

TESE DE DOUTORADO

**ANISOTROPIA MAGNÉTICA E ACOPLAMENTO DE TROCA
EM MULTICAMADAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

WILLIAN EDGARDO ALAYO RODRIGUEZ

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO - RJ

SETEMBRO DE 2007

Agradecimentos

Agradeço a minha orientadora Elisa Baggio-Saitovitch pela oportunidade de trabalhar no grupo, a confiança depositada, a completa revisão do trabalho e pela orientação durante estes quatro anos de formação.

Agradeço ao Professor Luis Másperi (*in memoriam*) por ter-me dado a oportunidade de vir ao Brasil.

Agradeço ao Centro Latinoamericano de Física (CLAF) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos aos meus colegas de trabalho e amigos Miguel, Valberto e Xing, pelos anos de convivência, pelos ensinamentos, pelas valiosas sugestões e pela abnegada ajuda nos experimentos realizados no LNLS.

Agradeço ao Professor Fernando Pelegrini pela sua hospitalidade durante minha estada em Goiânia, pela oportunidade de realizar os experimentos de ressonância ferromagnética, pelos ensinamentos sobre a técnica e a análise dos dados experimentais e pelas valiosas sugestões e discussões que ajudaram a concluir este trabalho.

Minha gratidão para a Dra. Ana Paula Dornelles pela orientação e sugestões iniciais, pela ajuda nas medidas iniciais no LNLS e pelos ensinamentos quanto a análise dos espectros de dicroísmo.

Agradeço a Flora Saitovitch, pela valiosa ajuda que permitiu melhorar a redação desta tese na língua portuguesa.

Agradeço a Valéria Moraes pelas medidas de difração de raios-X e ao pessoal do LNLS pelo auxílio durante os experimentos de dicroísmo.

Aos meus amigos Daniel, Elmer e Julio pelos anos de convivência e pelo apoio no que foi possível.

Agradeço ao povo brasileiro pela oportunidade dada aos estudantes de outras nações.

Resumo

Nesta tese é apresentado um estudo das propriedades estruturais, do acoplamento de troca e da anisotropia magnética em multicamadas compostas por metais de transição $3d$ e suas ligas separados por elementos de transição $3d$, $4d$ ou $5d$. Os sistemas de multicamadas escolhidos foram as tricamadas NiFe/V/NiFe e as multicamadas Co/Ru, Fe/Cr e Co/Pt. A técnica empregada na fabricação dos filmes foi a pulverização catódica por *magnetron*. Para determinar as propriedades estruturais das amostras, foi usada a difração e a reflectividade de raios-X (DRX) e os fenômenos magnéticos foram estudados com dicroísmo magnético circular de raios-X (XMCD), ressonância ferromagnética (FMR), medidas de magnetização obtidas com um magnetômetro SQUID e medidas de magnetorresistência.

No sistema NiFe/V/NiFe, foi investigado o acoplamento de troca indireto entre as camadas de NiFe bem como sua dependência com a espessura do V e a anisotropia magnética das tricamadas. Foi observado um acoplamento ferromagnético para uma espessura de 0.5 nm de V, que está relacionado com uma diminuição do momento de spin do Fe. As camadas de NiFe separadas por espessuras maiores de V se comportaram como camadas desacopladas desde o ponto de vista da FMR e apresentaram campos de anisotropia efetiva diferentes.

Para o sistema Co/Ru inicialmente foi feito um estudo do acoplamento de troca entre as camadas de Co em função da espessura das camadas de Ru, através de medidas de magnetorresistência e do campo de saturação, visando obter um sistema estável com propriedades já reportadas. Através das análises com FMR, foram determinadas as contribuições de interface e de volume para energia de anisotropia, bem como a espessura crítica abaixo da qual o eixo de fácil magnetização fica perpendicular ao plano. Neste sistema, duas fases magnéticas com anisotropias diferentes foram observadas, uma das quais é atribuída às camadas de Co e a origem da segunda se deve, provavelmente, a regiões do Co nas interfaces com Ru, com magnetização efetiva menor, porém, uma explicação definitiva ainda não foi encontrada ficando, portanto, como uma questão aberta.

No sistema Fe/Cr foi estudada a polarização induzida de spin do Cr nas interfaces com Fe, abordando dois procedimentos experimentais. O primeiro consistiu em remover

camadas finas de material da superfície da amostra com ciclos de *sputtering in situ* (bombardeio com ions de Ar^+), para diminuir a separação superfície - primeira interface. No segundo procedimento, foram reproduzidas amostras com as mesmas características, com sua camada protetora de Cr, depositada com diferentes espessuras, com o intuito de obter diferentes separações entre a superfície da amostra e a primeira interface Fe/Cr. Desta maneira a única diferença entre os dois procedimentos é o uso de bombardeio com ions de Ar^+ . Os resultados respectivos quanto ao magnetismo do Fe e do Cr foram comparados e discutidos.

No sistema Co/Pt foi estudado o fenômeno da anisotropia magnética perpendicular. A espessura das camadas de Co para este sistema foi de poucas camadas atômicas (entre 0.3 e 1 nm) e a espessura da camada de Pt foi mantida constante em 1 nm. Foi possível observar uma mudança gradativa da orientação do eixo de difícil magnetização em relação à normal ao plano dos filmes em função da espessura das camadas de Co bem como obter os respectivos campos de anisotropia efetiva, que determinam se o eixo fácil está orientado paralelo ou perpendicular ao plano.

Abstract

In this thesis, a study of the structural properties, the exchange coupling and the magnetic anisotropy in multilayer composed by *3d* transition metals and their alloys separated by *4d* or *5d* elements is presented. The selected systems to be analyzed are NiFe/V/NiFe trilayers and the Co/Ru, Fe/Cr and Co/Pt multilayers. The technique used to fabricate the multilayer samples was magnetron sputtering. The structural characterization was performed by low angle X-ray diffraction (XRD) and the magnetic properties were investigated by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), ferromagnetic resonance (FMR), magnetization measurements obtained with a SQUID magnetometer and magnetoresistance measurements.

In the NiFe/V/NiFe trilayers we investigate the indirect exchange coupling between NiFe layers as well as its dependence on the V layer thickness and the magnetic anisotropy. A ferromagnetic coupling was observed for the trilayer with 0.5 nm of V and this coupling provokes a reduction of the Fe spin moment. The NiFe layers separated by larger V thicknesses behave as decoupled layers from the point of view of the FMR and they present different effective anisotropy fields.

For the Co/Ru system, initially the structural properties were characterized and the oscillations of the exchange coupling between Co layers as a function of the Ru layer thickness were reproduced in order to obtain a stable system with properties already reported. The interface and volume contributions to the anisotropy energy were determined in Co/Ru multilayers as well as the critical Co layer thickness below that, the easy axis of magnetization is preferentially oriented perpendicular to the film plane. For this system, two magnetic phases, with different anisotropy were observed, one of them was attributed to the resonance of the Co layers and the origin of the other one is, probably, due to Co regions, with lower effective magnetization, at the interfaces with Ru. However, a definitive explanation was not found, remaining as an open question.

In the Fe/Cr system, the induced spin polarization on Cr at the Fe/Cr interfaces was studied approaching two experimental procedures. The first one consisted on thinning layers from the film surface with sputtering in situ (bombardment with Ar⁺ ions) to diminish the surface-first interface separation. In the second procedure, samples of the same

type were grown with the protective Cr layer with different thicknesses, in order to reproduce the previous procedure without use of sputtering. The respective results about the Fe moments as well as the induced moment of Cr are compared and analyzed.

In the Co/Pt system, the perpendicular magnetic anisotropy was analyzed. The Co layer thickness for this system was only a few atomic layers (between 0.3 and 1 nm) and the Pt layer thickness was kept constant at 1 nm. A gradual change of the hard axis orientation with respect to the normal film plane, as a function of the Co layer thickness, was observed. The respective effective anisotropy field values were calculated to analyze the preferential orientation of the easy axis.

Sumário

Introdução	2
1 Multicamadas magnéticas	7
1.1 Propriedades estruturais	7
1.2 Acoplamento de troca	9
1.2.1 Modelo RKKY	11
1.2.2 Modelo de confinamento quântico	12
1.3 Anisotropia magnética	16
1.3.1 Contribuição de volume e de superfície para a EAM	16
1.3.2 Origem da anisotropia de superfície	18
2 Métodos de análise e detalhes experimentais	20
2.1 Crescimento de Multicamadas	20
2.1.1 Pulverização catódica	20
2.1.2 Sistema de pulverização catódica	21
2.1.3 Caracterização estrutural: Difração e reflectividade de raios-X	23
2.2 Dicroísmo Magnético Circular de Raios-X	28
2.2.1 Magnetismo nos metais de transição <i>3d</i>	28
2.2.2 Modelo de dois Passos	30
2.2.3 Regras de Soma	32
2.2.4 Limitações das regras de soma	34
2.2.5 Detalhes experimentais das medidas de XMCD	36
2.2.6 Análise dos espectros experimentais	38
2.3 Ressonância Ferromagnética	42
2.3.1 Fundamentos da FMR	42
2.3.2 Equações de movimento e frequência de ressonância	44

2.3.3	Anisotropia magnética e energia livre	48
2.3.4	Energia livre e ressonância em filmes finos	50
2.3.5	Detalhes experimentais das medidas de FMR	53
2.3.6	Análise dos espectros experimentais	55
3	Preparação de amostras	60
3.1	Detalhes da preparação: alvos e taxas de deposição	60
3.2	Amostras preparadas	63
4	Tricamadas NiFe/V/NiFe	65
4.1	Caracterização estrutural	66
4.2	Medidas de Magnetização	68
4.3	Estudos através de XMCD	70
4.4	Estudos através de FMR	74
4.5	Conclusões	85
5	Multicamadas Co/Ru	87
5.1	Caracterização estrutural	89
5.2	Estudo do acoplamento de troca oscilatório	94
5.3	Estudos através de FMR	98
5.4	Determinação da anisotropia de interface	108
5.5	Discussão	110
5.6	Conclusão	113
6	Multicamadas Fe/Cr	115
6.1	Medidas de magnetorresistência e magnetização	116
6.2	Caracterização estrutural	118
6.3	Estudos através de XMCD	120
6.4	Estudos através de FMR	127
6.5	Conclusão	129
7	Multicamadas Co/Pt	130
7.1	Caracterização estrutural	131
7.2	Estudo da anisotropia magnética perpendicular	132
7.3	Conclusão	136

Conclusão	138
A Perfil magnético em profundidade	140
Referência bibliográfica	143

Lista de Figuras

1.1	Probabilidade de transmissão para um poço quântico, adaptado da referência [19].	13
1.2	Poços quânticos usados para representar o acoplamento de troca. Na esquerda, os dois gráficos representam as estruturas de bandas para o modelo de elétrons livres do acoplamento de troca. No lado direito, os quatro gráficos representam os poços quânticos para elétrons de spin <i>up</i> e spin <i>down</i> , para alinhamentos paralelo e antiparalelo da magnetização, tomado da referência [19].	14
1.3	Gráfico dos valores de $K_{eff}t_{Co}$ vs. t_{Co} obtido em multicamadas Co/Pd, tomado da referência [37]. As setas representam a direção do eixo fácil. .	17
2.1	Esquema do sistema <i>Magnetron Sputtering</i> do CBPF (parte superior) e esquema de um <i>magnetron</i> e do processo de pulverização (parte inferior).	22
2.2	Densidade de estados e origens dos momentos magnéticos orbital e de spin em um metal de transição 3d. Adaptado da referência [55].	29
2.3	(a) Representação do modelo de dois passos para os metais de transição 3d. (b) Espectros de absorção de raios-X e XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe em uma camada de 500 Å de $Ni_{81}Fe_{19}$	31
2.4	Espectros experimentais de absorção isotrópica nas bordas $L_{2,3}$ dos elementos da série 3d. A energia da borda L_3 foi posicionada em zero para uma melhor comparação.	35
2.5	Esquema do arranjo experimental para as medidas de XMCD.	36
2.6	Perfil vertical do feixe medido com a fenda de entrada do monocromador da linha D08A-SGM do LNLS.	37

2.7	Espectros de absorção de raios-X (μ^+ e μ^-) nas bordas $L_{2,3}$ do Fe num filme de 500 Å de $Ni_{81}Fe_{19}$, μ^0 é a média dos espectros μ^+ e μ^- , μ^{cont} é uma simulação do espectro de absorção do contínuo e $\Delta\mu$ é o espectro XMCD.	40
2.8	Precessão do vetor da magnetização em torno do campo estático \vec{H}_0 e do campo magnético de alta frequência $\vec{h}(t)$	43
2.9	Esquema representando as transições Zeeman em um sistema de spin 1/2. A energia do fóton, necessária para que haja ressonância, está representada por ΔE	44
2.10	Componentes esféricas do campo efetivo.	47
2.11	Sistema de coordenadas de um filme fino indicando a direção do campo aplicado e da magnetização.	51
2.12	Sistema de coordenadas utilizado para um filme fino com anisotropia no plano.	53
2.13	Esquema do arranjo experimental para as medidas de FMR.	54
2.14	Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente em filmes finos de Co, para diferentes ângulos entre o campo aplicado e a normal ao plano dos filmes.	56
2.15	Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo entre a normal ao plano e o campo aplicado nos filmes de Co. Os pontos são os dados extraídos dos espectros de FMR e as linhas cheias foram calculadas com as equações (2.52) e (2.53).	57
2.16	Comportamento da largura de linha dos espectros de FMR em função do ângulo entre o campo aplicado e o plano dos filmes finos de Co. A linha cheia é só um guia para os olhos.	59
3.1	Curva de refletividade experimental (linha cheia) de um filme fino padrão de $Ni_{81}Fe_{19}$ para a determinar sua taxa de deposição. Os círculos abertos representam a simulação da curva realizada com o programa WINGIXA.	61
4.1	Ilustração esquemática das tricamadas $Ni_{81}Fe_{19}/V(t)/Ni_{81}Fe_{19}$	66
4.2	Curvas de refletividade experimentais (linhas cheias) e seus respectivos ajustes (círculos abertos) das tricamadas $NiFe/V(t)/NiFe$ para $t = 0.5, 1.5$ e 10 nm.	67

4.3	Ciclos de histerese, medidos à temperatura ambiente com campo aplicado no plano das tricamadas NiFe/V(t)/NiFe, para diferentes espessuras t da camada de V.	69
4.4	Espectros normalizados de XAS e de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe das tricamadas NiFe/V(t)/NiFe para diferentes espessuras t da camada de V. .	70
4.5	Espectros normalizados de XAS e de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Ni das tricamadas NiFe/V(t)/NiFe para diferentes espessuras t da camada de V. .	71
4.6	Espectros normalizados de absorção nas bordas $L_{2,3}$ do V correspondentes à tricamada NiFe/V(0.5 nm)/NiFe, medidos com orientações opostas de campo magnético. A linha cheia é a diferença entre os dois espectros. .	72
4.7	Momentos magnéticos de spin do Fe e Ni das tricamadas NiFe/V/NiFe para diferentes espessuras da camada de V.	73
4.8	Espectros de FMR da amostra V0.5 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.	74
4.9	Dependência do campo de ressonância dos modos ótico e uniforme da amostra V0.5 para a orientação fora do plano. A linha cheia é o melhor ajuste, obtido para $H_{kef} = 8.3$ kOe. A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.	76
4.10	Espectros de FMR da amostra V2 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.	77
4.11	Comportamento do campo de ressonância dos modos I e S, da amostra V2 na orientação fora do plano. As linhas sólidas são os melhores ajustes obtidos com as condições de equilíbrio de ressonância (equações (2.52) e (2.53)).	78
4.12	Espectros de FMR da amostra V10 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.	79
4.13	Comportamento do campo de ressonância dos modos I e S, da amostra V10 na orientação fora do plano. As linhas sólidas são os melhores ajustes obtidos com as condições de equilíbrio de ressonância (equações (2.52) e (2.53)).	81
4.14	Espectros de FMR da amostra NiFe5V2 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.	82

4.15	Comportamento do campo de ressonância dos modos I e S, da amostra NiFe5V2 na orientação fora do plano. As linhas sólidas são os ajustes obtidos com as condições de equilíbrio de ressonância (equações (2.52) e (2.53)).	83
5.1	Ilustração esquemática das multicamadas $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_N$	88
5.2	Difratograma em baixo ângulo (a) e em alto ângulo (b) da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$	89
5.3	Difratogramas em baixo ângulo e em alto ângulo (gráficos inseridos) das amostras $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$, com $t_{\text{Ru}} = 2, 1$ e $2, 9$ nm.	91
5.4	Curvas de difração convencional de raios-X das multicamadas (a) $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$ e (b) $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$	92
5.5	Medidas de magnetorresistência em função do campo aplicado das amostras $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, para $t = 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,7$ nm.	95
5.6	Magnetoresistência versus espessura da camada de Ru das multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$	96
5.7	Medidas de magnetização em função do campo aplicado no plano das amostras $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, para $t = 1,1, 1,5, 1,7$ e 2 nm.	97
5.8	Espectros FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$ para diferentes ângulos entre o campo externo e a normal ao plano do filme, começando desde 0° até 11°	98
5.9	(a) Continuação dos espectros FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$, para ângulos desde 15° até 90° , (b) Ajuste com a equação de Landau-Lifshitz do espectro medido em 9° , onde são destacadas as duas ressonâncias.	100
5.10	Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo das duas linhas principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$. Os pontos foram extraídos dos espectros experimentais e as linhas sólidas são os ajustes realizados usando as condições de equilíbrio e de ressonância.	101
5.11	Comportamento da largura de linha em função do ângulo dois modos principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$	102

5.12	Espectros FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$ para diferentes ângulos entre o campo externo e a normal ao plano do filme, começando desde 0° até 9°	103
5.13	Continuação dos espectros de FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$, para ângulos entre 15° e 90° em relação à normal ao plano do filme.	104
5.14	Dependência do campo de ressonância com o ângulo, das duas linhas principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$. Os pontos são os dados experimentais extraídos dos espectros e as linhas sólidas são os ajustes realizados usando as condições de equilíbrio e de ressonância.	105
5.15	Espectros de FMR da amostra $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$, para alguns ângulos entre a normal ao filme e o campo aplicado.	106
5.16	Campo de ressonância (a) e largura de linha (b) em função do ângulo, da amostra $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$. Para o campo de ressonância, os pontos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste realizado usando as condições de equilíbrio e de ressonância. Para ΔH , a linha sólida é apenas um guia para os olhos.	107
5.17	Valores de $K_{ef} \times t_{\text{Co}}$ vs. t_{Co} da série $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$, para a determinação da anisotropia de interface e de volume.	109
5.18	Espectros de FMR para a configuração perpendicular, mostrando as duas linhas principais das multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, para diferentes espessuras das camadas de Ru.	111
5.19	Espectros de FMR para a configuração perpendicular, mostrando as duas linhas principais das multicamadas $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$, para diferentes espessuras das camadas de Co.	112
6.1	(a) Magnetoresistência vs espessura da camada de Cr das multicamadas $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)]_{20}$. e (b) Magnetoresistência vs campo magnético aplicado no plano da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$	117
6.2	Ciclo de histerese magnética medido com campo aplicado em 45° em relação ao plano da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$	118
6.3	Difratogramas medidos na região de baixos e altos ângulos(gráfico inserido) da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$	119

6.4	Espectros XAS medidos após cada ciclo de <i>sputtering</i> nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$. Em cada par de espectros está indicada a espessura removida.	121
6.5	Razão I_{Fe}/I_{Cr} da intensidade máxima da borda L_3 do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$ em função da espessura erodida.	121
6.6	Espectros XAS e XMCD medidos nas borda $L_{2,3}$ do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$, após uma espessura erodida de 2 nm.	123
6.7	(a) Gráfico ilustrativo das multicamadas $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{19}/\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)$ para $t = 0,5; 1; 2$ e 3 nm. A profundidade de escape dos elétrons, denotada por e , é considerada $0,6$ nm. (b) Razão I_{Fe}/I_{Cr} da máxima intensidade da borda L_3 do Fe e Cr em função de t	124
6.8	Espectros XAS e XMCD medidos nas borda $L_{2,3}$ do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{19}/\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2\text{nm})$	126
6.9	Representação esquemática dos estados d do Fe e do Cr puros com uma energia de Fermi comum. A linha cheia representa o Fe e a linha pontilhada, o Cr.	127
6.10	(a) Espectros de FMR da amostra $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$, para alguns ângulos entre a normal ao plano do filme e o campo aplicado. (b) Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo. Os pontos são os dados experimentais e a linha cheia é o ajuste obtido com as condições de equilíbrio e de ressonância.	128
7.1	Curvas de refletividade experimentais (linhas cheias) e seus respectivos ajustes (círculos abertos) das multicamadas $\text{Si}(100)/\text{Pt}(10\text{nm})/[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6/\text{Pt}(2\text{nm})$ para diferentes valores da espessura t_{Co} da camada de Co.	131
7.2	Principais espectros de FMR das multicamadas: (a) $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$, (b) $[\text{Co}(0,8\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$ e (c) $[\text{Co}(0,4\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$, medidos em diferentes ângulos entre a normal ao plano dos filmes e o campo aplicado.	133

7.3	Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo entre o campo externo e a normal ao plano das multicamadas: (a) $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$, (b) $[\text{Co}(0,8\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$ e (c) $[\text{Co}(0,4\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$. A seta indica a direção do eixo de difícil magnetização. Em (a) e (c), a linha é o ajuste obtido com as condições de equilíbrio e de ressonância e em (b), apenas um guia para os olhos.	135
7.4	Comportamento do campo de anisotropia efetiva em função da espessura das camadas de Co das multicamadas $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$	136
A.1	Ilustração do processo de <i>sputtering in situ</i> (a) e da possível modificação das interfaces da amostra após o <i>sputtering</i> (b).	142

Introdução

Atualmente as multicamadas metálicas magnéticas são objetos de intenso estudo, tanto experimental quanto teórico, pelas suas aplicações tecnológicas e o interesse científico para entender os fenômenos magnéticos que acontecem na matéria em escala nanométrica. As multicamadas são estruturas artificiais compostas por elementos diferentes, de dimensões muito reduzidas (da ordem dos nanômetros) e empilhadas alternadamente. Entre os principais sistemas de filmes finos estudados temos as multicamadas compostas por materiais ferromagnéticos (FM) separados por elementos não magnéticos (NM). As propriedades que se destacam são: o acoplamento de troca indireto entre as camadas FM através da camada NM, a magnetoresistência gigante, magnetismo induzido na camada NM nas proximidades das interfaces FM/NM, a anisotropia magnética e a anisotropia magnética perpendicular. Outros sistemas, que envolvem materiais antiferromagnéticos (AFM), exibem o efeito de polarização de troca (*exchange bias*). Estas descobertas deram origem a uma série de aplicações tecnológicas, por exemplo, cabeças leitoras, dispositivos de gravação magnética e outros dispositivos spintrônicos. Como um exemplo, será relatada uma aplicação que se refere à gravação magnética. Em um meio magneto-ótico de gravação é importante que o material tenha uma anisotropia uniaxial alta de forma que a magnetização fique perpendicular ao plano do filme e um campo coercivo que diminua com o aumento de temperatura. O primeiro ponto permite aumentar a densidade de informação que pode ser armazenada no material. O segundo, está relacionado com a forma de escrever a informação. No processo de gravação aplica-se um campo magnético cujo sentido é oposto ao da magnetização do material, a qual deve estar magnéticamente saturada, e um laser com potência de 5 a 10 mW provoca um aquecimento localizado. A intensidade do campo aplicado é tal que, na temperatura ambiente é menor que a coercividade do material e, na temperatura de aquecimento, maior que a coercividade. Desta forma, a magnetização na região aquecida localmente assumirá o sentido do campo aplicado, e manterá esse sentido quando esfriado, enquanto que a magnetização das regiões

não aquecidas não sofrem mudanças. Assim pode ser definido um sistema binário com as posições da magnetização paralela e antiparalela ao campo.

As multicamadas podem ser fabricadas com diferentes técnicas de deposição de filmes finos, as quais envolvem equipamentos de ultra-alto vácuo, permitindo o crescimento desses novos materiais em condições controláveis de pressão e temperatura. Estas técnicas vêm sendo desenvolvidas há mais de duas décadas e as principais são a pulverização catódica (*sputtering*) e o fluxo molecular epitaxial (MBE). Ao mesmo tempo o contínuo desenvolvimento de técnicas de caracterização estrutural e magnética, tais como a difração de raios-X, ressonância ferromagnética (FMR) e a magnetometria por dispositivo superconductor de interferência quântica (SQUID), bem como o desenvolvimento de fontes de luz síncrotron, que possibilitaram estender os efeitos magneto-óticos à região dos raios-X, permitem explorar as propriedades físicas dessas nanoestruturas.

Para este trabalho, os sistemas escolhidos foram as tricamadas NiFe/V/NiFe e as multicamadas Co/Ru, Fe/Cr e Co/Pt. O primeiro, NiFe/V/NiFe é um sistema que ainda não foi investigado, são reportados portanto, os primeiros estudos quanto as propriedades estruturais e magnéticas. Na literatura têm sido reportadas evidências experimentais [1] e teóricas [2] de polarização induzida no V em tricamadas Fe/V/Fe e em super-redes Fe/V, porém a inserção de Ni deve produzir mudanças tanto nas propriedades estruturais quanto magnéticas. O acoplamento de troca tem sido reportado também no sistema Fe/V e em outros sistemas de tricamadas, as quais eram compostas por NiFe separados por Cr [3] ou Ru [4], onde evidenciaram acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético em função da camada separadora. Estudos em estruturas do tipo NiFe/Cu/NiFe/Cu, também têm sido reportados, onde encontraram que para um espaçador de 0.9 nm de Cu, o acoplamento muda de ferromagnético para antiferromagnético em função da espessura do NiFe [5]. Para o sistema NiFe/V são apresentados os primeiros estudos sobre o acoplamento de troca, em função da espessura de V, e da anisotropia magnética.

O sistema Co/Ru vem sendo estudado há mais de uma década, pois suas propriedades estruturais permitem investigar muitos fenômenos magnéticos, entre os quais o acoplamento magnético oscilatório foi o mais explorado. As interfaces bem definidas e o alto comprimento de coerência estrutural que essas multicamadas apresentam, geralmente, permitem estudar a interação tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida por exemplo (vide. Cap. 1). Multicamadas compostas por camadas de Co separadas por metais não magnéticos são de grande interesse tecnológico por suas aplicações em dispositivos

de gravação magneto-ótica, por exemplo, multicamadas Co/Pd, Co/Pt e Co/Au. Estudos através de ressonância ferromagnética vêm dando informação valiosa sobre a estrutura e o magnetismo destes sistemas e na literatura tem sido relatado o aparecimento de um modo adicional de ressonância [6, 7, 8], com anisotropia diferente à do Co, cuja origem ainda não é clara. Esses estudos ainda não foram realizados em multicamadas Co/Ru e nesta tese apresenta-se um estudo desse modo adicional e da anisotropia magnética desse sistema através de FMR.

As multicamadas Fe/Cr se constituem num dos sistemas mais importantes e vem sendo estudado por diversas técnicas há mais de duas décadas. Nesse sistema foram descobertos fenômenos muito importantes dentre os quais temos o acoplamento de troca oscilatório [9], a magnetorresistência (GMR) gigante [10] e recentemente o aumento da GMR induzido por pressão [11]. Outras propriedades do magnetismo em filmes finos têm sido e vêm sendo estudadas em multicamadas Fe/Cr, tais como o acoplamento biquadrático [12] e o magnetismo induzido em metais que normalmente possuem momento magnético nulo, nas interfaces com metais ferromagnéticos [13, 14, 15, 16]. Em particular o magnetismo induzido é uma das propriedades mais interessantes, pois os momentos que são induzidos no metal não magnético são os responsáveis pelo acoplamento de troca oscilatório. Essa polarização induzida de spin, no metal não magnético, decai e oscila em sinal quando se afasta da interface com a camada ferromagnética [17] e na subsequente interface, a outra camada ferromagnética interage com os momentos induzidos, conduzindo a um acoplamento entre as camadas magnéticas, que oscila em sinal e decai em função da espessura da camada não magnética. Neste tese, foram estudadas as interfaces de multicamadas Fe/Cr usando dois procedimentos experimentais. No primeiro, camadas finas da superfície da amostra foram removidas por bombardeio com íons de Ar^+ (*sputtering in-situ*) e, assim, diferentes profundidades foram analisadas através de XMCD. No segundo, a última camada do filme foi depositada com espessuras pre-determinadas com o intuito de repetir o procedimento anterior sem remover as camadas da amostra. Os resultados de cada procedimento foram comparados, analisando seus efeitos no momento magnético de spin do Fe, bem como no magnetismo induzido no Cr.

O sistema Co/Pt foi selecionado para estudar anisotropia magnética perpendicular e por ser um dos melhores sistemas, reportados na literatura, para estudar esse fenômeno em filmes finos e atualmente está sendo muito estudado através de diferentes técnicas. O interesse é saber como acontece a mudança do eixo fácil e do eixo difícil de magnetização,

em relação ao plano do filme, em função da espessura das camadas de Co. Nesta tese é apresentado o estudo da anisotropia magnética de multicamadas Co/Pt com espessura das camadas de Co, abaixo da espessura crítica, a partir da qual o eixo fácil se orienta perpendicularmente ao plano do filme. Através de FMR foi possível acompanhar a mudança da orientação do eixo de difícil magnetização em função da espessura de Co.

Em relação às técnicas de caracterização utilizadas na tese, a FMR já está estabelecida como uma poderosa ferramenta na exploração dos fenômenos magnéticos em multicamadas. A FMR é definida como a absorção ressonante de radiação eletromagnética por um material ferromagnético, quando na presença de um campo magnético externo. A absorção ocorre quando a frequência de precessão da magnetização do material coincide com a frequência da radiação eletromagnética. A condição de ressonância em filmes finos envolve a energia livre do sistema, a qual contém as contribuições da energia Zeeman, devido à interação entre a magnetização do sistema e o campo aplicado, da energia de anisotropia, cuja origem é principalmente devida à interação dipolar e a interação spin-órbita, e da energia de troca, que é o resultado da interação indireta entre as magnetizações das camadas FM. Isto torna a FMR numa técnica sensível a qualquer mudança da anisotropia magnética e capaz de detectar a energia do acoplamento de troca entre as camadas. Além disso, a FMR também é utilizada como uma técnica complementar no controle da qualidade dos filmes, uma vez que inhomogeneidades magnéticas, propriedades estruturais e morfológicas, como existência de fases, afetam seus parâmetros espectrais.

Por outro lado, as fontes de luz síncrotron permitem aplicar uma técnica elementoseletiva muito sensível, denominada dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD). Considerando metais de transição $3d$, os processos de absorção envolvem excitações de foto-elétrons dos níveis de caroço $2p$ para ocupar estados vazios na banda de valência $3d$ de acordo com as regras de seleção do dipolo. Um desbalanceamento dos elétrons de spin $1/2$ e $-1/2$ na banda $3d$ provoca diferentes coeficientes de absorção de raios-X polarizados à direita (μ^-) e à esquerda (μ^+) nas bordas de absorção $L_{2,3}$. A informação da estrutura magnética e eletrônica estão assim contidas no espectro XMCD, que é definido como a diferença dos coeficientes de absorção $\Delta\mu = \mu^+ - \mu^-$. Esta técnica é ideal para o estudo da polarização induzida de spin, já que a detecção das pequenas contribuições dos momentos induzidos é difícil através de FMR ou SQUID, que detectam a resposta magnética de todo o sistema. O XMCD permite selecionar e analisar cada elemento

da multicamada e sua alta sensibilidade permite detectar a pequena resposta magnética devido ao momento induzido nas camadas NM.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: No capítulo 1 são apresentados alguns tópicos importantes do magnetismo em filmes finos, focalizando o acoplamento de troca e a anisotropia magnética. No capítulo 2 é apresentada a técnica de preparação dos filmes (Pulverização Catódica por *Magnetron*) e as principais técnicas de caracterização magnética utilizadas na tese (Dicroísmo Magnético Circular de Raios-X e Ressonância Ferromagnética). Os detalhes para o crescimento de multicamadas bem como as amostras preparadas e estudadas são relatados no capítulo 3. Os resultados experimentais de cada sistema estudado são apresentados e discutidos nos capítulos 4, 5, 6 e 7. Finalmente, é apresentada uma conclusão geral do trabalho e são lançadas algumas idéias para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Multicamadas magnéticas

1.1 Propriedades estruturais

Multicamadas magnéticas são estruturas artificiais compostas pelo empilhamento alternado periódico de camadas de materiais diferentes, ou suas ligas, sobre um substrato. Estes novos materiais são fabricados com diferentes técnicas de crescimento em alto vácuo, e sua espessura é da ordem dos nanômetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). As técnicas mais frequentemente usadas para fabricar as multicamadas são: *sputtering* DC ou RF (seção 2.1.1) e *molecular beam epitaxy* (MBE). Em particular, a técnica de *sputtering* permite obter altas taxas de deposição e facilita seu controle durante a deposição. Porém, é necessária a presença de gás, dificultando o uso de técnicas de caracterização *in situ*, e sendo mais suscetível à contaminação. No entanto, as propriedades estruturais e magnéticas de multicamadas crescidas por *sputtering* são comparáveis às produzidas por outras técnicas.

Muitas propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades que o mesmo material possui em sua forma maciça (*bulk*) devido à influência dos efeitos de superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Sua estrutura cristalográfica depende das condições em que foram fabricados, definindo três grupos: amorfos, policristalinos e monocristalinos. Os filmes amorfos são compostos, em geral, por elementos tais como: C, Te, Si, Ge, etc e alguns óxidos, se são crescidos sobre substratos à temperatura ambiente. Os filmes policristalinos são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos

posteriores. Grãos maiores geralmente estão associados a temperaturas maiores de tratamento. Filmes finos crescidos por *sputtering* são em geral policristalinos. Os filmes finos monocristalinos crescem com tamanho de grão suficientemente grande para cobrir o filme todo na direção de crescimento, e são usualmente fabricados por MBE.

Entre as propriedades estruturais mais importantes temos que um filme fino crescido epitaxialmente sobre um substrato terá uma constante de rede diferente do respectivo material na forma *bulk* e novas fases cristalográficas podem ser formadas. Por exemplo, têm sido calculados parâmetros de rede de 2,93 Å, 2,90 Å e 2,89 Å para as super-redes $(Fe_2/V_5)_{50}$, $(Fe_4/V_4)_{45}$ e $(Fe_4/V_2)_{60}$, respectivamente, depositadas sobre MgO(110) e onde os subíndices dos elementos são as espessuras em número de camadas atômicas e os subíndices fora dos parênteses são os números de bicamadas [18]. Estas constantes de rede são diferentes das do Fe (2,87 Å) e V(3,03 Å) puros na forma *bulk*. Também podem ser depositados filmes finos de Co com fase *fcc* estáveis sobre substratos adequados, enquanto que na forma *bulk* este elemento tem estrutura *hcp* [19]. Transições de fases cristalográficas também ocorrem em nível nanométrico, por exemplo, têm sido reportadas transições da fase *bct* do Ru para a fase *hcp* em multicamadas Fe/Ru [20], onde a fase *bct* é formada para espessuras inferiores a 3,5 Å de Ru.

As interfaces desempenham um papel muito importante no magnetismo das multicamadas. No caso ideal, as interfaces seriam planas, mas toda técnica de deposição envolve a formação de uma desordem estrutural nestas superfícies limite. Por exemplo, descasamento entre as estruturas, tensão normal e lateral, relaxação, formação de defeitos pontuais, discordâncias, interdifusão e rugosidade. A qualidade das interfaces depende das condições de deposição, por exemplo, temperatura do substrato, pressão do gás (no caso de *sputtering*), bem como dos elementos que estão sendo utilizados para formar os filmes, já que existem diferentes graus de miscibilidade entre os distintos elementos. Além disso, existem três mecanismos principais de crescimento de filmes: Na forma de ilhas (modo Volmer-Weber), na forma de camadas (modo Frank-Van der Merwe) e na forma de ilhas mais camadas (modo Stranki-Krastanov) [21].

No modo Volmer-Weber, os pequenos clusters são nucleados diretamente sobre a superfície do substrato e crescem até formar ilhas. Isto sucede quando os átomos do material depositado são ligados mais fortemente entre eles que ao substrato. Este modo geralmente se apresenta quando um metal é crescido sobre um isolante. No modo Frank-Van der Merwe, os átomos são mais fortemente ligados ao substrato do que entre eles e, assim, os

primeiros átomos condensados formam uma camada completa sobre a superfície, a qual é coberta com outras camadas que são gradativamente menos ligadas ao substrato, e estas vão se acomodando às camadas pre-existentes, permitindo assim, um crescimento epitaxial. Estima-se que para que este modo seja possível, a diferença entre os parâmetros de rede entre a camada depositada e o substrato não deve ser maior de 4%. O modo Stranski-Krastanov, é um modo intermediário entre os dois anteriores, depois de formar a primeira camada, ou umas poucas camadas, no subsequente crescimento são formadas ilhas. Existem várias razões para um crescimento deste tipo, todas elas envolvem uma forte variação no decréscimo da energia de interação entre a camada e o substrato. Por exemplo, desajustes no parâmetro de rede, perdas de simetria, entre outras, o que resulta numa alta energia livre da última camada depositada que favorece a formação das ilhas. Este mecanismo de crescimento é mais comum que os outros e geralmente acontecem em sistemas tipo metal-metal, metal-semiconductor e gás-metal.

1.2 Acoplamento de troca

As multicamadas podem exibir oscilações em seu acoplamento magnético, que dependem da espessura da camada metálica separadora. Estes sistemas consistem de uma seqüência de camadas depositadas com espessuras que podem ser de alguns décimos de nanômetro ou até de algumas dezenas de nanômetros. Tipicamente, dois filmes finos de material ferromagnético estão separados um do outro por um filme fino de material não magnético. As direções da magnetização de cada camada ferromagnética estão acopladas uma a outra através da interação de troca e o sinal deste acoplamento oscila em função da espessura do espaçador [9].

O fenômeno do acoplamento oscilatório foi inicialmente observado em impurezas magnéticas localizadas em uma matriz não magnética metálica. Quando a separação entre duas impurezas é aumentada, a interação entre elas oscila entre um alinhamento paralelo e antiparalelo dos momentos magnéticos. Esta interação é conhecida como de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [22, 23, 24].

Para observar o acoplamento de troca em multicamadas é necessário obter filmes finos de alta qualidade. Primeiras tentativas para observar este fenômeno foram frustradas devido à considerável presença de defeitos que agiam como fontes extrínsecas de acoplamento nas amostras [25, 26]. Uma fonte de tais acoplamentos é, por exemplo, a presença

de *pinholes* (centros de *pinning*), que são regiões onde a camada não magnética não é contínua e, portanto, existe um contato direto entre as camadas FM, o que conduz a um acoplamento ferromagnético entre suas magnetizações. Uma vez que multicamadas de alta qualidade puderam ser fabricadas, recomeçou o interesse nesta área. No ano 1986 Grünberg e colaboradores demonstraram um acoplamento antiferromagnético entre as magnetizações de duas camadas de Fe separadas por Cr [27], Salamon e colaboradores observaram um alinhamento antiparalelo das magnetizações das camadas FM em multicamadas Dy/Y [28] e Majkrzak e colaboradores observaram o mesmo efeito em multicamadas Gd/Y [29]. Posteriormente, em 1988, M. Baibich e colaboradores descobriram a magnetorresistência gigante (GMR) em multicamadas Fe/Cr, e a relacionaram com um alinhamento antiparalelo entre as magnetizações das camadas de Fe. A GMR se refere a uma dependência da resistividade da amostra com um campo magnético aplicado. A dependência com o campo pode ser indireta, por exemplo, como acontece em multicamadas com GMR, onde a resistência depende da orientação relativa das magnetizações. Se as magnetizações das camadas FM são antiparalelas para campo aplicado igual a zero devido a um acoplamento antiferromagnético, um campo aplicado pode superar o acoplamento e alinhar as magnetizações em forma paralela. Esta mudança em alinhamento conduz a uma mudança na resistência (GMR).

As oscilações do acoplamento de troca, em função do separador não magnético, foram reportadas por Parkin em 1990, em uma série de metais ferromagnéticos de transição $3d$ e suas ligas, separados por metais não magnéticos $3d$, $4d$ e $5d$. As oscilações do acoplamento de troca foram observadas através do comportamento oscilatório da GMR e da magnetização de saturação em função da espessura das camadas não magnéticas. Estas oscilações não foram devido às variações nas propriedades de transporte, mas sim devido às variações no acoplamento entre as camadas FM. Para algumas espessuras o acoplamento foi ferromagnético, favorecendo um alinhamento paralelo das direções da magnetização das camadas. Para essas espessuras não houve mudanças no alinhamento relativo das magnetizações quando um campo magnético foi aplicado e assim, a magnetorresistência foi zero.

O descobrimento de Parkin despertou um crescente interesse para medir com muita precisão a grandeza e as oscilações do acoplamento de troca em muitos sistemas diferentes, por exemplo, em super-redes Fe/Cr(211) e Fe/Cr(100) [30], em tricamadas Fe/Ag/Fe [17] e Co/Ru/Co [31] e em multicamadas Co/Pt, que exibem, simultaneamente, anisotropia

magnética perpendicular [32]. Ao mesmo tempo, várias abordagens teóricas foram feitas para explicar os resultados experimentais. As mais proeminentes foram os modelos RKKY e de poços quânticos, que estão baseados na resposta dos elétrons de condução do material espaçador quando em contato com camadas magnéticas. O modelo RKKY foi adaptado daquele que descreve a interação de troca entre duas impurezas magnéticas em uma matriz não magnética, enquanto que no modelo de poços quânticos, um confinamento dos estados dos elétrons do espaçador resulta em um acoplamento magnético efetivo entre as camadas magnéticas. A seguir estes modelos serão apresentados em forma breve.

1.2.1 Modelo RKKY

O fato do acoplamento de troca apresentar oscilações em função da separação entre as camadas magnéticas sugeriu imediatamente a idéia de relacioná-las com a interação RKKY entre duas impurezas magnéticas. Uma impureza magnética em uma matriz não magnética produz uma polarização dos elétrons de condução de sua vizinhança. Os spins dos elétrons de condução oscilam entre $+1/2$ (up) e $-1/2$ (down) com um comprimento de onda característico $\lambda = \pi/k_F$ (k_F é o vetor de onda da superfície de Fermi). Uma segunda impureza magnética se acoplará em forma paralela ou antiparalela, respectivamente, dependendo se experimenta um campo de polarização positivo ou negativo devido à primeira impureza. A interação $J(R_n - R_{n'})$ entre dois spins localizados está dado pelo produto da transformada de Fourier da interação $s - d$ com a susceptibilidade do gás de elétrons [19]:

$$J(R_n - R_{n'}) = -\frac{2}{N} \sum_q |J_{sd}(q)|^2 \chi(q) e^{iq \cdot (R_n - R_{n'})} \quad (1.1)$$

Usando a susceptibilidade para um gás de elétrons livres, obtém-se [19]:

$$J(R) = 9\pi \frac{j}{\varepsilon_F} \left[\frac{\cos(2k_F R)}{2k_F R^3} - \frac{\text{sen}(2k_F R)}{2k_F R^4} \right] \quad (1.2)$$

conhecida como a função RKKY. A grandeza da interação RKKY entre duas impurezas magnéticas em uma matriz não magnética decai com R^3 , sendo R a distância entre os dois átomos que interagem.

A primeira extensão do modelo RKKY para o caso de duas camadas magnéticas interagentes, considerando-as como dois planos atômicos com spins localizados, foi feita por Yafet [33], quem derivou uma expressão, para este caso, que relaciona a grandeza da interação com d^{-2} , sendo d a distância entre as camadas magnéticas.

O período de oscilação originado da interação RKKY corresponde ao vetor da rede recíproca que define a superfície de Fermi. Porém, P. Bruno e Chappert [34] enfatizaram o fato de a superfície de Fermi dos metais não ser uma esfera, generalizando o acoplamento entre dois planos atômicos com spin localizados para uma estrutura cristalina e superfície de Fermi arbitrárias.

Ao invés de tratar as camadas magnéticas como spins localizados, Baltensperger [35], substituiu as camadas ferromagnéticas por planos atômicos contínuos de densidade de spin constante, interagindo através do metal paramagnético ou não magnético representado por um gás de elétrons livres. O resultado deste modelo reflete a natureza bidimensional da estrutura mediante o decaimento com d^{-2} para distâncias longas. Para ferromagnetos itinerantes, este modelo é mais apropriado que um modelo de spins localizados.

O principal problema do modelo RKKY em multicamadas é que o período de oscilação que o modelo prediz é muito menor que o período que se observa experimentalmente. Por exemplo, para o cobre, $\pi/k_F = 2,31 \text{ \AA}$, enquanto que o período encontrado para multicamadas Co/Cu(111) é próximo a 12 \AA .

1.2.2 Modelo de confinamento quântico

Uma interface entre dois materiais atua sobre os elétrons como uma barreira de potencial; um elétron livre, que atravessa uma barreira simples de altura V , tem uma probabilidade de transmissão [19]:

$$T_{step} = \frac{q}{k} \left(\frac{2k}{k+q} \right)^2 \quad (1.3)$$

onde $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, é o vetor de onda incidente e $q = \sqrt{2m(E+V)/\hbar^2}$ é o vetor de onda transmitido. Se outra barreira é introduzida, os elétrons sofrem múltiplas reflexões dentro do poço quântico que é formado. Se as barreiras estão separadas por uma distância D , a probabilidade de transmissão é [19]:

$$T_{well} = \left| \frac{4e^{iqD}kq}{(k+q)^2 - e^{i2q(k-q)^2}} \right|^2 \quad (1.4)$$

É importante notar que $T_{well} = 1$, quando $2qD = 2n\pi$, sendo n um número inteiro. Para uma espessura fixa, existe uma série de transmissões ressoantes para as energias $E_n = (\hbar^2/2m)(n\pi/D)^2 - V$, sendo n também um inteiro. Para uma energia fixa, as ressonâncias acontecem para $D = 2n\pi/2q$, com $q = \sqrt{2m(E - V)/\hbar}$. Na Fig.1.1 é mostrada a probabilidade de transmissão T_{well} em função da energia, onde é possível apreciar as ressonâncias para uma espessura fixa.

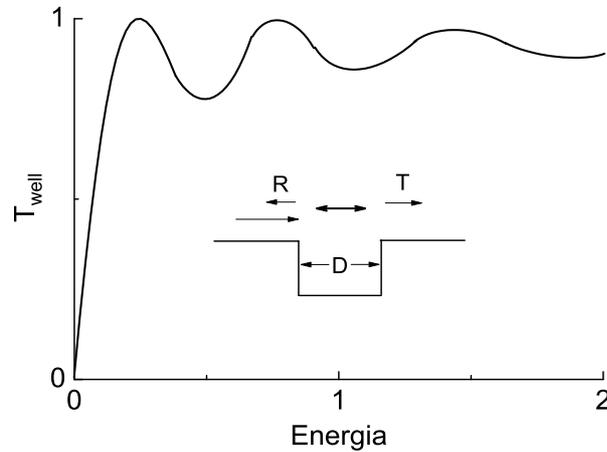


Figura 1.1: Probabilidade de transmissão para um poço quântico, adaptado da referência [19].

Na transmissão ressonante, os elétrons tem uma probabilidade maior de se encontrar no poço quântico, em outras palavras, existe um pico na densidade de estados no poço quântico na energia onde acontece a ressonância. Esses picos são vistos em multicamadas magnéticas usando fotoemissão ou fotoemissão inversa. Com esta técnica, fótons com energia particular, geralmente luz ultravioleta ou raios-X, incidem sobre uma superfície. Quando os fótons são absorvidos pelo material, excitam os elétrons que podem subir à superfície e ser medidos e assim, a energia dos elétrons no sólido pode ser deduzida a partir da energia do fóton emitido.

Para entender como o modelo de elétrons livres se generaliza para materiais reais, é necessário reescrever a probabilidade de transmissão em termos da probabilidade de

transmissão para uma barreira de potencial e da amplitude de reflexão de uma barreira isolada $R = (k - q)/(k + q)$. Esta substituição enfatiza a contribuição feita pelas múltiplas reflexões no poço quântico. A probabilidade transmissão é [19]:

$$T_{well} = \left| T_{step} e^{iqD} \frac{1}{1 - e^{2qD} R^2} \right|^2 = \left| T_{step} e^{iqD} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{i2qD} R^2)^n \right|^2 \quad (1.5)$$

A segunda forma mostra explicitamente os múltiplos espalhamentos coerentes no poço. Para descrever os estados do poço quântico em materiais reais, deve-se substituir o vetor de propagação, q , pelo valor apropriado calculado a partir da teoria da estrutura de bandas de materiais reais e substituindo a amplitude das probabilidades de reflexão e transmissão pelos valores calculados para interfaces reais.

Se um dos materiais é ferromagnético, a barreira de potencial é diferente para os elétrons de spin majoritário e minoritário. Em uma multicamada com duas camadas magnéticas, existem quatro possíveis poços quânticos que podem ser formados dependendo do alinhamento relativo das magnetizações (ver Fig. 1.2). Os estados de cada poço quântico são diferentes devido às diferentes barreiras de potencial, e assim, as probabilidades de reflexão são diferentes para cada poço quântico.

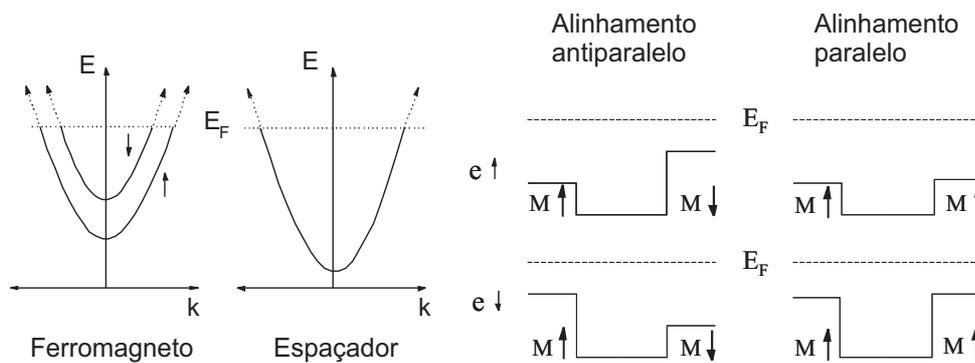


Figura 1.2: Poços quânticos usados para representar o acoplamento de troca. Na esquerda, os dois gráficos representam as estruturas de bandas para o modelo de elétrons livres do acoplamento de troca. No lado direito, os quatro gráficos representam os poços quânticos para elétrons de spin *up* e spin *down*, para alinhamentos paralelo e antiparalelo da magnetização, tomado da referência [19].

A energia do acoplamento de troca pode ser descrita em termos de uma energia que depende das direções de magnetização das duas camadas, \hat{m}_i como:

$$E = -JA\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2 \quad (1.6)$$

onde A é a area entre os dois filmes e J é a constante de troca. Para $J < 0$ o acoplamento é antiferromagnético, isto é, favorece a um alinhamento antiparalelo. Esta forma de acoplamento é chamada bilinear. A intensidade desta forma de interação de troca é determinada pela diferença em energia entre os poços quânticos com magnetização paralela e antiparalela. Para calcular a constante de interação de troca, precisamos simplesmente das energias dos poços quânticos dados na Fig. 1.2. O resultado é:

$$\begin{aligned} J &= \frac{\hbar v_F}{2\pi D} \mathbf{Re}[(R_\uparrow R_\uparrow + R_\downarrow R_\downarrow - R_\uparrow R_\downarrow - R_\downarrow R_\uparrow)e^{i2k_F D}] + O(D^{-2}) \\ &\approx \frac{\hbar v_F}{2\pi D} |R_\uparrow - R_\downarrow|^2 \cos(2k_F D + \phi) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Onde k_F é o vetor de onda de Fermi da camada espaçadora, $v_F = \hbar k_F / m_e$, a velocidade de Fermi, m_e , a massa do elétron, e R_\uparrow e R_\downarrow são as amplitudes de reflexão para elétrons majoritários e minoritários, respectivamente, quando são refletidos na interface. Desenvolvendo o quadrado das amplitudes de reflexão, obtém-se quatro termos, um para cada poço quântico da Fig. 1.2. O acoplamento de troca oscila em sinal com um período de π/k_F , a oscilação decai com D^{-1} , e a amplitude da oscilação é determinada pela dependência das amplitudes de reflexão com o spin.

1.3 Anisotropia magnética

A energia de anisotropia magnética (EAM) determina a orientação da magnetização de um sistema. Em amostras maciças com simetria cúbica, a EAM é de poucas dezenas de $\mu eV/atom$ [36]. Porém, em filmes finos, é aumentada por um fator de 100 – 1000, devido a um termo chamado de anisotropia uniaxial, $K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, onde θ é o ângulo entre a magnetização e normal ao plano do filme [36]. Para muitos sistemas de filmes finos, K_1 é positivo e grande o bastante para superar a tendência de uma magnetização no plano, causado pelas interações magnetostáticas. Conseqüentemente, o eixo fácil é perpendicular ao plano dos filmes.

Em princípio, a EAM está associada com dois fatores: a interação spin-órbita, que dá origem à anisotropia magnetocristalina, e a interação magnetostática dipolo-dipolo, responsável pela anisotropia de forma. As origens de cada uma destas contribuições, por conveniência, serão detalhadas na seção 2.3.3.

1.3.1 Contribuição de volume e de superfície para a EAM

No estudo da anisotropia magnética de filmes ultra finos, tem sido assumido que a densidade de EAM K_{ef} (erg/cm^3) pode ser fenomenologicamente separada em uma contribuição de volume K_V (erg/cm^3) e em uma contribuição da interface ou de superfície K_S (erg/cm^2), como a seguinte relação [36]:

$$K_{ef} = K_V + \frac{2K_S}{t} \quad (1.8)$$

onde K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva por unidade de volume, K_V contém as contribuições devido à energia desmagnetizante (dada pela forma das amostras), magnetocristalina e magnetoelástica, K_S que é associada com uma anisotropia superficial de Néel, tem como origem a quebra de simetria devido a efeitos de superfície ou interface, e t é a espessura da camada magnética. O fator 2 deve-se ao fato de haver duas superfícies por camada. O termo K_V , em multicamadas magnéticas, é negativo, pois a energia desmagnetizante, que favorece um eixo fácil para a magnetização no plano do filme, predomina sobre as energias magnetocristalina e magnetoelástica, que podem ser positivas dependendo da microestrutura do material e das condições de crescimento do

filme. Valores positivos de K_{ef} implicam em eixo fácil de magnetização perpendicular ao plano do filme, e valores negativos, em eixo fácil paralelo ao plano. Da equação (1.8) pode-se inferir que, à medida que a espessura da camada magnética decresce, aumenta a contribuição das interfaces, e abaixo de uma espessura crítica t_c , ocorre uma mudança no sinal de K_{ef} e, conseqüentemente, na direção do eixo fácil de magnetização.

A equação (1.8) é usada na análise resultados experimentais para a determinação das constantes de anisotropia K_S e K_V . A partir de um gráfico $K_{ef}t$ vs. t , o coeficiente angular, obtido do ajuste linear usando a equação (1.8), fornece o valor de K_V , e a contribuição de K_S é obtida do coeficiente linear. Para ilustrar este método, na Fig. 1.3 é apresentado um exemplo típico do gráfico $K_{ef}t$ vs. t_{Co} , obtido para multicamadas Co/Pd [37].

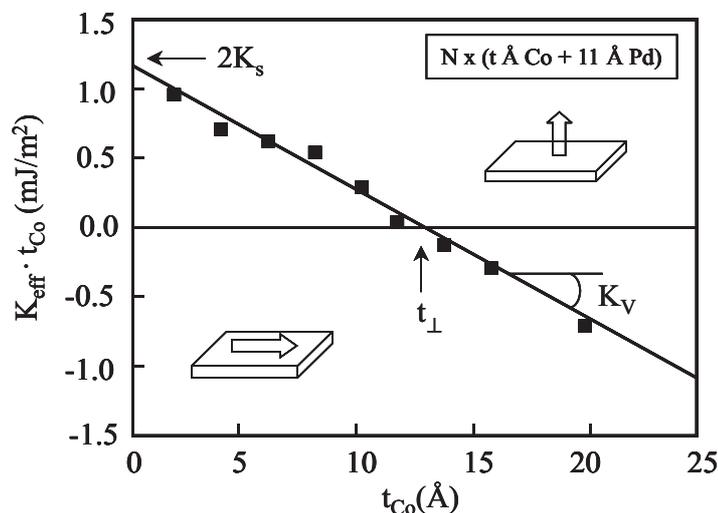


Figura 1.3: Gráfico dos valores de $K_{ef}t_{Co}$ vs. t_{Co} obtido em multicamadas Co/Pd, tomado da referência [37]. As setas representam a direção do eixo fácil.

Embora este método tenha sido usado com muita frequência e se mostrado útil na análise da anisotropia magnética de filmes finos, alguns cuidados devem ser considerados na sua aplicação. A equação (1.8) é válida para a espessura do elemento magnético dentro de certos limites, pois nesta descrição a anisotropia na superfície é sentida pelo sistema como um todo, quer dizer, a camada deve comportar-se como uma entidade magnética única, de forma que seus momentos magnéticos estejam alinhados. Isto é válido quando a camada for mais fina que o comprimento de troca, que no caso do Co está em torno de 3 nm.

A espessura crítica de transição t_c , para a qual ocorre a mudança do eixo fácil, depende de qual elemento é usado como espaçador. Nos resultados experimentais de Broeder [37] e colaboradores, apresentados na tabela 1.1, é possível verificar este fato para multicamadas Co/X, para vários espaçadores não magnéticos.

X	K_V (10^7 erg/cm^3)	K_S (erg/cm^2)	t_c (Å)
Pt	-1,00	0,50	10,0
Au	-0,70	0,58	17,0
Cu	-0,80	0,10	2,5
Ag	-0,97	0,20	4,0
Ir	-1,20	$\sim 0,8$	13,0
Mo	-0,84	$\sim 0,3$	7,0

Tabela 1.1: Valores de K_V , K_S e t_c obtidos para multicamadas Co/X, para diferentes espaçadores não magnéticos X. Obtidos da referência [37].

1.3.2 Origem da anisotropia de superfície

Néel foi o primeiro a teorizar a origem da anisotropia de superfície, utilizando o modelo de interação de par de van Vleck [38]. Néel estendeu o modelo proposto para o cálculo da anisotropia magnetocristalina de um material maciço, para o cálculo da anisotropia de átomos na superfície do material. Considerando as interações dipolar e spin-órbita de um átomo com seu vizinhos, quando localizado internamente ou na superfície do material, Néel encontrou uma diferença de energia nos dois casos, devido à diferença da simetria local, a qual chamou de anisotropia de superfície [39].

Embora o modelo de interação de par contribua significativamente para o entendimento da anisotropia magnética, sua aplicação para anisotropia de superfície pode ser, em alguns casos, incorreta fundamentalmente, levando à previsões erradas para o sinal de K_S [40]. Isto nos mostra que a teoria de Néel está incompleta.

Além da contribuição de Néel para a anisotropia de superfície, tem sido proposto que o estresse em multicamadas, apesar de contribuir para a anisotropia de volume, pode também, em situações particulares, contribuir para a anisotropia de superfície. Além de possíveis diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais que for-

mam a multicamada e estresses intrínsecos ao processo de deposição, diferenças entre o parâmetro de rede de seus constituintes, podem também causar tensões no filme. Com relação ao último caso, dois regimes devem ser definidos. Se o descasamento de rede $\eta = (a_A - a_B)/a_A$, onde a é o parâmetro de rede, entre os dois elementos A e B que compõem a multicamada não for grande, a minimização da energia total, abaixo de uma determinada espessura, conduz a um acomodamento que introduz uma tensão expansiva em um elemento e compressiva em outro, de forma que, os dois elementos assumem, no plano, o mesmo parâmetro de rede [41]. Este é o regime coerente. Acima da espessura mencionada é tido o regime incoerente ou parcialmente coerente.

Nestes dois modelos as interfaces são consideradas perfeitamente lisas. Na prática, isto não ocorre, e as interfaces apresentam rugosidades e/ou interdifusão entre os átomos constituintes, que podem influenciar a anisotropia magnética. Bruno [42] considerou as interfaces formadas por degraus ou crateras e calculou a contribuição deste efeito, via interação dipolar, na anisotropia de forma. Os degraus criam, nas interfaces, campos desmagnetizantes locais que diminuem a anisotropia desmagnetizante total do filme, contribuindo, assim, positivamente para a anisotropia efetiva. Porém, a contribuição deste efeito na anisotropia de superfície é muito pequena ($0,001 \text{ erg/cm}^2$ para o Co (0001)). Já, a interdifusão nas interfaces reduz a assimetria entre os átomos diminuindo assim a contribuição de Néel.

Capítulo 2

Métodos de análise e detalhes experimentais

2.1 Crescimento de Multicamadas

2.1.1 Pulverização catódica

As multicamadas estudadas nesta tese foram crescidas pela técnica da pulverização catódica (*sputtering*). A pulverização catódica é um processo que consiste em ionizar um gás inerte entre dois eletrodos, gerando um plasma. Os íons deste gás se aceleram e colidem com os átomos do alvo e pulverizam sua superfície. Os átomos ou aglomerados de átomos arrancados são depositados sobre um substrato para crescer o filme. Para alvos de boa condutividade elétrica, o campo elétrico aplicado entre os eletrodos pode ser de corrente contínua (DC), no entanto, para materiais isolantes e de baixa condutividade, o campo elétrico entre os eletrodos deve ser de corrente alternada, com frequência da ordem dos MHz; para isto se aplica um sinal de radiofrequência (RF). O alvo é ligado à fonte de potencial negativo, e o suporte com o substrato é aterrado ou mantido em potencial flutuante [43].

A ionização dos átomos do gás inerte no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para aumentar a eficiência desta ionização pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo mediante a aplicação de um campo magnético. Neste caso, a técnica se denomina Pulverização Catódica por *Magnetron* (*Magnetron Sputtering*). O alvo, além de estar ligado à fonte de potencial, agora encontra-se instalado sobre uma fonte *magnetron*, a qual possui um arranjo de ímãs permanentes dispostos de modo tal que numa região ao

redor da superfície do alvo, um campo magnético *túnel* é formado. Isto faz os elétrons terem movimentos helicoidais em volta das linhas de campo magnético, devido à força de Lorentz, e contribuir para a ionização do gás. Desta forma a densidade de ionização é amplificada nesta região permitindo obter altas taxas de deposição [21].

2.1.2 Sistema de pulverização catódica

Todos os filmes foram crescidos no sistema de pulverização catódica do Laboratório de Filmes Finos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Este sistema, modelo ATC-2400, da AJA international, possui duas câmaras cilíndricas: uma principal de 750 mm de diâmetro por 350 mm de altura, onde estão instaladas cinco fontes *Magnetron* (cada uma com anel de gás, chaminés de blindagem e obturadores pneumáticos), dispostas circularmente na base da câmara, sendo três para alvos de 50 mm de diâmetro e duas para alvos da ordem de 40 mm de diâmetro. Os alvos, com espessuras fornecidas pelos fabricantes, são instalados sobre as *Magnetrons*, as quais são ligadas às fontes de potencial DC ou RF, segundo o tipo de material do alvo. O sistema possui três fontes DC e duas fontes RF e permite a colocação de até cinco porta-substratos dentro da câmara principal sobre uma base rotatória. Nesta base, também encontra-se uma caixa suporte, dentro da qual se coloca o porta-substrato onde ocorrerá a deposição. Esta caixa possui um sistema de resfriamento e aquecimento para variar a temperatura do substrato entre 5 °C e 1000 °C. Uma célula de *Knudsen* encontra-se também instalada entre as *Magnetrons* para crescimento de filmes através de evaporação térmica de metais enriquecidos em isótopos de interesse.

A outra câmara (antecâmara), de 100 mm de diâmetro está acoplada à câmara principal por uma válvula manual de ultra alto vácuo e permite colocar e retirar os porta-substratos da câmara principal sem quebrar o vácuo nesta última. Ambas as câmaras tem sistemas de bombeamento independentes; o vácuo final da câmara principal é da ordem de 2×10^{-8} Torr (pressão de base) e da antecâmara de 2×10^{-7} Torr. O *sputtering* é feito numa atmosfera de argônio de alta pureza com uma pressão (pressão de trabalho) que é controlada de acordo com a taxa de deposição desejada; esta taxa também depende do material do alvo. O controle do posicionamento dos porta-substratos, a seqüência das deposições, o tempo de deposição e o acionamento da abertura e fechamento dos obturadores das fontes *magnetron* são feitos por computador, no entanto o controle da pressão de trabalho e o acionamento do plasma é manual. O esquema do sistema de deposição

está mostrado na Fig. 2.1 e os detalhes completos de sua estrutura e funcionamento estão nas referências [44, 45].

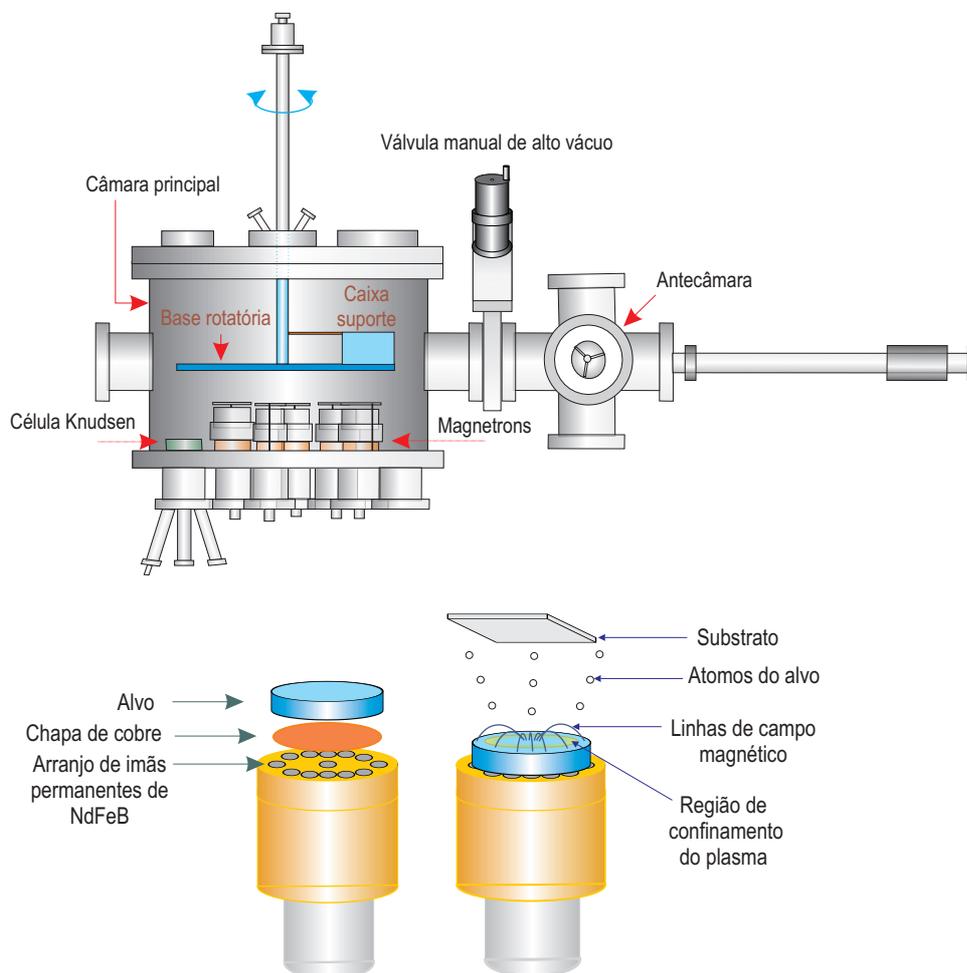


Figura 2.1: Esquema do sistema *Magnetron Sputtering* do CBPF (parte superior) e esquema de um *magnetron* e do processo de pulverização (parte inferior).

Antes do crescimento das amostras é preciso determinar as taxas de deposição desejadas para cada material. Para determinar essa taxa, é depositada uma camada única de cada alvo utilizando as mesmas condições de pressão de base, pressão de trabalho, temperatura do substrato, potência DC ou RF e distância alvo - substrato, que serão utilizadas na preparação das multicamadas. Depois é determinada a espessura de cada filme padrão através do ajuste das respectivas curvas de refletividade, como será explicado na seção seguinte. Como o tempo de deposição é conhecido, as taxas de deposição de cada alvo são calculadas dividindo a espessura total dos filmes pelo tempo de deposição.

2.1.3 Caracterização estrutural: Difração e reflectividade de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva que fornece informação estrutural em escala atômica sobre extensões relativamente grandes da amostra, da ordem do comprimento de coerência estrutural. O difratograma de raios-X $\theta - 2\theta$ é dividido em duas regiões: baixos ângulos ($2\theta < 15^\circ$), abaixo da primeira reflexão de Bragg, e altos ângulos ($2\theta > 15^\circ$). A região de baixos ângulos é resultante do espalhamento proveniente da modulação química das camadas, enquanto que a região de altos ângulos depende do comprimento de coerência estrutural normal às camadas.

Difração de raios-X

Na região de altos ângulos, esta técnica é chamada de difração convencional e serve para determinar a textura cristalográfica dos filmes. A difração convencional de raios-X por um sólido pode-se descrever como a reflexão especular da radiação incidente numa família de planos da rede cristalina. A radiação refletida em um plano e nos planos adjacentes, diferem por um fator de fase que depende do caminho percorrido. A diferença de caminho percorrido pelos feixes refletidos nos planos adjacentes é $2d\sin\theta$, onde d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência. Para interferência construtiva, esta diferença de caminhos obedece a lei de Bragg [46]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X e n representa um índice inteiro, conhecido como a ordem da reflexão.

Dada a posição angular de um pico de difração de Bragg pode ser calculado o vetor da rede recíproca \vec{G} e a distância interplanar d referentes à família de planos associados ao pico de difração. O módulo de \vec{G} está relacionado à distância d através da expressão:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad (2.2)$$

Com estes dados, os parâmetros de rede da estrutura cristalina do material estudado, podem ser calculados. Como exemplo, é usado o caso da estrutura cúbica de face centrada,

sendo representada no espaço real com uma célula primitiva de lado a , que tem como representação no espaço recíproco, uma rede cúbica de corpo centrado com uma célula primitiva de lado $4\pi/a$, de forma que os vetores da base da rede recíproca podem ser escritos como [49]:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}), \quad \vec{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (2.3)$$

Logo \vec{G} é dado por:

$$\vec{G} = \frac{4\pi}{a}(\nu_1\hat{x} + \nu_2\hat{y} + \nu_3\hat{z}) \quad (2.4)$$

onde os índices ν_j em função dos índices de Miller são:

$$\nu_1 = \frac{1}{2}(-h + k + l), \quad \nu_2 = \frac{1}{2}(h - k + l), \quad \nu_3 = \frac{1}{2}(h + k - l)$$

Substituindo o módulo de \vec{G} na equação (2.2), tem-se:

$$a = 2d(\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2)^{1/2} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) relaciona o parâmetro de rede a , à distância interplanar d e os índices de Miller hkl referentes a um pico de difração de Bragg do cristal.

Outro dado importante que pode ser extraído da difração convencional é o tamanho de grão cristalino ou comprimento de coerência estrutural presente no material. Geralmente filmes depositados pela técnica de sputtering apresentam estruturas policristalinas. No entanto, no sentido normal ao plano do filme cada camada é formada por basicamente um grão, excluindo-se a interdifusão atômica e a possível discordância dos parâmetros de rede na interface. O tamanho de grão pode ser estimado a partir da largura de linha a meia altura do pico difratado através da fórmula de Sherrer [46]:

$$\xi = \frac{0,9\lambda}{b \cos\theta} \quad (2.6)$$

onde ξ é o tamanho de grão, b é a largura de linha a meia altura e θ o ângulo de incidência.

Reflectividade de raios-X

As curvas de refletividade de raios-X permitem determinar a espessura das camadas, a rugosidade e o grau de interdifusão atômica nas interfaces das multicamadas. Quando um filme de densidade uniforme é depositado num substrato, a refletividade normal de Fresnel do substrato fica modulada por oscilações, devido às interferências entre os raios refletidos na superfície da interface ar/filme e filme/substrato. Estas oscilações são chamadas franjas de Kiessig. Desta forma, o ângulo que o raio incidente faz com o substrato não é mais simplesmente θ e sim um ângulo de incidência corrigido θ_c , que sofreu refração ao passar do ar para o filme e pode ser obtido através da lei de Snell [47]:

$$n \cos \theta_c = \cos \theta \quad (2.7)$$

onde o índice de refração do ar é considerado 1 e n é o índice de refração do filme dado pela relação [48]:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.8)$$

onde δ e β podem ser obtidos através das relações:

$$\delta = \frac{e^2 \lambda^2}{2\pi m_e c^2} (Z + f') N_a \quad (2.9)$$

$$\beta = \frac{\lambda \mu_l}{4\pi} \quad (2.10)$$

onde e é a carga do elétron, m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, Z é o número atômico, f' é a parte real da absorção anômala, N_a é a densidade atômica e μ_l é o coeficiente de absorção linear.

A lei de Bragg modificada pode assim ser escrita como [50]:

$$k\lambda = 2t \sin 2\theta_c \quad (2.11)$$

onde k é a ordem de reflexão e t é a espessura do filme. Considerando só a parte real do

índice de refração do filme, tem-se:

$$\text{sen}^2\theta = \left(\frac{\lambda n}{2t}\right)^2 + 2\delta \quad (2.12)$$

Para a radiação do Cu K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), os valores típicos de δ (3×10^{-5}) somente causam variações significativas no valor de t para ângulos $2\theta < 3^\circ$ [116]. Fazendo $f(x) = \text{sen}2\theta$ e $x = n$, o coeficiente angular da função do 2º grau formada é:

$$a = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 \quad (2.13)$$

Donde obtém-se a espessura do filme:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (2.14)$$

Para o caso de uma multicamada, com um superperíodo Λ resultante de empilhamentos coerentes, a curva de refletividade é composta por franjas de Kiessig, correspondentes às reflexões das superfícies externas da multicamada (interfaces ar/multicamada e multicamada substrato) e picos de Bragg, correspondentes às reflexões nas diversas interfaces.

Através da separação angular entre as franjas de Kiessig ($\Delta\theta$) pode-se calcular a espessura total t da multicamada usando a relação obtida a partir da lei de Bragg [50]:

$$t = \frac{\lambda}{2\text{sen}\Delta\theta} \quad (2.15)$$

Utilizando a posição angular dos picos de Bragg é possível determinar o superperíodo, de maneira análoga à descrita para a obtenção de t através da equação (2.12). Substituindo t por Λ , tem-se:

$$\text{sen}^2\theta = \left(\frac{\lambda n}{2\Lambda}\right)^2 + 2\delta \quad (2.16)$$

A rugosidade interfacial das multicamadas é diretamente proporcional à declividade da curva de reflectividade. Supondo que a rugosidade da interface $Q(z)$ possa ser descrita por uma função Gaussiana, a função densidade de probabilidade em termos da posição na interface é [51]:

$$Q(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (2.17)$$

onde z é a posição na interface e σ é o desvio médio padrão ou rugosidade média quadrática. Experimentalmente, um dos parâmetros que geralmente é extraído das medidas de refletividade e a rugosidade média quadrática.

É importante ressaltar que um simples número (σ) pode fornecer só uma descrição incompleta da rugosidade da superfície e/ou interface. A presença de irregularidades na superfície, como por exemplo, desníveis, ondulações, depressões e platôs, não podem ser revelados pelo valor de σ . No entanto, estas propriedades são importantes para entender o estado de uma superfície ou de uma interface. Além disto, baixos valores de σ podem estar mascarando a presença de riscos profundos que mais tarde podem causar descontinuidade nos filmes finos subseqüentes a serem depositados. Neste contexto, algumas técnicas complementares como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia de força atômica (MFA) são muito úteis para verificar as possíveis presenças de imperfeições, riscos, ondulações e/ou desníveis na amostra. Maiores detalhes, quanto à determinação de rugosidade superficial e interfacial em filmes finos, podem ser encontrados na referência [52].

2.2 Dicroísmo Magnético Circular de Raios-X

O Dicroísmo Magnético Circular de Raios-X (XMCD) tornou-se, nos últimos anos, uma ferramenta importante para o estudo das propriedades magnéticas de multicamadas formadas com metais de transição. O XMCD se define como a diferença dos coeficientes de absorção $\mu^+(E)$ e $\mu^-(E)$ de raios-X circularmente polarizados à direita e à esquerda respectivamente, em presença de um campo magnético estático aplicado na direção do vetor de onda do feixe incidente no material absorvedor. Esta técnica se inclui entre as de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) e consiste em medir o coeficiente de absorção de radiação de um sistema em função da energia dos fótons incidentes. A excitação dos elétrons localizados nos níveis mais próximos do caroço do átomo absorvedor através da absorção de radiação, é o processo básico de XAS. Se a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis internos, então a absorção aumenta, observando-se um salto no espectro de absorção. Esse aumento, que é observado no espectro, representa a borda de absorção. As bordas mais importantes são as K , $L_{2,3}$ e $M_{4,5}$. Cada borda está relacionada com um átomo específico, quer dizer, com uma transição eletrônica entre um nível muito bem definido e uma determinada banda de valência. Isto faz do XAS, e também do XMCD, técnicas elemento seletivas permitindo estudar estruturas complexas. O espectro XMCD em diferentes bordas contém intrinsecamente informações sobre o estado magnético de um sistema. Estas informações podem ser obtidas quantitativamente através da análise dos espectros experimentais usando-se as regras de soma [53, 54], as quais permitem calcular os momentos magnéticos orbital (m_o) e de spin (m_s) e as anisotropias de cada elemento que formam o sistema [55, 56].

2.2.1 Magnetismo nos metais de transição $3d$

O magnetismo dos elementos de transição $3d$ se origina principalmente dos elétrons itinerantes da camada $3d$; os elétrons $4s$ e $4p$ dão uma contribuição menor às propriedades magnéticas destes metais [30, 57]. A densidade de estados dentro da primeira zona de Brillouin dos elétrons $3d$ e $4s$ (Fig. 2.2) é dependente da energia e todos os orbitais abaixo do nível de Fermi (E_F) estão ocupados no estado fundamental. Acima de E_F existem orbitais vazios ou buracos $3d$ que serão ocupados excitando os elétrons que se encontram abaixo de E_F , sendo o número destes buracos (n_h) diferente em cada elemento. Entretanto, no modelo de Stoner para o ferromagnetismo, que trata as interações

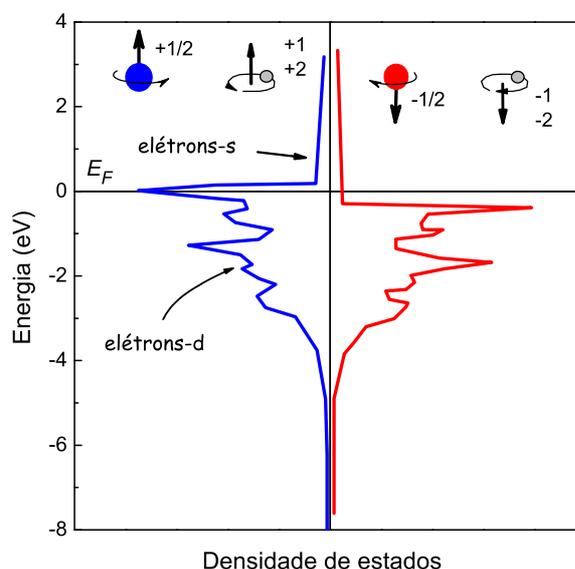


Figura 2.2: Densidade de estados e origens dos momentos magnéticos orbital e de spin em um metal de transição 3d. Adaptado da referência [55].

elétron-elétron na aproximação do campo médio, uma banda d parcialmente vazia pode ser dividida em duas sub-bandas, uma com elétrons de spin up ($+1/2$) e a outra com elétrons de spin $down$ ($-1/2$), sem momento orbital. A interação de troca entre os spins eletrônicos provoca uma diferença de energia entre as duas sub-bandas e isto origina uma diferença de estados ocupados entre estas sub-bandas, quer dizer, uma diferença entre o número de elétrons de spin up e elétrons de spin $down$. Como a diferença de estados ocupados (elétrons) entre as sub-bandas é a mesma que nos estados vazios (buracos), podemos usar a representação buraco para definir os momentos magnéticos. O módulo de m_s é dado por $m_s = (n^\uparrow - n^\downarrow)\mu_B$, onde n^\uparrow e n^\downarrow são os números de buracos de spin up e spin $down$, respectivamente, e μ_B é o magneton de Bohr. O m_o surge, por sua parte, devido à interação spin-órbita. Esta interação conduz a um desbalanceamento de estados com números quânticos $l = +1, +2$ e $l = -1, -2$. Como a energia da interação spin-órbita (da ordem dos meV) é muito menor do que a energia da interação de troca (~ 1 eV), o momento orbital é muito menor que o momento de spin, mas é fundamental para o entendimento da anisotropia magnetocristalina [56]. Os elétrons 4s e 4p não tem contribuição ao momento orbital, mas tem uma pequena contribuição ao momento de spin

da ordem de $\sim 5\%$. O momento magnético total é simplesmente a soma das contribuições orbital e de spin.

As propriedades dos elétrons $3d$ podem ser melhor comprovadas em experimentos de absorção de raios-X, excitando os elétrons do caroço $2p$ para preencher estados vazios $3d$. Em princípio, o espectro de absorção de raios-X na borda L contém contribuições das transições $p \rightarrow d$ e $p \rightarrow s$, mas na prática as transições $p \rightarrow d$ dominam por um fator maior que 20 [58]. Entretanto, a origem do XMCD é melhor entendida se assumimos que a banda $3d$ tem somente momento de spin. Para medir a diferença no número de buracos $3d$ com spin para cima e spin para baixo é preciso fazer processos de absorção de raios-X circularmente polarizados dependentes do spin. Como os foto-elétrons de spin para cima (para baixo) dos estados de caroço $2p$ podem ser excitados somente para preencher buracos $3d$ de spin *up* (*down*), então pode-se excitar preferencialmente foto-elétrons de spin *up* numa medida (polarização à direita) e foto-elétrons de spin *down* em outra medida (polarização à esquerda). A diferença destas duas intensidades de transição (XMCD) refletiria simplesmente a diferença entre o número de buracos de spin *up* e spin *down* da banda $3d$, isto é o momento de spin, como será brevemente explicado no modelo de dois passos [59, 60].

2.2.2 Modelo de dois Passos

De acordo com este modelo, o XMCD nas bordas $L_{2,3}$ dos metais de transição $3d$ existe principalmente devido à interação spin-órbita no estado de caroço $2p$ e à interação de troca na banda de valência $3d$.

No primeiro passo os fótons circularmente polarizados à direita ou à esquerda transferem seu momento angular, $-\hbar$ e \hbar respectivamente, aos elétrons de caroço do nível $2p$, o qual está dividido em dois sub-níveis, $2p_{3/2}$ (borda L_3) e $2p_{1/2}$ (borda L_2) pela interação spin-órbita. Estes sub-níveis têm acoplamento spin-órbita opostos ($c + s$ e $c - s$, respectivamente) e o momento angular dos fótons é transferido tanto ao momento de spin como ao momento orbital dos elétrons. No início os elétrons não tem nenhum tipo de polarização, no entanto após a interação com os fótons, ganham uma polarização de spin.

No segundo passo os foto-elétrons excitados com spin para cima (para baixo) ocupam os estados vazios das sub-bandas d de spin para cima (para baixo) como ilustrado na Fig. 2.3(a), quer dizer, as sub-bandas de energia da banda de valência $3d$ funcionam como

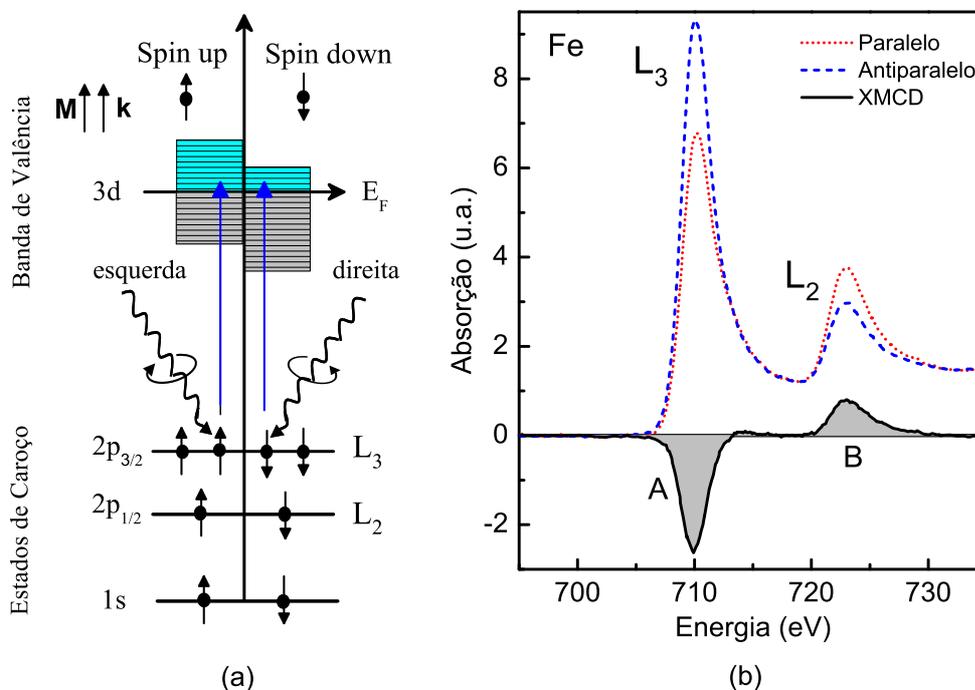


Figura 2.3: (a) Representação do modelo de dois passos para os metais de transição $3d$. (b) Espectros de absorção de raios-X e XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe em uma camada de 500 \AA de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$.

detectores de spin dos foto-elétrons excitados. O eixo de quantização do detector é dado pela direção de magnetização, que para um efeito dicróico máximo, deve estar alinhado com a direção do spin do fóton. Devido à conservação do spin, os foto-elétrons excitados de $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$) por fótons com momento angular \hbar ocupam principalmente estados vazios de spin para cima (para baixo) acima do nível de Fermi. Assim, a intensidade de absorção de raios-X circularmente polarizados à esquerda será aumentada na borda L_3 e reduzida na borda L_2 . Este efeito é oposto para luz circularmente polarizada à direita, já que os fótons incidentes têm momento angular $-\hbar$. A diferença entre estas duas intensidades é o XMCD. Num espectro XMCD, para um material ferromagnético, as áreas representadas por A (borda L_3) e B (borda L_2) na Fig. 2.3(b) têm sinais opostos, refletindo o acoplamento spin-órbita oposto relativo aos sub-níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. Na regra de soma

[53] o momento magnético de spin é diretamente proporcional a $A - 2B$.

Se a banda de valência $3d$ possui momento orbital, as sub-bandas de energia com números quânticos $l = +1, +2$ e $l = -1, -2$ funcionam como um detector de momento orbital dos foto-elétrons excitados de forma análoga ao momento de spin. A absorção de luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda por elétrons de um nível de caroço sempre resulta na produção de foto-elétrons com momentos orbitais finitos e polarizados, mesmo na ausência de acoplamento spin-órbita nesse nível. Somando-se todas as intensidades L_3 e L_2 , o momento de spin é aparentemente eliminado e o momento orbital da banda de valência pode ser medido, o qual, de acordo com a regra de soma [54], é proporcional a $A + B$.

Uma forma equivalente à explicada acima de obter um espectro XMCD é fixar um dos estados de polarização dos fótons (circular à direita ou à esquerda) e tomar dois espectros de absorção, sendo um com a direção da magnetização da amostra paralela à direção de propagação dos fótons e o outro com a magnetização no sentido oposto. O XMCD é a diferença dos espectros de absorção medidos nessas condições [58].

2.2.3 Regras de Soma

Os momentos magnéticos de spin $m_s = (-2\mu_B/\hbar)\langle S_z \rangle$, orbital $m_o = (-\mu_B/\hbar)\langle L_z \rangle$ e dipolar $m_T = (\mu_B/\hbar)\langle T_z \rangle$ estão relacionados às áreas integradas do espectro XMCD e do espectro de absorção isotrópica, através das regras de soma. Na sua forma geral para qualquer borda de absorção, estas são:

Regra de soma do spin [53]

$$\begin{aligned} & \frac{\int_{j^+} dE(\mu^+ - \mu^-) - [(c+1)/c] \int_{j^-} dE(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{j^+j^-} dE(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} \\ &= \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle \\ &+ \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

Regra de soma orbital [54]

$$\frac{\int_{j^+j^-} dE(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{j^+j^-} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} = \frac{1}{2} \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad (2.19)$$

onde $j^\pm = c \pm 1/2$, c é o número quântico orbital do estado de caroço e l , o do estado final no processo de absorção. $\langle S_z \rangle$, $\langle L_z \rangle$ e $\langle T_z \rangle$ são os valores esperados do operador de spin, operador de momento orbital e operador dipolar magnético, respectivamente e n é o número de elétrons na banda de valência. Para sistemas metálicos, o acoplamento spin-órbita é fraco e sua influência sobre $\langle T_z \rangle$ pode ser desprezada. Os coeficientes de absorção estão representados por μ^+ , μ^- e μ^0 para fótons com polarização circular à direita, circular à esquerda e linear, respectivamente. Estas equações tornam-se menos complicadas quando consideradas para bordas específicas. No caso das bordas $L_{2,3}$, onde $l = 2$ e $c = 1$, as regras de soma relacionam as áreas integradas do espectro XMCD, A e B (Fig. 2.3 b), com os momentos magnéticos de spin e orbital através de [61]:

$$\frac{A - 2B}{A_{iso}} = \frac{2}{3n_h} \langle S_z \rangle + \frac{7}{3n_h} \langle T_z \rangle \quad (2.20)$$

$$\frac{A + B}{A_{iso}} = \frac{\langle L_z \rangle}{2n_h} \quad (2.21)$$

onde A_{iso} é a área do espectro de absorção isotrópica após a remoção das contribuições do espectro contínuo (vide seção 2.2.6), $n_h = 10 - n$ é o número de buracos na banda de valência $3d$ e n é o número de ocupação $3d$. O termo que inclui $\langle T_z \rangle$ pode ser desprezado para átomos em amostras de *bulk*, mas é relevante para superfícies e interfaces. Por exemplo, na superfície do Fe(001), Co(0001) e Ni(001) a magnitude de $7\langle T_z \rangle$ é $0,23\mu_B$; $0,24\mu_B$ e $-0,082\mu_B$, respectivamente, enquanto que em amostras de *bulk* a magnitude é $0,028\mu_B$; $0,014\mu_B$ e $-0,027\mu_B$ [62].

A regra de soma do spin (eq. 2.20) fornece a soma do momento magnético de spin (m_s) e do momento dipolar magnético (m_T), a qual é chamada de momento magnético de spin efetivo (m_s^{ef}). Nas bordas $L_{2,3}$ $m_s^{ef} = m_s - 7m_T$. Na prática só será calculado o valor de m_s^{ef} .

A determinação do valor absoluto do momento magnético orbital e de spin parece ser difícil principalmente por causa da determinação exata dos seus denominadores. Uma forma simples de evitar esta dificuldade é aplicar as regras de soma para calcular a razão dos momentos orbital e de spin. Para as bordas $L_{2,3}$, a partir das equações (2.20) e (2.21), esta razão é:

$$\frac{\langle S_z \rangle}{2\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle} = \frac{2}{3} \frac{A + B}{A - 2B} \quad (2.22)$$

Neste caso, o número de buracos e a área do espectro de absorção isotrópica são cancelados. A única dificuldade é o conhecimento da contribuição dipolar magnética.

Para obter as regras de soma, foram feitas várias aproximações. Entre as mais importantes temos que, para as bordas $L_{2,3}$ dos metais de transição $3d$, as transições $2p \rightarrow 4s$ têm sido ignoradas já que as transições $2p \rightarrow 3d$ representam 98% nos processos de absorção. Uma possível mistura entre as duas bordas de absorção (L_2 e L_3) também é desprezada; a interação spin-órbita no buraco de caroço é considerada grande o bastante para não misturar o efeito de interação Coulombiana nem outro tipo de interação no estado final. Estas aproximações limitam a validade das regras de soma. Nos ferromagnetos da série $3d$ (Fe, Co e Ni), a aplicação destas regras fornece valores razoáveis dos momentos magnéticos orbital e de spin, no entanto perdem validade no caso dos primeiros elementos desta série (Ti, V, Cr e Mn) [60]. A seguir veremos com mais detalhe estes aspectos.

2.2.4 Limitações das regras de soma

Para estudar as propriedades magnéticas de filmes finos e outras nanoestruturas magnéticas, a determinação dos momentos magnéticos de cada elemento específico e sua separação em seus componentes orbital e de spin é uma das principais aplicações do XMCD. No caso dos metais de transição da série $3d$, as regras de soma são as mais frequentemente aplicadas. Mesmo que as aproximações consideradas em sua derivação limitam sua validade, estas têm sido usadas com sucesso para analisar os últimos elementos da série $3d$ (Fe, Co e Ni). Assim, através da combinação do XMCD e das regras de soma, diversas nanoestruturas magnéticas, tais como multicamadas, aglomerados e cadeias unidimensionais têm sido amplamente exploradas devido a que seus componentes eram principalmente Fe, Co e Ni. Da mesma maneira, o XMCD tem sido aplicado para analisar os primeiros elementos da série $3d$ (Ti, V, Cr e Mn) bem como para os elementos da série $4d$ e $5d$, que, em multicamadas magnéticas, usualmente apresentam momento magnético induzido nas interfaces com uma camada ferromagnética [63, 64, 65].

O níveis de energia dos estados de caroço dos metais de transição $3d$ se desdobram, devido à interação spin-órbita, em subníveis que estão separados por energias que vão desde ~ 6 eV até ~ 18 eV entre o Ti e Ni, respectivamente. Isto significa que outras

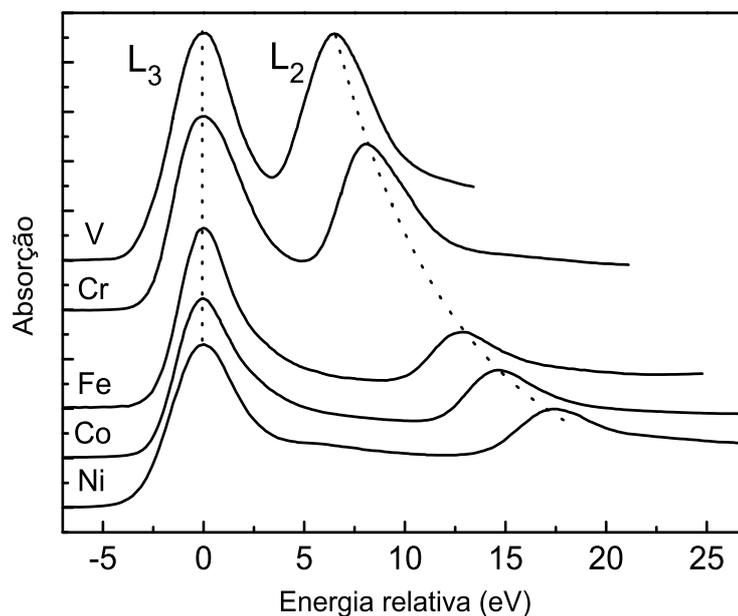


Figura 2.4: Espectros experimentais de absorção isotrópica nas bordas $L_{2,3}$ dos elementos da série $3d$. A energia da borda L_3 foi posicionada em zero para uma melhor comparação.

interações tais como a interação de Coulomb e a interação de troca, entre os buracos de caroço e os elétrons de valência, tornam-se importantes para o entendimento dos espectros de absorção $L_{2,3}$. Para entender melhor este fato, na Fig. 2.4 são apresentados os espectros de absorção isotrópica para uma parte dos metais da série $3d$. A energia de separação dos subníveis aumenta com o número atômico Z e conseqüentemente, as bordas de absorção $L_{2,3}$ aparecem mais separadas para o Fe, Co e Ni, enquanto são mais estreitas no caso do V e Cr; para o Ti a separação das bordas é mais estreita que no V [66]. Para uma melhor comparação das bordas de absorção, na Fig. 2.4, as energias das bordas L_3 de cada elemento foram posicionadas em zero.

Uma das mais importantes suposições na derivação das regras de soma é que a energia do acoplamento spin-órbita dos níveis de caroço é muito maior do que a energia de interação de troca entre elétrons de valência e os buracos de caroço, mas como exemplificado na Fig. 2.4 e demonstrado em [67], isto não é o caso dos primeiros elementos da série $3d$ (V e Cr). As regras de soma portanto não podem ser aplicadas na análise destes

elementos.

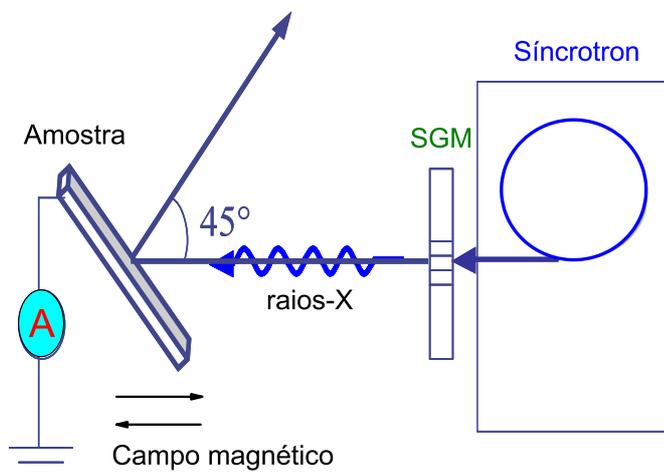


Figura 2.5: Esquema do arranjo experimental para as medidas de XMCD.

2.2.5 Detalhes experimentais das medidas de XMCD

Os experimentos de dicroísmo desta tese foram realizados usando as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A fonte de luz síncrotron do LNLS é composta de um anel de armazenamento de 1,37 GeV. Este anel é composto de 12 dipólos, os quais, além de garantir a órbita fechada dos elétrons, são as fontes de raios-X. O anel tem capacidade para 24 linhas de luz com radiação proveniente dos dipolos. Em cada linha de luz estão instaladas as estações experimentais e atualmente existem 11 linhas em operação. Para os experimentos de dicroísmo utilizaram-se as instalações da linha D08A-SGM, a qual possui um monocromador de grade esférica (SGM) que define uma faixa de energia de 250 – 1000 eV. A estação experimental desta linha tem uma câmara de alto vácuo (10^{-8} Torr) acoplada, que possui um sistema porta-amostras e um aparelho goniométrico, que permite posicionar as amostras para receber adequadamente a incidência da luz síncrotron. Esta câmara também possui um canhão de Ar para limpar a superfície ou remover material das amostras mediante bombardeio com íons de Ar produzidos por *sputtering in situ*. Um ímã permanente dentro da câmara fica posicionado atrás da amostra e fornece um campo de 2 kOe. Este ímã pode ser girado de modo a

orientar o campo aplicado paralela ou antiparalelamente ao vetor de onda do feixe. Um anel polarizador, situado na frente da amostra, foi mantido a um potencial de +400 V para capturar os elétrons emitidos pela incidência dos raios-X na superfície dos filmes e assim evitar reabsorção. Na Fig. 2.5 é mostrado um esquema do arranjo experimental para as medidas de dicroísmo.

Os filmes foram montados num porta-amostras que tem capacidade para 8 amostras. Com o aparelho goniométrico cada amostra era posicionada uma a uma para realizar tanto os experimentos de XMCD como a remoção de camadas por *sputtering*, quando necessário. Para os experimentos XMCD as amostras foram posicionadas formando um ângulo de 45° entre a normal do plano dos filmes e a direção de propagação dos fótons. O método para detectar o sinal de absorção dos raios-X pelos elementos das multicamadas foi medir a foto-corrente elétrica produzida na amostra. Este modo de detecção é equivalente ao conhecido como TEY (do inglês *total electron yield*) [68].

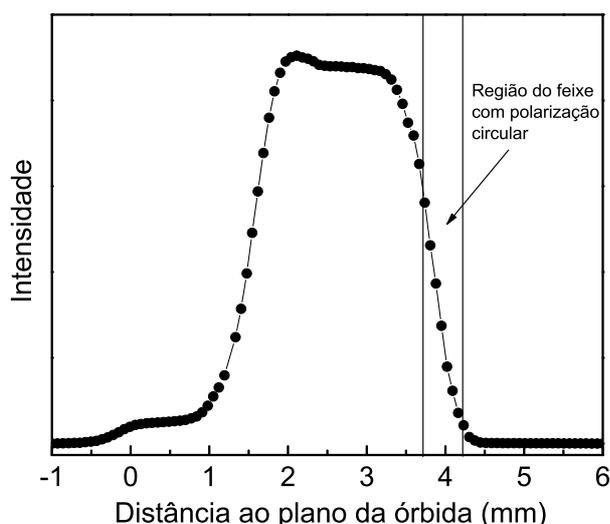


Figura 2.6: Perfil vertical do feixe medido com a fenda de entrada do monocromador da linha D08A-SGM do LNLS.

A luz branca advinda do dipolo magnético é linearmente polarizada quando observada no plano da órbita. Esta luz atravessa uma fenda vertical automatizada com motor de passo que seleciona radiação circularmente polarizada. Com o ajuste das fendas de forma conveniente, foi possível selecionar uma região do feixe proveniente do dipolo, o

que forneceu um grau de polarização circular de 0.8 (ou 80%) e um tamanho do feixe na amostra de (0.5×0.5) mm². Para a seleção da região do feixe com polarização circular se fez primeiro uma varredura do perfil vertical do feixe, movendo as fendas, as quais eram controladas por computador, por toda a extensão vertical do feixe. Isto resulta numa curva como mostrada na Fig. 2.6. Logo é localizado o ponto de máxima intensidade, o qual corresponde ao plano da órbita. A partir da localização da posição do plano da órbita era escolhida uma região, afastada deste plano, onde a radiação circularmente polarizada podia ser selecionada. Para os experimentos desta tese, a fenda era afastada aproximadamente 1,3 mm abaixo do plano da órbita.

O grau de polarização dos raios-X foi determinado medindo amostras padrões, por exemplo um filme puro de Fe, Co ou Ni, cujos valores dos momentos magnéticos são bem conhecidos na literatura. Logo as análises respectivas eram feitas, conforme será detalhado na seguinte seção, e o valor do grau de polarização pôde ser estimado.

2.2.6 Análise dos espectros experimentais

A partir dos espectros experimentais de dicroísmo, foi possível obter informação da polarização de spin dos elementos estudados nesta tese. Embora as regras de soma não sejam aplicáveis aos primeiros elementos da série $3d$, pode-se saber se há momento induzido por efeitos de interface, se os espectros de absorção do elemento em questão apresentam dicroísmo. Para o caso dos ferromagnetos Fe, Co e Ni, será explicada a análise dos espectros XMCD através das regras de soma. Esta análise tem três etapas: normalização dos espectros de absorção, remoção das contribuições da absorção dos estados do espectro contínuo e a aplicação das regras de soma.

Normalização dos espectros de absorção

Os espectros experimentais de absorção de raios X, desta tese, foram obtidos com um estado de polarização fixo da radiação e com magnetização das amostras paralela e antiparalela ao vetor de onda da luz incidente. Esta radiação é gerada num anel de luz síncrotron cuja corrente não é constante, mas tem um decaimento temporal. Como cada espectro é medido em instantes diferentes, é necessário normalizar cada espectro da amostra pela intensidade absorvida por uma tela fina de ouro posicionada antes da amostra. A intensidade absorvida por esta tela fina acompanha as oscilações e o decai-

mento temporal da corrente em cada espectro medido e é praticamente transparente à radiação nas faixas de energia utilizadas para analisar amostras compostas por metais $3d$, possuindo apenas a absorção do contínuo. A normalização é feita dividindo a intensidade absorvida na amostra pela intensidade absorvida da tela de Au.

O sinal dicróico é obtido após a normalização dos espectros de absorção e após ter casado cada par de espectros $\mu^+(E)$ e $\mu^-(E)$, para orientações paralela e antiparalela entre o vetor de onda dos fótons e a magnetização da amostra, respectivamente. O sinal dicróico $\Delta\mu(E)$ se obtém mediante:

$$\Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E) \quad (2.23)$$

É necessário também extrair uma média dos espectros de absorção para formar um espectro de absorção isotrópica, $\mu^0(E)$:

$$\mu^0(E) = \frac{1}{2}(\mu^+(E) + \mu^-(E)) \quad (2.24)$$

Pode-se dizer que o espectro isotrópico é equivalente a um espectro obtido com luz linearmente polarizada. Já que para amostras policristalinas, a seção transversal de absorção isotrópica é normalizada para luz linearmente polarizada, $\mu^0(E)$ é aproximadamente igual à média entre as seções transversais normalizadas para luz circularmente polarizada à esquerda e à direita [69].

Esta etapa da análise dos espectros experimentais é também aplicável aos primeiros elementos da serie $3d$ e em geral em qualquer outro elemento.

Remoção da contribuição do contínuo e área isotrópica

Para a aplicação das regras de soma, é necessário eliminar, do espectro de absorção isotrópica, as contribuições do espectro contínuo. Este espectro pode ser modelado por uma função de dois graus:

$$\mu^{cont} = \frac{2}{3} \left(\frac{h}{1 + e^{-k_3(x-x_3)}} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{h}{1 + e^{-k_2(x-x_2)}} \right) \quad (2.25)$$

onde h é a altura total do degrau, a qual corresponde à intensidade média dos últimos 15 eV do espectro de absorção isotrópica. Os saltos dos degraus ocorrem na posição dos

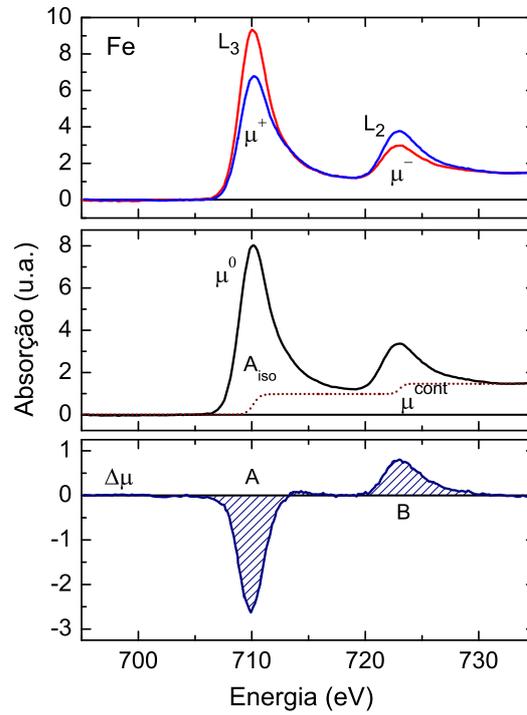


Figura 2.7: Espectros de absorção de raios-X (μ^+ e μ^-) nas bordas $L_{2,3}$ do Fe num filme de 500 Å de $Ni_{81}Fe_{19}$, μ^0 é a média dos espectros μ^+ e μ^- , μ^{cont} é uma simulação do espectro de absorção do contínuo e $\Delta\mu$ é o espectro XMCD.

picos de absorção x_3 e x_2 das linhas L_3 e L_2 , respectivamente; k_3 e k_2 são a largura de linha a meia altura das linhas L_3 e L_2 , respectivamente. A área isotrópica, A_{iso} , é a área integrada do espectro isotrópico, μ^0 , após a extração do contínuo:

$$A_{iso} = \int_{L_i} (\mu^0(E) - \mu^{cont}) dE, \quad i = 2, 3 \quad (2.26)$$

Aplicação das regras de soma

As regras de soma foram aplicadas para calcular os momentos magnéticos m_s^{ef} , m_o e a razão entre esses valores, m_s^{ef}/m_o . Para isto é preciso conhecer os valores das áreas integradas do espectro XMCD e da área isotrópica (Fig. 2.7), assim como o ângulo de incidência dos fótons (θ) na amostra e o grau de polarização circular do feixe (P_c). Assim

tem-se:

$$m_s^{ef} = -\frac{n_h}{P_c \cos \theta} \frac{A - 2B}{A_{iso}} \quad (2.27)$$

$$m_o = -\frac{2n_h}{3P_c \cos \theta} \frac{A + B}{A_{iso}} \quad (2.28)$$

$$\frac{m_o}{m_s^{ef}} = \frac{2}{3} \frac{A + B}{A - 2B} \quad (2.29)$$

Nos experimentos desta tese, o ângulo de incidência dos fótons foi $\theta = 45^\circ$, o valor do grau de polarização circular foi $P_c = 0,8$. Este grau de polarização foi calculado medindo filmes finos de elementos puros de Fe, Co ou Ni, cujos valores do m_s e m_o são conhecidos e estão listados na Tabela 2.1, junto com o número de buracos $3d$.

Elemento	Número de buracos $3d$	$m_s(\mu_B/atom)$	$m_o(\mu_B/atom)$
Fe (bcc)	3,43	2,23	0,041
Co (hcp)	2,43	1,63	0,074
Ni (fcc)	1,41	0,62	0,043
Fe em NiFe	3,96	2,76	0,067
Ni em NiFe	1,74	0,71	0,052

Tabela 2.1: Número de buracos $3d$ (n_h) e momentos magnéticos orbital e de spin do Fe, Co e Ni tipo *bulk* e do Fe e Ni num composto $Ni_{50}Fe_{50}$ [71, 72, 73].

2.3 Ressonância Ferromagnética

A ressonância ferromagnética (FMR) pode ser definida como a absorção de radiação por um material ferromagnético na presença de um campo magnético, em torno do qual o momento magnético total do material precessiona. A absorção ressonante ocorre quando a frequência desta precessão é igual à frequência do campo da radiação eletromagnética, a qual se localiza na região das microondas.

Os experimentos de FMR permitem calcular com grande precisão valores de parâmetros de amortecimento, constantes de troca e anisotropias, assim como detalhes da influência de diversos aspectos estruturais das amostras sobre seu comportamento magnético. Aplicações como estas tornaram a FMR uma técnica amplamente empregada no estudo de materiais magnéticos e filmes finos.

2.3.1 Fundamentos da FMR

Quando um material ferromagnético está na presença de um campo magnético externo \vec{H}_0 , os momentos magnéticos $\vec{\mu}$ do material sofrem um torque devido à interação com o campo e passam a precessionar em torno de \vec{H}_0 de acordo com a equação:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = -(\vec{\mu} \times \vec{H}_0) \quad (2.30)$$

onde $\gamma = g\mu_B/\hbar$ é a razão giromagnética e g é o fator giromagnético. A frequência de precessão clássica encontrada por Larmor é:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (2.31)$$

Se o material for homogeneamente magnetizado até a saturação magnética, a estrutura de domínios é quebrada e toda a amostra comporta-se como um monodomínio. O problema pode assim ser tratado como a precessão da magnetização total \vec{M} do material, que é a soma de todos os momentos magnéticos do material por unidade de volume. Se o material estiver na presença de um campo oscilante fraco $\vec{h}(t)$ perpendicular a \vec{H}_0 , de alta frequência, tal que este seja muito menor que o campo externo, então a magnetização terá

uma componente oscilante podendo ser expressa por $\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}(t)$. Isto é representado graficamente na Fig. 2.8. A ressonância poderá ocorrer quando a frequência deste campo oscilante for igual à frequência de precessão de Larmor ω_0 .

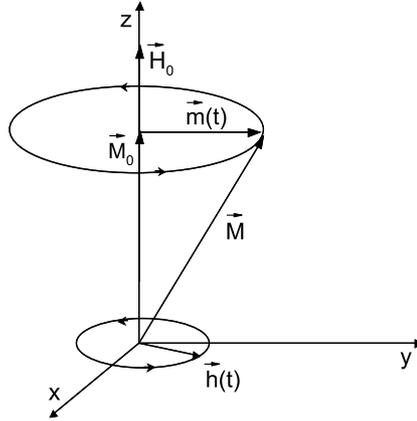


Figura 2.8: Precessão do vetor da magnetização em torno do campo estático \vec{H}_0 e do campo magnético de alta frequência $\vec{h}(t)$.

Entretanto, os materiais ferromagnéticos possuem um campo magnético interno intrínseco, H_{int} , que contém as contribuições do campo de desmagnetização, campo de anisotropia cristalina, etc. Assim, as diferentes interações no material ferromagnético podem ser tratadas assumindo-se que os spins, responsáveis pelo ferromagnetismo, precessionam com frequência ω_0 não em torno do campo externo H_0 , mas sim em torno de um campo efetivo $H_{ef} = H_0 + H_{int}$, conforme mostrado por Landau e Lifshitz. Este campo efetivo levanta a degenerescência dos níveis de energia do sistema ferromagnético em subníveis, por efeito Zeeman, que podem ser escritos como:

$$E = g\mu_B m_s H_{ef} \quad (2.32)$$

A ressonância poderá ocorrer quando a energia dos fótons da radiação de microondas provocarem transições entre os subníveis Zeeman adjacentes do sistema ferromagnético (Fig.2.9), separados pela energia:

$$\Delta E = g\mu_B H_{ef} \quad (2.33)$$

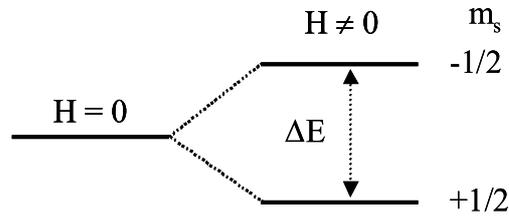


Figura 2.9: Esquema representando as transições Zeeman em um sistema de spin 1/2. A energia do fóton, necessária para que haja ressonância, está representada por ΔE .

2.3.2 Equações de movimento e frequência de ressonância

Nas equações de movimento da magnetização de um sistema ferromagnético ao redor da sua posição de equilíbrio, deve ser incluído um termo de relaxação que descreva o amortecimento na precessão da magnetização devido às interações intrínsecas entre os próprios spins do sistema. Landau e Lifshitz propuseram a seguinte equação de movimento [74]:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = -(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{\alpha}{M} [\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef})] \quad (2.34)$$

O segundo termo da direita descreve este amortecimento, onde $\alpha = \lambda/\gamma M$ é um parâmetro adimensional e λ é um termo de relaxação caracterizado pela interação dipolar entre os momentos magnéticos no material. A equação de Landau e Lifshitz conduz a soluções irreais para valores grandes do parâmetro α . Assim, Gilbert propôs um outro termo para descrever o amortecimento na precessão de \vec{M} proporcional à sua variação temporal. A equação de movimento que inclui este termo tem a forma [75]:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = -(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) + \frac{G}{\gamma^2 M^2} \left(\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right) \quad (2.35)$$

onde G é o parâmetro de relaxação de Gilbert, o qual leva em conta a energia de dissipação. Pode-se mostrar que há uma conexão entre a equação de Landau-Lifshitz e a equação de Gilbert, e ainda ambas levam a resultados idênticos quando o parâmetro de amortecimento

for menor que 0,1, o que pode ser considerado verdadeiro na maior parte dos experimentos de ressonância ferromagnética conhecidos. No caso de campos oscilantes fracos, ambos casos são equivalentes e a forma da linha é Lorentziana.

Susceptibilidade dinâmica e potência absorvida

Num experimento típico de ressonância ferromagnética, o sinal medido é proporcional à potência de microondas refletida pela cavidade onde se encontra a amostra. A potência refletida, por sua vez, é proporcional à absorção de microondas sofrida pela amostra. Pode-se mostrar que a absorção é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade magnética $\chi(\omega)$ que representa a solução da equação de Landau-Lifshitz.

No caso de uma amostra ferromagnética isotrópica e elipsoidal estar na presença de um campo externo e de um campo oscilante como indicado na Fig. 2.8, pode-se escrever [76]:

$$\begin{aligned}\vec{H} &= \vec{H}_{ef} + \vec{h}e^{i\omega t} \\ \vec{M} &= \vec{M}_s + \vec{m}e^{i\omega t}\end{aligned}\quad (2.36)$$

Introduzindo as equações (2.36) em (2.34), chega-se à seguinte relação para as componentes oscilantes da magnetização:

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{pmatrix}\quad (2.37)$$

onde o tensor da susceptibilidade magnética $\chi(\omega)$ é definido como:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\quad (2.38)$$

onde:

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{(\omega_0 + i\omega\alpha)\omega_m}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2}$$

e

$$\chi_{xy} = \chi_{yx} = \frac{\omega\omega_m}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2}$$

com $\omega_0 = \gamma H_{ef}$ e $\omega_m = \gamma M_s$.

As componentes do tensor de susceptibilidade são variáveis complexas, podendo ser separadas em partes real e imaginária. Para um campo oscilante linearmente polarizado na direção x pode-se obter para a variável $\chi_{xx} = \chi'_{xx} + i\chi''_{xx}$ [77]:

$$\chi'_{xx} = \frac{\omega_m\omega_0(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega_m\omega^2\omega_0\alpha}{[\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2)]^2 + 4\omega^2\omega_0^2\alpha^2} \quad (2.39)$$

$$\chi''_{xx} = \frac{\omega_m\omega\alpha[\omega_0^2 + \omega^2(1 + \alpha^2)]}{[\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2)]^2 + 4\omega^2\omega_0^2\alpha^2} \quad (2.40)$$

As equações (2.39) e (2.40) representam a solução da equação de Landau-Lifshitz no regime linear. A conexão entre a potência de microondas absorvida pela amostra, durante o experimento de FMR, e a susceptibilidade, pode ser derivada utilizando-se o vetor de Poynting [78]. Dado que a amostra se encontra na região em que o campo magnético é máximo, então a potência absorvida, por unidade de volume, é:

$$P = -\omega\chi''_{xx}h^2 \quad (2.41)$$

A forma do sinal medido num experimento de FMR é dada pela equação (2.40) e é do tipo Lorentziana, onde a máxima potência de absorção ocorre quando χ''_{xx} é máximo. O cálculo da susceptibilidade a partir da equação de Landau-Lifshitz, com condições de contorno para amostras tipo *bulk* conduz a um sistema complexo de equações que podem ser resolvidas numericamente para cada geometria (direção de \vec{h} , \vec{H} e \vec{M} com respeito à amostra). No caso de filmes ultra-finos o cálculo se torna menos complicado e pode-se obter uma expressão analítica da susceptibilidade. Esse cálculo foi reportado em [79] e dessa derivação mostra-se que a forma do sinal medido é também Lorentziana.

Frequência de ressonância e largura de linha

Considerando as componentes em coordenadas esféricas do campo magnético efetivo (Fig. 2.10) e introduzindo estas componentes na equação de Landau-Lifshitz, Smit e Wi-

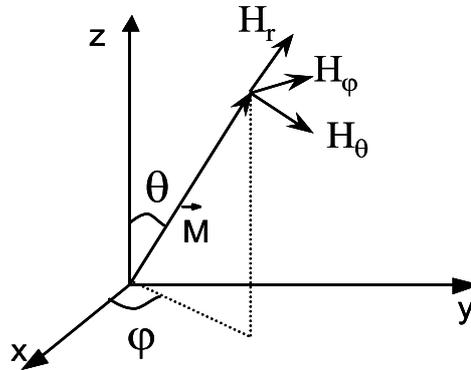


Figura 2.10: Componentes esféricas do campo efetivo.

jin obtiveram a fórmula geral da frequência de ressonância ω_{res} [80], considerando uma situação de equilíbrio termodinâmico, onde a direção do vetor magnetização M coincide com a componente radial do campo efetivo H_r , formando um estado onde a energia livre do sistema F é mínima. Um outro parâmetro importante obtido da derivação da frequência de ressonância é a largura de linha $\Delta\omega$, que é provocado pelo amortecimento da precessão da magnetização. A frequência de ressonância e a largura de linha são dados por [80]:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma\sqrt{1+\alpha^2}}{\sin\theta_0} (F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2)^{1/2} \quad (2.42)$$

$$\Delta\omega = \frac{\gamma\alpha}{M} \left(F_{\theta\theta} + \frac{F_{\varphi\varphi}}{\sin^2\theta} \right) \quad (2.43)$$

onde os sub-índices de F indicam as derivadas parciais da energia livre com respeito aos ângulos θ e φ . Assim, de acordo com a equação (2.42), para sabermos a frequência de ressonância é necessário termos uma expressão concreta para a energia livre do sistema com seus termos e suas dependências com relação à orientação da magnetização. A propriedade que expressa a dependência da energia livre com relação à direção da magnetização do material é definida como a anisotropia magnética. A seguir veremos as principais contribuições à energia livre de um sistema ferromagnético e sua forma explícita no caso dos filmes finos.

2.3.3 Anisotropia magnética e energia livre

A energia livre total de um sistema ferromagnético pode ser obtida considerando-se a interação da magnetização do material com o campo externo, conhecida como a energia Zeeman, a qual depende da direção da magnetização em relação ao campo aplicado, e a energia de anisotropia, associada à anisotropia magnética, que depende da orientação da magnetização em relação a um sistema de coordenadas convenientemente escolhido para o material.

As duas fontes principais da anisotropia magnética são a interação dipolar e a interação spin-órbita. Devido a seu caráter de longo alcance, a interação dipolar geralmente resulta em uma contribuição à anisotropia que depende da forma do sistema ferromagnético. Esta contribuição se dá através do campo desmagnetizante proveniente da indução de pólos magnéticos na superfície do material, sendo que este campo se opõe ao campo aplicado e pode ser escrito como $\vec{H}_D = -N_D\vec{M}$, onde N_D é o fator desmagnetizante dependente da geometria da amostra. A energia proveniente deste campo pode ser obtida considerando-se a energia por unidade de volume de um dipolo de magnetização M na presença do campo desmagnetizante, a qual é dada por:

$$E_D = - \int \vec{H}_D \cdot d\vec{M} = \int N_D\vec{M} \cdot d\vec{M} = \frac{1}{2}N_DM^2 \quad (2.44)$$

Esta contribuição à energia de anisotropia é de particular importância em filmes finos por ser a responsável pela permanência da magnetização no plano do filme, como é usualmente observado nesses sistemas. No entanto, quando as camadas ferromagnéticas são reduzidas a poucas camadas atômicas, a magnitude da contribuição dipolar é de menor importância e passa a dominar a interação spin-órbita.

A interação spin-órbita dá origem à anisotropia magnetocristalina. A interação de troca não pode contribuir a esta energia pois esta interação é proporcional ao produto escalar dos vetores de spin sendo, portanto, independente dos ângulos entre os spins e os eixos do cristal. A interação dipolar, por outro lado, não depende da magnetização relativa aos eixos do cristal, mas, em princípio, pode resultar numa contribuição magnetocristalina. No caso de cristais cúbicos pode-se mostrar, a partir de argumentos de simetria, que a contribuição da interação dipolar para a energia magnetocristalina se cancela. Para estruturas tais como os cristais hexagonais isto não ocorre, no entanto, para o Co tipo *bulk* hcp, essa contribuição é desprezível [81]. Conseqüentemente, a interação

spin-órbita será a principal responsável pela anisotropia magnetocristalina no Fe, Ni e Co. A energia de anisotropia magnetocristalina por unidade de volume para um cristal de simetria uniaxial, como é o caso do Co hcp, é escrita como [82]:

$$E_{mc} = K_0 + K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (2.45)$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo c de simetria do cristal. Para o Co hcp volumar, K_0 é desprezível, K_1 e K_2 valem 4.1×10^6 e 1.0×10^6 erg/cm³, respectivamente [83]. Para filmes com eixo c normal ao plano do filme, a anisotropia magnetocristalina contribui para que o eixo fácil seja orientado perpendicular à superfície. No entanto esta energia é muito pequena comparada com a energia desmagnetizante para fazer com que o eixo fácil fique fora do plano sem ajuda de anisotropias adicionais.

A interação spin-órbita é também responsável pela anisotropia magnetoelástica e magnetostrictiva, uma situação que é frequentemente encontrada em multicamadas devido às deformações entre as camadas adjacentes induzidas pelo descasamento dos parâmetros de rede entre os elementos que compõem a multicamada ou entre o filme e o substrato. Uma deformação na rede, causada por tensões elásticas, pode contribuir com um redirecionamento da magnetização. A energia por unidade de volume devida a este efeito, para um meio elásticamente isotrópico com magnetostricção isotrópica, pode ser escrita como:

$$E_{me} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma\text{sen}^2\theta \quad (2.46)$$

onde σ é a tensão isotrópica e λ é a constante de magnetostricção que depende da orientação e pode ser positiva ou negativa. O ângulo θ mede a direção da magnetização relativa à direção da tensão uniforme. Quando os parâmetros λ e σ são constantes (independentes da espessura das camadas) esta energia pode ser identificada como uma contribuição de volume na energia de anisotropia. Embora a energia magnetostrictiva também esteja incluída na equação (2.46), esta é chamada normalmente de energia magnetoelástica.

Quando o campo externo não for suficientemente forte para levar a amostra até um estado próximo à saturação magnética, de forma que esta possa ser aproximada por um monodomínio, deve ser considerada, na energia livre, a energia proveniente das fronteiras entre os domínios. Neste caso, o estudo através da ressonância ferromagnética torna-se

mais complicado e tratamentos especiais tornam-se necessários. No presente trabalho, essa energia não é considerada pois a ressonância ocorreu quando a amostra estava saturada ou próxima à saturação.

2.3.4 Energia livre e ressonância em filmes finos

Nesta seção apresenta-se a energia livre e a condição de ressonância para filmes finos onde são considerados dois casos. No primeiro, com o intuito de estudar a anisotropia perpendicular, a direção do campo aplicado se encontra fora do plano do filme. E no segundo caso, para estudar a anisotropia no plano, o campo sempre se encontra no plano. Em ambos os casos, a condição de ressonância é calculada substituindo a energia livre na fórmula geral dada pela equação (2.42).

Filme policristalino com campo aplicado fora do plano

Na Fig. 2.11 está representado um filme fino policristalino com campo aplicado perpendicular ao plano, cuja superfície está no plano xy , a posição do vetor de magnetização é dada pelos ângulos θ e φ , e a posição do campo externo H_0 é definida pelo ângulo α . Então a energia devida à interação do campo aplicado com a magnetização será:

$$E_z = -H_0 M_s (\cos\alpha \cdot \text{sen}\theta + \text{sen}\alpha \cdot \cos\theta) \quad (2.47)$$

A energia desmagnetizante, para o sistema de coordenadas da Fig. 2.11 é [84]:

$$E_D = -2\pi M_s^2 \cos^2\theta \quad (2.48)$$

A energia magnetocristalina e magnetoelástica pode ser escrita como [84]:

$$E_K = K_u \text{sen}^2\theta \quad (2.49)$$

Em K_u estão incluídas as constantes relativas às anisotropias magnetocristalina de primeira ordem e magnetoelástica. Somando-se todas as contribuições, a energia livre resulta em:

$$F = -H_0 M_s (\cos\alpha \cdot \text{sen}\theta + \text{sen}\alpha \cdot \cos\theta) + (K_u - 2\pi M_s^2) \text{sen}^2\theta \quad (2.50)$$

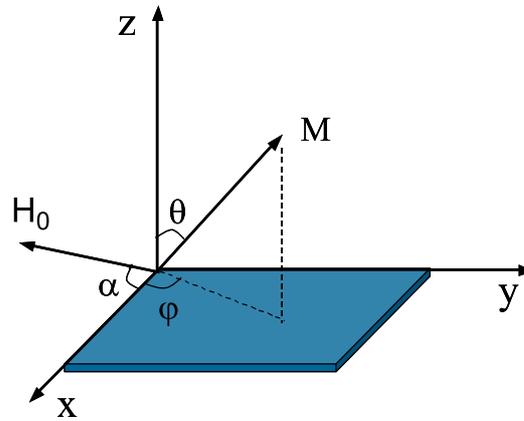


Figura 2.11: Sistema de coordenadas de um filme fino indicando a direção do campo aplicado e da magnetização.

onde podemos definir a constante de anisotropia efetiva como $K_{ef} = K_u - 2\pi M_s^2$. Desta relação pode-se ver que há uma competição entre as energias que favorecem um eixo fácil de magnetização perpendicular ao plano do filme K_u , e a energia magnetostática que favorece um eixo fácil no plano. Quando K_{ef} for positivo o eixo fácil é perpendicular ao plano. Com a forma explícita da energia livre encontramos a posição de equilíbrio da magnetização dada pelo mínimo desta energia:

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0 \longrightarrow \varphi_0 = 0 \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 \longrightarrow 2H_0 \cos(\alpha + \theta_0) = \left(\frac{2K_u}{M_s} - 4\pi M_s \right) \sin \theta_0 \quad (2.52)$$

A condição de ressonância para o caso considerado obtém-se efetuando as derivadas de segunda ordem da energia livre e substituindo-as na equação (2.42), o que resulta em:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H_0 \text{sen}(\alpha + \theta_0) + H_{K_{ef}} \text{cos}^2 \theta_0] \times [H_0 \text{sen}(\alpha + \theta_0) + H_{K_{ef}} \text{cos} 2\theta_0] \quad (2.53)$$

onde não foi considerado o parâmetro de amortecimento, que aparece na equação de Landau-Lifshitz, devido a sua influência desprezível na frequência de ressonância. Considerando-se apenas o campo de ressonância nas posições paralela ($\alpha = 90^\circ$) e perpendicular ($\alpha = 0^\circ$) à normal ao plano do filme, obtêm-se as seguintes condições de ressonância para cada caso, respectivamente:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\perp} + H_{K_{ef}} \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{\parallel}(H_{\parallel} - H_{K_{ef}}) \quad (2.55)$$

A partir das equações (2.54) e (2.55), pode-se deduzir uma equação para determinar o campo de anisotropia efetiva:

$$H_{K_{ef}} = \frac{2K_{ef}}{M_s} = -(H_{\perp} + H_{\parallel}/2) + \left[H_{\parallel} \left(H_{\perp} + \frac{5}{4} H_{\parallel} \right) \right]^{1/2} \quad (2.56)$$

bastando para isso, conhecer o campo de ressonância na configuração paralela H_{\parallel} e na configuração perpendicular H_{\perp} , não havendo necessidade do parâmetro γ nem da frequência ω .

Filme fino policristalino com campo aplicado no plano

Considera-se agora um filme com anisotropia uniaxial K_u no plano do filme e o sistema de coordenadas conforme especificado na Fig. 2.12, onde coloca-se o eixo da anisotropia coincidente com o eixo x. A magnetização de saturação M_s é definida agora pelos ângulos θ e ϕ , e o campo externo H_0 pelo ângulo ψ . A energia livre é então dada por:

$$F = -M_s H [\text{sen} \theta \text{cos}(\psi - \phi) + \text{cos} \theta] + 2\pi M_s^2 \text{cos}^2 \theta + K_u (1 - \text{sen}^2 \theta \text{cos}^2 \phi) \quad (2.57)$$

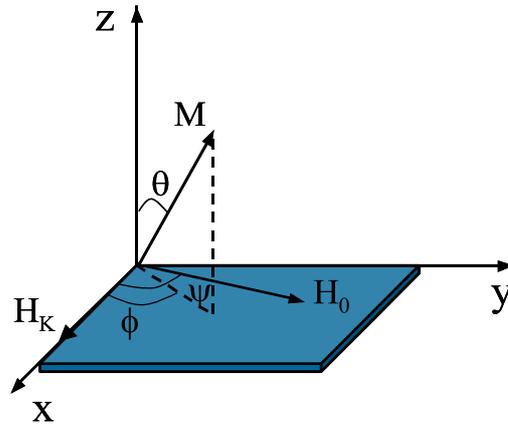


Figura 2.12: Sistema de coordenadas utilizado para um filme fino com anisotropia no plano.

Seguindo o procedimento empregado no caso anterior, chega-se às condições de equilíbrio e ressonância dadas pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\frac{\text{sen}\psi}{\text{sen}\phi} = \frac{\text{cos}\psi}{\text{cos}\phi} - \frac{H_{Kef}}{H_0} \quad (2.58)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H_0 \text{cos}(\psi - \phi_0) + 4\pi M_s + H_K \text{cos}^2 \phi_0] \times [H_0 \text{cos}(\psi - \phi_0) + H_K \text{cos} 2\phi_0] \quad (2.59)$$

onde supomos que a magnetização de saturação fique confinada ao plano xy como H_0 . H_K é o campo de anisotropia causado pela anisotropia uniaxial no plano do filme.

2.3.5 Detalhes experimentais das medidas de FMR

Os experimentos de FMR desta tese foram realizados à temperatura ambiente no laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica da Universidade Federal de Goiás - UFG, conduzido pelo Prof. Fernando Pelegrini. O equipamento usado para as medidas foi um espectrômetro marca Bruker, modelo ESP300C. Cada amostra era colocada num goniômetro, no centro de uma cavidade ressonante cilíndrica, no centro de um eletroímã

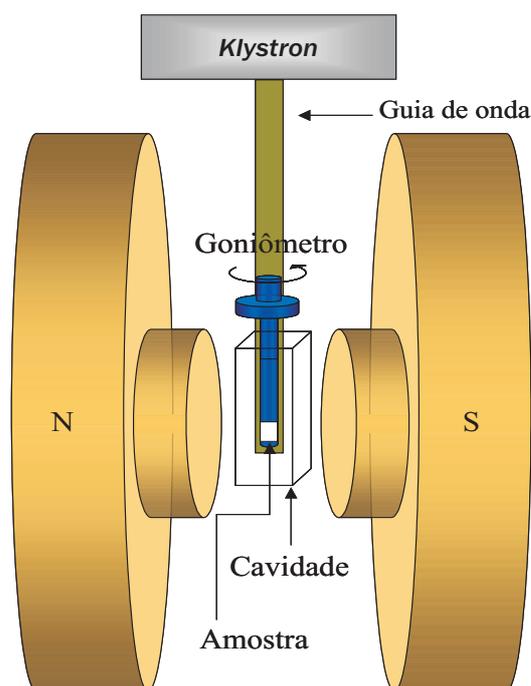


Figura 2.13: Esquema do arranjo experimental para as medidas de FMR.

que fornecia um campo magnético estático de até 20 kOe. A radiação de microondas foi produzida por uma *Klystron* e conduzida até a cavidade ressonante através de uma guia de ondas metálica cilíndrica. Dentro da cavidade, a amostra foi posicionada com um certo ângulo entre o campo e a normal ao plano do filme. A frequência de microondas utilizada nas medidas foi de 9,79 GHz (banda X) e seu campo magnético $\vec{h}(t)$ é aplicado perpendicularmente ao campo estático, de modo que ele tende a perturbar os spins e desviá-los da posição de equilíbrio. Por conveniência experimental, a frequência das microondas se manteve fixa e variou-se só o campo magnético estático. As equações (2.39) e (2.40) também podem ser expressas em função do campo externo e do campo efetivo, fazendo-se as mudanças $H_0 = \omega/\gamma$ e $H_{ef} = \omega_0/\gamma$.

As amostras eram posicionadas na região de máxima amplitude de intensidade do campo magnético da radiação da cavidade ressonante. Nessas condições, elas podem absorver a energia da onda eletromagnética e as alterações que esta absorção provocam na onda são a origem do sinal detectado experimentalmente, baseado no qual, são feitos os estudos das características físicas das amostras. As perdas de energia da onda foram medidas monitorando-se a amplitude do seu campo elétrico refletido por meio de um

diodo detector. Para melhorar a razão sinal/ruído, faz-se uso da técnica de modulação do campo H_0 através de umas bobinas de modulação, o que leva a um espectro proporcional à derivada da curva de absorção em relação ao campo H_0 , caso a amplitude de modulação seja muito menor que a largura da linha de absorção. Na Fig. 2.13 apresenta-se um esquema do arranjo experimental utilizado nos experimentos de ressonância.

2.3.6 Análise dos espectros experimentais

Para obter as informações contidas nos espectros experimentais de FMR é necessário realizar uma análise usando as condições de equilíbrio e de ressonância descritas na seção 2.3.4. Esta análise foi feita em duas etapas:

Obtenção dos parâmetros espectrais

Os parâmetros mais importantes a serem usados na obtenção das informações contidas nos espectros de FMR são o campo de ressonância (H_r), a largura de linha (ΔH) e a amplitude do sinal (A). Estes parâmetros são normalmente obtidos diretamente dos espectros experimentais. O campo de ressonância é o campo magnético que corresponde ao máximo da curva de absorção, a amplitude do sinal é a máxima absorção e a largura de linha é a diferença em campo magnético de pico a pico da derivada da absorção. No caso dos espectros apresentarem linhas superpostas, o campo de ressonância de cada uma pode ser obtido, na maioria dos casos, a partir dos mínimos da segunda derivada da absorção. Porém a obtenção de ΔH e A é mais complicada em caso de superposição de linhas. Para isto é necessário realizar ajustes dos espectros usando curvas Lorentzianas, já que a componente imaginária susceptibilidade (equação (2.40)) derivada da equação de Landau Lifshitz, que dá a forma dos espectros, é do tipo Lorentziana. O ajuste com estas curvas, fornece os valores dos três parâmetros (H_r , ΔH e A) e o procedimento será descrito claramente na apresentação dos resultados de FMR do sistema de multicamadas Co/Ru.

Obtenção dos parâmetros físicos do sistema magnético

Uma vez obtidos os parâmetros espectrais para cada ângulo entre a normal ao plano do filme e o campo aplicado, podemos calcular as constantes de anisotropia, o fator g bem como obter informação sobre a homogeneidade da amostra.

As constantes de anisotropia e o fator g podem ser facilmente calculados usando os valores dos campos de ressonância nas orientações paralela e perpendicular, com o uso das equações (2.54) e (2.55). Porém, um cálculo mais preciso destes parâmetros é obtido a partir do ajuste da curva H_r vs. ângulo, usando as condições de equilíbrio e de ressonância, dadas pelas equações (2.52) e (2.53). A homogeneidade magnética dos filmes é determinada pelo comportamento da largura de linha em função do ângulo. A maneira de exemplo, a seguir é apresentada a análise feita em dois filmes finos de Co policristalinos, depositados à temperatura ambiente por *magnetron sputtering*, sobre substratos de Si(100), um deles com 5 nm de espessura e o outro com 50 nm e discutiremos suas diferenças.

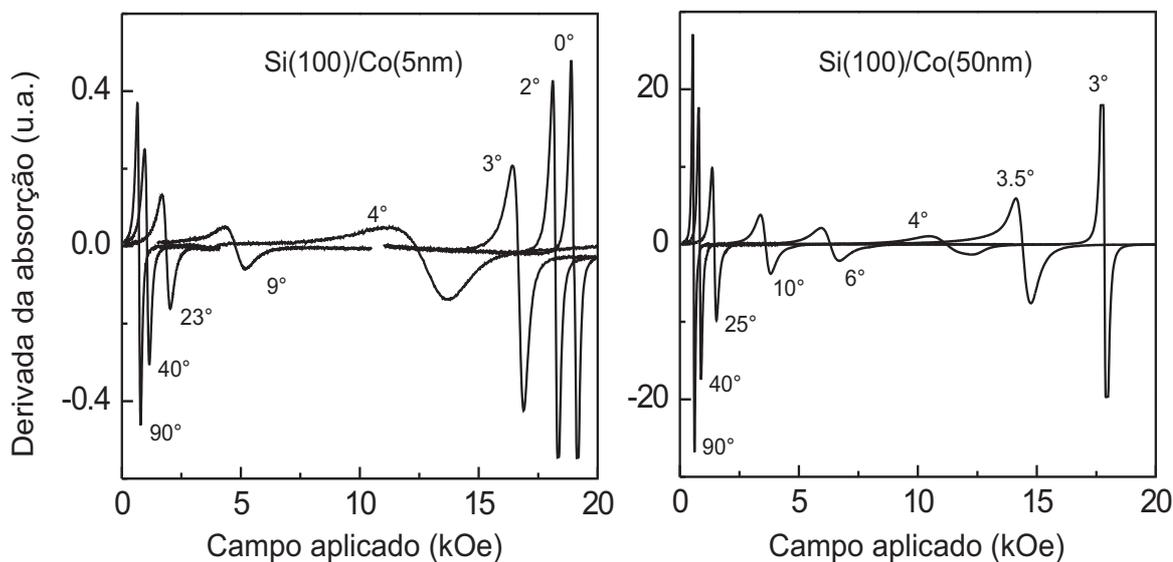


Figura 2.14: Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente em filmes finos de Co, para diferentes ângulos entre o campo aplicado e a normal ao plano dos filmes.

Na Fig. 2.14 são apresentados alguns espectros de FMR medidos à temperatura ambiente com diferentes ângulos entre a normal ao plano e o campo aplicado nos filmes Si(100)/Co(5nm) e Si(100)/Co(50nm). A amplitude dos sinais está normalizada pelo ganho eletrônico fornecido pelo equipamento. O comportamento dos espectros das duas amostras, em relação ao ângulo, é típico de filmes com eixo fácil no plano, pois nos dois casos, o campo externo no plano, necessário para que haja absorção de microondas, é muito menor que na configuração perpendicular. Isto é atribuído à enorme contribuição

negativa da energia desmagnetizante na configuração perpendicular. No caso do filme de 50 nm não foi possível obter um espectro de FMR na orientação perpendicular porque o campo necessário foi superior ao máximo campo fornecido pelo equipamento, que é de 20 kOe. Porém, este não foi o caso do filme de 5 nm, já que o campo necessário para obtermos a ressonância na orientação perpendicular foi de 18,9 kOe. A redução do valor do campo de ressonância (na orientação perpendicular), quando a espessura de Co passa de 50 nm para 5 nm, é devida a uma diminuição da magnetização por efeitos de superfície. Pela condição de ressonância na orientação perpendicular, dada pela equação (2.54), fica claro que uma redução da contribuição da energia de anisotropia de forma, causada pela diminuição da magnetização, resulta em uma redução do campo ressonância. Aqui deve-se considerar também que com a redução da espessura, os efeitos da anisotropia da interface filme/substrato tornaram-se mais relevantes.

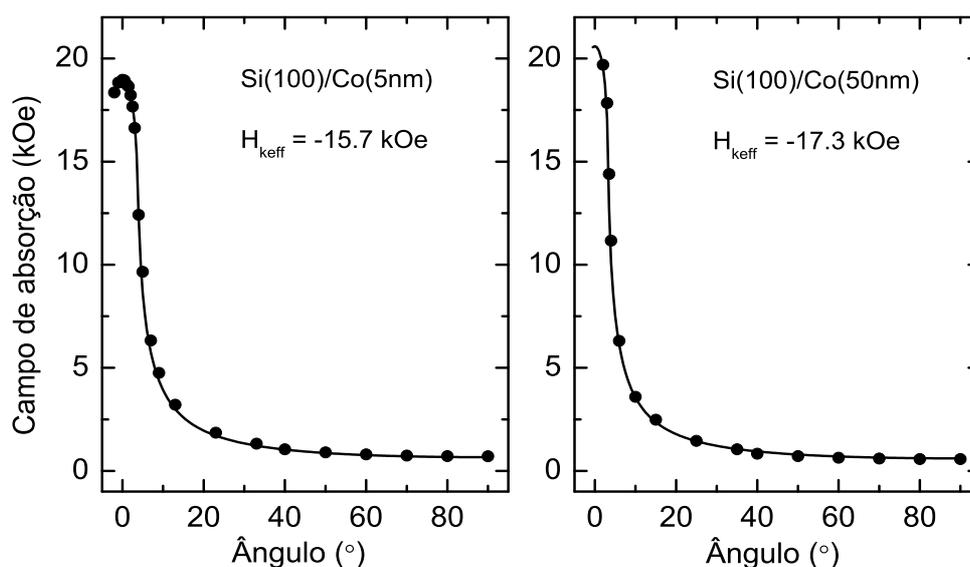


Figura 2.15: Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo entre a normal ao plano e o campo aplicado nos filmes de Co. Os pontos são os dados extraídos dos espectros de FMR e as linhas cheias foram calculadas com as equações (2.52) e (2.53).

Na Fig. 2.15 é apresentado o comportamento do campo de ressonância em função do ângulo das duas amostras, onde os pontos correspondem aos dados experimentais e as

linhas cheias foram obtidas através de um ajuste usando as equações (2.52) e (2.53) para um campo de anisotropia efetiva $H_{kef} = -17,3$ kOe para o caso do filme de 50 nm e $H_{kef} = -15,7$ kOe para o caso do filme de 5 nm. Com esse ajuste também foi possível determinar que o campo de ressonância para a orientação perpendicular entre o campo aplicado e o plano do filme de 50 nm deve ser de $H_{\perp} = 20,6$ kOe. O fator g em ambos os casos foi considerado igual a 2,10. Lembrando que H_{kef} pode ser escrito como:

$$H_{kef} = H_k - 4\pi M_s \quad (2.60)$$

onde $H_k = 2K_u/M_s$ é o campo de anisotropia perpendicular e o segundo termo da direita é o campo desmagnetizante. A diferença nos valores de H_{kef} , entre os dois filmes, é atribuída ao fato de apresentarem diferentes valores do campo desmagnetizante. Considerando a magnetização de saturação do Co *bulk* (1400 emu/cm³) para o caso do filme de 50 nm, o campo de anisotropia perpendicular, calculado usando a equação (2.60), é $H_k = 0,292$ kOe e a constante de anisotropia onde estão incluídas as contribuições magnetocristalina e magnetoelástica é $k_u = 0,21 \times 10^6$ erg/cm³.

Outro parâmetro experimental importante é a largura de linha dos espectros e seu comportamento em função do ângulo, que é apresentado na Fig. 2.16 para os dois casos. Podemos observar que as linhas do filme de 5 nm são mais largas do que as linhas do filme de 50 nm. A largura de linha tem duas principais contribuições e pode ser escrita como [85]:

$$\Delta H = \Delta H_{hom} + \Delta H_{inhom} \quad (2.61)$$

onde ΔH_{hom} se refere ao mecanismo intrínseco de relaxação que é descrita em termos do parâmetro de amortecimento, presente na equação de Landau-Lifshitz, e da magnetização de saturação do material ferromagnético. ΔH_{inhom} descreve um alargamento inhomogêneo devido às imperfeições da amostra que, por outro lado, tem duas fontes principais. A primeira é expressa por $\Delta H_{inhom} = \Delta\alpha_H \left(\frac{\partial H_{res}}{\partial \alpha_H} \right)$, onde $\Delta\alpha_H$ é o desvio médio dos cristalitos em relação à normal ao filme, e a segunda é dada por $\Delta H_{inhom} = \Delta H_i \left(\frac{\partial H_{res}}{\partial H_i} \right)$ com ΔH_i definindo inhomogeneidades dos campos internos. Assim, o fato de os espectros de FMR do filme de menor espessura serem mais largos que os espectros do filme de 50

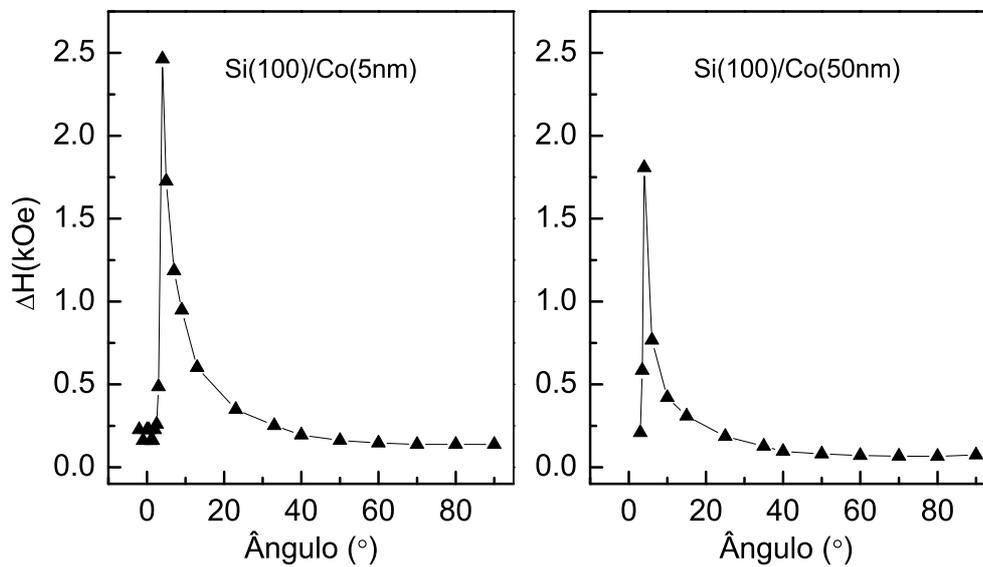


Figura 2.16: Comportamento da largura de linha dos espectros de FMR em função do ângulo entre o campo aplicado e o plano dos filmes finos de Co. A linha cheia é só um guia para os olhos.

nm é devido à menor homogeneidade do filme mais fino, o que significa que a qualidade da epitaxia decresce com a diminuição da espessura.

Capítulo 3

Preparação de amostras

3.1 Detalhes da preparação: alvos e taxas de deposição

A técnica empregada para preparar as amostras multicamadas foi a pulverização catódica por *magnetron* e o equipamento usado para o crescimento desses filmes foi o sistema *Magnetron Sputtering* do CBPF (vide seção 2.1.1). Todos os filmes finos estudados nesta tese foram crescidos sobre substratos de Si(100) monocristalino com polimento nas duas faces marca-KDB-75, dopagem tipo p, resistividade de $7,5 \Omega \cdot \text{cm}$, espessura de $460 \mu\text{m}$ e diâmetro de 10 cm. Antes da preparação dos filmes, estes substratos foram cortados em pedaços de dimensões pre-determinadas de $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. O procedimento e condições para a preparação e limpeza dos substratos seguem uma rotina desenvolvida no próprio laboratório. No caso dos substratos de Si, primeiro se faz uma limpeza com água de-ionizada e sabão líquido neutro (denominado *extran*) usando uma máquina de ultrassom durante aproximadamente dez minutos (eliminando possíveis sujeiras e gorduras da superfície). Logo após se faz o enxágüe dos substratos com água de-ionizada, para depois repetir o procedimento anterior com acetona, reduzindo as gorduras residuais. Os substratos limpos são submersos em álcool isopropílico (98°) e são mantidos assim até o momento da colocação dentro da antecâmara do sistema *magnetron sputtering*. Maiores detalhes, quanto ao procedimento de limpeza dos substratos, podem ser encontrados nas referências [44, 45].

O procedimento para a determinação das taxas de deposição dos materiais estudados, consistiu em calcular a espessura de amostras padrões através da obtenção e do ajuste das respectivas curvas de refletividade, tal como foi explicado no capítulo anterior e também

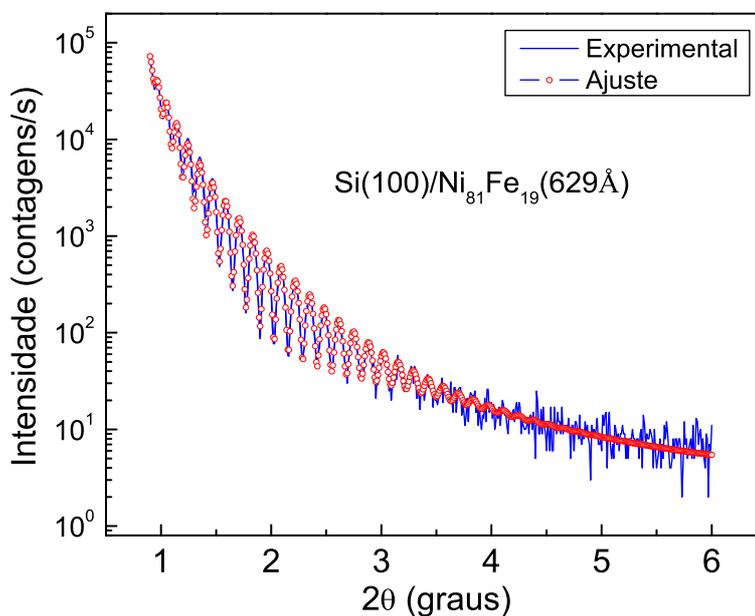


Figura 3.1: Curva de refletividade experimental (linha cheia) de um filme fino padrão de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ para a determinar sua taxa de deposição. Os círculos abertos representam a simulação da curva realizada com o programa WINGIXA.

está bem detalhado nas referências [44, 45]. De maneira ilustrativa, na Fig. 3.1 é mostrada a curva de refletividade experimental (linha preta) de um filme fino padrão de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ depositado sobre um substrato de $\text{Si}(100)$. O tempo de deposição foi de 460 s e as condições físicas no crescimento desse filme foram:

Temperatura do substrato:	ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$)
Distância alvo - substrato:	10,3 cm
Pressão de base:	5×10^{-8} Torr
Pressão de trabalho:	2×10^{-3} Torr
Potência da fonte DC:	38 W

Através do cálculo com a Eq. (2.14) foi possível determinar que a espessura de esse filme é 618 Å. Dado que as condições listadas acima se mantêm muito estáveis, a taxa de deposição do $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ é determinada dividindo simplesmente a espessura calculada pelo

Alvo	Fabricante	Pureza %	Diâmetro (")	Espessura (")
Fe	Pure Tech	99.92	2.0	0.125
Cr	AJA	99.98	2.0	0.250
Co	Pure Tech	99.95	2.0	0.125
Ru	Pure Tech	99.95	1.5	0.125
Ta	Pure Tech	99.99	2.0	0.250
V	Pure Tech	99.70	1.5	0.125
Pt	ACI	99.95	1.5	0.125
Ni ₈₁ Fe ₁₉ wt%	ACI	99.95	2.0	0.125

Tabela 3.1: Relação de alvos usados na preparação das multicamadas.

tempo de deposição: $632 \text{ \AA} / 460 \text{ s} = 1,37 \text{ \AA/s}$. Uma outra maneira de obter a espessura do filme a partir da curva de refletividade é através da simulação dessa curva com programas como o WINGIXA da Phillips, o qual fornece os valores tanto da espessura das camadas como das rugosidades nas interfaces. Na Fig. 3.1 é mostrado, em círculos abertos, o ajuste do difratograma experimental. Com esse ajuste foi determinado que a espessura do filme é 629 \AA e a rugosidade da interface substrato/filme é 1 \AA e a rugosidade da superfície do filme é $9,5 \text{ \AA}$. Para filmes com uma camada única, o cálculo da espessura com a Eq. (2.14) é suficiente. Quando o filme de calibração precisa de uma camada *buffer*, como no caso do Al ou SiO₂, cujos parâmetros de rede são muito próximos ao do substrato de Si, o cálculo da espessura partir do difratograma não é mais possível com a Eq. (2.14), precisando-se assim, calcular a espessura de cada camada através do ajuste do difratograma.

Essa taxa de deposição pode ser usada na preparação de outras amostras com Ni₈₁Fe₁₉ se são usadas as mesmas condições descritas acima. No entanto, é importante salientar a necessidade de fazer periodicamente novas calibrações, já que o alvo perderá gradativamente sua espessura na preparação de amostras e isto fará com que a taxa de deposição possa mudar. No entanto, existem materiais cuja taxa é muito estável, como é o caso do Ni₈₁Fe₁₉ e do Cu, porém, existem outros, como o composto WTi, cuja taxa é muito variável. É recomendado, portanto, fazer novas calibrações após a preparação de 50 amostras. Outra maneira de determinar as taxas de deposição é através de balanças de cristais de quartzo acopladas ao sistema de deposição. Porém, a dificuldade é que o braço

do cristal não alcança a altura onde o substrato deve estar posicionado. As tabelas da AJA (fabricante dos alvos e do sistema *sputtering*) também possuem valores das taxas de deposição normalizados pela taxa do Cu. Neste trabalho as taxas de deposição de todos os alvos foram calculadas através dos ajustes das respectivas curvas de refletividade como explicado acima.

Alvo	Corrente (mA)	Tensão (V)	Potência (W)	Taxa (Å/s)
Fe	128	393	50	1.21
Cr	63	334	21	0.58
Co	104	328	34	1.20
Ru	84	331	28	0.82
Ta	50	279	15	0.48
V	120	342	40	0.54
Pt	50	415	21	1.19
Ni ₈₁ Fe ₁₉	97	386	38	1.37

Tabela 3.2: Taxas de deposição dos alvos usados na preparação de amostras. Os valores da corrente, tensão e potência correspondem às fontes de ignição DC.

Os materiais usados como alvos na preparação das multicamadas são de alta pureza e suas especificações e fabricantes estão listados na Tabela 3.1. As taxas de deposição de cada alvo, bem como as condições de ignição DC para a preparação dos respectivos filmes padrões, estão listadas na Tabela 3.2. A pressão de base foi sempre menor que 5×10^{-8} Torr, a pressão de trabalho 2×10^{-3} Torr, a distância entre o alvo e o substrato de 10,3 cm e o substrato no momento da deposição esteve à temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C). Somente para o alvo de Fe foi necessário fazer mais de uma calibração, mas a variação da taxa foi desprezível.

3.2 Amostras preparadas

Nesta tese foram estudados os seguintes sistemas de multicamadas: Ni₈₁Fe₁₉/V, Co/Ru, Fe/Cr e Co/Pt. As taxas de deposição de cada alvo empregado bem como as condições de preparação e o tipo de substrato estão bem detalhados na seção 3.1. As diferentes séries de amostras preparadas para cada sistema são apresentadas com o formato: Ca-

mada *buffer* (espessura) / Multicamada (espessura de cada elemento) / Camada protetora (espessura), com exceção do sistema $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{V}$ que são tricamadas do tipo $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (espessura)/ V (espessura)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (espessura)/Camada protetora(espessura), tendo como camada *buffer* a primeira camada de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. As espessuras apresentadas aqui são as espessuras nominais, as quais foram estimadas com as respectivas taxas de deposição.

Sistema	Estrutura	Espessura t (nm)
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{V}$	$\text{NiFe}(5\text{nm})/\text{V}(t)/\text{NiFe}(3\text{nm})/\text{Ta}(1\text{nm})$	0,5; 1; 1,5; 2; 3; 10
	$\text{NiFe}(5\text{nm})/\text{V}(2)/\text{NiFe}(5\text{nm})/\text{Ta}(1\text{nm})$	–
Co/Ru	$\text{Ru}(5\text{nm})/[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}/\text{Ta}(5\text{nm})$	0,2 – 3,3
	$\text{Ru}(5\text{nm})/[\text{Co}(t)/\text{Ru}(2\text{nm})]_{\text{N}}/\text{Ta}(5\text{nm})$	1; 2; 3; 4
Fe/Cr	$\text{Cr}(3\text{nm})/[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}/\text{Cr}(3\text{nm})$	–
	$\text{Cr}(3\text{nm})/[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{19}/\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)$	0,5; 1; 2; 3
Co/Pt	$\text{Pt}(10\text{nm})/[\text{Co}(t)/\text{Pt}(1\text{nm})]_6/\text{Pt}(2\text{nm})$	0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1

Tabela 3.3: Relação de amostras preparadas. No sistema Co/Ru, N = 20, 22, 24 e 26 para t = 4, 3, 2 e 1, respectivamente.

Na Tabela 3.3 são listadas as séries de amostras preparadas para esta tese. O sub-índice indica o número de bicamadas. As espessuras variáveis em cada sistema estão denotadas por t. As tricamadas $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{V}/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ foram depositadas com diferentes espessuras da camada de V. No caso do sistema Co/Ru, foram preparadas duas séries de amostras, uma variando a espessura das camadas de Ru e mantendo a espessura das camadas de Co constante, e a outra série foi preparada variando a espessura das camadas de Co e mantendo constante a espessura das camadas de Ru. As multicamadas Fe/Cr têm diferentes espessuras da última camada de Cr. As amostras do sistema Co/Pt foram preparadas com diferentes espessuras de Co, as quais são de poucas camadas atômicas.

Capítulo 4

Tricamadas NiFe/V/NiFe

Neste capítulo é apresentado um estudo das propriedades estruturais e magnéticas em tricamadas NiFe/V/NiFe. Os pontos centrais destes estudos são a observação de acoplamento de troca entre as camadas de NiFe através da camada de V, bem como sua dependência com a espessura desta camada e o estudo da anisotropia magnética do sistema. Multicamadas compostas por metais de transição *3d* separados por V têm sido amplamente estudadas na última década por apresentar propriedades interessantes do ponto de vista estrutural e magnético. Na literatura tem sido reportada evidências experimentais de acoplamento antiferromagnético em multicamadas Fe/V com textura (110) [86] e com textura (001) [87]. Porém, estudos em tricamadas Fe(10nm)/V(1,6nm)/Fe(10nm) [88] e em multicamadas Fe/V com textura (111), crescidas sobre vidro, [89] não revelaram tal acoplamento antiferromagnético. Numa outra contribuição [90], foram investigadas super-redes $Fe_n/V_m(001)$ crescidas sobre MgO(001) com a espessura das camadas de Fe mantida constante em 15 camadas atômicas e a espessura das camadas de V variando entre 1 e 12 camadas atômicas. Os autores também não observaram nenhuma evidência de acoplamento antiferromagnético. Por outro lado, estudos foram realizados em multicamadas Ni/V [91] mediante ressonância ferromagnética, onde a excitação de ondas de spin evidenciou a presença de acoplamento ferromagnético entre as camadas de Ni.

Neste trabalho, tricamadas $Ni_{81}Fe_{19}/V/Ni_{81}Fe_{19}$ com diferentes espessuras da camada de V foram selecionadas para estudar o acoplamento de troca utilizando um magnetometro SQUID, ressonância ferromagnética e dicroísmo magnético circular de raios-X. A anisotropia magnética é analisada com FMR. Não foi observada nenhuma evidência de polarização induzida de spin no V. Todos os estudos foram realizados *ex situ* e, portanto,

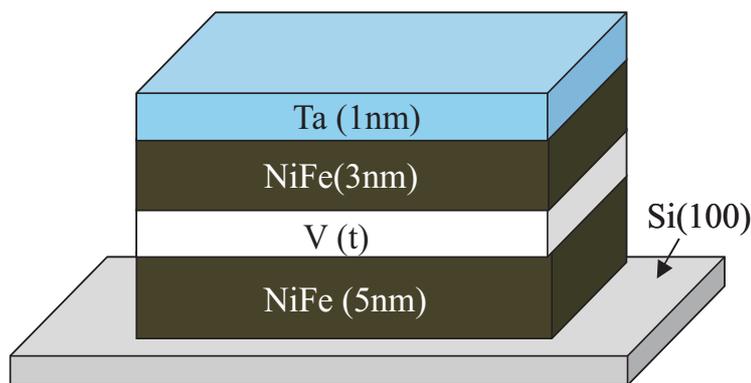


Figura 4.1: Ilustração esquemática das tricamadas $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{V}(t)/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$.

foi necessário depositar uma camada protetora de Ta para prevenir a oxidação da tricamada quando exposta ao ar. Isto dificultou um pouco os estudos através de dicroísmo, pois a camada protetora reduziu consideravelmente a intensidade do sinal da absorção de raios-X, embora esta camada tenha sido muito fina (1nm).

4.1 Caracterização estrutural

As tricamadas $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(5\text{nm})/\text{V}(t)/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(3\text{nm})$, com $t = 0, 5; 1; 1, 5; 2; 3$ e 10 nm (Fig. 4.1) foram depositadas sobre substratos de Si(100) por *magnetron sputtering*. Estas amostras serão chamadas daqui para frente de V0.5, V1, V1.5, V2, V3 e V10, respectivamente. Uma outra amostra, cuja configuração é $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(5\text{nm})/\text{V}(2\text{nm})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(5\text{nm})$, também foi depositada e será denominada NiFe5V2. Em todas as amostras, uma camada protetora de Ta foi depositada para prevenir a oxidação dos elementos, a qual foi de 1nm para todas as amostras, com exceção de V10 e NiFe5V2, cuja camada de Ta foi de 3nm. Os detalhes e condições da preparação estão detalhados no Cap. 3. A caracterização estrutural foi realizada *ex situ* através de medidas de reflectividade de raios-X à temperatura ambiente, usando a radiação $K_{\alpha\text{médio}}$ do Cu ($\lambda = 1, 5418 \text{ \AA}$). Com respeito à qualidade das interfaces NiFe/V, a miscibilidade entre os elementos Fe e V é baixa ($\Delta H^{\text{mix}} = -7$ kJ/mol) [92] e a boa qualidade da estrutura cristalina e das interfaces em multicamadas Fe/V, preparadas por *sputtering*, têm sido demonstrada em vários trabalhos [93, 94], onde reportaram rugosidades interfaciais da ordem de 0,1 nm e um alto comprimento de coerência estrutural. Porém, a inserção de Ni deve aumentar a rugosidade nas interfaces

devido à considerável miscibilidade entre os elementos Ni e V ($\Delta H^{mix} = -18$ kJ/mol) [95]. Isto está de acordo com estudos realizados em multicamadas Ni/V [96], onde têm sido reportada a formação de uma camada magneticamente morta nas interfaces, com largura aproximada de 0,8 nm.

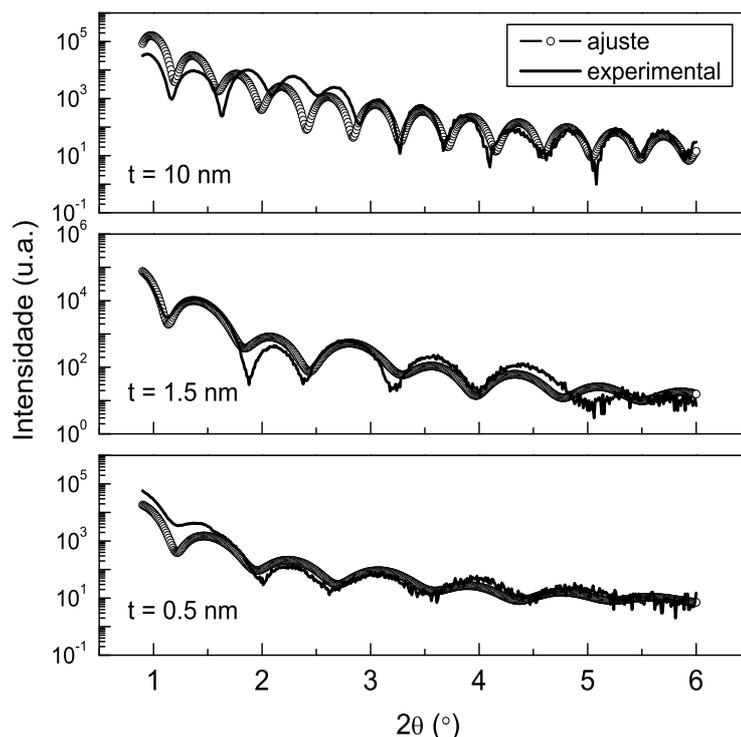


Figura 4.2: Curvas de refletividade experimentais (linhas cheias) e seus respectivos ajustes (círculos abertos) das tricamadas NiFe/V(t)/NiFe para $t = 0.5$, 1.5 e 10 nm.

Na Fig. 4.2 são apresentados os difratogramas das amostras com $t = 0.5$, 1.5 e 10 nm. As linhas cheias são os difratogramas experimentais, enquanto que os círculos abertos representam os ajustes obtidos usando o programa WINGIXA. As franjas de Kiesing estão claramente definidas, o que reflete a boa qualidade das amostras. As espessuras e rugosidades interfaciais obtidas dos ajustes são mostradas na Tabela 4.1, onde cada interface está indicada por uma cor distinta. Os valores calculados das espessuras de cada camada são um pouco maiores que os valores nominais, com exceção da camada de Ta, enquanto que os valores das rugosidades nas interfaces NiFe/V e V/NiFe são maiores

do que as rugosidades reportadas em multicamadas Fe/V (aproximadamente 0,1 nm) e menores que a espessura da camada morta (aproximadamente 0,8 nm) encontrada em multicamadas Ni/V.

Amostra	Espessuras calculadas (nm)	Rugosidade (nm)
V0.5	Si/NiFe(5,3)/V(0,58)/NiFe(3,5)/Ta(0,9)/	0,05; 0,3; 0,2; 0,3; 0,1
V1.5	Si/NiFe(5,4)/V(1,7)/NiFe(3,5)/Ta(0,9)/	0,05; 0,3; 0,4; 0,6; 0,3
V10	Si/NiFe(4,9)/V(9,8)/NiFe(2,8)/Ta(2,5)/	0,05; 0,5; 1,2; 0,4; 0,3

Tabela 4.1: Espessuras e rugosidades interfaciais das tricamadas V0.5, V1.5 e V10, obtidas com o ajuste das curvas de refletividade com WINGIXA. Cada interface está discriminada por uma cor diferente.

4.2 Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético à temperatura ambiente com a finalidade de obter tanto a magnetização de saturação quanto evidências de acoplamento magnético entre as camadas de NiFe. O campo foi aplicado paralelamente ao plano dos filmes. Como pode ser observado na Fig. 4.3 todas as amostras atingem a saturação magnética com campo menor que 200 Oe. A forma das curvas de histerese são praticamente idênticas em todos os casos. A magnetização de saturação é igual em todas as amostras, com valor aproximado de 550 emu/cm^3 , havendo sido calculada normalizando os ciclos de histerese pelo volume de material ferromagnético de cada amostra. Assim, a maior fonte de erro no cálculo da magnetização de saturação vêm da incerteza do cálculo da espessura das camadas de NiFe, já que estas influenciam no cálculo do volume de NiFe da amostra.

Como pode ser observado, não há evidências de oscilações do campo de saturação em função da espessura da camada de V. Além disso nenhum dos ciclos apresenta a forma típica de uma estrutura com acoplamento antiferromagnético, o qual mostraria um crescimento lento da magnetização com o campo aplicado até a saturação magnética. A

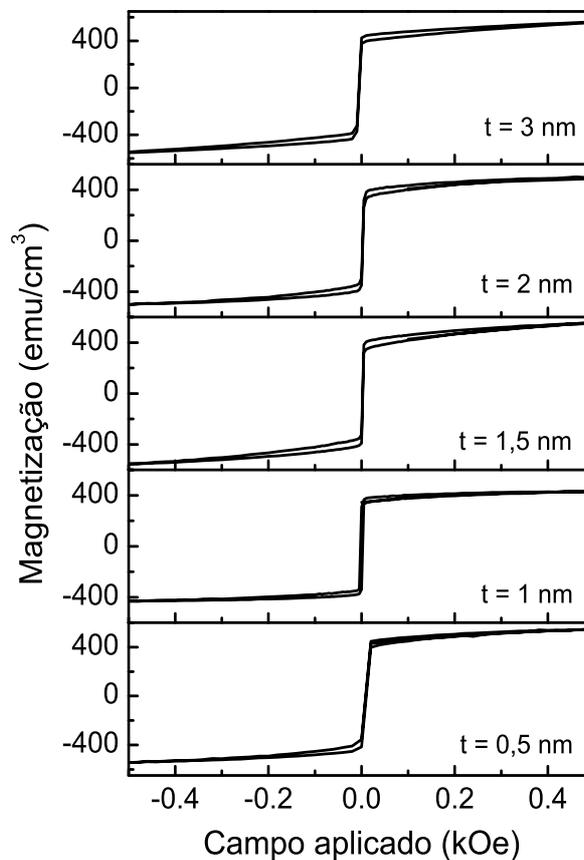


Figura 4.3: Ciclos de histerese, medidos à temperatura ambiente com campo aplicado no plano das tricamadas NiFe/V(t)/NiFe, para diferentes espessuras t da camada de V.

forma dos ciclos de histerese sugere que existe acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe para todas as amostras. Porém essa hipótese precisa ser avaliada com mais cuidado, pois o sistema também podem estar sem acoplamento. Estudos em tricamadas NiFe/Cr/NiFe [3] e NiFe/Ru/NiFe [4] mostraram que existe acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético, dependendo da espessura da camada de Cr ou Ru. No caso das tricamadas NiFe/V/NiFe precisamos de mais evidências de um acoplamento entre as camadas ferromagnéticas.

Medidas de magnetização também foram realizadas com campo magnético orientado em 45° em relação ao plano dos filmes e todas as amostras puderam ser saturadas com

campo menor que 2 kOe. Estas medidas foram feitas reproduzindo as condições em que foram realizados os estudos mediante XMCD. Para as análises através das regras de soma, é necessário que os espectros de absorção de raios-X tenham sido medidos em amostras no estado de saturação magnética (vide seção 2.2.5).

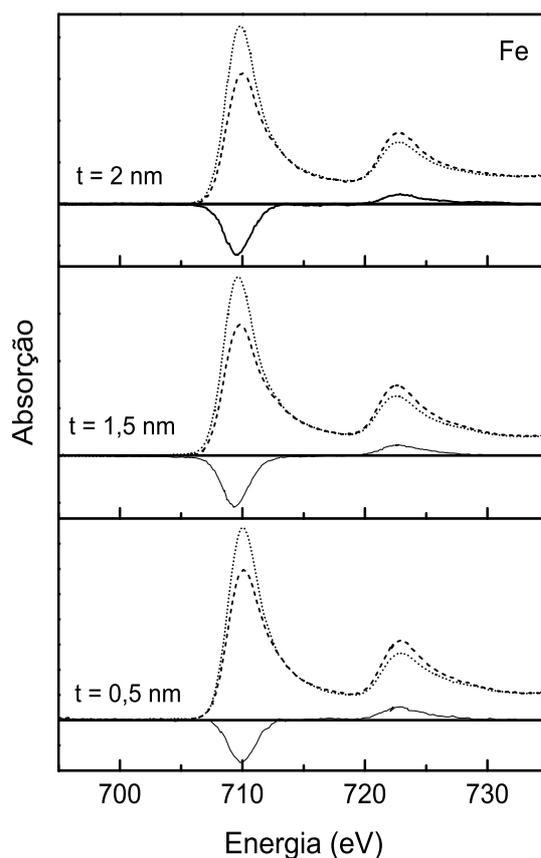


Figura 4.4: Espectros normalizados de XAS e de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe das tricamadas NiFe/V(t)/NiFe para diferentes espessuras t da camada de V.

4.3 Estudos através de XMCD

Na Fig. 4.4 são apresentados os espectros normalizados de absorção de raios-X com os respectivos espectros XMCD, medidos nas bordas $L_{2,3}$ do Fe das tricamadas NiFe/V/NiFe com diferentes espessuras da camada de V. As linhas tracejadas são os espectros medidos

com campo paralelo ao vetor de onda do feixe (μ^-), enquanto que as linhas pontilhadas são os espectros medidos com campo antiparalelo (μ^+) e as linhas cheias são os espectros de XMCD ($\mu^+ - \mu^-$). A forma das linhas é em geral idêntica em todos os casos independente da espessura da camada de V. Todos os espectros foram normalizados pela intensidade absorvida em uma tela fina de ouro.

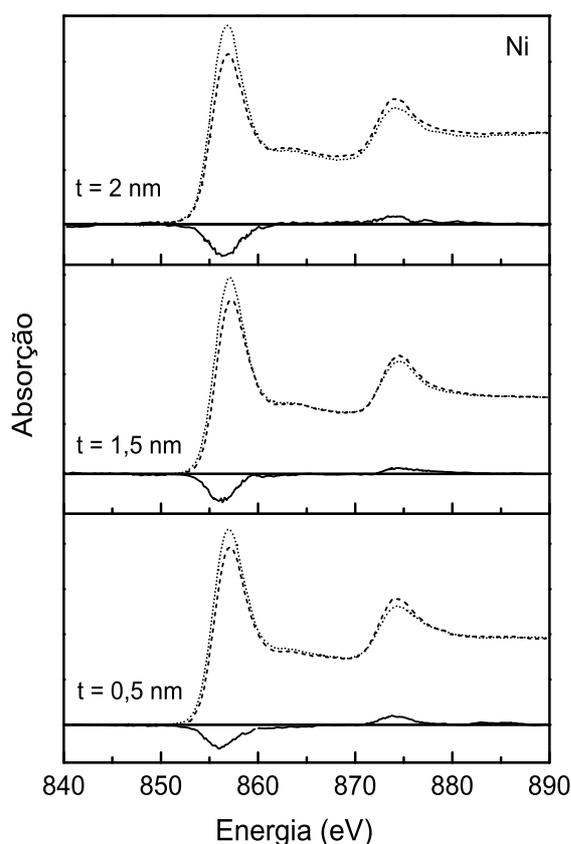


Figura 4.5: Espectros normalizados de XAS e de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Ni das trica-madas NiFe/V(t)/NiFe para diferentes espessuras t da camada de V.

Na Fig. 4.5 são apresentados os espectros correspondentes ao Ni, medidos também nas bordas $L_{2,3}$. As linhas tracejadas representam os espectros medidos com campo paralelo ao vetor de onda do feixe, enquanto que as linhas pontilhadas representam os espectros medidos com campo antiparalelo. As linhas cheias representam os espectros XMCD do Ni. Neste caso, a normalização dos espectros pela intensidade da tela de ouro não foi

possível de fazer, pois a absorção da tela apresentou um pico muito intenso entre 860 e 890 eV. A normalização se fez dividindo cada espectro de absorção pela intensidade da corrente do anel de luz síncrotron.

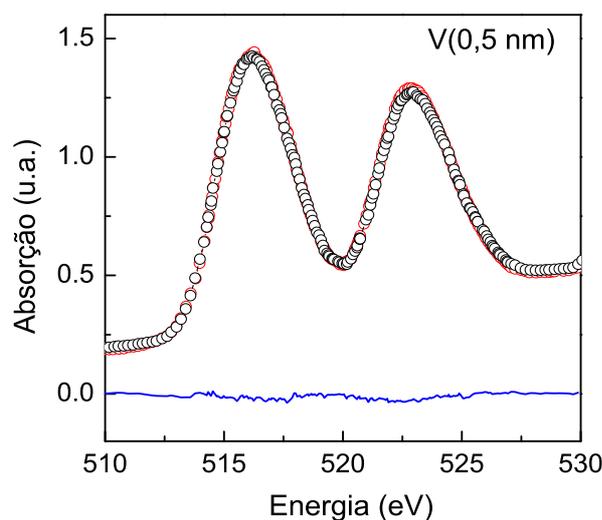


Figura 4.6: Espectros normalizados de absorção nas bordas $L_{2,3}$ do V correspondentes à tricamada NiFe/V(0.5 nm)/NiFe, medidos com orientações opostas de campo magnético. A linha cheia é a diferença entre os dois espectros.

Nas bordas $L_{2,3}$ do V, os espectros de absorção aumentaram em intensidade com a espessura do V. Com respeito ao estado magnético do V, em diferentes trabalhos tem sido reportado que o V adquire momento induzido quando em contato com Fe em tricamadas Fe/V/Fe [66] e em multicamadas Fe/V [97]. Porém, no caso das tricamadas NiFe/V/NiFe, não foi observado nenhum sinal de dicroísmo do V, indicando que o V manteve seu estado paramagnético em todas as amostras. Na Fig 4.6 são apresentados os espectros de absorção nas bordas $L_{2,3}$ do V da amostra V0.5, medidos com orientações de campo opostas. A diferença entre esses espectros também é mostrada. Devido ao contato da camada protetora de Ta com o ar, foram observados traços de oxigênio. Por isto os espectros do V foram truncados antes do início da borda K do oxigênio (530 eV).

A análise através das regras de soma, dos espectros de XMCD do Fe e do Ni, forneceram valores dos momentos magnéticos orbital e de spin similares aos valores medidos em um filme de 50 nm de $Ni_{81}Fe_{19}$. Porém, no caso do Fe, o momento magnético de spin

tem um valor menor para a amostra com 0.5 nm de V ($1,85 \mu_B/\text{atom}$), como pode ser observado na Fig. 4.7. Pela barra de erro experimental, a diferença em relação às outras amostras, embora seja pequena, é clara. No caso do Ni, os valores dos momentos de spin não tiveram uma variação com a espessura da camada de V, pois mantém valores muito próximos ao valor encontrado no filme padrão de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$.

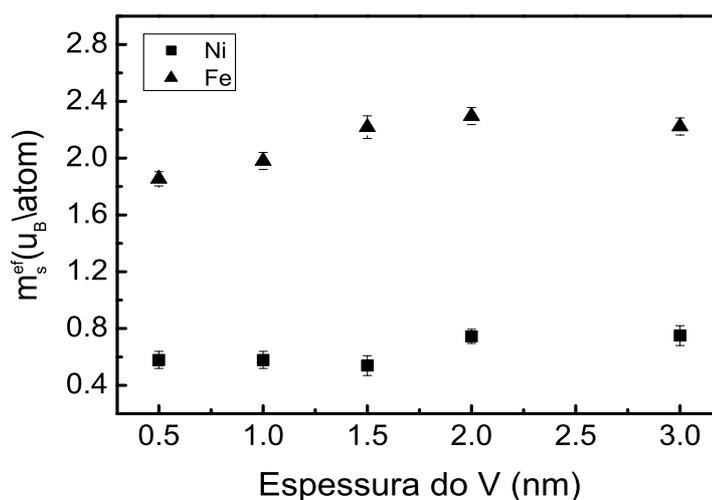


Figura 4.7: Momentos magnéticos de spin do Fe e Ni das tricamadas NiFe/V/NiFe para diferentes espessuras da camada de V.

O fato da amostra V0.5 apresentar um valor menor do momento de spin do Fe com respeito às outras amostras sugere que existe uma mudança das propriedades magnéticas nas tricamadas NiFe/V(t)/NiFe ao redor de $t = 0.5$ nm. Pela forma do ciclo de histerese, pode-se sugerir que existe um acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe nessa amostra. Essa hipótese é reforçada por estudos feitos em tricamadas NiFe/Cr/NiFe [3] mediante XMCD, que mostraram uma diminuição da razão $(\mu^+ - \mu^-)/(\mu^+ + \mu^-)$ do Fe para espessuras do Cr entre 1 e 0,5 nm. Essa diminuição estava correlacionada com um acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe. Do mesmo modo, estudos feitos em tricamadas NiFe/Ru/NiFe [4] mostraram que a razão $(\mu^+ - \mu^-)/(\mu^+ + \mu^-)$ do Fe e do Ni tem valores praticamente iguais para as espessuras de Ru de 1,5; 2,5 e 3,5 nm, enquanto que para 2 nm de Ru, apresenta uma diminuição repentina que foi associada com um acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe. Quanto às tricamadas com

espessuras maiores de V, elas também podem apresentar acoplamento ferromagnético, devido à forma dos ciclos de histerese, porém sabemos que a energia da interação de troca diminui com a espessura da camada separadora, o que sugere que as camadas de NiFe podem também estar desacopladas. Estudos por FMR são apresentados a seguir para avaliar as hipóteses sugeridas bem como para obter informação da anisotropia magnética das camadas de NiFe.

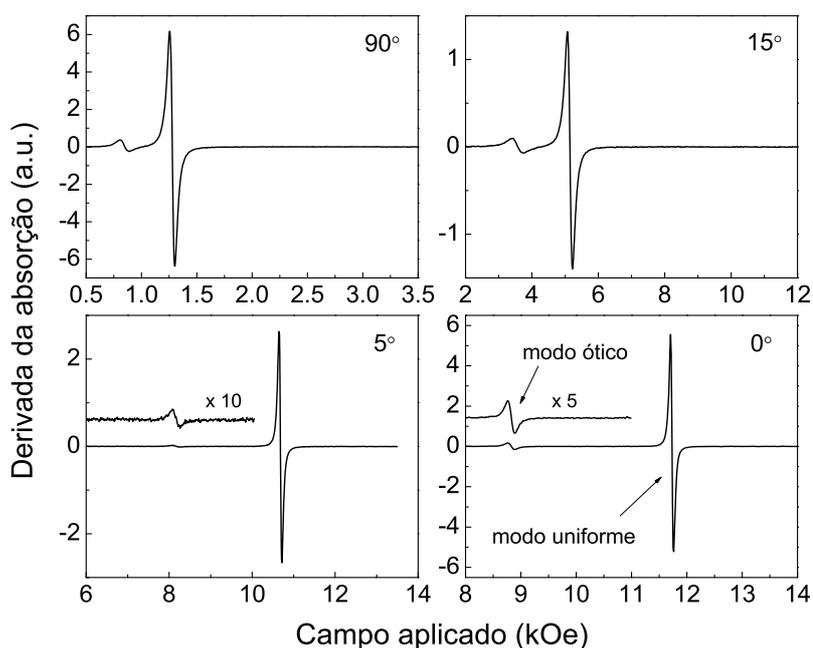


Figura 4.8: Espectros de FMR da amostra V0.5 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.

4.4 Estudos através de FMR

Medidas de FMR foram feitas na série de tricamadas NiFe/V/NiFe para as espessuras de V de $t = 0,5; 1; 1,5$ e 2 nm. Estas amostras apresentaram espectros com dois modos de ressonância, tanto com campo aplicado paralelo como perpendicular ao plano dos filmes. O estudo da dependência angular fora do plano do campo de ressonância de ambos os modos mostra comportamentos distintos na amostra com $0,5$ nm de V (V0,5) em relação

às amostras com espessuras maiores de V (V1, V1,5 e V2). Na Fig. 4.8 são apresentados alguns dos espectros correspondentes à amostra V0,5 para diferentes ângulos entre a normal ao plano da tricamada e o campo aplicado. Pode-se ver claramente a presença de dois modos. O mais intenso é o modo acústico, que resulta da ressonância em fase das duas camadas de NiFe e o outro modo, com intensidade menor, é sem dúvida o modo ótico, que resulta da ressonância fora de fase das camadas magnéticas. O campo de ressonância do modo ótico é menor que o do modo acústico para qualquer ângulo na orientação fora do plano, indicando um acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe. A energia de interação de troca introduz um campo magnético adicional à relação de dispersão do modo ótico e desloca seu campo de ressonância por um valor H_{ex} em relação ao campo de ressonância do modo uniforme. Essa energia também afeta o termo da anisotropia perpendicular que descreve as contribuições magnetocristalina e magnetoelástica (H_k na equação 2.60), e sugere que o campo de ressonância do modo acústico deve ser diferente do caso em que as amostras não apresentam interação de troca. Comprovaremos isto mais adiante na discussão dos resultados para amostras com espessuras maiores da camada de V. Portanto, podemos calcular a energia do acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe usando o campo magnético que separa os modos ótico e acústico na configuração perpendicular, mediante a relação [31]:

$$H_{ex} = \frac{2A_{12}}{M_s} \left(\frac{t_1 t_2}{t_2 + t_1} \right) \quad (4.1)$$

onde $H_{ex} = H_{ótico} - H_{acustico}$ é o campo magnético que separa os modos ótico e acústico, o qual é positivo no caso de acoplamento antiferromagnético e negativo quando existe acoplamento ferromagnético. A_{12} é a energia de interação de troca, M_s a magnetização de saturação no plano da tricamada e t_1 e t_2 são as espessuras das camadas magnéticas. Para a amostra V5, $H_{ex} = -2901$ Oe, $M_s = 550$ emu/cm³ foi obtida mediante magnetometria com sensor SQUID. A espessura das camadas de NiFe são $t_1 = 5,3$ nm e $t_2 = 3,5$ nm, as quais foram obtidas com o ajuste da curva de refletividade da tricamada. Assim, a energia de interação de troca é $A_{12} = -0,34$ erg/cm². Se comparamos com os valores reportados na literatura, este valor é menor que a energia de troca encontrada em tricamadas Co/Ru/Co [31] ferromagneticamente acopladas, depositadas mediante evaporação sobre mica, o qual é de $\sim -0,66$ erg/cm², que sugere que o acoplamento da mostra V0,5 é fraco e que o sistema pode ficar desacoplado do ponto de vista da FMR, para espessuras

maiores de V .

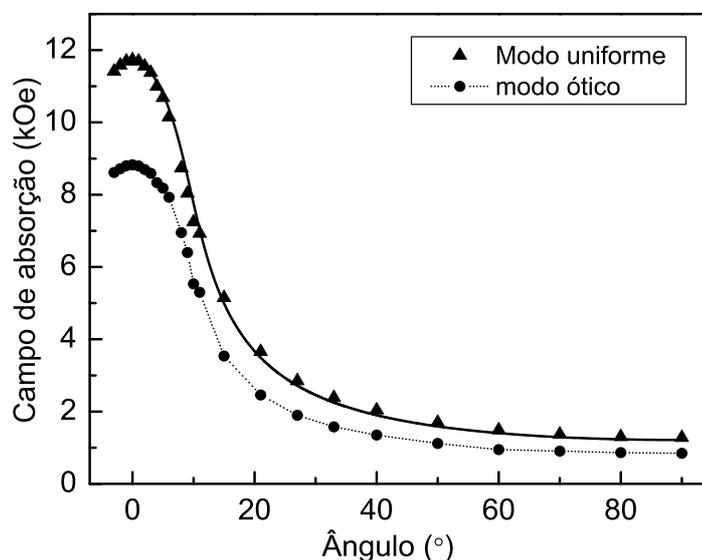


Figura 4.9: Dependência do campo de ressonância dos modos ótico e uniforme da amostra V0.5 para a orientação fora do plano. A linha cheia é o melhor ajuste, obtido para $H_{kef} = 8.3$ kOe. A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

O comportamento do campo de ressonância do modo uniforme pode ser analisado simulando a curva H_r vs. ângulo, com as condições de equilíbrio e de ressonância, que incluem as contribuições da energia Zeeman, magnetostática e da energia de anisotropia magnetocristalina de primeira ordem, descritas pelas Eq. (2.52) e (2.53). No caso do modo ótico é necessário agregar a contribuição da energia de troca à energia livre do sistema, e com isto, a relação de dispersão do modo ótico torna-se diferente. Nesta tese, fizemos o ajuste apenas para o modo uniforme. Na Fig. 4.9 é apresentado o comportamento do campo de ressonância de ambos os modos, onde se observa que eles não se interceptam. A linha sólida é a curva calculada para o modo uniforme, com as Eq. (2.52) e (2.53), para $H_{kef} = 8,3$ kOe e fator $g = 2,04$. No caso do modo ótico, a linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Para as amostras com espessuras de V maiores, os espectros de ressonância apresentaram dois modos, um bem mais intenso do que o outro, cujos campos de ressonância tem comportamentos distintos ao da amostra V0.5. Na Fig 4.10 são mostrados alguns espec-

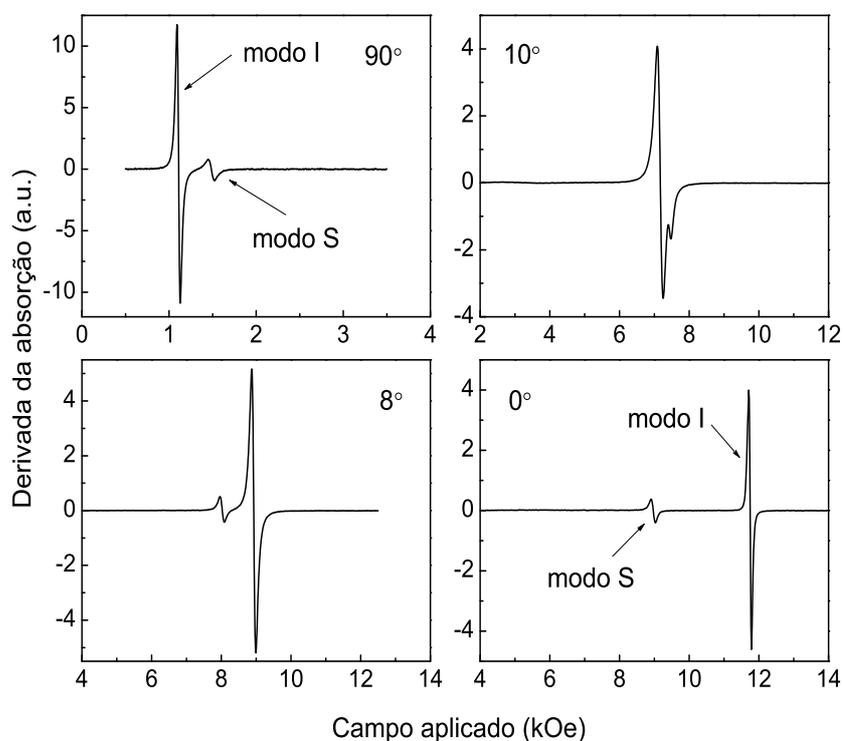


Figura 4.10: Espectros de FMR da amostra V2 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.

tros da amostra V2, medidos com campo aplicado em ângulos de 90° , 10° , 8° e 0° em relação à normal ao plano do filme. Podemos ver claramente a presença de dois modos, um mais intenso do que o outro. Quando o campo é aplicado paralelo ao plano do filme, o campo de ressonância do modo mais intenso é menor que o do segundo modo. O comportamento do campo de ressonância de ambos os modos, quando o campo é aplicado em diferentes ângulos na orientação fora do plano, mostra que esses modos se interceptam e cruzam um com outro em um ângulo aproximado de 9° , e quando o campo externo é aplicado perpendicularmente ao plano, o campo de ressonância de modo mais intenso fica maior que o do segundo modo. O comportamento das amostras V1 e V1.5 e V3 foi idêntico ao da amostra V2, pois exibem dois modos sendo um mais intenso que o outro e, para um certo ângulo, eles também cruzam.

A linha mais intensa será chamada de modo I e a menos intensa, de modo S. O

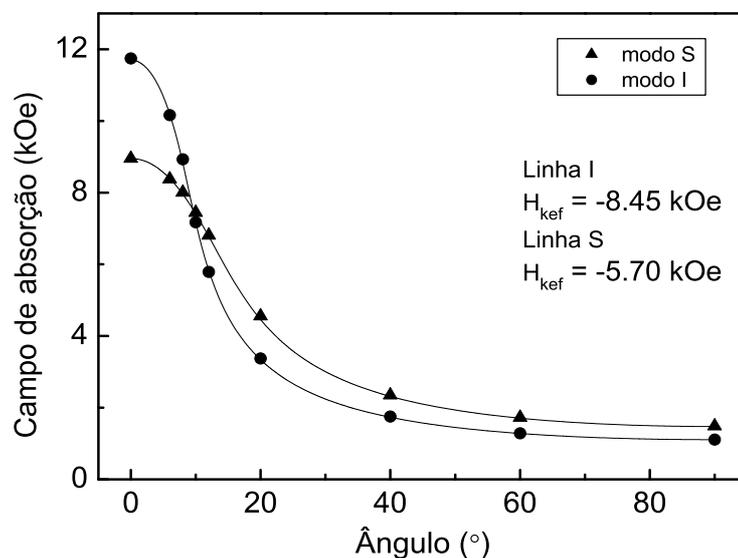


Figura 4.11: Comportamento do campo de ressonância dos modos I e S, da amostra V2 na orientação fora do plano. As linhas sólidas são os melhores ajustes obtidos com as condições de equilíbrio de ressonância (equações (2.52) e (2.53)).

campo de ressonância em função do ângulo, dos dois modos, pode ser analisado com as condições de equilíbrio de ressonância da mesma maneira que no caso do modo uniforme da amostra V0,5. Na Fig. 4.11 é apresentada a curva H_r vs. ângulo de ambos os modos, onde podemos ver que eles se interceptam em aproximadamente 9° . Os pontos correspondem aos dados experimentais, enquanto que as linhas cheias são os ajustes obtidos com as Eq. (2.52) e (2.53), para $H_{kef}(I) = -8,45$ kOe para modo I, e $H_{kef}(S) = -5,7$ kOe para o modo S. O fator g em ambos os casos foi considerado 2,13, que é um pouco diferente ao valor considerado no caso do modo uniforme da amostra V0,5.

Dentre as hipóteses para explicar a origem dos modos, pode-se pensar em um modo uniforme e em um modo ótico, pois o espectro de FMR da amostra V2 é idêntico ao da amostra V0.5 na configuração perpendicular. O acoplamento ferromagnético neste caso seria fraco o bastante para que o campo magnético aplicado desacoplasse as magnetizações das camadas de NiFe e portanto os modo ótico e uniforme cruzem em um certo ângulo. Outra explicação levaria em conta a ressonância de uma região da primeira camada de NiFe com magnetização efetiva menor na interface substrato/NiFe, que daria origem ao

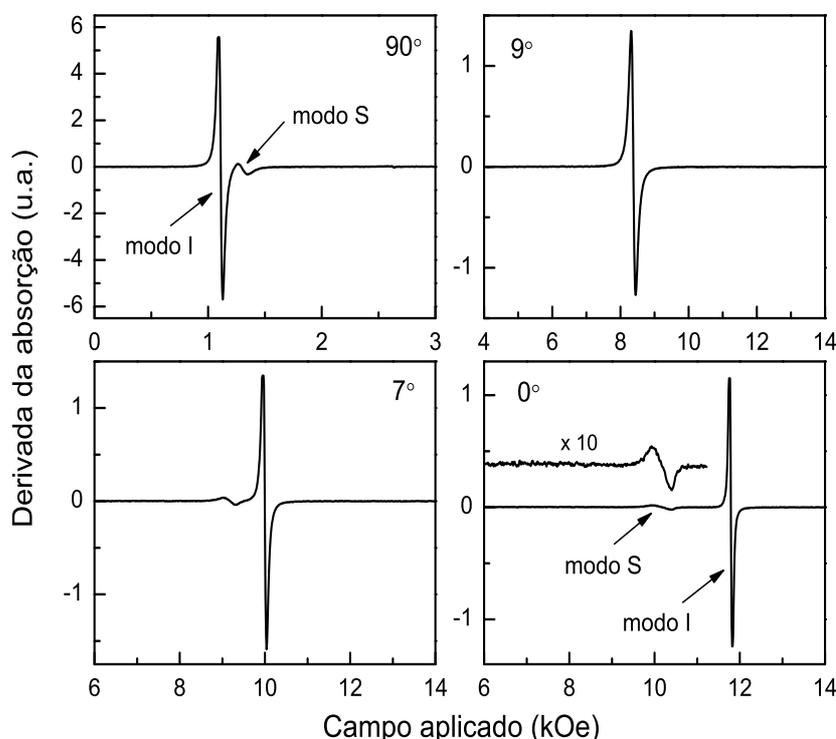


Figura 4.12: Espectros de FMR da amostra V10 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.

modo com intensidade menor, e o modo maior, atribuído à ressonância das duas camadas de NiFe. Essa hipótese é reforçada por estudos por FMR em multicamadas Co/Au depositadas sobre vidro mediante evaporação por *e-beam*, onde foi observada a excitação de um modo secundário, atribuído à ressonância das camadas de Co nas interfaces substrato/Co e Co/ar [6]. Porém, também podemos pensar na ressonância das duas camadas de NiFe, da mais interna, com 5 nm de espessura em contato com o substrato, dá origem ao modo mais intenso, e da camada mais externa, com 2.5 nm e depositada depois da camada de V, que dá origem ao modo mais fraco. Essas camadas devem ter energias magnetostáticas diferentes e portanto magnetização efetiva diferente, o que causaria os valores diferentes para o campo de ressonância dos modos na configuração perpendicular. A condição de ressonância na configuração perpendicular é (vide seção 2.3.4) $\omega/\gamma = H_{\perp} + H_{K_{ef}}$, com $H_{k_{ef}} = -4\pi M_{ef} = 2K_{ef}/M_s$; podemos observar que um aumento (diminuição) da

magnetização efetiva M_{ef} , provoca um aumento (diminuição) do campo de ressonância H_{\perp} , já que ω/γ permanece constante no experimento. O fato dos modos cruzarem é devido a valores diferentes do campo desmagnetizante para cada camada.

Para esclarecer a origem desses modos, experimentos de FMR foram feitos em duas novas amostras. A primeira é Si(100)/NiFe(5nm)/V(10nm)/NiFe(3nm)/Ta(3nm) chamada de V10 e a outra Si(100)/NiFe(5nm)/V(2nm)/NiFe(5nm)/Ta(3nm), chamada de NiFe5V2. Essas tricamadas foram depositadas sob as mesmas condições das outras amostras. Experimentos de FMR na amostra V10 permitiram avaliar a hipótese da presença de modos ótico e acústico, pois com 10 nm de V entre as camadas de NiFe, estas devem ficar completamente desacopladas e assim, o suposto modo ótico não pode ser excitado. Na Fig. 4.12 são apresentados alguns dos espectros de FMR, medidos para ângulos entre o campo aplicado e a normal ao plano do filme de 90° , 9° , 7° e 0° . Quando o campo é aplicado no plano do filme, o espectro de FMR apresenta duas linhas, uma bem intensa e a outra com intensidade baixa, similar ao espectro da amostra V2, onde o campo de ressonância do modo intenso é menor. O estudo da dependência angular fora do plano das duas linhas revela um comportamento igual ao da amostra V2. À medida que o campo se aproxima da direção normal ao plano, as duas linhas se deslocam juntas e em um ângulo de 9° entre a normal e o campo se superpõem e depois separam uma da outra. Essa separação é maior na configuração perpendicular e o campo de ressonância da linha mais intensa é maior do que da segunda linha.

Como os espectros da amostra V10 apresentam um comportamento similar ao da amostra V2, podemos descartar a hipótese da presença de modos ótico e acústico, pois o segundo modo não pode ser devido à interação de troca entre as camadas de NiFe e sim provavelmente à ressonância de uma região da camada inferior de NiFe em contato com o substrato ou da camada mais fina de NiFe. Considerando que a intensidade das linhas é definida por $I = A \times \Delta H^2$, onde A é a amplitude do sinal e ΔH é a largura de linha, podemos relacioná-las com a espessura de cada camada. A linha intensa será chamada também de modo I e a linha menos intensa, de modo S. Assim, na configuração perpendicular, a intensidade relativa das linhas é $I/S = 1,4$ e a relação entre as espessuras nominais das camadas de NiFe é de 1,6. Isto sugere que os modos são provavelmente devido à ressonância de cada camada de NiFe que estão desacopladas. A de maior amplitude corresponde à camada inferior (modo I), com 5nm de espessura e a de menor amplitude corresponde à camada superior (modo S) com 3 nm. No entanto, precisamos

descartar a hipótese de que o modo S é devido ao contato da primeira camada de NiFe com o substrato. Entretanto mostraremos a dependência angular fora do plano dos modos I e S da amostra V10.

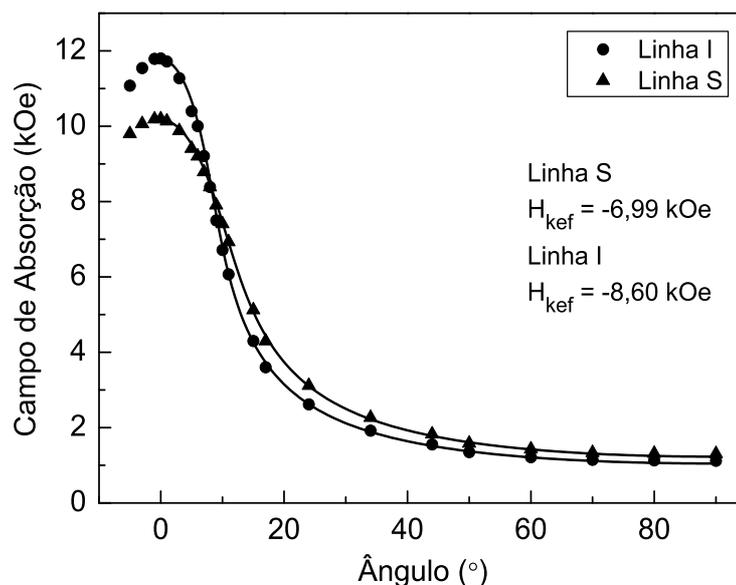


Figura 4.13: Comportamento do campo de ressonância dos modos I e S, da amostra V10 na orientação fora do plano. As linhas sólidas são os melhores ajustes obtidos com as condições de equilíbrio de ressonância (equações (2.52) e (2.53)).

Na Fig. 4.13 é apresentado o comportamento do campo de ressonância dos modos I e S da amostra V10, onde os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas sólidas forma calculadas com as Eq. (2.52) e (2.53), para campos de anisotropia efetiva $H_{kef}(I) = -8,60$ kOe e $H_{kef}(S) = -6,99$ kOe e o fator giromagnético em ambos os casos foi considerado $g = 2,16$.

Com o intuito de avaliar a hipótese de que a linha com menor amplitude seja devido à ressonância de uma região da primeira camada de NiFe na interface substrato/NiFe, foi estudada a amostra NiFe5V2, cujas camadas de NiFe tem espessuras iguais. Assim, se o modo S corresponde à interface substrato/NiFe, deve-se obter espectros com os dois modos, similares a os espectros das amostras V2 e V10, já que a suposta região da interface com magnetização efetiva menor não mudou em nada na amostra NiFe5V2. No

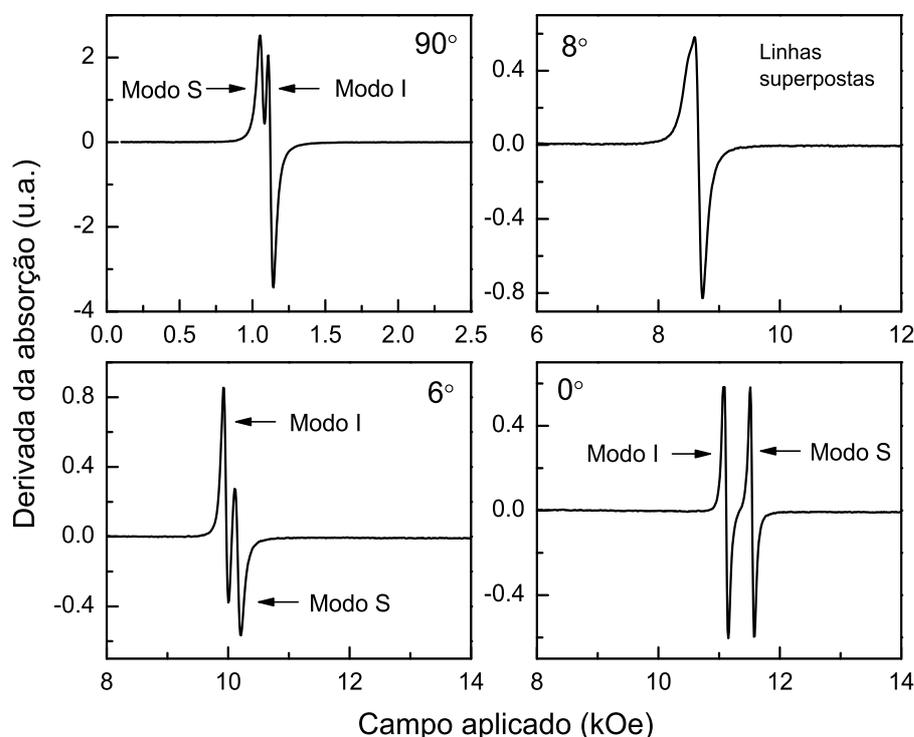


Figura 4.14: Espectros de FMR da amostra NiFe5V2 para diferentes ângulos entre o campo e a normal ao plano do filme.

caso contrário, se o modo S é devido à ressonância da camada mais fina de NiFe, devemos observar um aumento considerável na intensidade do modo S nesta nova amostra. Na Fig. 4.14 são apresentados alguns dos espectros de FMR da amostra NiFe5V2, os quais foram medidos para ângulos de 90°, 8°, 6° e 0° entre a normal ao plano do filme e o campo aplicado. Duas linhas estreitas e com igual intensidade, cujos campos de ressonância são separadas por 0,6 kOe, estão presentes na configuração perpendicular (0°), essas linhas se sobrepõem em aproximadamente 8° e logo cruzam uma com a outra e se separam para ângulos maiores. Na configuração paralela (90°), as linhas estão separadas por um campo de 0,06 kOe. Com estes resultados descartamos a hipótese da ressonância da interface substrato/NiFe no caso das tricamadas estudadas. Se identificamos os modos I e S como sendo as linhas das camadas inferior e superior respectivamente, podemos observar que neste caso, o modo S tem campo de ressonância maior na configuração perpendicular e

menor na configuração paralela. O campo de ressonância da linha I é igual ao da linha I das amostras anteriores (11,6 kOe) e portanto é atribuído à camada inferior e a linha S, com campo de ressonância de 12,2 kOe na configuração perpendicular é atribuída à camada superior.

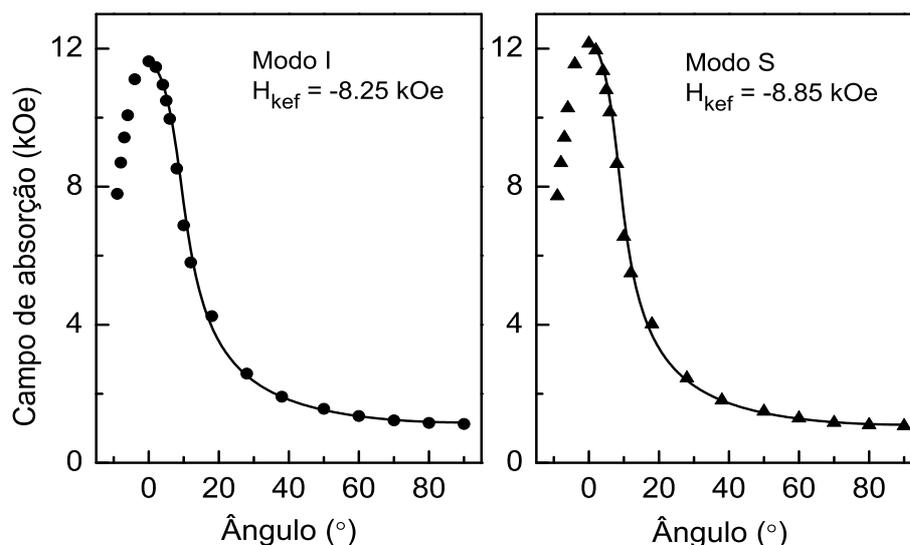


Figura 4.15: Comportamento do campo de ressonância dos modos I e S, da amostra NiFe5V2 na orientação fora do plano. As linhas sólidas são os ajustes obtidos com as condições de equilíbrio de ressonância (equações (2.52) e (2.53)).

O comportamento do campo de ressonância de ambas as linhas em função do ângulo é apresentado na Fig. 4.15. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas sólidas são os ajustes obtidos para $H_{kef}(I) = -8,25$ kOe para o modo I e $H_{kef}(S) = -8,85$ kOe para o modo S e o fator g foi considerado igual a 2,10. A diferença entre os campos de anisotropia efetiva é pequena, porém provoca a separação das linhas claramente comprovada nos espectros. Se supusermos que o campo desmagnetizante é igual em ambas camadas de NiFe, a separação das linhas é atribuída ao fato da camada inferior de NiFe estar afetada por um campo de anisotropia perpendicular maior do que o da camada superior, devido à interface substrato/NiFe.

Os valores dos principais parâmetros físicos extraídos das medidas de FMR para cada amostra estão listados nas Tabelas 4.2 e 4.3. A primeira corresponde aos parâmetros

Amostra	H_{\parallel} (Oe)	H_{\perp} (Oe)	H_{kef} (Oe)	K_{ef} ($\times 10^6$ erg/cm ³)	Fator g
V0,5	1213	11697	-8300	-2,78	2,04
V1	1156	11752	-8424	-2,76	2,08
V1,5	1151	11831	-8498	-2,84	2,08
V2	1109	11744	-8450	-2,83	2,13
V10	1119	11801	-8600	-2,88	2,16
NiFe5V2	1125	11632	-8360	–	2,10

Tabela 4.2: Valores do campo de ressonância na configuração paralela (H_{\parallel}), perpendicular (H_{\perp}), campo de anisotropia efetiva (H_{kef}), da constante de anisotropia efetiva (K_{ef}) e do fator g da linha I, obtidos da análise dos espectros de FMR. Os valores no caso da amostra V0.5 correspondem ao modo uniforme.

Amostra	H_{\parallel} (Oe)	H_{\perp} (Oe)	H_{kef} (Oe)	K_{ef} ($\times 10^6$ erg/cm ³)
V1	1523	9103	-5770	-1,93
V1,5	1570	8875	-5535	-1,85
V2	1488	8952	-5700	-1,90
V10	1305	10193	-6990	-2,34
NiFe5V2	1067	12148	-8850	–

Tabela 4.3: Similar à tabela 4.2, para a linha S.

do modo I e a segunda aos do modo S. No caso da amostra V0.5, os valores colocados na tabela 4.2 correspondem ao modo uniforme. Como foi mencionado anteriormente, o campo de ressonância na configuração perpendicular da amostra que apresenta acoplamento ferromagnético é menor do que para as tricamadas com as mesmas espessuras da camada de NiFe e espessura maior de V, enquanto que na configuração paralela, o campo de ressonância da amostra V0.5 é mais alto. Isto é atribuído à energia de interação de troca.

Com respeito à largura das linhas, os espectros de FMR das tricamadas V1, V1.5, V2 e V10, as quais possuem a camada superior de NiFe mais fina do que a camada inferior, claramente apresentam a ressonância da camada superior (modo S) mais alargada do que a camada inferior (modo I). Como já foi discutido na seção 2.3.6, a diminuição da espessura de uma camada magnética conduz a um alargamento da linha devido à maior presença de inhomogeneidades magnéticas, além do mais a uniformidade cristalina do filme diminui com a redução da espessura, o que também contribui para o alargamento da linha. No caso da amostra NiFe5V2, as linhas I e S, na configuração perpendicular, tem largura de

83 Oe e 59 Oe, respectivamente. Neste caso, a espessura das camadas de NiFe é igual, porém existe uma pequena diferença nas larguras de linha, que é devido ao efeito da interface substrato/NiFe.

4.5 Conclusões

Tricamadas NiFe(5nm)/V(t)/NiFe(3nm), com $t = 0,5; 1, 1,5; 2; 3$ e 10 nm e NiFe(5nm)/V(2nm)/NiFe(5nm) foram crescidas sobre substratos de Si(100) à temperatura ambiente através de *magnetron sputtering*. Suas propriedades estruturais foram determinadas mediante difração de raios-x em baixos ângulos e as propriedades magnéticas, estudadas através de medidas de magnetização com SQUID, XMCD e FMR. As amostras foram chamadas de V0,5; V1,0; V1,5, V2, V3, V10 e NiFe5V2, respectivamente. Para a tricamada com 0,5 nm de V, foi verificado um acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe, cuja energia de interação de troca é $A_{12} = -0.34$ erg/cm². Os espectros de FMR dessa amostra também apresentaram um campo de ressonância menor que no cada das tricamadas com espessuras maiores de V. Uma diminuição do momento magnético de spin efetivo do Fe, calculado a partir dos espectros de XMCD, também foi verificado para este caso.

As tricamadas com espessuras maiores da camada de V, amostras V1, V1,5; V2 e V10 e NiFe5V2, apresentaram comportamentos distintos ao da amostra V0,5, pois suas camadas de NiFe estavam desacopladas. As medidas de magnetização vs. campo magnético aplicado revelaram ciclos de histerese quadrados sugerindo a idéia de um acoplamento ferromagnético, porém a análise dos espectros de FMR demonstraram que as camadas de NiFe estavam desacopladas e que cada uma destas camadas possuía campos de anisotropia efetiva diferentes. No caso das amostras cuja camada superior de NiFe era mais fina do que a inferior (V1, V1.5, V2 e V10), a diferença entre os H_{kef} é atribuída à maior magnetização de saturação da camada inferior, pois a ressonância correspondente a essa camada tem campo de ressonância maior do que a ressonância da camada superior, na configuração perpendicular. No caso da amostra com as camadas de NiFe superior e inferior com espessuras iguais (NiFe2V5), a diferença entre os valores de H_{kef} , referente às camadas superior e inferior, é atribuída à maior contribuição do campo de anisotropia perpendicular para a linha I, proveniente da interface substrato/NiFe. Isto foi evidenciado no fato da linha I, dessa amostra, apresentar um campo de ressonância menor do que a

linha S, na configuração perpendicular.

Capítulo 5

Multicamadas Co/Ru

As multicamadas Co/Ru vêm atraindo a atenção dos cientistas há mais de uma década por terem sido um bom protótipo para o estudo de uma grande variedade de propriedades magnéticas em filmes finos. Por exemplo, acoplamento de troca oscilatório entre camadas magnéticas separadas por metais não magnéticos [9, 98, 99], anisotropia magnética perpendicular [100, 101, 102], magnetorresistência gigante [103, 104] e polarização induzida de spin em metais não magnéticos nas interfaces com metais ferromagnéticos [105, 106] são alguns dos fenômenos intensamente estudados em multicamadas Co/Ru. Em particular a anisotropia magnética é uma das propriedades mais interessante. Esta propriedade expressa a dependência da energia necessária para magnetizar um sistema com relação à direção do campo aplicado relativo aos eixos do cristal e pode ser definida por diferentes mecanismos, incluindo anisotropia de forma, anisotropia magnetocristalina e a reduzida simetria nas interfaces. Sendo que a mais notável manifestação relativa à anisotropia magnética é a mudança da direção preferencial da magnetização, comumente observada no plano dos filmes, para uma direção perpendicular ao plano. Este fenômeno é chamado de anisotropia magnética perpendicular (PMA), e aparece quando as espessuras das camadas magnéticas são reduzidas a poucas camadas atômicas.

Neste capítulo é apresentado um estudo das propriedades estruturais e da anisotropia magnética de multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$, com t_{Ru} variando entre 0, 2 e 3, 3 nm e $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$ com $t_{\text{Co}} = 1, 2, 3$ e 4 nm e $N = 26, 24, 22$ e 20 bicamadas, respectivamente. As interfaces Co/Ru desempenham um papel muito importante, pois, embora as amostras crescidas por *sputtering* apresentem interfaces muito bem definidas, elas não são perfeitamente planas, mas sim governadas por rugosidades, interdifusão atômica e mis-

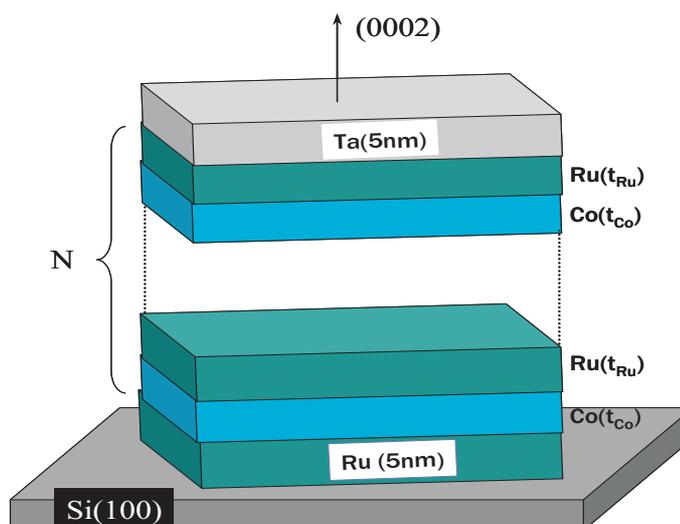


Figura 5.1: Ilustração esquemática das multicamadas $[Co(t_{Co})/Ru(t_{Ru})]_N$.

tura entre os elementos que a compõem, o que pode levar à formação de ligas. Através de reflectividade de raios-X pretende-se esclarecer a qualidade destas interfaces e através de estudos com FMR veremos o efeito destas interfaces na anisotropia magnética das multicamadas. Estudos similares foram feitos em multicamadas Co/Au [6] e Co/Pd [107]. Nesses trabalhos foi observado o modo de ressonância principal atribuído ao Co e um modo com campo de ressonância menor perto da configuração perpendicular cuja origem ainda não é clara. No caso das multicamadas Co/Pd, esse modo é atribuído aos átomos de Co nas interfaces que podem estar como uma liga $Co_{50}Pd_{50}$ devido à interdifusão atômica. Mas no caso do sistema Co/Au esse modo foi atribuído à ressonância das camadas externas de Co. Estudos através de FMR em tricamadas acopladas Co/Ru/Co, preparadas por evaporação, mostram só o surgimento do modo de ressonância principal ou acústico e do modo ótico, que surge devido à interação de troca [31]. Um estudo do modo adicional ainda não foi realizado em multicamadas Co/Ru.

Os estudos através de FMR foram realizados à temperatura ambiente. Os espectros, apresentaram duas linhas principais cujos campos de ressonância estavam muito próximos e para extrair os parâmetros espectrais, as linhas foram ajustadas usando curvas Lorentzianas. Para determinar as anisotropias foi necessário o valor da magnetização de saturação, o qual foi obtido através de medidas de magnetização em função do campo, com magnetômetro SQUID.

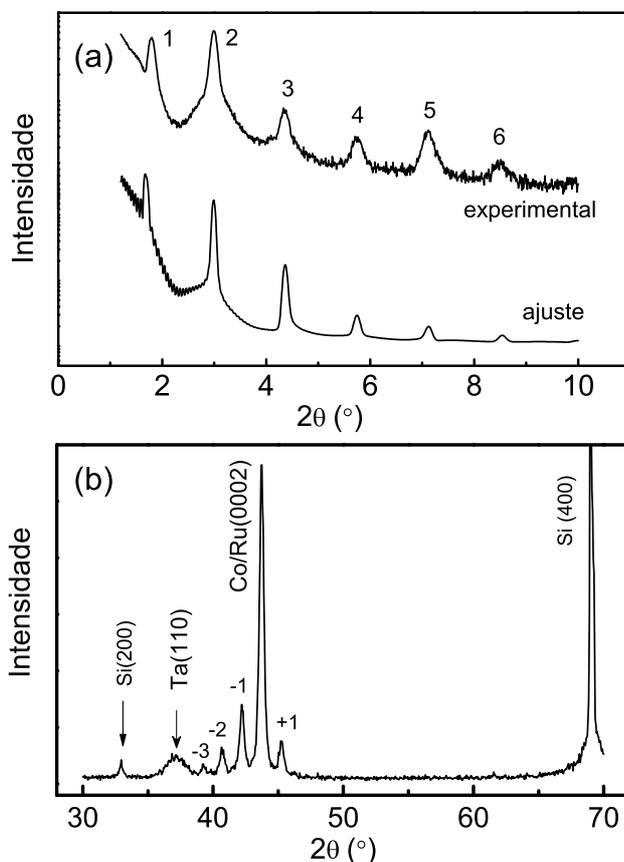


Figura 5.2: Difrátograma em baixo ângulo (a) e em alto ângulo (b) da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$.

5.1 Caracterização estrutural

As multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$, com t_{Ru} variando entre 0,2 nm e 3,3 nm e $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$ com $t_{\text{Co}} = 1, 2, 3$ e 4 nm e $N = 26, 24, 22$ e 20 bicamadas, respectivamente (ver Fig. 5.1), foram crescidas com *magnetron sputtering* sobre substratos de Si(100) à temperatura ambiente. As taxas e condições de deposição estão detalhadas no Cap.3. Para um crescimento texturizado, primeiro foi depositada uma camada de 5 nm de Ru e após o crescimento da multicamada, uma camada protetora de 5 nm de Ta também foi depositada. Na Fig.5.2(a), é mostrada a curva de refletividade da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$, onde se pode ver seis reflexões da super-estrutura devido à

modulação química. O aparecimento destes picos indica que a multicamada tem interfaces Co/Ru definidas. As espessuras das camadas individuais podem ser determinadas mediante o ajuste da curva de refletividade e o superperíodo, Λ , pode ser deduzido a partir da posição dos picos mediante o uso da Eq. (2.16). O ajuste usando o programa WINGIXA reproduz bem o difratograma. Os valores das espessuras das camadas de Co e de Ru obtidos com esse ajuste são de 4,84 nm e 1,48 nm, respectivamente, o que dá um superperíodo de $\Lambda = 6,32$ nm. Por outro lado, o superperíodo calculado com a Eq. (2.16) é de $\Lambda = 6,30$ nm, que corresponde bem ao valor extraído do ajuste. Estes valores, no entanto, mostram uma pequena diferença com as espessuras nominais de 5 nm para a camada de Co e de 1,5 nm para a camada de Ru e superperíodo de 6,5 nm. Essa diferença corresponde a aproximadamente 3% do valor nominal.

Com respeito à qualidade das interfaces, na literatura tem sido reportada a formação de mistura entre o Co e o Ru em multicamadas crescidas por *sputtering* e por evaporação, sendo que esta mistura é maior nas amostras depositadas por *sputtering* (5 camadas atômicas) do que nas amostras depositadas por evaporação (3 camadas atômicas) [104]. Também tem sido relatada a interdifusão atômica nas interfaces, as quais podem ser consideradas como ligas Co-Ru, cuja composição varia com a espessura da camada de Ru [108]. No entanto, de acordo com os difratogramas em baixo ângulo não há formação considerável de liga nas interfaces das multicamadas preparadas para este trabalho. Além disso, recentemente têm sido reportada a formação de interfaces muito bem definidas em multicamadas Co/Ru crescidas por *sputtering* [9], e que o Co cresce sobre o Ru em forma de ilhas de diferentes tamanhos [109, 110, 111] dando lugar à formação de interfaces rugosas. Sendo assim, a simulação do difratograma, mostrada na Fig. 5.2, está baseada na suposição das interfaces Co/Ru terem rugosidades de 0,7 nm. Além dos picos de difração de Bragg, na Fig. 5.2(a) podemos também observar as franjas de Kiesing.

Os difratogramas em alto ângulo são apresentados na Fig. 5.2(b) e nos gráficos inseridos da figura 5.3. É possível discriminar o pico principal da super estrutura com textura (0002) e fase **hcp**, bem como vários picos satélites. O aparecimento destes picos confirma a boa qualidade da estrutura periódica das multicamadas. Com a posição angular destes picos pode-se calcular o superperíodo mediante a lei de Bragg. Assim, no caso da amostra da Fig.5.2 se obtém $\Lambda = 6,22$ nm, que é similar ao valor calculado a partir da respectiva curva de refletividade. Na Fig. 5.2(b) também se indicam os picos referentes ao substrato de Si e da camada protetora de Ta. Não há evidência de formação de liga Co-Ru nas

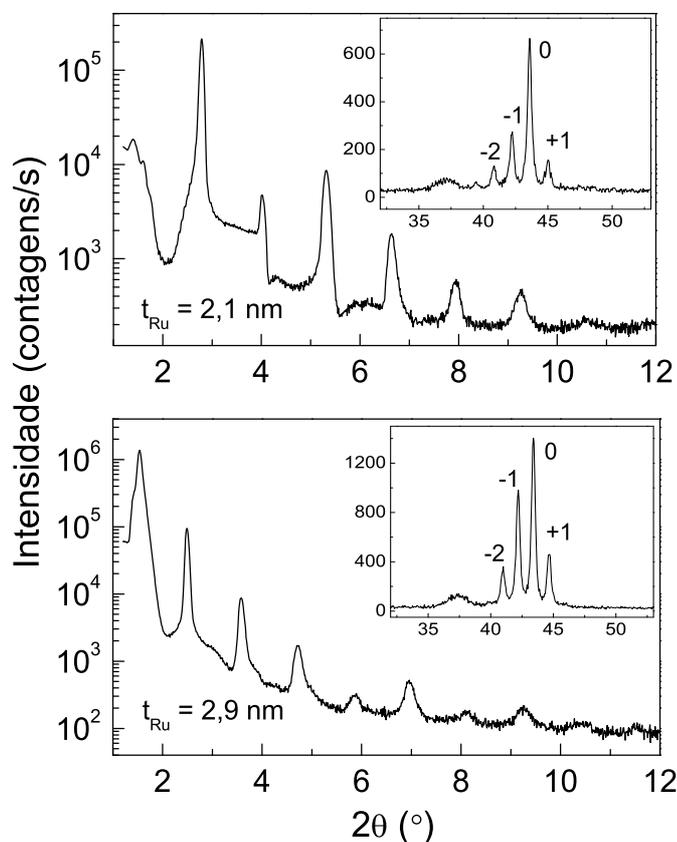


Figura 5.3: Difratogramas em baixo ângulo e em alto ângulo (gráficos inseridos) das amostras $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$, com $t_{\text{Ru}} = 2,1$ e $2,9$ nm.

interfaces. Na literatura tem sido relatada a formação de liga em multicamadas Co/Ru depositadas por *e-beam* sobre substratos de safira, a temperatura de 70°C [112], porém, para espessuras finas de Co e Ru, da ordem de 1 a 4 camadas atômicas. Além disto, estudos recentes feitos em filmes compostos por camadas atômicas de Co crescidas sobre Ru(0001), sugerem que estes elementos não se misturam [111]. No caso das amostras preparadas aqui, todas são policristalinas e o tamanho de grão calculado com a fórmula de Sherrer (Eq. (2.6)), a partir do pico principal das multicamadas, está entre 18 e 25 nm. Para o caso da amostra da Fig. 5.2 é de 22 nm, o qual indica uma boa qualidade cristalina na direção de crescimento, sendo que em média 4 bicamadas são coerentes.

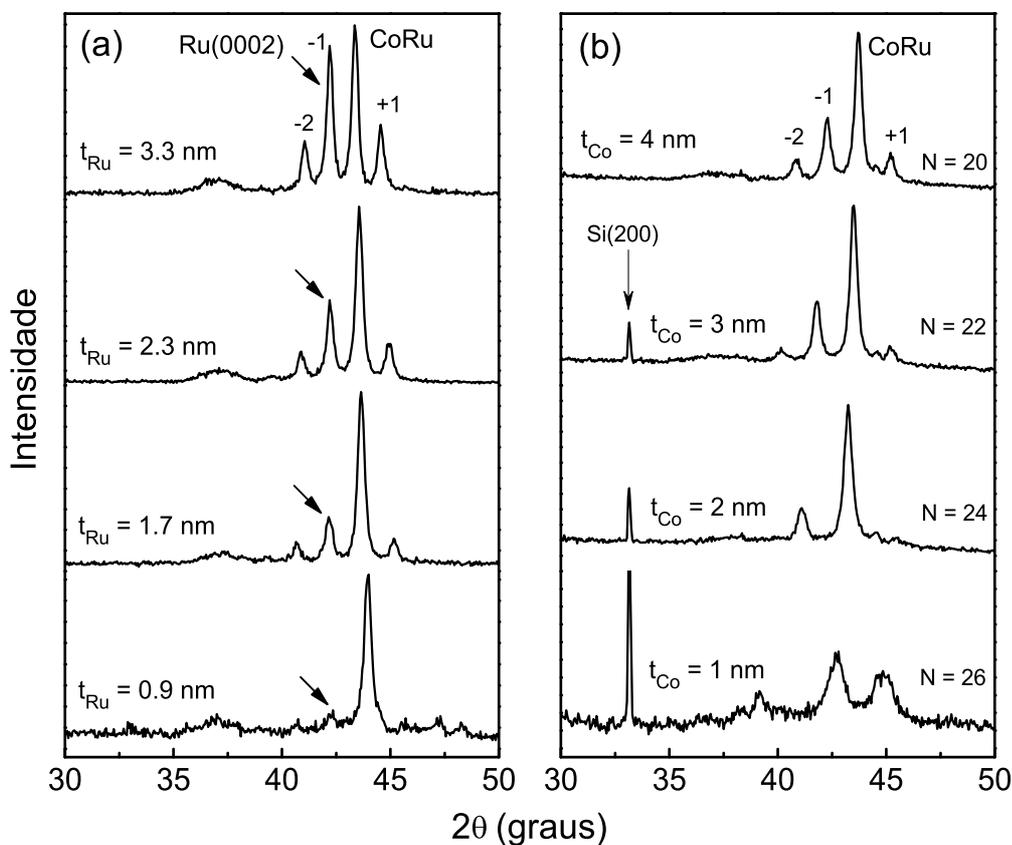


Figura 5.4: Curvas de difração convencional de raios-X das multicamadas (a) $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$ e (b) $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$.

Na Fig. 5.4 são apresentados alguns difratogramas convencionais das séries de multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$ e $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$. Na primeira série (Fig. 5.4(a)) podemos ver uma fase do Ru que se superpõe ao primeiro pico satélite da esquerda nos difratogramas, que é o Ru **hcp** com textura (0002). O pico correspondente fica posicionado em 42.2° e está sinalizado por uma seta nos difratogramas. Conforme aumenta a espessura das camadas de Ru, a intensidade deste pico também aumenta consistentemente com a quantidade de Ru presente na amostra. Na outra série (Fig. 5.4(b)) bem como na primeira, pode ser notado que a qualidade da epitaxia da multicamada diminui com a redução da espessura das camadas de Co ou Ru, pois a definição dos picos principais e satélites diminui quando a espessura dos elementos é reduzida.

t_{Ru} (nm)	Λ nominal (nm)	ξ Co/Ru (nm)	ξ Ru(0002) (nm)
0,4	5,4	18,7	–
0,7	5,7	17,2	–
0,9	5,9	20,9	–
1,1	6,1	21,4	21,3
1,5	6,5	22,5	22,4
1,7	6,7	22,5	21,8
2,0	7,0	20,9	21,8
2,1	7,1	22,5	22,4
2,3	7,3	22,5	25,3
2,7	7,7	20,2	20,2
3,0	8,0	21,3	21,8
3,3	8,3	22,5	23,8

Tabela 5.1: Valores do período nominal Λ , e do tamanho de grão ξ de algumas amostras da série $[Co(5nm)/Ru(t_{Ru})]_{20}$

t_{Co} (nm)	N	Λ nominal (nm)	ξ Co/Ru (nm)	ξ Ru(0002) (nm)
1	26	3	8,5	–
2	24	4	18,4	16,2
3	22	5	20,8	21,3
4	20	6	22,5	20,7

Tabela 5.2: Valores do período nominal Λ , e do tamanho de grão ξ das amostras da série $[Co(t_{Co})/Ru(2nm)]_N$.

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os tamanhos de grão calculados usando a fórmula de Sherrer, Eq. (2.6), a partir das curvas de DRX convencional de algumas amostras das séries de multicamadas $[Co(5nm)/Ru(t_{Ru})]_{20}$ e $[Co(t_{Co})/Ru(2nm)]_N$. Os tamanhos de grão foram estimados a partir dos picos da superestrutura CoRu e do Ru(0002) e pode-se observar que são independentes da espessura da camada espaçadora de Ru. Porém, o tamanho de grão da multicamada aumenta com a espessura do Co.

5.2 Estudo do acoplamento de troca oscilatório

Antes de apresentar o estudo da anisotropia magnética em multicamadas Co/Ru, é mostrado um estudo exploratório do acoplamento magnético entre as camadas de Co, que visa reproduzir um sistema de multicamadas estável, com algumas propriedades já reportadas na literatura. Estes sistemas de multicamadas usualmente apresentam acoplamento de troca oscilatório e magnetorresistência gigante. O acoplamento de troca entre camadas magnéticas pode ser ferromagnético ou antiferromagnético dependendo da espessura das camadas separadoras não magnéticas, sendo que este acoplamento diminui em intensidade quando a espessura da camada separadora é aumentada. O acoplamento antiferromagnético foi descoberto por P. Grünberg em tricamadas Fe/Cr/Fe [27] e, posteriormente, M. Baibich descobriu a GMR em multicamadas Fe/Cr e mostrou que esta GMR está relacionada ao ordenamento antiparalelo entre camadas ferromagnéticas adjacentes [10]. Foi S. Parkin quem reportou pela primeira vez as oscilações no acoplamento de troca em toda uma série de multicamadas compostas de metais ferromagnéticos de transição $3d$ (Fe, Co e Ni) e suas ligas, separados por metais não magnéticos tipo $3d$, $4d$ e $5d$, através de medidas de magnetorresistência e magnetização em função da espessura das camadas separadoras [9, 86]. Assim este acoplamento oscilatório é dado pela dependência da GMR com a espessura das camadas não magnéticas. Também é possível medir o acoplamento de troca através de magnetometria, pois na ausência de anisotropia ou se a medida é realizada no eixo de fácil magnetização, a magnitude do acoplamento está diretamente relacionada ao campo de saturação.

Medidas de resistência elétrica *vs.* campo magnético foram realizadas à temperatura ambiente em multicamadas Co/Ru pelo método de quatro pontas, onde uma corrente elétrica e um campo magnético são aplicados no plano das amostras. Os detalhes experimentais e a descrição do sistema estão bem detalhados nas referências [44, 113]. O campo magnético aplicado provocará mudanças na resistência elétrica da multicamada de acordo com o tipo de acoplamento magnético. A GMR é definida como a razão $(R_0 - R_H) \times 100/R_H$, onde R_H e R_0 são a resistência elétrica com campo e sem campo magnético aplicado, respectivamente. A GMR está relacionada à dependência da condução elétrica com o spin eletrônico em metais ferromagnéticos e suas ligas. Esta dependência é devida ao desbalanceamento existente entre os spins $1/2$ e $-1/2$ da banda de valência $3d$, acima do nível de Fermi, induzindo diferentes probabilidades de transição

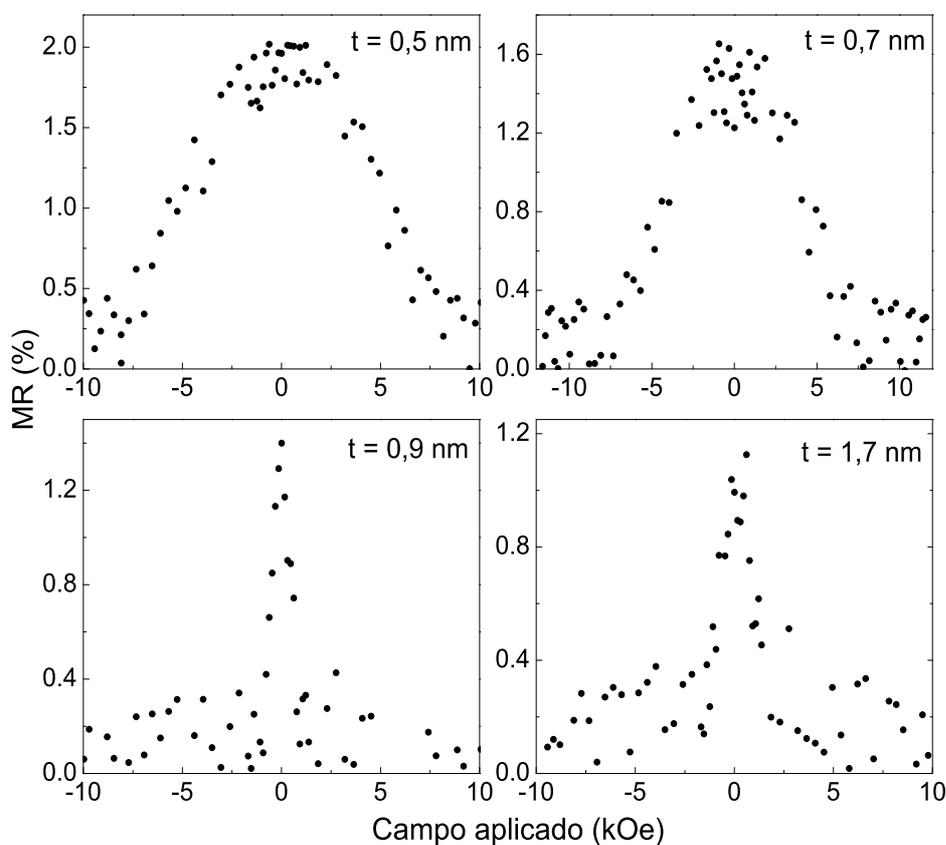


Figura 5.5: Medidas de magnetorresistência em função do campo aplicado das amostras $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, para $t = 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,7$ nm.

$s \rightarrow d$ para os spin majoritários (paralelos à magnetização) e minoritários (antiparalelos à magnetização) e, conseqüentemente, diferentes resistividades para os elétrons de spin $1/2$ e $-1/2$.

Na Fig. 5.5 são apresentadas algumas das medidas de GMR em multicamadas $\text{Si}(100)/\text{Ru}(5\text{nm})/[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}/\text{Ta}(5\text{nm})$, para $t_{\text{Ru}} = 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,7$ nm. Na Fig. 5.6 é apresentada a dependência da GMR com a espessura do Ru que reflete as oscilações do acoplamento de troca em função da espessura do Ru. A linha cheia é apenas uma guia para os olhos. Para espessuras $t_{\text{Ru}} < 0,4$ nm não foi possível medir a GMR por limitações técnicas; o campo magnético máximo aplicado (12 kOe) não foi suficiente para levar as

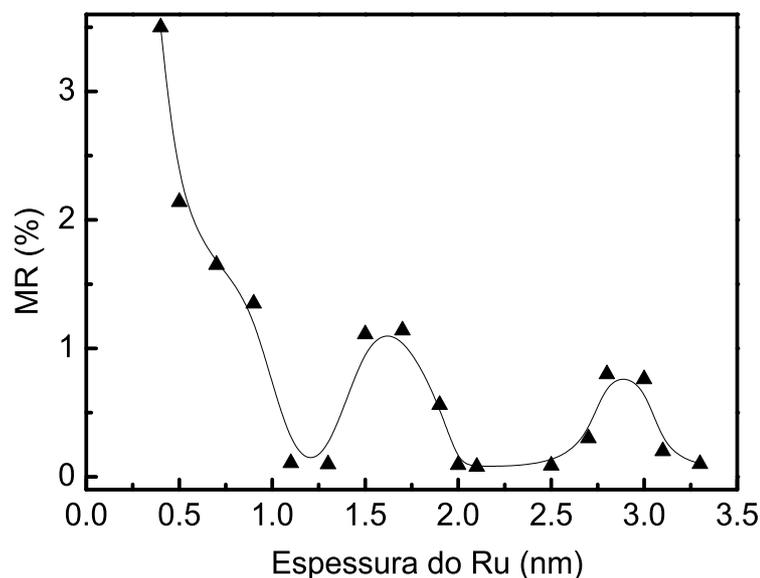


Figura 5.6: Magnetoresistência versus espessura da camada de Ru das multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$.

amostras à saturação magnética. O período de oscilação é de aproximadamente 1,2 nm. O acoplamento antiferromagnético está relacionado com os máximos da GMR, enquanto que o acoplamento ferromagnético está relacionado com os mínimos. Também pode-se observar que a GMR diminui seu valor quando t_{Ru} é aumentado, o qual reflete o fato de que a energia de interação de troca entre as camadas de Co é reduzida quando se aumenta a espessura do Ru.

Por outro lado, medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado no plano foram feitas em quatro amostras com magnetômetro SQUID, à temperatura ambiente, e campo aplicado paralelo ao plano dos filmes. Na Fig. 5.7 são apresentados os ciclos de histerese das multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$ com $t_{\text{Ru}} = 1,1; 1,5; 1,7$ e 2 nm. Estes quatro ciclos de histerese mostram claramente uma oscilação do acoplamento magnético com a espessura do Ru, pois o campo de saturação é baixo para as multicamadas com $t_{\text{Ru}} = 1$ e 2 nm, indicando um acoplamento ferromagnético entre as camadas de Co, porém, para as amostras com $t_{\text{Ru}} = 1,5$ e $1,7$ nm, a magnetização aumenta lentamente com o campo, indicando um acoplamento antiferromagnético. A ordem de

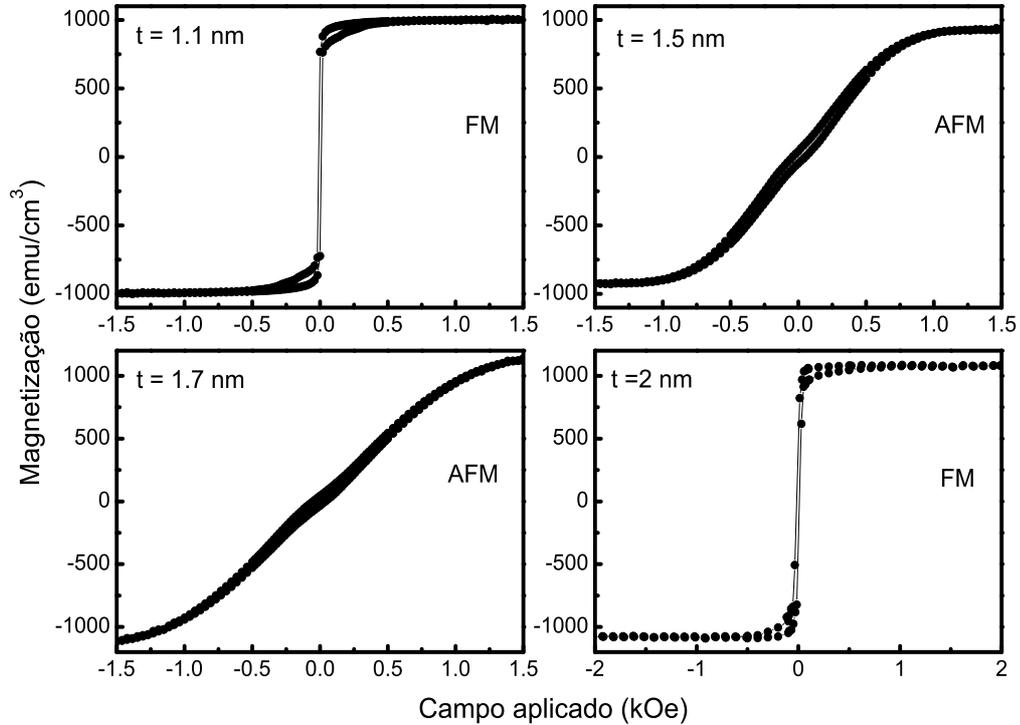


Figura 5.7: Medidas de magnetização em função do campo aplicado no plano das amostras $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, para $t = 1.1, 1.5, 1.7$ e 2 nm.

grandeza do acoplamento antiferromagnético J está relacionada ao campo de saturação através de $-4J = H_s M t_F$, onde M e t_F são a magnetização de saturação e espessura total do material ferromagnético da multicamada, respectivamente [114]. Para a multicamada com $t_{\text{Ru}} = 1,7$ nm de Ru, $J \simeq -0,43$ erg/cm². O valor absoluto de J aumenta quando a espessura do Ru é diminuída. Por exemplo na Ref. [9], o valor estimado de J , para a multicamada $\text{Si}(111)/\text{Ru}(10\text{nm})/[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(0,3\text{nm})]_{20}/\text{Ru}(5\text{nm})$, cujo ciclo de histerese foi medido à temperatura ambiente, é $\simeq -5$ erg/cm².

Estes estudos mostram que o sistema de multicamadas Co/Ru é estável, pois reproduz propriedades inerentes ao sistema, que são a GMR e o acoplamento magnético oscilatório dado pela dependência da GMR e do campo de saturação com a espessura da camada separadora.

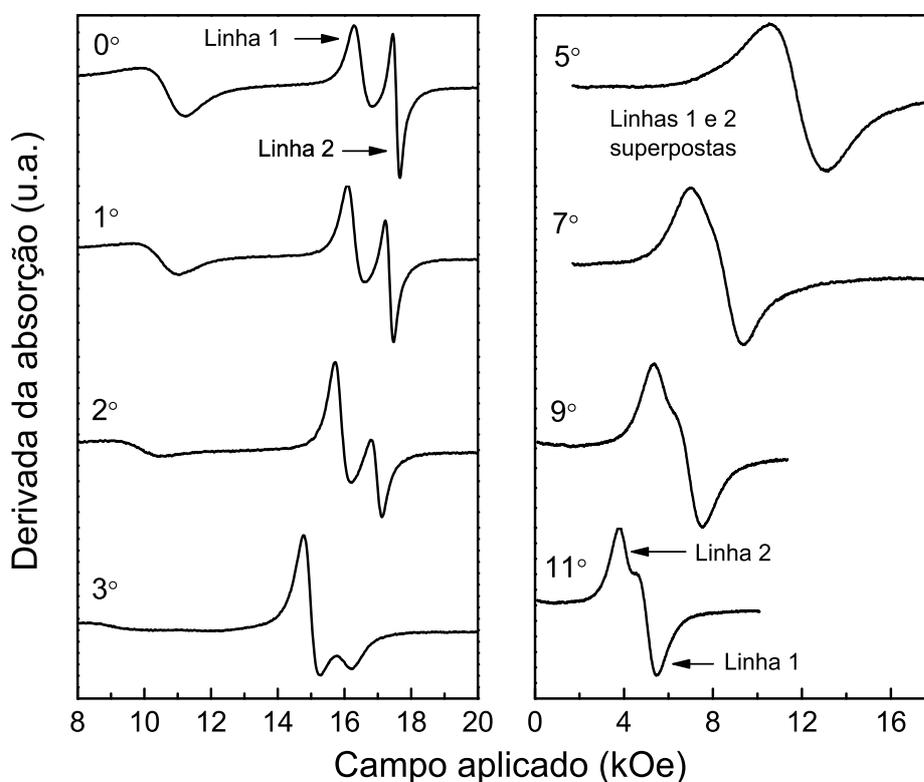


Figura 5.8: Espectros FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$ para diferentes ângulos entre o campo externo e a normal ao plano do filme, começando desde 0° até 11° .

5.3 Estudos através de FMR

Nesta seção é apresentado o estudo, através de FMR, das multicamadas Co/Ru com diferentes espessuras da camada de Ru (t_{Ru}) e de Co (t_{Co}), já caracterizadas através medidas de difração de raios-X em altos e em baixos ângulos, magnetoresistência e magnetização *vs.* campo magnético. Nas medidas de FMR será visto o modo principal e um outro modo, na configuração perpendicular do campo magnético, com campo de ressonância menor ao do principal. Foi possível acompanhar a evolução dos dois modos através da dependência angular fora do plano dos campos de ressonância. Inicialmente foi escolhida a amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$ para estudar a evolução dos modos em toda a varredura angular, pois esta amostra apresentou os dois modos bem definidos.

Na Fig. 5.8 são apresentados os espectros de FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$ para ângulos entre o campo externo e a normal ao plano do filme, de 0° até 11° . Na configuração perpendicular (campo perpendicular ao plano do filme) podem ser observadas duas linhas principais, a ressonância atribuída às camadas de Co com campo de ressonância maior e o segundo modo com campo de ressonância menor que a primeira. Observa-se ainda um terceiro modo com campo de ressonância menor mas com largura de linha muito maior que os outros dois modos, que desaparece quando giramos a amostra poucos ângulos da configuração perpendicular. À medida que mudamos o ângulo entre o campo e a normal ao plano da amostra, ambas as linhas principais deslocam-se para campos menores e dependendo da largura de linha e a separação entre os picos, as duas ressonâncias podem não ser claramente resolvidas entre 4° e 11° . Porém, as duas linhas coexistem em qualquer ângulo. Nestas direções entre o campo e a normal ao plano os dois modos estão superpostos e em aproximadamente 4° as duas linhas cruzam e a partir dessa direção, o campo de ressonância do modo principal é menor que o do segundo modo. As duas ressonâncias separam-se e após 7° podem ser de novo discriminadas até na configuração paralela, onde o campo é paralelo ao plano.

As duas ressonâncias principais podem ser claramente distinguidas em quase toda a varredura angular e neste caso os parâmetros de campo de ressonância H_{res} , largura de linha ΔH e amplitude A podem ser diretamente obtidos dos espectros experimentais. Porém, no caso dos espectros medidos entre os ângulos de 4° e 11° , esses modos encontram-se superpostos, e para obter os parâmetros mencionados, ajustes precisaram ser feitos. O procedimento adotado consistiu em ajustar primeiro o espectro obtido na configuração perpendicular, onde todos os modos estão claramente definidos. Os parâmetros obtidos deste ajuste são então utilizados como referência no ajuste do próximo ângulo. Assim quando as linhas estiverem próximas a se sobreporem, já é possível prever os parâmetros para o ajuste do próximo ângulo.

Todos os espectros mostrados nas Fig. 5.8 e 5.9 foram ajustados com a componente imaginária da susceptibilidade dinâmica derivada da equação de Landau-Lifshitz (equação 2.40), considerando-se o caso de um filme fino. Na Fig. 5.9(b) é mostrado o resultado deste ajuste para o espectro obtido com o campo externo com ângulo de 9° em relação à normal ao plano do filme. Destacamos este ajuste apenas pelo fato do espectro não mostrar claramente os dois modos de ressonância. Embora que as medidas de magnetorresistência e magnetização mostrem que as camadas de Co estão acopladas, não

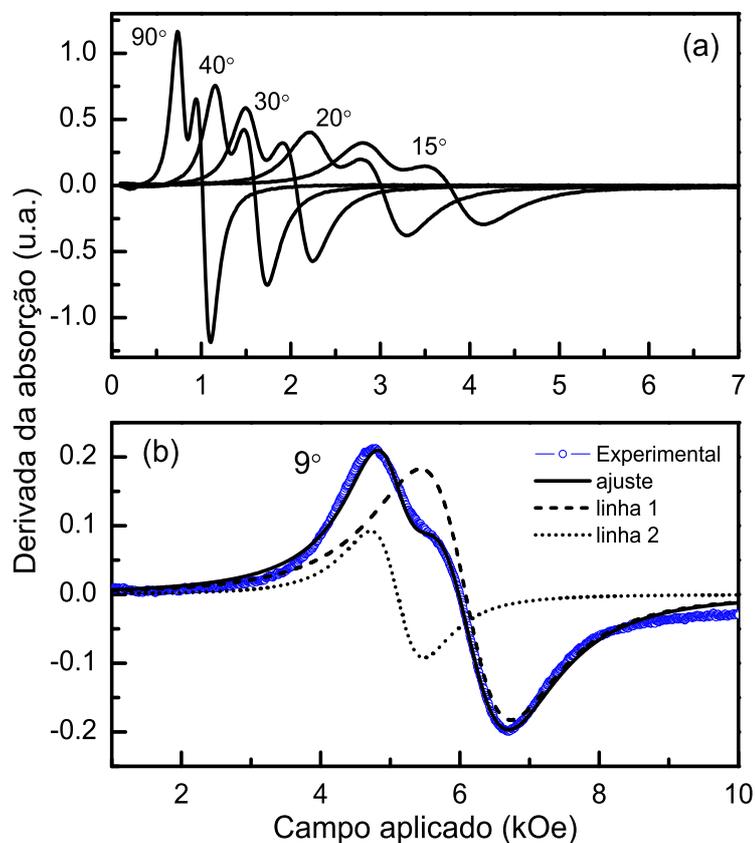


Figura 5.9: (a) Continuação dos espectros FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$, para ângulos desde 15° até 90° , (b) Ajuste com a equação de Landau-Lifshitz do espectro medido em 9° , onde são destacadas as duas ressonâncias.

aparece o modo ótico nos espectros de ressonância.

O modo com campo de ressonância menor na configuração perpendicular do campo aplicado será chamada de linha 1 e modo em campo maior, de linha 2. O comportamento do campo de ressonância de ambas as linhas em função do ângulo é apresentado na Fig. 5.10, onde os pontos foram obtidos com os ajustes acima descritos e as linhas sólidas são as simulações feitas com as condições de equilíbrio e de ressonância, considerando a energia Zeeman, a energia magnetostática e a energia de anisotropia de primeira ordem. O campos de anisotropia efetiva considerados nas simulações foram $H_{K_{ef1}} = -13,07$ kOe para a linha 1 e $H_{K_{ef2}} = -14,25$ kOe para a linha 2, com fatores g considerados 2,00 e

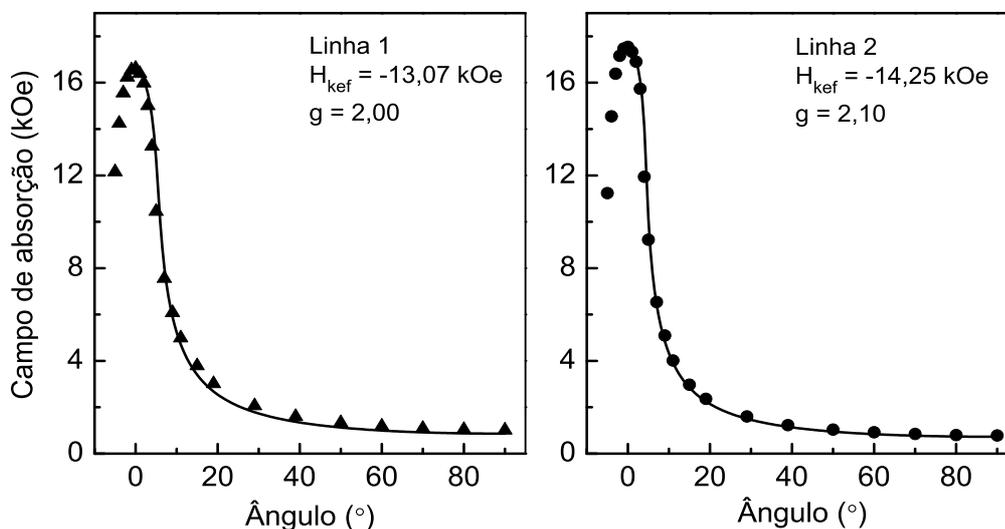


Figura 5.10: Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo das duas linhas principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$. Os pontos foram extraídos dos espectros experimentais e as linhas sólidas são os ajustes realizados usando as condições de equilíbrio e de ressonância.

2,10 para as linhas 1 e 2, respectivamente. As constantes de anisotropia efetiva estimadas foram $K_{ef1} = -7,19 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$ para a linha 1 e $K_{ef2} = -7,84 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$ para a linha 2. O valor da magnetização de saturação, $M_s = 1100 \text{ emu/cm}^3$, usado nos cálculos foi obtida das medidas de magnetização realizadas com SQUID. É importante salientar que estes valores das constantes de anisotropia efetiva, os quais contém as contribuições da anisotropia magnetocristalina e da energia desmagnetizante, são típicos de filmes finos cujo eixo de fácil magnetização está no plano. O sinal negativo pode ser atribuído ao fato da interação dipolar ser maior que a interação spin-órbita. A interação dipolar dá origem à anisotropia que favorece um eixo fácil no plano e a interação spin-órbita é responsável pela anisotropia que favorece um eixo fácil perpendicular ao plano.

Na Fig. 5.11 é mostrado o comportamento da largura de linha em função do ângulo de ambos os modos, onde a linha cheia é apenas um guia para os olhos. Como já foi discutido na seção 2.3.6, a largura de linha dá informação sobre a homogeneidade magnética da amostra, já que é causada por processos de relaxação, os quais, por sua vez, estão

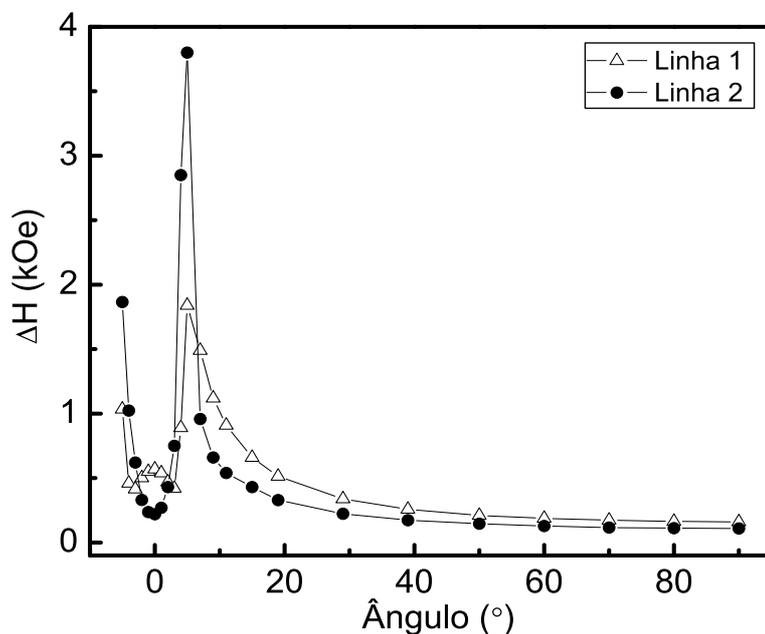


Figura 5.11: Comportamento da largura de linha em função do ângulo dois modos principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$.

relacionados a inhomogeneidades, defeitos, difusão nas interfaces, e ainda ao acoplamento entre as camadas magnéticas. Pode-se notar, na Fig. 5.11, um comportamento similar da largura das linhas 1 e 2 da multicamada ao do Co puro, se comparado ao comportamento da largura de linha, dos filmes puros de Co, apresentado na seção 2.3.6, o que sugere que as camadas de Co da amostra, apresentam uma homogeneidade similar ao Co puro. Se comparamos com os dados da literatura, na referência [107] foram reportados estudos através de FMR em multicamadas Co/Pd depositados por *electron beam* sobre substratos de Si e vidro, onde o comportamento da largura de linha dos espectros, é bem diferente ao do Co puro, sugerindo uma considerável interdifusão atômica nas interfaces e a presença de inhomogeneidades magnéticas advindas do processo de fabricação.

Agora é apresentada a evolução das linhas 1 e 2 da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$ na dependência angular fora do plano. Na Fig. 5.12 são apresentados os espectros medidos com campo aplicado com ângulos entre 0° e 9° em relação à normal ao plano do filme. As linhas deslocam-se para campos menores na medida que mudamos a orientação

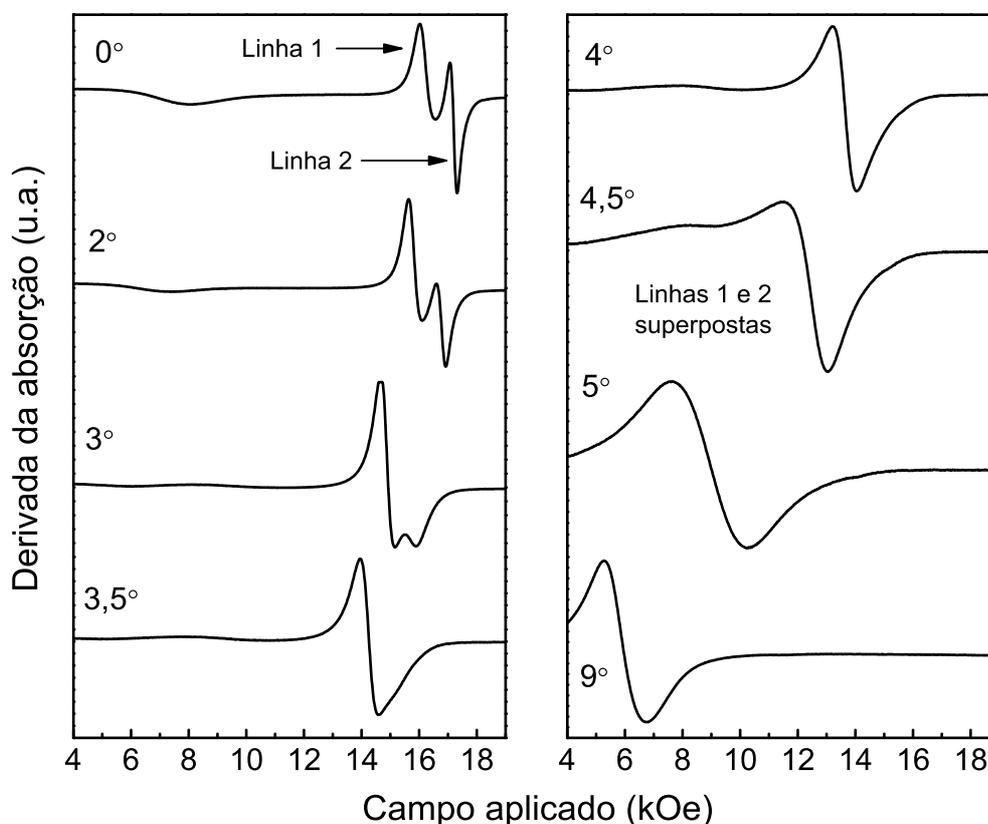


Figura 5.12: Espectros FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$ para diferentes ângulos entre o campo externo e a normal ao plano do filme, começando desde 0° até 9° .

da amostra em relação ao campo aplicado e se sobrepondo em aproximadamente $3,5^\circ$, permanecendo assim até na configuração paralela. As ressonâncias relativas às linhas 1 e 2 não podem ser claramente resolvidas, porém elas coexistem em qualquer ângulo. Na Fig. 5.13 são apresentados os espectros correspondentes aos ângulos entre 15° e 90° , com respeito à normal ao plano do filme. É importante ressaltar que a amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$ apresenta as linhas 1 e 2 visíveis em qualquer ângulo, exceto nos ângulos entre 4° e 11° , onde estão sobrepostas. Porém na amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$, cuja estrutura é quase idêntica à primeira, as duas linhas são claramente visíveis só entre 0° e 3° (vide Fig. 5.12) e depois se sobrepõem e continuam sobrepostas até mesmo na configuração paralela (Fig. 5.13). Os parâmetros espectrais das duas linhas podem ser

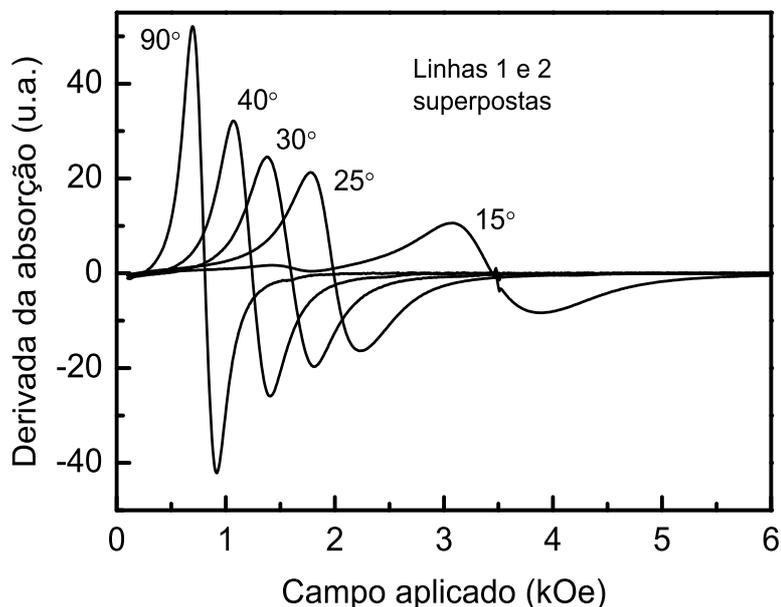


Figura 5.13: Continuação dos espectros de FMR da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$, para ângulos entre 15° e 90° em relação à normal ao plano do filme.

obtidos ajustando os espectros de FMR com duas curvas Lorentzianas, de acordo com o procedimento adotado no caso da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$.

O comportamento do campo de ressonância em função do ângulo, das duas fases principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$, são apresentados na Fig. 5.14. Os pontos foram obtidos com os ajustes acima descritos e as linhas sólidas são as simulações realizadas com as condições de equilíbrio e de ressonância. Os campos de anisotropia efetiva utilizados nas simulações são $H_{K_{ef1}} = -13,1$ kOe para a linha 1 e $H_{K_{ef2}} = -13,9$ kOe para a linha 2 e o fator g em ambos os casos foi considerado igual a 2,10. As constantes de anisotropia efetiva estimadas são $K_{ef1} = -7,2 \times 10^7$ erg/cm³ para a linha 1 e $K_{ef2} = -7,6 \times 10^7$ erg/cm³ para a linha 2. O valor da magnetização de saturação utilizada nos cálculos foi também obtido com medidas de magnetização com magnetômetro SQUID (Fig. 5.7) e cujo valor é de 1100 emu/cm³. O comportamento da largura linha de ambas as fases foi idêntico ao caso da amostra $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,7\text{nm})]_{20}$ (gráfico não apresentado).

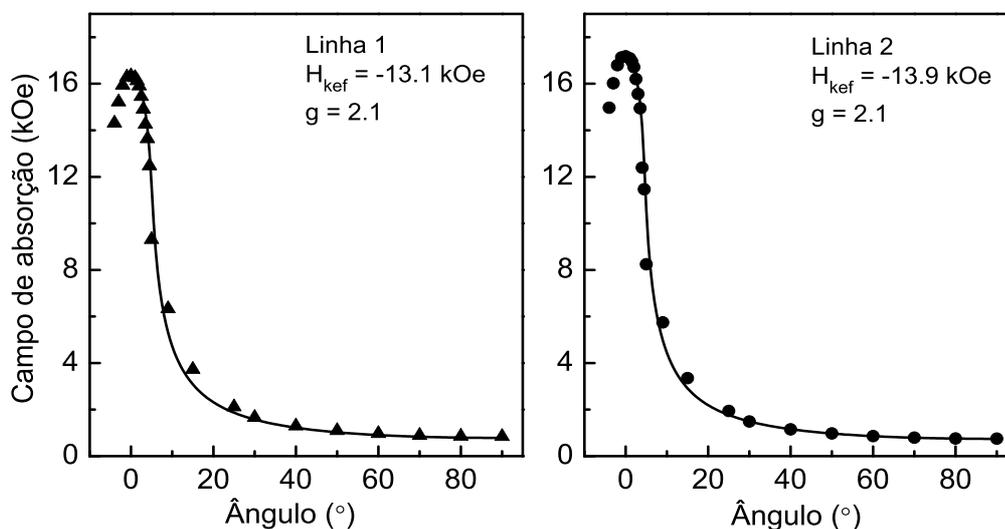


Figura 5.14: Dependência do campo de ressonância com o ângulo, das duas linhas principais da multicamada $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(1,5\text{nm})]_{20}$. Os pontos são os dados experimentais extraídos dos espectros e as linhas sólidas são os ajustes realizados usando as condições de equilíbrio e de ressonância.

Até aqui foram relatados alguns dos experimentos de FMR em multicamadas Co/Ru, onde a espessura das camadas de Co são mantidas constantes em 5 nm e variamos a espessura do Ru. Nas amostras com espessuras de $\text{Ru} \geq 0,9$ nm se observaram duas ressonâncias principais, chamadas de linhas 1 e 2, que cruzam uma com outra para um certo ângulo entre a normal ao plano dos filmes e o campo aplicado. Na configuração perpendicular, o campo de ressonância da linha 2 é maior do que o da linha 1. Porém, para espessuras muito finas de Ru ($< 0,9$ nm) os espectros de FMR apresentaram um comportamento confuso e que não foi analisado nesta tese. Na configuração paralela, apareceu uma única linha com comportamento anômalo na dependência angular fora do plano. Esse modo sofria um alargamento e deformação tal que perto da configuração perpendicular não foi possível observar a excitação de algum modo de ressonância no intervalo de campo magnético fornecido pelo eletroímã do espectrômetro.

No caso das multicamadas Co/Ru, nas quais a espessura das camadas de Ru foi mantida constante em 2 nm e foi variada a espessura das camadas de Co, foram obtidos

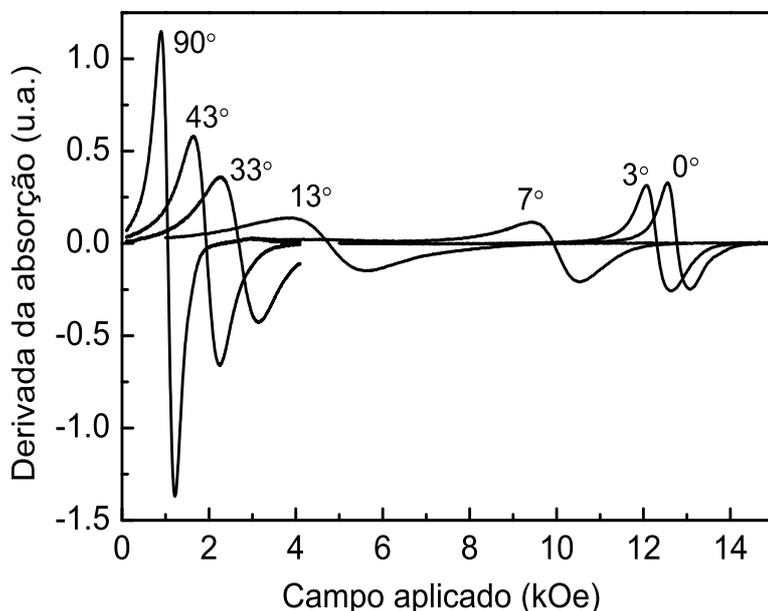


Figura 5.15: Espectros de FMR da amostra $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$, para alguns ângulos entre a normal ao filme e o campo aplicado.

também espectros com duas linhas principais (1 e 2), no caso das multicamadas $[\text{Co}(4\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{20}$ e $[\text{Co}(4\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{22}$, cujos campos de ressonância tiveram um comportamento similar ao das amostras analisadas acima. Na configuração perpendicular o campo de ressonância da linha 2 é maior do que o da linha 1 e para um determinado ângulo entre o campo aplicado e a normal, esses modos cruzam um com outro. Porém, as amostras $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$ e $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{26}$ apresentaram espectros com um modo de ressonância só em toda a dependência angular fora do plano, cujo campo de ressonância exibiu o comportamento típico de um filme fino com eixo fácil no plano. Na Fig. 5.15 são apresentados alguns dos espectros de FMR da amostra $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$, onde a amplitude do sinal foi normalizada pelo ganho fornecido pelo equipamento. Pode ser observada a presença de apenas um modo de ressonância em toda a dependência angular fora do plano.

Na Fig. 5.16 é apresentado o comportamento do campo de ressonância e da largura de linha em função do ângulo entre a normal ao filme e o campo aplicado do único modo

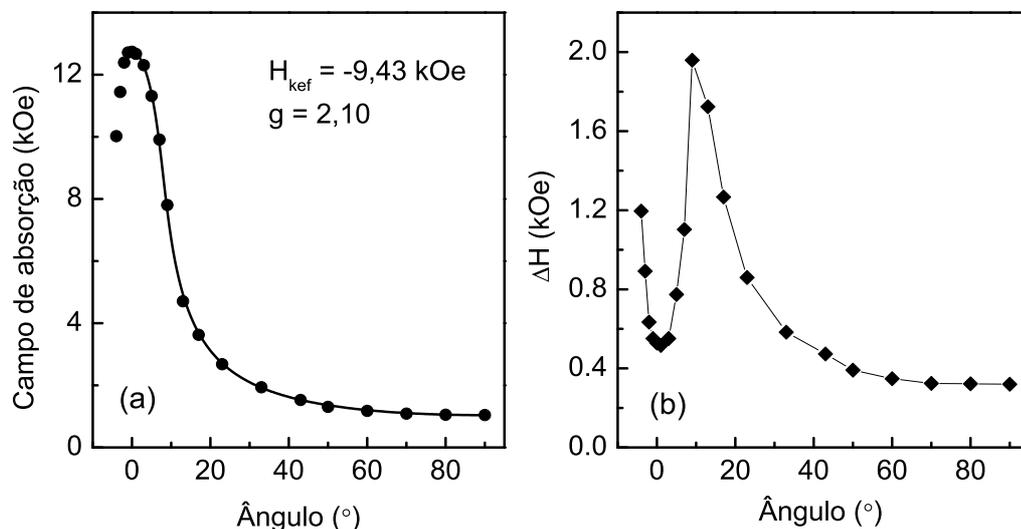


Figura 5.16: Campo de ressonância (a) e largura de linha (b) em função do ângulo, da amostra $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$. Para o campo de ressonância, os pontos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste realizado usando as condições de equilíbrio e de ressonância. Para ΔH , a linha sólida é apenas um guia para os olhos.

da multicamada $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$. No caso do campo de ressonância, os pontos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste obtido com as equações (2.52) e (2.53) para $H_{kef} = -9.43$ kOe e fator $g = 2, 10$. Para a largura de linha, os pontos são os dados experimentais e a linha sólida, apenas um guia para os olhos. O valor da constante de anisotropia efetiva para este caso é $K_{ef} = -6,13 \times 10^6$ erg/cm³, o campo de anisotropia perpendicular $H_k = 6,91$ kOe. O valor da magnetização de saturação usado nos cálculos é 1300 emu/cm³.

Os resultados das medidas de FMR dos dois sistemas de multicamadas Co/Ru são resumidos nas Tabelas 5.3 e 5.4, onde são apresentados os parâmetros determinados com a análise da dependência angular do campo de ressonância em função do ângulo entre o campo aplicado e a normal ao plano dos filmes, usando as condições de equilíbrio e de ressonância, para as duas linhas principais observadas em quase todas as multicamadas. Nas amostras em que foi variada só a espessura do Ru, o campo de anisotropia efetiva bem como a constante de anisotropia efetiva das duas linhas, não mostraram nenhuma

t_{Ru} (nm)	H_{kef} (Oe)		K_{ef} ($\times 10^6$ erg/cm ³)	
	Linha 1	Linha 2	Linha 1	Linha 2
0,9	-13090	-14165	-7,20	-7,78
1,3	-13070	-14205	-7,19	-7,81
1,7	-13070	-14250	-7,19	-7,84
2,1	-12755	-14070	-7,01	-7,74
2,5	-13020	-14200	-7,16	-7,81
3,1	-13100	-14220	-7,21	-7,82

Tabela 5.3: Valores do campo de anisotropia efetiva (H_{kef}) e da constante de anisotropia efetiva (K_{ef}) de algumas amostras da série $[Co(5nm)/Ru(t_{Ru})]_{20}$.

Amostra Co(nm)/Ru(nm)	M_s (emu/cm ³)	H_{kef} (Oe)		K_{ef} ($\times 10^6$ erg/cm ³)	
		Linha 1	Linha 2	Linha 1	Linha 2
$[Co(1)/Ru(2)]_{26}$	780	-1130	–	-0,44	–
$[Co(2)/Ru(2)]_{24}$	1300	-9430	–	-6,13	–
$[Co(3)/Ru(2)]_{22}$	1300	-11140	-12380	-7,24	-8,04
$[Co(4)/Ru(2)]_{20}$	1240	-12000	-13870	-7,44	-8,60
$[Co(5)/Ru(2)]_{20}$	1100	-13170	-14350	-7,24	-7,89

Tabela 5.4: Valores do campo de anisotropia efetiva (H_{kef}) e da constante de anisotropia efetiva (K_{ef}) das amostras da série $[Co(t_{Co})/Ru(2nm)]_N$.

dependência com t_{Ru} (Tabela 5.3). A magnetização de saturação considerada no cálculo das constantes K_{ef} foram determinadas através dos ciclos de histerese medidos com um magnetômetro SQUID. As amostras em que se variou a espessura do Co o comportamento foi distinto. Foi observada uma forte dependência de H_{kef} e de k_{ef} com a espessura do Co (Tabela 5.4).

5.4 Determinação da anisotropia de interface

Nesta seção são usados os resultados de da análise com FMR das multicamadas com espessura constante de Ru (2 nm) e espessuras diferentes de Co para determinar as contribuições de interface e de volume, K_V e K_s , para a energia de anisotropia efetiva. Os espectros de FMR da série $[Co(t_{Co})/Ru(2nm)]_N$, na configuração perpendicular, mostram um deslocamento do campo de ressonância para campos menores à medida que a espessura do Co é diminuída, causado por um aumento da anisotropia magnética efe-

tiva. Este aumento é devido à contribuição das interfaces na anisotropia magnética total que é mais relevante com a diminuição da espessura da camada magnética. A equação fenomenológica descrita na seção 1.3.1, que relaciona K_{ef} com K_V , K_s e a espessura das camadas de Co, t_{Co} , modela esse comportamento.

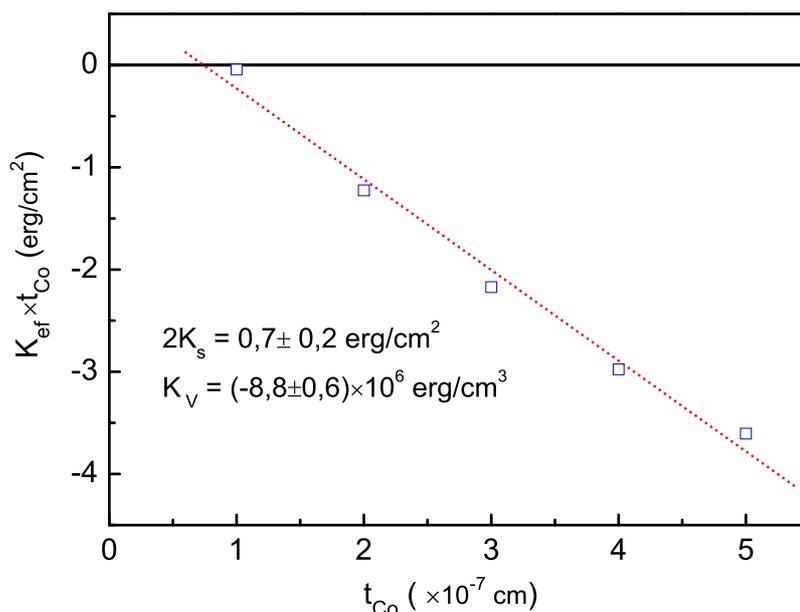


Figura 5.17: Valores de $K_{ef} \times t_{Co}$ vs. t_{Co} da série $[\text{Co}(t_{Co})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$, para a determinação da anisotropia de interface e de volume.

Na Fig. 5.17 são apresentados os valores de $K_{ef} \times t_{Co}$ em função da espessura t_{Co} , onde os pontos são os dados experimentais e a linha pontilhada é o ajuste realizado com a equação $K_{ef} \times t_{Co} = 2K_s + K_V \times t_{Co}$. Os valores das constantes de anisotropia de interface e de volume, determinadas com esse ajuste, são $2K_s = (0,7 \pm 0,2) \text{ erg/cm}^2$ e $K_V = (-8,8 \pm 0,6) \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, respectivamente. A espessura de Co crítica, abaixo da qual a magnetização passa a se orientar preferencialmente perpendicular ao plano, pode ser obtida através de $t_c = 2K_s/K_V$, e para este sistema está em torno de 0,8 nm.

5.5 Discussão

Medidas de FMR foram realizadas para a orientação fora do plano na série de multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t_{\text{Ru}})]_{20}$, com $0,2\text{nm} \leq t_{\text{Ru}} \leq 3,3\text{nm}$. Em todas as amostras foi observada a ressonância de duas fases magnéticas que chamamos de linhas 1 e 2. A linha 1 tem campo de ressonância menor na configuração perpendicular que a linha 2. Esta última linha é atribuída à ressonância das camadas de Co enquanto que a origem da linha 1 ainda não está bem esclarecida. Na literatura tem sido relatadas medidas de FMR em multicamadas Co/Pd, Co/Au e Co/Pt [6, 107, 8, 7], onde observou-se o aparecimento de um modo adicional, que não é o resultado da interação entre as camadas de Co.

Peng Chubing e co-autores [6] estudaram multicamadas Au/Co preparadas por electrodeposição, depositadas sobre vidro e reportaram o aparecimento de um modo adicional e sugeriram que as duas camadas externas de Co (uma em contato com o substrato e a última em contato com o ar) têm uma anisotropia diferente das camadas internas. Essas amostras eram compostas por mais de vinte bicamadas e, sendo assim, mais de dezoito seriam responsáveis pela ressonância do modo em campo maior, enquanto que apenas duas contribuiriam para a ressonância em campo mais baixo. No entanto, essa hipótese é descartada nos estudos em multicamadas Co/Ru desta tese por duas razões. A primeira é que as amostras possuem camada semente de Ru, e a última camada de Co não está em contato com o ar, mas sim com uma outra camada de Ru e, além disso, as multicamadas possuem uma camada protetora de Ta, e portanto não haveria camadas externas de Co com anisotropia diferente das camadas internas. A outra razão tem que ver com as intensidades dos modos. As amostras tem entre 20 e 26 bicamadas e a ressonância de só duas camadas de Co produziria um modo com menor intensidade que a ressonância devido às camadas de Co restantes.

Lesnick e Gontarz [7] estudaram multicamadas Co/Pd produzidas por *sputtering* depositadas em substratos de vidro e observaram dois modos de ressonância, e atribuíram o modo de campo menor a inhomogeneidades nas amostras que resultariam em regiões com diferentes anisotropias. Porém, de acordo com o comportamento da largura de linha de ambos os modos em nossas amostras, pode-se concluir que as multicamadas possuem camadas de Co com homogeneidade similar ao do Co puro, não havendo, portanto, uma presença considerável de inhomogeneidades magnéticas que possam dar origem à linha 1, e portanto essa hipótese é também descartada. Por outro lado, A. Romano [107] estudou

multicamadas Co/Pd produzidas por evaporação por feixe de elétrons sobre substratos de Si(111) ou vidro. Ele também observou as duas ressonâncias e sugeriu que o modo de campo mais baixo é causado por átomos de Co nas interfaces Co/Pd que poderiam se comportar como uma liga cuja composição seria $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$. No entanto, no caso de Co e Ru, podemos dizer, dentro da resolução da difração de raios-X, que não há uma quantidade considerável de liga Co-Ru nas interfaces

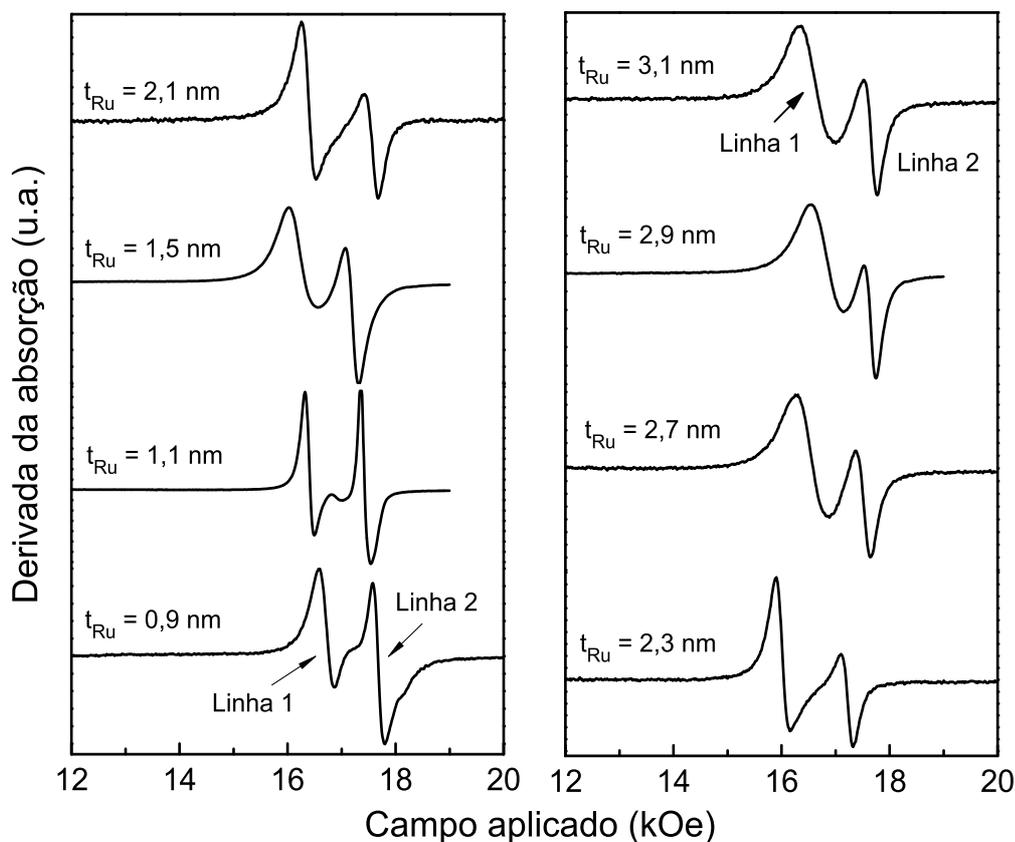


Figura 5.18: Espectros de FMR para a configuração perpendicular, mostrando as duas linhas principais das multicamadas $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, para diferentes espessuras das camadas de Ru.

Nas multicamadas Co/Ru desta tese, a linha 2 é atribuída às camadas de Co, pois o comportamento é similar ao do filme composto por uma camada única de 5 nm de Co, analisada na seção 2.3.6. Para tentar esclarecer a origem da linha 1, analisamos também

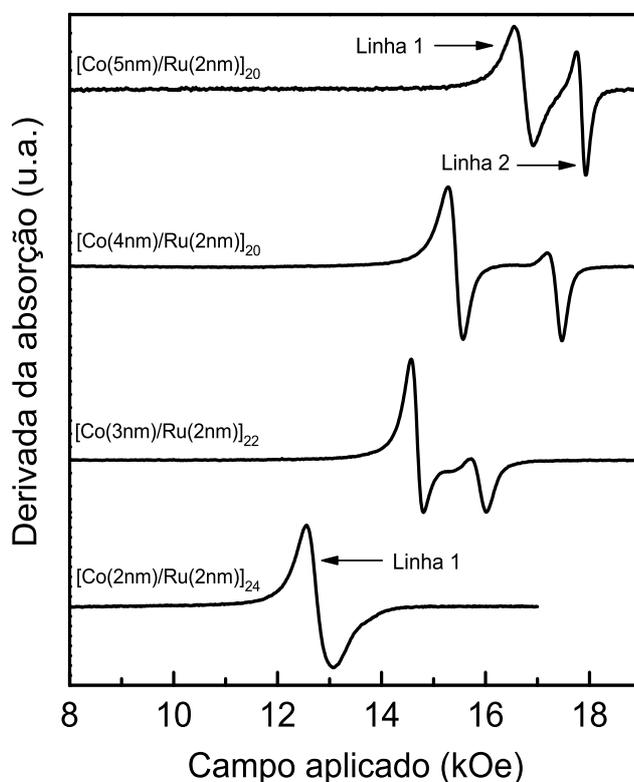


Figura 5.19: Espectros de FMR para a configuração perpendicular, mostrando as duas linhas principais das multicamadas $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Ru}(2\text{nm})]_N$, para diferentes espessuras das camadas de Co.

o comportamento da intensidade das linhas 1 e 2 em função da espessura das camadas de Co e de Ru. Na Fig. 5.18 são apresentados os espectros de FMR, medidos com campo perpendicular ao plano, de algumas amostras da série com a espessura do Co fixa em 5 nm e a espessura variável do Ru. Pode-se notar que a intensidade da linha 1 aumenta em relação à intensidade da linha 2, quando a espessura do Ru é aumentada. Lembrando que a intensidade do modo de ressonância se define como $I = A \times \Delta H^2$, onde A é a amplitude do sinal e ΔH é a largura de linha, pode-se ver que a intensidade da linha 1 é similar à intensidade da linha 2 para as espessuras de Ru de 0,9 e 1,1 nm, enquanto que para espessuras maiores, a intensidade da linha 1 aumenta consideravelmente em relação à linha 2. No caso das amostras com as camadas de Ru fixas em 2 nm e a espessura variável do Co (Fig. 5.19), a intensidade da linha 2 aumenta com a espessura do Co. Na

multicamada $[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{24}$ pode ser observado que o pico referente à linha 2 não aparece. O espectro correspondente à amostra $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Ru}(2\text{nm})]_{26}$ teve também um único modo, mas com campo de ressonância bem menor e largura de linha bem maior do que as outras amostras e o gráfico respectivo não foi incluído na figura. Além do aumento da intensidade da linha 2 com a espessura das camadas de Co, também pode ser observado um aumento no campo de ressonância de ambas as linhas.

Baseados no comportamento de ambas as linhas em função da espessura das camadas de Co e de Ru, uma possível explicação para a origem da linha 1 é a presença de uma região das camadas de Co, próximas às interfaces com as camadas de Ru, com magnetização efetiva menor que o cobalto puro. Essa redução da magnetização efetiva deve ser causada pela polarização induzida no Ru. Porém, estudos com técnicas elemento seletivas como o XMCD precisam ser feitas para avaliar essa hipótese. Se tentou fazer esses experimentos usando as instalações da linha SGM do LNLS, e as bordas analisadas do Ru foram as $M_{4,5}$. Porém, não foi possível obter bons resultados devido a que a quantidade de Ru requerida para obter um sinal de absorção nas mencionadas bordas era muito maior do que a espessura das camadas de Ru contidas em nossas amostras. Além disto, a grossa camada protetora de Ta dificultou, inclusive, o processo de absorção de raios-X nas bordas $L_{2,3}$ do Co. Portanto, uma explicação definitiva para a origem da linha 1 ainda não foi encontrada. Experimentos de XMCD realizados nas bordas $L_{2,3}$ e/ou $M_{4,5}$ do Ru podem ajudar a explicar a origem dessa ressonância.

5.6 Conclusão

As multicamadas Co/Ru produzidas por *sputtering* apresentaram uma alta qualidade estrutural, verificada através dos difratogramas de DRX em altos e baixos ângulos, que forneceram curvas típicas de super-redes com interfaces bem definidas e alto comprimento de coerência estrutural. Estudamos o fenômeno da interação tipo RKKY no sistema $[\text{Co}(5\text{nm})/\text{Ru}(t)]_{20}$, dada pelas oscilações no acoplamento de troca entre as camadas de Co através das camadas de Ru. Essas oscilações foram verificadas através de medidas de MR e do campo de saturação em função da espessura do Ru.

Através da análise com FMR e medidas de magnetização, calculamos as contribuições de interface e de volume para a energia de anisotropia em multicamadas Co/Ru, usando o conjunto de amostras com espessura de Ru fixa em 2 nm e diferentes espessuras de

Co. Os valores determinados para estas contribuições são $2K_s = (0,7 \pm 0,2)\text{erg/cm}^2$ e $K_V = (-8,8 \pm 0,6) \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, respectivamente. O valor positivo de K_s indica que a magnetização está no plano. Foi possível também determinar a espessura crítica de Co, $t_{Co} = 0,8 \text{ nm}$, abaixo da qual, o eixo fácil deve se orientar perpendicularmente ao plano do filme.

Os dois conjuntos de amostras analisadas com FMR, apresentaram espectros com duas linhas principais, chamadas de linhas 1 e 2. A linha 2, com campo de ressonância maior na configuração perpendicular foi atribuída às camadas de Co, pois seu comportamento foi similar ao de um filme puro de Co(5 nm). A origem da linha 1 ainda não é clara, porém, sua origem pode ser causada por regiões de Co nas interfaces com Ru, com magnetização efetiva menor, causada pela polarização induzida no Ru. Estudos com XMCD podem ajudar no esclarecimento dessa ressonância.

Capítulo 6

Multicamadas Fe/Cr

Neste capítulo é apresentado um estudo do magnetismo induzido no Cr nas interfaces de multicamadas Fe/Cr. Este sistema tem atraído também muito a atenção devido ao grande número de fenômenos físicos que exhibe, entre os quais a magnetorresistência gigante [10] e o acoplamento de troca oscilatório foram os mais explorados [9, 115]. As multicamadas formadas por metais ferromagnéticos separados por elementos não magnéticos tem aberto a possibilidade de induzir momentos magnéticos em materiais normalmente não magnéticos, quando na proximidade de camadas ferromagnéticas. Esses momentos magnéticos de interface são os responsáveis pelo acoplamento magnético oscilatório que usualmente exibem esses sistemas. As hibridizações entre os elementos FM e NM nas interfaces FM/NM induzem um momento magnético nos elétrons dos átomos da camada NM próximos aos átomos das interfaces. Esta polarização induzida de spin decai e oscila em sinal quando se afasta da interface [17].

O magnetismo induzido nas interfaces de multicamadas FM/NM é geralmente estudado em amostras com espessuras muito finas (da ordem de 0,2 a 1,2 nm) tanto das camadas magnéticas como não magnéticas, onde as propriedades magnéticas e estruturais das interfaces são de maior relevância. No entanto nesta tese, ao invés de crescer camadas muito finas, fizemos multicamadas do tipo $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)]_{20}$, onde as camadas de Fe são relativamente grossas e a camada de Cr variou entre 2,3 e 2,9 nm. Uma das razões foi que no caso das camadas de Cr serem muito finas, um campo magnético superior a 2kOe é necessário para levar as amostras à saturação magnética, o qual dificultaria os estudos através de XMCD, uma vez que o campo fornecido pelo ímã permanente, dentro da câmara de difração, é de 2 kOe. Isto porque as análises através das regras

de soma requerem que os espectros XMCD tenham sido obtidos em amostras saturadas (vide detalhes na seção 2.2.6). Um dos procedimentos experimentais, abordado para estudar o magnetismo das interfaces, consistiu em remover camadas finas da superfície da amostra mediante ciclos de *sputtering in-situ*, com a finalidade de diminuir a distância entre a superfície da amostra e a interface Fe/Cr. Após cada ciclo de *sputtering*, medidas de absorção de raios X eram feitas para cada elemento, nas bordas $L_{2,3}$ com orientações opostas de campo magnético. Neste caso, camadas muito finas de Cr ou de Fe seriam rapidamente e completamente removidas com *sputtering*, tornando impossível os estudos de XMCD.

Um segundo procedimento experimental para o estudo das interfaces, foi abordado baseado no primeiro. Agora ao invés de remover as camadas com *sputtering in-situ*, a última camada de Cr das amostras foram crescidas com espessuras diferentes a fim de termos diferentes distâncias entre a superfície da amostra e a interface Fe/Cr, como será ilustrado mais adiante. Desta maneira estudamos a multicamada em diferentes profundidades da amostra.

As multicamadas $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)]_{20}$, com $t = 2,3; 2,5; 2,7$ e $2,9$ nm foram preparadas mediante *magnetron sputtering* sobre Si(100). A primeira camada depositada foi Cr(3nm) e após o crescimento da multicamada, uma camada protetora de Cr(3nm) também foi depositada. As condições e taxas de deposição estão bem detalhadas no Cap. 3. A amostra analisada mediante XMCD foi Si(100)/Cr(3nm)[Fe(5nm)/Cr(2,7nm)]₂₀/Cr(3nm), a qual apresentou um acoplamento antiferromagnético entre as camadas de Fe.

6.1 Medidas de magnetorresistência e magnetização

Para selecionar a amostra a ser analisada por XMCD, medidas de magnetorresistência foram feitas à temperatura ambiente, usando o método das quatro pontas, na série de multicamadas $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)]_{20}$, com $t = 2,3; 2,5; 2,7$ e $2,9$ nm. O campo e a corrente elétrica foram aplicados no plano dos filmes, sendo a corrente perpendicular ao campo. Se sabe que as multicamadas Fe/Cr apresentam o fenômeno do acoplamento de troca que oscila em função da espessura da camada de Cr, com período de aproximadamente 18\AA [9], e que a magnetorresistência gigante está relacionada com um alinhamento antiparalelo entre as magnetizações das camadas de Fe [10]. Com o intuito de estudar uma amostra com GMR, escolhemos espessuras da camada de Cr, t , entorno do segundo pico da curva

MR vs. t [9].

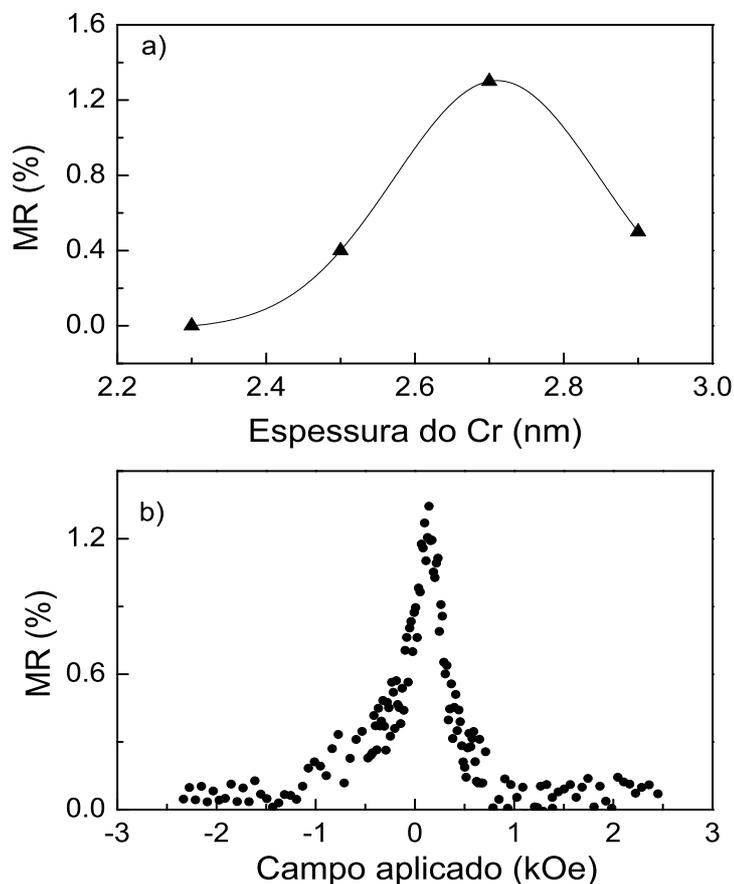


Figura 6.1: (a) Magnetoresistência vs espessura da camada de Cr das multicamadas $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)]_{20}$. e (b) Magnetoresistência vs campo magnético aplicado no plano da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$.

Na Fig. 6.1(a) é apresentada a dependência da MR com a espessura da camada de Cr, onde pode-se ver que para $t = 2,7$ nm, obtém-se um máximo valor da magnetoresistência, indicando um acoplamento antiferromagnético entre as camadas de Fe e onde a linha cheia é apenas um guia para os olhos. A curva correspondente de MR em função do campo aplicado, para a multicamada com $t = 2,7$ nm, é mostrada na Fig. 6.1(b), o valor da magnetoresistência é de aproximadamente 1,3%.

Para verificar a saturação completa das amostras, sua magnetização foi medida em função do campo magnético à temperatura ambiente, com um magnetômetro SQUID. O

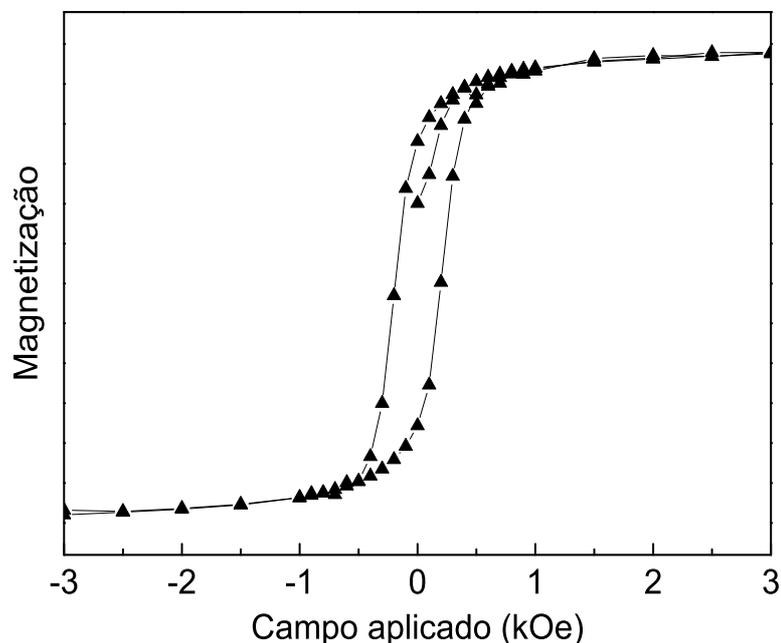


Figura 6.2: Ciclo de histerese magnética medido com campo aplicado em 45° em relação ao plano da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$.

campo foi aplicado com ângulo de 45° com respeito ao plano do filme. Na Fig. 6.2 é mostrado o ciclo de histerese correspondente. Pode-se verificar que um campo de 2kOe é suficiente para levar a amostra à saturação magnética nessa orientação de campo.

6.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi feita através de difração de raios-X em baixos e altos ângulos, à temperatura ambiente, usando a radiação $K_{\alpha\text{méd}}^{\text{Cu}}$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Na Fig. 6.3 são apresentados os difratogramas em baixos e altos ângulos (gráfico inserido) da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$, onde as espessuras indicadas são as espessuras nominais. Na região de baixos ângulos podemos observar, com pouca resolução, as franjas de Kieising, que surgem devido à interferência dos feixes refletidos entre a interface multicamada/substrato e superfície da multicamada/ar. Além disso, são distinguidos

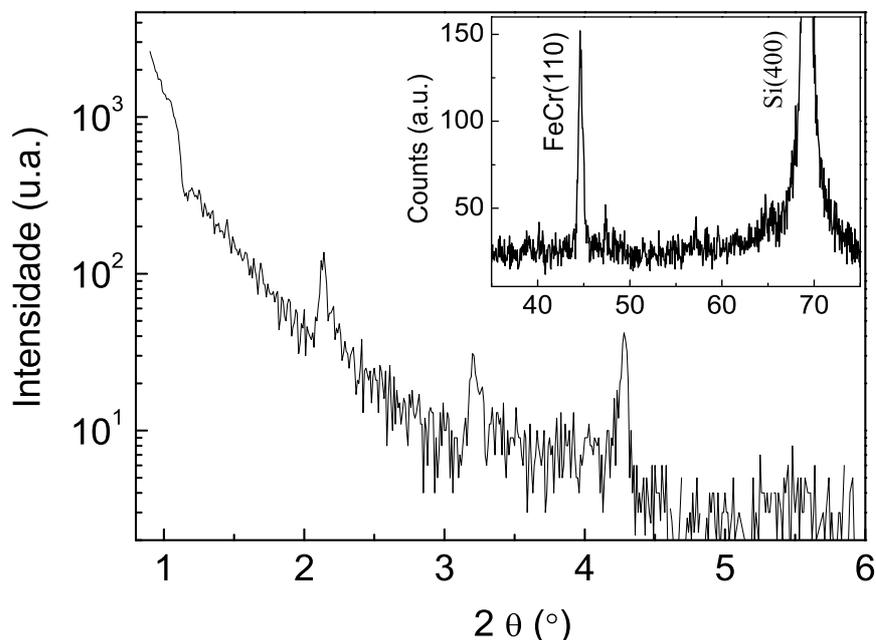


Figura 6.3: Difratomogramas medidos na região de baixos e altos ângulos(gráfico inserido) da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$.

três picos da super-estrutura ou picos de Bragg devido à modulação química, que aparecem de acordo ao período da multicamada. O superperíodo calculado com a Eq. (2.16) é $\Lambda = 8,3 \text{ nm}$, que difere em aproximadamente 7% do valor estimado através das taxas de deposição, $\Lambda = 7,7 \text{ nm}$. O aparecimento dos picos de difração de Bragg, indicam que a amostra tem interfaces Fe/Cr bem definidas, porém, a forma do difratograma, bem como a pouca resolução dos picos, sugerem que essas interfaces são alargadas devido às rugosidades ou interdifusão atômica. Sabe-se que a DRX em baixos ângulos não discrimina entre rugosidade e interdifusão [116].

No difratograma em altos ângulos pode-se distinguir pico de difração correspondente à multicamada, com fase bcc e textura (110) em $44,6^\circ$, bem como a reflexão do substrato de Si em 69° . A multicamada analisada é policristalina, o comprimento de coerência estrutural, calculado com a fórmula de Sherrer (Eq. 2.6), é de $\xi = 13,7 \text{ nm}$, o que sugere que em média duas bicamadas são coerentes na direção de crescimento.

6.3 Estudos através de XMCD

Como foi mencionado na parte introdutória deste capítulo, dois procedimentos experimentais foram usados para o estudo das interfaces do sistema Fe/Cr com XMCD. Com estes procedimentos, um perfil magnético em profundidade foi feito através de medidas de dicroísmo, desde a superfície da amostra até a primeira interface Fe/Cr. A seguir serão descritos cada um deles e os respectivos resultados serão mostrados.

Perfil magnético em profundidade e XMCD com *sputtering*

Para estudar as interfaces através de dicroísmo, camadas finas da amostra Si(100)/[Fe(5nm)/Cr(2,7nm)]₂₀/Cr(3nm) foram removidas por intermédio de um *sputtering in situ* com íons de 1 keV, corrente de ions de 25 μ A e ângulo de incidência de 25°, em relação à normal ao plano do filme. Após a remoção de uma espessura desejada e a recuperação da pressão de base (10^{-8} Torr) dentro da câmara de ultra-alto vácuo, uma medida de XMCD foi realizada. Este método foi repetido várias vezes, até que fosse obtida informação da primeira camada de Fe, sendo um total de 21 ciclos de *sputtering*.

Um dos principais problemas de usar este método é determinar a espessura da camada erodida com cada sessão de *sputtering*, já que o bombardeamento de íons de argônio além de arrancar átomos pode gerar desarranjos estruturais e re-colocações atômicas, modificando a topografia do sistema. No apêndice A, é apresentada uma discussão do método para converter o tempo de *sputtering* em espessura erodida, e os principais efeitos do *sputtering* na estrutura das amostras, bem como a forma de obter as barras de erros. Na Fig. 6.4 são mostrados alguns dos espectros de absorção normalizados pela intensidade absorvida na tela fina de Au (vide seção 2.2.5), medidos nas bordas L_{2,3} do Fe e do Cr após cada ciclo de *sputtering*; em cada par de gráficos está indicada a espessura da camada erodida no instante da medição. Podemos ver claramente a diminuição das intensidades dos espectros do Cr e um aumento para o Fe, indicando a remoção da camada de Cr que está sobre a primeira camada de Fe. Na Fig. 6.5 é mostrada a razão I_{Fe}/I_{Cr} das intensidades máximas das bordas de absorção L₃ do Fe e do Cr em função da espessura erodida, onde também estão indicados os tempos correspondentes de *sputtering* para alguns valores da razão I_{Fe}/I_{Cr} .

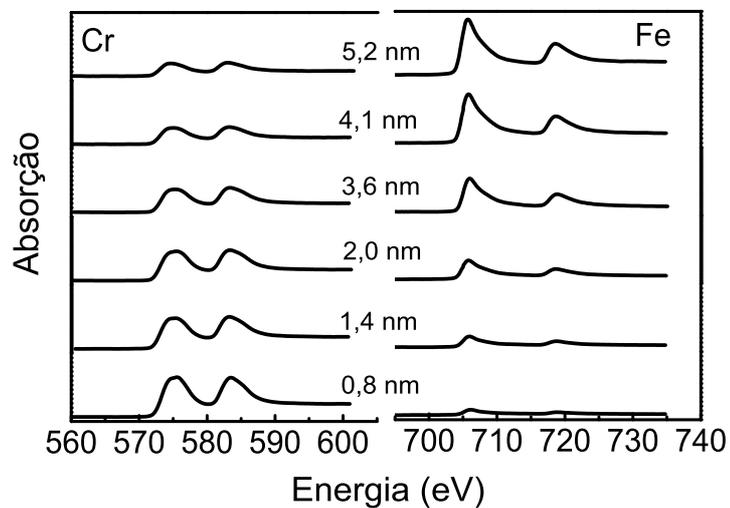


Figura 6.4: Espectros XAS medidos após cada ciclo de *sputtering* nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$. Em cada par de espectros está indicada a espessura removida.

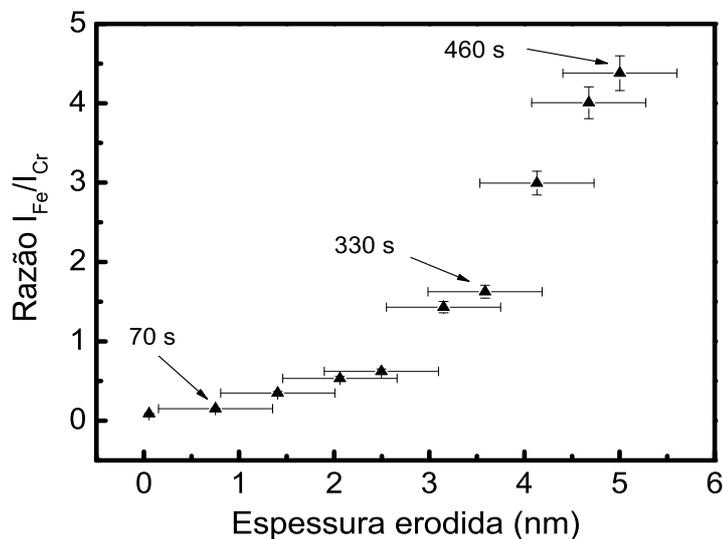


Figura 6.5: Razão I_{Fe}/I_{Cr} da intensidade máxima da borda L_3 do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$ em função da espessura erodida.

Paralelamente ao perfil em profundidade, medidas de dicroísmo foram feitas após a remoção das camadas em cada ciclo de *sputtering* e com as análises através das regras de soma [53, 54], como foi explicado na seção 2.2.5, os momentos magnéticos do Fe foram calculados, os quais estão listados na Tabela 6.1.

Espessura erodida (nm)	$m_s^{ef}(\mu_B/\text{átomo})$	$m_o(\mu_B/\text{átomo})$
0,8	2,10	0,06
2,0	1,43	0,12
3,5	0,92	0,16
5,0	1,24	0,06

Tabela 6.1: Momentos magnéticos orbital e de spin do Fe, obtidos através de XMCD, para diferentes espessuras da camada erodida com *sputtering* da amostra [Fe(5nm)/Cr(2,7nm)]₂₀.

Após um tempo de *sputtering* de 70s, uma espessura 0,8 nm de Cr foi removida da amostra (como indicado na Fig. 6.5). As medidas de XMCD deram um valor do momento magnético de spin do Fe de $2,10\mu_B/\text{atom}$. Este valor é similar ao valor de um filme de 5 nm de Fe puro, previamente medido para testar as boas condições da estação experimental da linha de luz utilizada para os experimentos de dicroísmo, o qual é $2,20\mu_B/\text{átomo}$, o que sugere que nesta profundidade erodida, o processo de *sputtering* não causou mudanças substanciais nas interfaces e podemos considerar que a amostra possui suas propriedades magnéticas como preparada. No entanto, não foi observado um espectro de dicroísmo para o Cr, pois a camada de Cr era ainda muito espessa, o que limitou as contribuições provenientes da interface.

Para espessuras erodidas maiores e assumindo um processo de *sputtering* ideal, onde não haveria danos na superfície nem nas interfaces da multicamada, se observaria que os momentos de spin do Fe não sofreriam mudanças, mantendo seu valor de *bulk*, e seria observado também um aumento da razão XMCD/XAS para o Cr. No entanto, foi observado que o momento de spin de Fe diminui consideravelmente em função da espessura erodida (vide tabela 6.1), o qual pode ser atribuído ao alargamento das interfaces causado pelo *sputtering*, que pode conduzir à formação de liga Fe-Cr com ordenamento magnético fraco ou nulo. No caso do Cr, foi obtido um espectro de dicroísmo ruidoso,

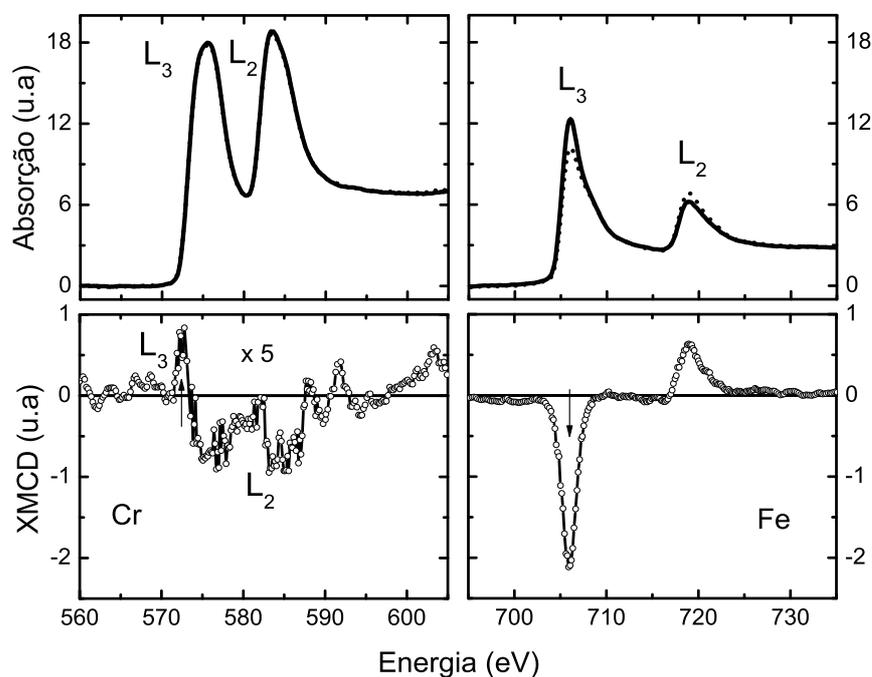


Figura 6.6: Espectros XAS e XMCD medidos nas borda $L_{2,3}$ do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$, após uma espessura erodida de 2 nm.

com sinal oposto ao Fe na borda L_3 , indicado pela seta na Fig. 6.6, o qual evidencia que o Cr possui momento magnético não nulo, induzido pelos átomos de Fe na interface. Os gráficos mostrados na Fig. 6.6 correspondem aos espectros de absorção e de XMCD do Fe medidos nas bordas $L_{2,3}$, após uma espessura erodida de 2 nm. O sinal de XMCD do Cr sugere que os momentos induzidos do Cr estão alinhados em forma antiparalela aos momentos do Fe na interface, o que está de acordo com trabalhos teóricos e experimentais prévios [16, 65]. Para espessuras erodidas maiores que 2 nm, não observamos mais sinal de dicroísmo para o Cr.

Baseado nos resultados acima expostos, um segundo procedimento experimental foi realizado para verificar que a queda do momento do Fe é devido à modificação das interfaces feito pelo *sputtering* bem como observar um melhor sinal de XMCD para o Cr. Neste procedimento, multicamadas $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$ foram depositadas com camada protetora de Cr com diferentes espessuras, como será explicado a seguir.

Perfil magnético em profundidade e XMCD sem *sputtering*

Com o intuito de repetir o procedimento experimental anterior, com a única variante de não usar *sputtering* para remover as camadas e explorar diferentes profundidades da multicamada, amostras do tipo Si/Cr(nm)/[Fe(5nm)/Cr(2,7nm)]₁₉/Fe(5nm)/Cr(t) foram depositadas com $t = 3, 2, 1$ e $0,5$ nm. Um gráfico representativo da multicamada é mostrado na Fig. 6.7(a) para ilustrar as diferentes profundidades analisadas por XMCD. A profundidade de escape dos elétrons, denotada por e na Fig. 6.7(a), é considerada $0,6$ nm. As profundidades analisadas são então dadas pela espessura t da última camada de Cr e pela profundidade de escape e dos elétrons. De maneira análoga ao procedimento anterior, o valor da razão I_{Fe}/I_{Cr} entre as máximas intensidades do pico L₃ do Fe e do Cr aumenta quando t é diminuído, o que reflete um comportamento similar ao do perfil das intensidades realizado com *sputtering*. Na Fig. 6.7(b) é mostrada a razão I_{Fe}/I_{Cr} em função da espessura t da última camada de Cr.

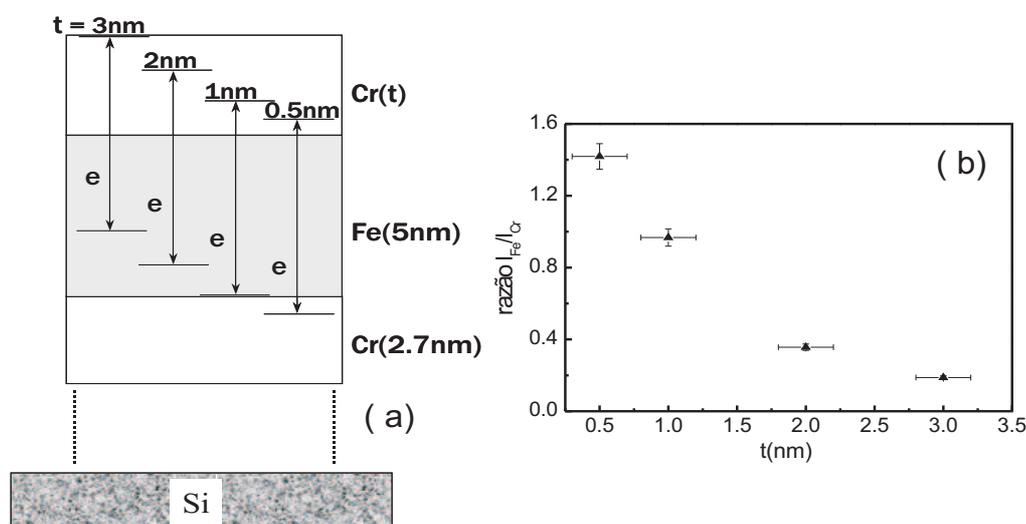


Figura 6.7: (a) Gráfico ilustrativo das multicamadas [Fe(5nm)/Cr(2.7nm)]₁₉/ Fe(5nm)/ Cr(t) para $t = 0,5; 1; 2$ e 3 nm. A profundidade de escape dos elétron, denotada por e , é considerada $0,6$ nm. (b) Razão I_{Fe}/I_{Cr} da máxima intensidade da borda L₃ do Fe e Cr em função de t .

As análises através das regras de soma dos espectros de XMCD do Fe em todas as amostras, forneceram valores dos momentos de spin que não dependem de t , mantendo

seus valores similares ao valor obtido no filme de 50 nm de Fe puro, em todas as profundidades analisadas. Este fato revela que os momentos de spin do Fe na análise com *sputtering* sofreram uma diminuição considerável devido às modificações estruturais da multicamada, uma vez que as interfaces ficaram alargadas após várias sessões de erosão das camadas, causando a mistura e interdifusão atômica entre o Fe e o Cr. Os valores dos momentos, obtidos do perfil sem *sputtering* estão listados na Tabela 6.2.

t (nm)	$m_s^{ef}(\mu_B/\hat{\text{átomo}})$	$m_o(\mu_B/\hat{\text{átomo}})$	m_o/m_s^{ef}
3,0	2,08	0,26	0,13
2,0	1,82	0,22	0,12
1,0	2,14	0,28	0,13
0,5	2,26	0,15	0,07

Tabela 6.2: Momentos magnéticos orbital e de spin do Fe, obtidos através de XMCD, das amostras $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{19}/\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(t)$ para diferentes espessuras t da última camada de Cr.

Com respeito ao estado magnético do Cr, na interface, foi constatado que para uma espessura da última camada de Cr de $t = 3$ nm, não aparece sinal de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Cr, o qual é atribuído ao fato da camada de Cr ser ainda bastante espessa, limitando a contribuição da interface, já que somente os átomos de Cr nas vizinhanças da interface com Fe podem contribuir para o sinal XMCD. Para $t = 2$ nm, a razão XMCD/XAS do Cr aumenta significativamente, pois o sinal de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Cr é bastante claro, o que evidencia que o Cr possui momento induzido nas interfaces. Na Fig. 6.8 são apresentados os espectros de XAS e de XMCD do Cr e do Fe da amostra com $t = 2$ nm, onde as setas representam os sinais opostos dos espectros XMCD do Fe e do Cr, indicando que os momentos induzidos do Cr estão alinhados em forma antiparalela aos momentos do Fe. Não houve um aumento da razão XMCD/XAS de $t = 2$ nm para $t = 1$ e $0,5$ nm, sendo similar nos três casos.

Como foi discutido na seção 2.2.4, as regras de soma não podem ser aplicadas para extrair o valor dos momentos magnéticos a partir dos espectros experimentais no caso do Cr. Na referência [60] pode ser encontrado um procedimento que usa as amplitudes e as áreas

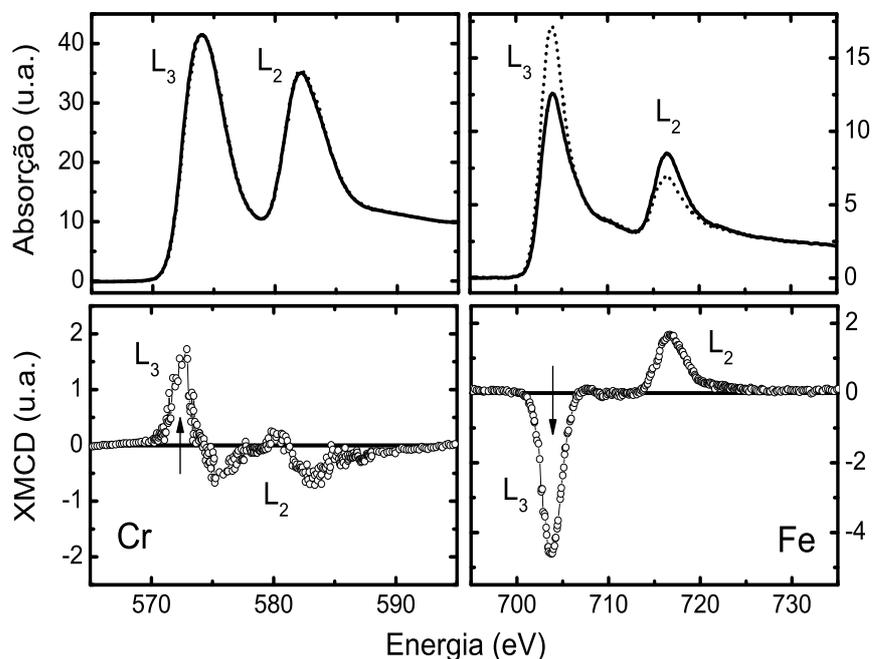


Figura 6.8: Espectros XAS e XMCD medidos nas borda $L_{2,3}$ do Fe e Cr da multicamada $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{19}/\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2\text{nm})$.

de espectros de XMCD do V, para determinar os momentos induzidos no V em tricamadas Fe/V/Fe, comparando-as com as amplitudes e áreas dos espectros de XMCD do V de uma liga $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}$ padrão previamente analisada. Nesta tese, só damos evidências de momento induzido no Cr e de seu alinhamento em relação ao momento do Fe, através dos espectros de XMCD mostrados na Fig. 6.8. Além do momento induzido no Cr, cálculos teóricos também predizem uma pequena redução do momento magnético do Fe nas regiões perto das interfaces [117]. No entanto, nestas amostras não foi possível observar a redução do momento do Fe, pois a espessura das camadas limitava as contribuições interfaciais.

O efeito interfacial que dá origem ao momento magnético não nulo no Cr e à redução do momento magnético do Fe, pode ser compreendido considerando a densidade de estados da banda d do Fe e do Cr. Se representamos a densidade de estados da banda d do Fe e Cr *bulk* como sendo as regiões da multicamada afastadas da interface Fe/Cr, podemos explicar como essas densidades de estados se deformam nas interfaces devido à interação

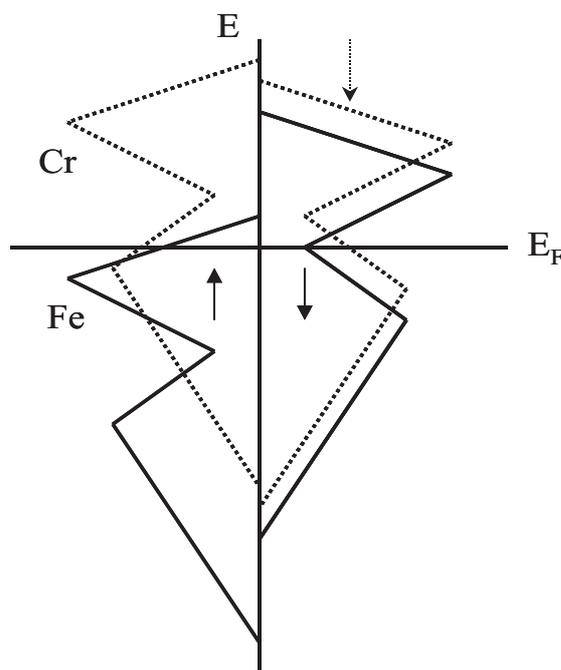


Figura 6.9: Representação esquemática dos estados d do Fe e do Cr puros com uma energia de Fermi comum. A linha cheia representa o Fe e a linha pontilhada, o Cr.

entre o Fe e o Cr. Na Fig. 6.9 estão esquematizadas as densidades de estados da banda d do Fe e do Cr tipo *bulk* com uma energia de Fermi comum. A localização da energia de Fermi no "vértice" da sub-banda de spin *down* (spins minoritários) torna o estado ferromagnético do Fe estável. O ganho em energia de troca desloca a sub-banda de spin *down* do Cr (vide Fig. 6.9), formando uma sub-banda de spin *down* comum com o Fe. Desta maneira, a banda $3d$ do Cr é desdobrada em forma oposta ao Fe e o momento magnético induzido deve ser antiparalelo. Através das hibridizações dos estados d do Fe e do Cr, os elétrons de spin *up* são transferidos à banda de spin *down* do Fe, reduzindo desta maneira o momento magnético do Fe.

6.4 Estudos através de FMR

Nesta seção é apresentado o estudo da amostra $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$ por FMR. O objetivo deste estudo é comparar o valor da razão m_o/m_s do Fe obtidos através de XMCD e FMR. Essa razão é deduzida da análise através das regras de soma descrita na seção 2.2.6. O grau de polarização circular P_c , o número de buracos $3d$ e a área isotrópica

não são necessários para o cálculo da razão m_o/m_s . A análise através de FMR fornece o valor do fator g da amostra que, por sua vez, está relacionada à razão m_o/m_s através de [118]:

$$\frac{m_o}{m_s} = \frac{g - 2}{2} \quad (6.1)$$

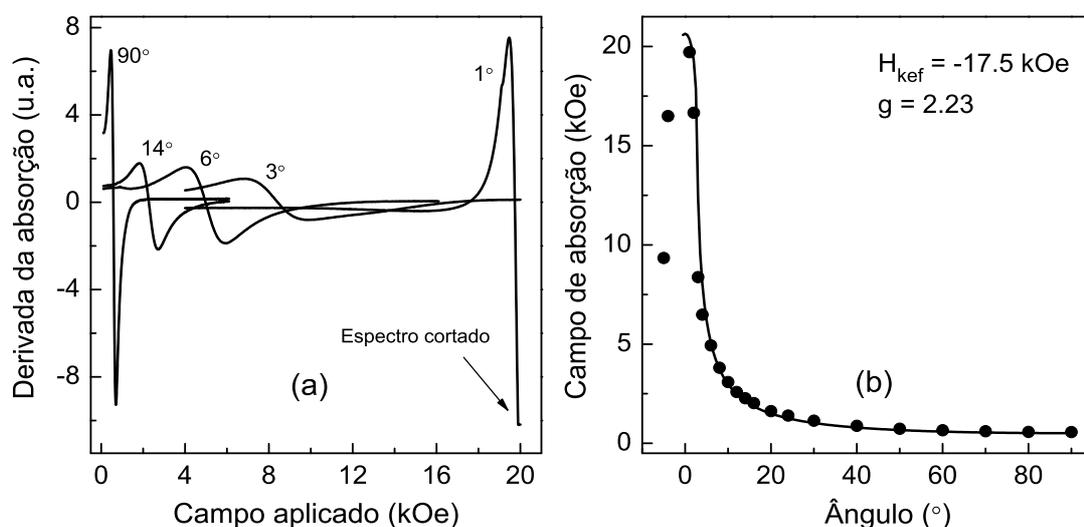


Figura 6.10: (a) Espectros de FMR da amostra $[\text{Fe}(5\text{nm})/\text{Cr}(2,7\text{nm})]_{20}$, para alguns ângulos entre a normal ao plano do filme e o campo aplicado. (b) Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo. Os pontos são os dados experimentais e a linha cheia é o ajuste obtido com as condições de equilíbrio e de ressonância.

Todos os espectros foram medidos à temperatura ambiente com campo aplicado em diferentes ângulos em relação à normal ao plano do filme e apresentaram uma única linha. Alguns dos espectros são apresentados na parte (a) da Fig. 6.10. Não foi possível obter um espectro com campo perpendicular ao plano, pois o campo necessário para que haja ressonância foi superior a 20 kOe, que é o máximo campo fornecido pelo eletroímã do espectrômetro. O espectro medido com 1° aparece cortado na figura. A dependência angular do campo de absorção é apresentada na Fig. 6.10 (b), onde os pontos são os dados experimentais e a linha cheia é o ajuste realizado usando as condições de equilíbrio e de ressonância, considerando a energia de anisotropia magnetocristalina de primeira ordem,

a energia Zeeman e a energia magnetostática. Os parâmetros utilizados para o ajuste são $H_{kef} = -17,5$ kOe e fator $g = 2,23$. Com esse ajuste também foi possível determinar que o campo de ressonância para a configuração perpendicular deve ser $H_{\perp} = 20,6$ kOe. O valor do fator g determinado, sugere que existe uma considerável contribuição do momento magnético orbital. O valor da razão é $m_o/m_s = 0,12$, que é similar ao valor encontrado através de XMCD (vide tabela 6.2) com perfil sem *sputtering*.

6.5 Conclusão

Multicamadas Fe/Cr foram depositadas e caracterizadas através de medidas de MR vs. campo magnético aplicado e foi escolhida uma amostra com acoplamento antiferromagnético para ser investigada através de XMCD. Dois procedimentos experimentais foram executados para obter informação do magnetismo induzido no Cr. No perfil magnético em profundidade com *sputtering*, usando-se íons de Ar para remover camadas finas da superfície, foi observado momento induzido no Cr, evidenciado pelo sinal de XMCD nas bordas $L_{2,3}$, porém foi obtida uma grande diminuição dos momentos magnéticos de spin do Fe com o aumento da espessura erodida, atribuída à interdifusão atômica nas interfaces causado pelo bombardeio com íons de Ar. No perfil sem *sputtering*, foi obtida uma clara evidência de magnetismo induzido no Cr, cujo momento se acopla em forma antiparalela ao Fe. Além disso, não foram observadas mudanças significativas do momento de spin do Fe com a diminuição da separação superfície-interface como no caso anterior. A contribuição do momento magnético orbital calculado através das regras de soma é grande e foi verificado através do fator giromagnético obtido com FMR.

Capítulo 7

Multicamadas Co/Pt

Neste capítulo é apresentado um estudo da anisotropia magnética perpendicular (PMA) em multicamadas Co/Pt através de ressonância ferromagnética. A anisotropia magnética em monocristais ferromagnéticos se manifesta no fato destes materiais apresentarem uma direção fácil e difícil de magnetização, pois a energia necessária para magnetizar esses materiais depende da direção do campo aplicado com respeito aos eixos do cristal. No caso de filmes finos, as duas principais contribuições à energia de anisotropia são a anisotropia forma e a anisotropia magnetocristalina. O eixo de fácil magnetização está normalmente orientado paralelamente ao plano dos filmes, porém quando a espessura das camadas ferromagnéticas é reduzida à poucas camadas atômicas, à anisotropia de magnetocristalina torna-se dominante e o eixo fácil fica perpendicular ao plano.

Em multicamadas magnéticas, a PMA foi observada pela primeira vez no sistema Co/Pd [119] e depois em multicamadas distintas, compostas por Co e separadores não magnéticos diferentes, por exemplo: Co/Ir [37], Co/Pt [120], Co/Au [121] e Co/Ru [122]. Para multicamadas Co/Pt, a espessura do Co necessária para termos anisotropia perpendicular é menor que 1 nm (vide Tabela 1.1). Estudos mediante magnetometria de amostra vibrante (VSM) [120] mostraram uma mudança gradativa da orientação do eixo fácil de magnetização entre as orientações paralela ao plano e perpendicular ao plano e a anisotropia perpendicular foi atribuída à mistura entre o Co e a Pt nas interfaces. Neste capítulo, são apresentados os resultados da análise com FMR, onde uma mudança gradativa da direção do eixo de difícil magnetização em relação ao plano do filme, começando desde uma orientação no plano até uma orientação perpendicular ao plano, acontece em função da espessura das camadas de Co.

7.1 Caracterização estrutural

As multicamadas $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$ com $t_{\text{Co}} = 0,3; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1 nm foram depositadas por *magnetron sputtering*. Cada multicamada foi depositada sobre uma primeira camada de Pt (10 nm) em substratos de Si(100) à temperatura ambiente. Uma camada protetora de Pt (2 nm) foi também depositada em para prevenir oxidação. Estas amostras serão chamadas de aqui para frente de Co03, Co04, Co06, Co08 e Co10, respectivamente.

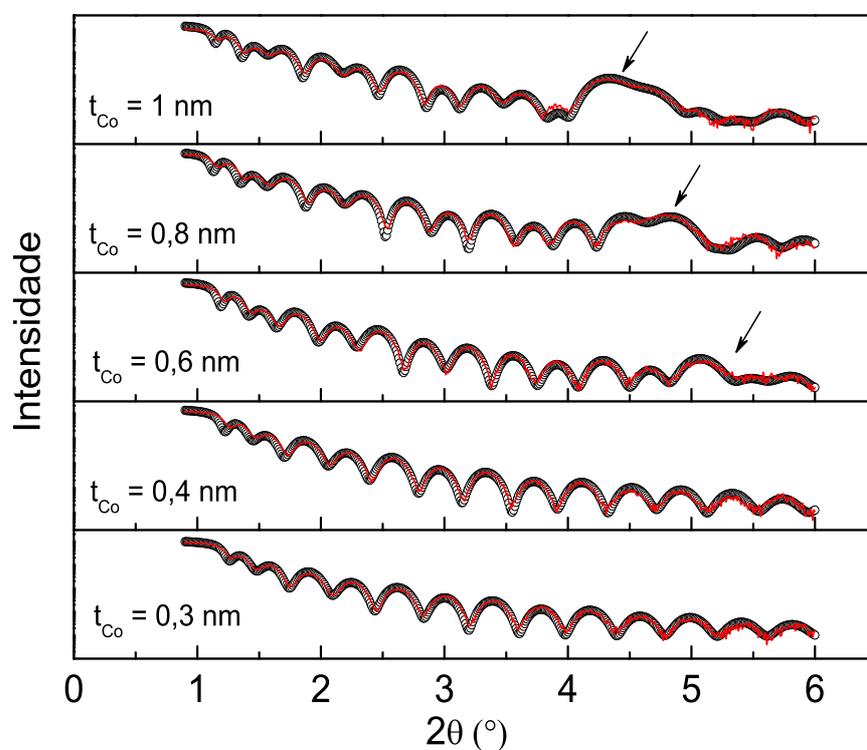


Figura 7.1: Curvas de refletividade experimentais (linhas cheias) e seus respectivos ajustes (círculos abertos) das multicamadas $\text{Si}(100)/\text{Pt}(10\text{nm})/[\text{Co}(t_{\text{Co}}) / \text{Pt}(1\text{nm})]_6/\text{Pt}(2\text{nm})$ para diferentes valores da espessura t_{Co} da camada de Co.

A caracterização estrutural foi realizada através reflectividade de raios-X, usando a radiação $K_{\text{médio}}$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Na Fig. 7.1 são mostradas as curvas de refletividade obtidas à temperatura ambiente. As linhas cheias correspondem aos difratogramas

experimentais, enquanto que as os círculos abertos são as respectivas simulações obtidas com WINGIXA. Pode-se observar o aparecimento tanto das franjas de Kiesing como dos picos de reflexão da super-estrutura, confirmando a presença de interfaces definidas e uma estrutura periódica modulada. Os picos da super-estrutura estão sinalizados por setas na Fig. 7.1 e são claramente visíveis nas multicamadas Co06, Co08 e Co10, porém estes picos deverão aparecer nos difratogramas das amostras Co03 e Co04, depois de $2\theta = 6^\circ$. Os valores das espessuras das camadas são os valores nominais, estimados a partir das taxas de deposição e as simulações, apresentadas na Fig. 7.1, fornecem valores das espessuras muito próximos aos nominais. Na Tabela 7.1 são mostrados as espessuras e rugosidades das interfaces usados nos ajustes, onde cada interface está diferenciada por uma cor distinta.

Amostra	Espessuras calculadas (nm)	Rugosidade (nm)
Co03	[Co(0,32)/Pt(1,14)] ₆	0,30, 0,62
Co04	[Co(0,43)/Pt(1,07)] ₆	0,35, 0,58
Co06	[Co(0,63)/Pt(1,08)] ₆	0,58, 0,44
Co08	[Co(0,78)/Pt(1,10)] ₆	0,40, 0,58
Co10	[Co(0,94)/Pt(1,10)] ₆	0,32, 0,60

Tabela 7.1: Espessuras e rugosidades interfaciais das multicamadas [Co(t_{Co})/Pt(1nm)]₆, obtidas através do ajuste das curvas de refletividade com WINGIXA. Cada interface está discriminada por uma cor diferente.

7.2 Estudo da anisotropia magnética perpendicular

Nesta seção são apresentadas as medidas de FMR feitas na série de multicamadas Co/Pt cuja qualidade estrutural e periodicidade já foram verificadas através de difração de raios-X. Todas amostras apresentaram um modo de ressonância que é atribuído às camadas finas de Co. Foi possível verificar uma mudança do eixo fácil de magnetização do plano para fora do plano acompanhando a evolução dos modos. Foram escolhidas três multicamadas para mostrar a evolução desses modos em diferentes ângulos entre a normal ao plano dos filmes e o campo aplicado. Estas foram Co10, Co08 e Co04 e todos os espectros foram obtidos com campo aplicado em forma crescente. É importante mencionar

este fato, pois estudos feitos em uma multicamada $[\text{Co}(0,45\text{nm})/\text{Pd}(1,5\text{nm})]_{50}$ [107], mediante FMR à temperatura ambiente, não foi observada nenhuma ressonância com campo aplicado em forma crescente (de 0 a 19 kOe). Porém, com o campo decrescente, uma linha muito diferente de uma linha usual foi observada e o fato foi atribuído a um acoplamento antiferromagnético entre as camadas de Co, mas uma explicação definitiva ainda não foi encontrada.

A análise dos espectros de FMR em filmes com eixo fácil perpendicular ao plano, não é simples de fazer, já que os processos de magnetização, neste caso, podem envolver nucleação dos domínios e propagação das paredes de domínios. Neste trabalho, essas contribuições não são consideradas e supomos que cada camada magnética constitui um monodomínio cuja magnetização se movimenta em forma coerente.

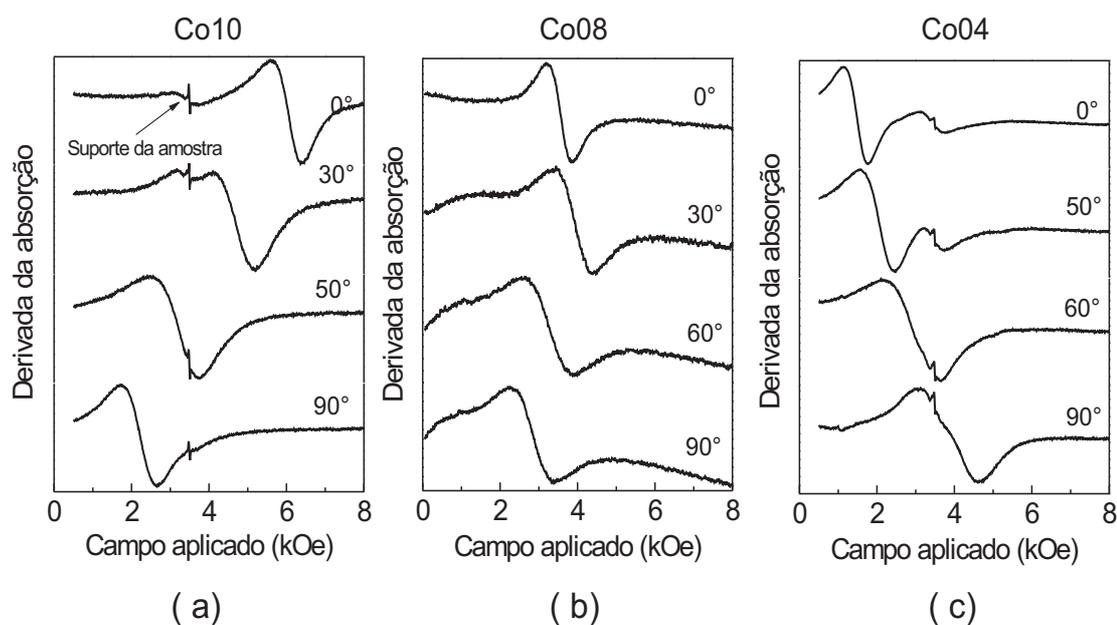


Figura 7.2: Principais espectros de FMR das multicamadas: (a) $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$, (b) $[\text{Co}(0,8\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$ e (c) $[\text{Co}(0,4\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$, medidos em diferentes ângulos entre a normal ao plano dos filmes e o campo aplicado.

Na Fig. 7.2 são apresentados os principais espectros de FMR das amostras Co10, Co08 e Co04 para diferentes ângulos entre a normal ao plano dos filmes e o campo aplicado. Para a amostra Co10 (Fig. 7.2(a)), o campo de ressonância para a configuração paralela, onde o ângulo entre a normal e o campo externo é 90° , é de aproximadamente 2,20 kOe.

À medida que é mudada a orientação do campo aplicado com respeito ao plano, o campo de ressonância aumenta e na configuração perpendicular, onde o ângulo entre a normal e o campo é 0° , é de aproximadamente 6,05 kOe. Isto é uma evidência de que com essa espessura de Co (1 nm), o eixo fácil de magnetização está no plano do filme e o eixo de difícil magnetização é perpendicular ao plano; a anisotropia de forma é grande o bastante para superar a contribuição da anisotropia de interface. Além do modo principal também está presente um modo com muita menor intensidade, cujo campo de ressonância permanece fixo em $\sim 3,48$ kOe, que é atribuído a uma impureza magnética que estava no porta-amostras.

O espectro correspondente à configuração paralela da amostra Co08 (Fig. 7.2(b)) tem campo de ressonância de 2,82 kOe e à medida que a orientação do campo externo muda em relação ao plano, o campo de ressonância também aumenta e atinge um valor máximo de 3,93 kOe, quando o campo externo é aplicado com 30° de orientação em relação à normal ao plano (ou 60° em relação ao plano). À medida que o ângulo entre a normal ao plano e o campo é aproximado de 0° , o campo de ressonância diminui e na configuração perpendicular é de 3,57 kOe. Este comportamento indica que nessa amostra, cujas camadas de Co tem espessura de 0,8 nm, o eixo de fácil magnetização é ainda paralelo ao plano, mas o eixo difícil não é mais perpendicular ao plano e sim orientado 30° em relação à normal ao plano, pois o maior campo de ressonância é o correspondente a essa orientação.

Na amostra Co04, onde a espessura das camadas de Co é de 0,4 nm, o comportamento é totalmente distinto ao das amostras anteriores (Fig. 7.2(c)). Na configuração paralela o campo de ressonância é de 3,93 kOe e à medida que o campo externo é orientado para fora do plano, o campo de ressonância diminui e atinge um valor mínimo na configuração perpendicular, que é 1,48 kOe. Nesta amostra, o eixo de fácil magnetização é, sem dúvida, perpendicular ao plano e o eixo difícil é paralelo ao plano. Neste caso a anisotropia de interface é superior à anisotropia de forma.

Os espectros de ressonância (Fig. 7.2) mostram claramente uma mudança gradativa da orientação do eixo de difícil magnetização em relação à normal ao plano das multicamadas, de 90° na amostra Co10 para 0° na amostra Co04, passando por 30° na amostra Co08. As amostras Co06 e Co03, com camadas de cobalto de 0,6 e 0,3 nm de espessura, respectivamente, apresentaram um comportamento similar ao da amostra Co04, com eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano e com eixo difícil paralelo ao

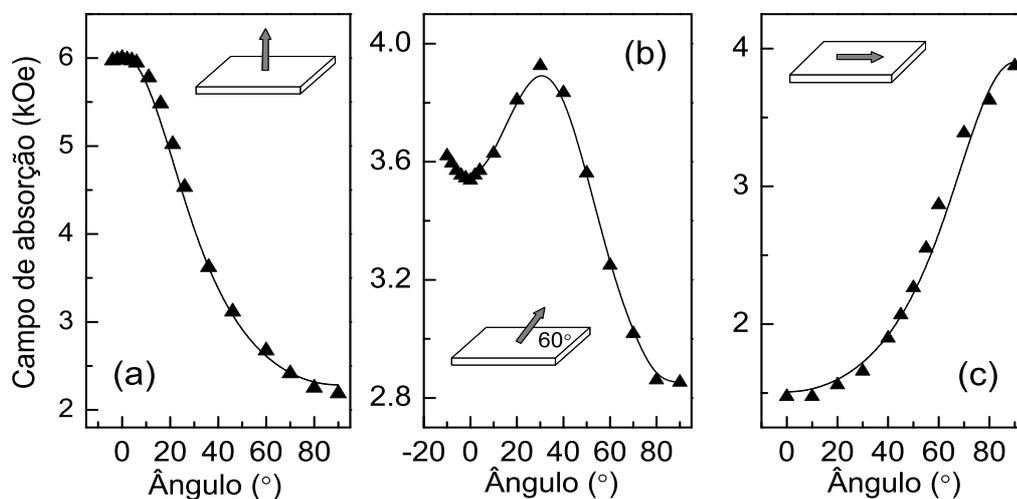


Figura 7.3: Comportamento do campo de ressonância em função do ângulo entre o campo externo e a normal ao plano das multicamadas: (a) $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$, (b) $[\text{Co}(0,8\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$ e (c) $[\text{Co}(0,4\text{nm})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$. A seta indica a direção do eixo de difícil magnetização. Em (a) e (c), a linha é o ajuste obtido com as condições de equilíbrio e de ressonância e em (b), apenas um guia para os olhos.

plano. Para ilustrar essa mudança gradativa, na Fig. 7.3 é apresentado o comportamento do campo de ressonância em função do ângulo entre o campo externo e a normal ao plano dos filmes das amostras Co10, Co08 e Co04. Nos gráficos inseridos nas partes (a), (b) e (c) da Fig. 7.3, é ilustrada a orientação do eixo difícil em relação ao plano. A linha sólida, no caso da parte (a), é o ajuste realizado com as condições de equilíbrio e de ressonância para $H_{\text{kef}} = -2,67$ kOe e fator $g = 2,06$. No caso das amostras Co08 e Co04 não foi possível obter um ajuste com as condições de equilíbrio e de ressonância, considerando as contribuições para a energia livre descritas na seção 2.3.4 e a linha sólida nas partes (b) e (c) da figura são apenas um guia para os olhos. Porém, é considerado importante calcular os valores de H_{kef} para essas amostras, usando apenas as condições de ressonância nas configurações paralela e perpendicular. O valor para o caso da amostra Co04 é $H_{\text{kef}} = 1,70$ kOe. Pode ser observado que para uma espessura de 1 nm de Co, o campo de anisotropia efetiva é negativo, o que confirma que a anisotropia que favorece para um eixo fácil no plano é superior à anisotropia que favorece um eixo fácil perpen-

dicular ao plano. O caso contrário acontece quando a espessura das camadas de Co é 0,4 nm, já que o campo de anisotropia efetiva é positivo, indicando que a anisotropia perpendicular é superior à anisotropia de forma e desta maneira, o eixo fácil é perpendicular ao plano.

O campo de anisotropia efetiva (H_{kef}) de cada amostra em função da espessura das camadas de Co, está na Fig. 7.4. Deve ser lembrado aqui que as contribuições de interface e de volume para a energia de anisotropia, não são normalmente descritas pela relação fenomenológica dada pela Eq. (1.8), já que para espessuras de Co menores que 0,6 nm, o termo de volume pode depender da espessura.

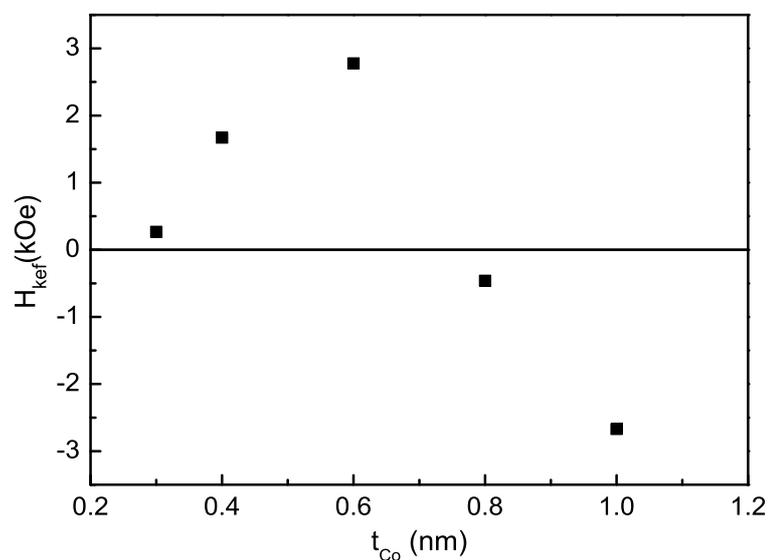


Figura 7.4: Comportamento do campo de anisotropia efetiva em função da espessura das camadas de Co das multicamadas $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Pt}(1\text{nm})]_6$.

7.3 Conclusão

Neste capítulo foi estudado o fenômeno da anisotropia magnética perpendicular no sistema de multicamadas Co/Pt. Foram escolhidas amostras com espessura das camadas de Co (t), abaixo da espessura crítica (1 nm). A caracterização estrutural foi feita com

difração de raios X em baixos ângulos. Os difratogramas revelaram que as multicamadas possuem estrutura periódica modulada e interfaces definidas. Os estudos através de FMR permitiram acompanhar uma mudança gradativa da orientação do eixo de difícil magnetização, em relação à normal ao plano dos filmes, em função da espessura das camadas de Co. Os valores do campo de anisotropia efetiva, resultado da análise dos espectros de FMR, confirmam a mudança da orientação preferencial do eixo fácil paralela ao plano para uma orientação perpendicular ao plano.

Conclusão

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas das tricamadas NiFe/V/NiFe e das multicamadas Co/Ru, Fe/Cr e Co/Pt, preparadas por *magnetron sputtering* à temperatura ambiente. Os principais resultados foram os seguintes:

Para o sistema NiFe(5nm)/V(t)/NiFe(3nm), existe acoplamento ferromagnético entre as camadas de NiFe separadas por 0,5 nm de V. A energia dessa interação é $A_{12} = -0,34$ erg/cm². Esse acoplamento resultou em uma diminuição do momento magnético de spin do Fe em relação às tricamadas com espessuras maiores de V. Para espessuras de V maiores que 0,5 nm, as camadas de NiFe ficam desacopladas e foi verificado que cada camada (superior e inferior) possui energias de anisotropia distintas, o que ficou comprovado através do valor das constantes de anisotropia efetiva respectivas. Não foi observado alguma evidência de polarização induzida de spin no V em contato com NiFe.

O sistema de multicamadas Co/Ru apresentou uma qualidade estrutural típica de super-redes com interfaces definidas e alto comprimento de coerência estrutural. As contribuições de interface e de volume para a energia de anisotropia deste sistema são $2K_s = (0,7 \pm 0,2)$ erg/cm² e $K_V = (-8,8 \pm 0,6) \times 10^6$ erg/cm³, respectivamente e a espessura crítica de Co é $t_{Co} = 0.8$ nm, abaixo da qual, o eixo fácil deve se orientar perpendicularmente ao plano do filme. Com FMR observamos que este sistema apresenta dois modos principais, um dos quais é originado pela ressonância das camadas de Co e a outra é provavelmente originado por regiões de Co nas interfaces com Ru, que possui magnetização efetiva menor que o Co *bulk*. Porém, sua origem ainda não é clara. Estudos através de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Ru e do Co podem ajudar no entendimento da origem dessa ressonância.

No sistema Fe/Cr, comprovamos que o Cr possui momento magnético induzido nas interfaces com Fe, que se acopla em forma antiparalela ao Fe. Dois procedimentos experimentais foram executados para analisar as interfaces. No primeiro, camadas finas da

superfície foram removidas bombardeando a amostra com íons de Ar. No segundo procedimento, a última camada de Cr foi depositada com espessuras pre-determinadas a fim de reproduzir o procedimento anterior sem usar bombardeio com ions. Através de XMCD foram analisadas as diferenças entre os dois procedimentos e foi observado que o bombardeio produz modificações estruturais importantes nas interfaces, o que ficou refletido na diminuição progressiva do momento de spin do Fe em função da espessura erodida.

No sistema Co/Pt, conseguimos acompanhar a mudança da orientação preferencial do eixo fácil através de FMR. O eixo duro teve uma mudança gradativa de sua orientação em relação ao plano do filme em função da espessura das camadas de Co. Sendo de 90° para 1 nm de Co, de 60° para 0,8 nm e de 0° para 0.4 nm. Determinamos os respectivos valores do campo de anisotropia efetiva, que confirmaram diferentes as orientações preferenciais do eixo fácil em função da espessura do Co.

Apêndice A

Perfil magnético em profundidade

Neste apêndice são dadas algumas generalidades da conversão de tempo de *sputtering* em espessura erodida, bem como os principais efeitos deste processo na estrutura das amostras. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [52, 123, 124]

No estudo das multicamadas Fe/Cr, no Capítulo 6, foram usados dois procedimentos experimentais para o estudo das regiões interfaciais através de dicroísmo. Um deles combina sessões sucessivas de *sputtering* com a técnica XMCD, e consistiu em remover as camadas de material da superfície da amostra Si(100)/[Fe(5nm)/Cr(2,7nm)]₂₀/Cr(3nm) com ciclos de *ion sputtering in situ*. Após cada ciclo, experimentos de dicroísmo foram realizados nas bordas $L_{2,3}$ de cada elemento da multicamada. Este processo foi realizado até obter informações da primeira camada de Fe, sendo um total de 21 ciclos de *sputtering*. Com as intensidades dos espectros de absorção de raios-X dos elementos da amostra foram monitoradas as quantidades de material erodido em cada ciclo e através das regras de soma [53, 54], os momentos magnéticos orbital e de spin do Fe foram calculados em diferentes profundidades da amostra. Este método tem sido usado com sucesso para estudar o perfil magnético em profundidade e a configuração interfacial de spins em multicamadas magnéticas de Fe/NiO [125] e Au/CoO/Co [126].

Embora possa-se ter uma idéia da quantidade de material erodido com os ciclos de *sputtering* através das intensidades de absorção de raios-X monitoradas para cada elemento, é preciso conhecer a espessura da camada erodida em cada ciclo. Esta pode ser calculada convertendo o tempo de *sputtering* t em profundidade erodida z através da taxa instantânea $\dot{z} = dz/dt$ dada através de [123]:

$$z(t) = \int_0^t \dot{z}(t) dt \quad (\text{A.1})$$

onde \dot{z} é dado por:

$$\dot{z} = j_p Y_M / (N \cdot e) \quad (\text{A.2})$$

onde j_p é a densidade de corrente, Y_M a produção total de *sputtering* (átomos/ion), N é densidade atômica e e , a unidade elementar de carga (1.6×10^{-19} C). Se é assumido que Y_M e N são constantes, a taxa de erosão seria no tempo constante e:

$$z(t) = \dot{z}t \quad (\text{A.3})$$

fornecendo uma conversão direta de tempo de *sputtering* em espessura erodida. Devido a que na multicamada Fe/Cr analisada nesta tese, não se conhece o valor de Y_M , não pode se usada a equação (A.2) para determinar a taxa de erosão. A taxa foi estimada correlacionando as intensidades de absorção de raios X dos elementos da amostra após cada ciclo e baseados na equação (A.3), foi possível calcular a espessura total erodida. A taxa foi de aproximadamente 0.72 nm/min para íons com 1 keV, correntes de 25 μ A e um ângulo de incidência de 25° com a normal ao plano do filme. Outra forma de determinar a espessura total da camada erodida, pode ser medindo a altura da cratera feita pelo *sputtering* por perfilometria. Mas neste trabalho não foi feito esse experimento.

O problema de usar *sputtering* para remover camadas da amostra é que existem efeitos inerentes ao processo de *sputtering*. O bombardeamento com ions de Ar^+ , além de arrancar os átomos da superfície, pode provocar uma modificação da topografia da amostra que inclui um alargamento das interfaces devido à mistura e interdifusão atômica dos elementos [123] produzida pelas colisões com os ions. Entre os principais efeitos do *sputtering* temos as mudanças na composição da superfície e da interface, que são: a mistura atômica em cascata de colisão, *sputtering* preferencial de um componente (somente na superfície) e difusão e segregação gerada por radiação (aumento da temperatura). As Mudanças na topografia incluem aumento da rugosidade superficial e interfacial, difusão de impurezas, defeitos, segunda fase e implantação. Para ilustrar o processo, na Fig. A.1(a) é mostrada a forma da interface antes do bombardeio com ions de Ar^+ , supondo uma amostra Fe/Cr com rugosidade interfacial inerente ao processo de crescimento. Na Fig. A.1(b) é ilustrada a interface e a superfície da mesma amostra após o *sputtering*.

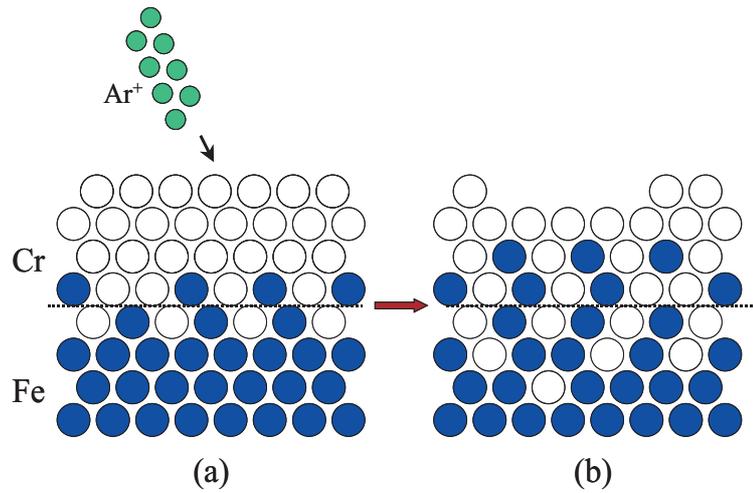


Figura A.1: Ilustração do processo de *sputtering in situ* (a) e da possível modificação das interfaces da amostra após o *sputtering* (b).

Baseados nos principais efeitos do *sputtering*, acima citados, é preciso definir a incerteza Δz das profundidades encontradas, para cada tempo de *sputtering*. Esta incerteza é mais usualmente chamada de resolução de profundidade e é composta de várias contribuições provenientes de diferentes fenômenos físicos. Supondo que Δz possua uma distribuição Gaussiana, as contribuições são adicionadas da seguinte forma [124]:

$$\Delta z = (\Delta z_0^2 + \Delta Z_s^2 + \Delta Z_m^2 + \Delta Z_\lambda^2 + \Delta Z_r^2 + \Delta Z_l^2 + \dots)^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

onde Δz_0 é devido as rugosidades interfaciais e superficiais originais das multicamadas, ΔZ_s é a rugosidade superficial induzida por *sputtering* estatístico, ΔZ_m é devida a mistura atômica, ΔZ_λ é a profundidade de informação (devido a oscilações na profundidade de escape dos elétrons), ΔZ_r é a rugosidade induzida pelo feixe de íons e ΔZ_l é uma possível inhomogeneidade na intensidade do feixe de íons. No caso da amostra Fe/Cr que foi analisada no Capítulo 6, não se conhece cada uma destas contribuições, só será considerada a contribuição de Δz_0 dada pela rugosidade obtida no ajuste da curva de refletividade da amostra Fe/Cr, a qual é 0,9 nm.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Scherz, H. Wende, and K. Baberschke, J. Minár, D. Benea, H. Ebert, Phys. Rev. B **66**, 184401 (2002).
- [2] A. Vega, L. Balbás, H. Nait, C. Demangeat, H. Dreyssé, Phys. Rev. B **48**, 985 (1993).
- [3] I. F. Lee, M. Y. Shen, Y. Y. Lay. Appl. Phys. Lett. **82**, 3062 (2003).
- [4] I. F. Lee, J. C. Jan, J. W. Chiou, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7163 (2004).
- [5] L. C. C. M. Nagamine, J. Geshev, T. Menegotto, A.A.R. Fernandes, A. Biondo, E. Baggio-Saitovitch, J. Magn. Magn. Mater. **288**, 205 (2005).
- [6] P. Chubing, D. Daosheng, Fang Ruiyi, Phys. Rev. B **46**, 12022 (1992).
- [7] N. A. Lesnik, R. Gontarz, J. Magn. Magn. Mater. **140**, 607 (1995).
- [8] J. O. Artmant, D. J. DeSemt, J. Appl. Phys. **70**, 6038 (1991).
- [9] S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. **64**, 2304 (1990).
- [10] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [11] K. Suenaga, S. Higashihara, M. Ohashi, G. Oomi, M. Hedo, Y. Uwatoko K. Saito S. Mitani, K. Takanashi, Phys. Rev. Lett. **98**, 207202 (2007).
- [12] J. Meersschaut, C. L'abbé, M. Rots, S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. **87**, 107201 (2001).
- [13] T. G. Walker, A. W. Pang, H. Hopster, S. F. Alvarado, Phys. Rev. Lett. **69**, 1121 (1992).

-
- [14] T. Bösqe, W. Clemens, D. Schmitz, J. Kojnok, M. Schäfer, V. Cros, G. Y. Guo, W. Eberhardt, *Appl. Phys. A* **61**, 119 (1995).
- [15] C. Turtur and G. Bayreuther, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1557 (1994).
- [16] M. A Tomaz, W. J. Antel, W. L. O'Brien, *Phys. Rev. B* **55**, 3716 (1997).
- [17] H. Luetkens, J. Korecki, T. Prokscha, M. Birke, H. Glückler, R. Khasanov, H. Klauss, T. Slezak, A. Suter, E. M. Forgan, Ch. Niedermayer, F. J. Litterst, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 17204 (2003).
- [18] P. Isberg, P. Granberg, E. B. Svedberg, B. Hjörvarsson, R. Wäppling, P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **57**, 3531 (1998).
- [19] E. Burstein, M.L. Cohen, D. L. Mills, P.J. Stiles, *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science, Nanomagnetism, Ultrathin Films, Multilayers and Nanostructures*, Primeira Edição, Ed. Elsevier (2006).
- [20] T. Lin, M. A. Tomaz, M. M. Schwickert, G. R. Harp, *Phys. Rev. B* **58**, 862 (1998).
- [21] L. Eckertová, *Physics of Thin Films*, Primeira Edição, Ed. Plenum Press (1986).
- [22] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [23] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 58 (1956).
- [24] K. Yoshida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [25] J. C. Bruyere, O. Massenet, R. Montmory, L. Néel, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **258**, 841 (1964).
- [26] O. Massenet and R. Montmory, *C. R. Hebd, Seances Acad. Sci.* **258**, 1752 (1964).
- [27] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [28] M. B. Salamon, S. Sinha, J. J. Rhyne, J. E. Cunningam, R. W. Erwin, J. F. C. P. Borchers, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 259 (1986).
- [29] C. F. Majkrzak, J. W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Waszczak, C. Vettier, *Phys. Rev. Lett* **56**, 2700 (1986).

-
- [30] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, M. S. S. Brooks, *Phys. Rev. B* **42**, 2707 (1990).
- [31] Z. Zhang, L. Zhou, P. E. Wigen, K. Ounadjela, *Phys. Rev. B* **50**, 6094 (1994).
- [32] J. W. Knepper, F. Y. Yang, *Phys. Rev. B* **71**, 224403 (2005).
- [33] Y. Yafet, *Phys. Rev. B* **36**, 3948 (1987).
- [34] P. Bruno, C. Chappert, *Phys Rev. Lett.* **67**, 1602 (1991).
- [35] W. Baltenspergerand, S. Helman, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2954 (1990).
- [36] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A den Broeder, J. J. Vries, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1409 (1996).
- [37] F. J. A. den Broeder, W. Hoving, P. J. H. Bloemen, *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 562 (1991).
- [38] J. van Vleck, *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).
- [39] L. Néel, *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954).
- [40] W. J. M. deJonge, *Experimental Investigations of Magnetic Anisotropy*, em *Ultrathin Magnetic Structures II*, Primeira Edição, Ed. Springer - Berlin (1994).
- [41] C. Chappert, P. Bruno, *J. Appl. Phys.* **64**, 5736 (1988).
- [42] P. Bruno, *J. Appl. Phys.* **64**, 3153 (1988).
- [43] R. V. Stuart *Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering*, Primeira Edição, Ed. Academic Press (1983), pág. 92-125.
- [44] A. Mello de Paula Silva, Tese de Mestrado: *Instrumentação para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados*, Biblioteca do CBPF (2002).
- [45] A. Biondo, Tese de Doutorado: *Propriedades Estruturais Magnéticas e de Transporte das Multicamadas Co/Cu, e Py/X (X = Cu, WTi e Zr) Produzidas por Magnetron Sputtering*, Biblioteca do CBPF (2001).
- [46] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Segunda Edição, Ed. Addison-Wesley (1978).

-
- [47] A. Van der Lee, *Solid State Sciences* **2**, 257 (2000).
- [48] X. S. Wu, Q. S. Bie, Z. S. Lin, A. Hu, H. R. Zhai, S. S. Jiang, *Modern Physics Letters* **13**, 325 (1999).
- [49] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Primeira Edição, Ed. Thomsom (1976).
- [50] C. Cowache, These de Docteur: *Contribution À L'Étude De La Magnétoressistance Géante Planaire Et Perpendiculaire Dans Les Multicouches Et Alliages Granuleires Magnétiques*, CEA Département de Recherche Fondamentale Sur La Matière Condensée Université Joseph Fourier Grenoble I Grenoble France.
- [51] L. Nevot, P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761 (1980).
- [52] V. Pedruzzi Nascimento, *Estudo das Interfaces nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe*, Tese de Doutorado, Biblioteca do CBPF (2005).
- [53] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [54] B. T. Thole, Paolo Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [55] J. Stör, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 470 (1999).
- [56] J. Stör, H. Köning, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [57] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **45**, 12911 (1992).
- [58] H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant A. Nilsson, *Phys. Rev. B* **53** 16067 (1996).
- [59] F. Garcia, Tese de Doutorado: *Estudo da Instabilidade Magnética do Co por Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X*, Biblioteca do CBPF (2000).
- [60] A. Scherz, Doctoral Thesis: *Spin-dependent X-Ray Absorption of 3d Transition Metals: Systematics and Applications*, Berlim (2003).
- [61] W. L. O'Brien, B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* **50**, 12672 (1994).

-
- [62] F. Wilhelm, Doctoral Thesis: *Magnetic Properties of Ultrathin Films, Coupled Trilayers and 3d/5d Multilayers studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism*, Berlin (2000).
- [63] G. R. Harp, S. S. P. Parkin, W. L. O'Brien, B. P. Toner, Phys. Rev. B **51**, 3293 (1997).
- [64] J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, J. P. Kapler, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, Phys. Rev. B **55**, 3363 (1997).
- [65] Y. U. Idzerda, L. H. Tjeng, H. J. Lin, C. J. Gutierrez, G. Meigs, C. T. Chen, Phys. Rev. B **48**, 4144 (1993).
- [66] A. Scherz, P. Pouloupoulos, H. Wende, G. Ceballos, K. Baberschke and F. Wilhelm, J. Appl. Phys. **91**, 8760 (2002).
- [67] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling and B. Scheerer, Phys. Rev. B **32**, 4899 (1985).
- [68] J. Vogel, M. Sacchi, Phys. Rev. B **49**, 3230 (1994).
- [69] A. Ankudinov, J. J. Rehr, Phys. Rev. B **51**, 1282 (1995).
- [70] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmmerman, P. J. Durham, Phys. Rev. B **50**, 3861 (1994).
- [71] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmmerman, P. J. Durham, Phys. Rev. B **50**, 3861 (1994).
- [72] P. James, O. Erikson, B. Johansson, I. A. Abrikosov, Phys. Rev. B **59**, 419 (1999).
- [73] J. Kunes, P. M. Oppeneer, H. Ch. Mertins, F. Schäfers, A. Gaupp, W. Gudat, P. Novak, Phys. Rev. B **64**, 171744 (2001).
- [74] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Phys. Zs. Soviet Union, **8**, 153 (1935).
- [75] B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structures II*, Primeira Edição, Ed. Springer-Verlag (1994).
- [76] S. V. Vonsovski, *Magnetic Resonance in Ferromagnetics*, Primeira Edição, Ed. Pergamon Press (1966).

-
- [77] R. F. Soohoo, *Theory and Applications of Ferrites*, Primeira Edição, Ed. Prentice Hall (1960).
- [78] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Ed. Teceira Edição, Ed. John Wiley & Sons, (1999).
- [79] Z. Celinski, K.B. Urquhart, B. Heinrich J. Magn. Mater. **166**, 6 (1997).
- [80] J. Smit, H. P. J. Wijn, Adv. in Electr. **6**, 70 (1954).
- [81] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B **41**, 11919 (1990).
- [82] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, Primeira Edição, Ed. John Wiley & Sons (1998).
- [83] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Primeira Edição, Ed. John Wiley & Sons (1964).
- [84] G. V. Skrotski, L. V. Kurbatov, *Phenomenological Theory of Ferromagnetic Resonance*, Primeira Edição, Ed. Pergamon Press (1966).
- [85] W. Platow, A. N. Anisimov, G. L. Dunifer, M. Farle, K. Baberschke, Phys. Rev. B **58**, 5611 (1998).
- [86] S. S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **67**, 3598 (1991).
- [87] P. Pouloupoulos, J. Magn. Mater. **170**, 57 (1997).
- [88] P. Grünberg, J. Barnas, F. Saurenbach, J. A. Feb, A. Wolf, M. Vohl, J. Magn. Mater. **93**, 58 (1991).
- [89] R. Krishnan, T. Catinaud, M. Seddat, M. Porte, M. Tessier, J. Magn. Mater. **159**, 175 (1996).
- [90] P. Granberg, P. Noordblad, P. Isberg, Phys. Rev. B **54**, 1199 (1996).
- [91] K. Benkirane, R. Elkabil, M. Lassri, M. Abid, H. Lassri, A. Hamdoun, R. Krishnan, J. Alloys and Compounds **388**, 186 (2005).
- [92] R. Boom F. R. de Boer, A. K. Niessen, A. R. Miedema, Physica **115**, 285 (1983).

-
- [93] P. Isberg, B. Hjörvarsson, R. Wäppling, E. B. Sverdberg, L. Hultman, *Vacuum* **48**, 483 (1997).
- [94] G. Andersson, E. Nordström, R. Wäppling, *Europhys. Lett.* **60**, 731 (2002).
- [95] A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. de Boer, R. Boom, *Physica B* **152**, 303 (1988).
- [96] M. Abid, H. Ouahmane, H. Lassri, A. Khmou, R. Krishnan, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 335 (1999).
- [97] A. Scherz, H. Wende, P. Pouloupoulos, J. Lindner, K. Baberschke, P. Blomquist, *Phys. Rev. B* **64**, 180407 (2001).
- [98] P. J. H. Bloemen, H. W. van Kesteren, *Phys. Rev. B* **50**, 13505 (1994).
- [99] G. Gubbiotti, S. Tacchia, G. Carlotta, G. Socinoa, F. Spizzoc, Zhiya Zhao, *J. Magn. Magn. Mater.* **286**, 468 (2005).
- [100] H. W. Vankesteren, F. Denbroeder, P. Bloemen, *J. Magn. Magn. Mater.* **102**, 1 (1991).
- [101] K. Ounadjela, D. Muller, A. Dinia, *Phys. Rev. B* **45**, 7768 (1992).
- [102] S. Hamada, K. Himi, T. Okuno, K. Takanashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 539 (2002).
- [103] T. Kai, Yoshiko Ohashi, Kazuo Shiiki, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 292 (1998).
- [104] S. Zoll, A. Dinia, J. P. Jay, C. Mény, A. Michel, *Phys. Rev. B* **57**, 4842 (1998).
- [105] A. Rampe, D. Hartmann, W. Weber, S. Popovis, *Phys. Rev. B* **51**, 3230 (1995).
- [106] H. Hashizume, K. Ishiji, J. Lang, D. Haskel, G. Srajer, J. Minar, H. Ebert, *Phys. Rev. B* **73**, 224416 (2006).
- [107] J. A. Romano, Tese de Doutorado: *Ressonância Ferromagnética Aplicada ao Estudo da Anisotropia Magnética em Multicamadas Co/Pd*, Biblioteca do IFGW/UNICAMP (1997).
- [108] P. LeClair, *Phys. Rev. B* **64**, 100406 (2001).
- [109] C. Liu, S. D. Bader, *J. Magn. Magn. Mater.* **119**, 81 (2002).

-
- [110] H. F. Ding, A. K. Schmid, Phys. Rev. Lett. **94**, 157202 (2005).
- [111] F. Gabaly, S. Gallego, Carmen Muñoz, Phys. Rev. Lett. **96**, 147202 (2006).
- [112] K. Takanashi, Surf. Sci. **493**, 713 (2001).
- [113] U. Tafur, Tese de Mestrado: *Propriedades Magnéticas de Válvulas de Spin tipo Bottom com Monocamadas de Óxidos*, Biblioteca do CBPF (2005).
- [114] F. Nguyen Van Dau, J. Phys. Colloq. **49**, 1633 (1988).
- [115] E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers, and S. D. Bader, Phys. Rev. B **48**, 15755 (1993).
- [116] E. Fullerton, Ivan K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynderaede, Phys. Rev. B **45**, 9592 (1992).
- [117] P. Alvarado, J. Dorantes-Dávila, G. M. Pastor, Phys. Rev. B **58**, 12216 (1998).
- [118] C. Kittel, Phys. Rev. **76**, 743 (1949).
- [119] P. F. Carcia, A. D. Meinhalt, A. Suna, Appl. Phys. Lett **47**, 178 (1985).
- [120] P. F. Carcia, J. Appl. Phys. **63**, 5066 (1988).
- [121] F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaer, W. Hoving, Phys. Rev. Lett. **60**, 2769 (1988).
- [122] M. Sakurai, T. Takahata, Moritani, J. Magn. Soc. Japan **15**, 411 (1991).
- [123] S. Hofmann, Rep. Prog. Phys. **61**, 827 (1998).
- [124] S. Hofmann, Appl. Phys. **13**, 205 (1977).
- [125] A. D. Alvarenga, F. Garcia, L. C. Sampaio, C. Giles, F. Yokaichiya, C. A. Achete, R. A. Simão, A. P. Guimarães, J. Magn. Magn. Mater. **233**, 74 (2001).
- [126] A. D. Alvarenga, F. Garcia, W. D. Brewer, M. Gruyters, M. Gierlings, M. S. Reis, P. Panissod, L. C. Sampaio, A. P. Guimarães, J. Magn. Magn. Mater. **958**, 242 (2002).