro para o XLD foi definida como a propagação dos resíduos, assim como na equação E.1. A região na qual calculou-se a propagação dos resíduos foi a mesma onde o sinal de XLD foi definido, ou seja, abaixo da borda  $L_3$  (638-651 eV). O sinal de XLD considerado neste trabalho e as barras de erro foram apresentados na figura 57.

A figura 72 ilustra a metodologia utilizada para determinar as barras de erro para a amostra LSMO 1,2 nm. Em a) e b) estão apresentados os espectros de polarização linear com relação ao eixo cristalográfico  $c$  das amostras e resíduo para cada uma destas polarizações, respectivamente. Em c) os espectros dos resíduos são apresentados em maior detalhe. A região amarela ilustra a faixa de energia na qual foi calculada a propagação dos resíduos. Por fim, em d) são apresentados a média dos espectros XAS adquiridos com polarização linear, o espectro de XLD e a região na qual foi calculado o sinal de XLD. A tabela 9 apresenta os valores de resíduo e a sua propagação para todas as amostras.

Tabela 9 – Resíduos obtidos para as polarizações lineares  $\parallel c$  e  $\perp c$  e sua propagação para os espectros de XLD na região abaixo da borda  $L_3$ .

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo <math>\parallel c</math></b>	<b>Resíduo <math>\perp c</math></b>	<b>Barra de erro</b>
LSMO 8,4 nm	-0,014276	0,011628	$\pm 0,002647$
LSMO 6,0 nm	0,011222	0,004285	$\pm 0,015507$
LSMO 3,6 nm	-0,015519	0,007244	$\pm 0,008274$
LSMO 2,4 nm	0,039067	0,024305	$\pm 0,063372$
LSMO 1,2 nm	-0,019615	-0,036763	$\pm 0,056379$

Como pode-se perceber na figura 57 e analisando os valores apresentado na tabela 9, as barras de erro para as amostras LSMO 1,2 nm e LSMO 2,4 nm apresentaram valores maiores em uma ordem de grandeza em relação às das outras amostras. A explicação para esta discrepância está na qualidade e normalização dos espectros XAS. Exceto pela amostra LSMO 3.6 nm, todas as outras amostras apresentam um descolamento entre os espectros XAS obtidos com polarização circular. Mais precisamente, o descolamento aconteceu entre as bordas  $L_3$  e  $L_2$  e, principalmente, na região final dos espectros. Este descolamento está ilustrado pelas setas em d) da figura 72.

A origem deste descolamento é experimental e provavelmente foi causada por algum artefato durante a medida. Sendo assim, escolheu-se a região abaixo da borda  $L_3$  para analisar os dados de XLD, pois esta região apresentou uma menor distorção após a normalização em

relação à região abaixo da borda  $L_2$ . Porém, após a normalização, ainda foi observado um pequeno descolamento em torno de 646 e 651 eV. Devido a este problema, o cálculo do resíduo, principalmente para as amostras finas, foi distorcido. Essencialmente, esta é razão para o grande intervalo nas barras de erro das amostras mais finas.

Todavia, para corrigir este problema, teríamos que criar um ponto a mais de normalização, mais precisamente na região entre 646 e 651 eV. Entretanto, foi observado que a inclusão deste ponto adicional distorce ainda mais o cálculo do resíduo, gerando barras de erro ainda maiores que os já apresentados. A adição deste ponto adicional de normalização distorce também os espectros de XLD.

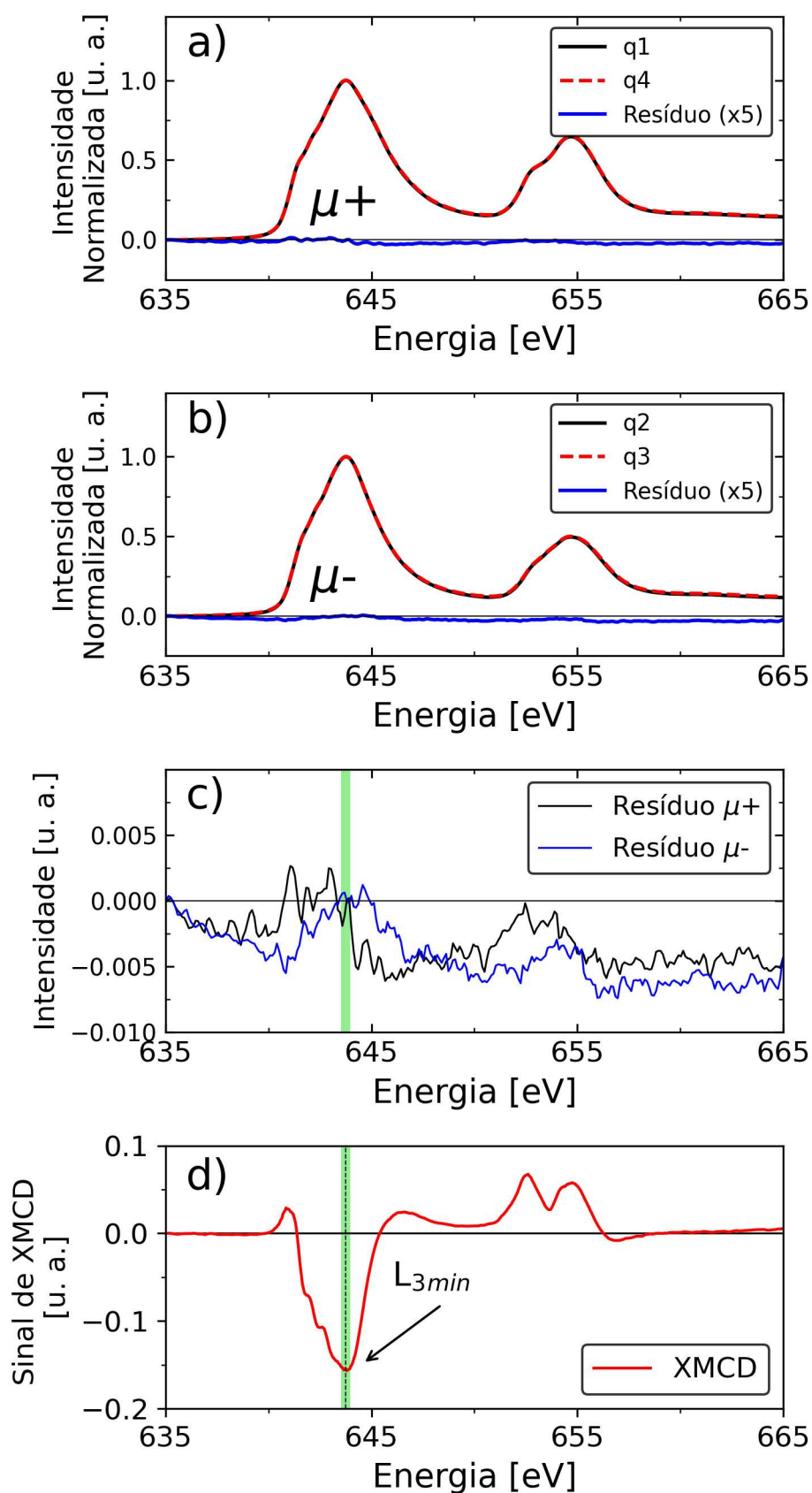


Figura 71 – a) e b) espectros XAS obtidos com polarização positiva ( $\mu+$ ) e negativa ( $\mu-$ ), c) resíduo para as polarizações  $\mu+$  e  $\mu-$  e a região onde foi calculado a propagação dos resíduos e d) espectro de XMCD, ilustrando o mínimo da borda  $L_3$ .

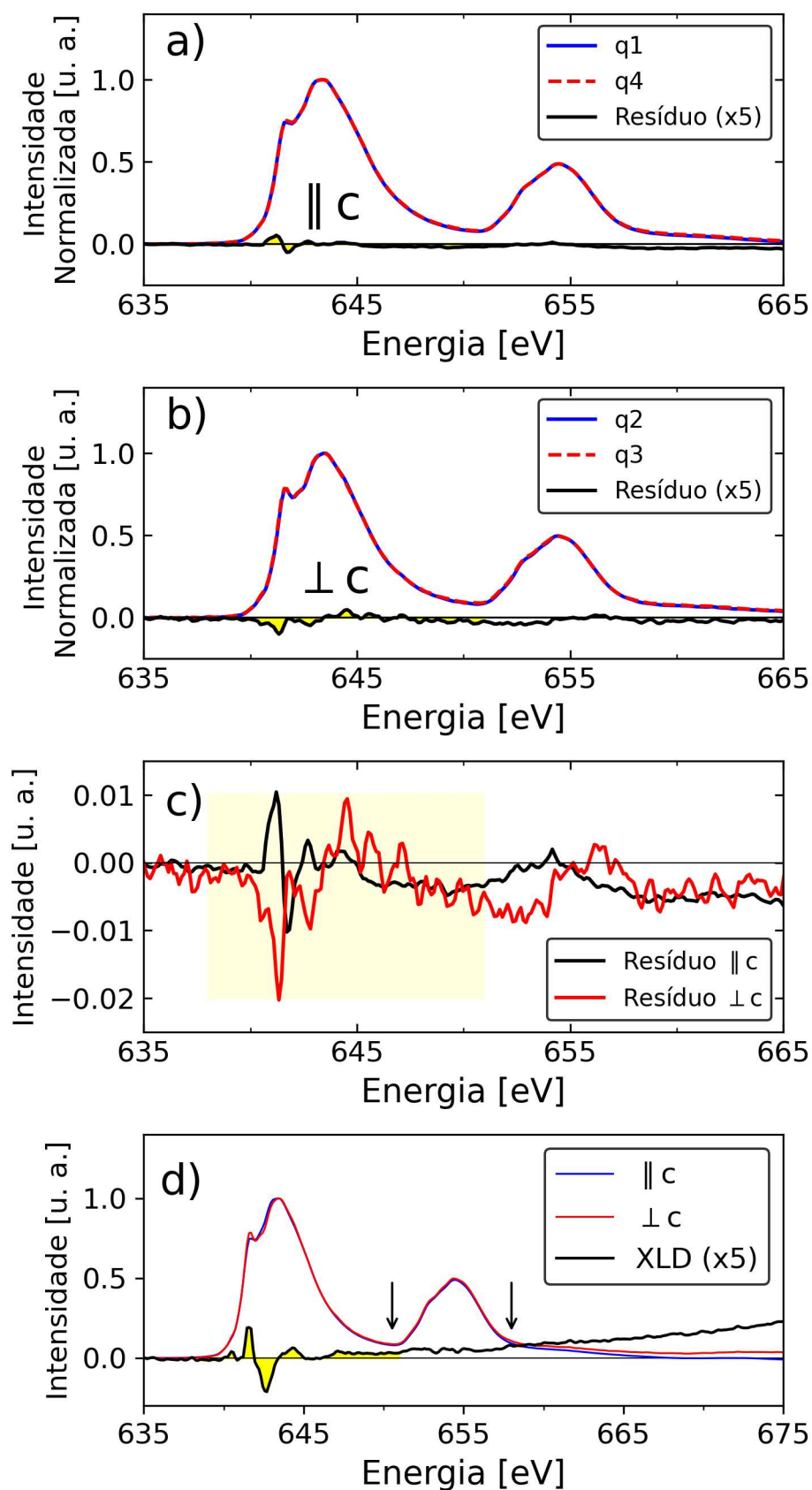


Figura 72 – a) e b) espectros XAS obtidos com polarização linear relativa ao eixo cristalográfico  $c$  das amostras, c) resíduo para as polarizações  $\parallel c$  e  $\perp c$  e a região onde foi calculado a propagação dos resíduos e d) espectros de XAS para  $\parallel c$  e  $\perp c$ , espectro de XLD e região abaixo da borda  $L_3$ .

