

Tese de Doutorado

Estudo das Interfaces Nas Multicamadas  
NiFe/FeMn/NiFe

Valberto Pedruzzi Nascimento

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

2005

Dedico esta tese á minha  
querida esposa Larissa Raquel  
Sesta, à minha mãe, Sra.  
Valdina Pedruzzi e a meu pai,  
Sr. Gilberto Nascimento.

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por me dar a condição de viver em busca da ampliação de meu conhecimento.

Agradeço a Sra. Valdina Pedruzzi (minha mãe), pelo apoio e amor dedicados a mim durante todas as etapas de minha vida, fazendo de um menino, um homem que luta pelos seus ideais.

Agradeço ao Sr. Gilberto Nascimento (meu pai), exemplo de um homem trabalhador, pela amizade, amor e incentivo para os estudos.

Agradeço à minha esposa Larissa Raquel Sesta, pelo amor, carinho e compreensão dedicados a mim durante estes anos de convivência.

Agradeço ao CNPq, pela concessão de uma bolsa para possibilitar o apoio financeiro durante este trabalho de doutorado.

Agradeço à Profa. Elisa Baggio Saitovitch, por me orientar durante este trabalho de tese, pelas diversas discussões, por favorecer minha participação em congressos nacionais e internacionais, possibilitando boas condições para que este trabalho fosse feito e divulgado.

Agradeço ao Prof. Edson Caetano Passamani, por me co-orientar, pela idéia inicial da pesquisa de doutorado e pelas discussões que já se estendem desde o trabalho de mestrado.

Agradeço a Profa. Ana Paula Dornelles Alvarenga, pelo constante esforço, incentivo e dedicação durante as medidas e tratamento dos dados de dicroísmo e pelas discussões durante várias etapas deste trabalho, possibilitando que a análise por dicroísmo fosse feita.

Agradeço ao Prof. A. Rubens Brito de Castro e ao técnico Paulo de Tarso, pelo apoio durante as medidas de dicroísmo na linha SGM do LNLS-Campinas.

Agradeço ao Prof. Fernando Pelegrini, pelo cuidado e exatidão durante nas medidas de ressonância ferromagnética e pela discussão exaustiva dos resultados.

Agradeço ao aluno de doutorado da UFG, Leandro Figueiredo, por auxiliar nas medidas de RFM.

Agradeço ao Prof. Ademar Laudo e a técnica Valéria Moraes, pela maior parte das medidas de reflectividade.

Agradeço ao Sr. Wilson Vanoni, pelas medidas de difração de raios-X convencionais.

Agradeço ao Dr. Noel Nava, da Universidade do México, por algumas medidas de reflectividade.

Agradeço ao Dr. Luis Carlos Nagamine, por algumas medidas de reflectividade, com alta qualidade, das amostras principais desta tese.

Agradeço ao Prof. Omar Caride, a Profa. Suzana Vieira e a Profa. Valéria Nunes, pelas medidas de microscopia de força atômica.

Agradeço ao Dr. Geraldo Cernicchiaro e ao Dr. Jorge Luiz Gonzales, pelas medidas de magnetização no SQUID.

Agradeço ao engenheiro Alexandre Mello, pela montagem do *Magnetron Sputtering* do CBPF, estando sempre disponível para auxiliar com soluções de problemas técnicos do equipamento.

Agradeço ao Prof. Armando Biondo, por ter me ensinado a operar o *sputtering* e ter me ajudado a preparar uma parte das amostras envolvidas nesta tese.

Agradeço ao Dr. Flávio Garcia, por algumas discussões sobre sistemas de *exchange bias*.

Agradeço aos alunos de doutorado Pablo Munayco, Miguel Tafur Tanta e William Alayo pelo auxílio nas medidas de dicroísmo.

Agradeço aos técnicos, Henrique Duarte, Vicente e Ivanildo, pelo fornecimento de He líquido durante as medidas de SQUID.

Agradeço às secretárias Wanda Wood, Regina de Paula, Rosângela Mello, Miryam Coutinho e José Ricardo, pela disposição para auxiliar-me no que fosse possível.

Agradeço aos amigos, Prof. Marcos de Castro Carvalho (Magyver), Prof. Armando Takeuchi, Profa. Magda Bittencurt, Dra. Ada Lopes, Dr. Júlio Larrea, Dr. Dalber Sanchez, Dr. Edson, Dr. Ângelo, Tadeu, Magnus, Érico, Márcio, Bruno, Felipe, Alexander, Pardal, Mariela, Eduardo e Scheila e pela convivência durante estes anos de ralação.

Em fim, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram neste trabalho de tese.

## Resumo

Bicamadas de NiFe/FeMn e tricamadas NiFe/FeMn/NiFe foram preparadas no Magnetron *Sputtering* do CBPF. Para caracterização dos filmes foram utilizadas as seguintes técnicas: reflectividade, difração de raios-X, microscopia de força atômica, magnetometria (SQUID), espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão, ressonância ferromagnética e dicroísmo circular magnético por absorção de raios-X. Dentre os substratos e camadas semente utilizadas (Si<100>/WTi/NiFe, Si<111>, Si<100>/Cu, Si<100>/Ag), o melhor crescimento da fase  $\gamma$ -cfc (cúbica de face centrada) do FeMn é obtido com a configuração Si<100>/WTi/NiFe. Medidas de microscopia de força atômica e reflectividade revelam que as oscilações da rugosidade com grande comprimento de onda, introduzidas pela deposição da camada de NiFe, exercem grande influência sobre o efeito acumulativo da rugosidade nas bicamadas NiFe/FeMn. Entretanto, verifica-se que a deposição da segunda camada de NiFe interrompe o processo acumulativo da rugosidade na tricamada NiFe/FeMn/NiFe, provavelmente devido a uma forte interdifusão atômica ocorrida na interface FeMn/NiFe (superior). Resultados de magnetometria demonstram que o ciclo de histerese da tricamada NiFe/FeMn/NiFe é assimétrico. Isto é devido ao fato das camadas inferior e superior de NiFe possuírem espessuras diferentes. Com o intuito de investigar a influência da rugosidade e da configuração de spins interfaciais, tricamadas NiFe/FeMn/NiFe foram depositadas em diferentes pressões de argônio. A mudança da pressão de argônio de 2 para 10 mTorr faz aumentar consideravelmente a rugosidade e/ou a interdifusão atômica nas interfaces NiFe/FeMn. O campo de *exchange bias* ( $\mathbf{H}_{eb}$ ) mostra um comportamento inversamente proporcional à rugosidade da interface, enquanto que o campo coercitivo ( $\mathbf{H}_C$ ) tem um comportamento oposto. Medidas de ressonância ferromagnética apresentam duas fases magnéticas com magnetizações bem próximas, correspondentes às camadas inferior e superior de NiFe. Os valores de  $\mathbf{H}_{eb}$  obtidos estão de acordo com os resultados de magnetometria. Um aumento na largura de linha dos espectros de ressonância ferromagnética é observado para as amostras preparadas a 5 e 10 mTorr, indicando que o aumento da pressão de argônio, durante a deposição, favorece a formação de camadas magnéticas menos homogêneas, devido à interdifusão atômica e desordem estrutural. A combinação dos resultados de reflectividade e ressonância ferromagnética

mostra que a rugosidade e a interdifusão atômica da interface superior é bem maior do que a da interface inferior. Dos resultados de Mössbauer, obtém-se que as interfaces das tricamadas são formadas por 3 fases da liga NiFeMn: a) antiferromagnética, paramagnética e ferromagnética. A fase ferromagnética tende a ser formada perto da camada de NiFe, a fase paramagnética ocupa regiões centrais da interface, enquanto a fase antiferromagnética está próxima do FeMn. Os spins da camada ferromagnética da interface das tricamadas, preparadas em uma pressão de 5 e 10 mTorr de argônio, possuem momentos perpendiculares ao plano do filme. A combinação dos resultados de ressonância ferromagnética e espectroscopia Mössbauer indica que a “rugosidade magnética” é maior do que a rugosidade média quadrática (englobando desordens químicas e estruturais), e é mais pronunciada na interface superior. As interfaces NiFe/FeMn superiores das 3 amostras possuem momentos de spin bem reduzidos; esta diminuição é devida a um aumento da razão interface/volume. O aparecimento de dicroísmo no Mn indica a presença de spins de Mn não-compensados e reversíveis. Dependendo da estrutura local dos spins desta liga, os spins do Mn podem formar acoplamentos ferromagnéticos ou antiferromagnéticos com os átomos de Fe e/ou Ni. Para altas rugosidades, pode-se comprovar que os spins do Mn presentes na liga NiFeMn possuem orientações perpendiculares ao plano do filme. Um resfriamento com campo de 5 T gerou EB positivas e negativas nas interfaces NiFe/FeMn. O dicroísmo se mostrou como uma ferramenta importante para investigar a configuração de spins interfaciais de camadas com baixa rugosidade.

## Abstract

Magnetic and structural studies were done in NiFe/FeMn and NiFe/FeMn/NiFe multilayers. For almost all samples the unidirectional anisotropy was induced with an applied magnetic field during the deposition. Several measurements, like reflectivity, x-ray diffraction, atomic force microscopy, SQUID magnetization, conversion electron Mössbauer spectroscopy, ferromagnetic resonance and X-ray magnetic circular dichroism, were performed to characterize the samples. Among all the systems studied, the Si<100>/WTi/NiFe *buffer* layer were chosen as the best one to stabilize the  $\gamma$ -fcc (face centered cubic) phase of FeMn. Reflectivity and atomic force microscopy measurements inform the roughness oscillations with long wavelengths are introduced by the deposition of the NiFe layer and they exert a strong influence on the roughness cumulative effect that occur in the NiFe/FeMn bilayers. However, the deposition of the second NiFe layer to form the NiFe/FeMn/NiFe trilayer structure blocks the roughness cumulative process, probably due to the strong interdiffusion that occurs at the up FeMn/NiFe interface. The hysteresis loops of the trilayers are very asymmetrical due to different layer thickness for up and down NiFe layers. Trilayers were prepared at different argon gas pressure to change the interfacial roughness. The exchange bias field ( $H_{eb}$ ) is inversely proportional to the NiFe/FeMn interfacial roughness, while the coercivity field ( $H_C$ ) runs in the opposite way. Two magnetic phases with near magnetizations values are distinguished by ferromagnetic resonance results. These two phases are related to up and down NiFe layer. The  $H_{eb}$  obtained by ferromagnetic resonance and magnetometry measurements are very similar. The ferromagnetic resonance line broadens for samples prepared at higher argon pressures. For this reason it can be conclude that the trilayers prepared at higher pressures are more inhomogeneous due to atomic diffusion and structural disorder at the interface. Reflectivity and ferromagnetic resonance results inform the up NiFe/FeMn interface roughness is bigger than the down interface roughness. From Mössbauer spectroscopy results, it can be proposed an interface composed by three phases of NiFeMn alloys: a) antiferromagnetic, b) paramagnetic and c) ferromagnetic. Extra planar spins were observed at the interfaces of samples prepared at higher pressures. Ferromagnetic resonance and Mössbauer results show the “magnetic roughness” is bigger than the root mean square roughness obtained by

reflectivity which includes structural and chemical disorders. The “magnetic roughness” is more pronounced in the up NiFe/FeMn interface. It could be proved, by magnetic circular dichroism measurements of up interface, the spin moments are shorter than the spin moments of bulk Fe and Ni due to an increase of the interface/volume ratio. A Mn dichroism can be seen due to the existence of non-compensated and reversible Mn spins. Depending on the local spin configuration, antiferromagnetic and/or ferromagnetic coupling between Mn and Fe and/or Ni are observed. For higher roughness, perpendicular orientation of Mn spins can be observed. Field cooling, from 400 K to 300 K, at 5 T, produces positive and negative exchange bias at the trilayer prepared without a magnetic applied field during the deposition. The dichroism seems to be a very good technique to investigate the interfacial spin configuration with low roughness.



# Sumário

<b>Agradecimentos</b> .....	iii
<b>Resumo</b> .....	v
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>Sumário</b> .....	ix
<b>Lista de Figuras</b> .....	xii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xvi
<b>Capítulo 1</b> .....	18
<b>Capítulo 2</b> .....	22
2.1 - Exchange Bias .....	22
2.1.1 – Modelo Intuitivo .....	22
2.1.2 – Modelo de Meiklejohn e Bean .....	25
2.1.3 - Modelo de Néel .....	26
2.1.4 - Modelo de Malozemoff .....	26
2.1.5 - Modelo de Mauri .....	27
2.1.6 - Modelo de Koon .....	29
2.2 – Configuração de spins interfaciais e sua influência sobre o efeito de EB em sistemas FM/AFM .....	31
2.3 – Antiferromagnetismo da fase $\gamma$ -Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> .....	34
2.4 – Exchange Bias nas multicamadas NiFe/FeMn .....	38
2.4.1 – Bicamadas .....	38
2.4.1.1 - Espessura do NiFe ( $t_{NiFe}$ ) .....	38
2.4.1.2 - Espessura do FeMn ( $t_{FeMn}$ ) .....	39
2.4.1.3 – Estrutura cristalina .....	39
2.4.1.4 – Camada semente ( <i>buffer</i> ) e textura cristalográfica .....	40
2.4.1.5 – Camada protetora ( <i>capping</i> ) .....	42
2.4.1.6 – Rugosidade .....	42
2.4.1.7 – Tensão mecânica .....	42
2.4.1.8 – Domínios magnéticos .....	42
2.4.2 – Tricamadas .....	43
<b>Capítulo 3</b> .....	46
3.1 - Difração de raios-X $\theta$ -2 $\theta$ em baixos e altos ângulos .....	46
3.2 - Ressonância Ferromagnética .....	52
3.2.1 – Conceito .....	53
3.2.2 – Teoria .....	53
3.2.3 - Ressonância em filmes finos .....	57
3.2.4 - Anisotropias, $M_{ef}$ e fator g .....	58
3.2.5 - Ondas de spin em filmes finos .....	60
3.3 - Espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (EMEC) .....	64
3.3.1 – Introdução .....	64
3.3.2 – Interações hiperfinas .....	64
3.4 - Dicroísmo Circular Magnético por Absorção de Raios-X (DCMX) .....	68
3.4.1 – Conceito .....	69
3.4.2 - Magnetismo dos metais 3d .....	69
3.4.3 - Modelo de dois passos .....	70

3.4.4 - Investigando a anisotropia de carga e as propriedades magnéticas .....	73
3.4.5 - Regras de soma .....	73
3.4.5.1 - Regra de soma da Carga.....	73
3.4.5.2 - Regra de soma do spin .....	74
3.4.5.3 - Regra de soma orbital.....	75
3.4.6 - Determinação da razão $m_l/m_s^{\text{eff}}$ .....	75
3.4.7 - Validade das regras de soma .....	76
3.4.8 - Tratamento de dados e obtenção dos resultados .....	76
3.4.8.1 - Normalização dos espectros de absorção .....	76
3.4.8.2 - Correção dos efeitos de saturação .....	79
3.4.8.3 - Contribuição do momento dipolar ( $m_D$ ).....	79
3.4.8.4 - Adição dos momentos magnéticos 4s e 4p .....	79
3.4.8.5 - Aplicação das regras de soma .....	80
<b>Capítulo 4</b> .....	81
4.1 - Produção das Multicamadas Magnéticas .....	81
4.1.1 - Introdução .....	81
4.1.2 – Métodos de Preparação.....	81
4.1.2.1 - Sistema Magnetron Sputtering.....	81
4.1.3 - Substratos .....	84
4.1.4 – Alvos.....	84
4.1.5- Preparação dos filmes finos.....	84
4.1.5.1- Monocamadas e taxas de deposição.....	84
4.1.5.2- Bi e Tricamadas.....	87
4.2 - Caracterização das Multicamadas Magnéticas.....	89
4.2.1 Caracterização Estrutural.....	89
4.2.1.1 - Reflectividade.....	89
4.2.1.2 - Difração convencional de raios-X.....	89
4.2.1.3 - Microscopia de Força Atômica (MFA).....	90
4.2.2- Caracterização Magnética .....	90
4.2.2.1 - Espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (EMEC) .....	91
4.2.2.2 – Magnetometria por SQUID .....	92
4.2.2.3 - Ressonância Ferromagnética (RFM).....	92
4.2.2.4 – Dicroísmo Circular Magnético por Absorção de Raios-X (DCMX).....	94
<b>Capítulo 5</b> .....	95
5.1 - Multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5), $P_T= 2$ mTorr .....	95
5.2 - Multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5), $P_T= 2$ mTorr .....	105
5.3 - Multicamada Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), $P_T= 2$ mTorr .....	110
5.4 - Multicamada Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), $P_T= 2$ mTorr.....	112
5.5 - Multicamada Si<100>/Cu(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(10), $P_T= 2$ mTorr.....	114
5.6 - Multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7), $P_T= 2$ mTorr .....	117
<b>Capítulo 6</b> .....	124
6.1 - Multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(10), preparada em 2, 5 e 10 mTorr .....	124
6.1.1 – Reflectividade.....	124
6.1.2 – Difração convencional de raios- X .....	128
6.1.3 - Magnetometria .....	129

6.1.4 – Ressonância Ferromagnética .....	131
6.1.5 – Espectroscopia Mössbauer .....	141
6.1.6 – Dicroísmo circular magnético por absorção de raios-X .....	148
<b>Capítulo 7</b> .....	157
<b>Apêndice A</b> .....	158
<b>Perfil Magnético Em Profundidade</b> .....	158
<b>Referências</b> .....	164

## Lista de Figuras

Fig.2.1 – Diagrama esquemático da configuração de spins correlacionado ao ciclo de histerese de uma bicamada FM-AFM [5].	23
Fig. 2.2 – Diagrama esquemático das configurações interfaciais colineares de spin compensadas e não-compensadas em bicamadas FM-AFM [31]	24
Fig. 2.3 – Diagrama esquemático apresentando dois exemplos de configurações não-colineares (ângulo de 90°) em bicamadas FM-AFM [31].	24
Fig. 2.4 – Esquemática de possíveis configurações de spins na interface rugosa (simulada por degraus) de uma bicamada FM-AFM com estruturas compensadas (a) e não compensadas (b). A linha azul marca o limite entre o material FM e AFM. As interações magnéticas frustradas estão indicadas pela letra “X”.	27
Fig. 2.5 – Figura esquemática do modelo de Mauri e colaboradores, que apresenta um filme FM ultrafino sobre um substrato AFM, mostrando uma única subrede do AFM. O AFM possui anisotropia uniaxial ao longo do eixo $z$ , o campo magnético é aplicado na direção $-z$ e o acoplamento de troca, através da interface com espessura $\epsilon$ , é positivo [36, 37].	28
Fig. 2.6 – Ilustração da configuração de spins nas camadas FM e AFM, onde os spins interfaciais do AFM apresentam <i>canting</i> [38].	29
Figura 2.7 – Célula unitária apresentando a configuração de spins mais favorável (modelo $\langle 111 \rangle$ ), segundo a minimização da energia na liga $Fe_{50}Mn_{50}$ [54].	35
Figura 2.8 – Estrutura de spins no modelo $\langle 111 \rangle$ para diferentes orientações em estrutura cúbicas [32, 65].	37
Figura 3.1 – Esquema de uma região da superfície de um filme fino, apresentando uma ilustração didática para o cálculo da $\sigma$ (equação 3.22) [19].	51
Figura 3.2 – Diagrama esquemático representando a precessão do momento magnético de spin de um elétron em torno de um campo magnético estático externo.	53
Figura 3.3 – Precessão da magnetização considerando a ação do campo magnético externo $\vec{H}_{ext}$ e do campo oscilante $\vec{h}(t)$ [148].	54
Figura 3.4 – Diagrama mostrando os subníveis de energia em um sistema de spin $\frac{1}{2}$ , degenerados pelo efeito Zeeman. $E_f$ representa a energia do fóton incidente necessária para que haja ressonância.	55
Figura 3.5 – Sistema de coordenadas esféricas especificando a magnetização e as componentes do campo efetivo [144].	57
Figura 3.6 – Magnetização $\vec{M}$ , campo magnético $\vec{H}$ e anisotropia uniaxial $\vec{k}$ representados em um sistema de coordenadas onde o filme encontra-se no plano $xy$ .	57
Figura 3.7 – a) Ocupação do orbital $d$ onde $n_h$ é o número de estados vazios ou número de buracos, b) população de buracos $3d$ , considerando somente o $m_s$ , e c) população de buracos $3d$ , considerando somente o $m_l$ em metais de transição ferromagnéticos.	70
Figura 3.8 – DCMX ilustrado para o modelo de um elétron contendo somente $m_s$ (a) e somente $m_l$ (b). As transições ocorrem do subnível $2p$ para estados vazios (buracos) da banda de condução $3d$ (estados acima de $E_f$ ). É necessário considerar a interação spin-órbita para o $m_s$ (a), enquanto que para $m_l$ não. Subtraindo-se os espectros de absorção da borda $L$ , adquiridos com luz polarizada à direita e à esquerda, obtemos os valores $A$ (borda $L_3$ ) e $B$ (borda $L_2$ ), respectivamente.	71

Figura 3.9 – Espectro de absorção da camada <b>L</b> para o Fe, Co, Ni e Cu. A soma das intensidades das linhas <b>L<sub>2</sub></b> e <b>L<sub>3</sub></b> é proporcional ao número de buracos <b>n<sub>h</sub></b> de cada elemento. ....	72
Figura 3.10 – Espectros de absorção de um filme fino de Fe com 50 nm tomados com polarização à esquerda (círculos abertos magenta) e à direita (círculos abertos pretos); espectro de absorção isotrópica <b>E<sup>0</sup></b> (linha verde), função de dois degraus do espectro contínuo <b>E<sup>Cont</sup></b> (linha preta), espectro de absorção isotrópica extraindo-se o espectro contínuo <b>E<sup>iso</sup></b> (linha vermelha) e espectro de dicroísmo (linha azul).....	78
Figura 4.1 - Esquema do sistema <i>Magnetron Sputtering</i> do laboratório de filmes finos do CBPF. ....	83
Figura 4.2 - Esquema do processo de preparação de filmes finos através da técnica de <i>sputtering</i> . ....	83
Figura 4.3- Diagrama esquemático de um sistema Mössbauer que trabalha na geometria de espalhamento (reflexão). ....	91
Figura 4.4 – Esquema representando um experimento de RFM, onde o <b>h(t)</b> é aplicado perpendicularmente ao <b>H<sub>ext</sub></b> e os eletroímãs podem girar em torno do eixo de propagação do <b>h(t)</b> . As ilustrações em vermelho e verde representam as posições da amostra, em relação ao espectrômetro, para varreduras no plano e fora do plano, respectivamente. ....	93
Figura 5.1 – Difratoograma de raios-X de uma camada única de WTi com 17 nm de espessura. ....	96
Figura 5.2 – Curvas de reflectividade (em linha preta) de cada camada da deposição progressiva da multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10). Os ajustes teóricos, obtidos com o programa WINGIXA, estão representados em vermelho. ....	97
Figura 5.3 – Imagens superficiais dos filmes: (a) Si<100>/WTi(10), (b) Si<100>/WTi(10)/NiFe(5), (c) Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15) e (d) Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10). ....	98
Figura 5.4 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5). ....	101
Figura 5.5 – Difratoogramas de raios-X das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5). ....	103
Figura 5.6 – Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5). ....	104
Figura 5.7 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5). ....	106
Figura 5.8– Difratoogramas de raios-X das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5). A intensidade do difratograma, onde <b>t=1 nm</b> , foi multiplicada por 3 para melhor evidenciar o pico relativo ao NiFe e ao FeMn. ....	107
Figura 5.9 – Curvas de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5). ....	108
Figura 5.10 – Espectros Mössbauer das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5), com <b>t= 5nm (a)</b> e <b>t= 20 nm (b)</b> . Os espectros foram tomados à temperatura ambiente. ....	109
Figura 5.11 – Difratoogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10). ....	111
Figura 5.12 – Ciclo de histerese das multicamadas Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com <b>t= 3 nm (a)</b> e <b>t= 5nm (b)</b> . ....	112

Figura 5.13 – Difratogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10). .....	113
Figura 5.14 - Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com $t_{\text{NiFe}} = 5$ nm (a) e 10 nm (b). .....	114
Figura 5.15 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10). .....	115
Figura 5.16 – Difratogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10). .....	116
Figura 5.17 – Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com $t = 5$ nm (a) e 10 nm (b). Na figura a, a região 1 é relativa aos grãos não acoplados e a região 2 é relativa aos grãos acoplados. ..	117
Figura 5.18 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), da deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7). .....	118
Figura 5.19 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha) das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7). .....	120
Figura 5.20 – Difratogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7). .....	121
Figura 5.21 – Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7), com os respectivos $H_{\text{eb1}}$ , $H_{\text{C1}}$ , $H_{\text{eb2}}$ , $H_{\text{C2}}$ . .....	122
Figura 5.22 – Ciclo de histerese da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(10)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7) e seus respectivos $H_{\text{eb}}$ e $H_{\text{C}}$ . .....	123
Figura 6.1 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7) preparada a 5 mTorr. .....	125
Figura 6.2 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7) preparada a 10 mTorr. .....	126
Figura 6.3 – Ajustes das curvas de reflectividade das amostras A2, A5 e A10. .....	127
Figura 6.4 – Difratogramas convencionais de raios-X das tricamadas A2, A5 e A10. ....	128
Figura 6.5 – Ciclos de histerese magnética das amostras A2, A5 e A10. ....	129
Figura 6.6 – Dependência do $H_{\text{eb1}}$ , $H_{\text{C1}}$ , $H_{\text{eb2}}$ e $H_{\text{C2}}$ em função de $\sigma$ . .....	130
Figura 6.7 – Espectros resultantes da varredura no plano das amostras A2 e A10, para campos magnéticos externos ( $H_{\text{ext}}$ ) paralelos (i), perpendiculares (ii) e antiparalelos (iii) ao sentido do $H_{\text{eb}}$ . .....	131
Figura 6.8 – Varredura angular no plano das amostras A2, A5 e A10, extraídas das medidas de RFM, com o campo de microondas aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. As fases I e S, relativas às camadas de NiFe, inferior e superior, respectivamente, estão destacadas. ....	134
Figura 6.9 – Espectros de RFM, resultantes da varredura fora do plano, da amostra A2. Os modos I e S, referentes às fases I e S, respectivamente, estão indicados na figura. ....	135
Figura 6.10 - Espectros de RFM, resultantes da varredura fora do plano, da amostra A5 (a e b), onde as fases I e S estão destacadas. Segunda derivada de absorção ( $\theta_{\text{H}} = 0^\circ$ ) (c) destacando 4 modos de onda de spin, referentes à fase I. ....	136

Figura 6.11 – Campos de ressonância de onda de spin, do espectro na configuração perpendicular, da amostra <b>A5</b> , em função do número de onda de spin. A linha vermelha é o resultado do ajuste linear dos pontos experimentais (quadrados cheios). .....	137
Figura 6.12 - Espectros de RFM, resultantes da varredura fora do plano, da amostra <b>A5</b> (a e b), onde as fases <b>I</b> e <b>S</b> estão destacadas. Na figura <b>a</b> , existe uma ampliação da região do espectro ocupada pela fase <b>S</b> . .....	138
Figura 6.13 - Varredura angular fora do plano das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> , extraídas das medidas de RFM. ....	139
Figura 6.14 - Variação da $\Delta H_L$ dos modos <b>I</b> e <b>S</b> em função da $\sigma$ (obtida por reflectividade). .....	140
Figura 6.15 – Espectros Mössbauer das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> , tomados à temperatura ambiente. ....	141
Figura 6.16 – Espectro Mössbauer da amostra Si<100>/WTi(10)/NiFe(30)/FeMn(15)/Ni57Fe(1,3)/NiFe(7,5)/WTi(10), preparada a 5 mTorr, com a inserção de uma camada de NiFe contendo 95,16 % de 57Fe na sua composição. ....	144
Figura 6.17 – Figura esquemática exemplificando um possível arranjo estrutural, magnético e químico das tricamadas NiFe/FeMn/NiFe. ....	147
Figura 6.18 – Figura ilustrativa mostrando uma possível formação de grãos (domínios) na fase FM e na fase FM/AFM da interface. Um possível acoplamento entre os spins é estabelecido. ....	148
Figura 6.19 – Espectros de absorção e dicroísmo das amostras de Fe e Ni .....	149
Figura 6.20 – Ciclos de histerese magnética da amostra <b>A2</b> . Estas medidas foram obtidas com o campo externo máximo de 10 KOe fazendo um ângulo de 45, 60 e 90 graus com o plano do filme. ....	150
Figura 6.21 – $m_s^{eff}$ do Fe ( <b>a</b> ) e do Ni ( <b>b</b> ), em função da espessura erodida nas amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . A linha vermelha representa um guia para os olhos. A linha azul indica o valor encontrado por J. Kunes e colaboradores [231] para o momento de spin do Fe e do Ni na liga NiFe. ....	151
Figura 6.22 – Espectros de absorção e sinal de dicroísmo do Fe de uma camada única de FeMn. ....	153
Fig. 6.23 – Espectro de absorção e sinal de dicroísmo do Mn próximo à interface superior (FeMn/NiFe) nas amostras <b>A2</b> ( <b>a</b> ), <b>A5</b> (profundidade de 14 nm) ( <b>b</b> ) e ( <b>c</b> ) <b>A5</b> (profundidade de 16 nm). ....	155
Figura 6.24 – Curva de histerese da tricamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(13)/NiFe(10)/WTi(7), obtida à temperatura ambiente, após um resfriamento, desde a temperatura de 400 K até 300 K, em um campo magnético de 5 T. ....	156
Figura A.1– Intensidade de absorção de raios-X da borda $L_3$ do Mn (preto) e do Ni (vermelho) das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> em função da espessura erodida. ....	161

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Momento magnético do Fe e do Mn para o modelo de spin <111>, onde os átomos de Fe ocupam os sítios da face [67, 68]. .....	38
Tabela 3.1 – Energias, intensidades e alcances dos fótons e elétrons emitidos depois da absorção ressonante do estado 14,4 keV do <sup>57</sup> Fe (coeficiente de conversão eletrônica $\alpha=8,2$ ) [172]. .....	67
Tabela 3.2 - Valores calculados dos momentos $\mathbf{m}_s^d$ , $\mathbf{m}_s^p$ , $\mathbf{m}_s^s$ e $\mathbf{m}_s^T$ para o Ni(001), Co(0001), Fe(001) e Fe e Ni no composto Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> . .....	80
Tabela 3.3 – Número de buracos $n_h$ 3d para o Fe ( <i>bulk</i> ), Co( <i>bulk</i> ), Ni( <i>bulk</i> ), Fe e Ni na liga NiFe. ....	80
Tabela 4.1 - Alvos utilizados na preparação das multicamadas através da técnica de <i>sputtering</i> . .....	84
Tabela 4.2 – Calibrações dos alvos ( <i>sputtering</i> ) utilizados, com as suas respectivas taxas de deposição, descrevendo detalhadamente os parâmetros de deposição. ....	86
Tabela 4.3 – Taxas de deposição dos alvos W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> , Ni <sub>81</sub> Fe <sub>19</sub> e Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> para 5 e 10 mTorr, obtida através de medidas indiretas com os cristais de quartzo. ....	86
Tabela 4.4 – Quadro esquemático apresentando as séries de multicamadas produzidas nesta tese. ....	88
Tabela 5.1 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade e dos valores de $\sigma$ , $\sigma_{max}$ , $\xi$ e $\mathbf{h}$ obtidos por MFA, dos filmes resultantes da deposição progressiva da multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10)/. As superfícies e/ou interfaces estão discriminadas por um código de cores. ....	99
Tabela 5.2 – Resultados das espessuras e rugosidades obtidas dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5). ....	102
Tabela 5.3 – Valores do $\mathbf{H}_{eb}$ e $\mathbf{H}_C$ extraídos das curvas de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5). ....	105
Tabela 5.4 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5). ....	106
Tabela 5.5 – Valores do $H_{eb}$ e $H_C$ extraídos dos ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5). ....	108
Tabela 5.6 - Valores de $\mathbf{H}_{Hf}$ , deslocamento isomérico $\delta$ e área relativa dos picos 1 e 2 da distribuição de $\mathbf{H}_{Hf}$ das amostras <b>a</b> e <b>b</b> . ....	110
Tabela 5.7 – Valores do $\mathbf{H}_{eb}$ , $\mathbf{H}_C$ e $\mathbf{M}_d$ para as multicamadas Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com $t= 3$ e 5 nm. ....	112
Tabela 5.8 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10). ....	115
Tabela 5.9 – Valores do $\mathbf{H}_{eb}$ e $\mathbf{H}_C$ para as multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com $t= 5$ nm ( <b>a</b> ) e 10 nm ( <b>b</b> ). Para $t= 5$ nm, a tabela apresenta dois valores de $\mathbf{H}_{eb}$ ( $\mathbf{H}_{eb1}$ e $\mathbf{H}_{eb2}$ ) e dois valores de $\mathbf{H}_C$ ( $\mathbf{H}_{C1}$ e $\mathbf{H}_{C2}$ ), relativos a regiões distintas do ciclo de histerese da figura 5.17 (a). ....	117
Tabela 5.10 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7)/, camada por camada. ....	119
Tabela 5.11 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7). ....	120



Tabela 5.12 – Valores do $H_{eb1}$ , $H_{C1}$ , $H_{eb2}$ , $H_{C2}$ extraídos dos ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7).....	122
Tabela 6.1 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade da deposição progressiva, camada por camada, da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7)/ preparada a 5 mTorr. ....	125
Tabela 6.2 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade da deposição progressiva, camada por camada, da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7)/ preparada a 10 mTorr. ....	126
Tabela 6.3 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . ....	127
Tabela 6.4 - Valores dos $H_{eb1}$ e $H_{C1}$ (interface inferior NiFe/FeMn) e $H_{eb2}$ e $H_{C2}$ (interface superior FeMn/NiFe) das tricamadas <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . ....	129
Tabela 6.5 – Resumo dos resultados obtidos da varredura angular no plano das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . ....	133
Tabela 6.6 – Resumo dos resultados obtidos da varredura angular fora do plano das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . As incertezas nas medidas estão colocadas entre parênteses. ....	140
Tabela 6.7 – Principais parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer, extraídos à temperatura ambiente, das amostras <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . ....	142
Tabela A.1 – Fração percentual aproximada do Fe e do Ni extraídos das intensidades das bordas $L_3$ do Fe e do Ni em diferentes profundidades da amostra <b>A2</b> , <b>A5</b> e <b>A10</b> . ....	162

# Capítulo 1

## Introdução

O efeito de *exchange bias* (EB) [1-8], descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean [1] em sistemas de nanopartículas de Co com superfícies oxidadas, é caracterizado, principalmente, por um desvio no ciclo de histerese ao longo do eixo do campo magnético (H). Meiklejohn e Bean [1-3] reportaram que o efeito de EB surge de uma anisotropia unidirecional gerada pela interação entre os spins do cobalto, que é ferromagnético (FM), e os spins da superfície oxidada (CoO), que é antiferromagnética (AFM), quando as partículas são resfriadas desde uma temperatura  $T < T_C$ , até uma temperatura  $T < T_N$ , considerando  $T_C > T_N$  ( $T_N$  é a temperatura de Néel do AFM e  $T_C$  é a temperatura de Curie do FM). Esta descoberta deu origem a uma série de aplicações tecnológicas, como por exemplo, cabeças leitoras e dispositivos spintrônicos. Uma descrição mais detalhada do fenômeno é dada no capítulo 2.

Além da observação do fenômeno de EB em nanopartículas, a EB é também encontrada em outros tipos de sistemas com interfaces FM-AFM, tais como: materiais inhomogêneos [1, 2, 8], filmes FM em monocristais AFM e filmes finos em forma de multicamadas [9-13]. Para o caso de filmes finos em forma de multicamadas, a anisotropia unidirecional também pode ser obtida depositando as camadas FM e AFM com um campo magnético aplicado. Neste trabalho é focalizado o efeito de EB em multicamadas de filmes finos.

EB é considerado um efeito onde os estados magnéticos interfaciais controlam as principais propriedades magnéticas do sistema [4]. Devido à sua natureza, o campo de *exchange bias* ( $H_{eb}$ ), associado à interação de EB, depende fortemente da configuração de spins interfaciais. A determinação da configuração de spins exata na interface continua sendo um problema básico para esclarecer o efeito de EB. Além disto, é usual supor que a configuração de spins da parte interna da camada (*bulk*) continua preservada. Por este motivo, do ponto de vista básico, existe uma necessidade de investigar mais a estrutura interfacial de spins destes materiais para um melhor controle do efeito de EB em aplicações

tecnológicas. Alguns modelos e resultados experimentais, envolvendo a configuração de spins interfaciais em sistemas com EB, são apresentados no capítulo 2.

Outro ponto que não está claro é o efeito de rugosidade na EB de filmes finos. Em muitos sistemas com EB, a magnitude do  $\mathbf{H}_{eb}$  decresce com o aumento da rugosidade [14-16], enquanto outros aparentam ser menos sensíveis à rugosidade [17] ou apresentam comportamento oposto [18]. De uma forma geral, estas regiões rugosas podem produzir diversos efeitos sobre as propriedades magnéticas básicas do sistema FM/AFM. Por exemplo, a rugosidade pode modificar a orientação de spins, em determinadas regiões da interface, de forma que o número total de aprisionamento de spin (o spin está preso pela anisotropia unidirecional e não pode girar por ação da magnetização) em uma determinada direção seja reduzido, e conseqüentemente, exista uma redução na magnitude do  $\mathbf{H}_{eb}$  [14]. Entretanto, esta explicação não é válida para sistemas com superfícies compensadas, porque a superfície continua compensada independentemente da rugosidade. Um real entendimento da configuração de spins interfaciais pode auxiliar a elucidar este problema. Outra propriedade magnética que pode ser influenciada é o campo coercitivo ( $\mathbf{H}_C$ ), já que alterações na rugosidade interfacial tendem a modificar os defeitos e a desordem estrutural próxima à interface, e conseqüentemente, a barreira de potencial interfacial.

O objetivo desta tese é estudar a influência da rugosidade sobre o  $\mathbf{H}_{eb}$  de bicamadas NiFe/FeMn e tricamadas NiFe/FeMn/NiFe preparadas por *sputtering*. Através deste estudo, pretende-se entender quais são as características e as propriedades estruturais da rugosidade, bem como o seu efeito sobre as propriedades magnéticas e a configuração de spins interfaciais destas multicamadas.

Escolheu-se a multicamada  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ , dentre outros sistemas de filmes finos magnéticos, porque este sistema foi intensamente estudado nas últimas décadas, já que apresenta altos efeitos de EB ( $\mathbf{H}_{eb}$ ) e baixos  $\mathbf{H}_C$ , podendo ser utilizada como sensor magnético. A liga  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ , também chamada *permalloy*, é vastamente utilizada em dispositivos sensores, formados por multicamadas de filmes finos, porque possui alta permeabilidade magnética ( $10^5 \mu\text{N}/\text{A}^2$ ), baixa coercividade ( $\sim 1$  Oe), baixa anisotropia magnetocristalina (dependente do método de preparação e pós-tratamentos térmicos), magnetoestricção próxima de zero e uma magnetoresistência anisotrópica significativa (5 %) [19-22]. A composição  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ , por sua vez, favorece uma maior estabilidade da fase

$\gamma$ -cfc (cúbica de face centrada) antiferromagnética e tem apresentado resultados promissores em sistemas de EB [23-26]. Para uma simplificação de notação, neste trabalho de tese, as ligas  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  e  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  são denominadas: NiFe e FeMn, respectivamente.

Aqui são destacados alguns pontos importantes relacionados ao problema que é tratado nesta tese; maiores informações sobre o sistema NiFe/FeMn são dadas no capítulo 2. Alguns autores demonstraram que a magnitude do  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$ , neste sistema, depende de vários fatores, tais como: as espessuras da camada FM e da camada AFM, a configuração interfacial dos spins, a rugosidade, a textura cristalográfica, o tamanho de grão, entre outros. Por exemplo, foi reportado na literatura que a camada semente (*buffer layer*) influencia o grau de cristalinidade dos filmes, e conseqüentemente modifica o valor de  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  [23-26]. Além disto, a influência destes fatores no valor do  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  pode depender fortemente dos métodos de preparação. Por exemplo, Liu e colaboradores [27] mostraram que o efeito da rugosidade no efeito de EB do sistema NiFe/FeMn depende do método de preparação.

Tratamentos térmicos, pós-preparação, também podem gerar efeitos ambíguos sobre o  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  do sistema NiFe/FeMn, podendo promover aumento [28, 29] ou decréscimo do  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  [30]. Isto pode ser explicado pelo fato do tratamento térmico geralmente promover a estabilização da fase  $\gamma$  do FeMn, aumentando o efeito de EB em multicamadas NiFe/FeMn. Entretanto, o tratamento térmico também pode produzir o aumento da graduação composicional, através da difusão atômica entre os elementos da interface, e até a formação de uma terceira camada que poderia aumentar ou diminuir o efeito de EB, dependendo de que forma e como a graduação composicional influencia na EB destas multicamadas. Neste trabalho de tese não são aplicados tratamentos térmicos nas amostras, com o objetivo de evitar a difusão atômica pós-preparação e uma possível alteração da rugosidade por relaxação da estrutura. O objetivo é estudar as multicamadas como preparadas e não adicionar outro processo (tratamento térmico) que possa influenciar as propriedades interfaciais.

Os filmes foram preparados no Laboratório de Magnetron *Sputtering* do CBPF, onde diferentes rugosidades foram inseridas nos filmes através da variação da pressão de argônio.

A análise estrutural das amostras foi realizada utilizando as técnicas de microscopia de força atômica (MFA), difração de raios-X e reflectividade. Das medidas de MFA e

reflectividade foram extraídos os valores de rugosidade, bem como algumas de suas propriedades. A análise magnética foi feita utilizando as técnicas: Magnetometria (SQUID), ressonância ferromagnética (RFM), dicroísmo circular magnético por absorção de raios-X (DCMX) e a espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (EMEC). Das medidas de magnetometria e RFM pôde-se estimar a magnitude do  $\mathbf{H}_{eb}$ . As medidas de RFM também dão informações sobre a anisotropia e fases magnéticas presentes nas amostras. As técnicas experimentais sofisticadas de DCMX e EMEC foram utilizadas para estudar a configuração de spins interfaciais em camadas internas e interfaces de nossas multicamadas.

## Capítulo 2

### Aspectos Teóricos

#### 2.1 - Exchange Bias

##### 2.1.1 – Modelo Intuitivo

Uma descrição ilustrativa, baseada no modelo de Meiklejohn e Bean [1-3], foi descrita por Nogués e Schuller [5] para uma bicamada de filmes finos compostas de materiais FM/AFM. Neste modelo supõe-se uma bicamada FM-AFM de filmes finos crescida sem campo magnético aplicado. Supondo que a temperatura do sistema é  $T_N < T < T_C$ , quando aplica-se um campo magnético externo, os spins do FM alinham-se com o campo, enquanto os spins da camada AFM ficam desorientados, pois estão no estado paramagnético (Fig. 2.1a). Resfriando o sistema, com campo magnético aplicado, através da temperatura  $T < T_N$ , os spins da camada AFM próximos à interface se alinham paralelamente aos spins da camada FM (Fig 2.1b). Esta não é a única configuração possível (ver-se-á outras adiante), mas para uma explicação ilustrativa é conveniente utilizá-la. Em princípio, os spins da camada AFM estão configurados de uma forma que a magnetização líquida total é zero. Quando o campo magnético é revertido os spins da camada FM tendem a girar, enquanto os da camada AFM mantêm-se ancorados devido a forte anisotropia da camada AFM, que é bem maior do que a da camada FM. Assim, os spins interfaciais da camada AFM exercem um torque sobre os spins da camada FM, tentando mantê-los na posição original (fig. 2.1c). Aumentando-se ainda mais a magnitude do campo magnético no sentido reverso ao do resfriamento, consegue-se vencer o torque exercido pelos spins interfaciais da camada AFM e os spins da camada FM giram até ser obtida a situação de saturação (fig 2.1d). Aumentando-se, agora, o campo magnético no mesmo sentido do campo durante o resfriamento, os spins da camada FM giram, coerentemente, mesmo antes de haver a reversão do campo magnético, pois agora os spins do AFM exercem um torque no mesmo sentido do campo aplicado (fig. 2.1e).

Assim, o sistema funciona como se houvesse um campo de bias ( $H_{eb}$ ) interno que gera um desvio no ciclo de histerese (EB). Para a maioria dos sistemas magnéticos que possuem EB, o centro do ciclo de histerese desloca-se para campos negativos, onde conforme o modelo intuitivo, descrito acima, os spins interfaciais da camada FM e da

camada AFM acoplam-se ferromagneticamente. Entretanto, alguns sistemas como as bicamadas  $\text{FeF}_2/\text{Fe}$  e  $\text{MnF}_2/\text{Fe}$ , quando resfriadas desde temperaturas  $T < T_C$  até temperaturas  $T < T_N$ , em altos campos magnéticos externos (da ordem de 5 T), apresentam o fenômeno EB positivo, onde o acoplamento entre a camada FM e a camada AFM é antiferromagnético e o centro do ciclo de histerese desloca-se para campos positivos. Para o caso de resfriamento em baixos campos, estes sistemas também apresentam EB negativa [11-13].

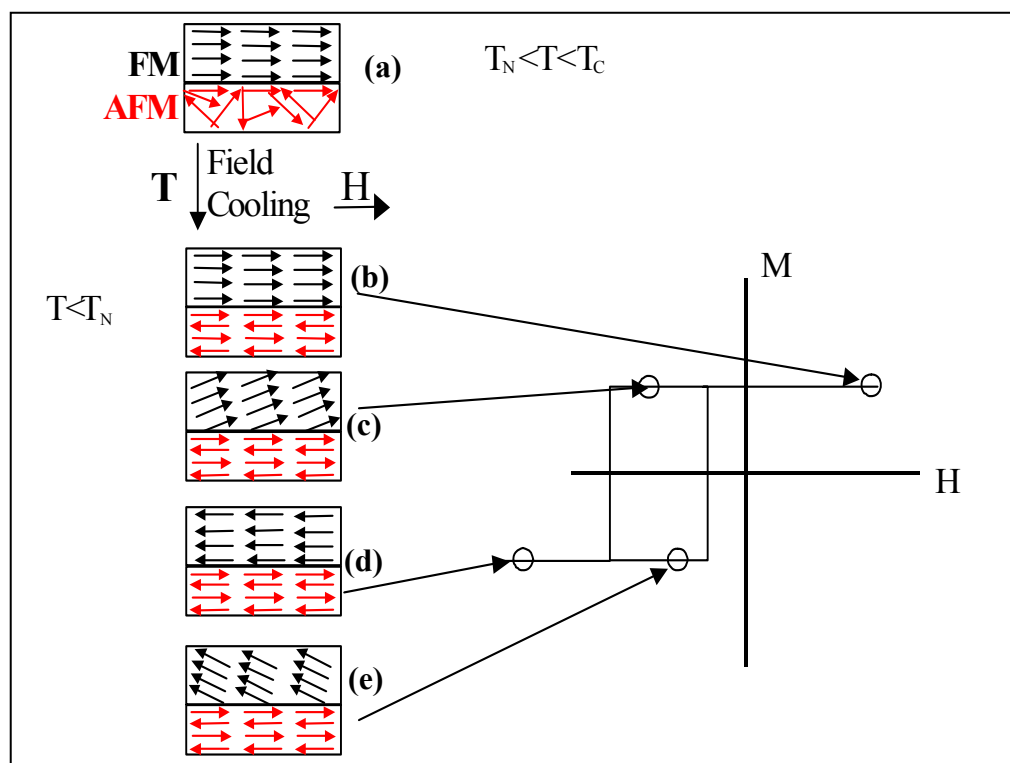


Fig.2.1 – Diagrama esquemático da configuração de spins correlacionado ao ciclo de histerese de uma bicamada FM-AFM [5].

Nos sistemas de EB a temperatura crítica na qual o efeito de EB se extingue é chamada temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), sendo  $T_B < T_N$ .

Antes de abordar alguns dos modelos teóricos existentes esclarecer-se-á alguns termos comumente utilizados na literatura para descrever a configuração de spins do material FM e do material AFM.

No caráter volumétrico, a camada AFM possui uma estrutura de spins totalmente compensada, ou seja, a magnetização global da camada AFM é nula (efeitos de superfície são desprezados). No entanto, no caso de uma configuração interfacial colinear, ou seja, onde os spins interfaciais da camada FM e da camada AFM estão alinhados sobre uma mesma reta, destacam-se dois termos muito utilizados na literatura: estrutura interfacial compensada (magnetização nula da contribuição interfacial da camada AFM) ou não-compensada (magnetização não nula da contribuição interfacial da camada AFM) (figura 2.2).

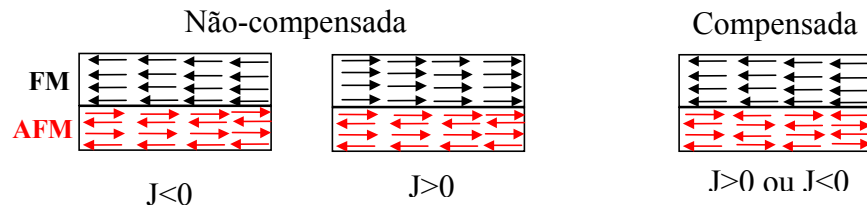


Fig. 2.2 – Diagrama esquemático das configurações interfaciais colineares de spin compensadas e não-compensadas em bicamadas FM-AFM [31].

Os spins interfaciais da camada FM e da camada AFM podem ainda formar configurações não-colineares, conforme exemplos abaixo [31] (figura 2.3). Neste caso particular, os spins (domínios) da camada AFM estão perpendiculares aos spins da camada FM. É relevante dizer que a não-colinearidade pode gerar ângulos desde  $0^\circ$  até  $180^\circ$  entre os domínios FM e AFM.

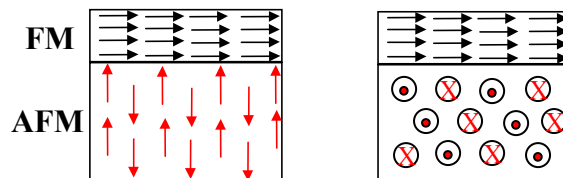


Fig. 2.3 – Diagrama esquemático apresentando dois exemplos de configurações não-colineares (ângulo de  $90^\circ$ ) em bicamadas FM-AFM [31].

Muitas outras configurações são possíveis, por exemplo, pode haver formação de paredes de domínios no FM e no AFM, *spin-flop* dos spins interfaciais do AFM, entre outros. Algumas destas possíveis configurações serão apresentadas na descrição dos modelos teóricos mais relevantes.



Outro conceito importante é a idéia de spins FM *pinned* (travados) e *unpinned* (destravados) pela anisotropia da camada AFM, pois somente os spins que se encontram travados participam do mecanismo que gera o efeito de EB. Nas camadas AFM, ainda pode-se dividir os spins interfaciais entre reversíveis e irreversíveis, frente à ação da magnetização, ou seja, alguns spins da camada AFM podem reverter sua magnetização junto com os spins do FM, enquanto outros continuam congelados.

### 2.1.2 – Modelo de Meiklejohn e Bean

O primeiro modelo para descrever o efeito de EB foi proposto por Meiklejohn e Bean (figura 2.1) [1-3]. Eles supuseram uma rotação coerente para a magnetização do material FM e do material AFM e definiram a energia por unidade de área interfacial (E) como sendo:

$$E = -HM_{FM}t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{FM}t_{FM} \sin^2(\beta) + K_{AFM}t_{AFM} \sin^2(\alpha) - J_{FM/AFM} \cos(\beta - \alpha) \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $\mathbf{H}$  é o campo magnético aplicado,  $\mathbf{M}_{FM}$  é a magnetização de saturação do FM,  $t_{FM}$  e  $t_{AFM}$  são as espessuras do FM e do AFM, respectivamente,  $\mathbf{K}_{FM}$  e  $\mathbf{K}_{AFM}$  são as anisotropias volumétricas do FM e do AFM,  $\mathbf{J}_{FM/AFM}$  é a constante de troca interfacial,  $\alpha$  é o ângulo entre  $\vec{M}_{AFM}$  e  $\vec{K}_{AFM}$ ,  $\beta$  é o ângulo entre  $\vec{M}_{FM}$  e  $\vec{K}_{FM}$  e  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{H}$  e  $\vec{K}_{FM}$ .

Considerando:

$$K_{FM}t_{FM} \ll K_{AFM}t_{AFM} \quad \text{Equação 2.2}$$

e minimizando a energia com respeito a  $\alpha$  e  $\beta$ , o  $\mathbf{H}_{eb}$  pode ser escrito como:

$$H_{eb} = \frac{J_{FM/AFM}}{a^2 M_{FM} t_{FM}} \quad \text{Equação 2.3}$$

Um outro importante resultado é que a condição:

$$K_{AFM}t_{AFM} \geq J_{FM/AFM} \quad \text{Equação 2.4}$$

deve ser atendida para que haja o efeito de EB [1], caso contrário os spins do AFM girariam junto com os do FM.

Assumindo que:

$$J_{FM} \geq J_{FM/AFM} \geq J_{AFM} \quad \text{Equação 2.5}$$

o valor obtido para  $\mathbf{H}_{eb}$  é algumas ordens de grandeza maior do que os resultados experimentais, usualmente encontrados na literatura [32]. Devido a esta discrepância, diferentes aproximações da equação de energia são usadas para modelar os ciclos de histerese. Alguns destes modelos desenvolvidos são brevemente discutidos a seguir.

### 2.1.3 - Modelo de Néel

O modelo formulado por Néel [33], dez anos após a descoberta da EB, considera um material AFM com anisotropia fraca e com estrutura interfacial de spins não compensada que se acopla ferromagneticamente com a camada interfacial do FM. Desta forma, a magnetização  $\vec{m}_i$  da camada  $i$ , do AFM ou do FM, é uniforme dentro da camada e paralela à interface. Considerando o parâmetro de rede  $\mathbf{a} = 1$  como unidade de comprimento, a condição para  $\vec{m}_i$  estar em equilíbrio é:

$$JS^2 \left[ \sin \frac{1}{2}(\theta_{i+1} - \theta_i) + \sin \frac{1}{2}(\theta_{i-1} - \theta_i) \right] - 2K \sin \theta_i = 0 \quad \text{Equação 2.6}$$

onde  $\frac{1}{2}\theta_i$  é o ângulo entre  $\vec{m}_i$  e o eixo de fácil magnetização, e  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  são os mesmos parâmetros definidos na equação 2.1.

Na aproximação contínua temos:

$$JS^2 \frac{d^2\theta}{di^2} - 4K \sin \theta = 0 \quad \text{Equação 2.7}$$

Resolvendo a equação para valores específicos de  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$ , Néel foi capaz de obter um perfil da magnetização para as diversas camadas do FM ou do AFM. Entretanto, a aproximação contínua desta equação requer uma espessura mínima dos materiais FM e AFM para ser válida. Por exemplo, a espessura mínima no caso do Fe é de 100 nm. Assim, apesar do modelo de Néel ser bem relevante, sua aplicação é limitada pelas espessuras das camadas FM e/ou AFM e, portanto, torna-se inviável para a maioria dos sistemas utilizados hoje em dia.

### 2.1.4 - Modelo de Malozemoff

Em 1987, Malozemoff [34, 35] propôs um modelo baseado em interfaces FM/AFM com uma dada rugosidade, de forma que estruturas interfaciais de spins compensadas e não

compensadas pudessem ser formadas (figura 2.4). A idéia é fundamentada em uma interface rugosa gerando um campo magnético randômico que age nos spins interfaciais, produzindo a anisotropia unidirecional, responsável pelo efeito da EB.

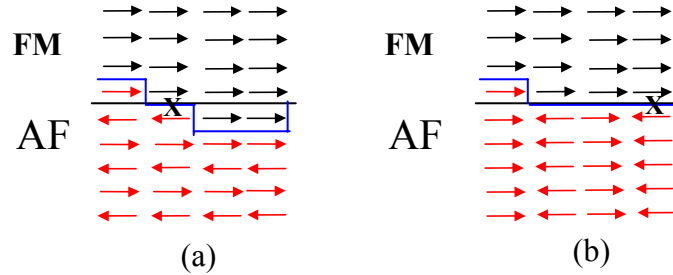


Fig. 2.4 – Esquematização de possíveis configurações de spins na interface rugosa (simulada por degraus) de uma bicamada FM-AFM com estruturas compensadas (a) e não compensadas (b). A linha azul marca o limite entre o material FM e AFM. As interações magnéticas frustradas estão indicadas pela letra “X”.

A camada AFM é formada por uma estrutura de multidomínios (com paredes de domínio perpendiculares ao plano do filme) de tamanho determinado pela competição das anisotropias de troca e uniaxial. O tamanho dos domínios ajusta a escala para calcular a média do campo magnético randômico. Assim, a expressão desenvolvida por Malozemoff para o campo de EB é:

$$H_{eb} = \frac{2z}{\pi^2 M_{FM} t_{FM}} \sqrt{\frac{J_{AFM} K_{AFM}}{a}} \quad \text{Equação 2.8}$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede, considerando uma rede cúbica simples e  $z$  é um número da unidade. Os demais termos possuem a mesma notação da equação 2.1.

Este modelo prevê um valor para  $H_{eb}$  compatível com resultados experimentais, mas depende fortemente de uma concentração de defeitos na interface, o que nem sempre é encontrado nos experimentos.

### 2.1.5 - Modelo de Mauri

Logo após a proposta de Malozemoff, Mauri e colaboradores [36, 37] sugeriram um modelo alternativo (figura 2.5) que considerava: 1) um filme FM ultrafino sobre um substrato AFM infinitamente espesso com anisotropia uniaxial na direção  $z$ ; 2) uma interface FM/AFM de espessura  $\epsilon$  perfeitamente lisa onde os spins do substrato AFM e da

camada FM se acoplam FM e 3) a espessura do FM, designada por  $t$ , é muito menor que a largura da parede de domínio da camada FM. Assim, pode-se assumir que os spins na camada FM estão todos na mesma direção formando um ângulo  $\beta$  com o eixo  $z$ . Os spins interfaciais do substrato AFM fazem um ângulo  $\alpha$  com o eixo  $z$ . Se  $\alpha \neq 0$ , uma parede de domínio se forma dentro do substrato AFM. De forma que, a energia total magnética desta interface é:

$$\delta = 2\sqrt{AK}(1 - \cos \alpha) + A_{12} / \varepsilon [1 - \cos(\alpha - \beta)] + K_{FM} t \cos^2 \beta + HMt(1 - \cos \beta) \quad \text{Equação 2.9}$$

onde o primeiro termo é a energia de formação da parede de domínio dentro do AFM, sendo  $A = J_{AFM}/a$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede do AFM e  $J_{AFM}$  é a constante de troca dentro do AFM, o segundo termo é a energia de troca, sendo  $A_{12}$  a constante de *stiffness* da interface, o terceiro termo é a energia anisotrópica no FM e o quarto termo é a energia magnetostática.

Minimizando a energia na equação 2.9, Mauri e colaboradores encontraram uma expressão para o valor de  $H_{eb}$ :

$$\begin{aligned} tH_{eb} &= -[(A_{12} / \varepsilon) / M] \text{ para } A_{12} / \varepsilon 2\sqrt{AK} \ll 1 \\ tH_{eb} &= -2(\sqrt{AK} / M) \text{ para } A_{12} / \varepsilon 2\sqrt{AK} \gg 1 \end{aligned} \quad \text{Equação 2.10}$$

que fornece valores razoáveis de  $H_{eb}$ , já que um limite superior para a energia de troca é imposto pela formação da parede de domínio no AFM. Uma das limitações deste modelo é que a energia anisotrópica  $K_{AF}$  deve ser bem pequena, caso contrário, torna-se energeticamente favorável à formação de paredes de domínios no FM.

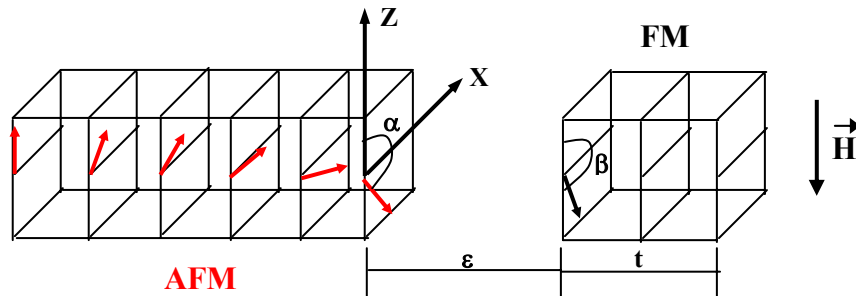


Fig. 2.5 – Figura esquemática do modelo de Mauri e colaboradores, que apresenta um filme FM ultrafino sobre um substrato AFM, mostrando uma única subrede do AFM. O AFM possui anisotropia uniaxial ao longo do eixo  $z$ , o campo magnético é aplicado na direção  $-z$  e o acoplamento de troca, através da interface com espessura  $\varepsilon$ , é positivo [36, 37].

### 2.1.6 - Modelo de Koon

Este modelo surgiu para explicar o efeito de EB em filmes finos com interfaces FM/AFM compensadas, utilizando um cálculo micromagnético [38]. O principal resultado está baseado no modelo de Heisenberg, no qual o estado fundamental é aquele que descreve um acoplamento perpendicular entre os momentos da camada FM e o eixo de fácil magnetização da camada AFM (figura 2.6). Além disto, Koon também mostrou que os momentos magnéticos na interface da camada AFM exibem *canting* (rotação no plano); um efeito da minimização de energia. Em outras palavras, pode-se dizer que os spins interfaciais da camada AFM giram no plano, formando uma parede de domínio na camada AFM, de forma que os spins extra-interfaciais da camada AFM se acoplam perpendicularmente ao campo aplicado durante o resfriamento com campo.

Apesar de descrever bem a estrutura micromagnética interfacial, este modelo não consegue explicar a produção do efeito da EB, já que a existência de uma interface AFM rotacionada não é suficiente para gerar o EB, ou seja, produzir uma anisotropia unidirecional.

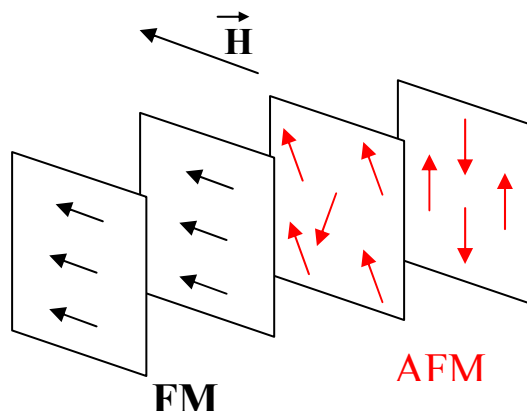


Fig. 2.6 – Ilustração da configuração de spins nas camadas FM e AFM, onde os spins interfaciais do AFM apresentam *canting* [38].

Durante os últimos anos, outros modelos foram desenvolvidos, no entanto, a maioria deles é um aperfeiçoamento ou uma combinação dos modelos aqui descritos [39-44].

Cabe aqui uma discussão, sobre uma possível aplicação, dos modelos descritos, nas multicamadas NiFe/FeMn, que são os objetos de estudo desta tese.

Conforme discutido anteriormente, o modelo de Meiklejohn e Bean [1-3] prevê valores de  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  superestimados (cerca de 100 vezes). Por exemplo, para o caso da amostra Si<100>/WTi(10nm)/NiFe(5nm)/FeMn(10nm)/WTi(10nm) desta tese, se for utilizada a constante de troca  $\mathbf{J}$  do NiFe, que é aproximadamente  $5 \times 10^{-14}$  erg (valor típico de ligas de Fe), o valor do  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  calculado ( $\sim 1 \times 10^5$  Oe) é cerca de 500 vezes maior do que o valor experimental ( $\sim 200$  Oe). Desta forma, a utilização deste modelo para prever nossos resultados experimentais é inviável.

O Modelo de Néel [33] também não se aplica, já que as espessuras das camadas das nossas amostras são muito menores do que a espessura limite (100 nm) estabelecida para aplicação do modelo.

Mauri e colaboradores [37] comprovaram experimentalmente a eficácia de seu modelo, utilizando a condição  $\lambda > 1$  e valores de  $\mathbf{A}_{\text{AF}}$  e  $\mathbf{K}_{\text{AF}}$  próximos do valor de bulk do NiFe ( $\mathbf{A}_{\text{AF}} = 2 \times 10^{-6}$  erg/cm e  $\mathbf{K}_{\text{AF}} = 1,6 \times 10^4$  erg/cm<sup>3</sup>) para sistemas, onde a espessura do FeMn é maior do que a sua largura da parede de domínio estimada (aproximadamente 0,35  $\mu\text{m}$ ). Entretanto, como em nossas multicamadas, a camada mais espessa de FeMn é de 20 nm, se for utilizada a mesma condição ( $\lambda > 1$ ), para estimar o  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  da multicamada Si<100>/WTi(10nm)/NiFe(5nm)/FeMn(10nm)/WTi(10nm), o valor de  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  encontrado (917 Oe) é quase 5 vezes maior do que o valor experimental (200 Oe). Além disto, o modelo possui a limitação de só tratar de interfaces perfeitas e não-compensadas, e não leva em consideração a influência de efeitos interfaciais, tais como: a rugosidade e formação de defeitos na rede cristalina. Os autores também propuseram, em outro trabalho [36], um método para obter o valor da constante de anisotropia  $\mathbf{K}_{\text{AF}}$  e o valor de  $\mathbf{A}_{12}/\epsilon$  no sistema NiFe/FeMn, utilizando o valor da espessura crítica da camada AFM ( $t_{\text{cr}}$ ) (em torno de 5 nm), o valor do  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  na espessura crítica e a espessura da camada FM ( $t_{\text{F}}$ ). Os valores de  $\mathbf{K}_{\text{AF}}$  e  $\mathbf{A}_{12}/\epsilon$ , estimados para o sistema Si/Ta/NiFe/FeMn, foram, respectivamente,  $1,35 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e 0,07 erg/cm<sup>2</sup>. Assim para este caso, em que  $\lambda < 1$  ( $\sim 0,18$ ), o modelo torna-se similar ao proposto por Meiklejohn e Bean [1-3], onde o termo  $\mathbf{J}/a^2$  é substituído por  $\mathbf{A}_{12}/\epsilon$  e valores compatíveis de  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  podem ser obtidos. Entretanto, analisando-se o caso mais minuciosamente, pode-se constatar que devido ao modelo tratar de interfaces lisas e perfeitas, o termo  $\epsilon$  deve possuir um valor próximo do parâmetro de rede do NiFe e do FeMn. Utilizando esta aproximação, o modelo torna-se idêntico ao modelo de Meiklejohn e

Bean [1-3], inclusive com as mesmas limitações, pois, para a obtenção de valores de  $\mathbf{H}_{eb}$  compatíveis com os resultados experimentais, uma constante de troca  $\mathbf{J}$ , mais de 500 vezes menor do que a constante de troca do *bulk* do NiFe, deve ser utilizada. Além disto, se o modelo fosse aplicado às nossas multicamadas, os valores aproximados de  $\mathbf{K}_{AF}$ ,  $\mathbf{A}_{12}/\epsilon$  e  $\lambda$  encontrados seriam, respectivamente:  $6,7 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ ,  $3 \times 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$  e 0,3. Utilizando estes parâmetros, para uma amostra com 5 nm de NiFe e 10 nm de FeMn, o valor de  $\mathbf{H}_{eb}$  é de aproximadamente 4 Oe, o que é cerca de 50 vezes menor do que o valor experimental encontrado ( $\sim 200$  Oe). A composição destes resultados indica que o modelo não é eficaz para prever os resultados de nossas amostras.

O modelo que melhor descreve os resultados desta tese é o modelo de Malozemoff [34,35], pois considera as imperfeições da interface e o efeito da rugosidade. A constante  $\mathbf{z}$ , da classe das unidades, serve como um parâmetro que dá informação do número de spins do AFM não-compensados que efetivamente participam do efeito de EB. Se esta constante é baixa, então a desordem é tal que poucos são os spins não-compensados e travados da interface. Por outro lado, se  $\mathbf{z}$  é próximo de 10, então mais spins não-compensados participam do efeito de EB e conseqüentemente o valor de  $\mathbf{H}_{eb}$  aumenta. Entretanto, como é muito difícil prever qual é a configuração da interface de uma amostra, o parâmetro  $\mathbf{z}$  só pode ser obtido posteriormente à medida, de forma que apesar do modelo ser compatível, não é capaz de prever os resultados experimentais desta tese.

Todos os modelos, aqui descritos, falham no que consta à previsão dos dados experimentais, possuem suas limitações e não consideram os detalhes da configuração de spins interfaciais do FeMn (fortemente dependente da textura), que são de suma importância, pois influenciam fortemente o efeito de EB, como é discutido na seção seguinte.

## **2.2 – Configuração de spins interfaciais e sua influência sobre o efeito de EB em sistemas FM/AFM**

Com base nos modelos desenvolvidos durante os últimos anos, alguns trabalhos envolvendo a configuração interfacial de spins foram relatados na literatura e merecem ser discutidos, pois esclarecem vários pontos durante a discussão dos resultados deste trabalho.

Takano e colaboradores [4] mostraram, através de medidas de remanência térmica (resfriamentos com campo magnético aplicado (FC) e sem campo magnético aplicado (ZFC)), que somente os spins não-compensados da interface das multicamadas NiFe/CoO participam do mecanismo que gera a EB. Usando o modelo de Heisenberg, os autores [4] previram que apenas 1 % dos spins interfaciais são não-compensados nesta multicamada, e que seu número é inversamente proporcional ao tamanho de grão interfacial do AFM. Geshev e colaboradores [45] mostram, através de medidas de RFM, que em uma distribuição de grãos cristalográficos estáveis e instáveis, somente os grãos estáveis (os de menor tamanho) contribuem para o efeito de EB nas multicamadas NiFe/NiO. Neste trabalho, os autores apresentam uma descrição distinta, das geralmente apresentadas na literatura, onde só existe uma interação de troca forte para os grãos pequenos da camada AFM e neste caso há um forte acoplamento interfacial. Os grãos AFM de maior tamanho possuem forte anisotropia magneto-cristalina, a qual supera a interação de troca interfacial, de forma que, os grãos maiores comportam-se como se estivessem desacoplados dos spins da camada FM.

A análise por DCMX, conjugada a outras técnicas experimentais, dá contribuições importantes ao estudo interfacial em sistemas nanoestruturados. Ohldag e colaboradores [46] conseguiram extrair a porcentagem de spins não-compensados travados na multicamada Co/IrMn que, para um campo aplicado durante a deposição de 570 Oe, inclui 4 % dos spins interfaciais de 1 monocamada. Com este resultado, fazendo uma consideração de que somente os spins não-compensados travados da camada AFM, contribuem para o efeito de EB, uma previsão para o  $H_{cb}$  das multicamadas foi feita pelos autores, usando o modelo proposto por Meiklejohn e Bean [1-3].

Ning Cheng e colaboradores [47] não observaram nenhum momento induzido no Mn e no Ni nas multicamadas NiMn/FeMo. No entanto, um momento reduzido para o Fe foi encontrado. Eles atribuíram esta redução no momento de spin a uma possível ordem AFM para as 4 primeiras monocamadas de Fe, devido à rugosidade interfacial. Antel e colaboradores [48, 49] investigaram a configuração de spin interfacial das multicamadas PtMn/Co e FeMn/Co. Uma fração de átomos de Mn com estruturas de spin não-compensadas foi encontrada para a multicamada PtMn/Co, enquanto nenhuma fração foi encontrada para a multicamada FeMn/Co. Segundo os autores [48], o resultado referente à



multicamada PtMn/Co indica que a obtenção de sinal de dicroísmo para spins não-compensados da camada AFM é proveniente de apenas uma pequena porcentagem de 1 monocamada. Logo se uma grande porção da camada AFM estiver contribuindo para a absorção, o sinal de dicroísmo fica mascarado; como é constatado também em nossos resultados.

Reunindo os resultados relatados até aqui, podemos dizer que a configuração de spins pode ser influenciada por vários fatores interfaciais, tais como: rugosidade, defeitos estruturais, distribuição e tamanho de grãos cristalográficos na interface, momentos induzidos, anisotropias magnéticas, momentos FM reduzidos, entre outros. Mesmo que estes fatores estejam relacionados a efeitos interfaciais, várias previsões e explicações podem ser dadas, dependendo da abordagem escolhida.

Outro ponto que merece ser discutido é a influência da porção volumétrica das camadas AFM nas propriedades magnéticas interfaciais de camadas FM crescidas sobre camadas AFM. Em filmes ultrafinos de Co sobre LaFeO<sub>3</sub>, crescidos sem campo magnético aplicado e sem posterior resfriamento com campo, Nolting e colaboradores [50] mostraram que o alinhamento ferromagnético dos spins é determinado, domínio por domínio, pela direção de spins da camada AFM. Os autores supuseram que o alinhamento dos domínios de Co, que exibem um eixo de fácil magnetização no plano, deve ser causado pelo acoplamento com spins não-compensados na superfície da camada AFM com uma componente no plano paralela à projeção no plano dos eixos do material AFM. O acoplamento de troca na interface FM/AFM também causou uma EB local nos domínios de Co individuais, apesar da EB macroscópica global ser nula. Comportamento similar foi encontrado para camadas finas de Co crescidas sobre FeMn [51-53], onde foi mostrado que ao acoplar uma camada de Co a uma camada de FeMn, os eixos de fácil magnetização da amostra passam da direção  $\langle 110 \rangle$  para a direção  $\langle 100 \rangle$ , definida pela ação da anisotropia gerada pela camada AFM, através do travamento dos spins da camada FM. Assim, o conhecimento prévio da estrutura de spins da camada AFM é imprescindível para um real entendimento de sistemas onde camadas FM são crescidas sobre camadas AFM.

### 2.3 – Antiferromagnetismo da fase $\gamma$ -Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>

A diferença nas propriedades magnéticas de  $\alpha$ -Fe (ccc – cúbica de corpo centrado) e  $\gamma$ -Fe (cfc) é muito importante para entender o magnetismo dos metais de transição e suas ligas. Em contraste com o  $\alpha$ -Fe, as propriedades magnéticas do  $\gamma$ -Fe, que apresenta uma ordem magnética a baixas temperaturas [54], ainda não são bem entendidas. Atualmente, investigações detalhadas de ligas  $\gamma$ -FeMn (cfc) antiferromagnéticas são realizadas, visto que o aparecimento do efeito de EB nas bicamadas NiFe/FeMn está diretamente relacionado com a formação da fase  $\gamma$ -FeMn [10, 30, 55]. Especificamente, a composição Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> tem sido amplamente utilizada, pois favorece uma maior estabilidade da fase  $\gamma$  e tem apresentado resultados promissores em sistemas de EB. No caso da utilização de camadas finas (~10 nm), valores consideráveis de  $\mathbf{H}_{eb}$  (~ 200 Oe) e baixas coercividades são obtidos. Além disto, sua deposição não depende de processos reativos, como no caso do NiO e do CoO.

Em seu estado volumétrico (*bulk*), a fase  $\gamma$ -Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> apresenta-se como uma liga INVAR, ou seja, um material com expansão térmica praticamente nula. Por ser antiferromagnética, a fase  $\gamma$ -Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> pode ainda ser chamada liga anti-INVAR [56]. Entretanto, a liga Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> sofre uma transição estrutural martensítica (transição da fase  $\gamma$  para a  $\epsilon$ ) em baixas temperaturas ( $\approx 80$  K) e apresenta uma magnetostricção espontânea ( $\mu_{so}$ ) de  $0.5 \times 10^{-2}$  [56]. Para o caso de filmes finos, porém, a fase  $\alpha$ -Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (ccc) pode ser observada em amostras produzidas por *sputtering* com espessuras de FeMn ( $t_{FeMn}$ ) em torno de poucas centenas de Å [32], mesmo utilizando camadas semente de fases cfc, como o NiFe ou o Cu.

Aqui são descritas algumas propriedades magnéticas e hiperfinas da liga antiferromagnética  $\gamma$ -Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, que nos auxiliarão na análise de EMEC dos nossos resultados. A temperatura de transição antiferromagnética-paramagnética da fase  $\gamma$ -Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, conhecida como temperatura de Neel ( $T_N$ ) é de 519 K [57]. Em campos efetivos até 5,74 T, o processo de resfriamento com campo não produz mudança significativa na susceptibilidade das amostras (mudança de estrutura magnética) [56]. Para amostras preparadas no forno a arco voltaico, obtém-se um valor de campo magnético hiperfino ( $\mathbf{H}_{hf}$ ) de  $(3,7 \pm 0,3)$  T, extraído da largura de linha a meia altura dos espectros Mössbauer

[57]. Para uma liga com composição próxima a da fase  $\gamma\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  (com 47,79% de Mn), o espectro Mössbauer tomado à temperatura ambiente foi ajustado com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, com picos em 1,3 T; 2,9 T; 3,5 T; e 4,2 T [58]. Não foram encontrados valores tabelados reportados na literatura para o deslocamento isomérico da fase  $\gamma\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ , sendo apenas apresentados valores para impurezas de Fe em matriz de Mn [59, 60]. Para o caso de filmes preparados por *sputtering*, o espectro Mössbauer da fase  $\gamma\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  apresentou uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos com um pico em torno de  $(3,9 \pm 0,3)$  T, similar ao resultado obtido pela liga preparada por forno a arco voltaico [61]. Para a fase  $\alpha\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ , o espectro Mössbauer, à temperatura ambiente, apresentou uma distribuição de campo magnético hiperfino com pico por volta de 6 T e o deslocamento isomérico levemente mais negativo do que o da fase  $\gamma\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  [62, 63].

Quanto à configuração de spins, a única estrutura cúbica compatível com a difração de neutrons apresenta cada spin da célula unitária apontando para uma diferente direção  $\langle 111 \rangle$ , fazendo um ângulo de  $\theta = \arccos(\sqrt{2/3})$  com os planos da célula [54], conforme fig. 2.7.

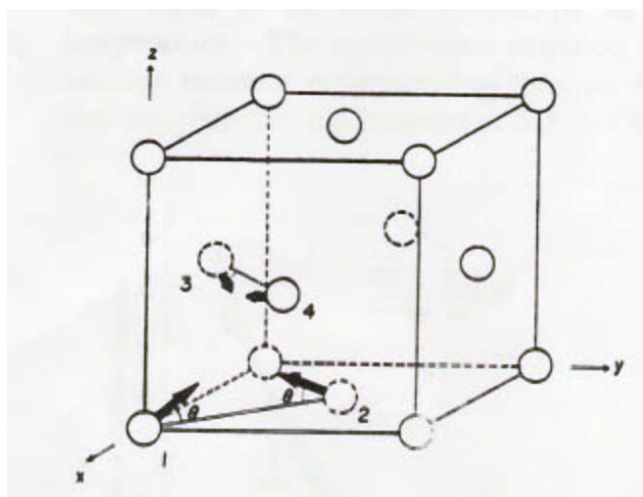


Figura 2.7 – Célula unitária apresentando a configuração de spins mais favorável (modelo  $\langle 111 \rangle$ ), segundo a minimização da energia na liga  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  [54].

É levado em conta que na estrutura de spins do  $\gamma\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  os átomos de Fe e Mn não ocupam um sítio preferencial, possuindo uma ocupação aleatória, segundo o modelo de spins  $\langle 111 \rangle$  descrito por Umebayashi e Ishikawa [54]. Os átomos ocupam as posições  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(0,1/2,1/2)$  e  $(1/2,0,1/2)$  e têm momentos direcionados para o centro do

tetraedro definido por estas posições atômicas, isto é ao longo das direções  $\langle 111 \rangle$ . Os momentos magnéticos obtidos por espalhamento de neutrons difuso valem  $\mu_{\text{Fe}} \approx 1,0 \mu_B$  e  $\mu_{\text{Mn}} \approx 1,2 \mu_B$  [64].

A figura 2.8 mostra que terminando um cristal volumétrico ao longo dos planos (111), (110) e (001) configurações de spin superficiais totalmente diferentes são obtidas. Para o caso de filmes finos monocristalinos, isto se traduz por uma textura cristalográfica.

No plano (111), os momentos estão direcionados  $\pm 19,5^\circ$  e  $\pm 90^\circ$  fora do plano, formando uma estrutura planar de spin completamente compensada. No plano (001), os momentos estão a  $\pm 35,3^\circ$  fora do plano, apontando ao longo das direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle -110 \rangle$  no plano, também formando uma estrutura planar de spin completamente compensada. Para os planos (110), deve-se distinguir duas diferentes camadas: uma com os momentos no plano e outra com os momentos  $\pm 54,7^\circ$  fora do plano, ao contrário dos outros planos a estrutura planar de spins é não-compensada [32, 65].

Resultados em bicamadas  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  monocristalinas crescidas por *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) mostram que amostras com textura: 1)  $\langle 111 \rangle$  têm o maior  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$ ; 2)  $\langle 110 \rangle$  têm o menor  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  e uma alta anisotropia planar e 3)  $\langle 001 \rangle$  o  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  e o campo coercitivo ( $\mathbf{H}_C$ ) dependentes da direção do campo magnético aplicado durante a deposição [32, 65]. Este último resultado reforça o modelo de spin  $\langle 111 \rangle$ , onde a rugosidade pode produzir interfaces não-compensadas em todas as direções [34, 35]. Em amostras policristalinas, como as produzidas por *sputtering*, a superfície da fase  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  pode apresentar uma distribuição de grãos cristalográficos com textura nas 3 diferentes direções. Isto seria uma possível explicação de diferentes valores de  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  para amostras preparadas por diferentes métodos. Além disto, tem sido demonstrado na literatura que amostras produzidas por *sputtering* sobre substrato de  $\text{Si}(100)/\text{Ta}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$  apresentam valores de  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  maiores do que nas amostras crescidas por MBE [32]. Este fato é explicado pela diferença entre as interfaces formadas pelos dois métodos, sendo bem definidas por MBE, enquanto o *sputtering* favorece a interdifusão atômica [28], o que até certo ponto pode causar o aumento de spins AFM não-compensados.

Cálculos envolvendo magnetismo não-colinear apresentaram diferentes valores de momentos para diferentes modelos de estruturas posicionando os átomos de Fe nas faces.

Os valores referentes à estrutura mais favorável  $\langle 111 \rangle$  obtidos por diferentes autores são apresentados na tabela 2.1 [66].

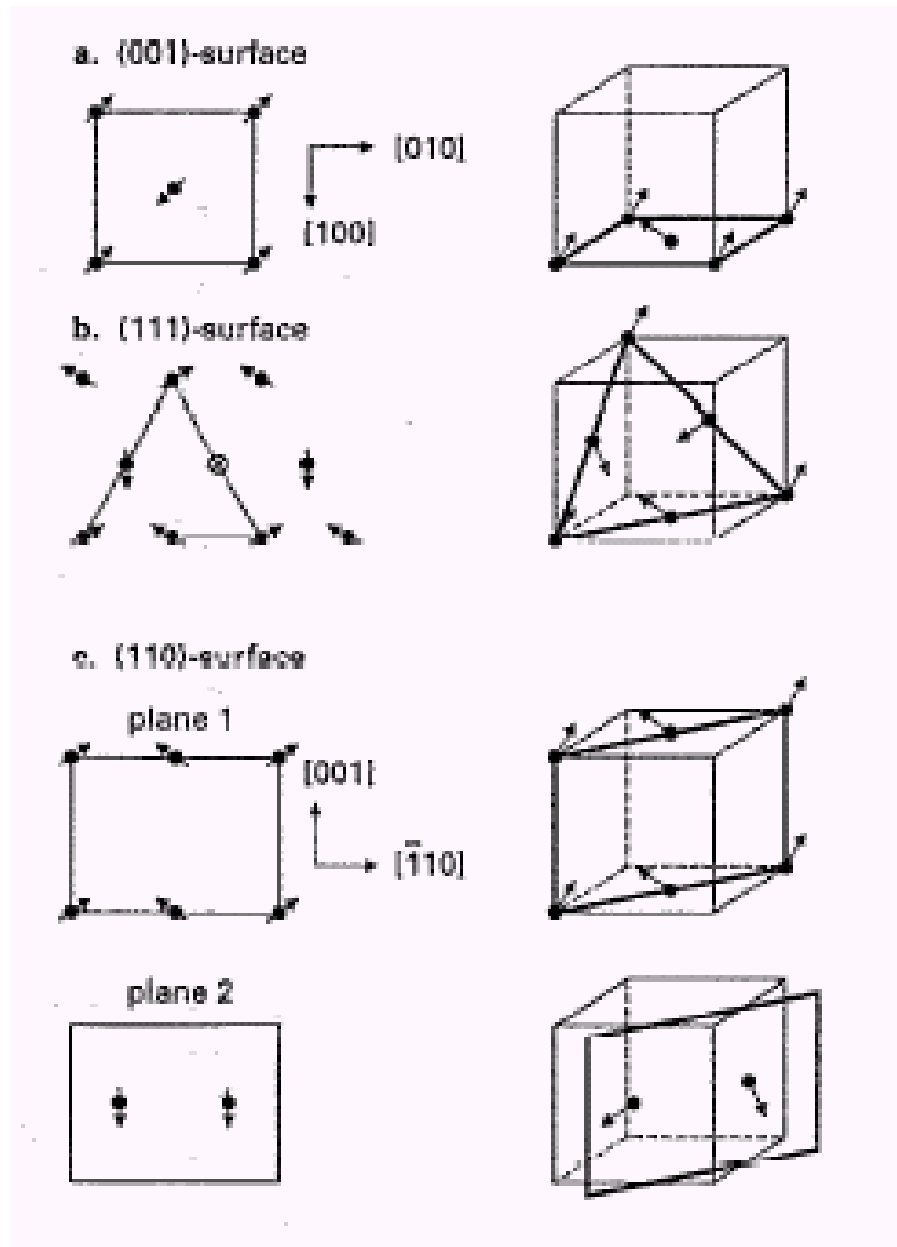


Figura 2.8 – Estrutura de spins no modelo  $\langle 111 \rangle$  para diferentes orientações em estrutura cúbicas [32, 65].

Tabela 2.1 – Momento magnético do Fe e do Mn para o modelo de spin <111>, onde os átomos de Fe ocupam os sítios da face [67, 68].

Autores	$m_{\text{Fe}} (\mu_B)$	$m_{\text{Mn}} (\mu_B)$
Fujii e colaboradores [67]	1,34	1,91
Spisak e Hafner [68]	1,65	1,85

## 2.4 – Exchange Bias nas multicamadas NiFe/FeMn

Depois do estudo da configuração de spins do FeMn e algumas de suas propriedades, são mostrados alguns resultados, reportados na literatura, das multicamadas NiFe/FeMn, incluindo algumas de suas características.

### 2.4.1 – Bicamadas

#### 2.4.1.1 - Espessura do NiFe ( $t_{\text{NiFe}}$ )

Para o caso em que a camada de FeMn foi crescida sobre a camada de NiFe, Tsang e colaboradores [69] comprovaram que o  $H_{\text{eb}}$  apresentou um comportamento inversamente proporcional à  $t_{\text{NiFe}}$ , para variações entre 100 Å e 10000 Å. Entretanto, flutuações nos valores do  $H_{\text{eb}}$  em função da  $t_{\text{NiFe}}$  foram constatadas, por Ritchie e colaboradores [70], para camadas finas (< 10 nm) da liga NiFe, devido a instabilidades estruturais da fase  $\gamma$  do FeMn.

Para sistemas em que a camada de NiFe foi crescida sobre a camada de FeMn, Kim e colaboradores [26] e Sang e colaboradores [71] verificaram que o  $H_{\text{eb}}$  possui o mesmo comportamento inversamente proporcional com  $t_{\text{NiFe}}$  e que o  $H_C$  varia com  $t_{\text{NiFe}}^{-1,7}$ . Este comportamento permaneceu estável até espessuras maiores ou iguais a 30 Å de NiFe. Para espessuras menores, complicações experimentais podem ocorrer devido à sensibilidade dos equipamentos de magnetometria.

Para que fosse possível utilizar baixíssimos valores de  $t_{\text{NiFe}}$ , Sun e colaboradores [72] procederam com a repetição das bicamadas gerando o sistema FeMn/[NiFe/FeMn]<sub>15</sub>, que resultou em valores de  $H_{\text{eb}}$  altos (3000 Oe em 4,2 K) [72].

De posse destes resultados, dentro de uma aproximação, pode-se dizer que o  $H_{\text{eb}}$  e o  $H_C$  são proporcionais a  $1/t_{\text{NiFe}}$  e a  $1/(t_{\text{NiFe}})^2$ , respectivamente, quando há estabilidade da fase  $\gamma$ -FeMn e quando a quantidade de NiFe é suficiente para assegurar a extração de uma

boa medida de magnetometria. Outros resultados sobre a influência do  $t_{\text{NiFe}}$  em bicamadas podem ser encontrados nas referências [73-76].

#### 2.4.1.2- – Espessura do FeMn ( $t_{\text{FeMn}}$ )

Para variações de  $t_{\text{FeMn}}$  desde 70 Å até 5000 Å, Tsang e colaboradores [69] observaram um máximo efeito de EB para  $t_{\text{FeMn}} = 100$  Å. Para  $t_{\text{FeMn}} > 100$  Å, um decréscimo no valor do  $H_{\text{eb}}$  foi observado, devido a uma transformação da fase  $\gamma$ -FeMn (cfc) para a fase  $\alpha$ -FeMn (ccc) ao afastar-se da interface *buffer*/FeMn. Sang e colaboradores [77] obtiveram uma constante de proporcionalidade para este decréscimo e determinaram que o  $H_{\text{eb}}$  varia com  $(t_{\text{FeMn}})^{-0,3}$  para  $30 \text{ Å} < t_{\text{FeMn}} < 300 \text{ Å}$ , em temperaturas de 80 e 300 K. É bom salientar que para amostras não submetidas a um resfriamento com campo magnético aplicado, o valor do  $H_{\text{eb}}$  foi aproximadamente constante para  $100 \text{ Å} < t_{\text{FeMn}} < 300 \text{ Å}$  [25, 77].

Para amostras produzidas por *sputtering*, Mauri e colaboradores [36] e Allegranza e colaboradores [25] comprovaram que existe uma espessura de FeMn crítica ( $t_{\text{Cr}} \sim 50$  Å), abaixo da qual o  $H_{\text{eb}}$  possui valores nulos. Para amostras produzidas por MBE, Choi e colaboradores [78] encontraram uma espessura crítica da camada AFM de 20 Å.

Com base nos resultados da literatura, pode-se prever que, de um modo geral, o valor de  $H_{\text{eb}}$  é máximo para  $t_{\text{FeMn}} \sim 100$  Å e é nulo para  $t_{\text{FeMn}} < t_{\text{Cr}}$ . Resultados adicionais sobre a influência da  $t_{\text{FeMn}}$  em bicamadas podem ser encontrados na literatura [79-81].

#### 2.4.1.3 – Estrutura cristalina

Quanto à estrutura cristalina resultados extraídos da literatura comprovam que a existência da fase  $\gamma$ -cfc do FeMn é primordial para a produção do efeito de EB. Chouck [30] mostrou que o valor do  $H_{\text{eb}}$  depende fortemente da quantidade da fase  $\gamma$ -FeMn presente na amostra. Seus resultados revelaram que mesmo uma pequena quantidade de fase  $\gamma$  localizada na região da interface pode gerar um grande efeito de EB e que esta quantidade de fase  $\gamma$  formada na interface das bicamadas NiFe/FeMn depende consideravelmente da seqüência de deposição.

Através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), Hwang e colaboradores [10] mostraram que a fase metaestável  $\gamma$ -FeMn pode ser estabilizada quando

depositada sobre em um substrato policristalino de NiFe através de um crescimento epitaxial. A tensão associada com a interface é isolada para cada grão cristalino e parece ser bem acomodada pelo crescimento coerente entre as redes do FeMn e do NiFe. O crescimento epitaxial da fase  $\gamma$ -FeMn parece ser devido a dois mecanismos: tensão e rotação epitaxial. Este tipo de crescimento é geralmente encontrado em monocristais, entretanto, epitaxia rotacional pode ser encontrada em uma estrutura policristalina com cristalitos, cujos diâmetros estão em torno de centenas de angstroms (Å) [10].

#### 2.4.1.4 – Camada semente (*buffer*) e textura cristalográfica

Chouck [30] observou que a inserção do Ta como camada semente (*buffer*) para o crescimento de bicamadas NiFe/FeMn favorece a formação de filmes com rugosidade baixa e tamanhos de grão pequenos, aumentando o valor do  $H_{eb}$ .

A inserção do *buffer* de Cu também tem sido estudada. Li e colaboradores [82] estudaram a dependência do acoplamento de troca em função de  $t_{Cu}$  nas amostras Si/Cu-cunha/FeMn/NiFe, à temperatura ambiente. Os resultados revelaram que o  $H_{eb}$  aumenta linearmente com  $t_{Cu}$  até  $t_{Cu}=300$  Å, enquanto o  $H_C$  e a  $T_B$  aumentam com  $t_{Cu}$  até  $t_{Cu}=150$  Å, onde ocorre a saturação.

Nishioka e colaboradores [83] verificaram que para a configuração vidro/Cu/NiFe/FeMn/Ta, aumentando-se a espessura da camada de Cu até 315 Å, o tamanho médio de grão passou de 18 Å para 50 Å e a  $T_B$  passou de 330 K para 430 K.

Comparações entre diferentes *buffers* também podem ser encontrados na literatura. Li e colaboradores [84] verificaram que as amostras Ta/Cu/NiFe/FeMn apresentaram um  $H_{eb}$  menor do que a amostra Ta/NiFe/FeMn. Medidas de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) esclareceram que o decréscimo no  $H_{eb}$ , com a inserção do Cu, é devido a uma segregação do Cu na interface NiFe/FeMn [84]. Posteriormente, Jiang e colaboradores [85] e Yu e colaboradores [86, 87] observaram que a inserção de Bi na interface Cu/NiFe é eficiente para conter a segregação do Cu, gerando um aumento no valor do  $H_{eb}$ . Miyamoto e colaboradores [88] investigaram a influência do *buffer* de Cu ou de NiFe nas válvulas de spin FeMn/NiFe/Cu/NiFe, crescidas através da técnica de *ion beam sputtering*. A amostra com *buffer* de NiFe apresentou um crescimento texturizado  $\langle 111 \rangle$  e um valor maior de  $H_{eb}$ . O bombardeamento de ions de Ar durante a deposição do *buffer* de NiFe, através de



uma tensão de bias de 160 V aplicada no substrato de Si, promoveu um crescimento de grãos da fase cfc-FeMn com textura  $\langle 111 \rangle$ . Ritchie e colaboradores [70] prepararam o sistema Ta/Al/*buffer*/FeMn/NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe/Al/Ta, onde a camada de *buffer* (NiFe e NiFe/Cu) foi variada. Eles observaram uma diminuição da  $H_{eb}$  para *buffers* de NiFe muito finos e um alto valor de  $H_{eb}$  (325 Oe) para *buffers* com espessuras maiores. Para o caso do NiFe/Cu (*buffer*) não houveram flutuações consideráveis e o  $H_{eb}$  aumentou com o crescimento da espessura do *buffer*.

A inserção de um *buffer* pode gerar ou alterar a estrutura e textura cristalográfica de um filme, podendo até gerar o efeito de EB por indução de tensão cristalográfica. Por exemplo, Lai e colaboradores [89] observaram que os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo(110)/NiFe/NiFeMn apresentaram um crescimento epitaxial na direção  $\langle 111 \rangle$ , e que devido à discordância do parâmetro de rede do Mo(110) com o NiFe, um  $H_{eb}$  foi induzido na interface NiFe/NiFeMn através da tensão gerada na camada de NiFe. Esta anisotropia de troca gerada pela tensão cristalográfica resultou em ciclos de histerese com duas regiões duplamente deslocadas. Devido à proximidade entre os parâmetros de rede do NiFeMn e do FeMn, o valor de  $H_{eb}$  encontrado é comparável à aquele para amostras que possuem o FeMn como AFM.

Conforme discutido na seção 2.3, a presença da textura  $\langle 111 \rangle$  da fase  $\gamma$ -cfc nas bicamadas NiFe/FeMn tende a maximizar o valor de  $H_{eb}$  [32]. Portanto, a utilização de *buffers* que favoreçam o crescimento desta textura é recomendável, quando se quer otimizar o valor de  $H_{eb}$ . Segundo os resultados reportados na literatura, os *buffers* mais eficientes para gerar a textura cristalográfica  $\langle 111 \rangle$  na camada de NiFe são os de Ta e de Cu [30, 82, 84], enquanto que os *buffers* de Cu e de NiFe tendem a estabilizar a textura  $\langle 111 \rangle$  do FeMn [70, 88]. Curiosamente existe um trabalho da literatura, onde Park e colaboradores [90] não encontraram nenhuma relação entre o valor do  $H_{eb}$  e a textura cristalográfica (obtida por DRX e MET) das válvulas de spin NiFe/Cu/NiFe/FeMn depositadas sob um campo magnético externo de 300 Oe. Neste estudo, foram obtidos os valores de  $H_{eb}$  para válvulas de spin com texturas  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  e  $\langle 220 \rangle$ . Os autores sugerem uma dependência inversa do  $H_{eb}$  com a rugosidade superficial das amostras [90].

Outros resultados relevantes podem ser encontrados nas referências [23, 24, 26, 55 e 91].

#### **2.4.1.5 – Camada protetora (*capping*)**

Em alguns casos, a camada protetora (*capping layer*) também pode influenciar nas propriedades estruturais e magnéticas dos filmes. Chen e colaboradores [29] reportaram que a inserção de uma camada protetora (Au, Rh, Pt, Cr, Cu, etc.) na multicamada NiFe/FeMn, seguida de um tratamento térmico à uma temperatura de 240 °C, pode produzir um aumento no valor de  $H_{eb}$  de até 2 vezes. Foi observado que o  $H_{eb}$  permaneceu quase constante para amostras com uma cobertura de Ta ou Ta/M/Ta. Entretanto, o  $H_{eb}$  aumentou significativamente quando um material como o Au foi colocado em contato direto com o FeMn. A espectroscopia Auger mostrou uma interdifusão significativa entre Au e Mn. O aumento do  $H_{eb}$  foi atribuído à alteração da interface NiFe/FeMn através da interdifusão atômica.

#### **2.4.1.6 – Rugosidade**

O efeito da rugosidade interfacial mostrou comportamentos diferentes, dependendo da técnica, das condições empregadas na deposição e do *buffer*. Esta discussão foi detalhada no capítulo 1.

#### **2.4.1.7 – Tensão mecânica**

Linville e colaboradores [92] investigaram o efeito da tensão mecânica em válvulas de spin preparadas por *ion beam sputtering*, onde o FeMn ou o NiMn foram utilizados como material AFM. O eixo de fácil magnetização foi induzido através de um tratamento térmico a 250 °C, durante 10 horas, sob campo magnético, seguido de resfriamento com campo. Tensões compressivas e extensivas foram efetuadas na direção dos eixos de fácil e de difícil magnetização, onde ficou comprovado que as amostras com FeMn são mais suscetíveis a tensão do que as com NiMn.

#### **2.4.1.8 – Domínios magnéticos**

Nitenko e colaboradores [93] investigaram a formação de paredes de domínios magnéticos e a dinâmica de reversão da magnetização nas bicamadas NiFe/FeMn, onde a camada de NiFe foi depositada em forma de cunha. Eles verificaram que as estruturas de domínios da fase NiFe possuem direção perpendicular à direção da cunha [93]. A reversão da

magnetização de um estado de saturação magnética iniciou-se na extremidade mais espessa da cunha, onde a energia de troca é mínima e a energia magnetostática é máxima. Este domínio reverso foi separado do domínio original por uma parede de domínios macroscópica, onde a variação angular da orientação dos spins foi de  $180^\circ$ . A parede de domínio propagou-se em direção à extremidade fina da cunha, onde a energia de troca é máxima e a energia magnetostática é mínima. A assimetria que foi observada no movimento das paredes de domínio é incompatível com uma estrutura de spins AFM estáticos e indica a presença de uma parede de domínios dinâmica na camada AFM, apresentando um efeito de troca espiral (*exchange spring*) [93]. A presença das paredes de domínios no AFM indicou que mais um termo, que represente a energia da parede de domínio, deve ser adicionado à energia do sistema.

Lu e colaboradores [94] elaboraram um modelo teórico que utiliza simulações com a equação de transporte de Boltzmann para ajustar os resultados experimentais, obtidos por efeito Hall planar, das bicamadas NiFe/FeMn. Através deste modelo, eles extraíram os valores do campo de anisotropia uniaxial efetivo ( $\mathbf{H}_{K\text{eff}}$ ), o campo de anisotropia unidirecional efetivo ( $\mathbf{H}_{\text{ua}}$ ) e a energia da parede de domínio no AFM ( $\mathbf{H}_w$ ), que possuem valores similares para medidas reversíveis ou irreversíveis. Todavia, a energia da parede de domínio do AFM é muito maior que a anisotropia unidirecional interfacial [94].

Vários outros resultados sobre diversos tipos de anisotropia, modelos de reversão da magnetização, exemplos de rotação magnética, temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), efeitos da irradiação de íons, dopagens, controle por laser pulsado e efeito training (efeito da repetição da medida) podem ser encontrados nas referências [28, 76, 79, 88, 95 - 112] e não são discutidos, pois não estão diretamente relacionados a este trabalho de tese.

#### 2.4.2 – Tricamadas

Para o caso das tricamadas, existem poucos resultados reportados na literatura, então esta seção não será dividida em tópicos.

Sankaranarayanan e colaboradores [113, 114] investigaram as tricamadas NiFe/FeMn/NiFe depositadas por *sputtering* e verificaram que as amostras apresentam textura  $\langle 111 \rangle$  e que o efeito de EB oriundo da interface inferior (150 Oe) é maior do que o da superior (80 Oe). Os autores não atribuíram esta discrepância, entre os  $\mathbf{H}_{\text{eb}}$  da camada

superior e inferior, à rugosidade, e sim a uma possível formação de domínios FM na camada superior. O  $H_{eb}$  foi inversamente proporcional a  $t_{NiFe}$  e desapareceu para  $t_{FeMn} < 50$  Å. Este comportamento com a espessura da camada de NiFe e de FeMn é bem similar ao encontrado para as bicamadas.

Entretanto, como agora existem duas camadas de NiFe, pode existir um acoplamento de troca entre as duas camadas magnéticas, via a camada de FeMn. Além disto, a camada de NiFe superior deve ser muito mais susceptível a alterações na camada AFM, como, por exemplo, variação de tamanhos de grão, tensão, formação de domínios, etc. Por exemplo, Kenneth e colaboradores [115] constataram que, variando-se a espessura da fase  $\gamma$ -FeMn desde 40 Å até 400 Å, existe uma relação entre a anisotropia de troca e a estrutura da fase  $\gamma$ -FeMn no sistema vidro/NiFe/FeMn/NiFe. Eles verificaram que as correlações entre a energia anisotrópica unidirecional ( $E_{AU}$ ) e os resultados de DRX sugerem que os aumentos na  $E_{AU}$  e  $T_B$  são devidos ao aumento do tamanho médio dos grãos da estrutura  $\gamma$ -FeMn  $\langle 111 \rangle$ , conforme aumenta-se a espessura do FeMn. Para pequenas espessuras da fase  $\gamma$ -FeMn, o decréscimo na  $E_{AU}$  é devido, inicialmente, ao aumento da rugosidade interfacial da camada de  $\gamma$ -FeMn. Por outro lado, o decréscimo na  $E_{AU}$  e no  $T_B$  para grandes espessuras de  $\gamma$ -FeMn é devido à desestabilização da fase  $\gamma$ -FeMn. Estes resultados mostraram que a qualidade cristalográfica e a rugosidade interfacial da camada da fase  $\gamma$ -FeMn, próxima à interface, podem influenciar fortemente a anisotropia de troca das tricamadas.

Lee e colaboradores [116] verificaram que as medidas de magnetização em um sistema de tricamadas apresentam ciclos de histerese com EB assimétrico. A assimetria dos ciclos foi atribuída a diferentes rugosidades induzidas na interface superior e inferior. A rugosidade dos filmes foi obtida através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão [116]. Entretanto, uma assimetria no ciclo de histerese pode também ser observada em tricamadas que possuam camadas magnéticas, superior e inferior, com espessuras diferentes, como é mostrado em nossos resultados.

Medidas de RFM proporcionaram a primeira observação de variação azimutal no campo de ressonância e também na amplitude das ondas de spin de alta ordem, onde a energia de acoplamento interfacial é descrita por  $E_S = K_S \cos \psi$ , sendo  $K_S$ , a constante de anisotropia superficial e  $\psi$ , o ângulo entre os spins das fases FM e AFM. Speriosu e

colaboradores [117] observaram que há uma forte dependência da variação da largura de linha dos espectros de RFM em relação ao inverso da espessura da camada de NiFe. O valor de  $K_S$  estimado é de  $0,10 \text{ erg/cm}^2$ . Medidas perpendiculares ao plano do filme indicaram que existe um ordenamento não-colinear dos spins na interface.

Kim e colaboradores [118] utilizaram o sistema NiFe(120Å)/Mn/FeMn(200Å)/Mn/NiFe(70Å) para estudar o efeito da difusão do Mn nos valores de  $H_{eb}$ . Aumentando-se a espessura de Mn na interface de 0 para 15 Å, o  $H_{eb}$  (interface superior – FeMn/NiFe) diminuiu de 258 Oe para 24 Oe. Para a interface inferior (NiFe/FeMn), o  $H_{eb}$  diminuiu de maneira mais lenta de 103 Oe para 78 Oe. Depois de um tratamento térmico à temperatura de 250 °C, o  $H_{eb}$  (interface superior) dobrou, enquanto que o  $H_{eb}$  (interface inferior) ficou praticamente constante. Para bloquear a difusão do Mn, Kim e colaboradores [119] introduziram nas interfaces 0,1 nm de Cr, formando a seguinte configuração NiFe/Cr/Mn/Cr/FeMn/Cr/Mn/Cr/NiFe. A introdução do Cr permitiu a estabilidade térmica, para tratamentos em até 400 °C, com um pequeno decréscimo do  $H_{eb}$  e do  $H_C$ . Estes resultados indicaram que a difusão atômica entre os elementos da interface pode influenciar consideravelmente no valor do  $H_{eb}$ .

Outros resultados sobre tricamadas NiFe/FeMn/NiFe podem ser encontrados na literatura [75, 120 e 121].

# Capítulo 3

## Métodos Experimentais

### 3.1 - Difração de raios-X $\theta$ - $2\theta$ em baixos e altos ângulos

O difratograma de raios-X  $\theta$ - $2\theta$  é comumente dividido em duas regiões: baixos ângulos ( $2\theta \leq 15^\circ$ ) e altos ângulos ( $2\theta \geq 15^\circ$ ) [122]. A região de baixos ângulos é resultante do espalhamento proveniente da modulação química das camadas [122-125], enquanto que a região de altos ângulos depende do comprimento de coerência estrutural normal às camadas [126-127]. É importante salientar que a difração na região de baixos ângulos (com relação ao plano do filme) é comumente chamada de difração em ângulos rasantes, ou apenas reflectividade, para diferenciar da técnica de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS), onde são usadas pequenas variações de ângulos em torno da normal ao plano do filme [128]. Assim, neste trabalho, é utilizado o termo reflectividade, para baixos ângulos e difração convencional, para altos ângulos.

A difração convencional serve para determinar a textura cristalográfica dos filmes. Neste caso, a posição dos picos de difração obedece à lei de Bragg [129]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 3.1}$$

onde  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Dada a posição angular de um pico de difração de Bragg pode-se encontrar o vetor da rede recíproca  $\vec{G}$  e a distância interplanar  $d$  referentes a família de planos associados ao pico de difração [130]. O módulo de  $\vec{G}$  está relacionado à distância  $d$  através da expressão:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad \text{Equação 3.2}$$

Com estes dados pode-se encontrar os parâmetros de rede da estrutura cristalina do material estudado. O caso da estrutura cúbica simples é usado com exemplo. A rede cúbica simples, representada no espaço real com uma célula primitiva de lado  $a$ , tem como representação no espaço recíproco, uma rede cúbica com uma célula primitiva de lado  $\frac{2\pi}{a}$ , de forma que os vetores da base da rede recíproca podem ser escritos como [131]:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \quad \text{Equação 3.3}$$

Logo, o vetor  $\vec{G}$  é dado por:

$$\vec{G} = 2\pi/a (h \hat{x} + k \hat{y} + l \hat{z}) \quad \text{Equação 3.4}$$

Substituindo  $|\vec{G}|$  na equação 3.2, tem-se:

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.5}$$

A equação 3.5 relaciona o parâmetro de rede  $a$ , a 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. A fórmula de Scherrer [129], apresentada na equação 3.6, mostra uma relação inversa entre o tamanho do grão e a largura de linha a meia altura do pico difratado.

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta'(2\theta) \cos \theta} \quad \text{Equação 3.6}$$

onde  $L$  é o tamanho de grão,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio incidente,  $\Delta'(2\theta)$  é a largura de linha a meia altura e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

As medidas de reflectividade servem para determinar a espessura, a rugosidade e o grau de interdifusão atômica dos filmes finos. Em difrações com pequenos ângulos de incidência, os efeitos de refração tornam-se significativos. Quando um filme de densidade uniforme é depositado num substrato, a reflectividade 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 [132]. Estas oscilações são chamadas franjas de Kiessig [133]. Desta forma, o ângulo que o raio incidente faz com o substrato não é mais simplesmente  $\theta$  e sim um ângulo de incidência corrigido  $\theta_C$ , que sofreu refração ao passar do ar para o filme e pode ser obtido através da lei de Snell [133]:

$$n \cos(\theta_C) = \cos(\theta) \quad \text{Equação 3.7}$$

onde o índice de refração do ar é considerado 1 e  $n$  é o índice de refração do filme dado pela relação [125]:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \text{Equação 3.8}$$

onde  $\delta$  e  $\beta$  podem ser obtidos através das relações:

$$\delta = \frac{e^2 \lambda^2}{2\pi m_e c^2} (Z + f') N_a \quad \text{Equação 3.9}$$

e

$$\beta = \frac{\lambda \mu_1}{4\pi} \quad \text{Equação 3.10}$$

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  $\mu_1$  é o coeficiente de absorção linear.

A lei de Bragg modificada pode, então, ser escrita [134]:

$$k\lambda = 2t \sin(\theta_C) \quad \text{Equação 3.11}$$

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:

$$\sin^2 \theta = \left( \frac{\lambda n}{2t} \right)^2 + 2\delta \quad \text{Equação 3.12}$$

Para a radiação do Cu  $K_{\alpha\text{médio}}$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), os valores típicos de  $\delta$  ( $3 \times 10^{-5}$ ) somente causam variações significativas no valor de  $t$  para ângulos  $2\theta < 3^\circ$  [122]. Fazendo  $f(x)=\sin^2 \theta$  e  $x=n$ , o coeficiente angular da função do 2º grau formada é:

$$a = \left( \frac{\lambda}{2t} \right)^2 \quad \text{Equação 3.13}$$

Donde obtém-se a espessura do filme:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad \text{Equação 3.14}$$

Para o caso de uma multicamada, com um superperíodo  $\Lambda$  resultante de empilhamentos coerentes, a curva de reflectividade é composta por: 1) franjas de Kiessig, correspondentes às reflexões das superfícies externas da multicamada (interfaces



ar/multicamada e multicamada substrato) e 2) 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 [134]:

$$t = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\Delta\theta)} \quad \text{Equação 3.15}$$

Utilizando-se a posição angular dos picos de Bragg pode-se determinar o superperíodo, de maneira análoga à descrita para a obtenção de  $t$  através da equação 3.12. Substituindo-se  $\Lambda$  por  $t$ , tem-se:

$$\text{sen}^2\theta = \left(\frac{\lambda n}{2\Lambda}\right)^2 + 2\delta \quad \text{Equação 3.16}$$

Para o caso mais geral, onde a multicamada é formada por camadas com diferentes densidades, sem empilhamento coerente, utiliza-se a aplicação recursiva da equação de Fresnel [135] para a reflectividade em sistemas de multicamadas:

$$R_{j+1} = \frac{r_{j+1} + R_j}{1 + r_{j+1}R_j} \exp(-ik_j d_j) \quad \text{Equação 3.17}$$

onde  $R_j = E_j^R/E_j^T$  é a razão entre as amplitudes de ondas eletromagnéticas refletidas e transmitidas,  $d_j$  é a espessura da camada  $j$ ,  $r_{j+1} = (k_{j+1} - k_j)/(k_{j+1} + k_j)$  é a reflectividade de Fresnel de uma única interface e  $k_j$  é o momento de transferência normal à superfície da amostra. De forma que a lei de Bragg modificada pode ser escrita:

$$\frac{\lambda k_j}{2\pi} = [\text{sen}^2\theta - 2(\delta_j + i\beta_j)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.18}$$

onde  $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$  é o índice de refração da camada  $j$ .

A rugosidade interfacial das multicamadas é diretamente proporcional à declividade da curva de reflectividade e pode ser obtida substituindo-se a equação de Fresnel por expressões que descrevem a reflectividade de interfaces rugosas. 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 [136]:

$$Q(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Equação 3.19}$$

onde  $z$  é a posição na interface e  $\sigma$  é o desvio médio padrão (rugosidade média quadrática). A variação do índice de refração devido à rugosidade na interface é:

$$n_G \approx \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j - n_{j+1}}{\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{z}{\sigma_j} - \frac{1}{6} \left( \frac{z}{\sigma_j} \right)^3 \pm O(z^5) \right] \quad \text{Equação 3.20}$$

no limite em que  $\sigma_j k_j \ll 1$ , a reflectividade de Fresnel incluindo a rugosidade da interface pode ser escrita [137]:

$$r_{j+1,j}^G = r_{j+1,j} \exp(-2\sigma_j^2 k_{j+1} k_j) \quad \text{Equação 3.21}$$

onde  $\sigma_j$  é a rugosidade média quadrática da interface  $j$ .

Pela relação da reflectividade de Fresnel, pode-se constatar que se a rugosidade de uma determinada interface  $j$  é muito grande, a intensidade difratada cai rapidamente e as franjas de Kiessig referentes àquela interface desaparecem.

Experimentalmente, o que geralmente é extraído das medidas de reflectividade é a rugosidade média quadrática ( $\sigma$ ). Na equação 3.21,  $\sigma$  destaca-se como um parâmetro presente na expressão da reflectividade de Fresnel para interfaces com rugosidades que podem ser descritas por uma função Gaussiana. Entretanto, didaticamente,  $\sigma$  pode ser definida numericamente pelo desvio médio a partir de um nível de referência. A figura 3.1 exemplifica este quadro, onde o valor de  $\sigma$  é obtido dividindo os picos e vales em segmentos estreitos de altura  $y$ , e subsequenteemente fazendo a média quadrática de todos os valores de  $y$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2}{n}} \quad \text{Equação 3.22}$$

onde  $n$  é o número de valores adicionados quadraticamente.

Deve ficar claro que um simples número ( $\sigma$ ) pode fornecer somente 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  $\sigma$ . No entanto, estas propriedades são importantes para descrever o estado de uma superfície ou de uma interface. Além disto, baixos valores de  $\sigma$  podem estar mascarando a presença de riscos profundos que mais tarde podem até causar descontinuidade nos filmes finos subsequentes a serem depositados. Neste contexto,

medidas complementares de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA) são muito úteis para verificar as possíveis presenças de imperfeições, riscos, ondulações e/ou desníveis na amostra, possibilitando uma caracterização mais completa sobre as superfícies e interfaces.

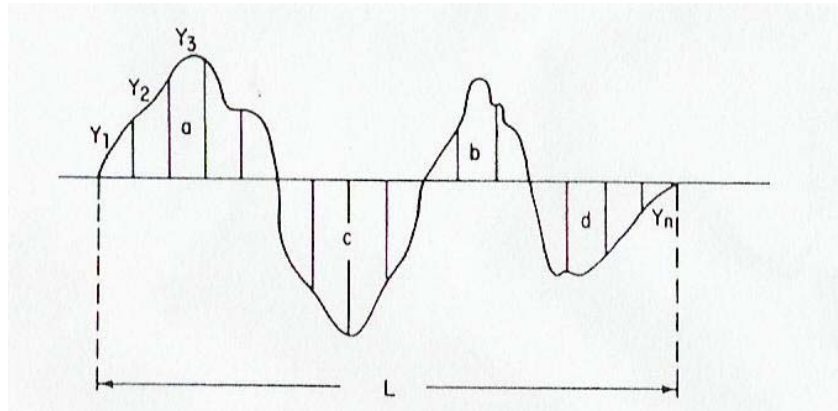


Figura 3.1 – Esquema de uma região da superfície de um filme fino, apresentando uma ilustração didática para o cálculo da  $\sigma$  (equação 3.22) [19].

Além da  $\sigma$ , outros parâmetros importantes, como o comprimento de correlação  $\xi$  e o parâmetro Hurst  $h$  [138, 139], são também utilizados para caracterizar a rugosidade de uma superfície. O  $\xi$  é um parâmetro estatístico que fornece a medida da escala de comprimento lateral da rugosidade; em outras palavras, ele é uma medida da média dos comprimentos de onda das oscilações da rugosidade tomada em todas as direções. O  $h$ , que possui valores entre 0 e 1, descreve a textura da rugosidade em ordem de curto alcance ( $<\xi$ ). A textura de uma rugosidade com  $h=1$  é suave como uma duna de areia, enquanto que aquela com  $h=0$  é acidentada como um terreno pedregoso. Logo, duas superfícies distintas que possuam a mesma  $\sigma$  podem ter  $\xi$  e  $h$  diferentes e, conseqüentemente, topografias distintas. Infelizmente, o  $\xi$  e o  $h$  não podem ser extraídos de medidas de reflectividade, por isto, para se obter informações mais detalhadas sobre a rugosidade de superfícies, é muito instrutivo comparar os valores de rugosidade extraídos das análises de reflectividade com outra técnica de análise de superfície, como por exemplo, a MFA, que por sua vez pode fornecer os valores de  $\sigma$ ,  $\xi$  e  $h$ .

Estudos apresentados na literatura [133] revelam que se os valores de  $\sigma$  extraídos por MFA e reflectividade não são os mesmos, uma informação adicional sobre a natureza

da rugosidade superficial pode ser obtida. Se o valor obtido por MFA é menor do que o valor extraído da análise de reflectividade, então pode-se inferir que a rugosidade é predominante em pequena escala de comprimento, já que o MFA não é sensível a variações laterais da rugosidade inferiores à largura da ponta do AFM ( $\sim 10\text{-}50\text{ nm}$ ), enquanto que os raios-X são somente limitados pelo comprimento de onda da radiação ( $\lambda \sim 0,15\text{ nm}$  para o  $K_{\alpha 1}$  do Cu). Se caso contrário, o resultado obtido por MFA for maior do que o encontrado por reflectividade, pode-se dizer que a superfície era muito mais inhomogênea, visto que as inhomogeneidades podem ser detectadas por técnicas locais como o MFA, mas não por técnicas globais como a reflectividade por raios-X [133]. Como pode-se constatar, a combinação dos resultados obtidos pelas duas técnicas, pode fornecer uma estimativa do valor de  $\xi$  e atestar o grau de homogeneidade das superfícies das camadas.

No caso de interfaces enterradas em sistemas de multicamadas, existe um agravante, no que diz respeito à determinação do valor exato da rugosidade. Como a reflectividade por raios-X depende somente da densidade eletrônica na direção perpendicular ao plano do filme, não é possível obter, por esta técnica, a distinção entre a graduação composicional (variação da composição) e a rugosidade na interface. Ou seja, a informação que é extraída da interface é composta pela rugosidade e pela graduação composicional. Esta ambigüidade pode ser quebrada se além do espalhamento especular com incidência rasante (reflectividade) for também realizada uma medida de espalhamento difuso com incidência rasante [140] ou uma medida de MET [141].

### **3.2 -Ressonância Ferromagnética**

A Ressonância Ferromagnética (RFM) em filmes finos possibilita a identificação das fases magnéticas presentes na amostra e a obtenção de parâmetros essenciais que descrevem suas propriedades, tais como: anisotropia magnética, magnetização efetiva, temperatura de Curie, coeficientes de acoplamento magneto-elástico e mecanismos de relaxação da magnetização. A RFM possibilita também o estudo da anisotropia magnética de superfície, da anisotropia de troca em bicamadas ferromagnética/antiferromagnética, do fator- $g$  (fornecendo informação sobre a contribuição orbital para o momento magnético) e do acoplamento intercadas, em multicamadas magnéticas [142, 143]. Permite ainda, no caso da observação da Ressonância de Ondas de Spin, o estudo da constante de troca [144].

### 3.2.1 – Conceito

A RFM pode ser simplesmente considerada como a absorção da energia, transportada por uma radiação eletromagnética, por um material ferromagnético sujeito à ação de um campo magnético externo que faz com que a magnetização do material precesse em torno de uma determinada direção. Em outras palavras, a absorção ressonante ocorre quando a frequência de precessão da magnetização coincide com a frequência do campo da radiação eletromagnética, que corresponde à faixa de microondas [144-146].

### 3.2.2 – Teoria

A RFM é tipicamente uma ressonância do spin eletrônico, portanto, este estudo inicia-se considerando spins eletrônicos de um material ferromagnético na presença de um campo externo  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . Classicamente, pode-se dizer que os momentos magnéticos de spin  $\boldsymbol{\mu}$  sofrem um torque (fig. 3.2), devido à presença do campo magnético externo ( $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ ), dado pela equação do movimento:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = -\gamma[\boldsymbol{\mu} \times \vec{H}_{\text{ext}}] \quad \text{Equação 3.23}$$

onde  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  é a razão giromagnética, sendo  $g$  o fator giromagnético do material e  $\mu_B$  o magneton de Bohr ( $\mu_B = 10^{-20}$  emu).

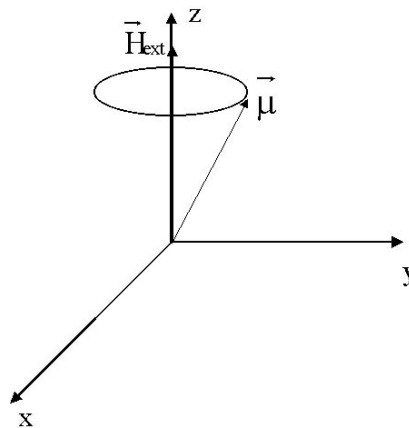


Figura 3.2 – Diagrama esquemático representando a precessão do momento magnético de spin de um elétron em torno de um campo magnético estático externo.

A frequência de precessão dos spins em torno do campo externo pode ser expressa pela frequência de Larmor [147] através da relação:

$$\omega_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar} H_{\text{ext}} \quad \text{Equação 3.24}$$

Se o material for homogeneamente magnetizado pelo campo externo, até um estado de saturação magnética, a amostra, então, comporta-se como um monodomínio ( $\vec{\mu} \leftrightarrow \vec{M}$ ). Em outras palavras, pode-se pensar em uma precessão da magnetização ao invés de precessão de momentos magnéticos e, portanto a equação do movimento pode ser re-escrita:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{\text{ext}}] \quad \text{Equação 3.25}$$

Na presença de um campo oscilante fraco  $\mathbf{h}(\mathbf{t})$  de alta frequência, tal que:

$$\vec{h}(\mathbf{t}) = \vec{h}e^{i\omega t} \ll \vec{H}_{\text{ext}} \quad \text{Equação 3.26}$$

a magnetização total do sistema terá uma componente adicional oscilante dependente do tempo ( $\vec{m}(\mathbf{t})$ ), de forma que a magnetização total pode ser expressa pela relação:

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}(\mathbf{t}) \quad \text{Equação 3.27}$$

onde  $\vec{M}_0$  é a componente da magnetização devido à ação do campo magnético externo (figura 3.3).

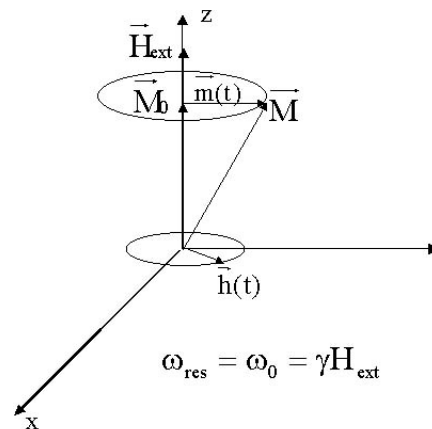


Figura 3.3 – Precessão da magnetização considerando a ação do campo magnético externo  $\vec{H}_{\text{ext}}$  e do campo oscilante  $\vec{h}(\mathbf{t})$  [148].

Entretanto, os materiais ferromagnéticos possuem um campo magnético interno  $\vec{H}_{\text{int}}$  intrínseco, que contém as contribuições do campo de demagnetização, campo de anisotropia cristalina, etc. Assim, o campo efetivo que atua na amostra pode ser escrito como [149]:

$$\vec{H}_{\text{ef}} = \vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_{\text{int}} \quad \text{Equação 3.28}$$

De forma que, a equação do movimento torna-se:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{\text{ef}}] \quad \text{Equação 3.29}$$

Empregando um tratamento quântico e considerando  $\vec{h}(t) \ll \vec{H}_{\text{ef}}$  e  $\vec{H}_{\text{ef}} = H_{\text{ef}} \hat{k}$ , para um sistema de spin  $1/2$ , a energia Zeeman dos subníveis adjacentes, degenerados pela ação do campo efetivo, pode ser escrita:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{\text{ef}} = \gamma \vec{S} \cdot \vec{H}_{\text{ef}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} S_z H_{\text{ef}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} (m_s \hbar) H_{\text{ef}} = g\mu_B m_s H_{\text{ef}} \quad \text{Equação 3.30}$$

Transições entre estes níveis são possíveis quando a energia do fóton da radiação de microondas incidente  $E_f$  for igual à separação  $\Delta E$  entre os subníveis (figura 3.4):

$$E_f = \hbar\omega = \Delta E = g\mu_B H_{\text{ef}} \quad \text{Equação 3.31}$$

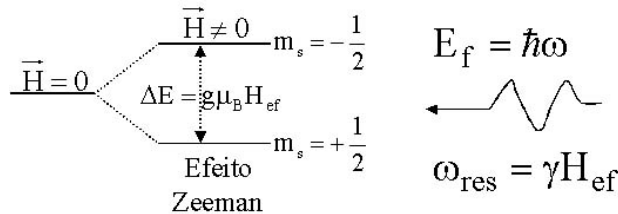


Figura 3.4 – Diagrama mostrando os subníveis de energia em um sistema de spin  $1/2$ , degenerados pelo efeito Zeeman.  $E_f$  representa a energia do fóton incidente necessária para que haja ressonância.

Devido às interações intrínsecas ao sistema de spins (interação dipolar, configuração na rede cristalina, interação com elétrons de condução) deve-se incluir um termo de amortecimento ( $\mathbf{R}$ ) na equação 3.29, de forma que:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{ef}] + R \quad \text{Equação 3.32}$$

Landau e Lifshitz [149] propuseram a equação geral do movimento incluindo um parâmetro de amortecimento  $\alpha = \frac{\lambda}{\gamma M}$ , onde  $\lambda$  é um termo de relaxação caracterizado pela interação dipolar entre os spins do material:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \alpha \frac{\lambda}{M} [\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef})] \quad \text{Equação 3.33}$$

Esta equação descreve bem movimentos com pequenos valores de  $\alpha$  ( $< 0,1$ ), para valores grandes de  $\alpha$ , as soluções das equações são irreais. Assim em 1955, Gilbert [150] propôs uma equação que possui soluções reais para qualquer valor de  $\alpha$ :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(1 + \alpha^2)(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{\alpha}{M} [\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}] \quad \text{Equação 3.34}$$

Considerando o campo efetivo decomposto em coordenadas esféricas  $\vec{H}_{ef} = H_M \hat{r} + H_\phi \hat{\phi} + H_\theta \hat{\theta}$ , conforme figura 3.5, as equações de movimento são [151]:

$$\frac{d\theta}{dt} = \gamma(H_\phi + \alpha H_\theta) \quad \text{Equação 3.35}$$

e

$$\frac{d\phi}{dt} \text{sen}\theta = -\gamma(H_\theta - \alpha H_\phi) \quad \text{Equação 3.36}$$

Smit e Wijn [152] obtiveram a fórmula geral da frequência de ressonância, considerando uma situação de equilíbrio termodinâmico, onde a direção do vetor magnetização  $\vec{M}$  coincide com a componente radial do campo efetivo  $\mathbf{H}_M$ , formando um estado onde a energia livre do sistema é mínima:

$$\omega_{res} = \gamma(1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}} H_{ef} = \frac{\gamma(1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}}}{M \text{sen}\theta_0} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.37}$$

A largura da linha de absorção é:



$$\Delta\omega = \left( \frac{d\omega}{dH} \right) \Delta H = \frac{\alpha\gamma}{M} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \right] \quad \text{Equação 3.38}$$

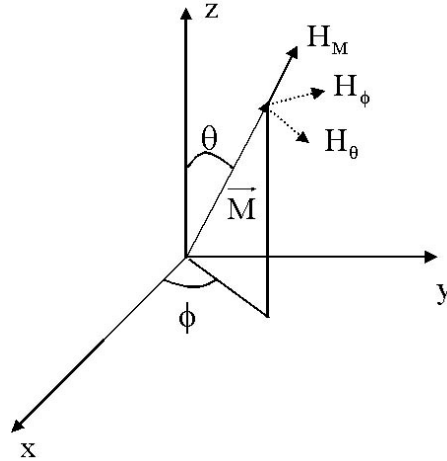


Figura 3.5 – Sistema de coordenadas esféricas especificando a magnetização e as componentes do campo efetivo [144].

### 3.2.3 - Ressonância em filmes finos

Inicialmente, para uma descrição teórica, imagina-se que o filme se encontra no plano  $xy$  da figura 3.6. O eixo da anisotropia uniaxial  $\vec{k}$  está no plano  $xz$ , formando um ângulo  $\alpha$  com o eixo  $z$ . Os ângulos  $\theta_H$  e  $\psi$  definem a orientação do campo magnético  $\vec{H}$  e os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  definem a orientação da magnetização  $\vec{M}$ .

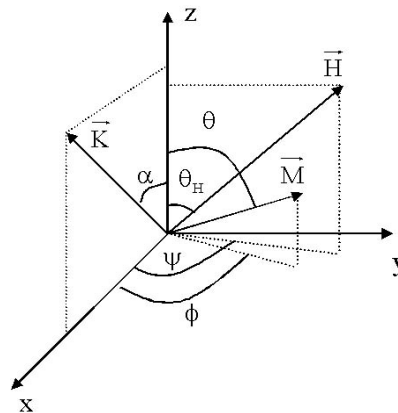


Figura 3.6 – Magnetização  $\vec{M}$ , campo magnético  $\vec{H}$  e anisotropia uniaxial  $\vec{k}$  representados em um sistema de coordenadas onde o filme encontra-se no plano  $xy$ .

Considerando as contribuições da energia Zeeman, a anisotropia de forma, a anisotropia uniaxial e que o filme fino encontra-se em um estado de saturação magnética, a energia livre do sistema pode ser escrita [145, 146]:

$$E = k[\text{sen}^2\theta(\cos 2\alpha + \text{sen}^2\alpha \text{sen}^2\phi) - \frac{1}{2}\text{sen}2\theta \text{sen}2\alpha \cos\phi] - M \cdot H[\cos\theta \cos\theta_H + \text{sen}\theta \text{sen}\theta_H \cos(\phi - \psi)] - 2\pi M^2 \text{sen}^2\theta \quad \text{Equação 3.39}$$

Considerando que a magnetização encontra-se no plano  $yz$ , a equação de equilíbrio estático da magnetização é dada por [145, 146]:

$$MH\text{sen}(\theta - \theta_H) = (2\pi M^2 - k)\text{sen}2\theta \quad \text{Equação 3.40}$$

### 3.2.4 - Anisotropias, $M_{ef}$ e fator $g$

Através de medidas de ressonância ferromagnética em função da orientação do campo magnético aplicado no plano do filme ou em um plano perpendicular ao plano do filme, pode-se estimar as anisotropias planar e perpendicular, destacando as contribuições volumétricas e superficiais.

A partir da equação 3.37, considerando que a magnetização possua a mesma orientação do campo magnético aplicado ( $\theta = \theta_H$  e  $\psi = \phi$ ), fazendo  $\theta = \pi/2$ , a equação que descreve a condição de ressonância no plano pode ser escrita:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[ \left(\frac{2K}{M}\right) \cos 2\psi \text{sen}^2\alpha + H \right] \times \left[ H - \left(\frac{2K}{M}\right) (\cos 2\alpha + \text{sen}^2\alpha \text{sen}^2\psi) + 4\pi M \right] - \left(\frac{2K}{M}\right)^2 \frac{\text{sen}^2(2\alpha) \text{sen}^2\psi}{4} \quad \text{Equação 3.41}$$

Para o caso perpendicular onde  $\psi = \phi = 0$  e  $\theta = \theta_H$ , tem-se:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[ \left(\frac{2K}{M}\right) \cos(\theta - \alpha) - 4\pi M \cos 2\theta \right] \times \left[ \left(\frac{2K}{M}\right) (\text{sen}^2\alpha + \cos\theta \cos(\theta - 2\alpha)) - 4\pi M \cos^2\theta \right] \quad \text{Equação 3.42}$$

Um método para obter os valores das anisotropias,  $\mathbf{M}_{ef}$  e fator  $\mathbf{g}$  é utilizar as equações 3.41 (varredura no plano) e 3.42 (varredura fora do plano) para ajustar as curvas experimentais  $\mathbf{H}$  em função de  $\psi$  (caso paralelo ao plano) e/ou  $\mathbf{H}$  em função de  $\theta_H$  (caso perpendicular ao plano) obtidas a partir das varreduras angulares no plano e fora do plano do filme, respectivamente.

Se conhecermos o valor da magnetização de saturação no plano, podemos obter o valor da  $\mathbf{M}_{ef}$  e do fator  $\mathbf{g}$  fazendo apenas duas medidas: uma com o campo aplicado no plano e outra com o campo aplicado fora do plano. Neste caso, as equações 3.41 e 3.42 podem ser simplificadas. Para o caso paralelo, fazendo  $\psi=\phi=\pi/2$  e a direção da anisotropia uniaxial coincidindo com o eixo  $\mathbf{z}$  ( $\alpha=0$ ), a condição de ressonância pode ser escrita [153 - 156]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{//}(H_{//} + 4\pi M_{ef}) \quad \text{Equação 3.43}$$

e para o caso da condição de ressonância perpendicular ao plano do filme, considerando  $\theta=\theta_H$  e  $\alpha=0$ , obtém-se:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) = H_{\perp} - 4\pi M_{ef} \quad \text{Equação 3.44}$$

A partir das equações 3.43 e 3.44, pode ser obtido o valor da magnetização efetiva através da relação:

$$4\pi M_{ef} = H_{\perp} + \frac{1}{2}H_{//} - \left[ H_{//} \left( H_{\perp} + \frac{5}{4}H_{//} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.45}$$

onde  $4\pi M_{ef} = 4\pi M_s - H_K$ , sendo  $\mathbf{M}_s$  a magnetização de saturação e  $\mathbf{H}_K$  o campo de anisotropia perpendicular. De posse do valor de  $4\pi M_{ef}$ , pode-se voltar à equação 3.43 ou 3.44 e calcular o valor do fator giromagnético ( $\mathbf{g}$ ).

De acordo com os relatos na literatura [156-158], a anisotropia magnética interfacial de multicamadas pode ser obtida a partir da dependência do campo de anisotropia perpendicular  $\mathbf{H}_K$  em relação à espessura da camada magnética ( $t_{Mag}$ ). Se a anisotropia da interface aumenta essencialmente o termo de primeira ordem da anisotropia magnetocristalina  $\mathbf{K}_I$ , então o  $\mathbf{H}_K$  pode ser escrito como [156]:

$$H_K = 2K_1/M_S \quad \text{Equação 3.46}$$

Excluindo-se a anisotropia de forma, tem-se [156]:

$$H_K = H_U + \frac{2H_S}{t_{Mag}} \quad \text{Equação 3.47}$$

sendo  $H_U = 2K_U/M_S$  e  $H_S = 2K_S/M_S$ , onde  $K_U$  é uma anisotropia volumétrica e  $K_S$  é uma anisotropia da superfície. Quando se inclui o termo de demagnetização, tem-se [156]:

$$K_{ef} = K_V + \frac{2K_S}{t_{Mag}} \quad \text{Equação 3.48}$$

onde  $K_V = K_U - 2\pi M_S^2$  e  $K_{ef} = K_1 - 2\pi M_S^2$ , sendo  $K_V$  a anisotropia volumétrica e  $K_{ef}$  a anisotropia perpendicular efetiva, ambas incluindo o termo de demagnetização.

### 3.2.5 - Ondas de spin em filmes finos

Até agora consideramos que os spins presentes na camada magnética estão orientados paralelamente, precessionando em fase, caracterizando o modo de ressonância uniforme. Entretanto, os spins da superfície ( $S_S$ ), geralmente, possuem uma energia diferente das dos spins da parte interna ( $S_I$ ) da camada magnética. Se a diferença de energia é somente devida ao fato “natural” da superfície ser uma região de contorno de um corpo finito (camada magnética), e conseqüentemente, os  $S_S$  interagem com menos vizinhos magnéticos do que os  $S_I$ , então, os  $S_S$  possuem uma energia, que os tornam mais livres à ação da magnetização do que os  $S_I$ . Neste caso, é dito que os  $S_S$  possuem liberdade “natural” [159]. Entretanto, a anisotropia de superfície  $K_S$ , que engloba contribuições da anisotropia de Néel e magneto-elástica, também contribui para a energia dos  $S_S$ , podendo modificar o estado de liberdade “natural”, de forma que os  $S_S$  possam ficar mais livres (situação de destravamento) ou menos livres (situação de travamento) à ação da magnetização do que o “natural”. Quando os spins das duas superfícies da camada magnética possuem liberdade “natural”, somente o modo uniforme pode ser excitado. Entretanto, se em uma das superfícies da camada magnética a liberdade dos spins é diferente da “natural”, ondas de spin podem ser excitadas [159]. As ondas de spin são excitações que ocorrem, quando os spins eletrônicos precessionam, defasados entre si de um determinado ângulo, em torno de um campo magnético externo aplicado [160]. As

ondas de spins são ondas estacionárias e são mais facilmente excitadas quando a orientação do campo magnético é normal ao plano do filme.

Para entender melhor a teoria que envolve as ondas de spins que podem ser excitadas em experimentos de RFM, é utilizado o modelo de Heisenberg para um modelo de N spins. A energia de troca entre os spins neste caso é:

$$E = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \text{Equação 3.49}$$

onde  $\mathbf{J}$  é a integral de troca e  $\mathbf{S}$  o momento angular de spin.

Assim, a equação de movimento deve conter um termo relativo ao campo de troca:

$$\vec{H} = \frac{2A}{M^2} \nabla^2 \vec{M} \quad \text{Equação 3.50}$$

onde  $\mathbf{A} = 2\mathbf{J}\mathbf{S}^2/\mathbf{a}$  é a constante de troca e  $\mathbf{a}$  é o parâmetro de rede.

Como as ondas de spin são excitadas perpendicularmente ao plano do filme, é incluído o campo de troca à equação de movimento para o caso perpendicular:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\perp} - 4\pi M_{\text{ef}} + \frac{2A}{M} \left( \frac{n\pi}{t_{\text{Mag}}} \right)^2 \quad \text{Equação 3.51}$$

onde  $\mathbf{n}$  é o número de onda de spin.

Segundo Kittel [153], para um filme magnetizado uniformemente com travamento completo nas duas superfícies, tem-se:

$$H - H_0 = \left( \frac{2A}{M} \right) \left( \frac{n\pi}{t_{\text{Mag}}} \right)^2 \quad \text{Equação 3.52}$$

onde  $\mathbf{H}_0$  é o campo de ressonância do modo uniforme. Fazendo-se um gráfico de  $\mathbf{H}$  em função de  $\mathbf{n}^2$  pode-se extrair o valor da constante de troca ou constante de *Stiffness*  $\mathbf{A}$  do coeficiente angular da reta.

A partir dos modos de ressonância de ondas de spin encontrados em um espectro de RFM pode se extrair a situação de travamento dos spins na direção de  $\mathbf{M}$  [159]:

- a) somente modo uniforme – liberdade “natural” dos spins nas duas superfícies;
- b) somente modos volumétricos ímpares – ondas simétricas, travamento completo nas duas superfícies;

- c) somente modos volumétricos pares – ondas anti-simétricas, travamento completo nas duas superfícies;
- d) modos volumétricos pares e ímpares – liberdade (não natural) assimétrica (liberdades diferentes nas duas superfícies);
- d.1) modos volumétricos ímpares mais intensos que os pares – travamentos ou destravamentos nas duas superfícies;
- d.2) modos volumétricos pares mais intensos que os ímpares – travamento em uma superfície e destravamento na outra.

Além dos modos volumétricos de onda de spin, podem também serem excitados os modos superficiais de onda de spin que podem aparecer em campos superiores ao modo uniforme ( $H_S > H_U$ ). Isto acontece quando o quadrado da constante de onda de spin  $n^2$ , que aparece na relação de dispersão (equação 3.52), apresenta valores negativos. Em primeira aproximação pode-se desenvolver uma expressão para o desvio  $H_S - H_U$ , considerando que o campo magnético tenha a mesma orientação da magnetização [161-163]:

$$(H_S - H_U)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2}{AM_S} \right)^{\frac{1}{2}} |K_S| \left( \cos 2\theta - \frac{A}{K_S} \frac{\partial_n M_S}{M_S} \right) \quad \text{Equação 3.53}$$

Baseando-se no modelo de inomogeneidade da superfície da camada magnética pode-se considerar a dependência linear de  $(H_S - H_U)^{\frac{1}{2}}$  com  $\cos 2\theta$ . Da declividade da reta obtêm-se o valor da constante de anisotropia superficial  $K_S$  e a interseção com a abscissa fornece a variação da magnetização de saturação ao longo da normal do filme  $\partial_n M_S$ . A constante de troca  $A$  também pode ser obtida desde que se conheça  $K_S$  [161-163].

Podem existir um ou dois modos de superfícies em um espectro de RFM. A existência de um modo de superfície indica que existe destravamento dos spins em pelo menos uma superfície. Para o caso de dois modos de superfícies, o destravamento existe nas duas superfícies.

Para tricamadas ou multicamadas separadas por espaçadores não-magnéticos, ainda deve-se incluir à energia livre do sistema, a energia de troca entre as camadas devido ao acoplamento de troca. Supondo duas camadas magnéticas com a mesma magnetização de saturação  $|M_1| = |M_2|$  e mesmo fator  $g$ , a energia de troca é dada por [164]:

$$E_{Tr} = A_{B12} \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{M_1 M_2} \quad \text{Equação 3.54}$$

onde  $A_{B12}$  é a energia de troca bilinear por unidade de área superficial.

Neste caso, a relação de dispersão apresenta dois modos de ressonância, um modo correspondente aos vetores das magnetizações das duas camadas ressonando em fase, chamado modo acústico e um modo correspondente à ressonância fora de fase, chamado modo óptico [164-167]. Para o modo acústico, a energia de troca não produz nenhuma contribuição dinâmica para a condição de ressonância. Para o modo óptico, no entanto, a energia de troca introduz um campo extra à relação de dispersão deste modo. Assim, o campo de ressonância do modo óptico é deslocado (em valores de campo) do campo de ressonância do modo acústico. Para acoplamentos ferromagnéticos entre as camadas ( $A_{B12} < 0$ ), o campo de ressonância do modo óptico é menor que o campo de ressonância do modo acústico para qualquer orientação do campo externo aplicado. Para  $A_{B12} > 0$ , o comportamento inverso é evidenciado. Quando em uma varredura angular, os modos se cruzam, pode-se dizer que as camadas magnéticas estão desacopladas, e conseqüentemente, os dois modos são acústicos e independentes, sendo cada um relativo a uma camada magnética.

Geralmente, o modo óptico possui intensidade bem menor que o modo acústico. Em alguns experimentos, conforme o campo externo aplicado assume orientações afastando-se da normal ao filme, o modo óptico pode tornar-se imperceptível já que a largura de linha aumenta e a amplitude diminui.

Eventualmente, o modo óptico pode ser confundido com um modo de onda de spin. A diferença básica entre estes dois modos reside em que: conforme o campo magnético externo se afasta da normal, os modos de ondas de spin colapsam em direção ao modo uniforme e, para orientações de  $\theta > 20^\circ$ , não podem mais ser vistos, enquanto que o modo óptico deve permanecer durante toda varredura. Além disto, os campos de ressonância de ondas de spin devem obedecer à sua relação de dispersão [Equação 3.52].

### 3.3 - Espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (EMEC)

#### 3.3.1 – Introdução

Rudolf L. Mössbauer (1958) descobriu que um fóton de raio  $\gamma$  pode ser emitido por uma fonte radioativa e absorvido ressonantemente por núcleos semelhantes em um sólido, quando for possível desprezar o recuo dos átomos emissor e absorvedor e o alargamento térmico. Ao fenômeno assim conhecido foi dado o nome de *Efeito Mössbauer* [168].

Entretanto, existe uma diferença entre as energias de emissão e absorção nucleares devido aos diferentes valores das interações hiperfinas nos átomos do absorvedor e emissor, campo externo, entre outros, e por isto faz-se necessário compensar esta diferença de energia via um movimento relativo entre a fonte e o absorvedor. Nos experimentos Mössbauer mais usuais, move-se a fonte em relação ao absorvedor, de forma que a energia dos fótons emitidos ( $E_\gamma^F$ ) seja alterada para um valor  $E_\gamma^A$ , tal que:

$$E_\gamma^A = E_\gamma^F (1+v/c) \quad \text{Equação 3.55}$$

Deste modo, em certo valor de velocidade da fonte, deverá ocorrer uma absorção ressonante, que resulta em uma diminuição de intensidade dos raios  $\gamma$  transmitidos através do absorvedor. Os espectros revelam o desdobramento dos níveis nucleares envolvidos na transição, dando informações sobre as diversas interações hiperfinas no núcleo.

#### 3.3.2 – Interações hiperfinas

O Hamiltoniano de interação total para o átomo livre pode ser escrito como [169]:

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots \quad \text{Equação 3.56}$$

onde os termos  $E_0$ ,  $M_1$  e  $E_2$  representam os termos do Hamiltoniano provenientes das interações denominadas hiperfinas. Esta apresentação focaliza o caso do  $^{57}\text{Fe}$ . O termo  $E_1$  não é apresentado, pois possui paridade proibida, e o  $H_0$  representa os demais termos do Hamiltoniano, entre eles: interações Coulombianas, de troca, fina, etc.  $H_0$  então surge das interações usuais mencionadas acima entre núcleon-núcleon, elétron-núcleo, elétron-elétron, etc. Os termos de ordem superiores ( $M_2$ ,  $E_3$ , etc.) não serão discutidos, pois para a espectroscopia Mössbauer eles não apresentam contribuições significativas para as interações hiperfinas medidas.



O termo  $E_0$  se refere à interação Coulombiana de monopolo elétrico entre as cargas nucleares e a nuvem eletrônica que envolve o núcleo. Esta interação, cuja magnitude tem valores distintos para diferentes compostos químicos, causa uma alteração na energia de separação entre o estado fundamental e excitado dos núcleos da fonte e do absorvedor, resultando em um pequeno deslocamento (positivo ou negativo) na posição da linha de ressonância. Geralmente, este valor é fornecido em relação a um padrão, que geralmente é o  $\alpha$ -Fe. Por isto é chamado de *deslocamento isomérico químico* (DI) ou simplesmente *deslocamento isomérico* ( $\delta$ ).

O termo  $M_1$  refere-se à *interação dipolar magnética hiperfina* entre o momento dipolar magnético do núcleo e o campo magnético efetivo no núcleo. Esta interação, que nada mais é do que o efeito Zeeman nuclear produzido por um campo hiperfino efetivo ( $\overrightarrow{H_{ef}}$ ) agindo no núcleo, desdobra cada nível nuclear em  $(2I+1)$  subníveis não degenerados e igualmente espaçados, onde  $I$  é o número quântico de spin nuclear.

O termo  $E_2$  se refere à *interação quadrupolar elétrica* entre o momento quadrupolar nuclear e o gradiente de campo elétrico que atua no núcleo. Esta interação só perturba os níveis nucleares que possuem  $I > \frac{1}{2}$ .

Quanto à geometria, o efeito Mössbauer pode ser medido em duas configurações: transmissão ou espalhamento. A técnica por espalhamento possui várias vantagens, mas por ser mais sofisticada, é menos usada. A primeira descrição de que elétrons emitidos após uma absorção Mössbauer podem ser usados para caracterizar as camadas superficiais de amostras foi apresentada por Bonchev e colaboradores [170] e Swanson e colaboradores [171]. Esta técnica ficou conhecida como *Espectroscopia Mössbauer por Elétrons de Conversão* (EMEC), onde a seleção da radiação detectada determina a espessura da camada a ser analisada. Uma discussão sobre vários experimentos de EMEC são apresentados por Wagner [172] e Chapeney [173].

Nas últimas décadas, a técnica de EMEC tem sido muito utilizada para o estudo de fenômenos como corrosão, oxidação, magnetismo superficial e/ou interfacial, implantação de íons, etc em diversos tipos de materiais [174-178], nas mais variadas formas, como, por exemplo, os filmes finos na forma de multicamadas [179-185].

O espectro de EMEC pode ser obtido coletando-se todos os elétrons emitidos da superfície (técnica integral) ou selecionando-se aqueles de uma determinada faixa de energia (técnica diferencial), que são emitidos de profundidades diferentes. Devido à sofisticação do método diferencial, neste trabalho utiliza-se a técnica integral, que permite operar com detectores simples e de baixo custo. Geralmente, utiliza-se detectores do tipo proporcional que possuem uma alta eficiência. Assim, torna-se possível o estudo de amostras com abundância natural do isótopo Mössbauer [183, 185]. Porém pode-se otimizar a técnica utilizando amostras enriquecidas [179, 181, 184]. Ainda pode-se escolher a região da amostra a ser investigada, através de sondas Mössbauer (isótopos) posicionadas em diferentes posições da amostra [180, 182]. Para o caso de filmes finos a inserção das sondas pode ser efetuada através da deposição de camadas enriquecidas no isótopo Mössbauer ou implante de íons.

Na faixa de energia do EMEC, a radiação incidente pode interagir com o absorvedor através de dois diferentes processos: 1) interações convencionais (efeitos fotoelétrico e Compton) e 2) absorção nuclear ressonante (efeito Mössbauer).

Devido às interações convencionais o feixe é atenuado e os elétrons são emitidos da amostra. Após a absorção ressonante o núcleo sofre uma desexcitação através da emissão de um raio  $\gamma$  ou um elétron de conversão interna (CI) (neste caso o átomo fica no estado excitado com um buraco na camada mais interna e o excesso de energia é liberado com a emissão de elétrons Auger ou raios-X).

Os elétrons emitidos da amostra após a absorção Mössbauer são: 1) elétrons primários (CI ou Auger) que são originados na desexcitação do núcleo que absorveu o feixe incidente e 2) elétrons secundários oriundos das interações convencionais dos fótons emitidos após a absorção Mössbauer. Maiores detalhes sobre a emissão dos elétrons, seções de choque, atenuação, coeficiente de absorção etc. podem ser encontrados em trabalhos reportados na literatura [186-190].

A facilidade essencial do EMEC é a possibilidade de analisar não invasivamente a superfície das camadas de sólidos de 1-100 nm. A tabela 3.1 mostra os elétrons e fótons reemitidos após a transição 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$  [191]. Esta transição é muito utilizada na espectroscopia Mössbauer devido à sua fácil identificação.

Como exemplo, pode-se destacar da tabela 3.1, os elétrons de conversão da camada **K** (7,3 keV) e os elétrons Auger **K-LL** (5,4 keV) que são usados para investigar camadas da ordem de 10-100 nm, enquanto que os raios  $\gamma$  e X reemitidos são utilizados para examinar camadas de até 20  $\mu\text{m}$  de espessura.

Tabela 3.1 – Energias, intensidades e alcances dos fótons e elétrons emitidos depois da absorção ressonante do estado 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$  (coeficiente de conversão eletrônica  $\alpha=8,2$ ) [172].

Tipo de radiação emitida	E (Kev)	Intensidade	Livre caminho médio sem perda de energia	Penetração Máxima
Raios $\gamma$	14,4	0,11	20 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
Raios-X camada K	6,3	0,28	20 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
Raios-X camada L	0,7	0,002	-	-
Elétrons de conversão camada K	7,3	0,79	10 nm	400 nm
Elétrons de conversão camada L	13,6	0,08	20 nm	1.3 $\mu\text{m}$
Elétrons de conversão camada M	14,3	0,01	20 nm	1.5 $\mu\text{m}$
Elétrons Auger K-LL	5,5	0,6	7 nm	200 nm
Elétrons Auger L-MM	0,5	0,6	1 nm	2 nm

O espectro Mössbauer magnético típico de filmes finos originado de um núcleo pode ser simplesmente expresso como uma superposição de seis linhas [192]:

$$F(v; v_i, \psi) = \sum_{i=1}^6 \xi_i \Gamma(v; v_i) \quad \text{Equação 3.57}$$

onde  $\Gamma(\mathbf{v}; \mathbf{v}_i)$  é a função lorentziana centrada em uma velocidade ressonante  $\mathbf{v}_i$ ,  $\xi_i$  é o peso da linha  $i$  em relação a linha interna 3 e  $\psi$  é o ângulo que  $\overrightarrow{H_{ef}}$  faz com a normal ao plano do filme. Para a interação magnética dipolar do  $^{57}\text{Fe}$  tem-se [193]:

$$\xi_1 : \xi_6 = 3; \xi_2 : \xi_5 = \frac{4\text{sen}^2\psi}{1 + \text{cos}^2\psi}; \xi_3 : \xi_4 = 1 \quad \text{Equação 3.58}$$

Considerando que a radiação  $\gamma$  incide perpendicularmente ao plano do filme, para filmes texturizados, tem-se:  $0 \leq \xi_2 = \xi_5 \leq 4$ . O valor igual a 4 indica que a magnetização está no plano do filme enquanto que a ausência das linhas 2 e 5 indica que a magnetização está orientada perpendicularmente ao plano do filme.

A espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  vai revelar a presença de fases diferentes da liga FeMn e NiFe, sendo sensível à composição destas ligas através de parâmetros hiperfinos. Assim, além de determinar a fase, define os valores de campos hiperfinos e suas orientações em relação ao plano do filme, como pode ser visto na apresentação dos resultados experimentais.

### 3.4 - Dicroísmo Circular Magnético por Absorção de Raios-X (DCMX)

O entendimento das propriedades magnéticas de multicamadas formadas com metais de transição requer o uso de técnicas experimentais como o Dicroísmo Circular magnético por absorção de raios-X (DCMX), que nos últimos anos destacou-se como uma importante ferramenta para a magnetometria elemento seletiva. Através da aplicação das regras de soma (descritas adiante) aos dados extraídos do DCMX, é possível determinar quantitativamente os valores dos momentos magnéticos orbital  $\mathbf{m}_l$  e de spin  $\mathbf{m}_s$ , e as anisotropias de cada elemento constituinte na amostra [194-198]. Além disto, o DCMX possui uma alta sensibilidade química [199] da ordem de subcamadas [200-202].

A primeira previsão de que o DCMX poderia ser realizado em metais magnéticos foi feita por Erskine e colaboradores [203], que efetuaram o cálculo do espectro de absorção da borda  $\mathbf{M}$  do Ni e previram que fortes efeitos magneto-ópticos poderiam ser observados na borda  $\mathbf{M}_{2,3}$  do Ni, quando irradiados com luz síncrotron (luz polarizada).

### 3.4.1 – Conceito

Por definição, o DCMX é a diferença entre o espectro de absorção para luz polarizada à esquerda e à direita, em presença de um campo magnético estático aplicado ao longo do eixo do feixe de luz síncrotron que incide sobre a amostra [204].

### 3.4.2 - Magnetismo dos metais 3d

As propriedades magnéticas dos metais 3d são basicamente determinadas pelas valências dos elétrons da banda d [205, 206]. A figura 3.7(a) ilustra como a soma de todos os estados dentro da primeira zona de Brillouin resulta em uma densidade de estados (DOS) dependentes da energia. Neste modelo, todos os estados de energia abaixo do nível de Fermi estão preenchidos. Entretanto, a origem do  $\mathbf{m}_s$  pode ser entendida melhor através do modelo de Stoner para o ferromagnetismo, onde é considerado que a interação de troca provoca um desnivelamento entre os centros de gravidade das subbandas do spin-up ( $m_s = +1/2$ ) e spin-down ( $m_s = -1/2$ ) (figura 3.7(b)). A magnitude do  $\mathbf{m}_s$ , em  $\mu_B$  (magnetons de Bohr) é simplesmente a diferença entre o número de elétrons com spin-up e spin-down. Neste modelo, também pode-se definir os momentos magnéticos através do número de estados vazios ou número de buracos ( $\mathbf{n}_h$ ). Por convenção, a direção do momento magnético é paralela aos buracos majoritários e antiparalela aos elétrons majoritários [205]. Para o caso da figura 3.7(b), o módulo de  $\mathbf{m}_s$  é dado por  $\mathbf{m}_s = (N\uparrow - N\downarrow) \mu_B$  e sua direção é a mesma dos spins up. O  $\mathbf{m}_l$ , por sua vez, surge da diferença do número de buracos com números quânticos  $\mathbf{m}_l = +1, +2$  e  $\mathbf{m}_l = -1, -2$ , que é proporcional à interação spin-órbita (figura 3.7(c)). Já que a interação spin-órbita é muito menor que a interação de troca, pode-se concluir que o  $\mathbf{m}_l$  é muito menor que o  $\mathbf{m}_s$ .

Nos experimentos via DCMX, as propriedades dos elétrons 3d são mais facilmente evidenciadas através de excitações de elétrons do subnível 2p para estados não preenchidos do subnível 3d (figura 3.8) [207]. Na verdade, o espectro de absorção de raios-X da borda **L** contém contribuições das transições  $p \rightarrow d$  (**pd**) e  $s \rightarrow p$  (**sp**), mas as transições pd são 20 vezes mais intensas que as **sp** [208]. No espectro da borda **L** existem 2 transições de forte intensidade, que são as linhas brancas denominadas **L**<sub>2</sub> e **L**<sub>3</sub> [209, 210]. A soma das intensidades das linhas **L**<sub>2</sub> e **L**<sub>3</sub> é proporcional ao número de buracos  $\mathbf{n}_h$  do elemento (figura

3.9). Esta figura também evidencia a importante característica elemento específica do DCMX, já que a posição da borda **L** varia fortemente com o número atômico.

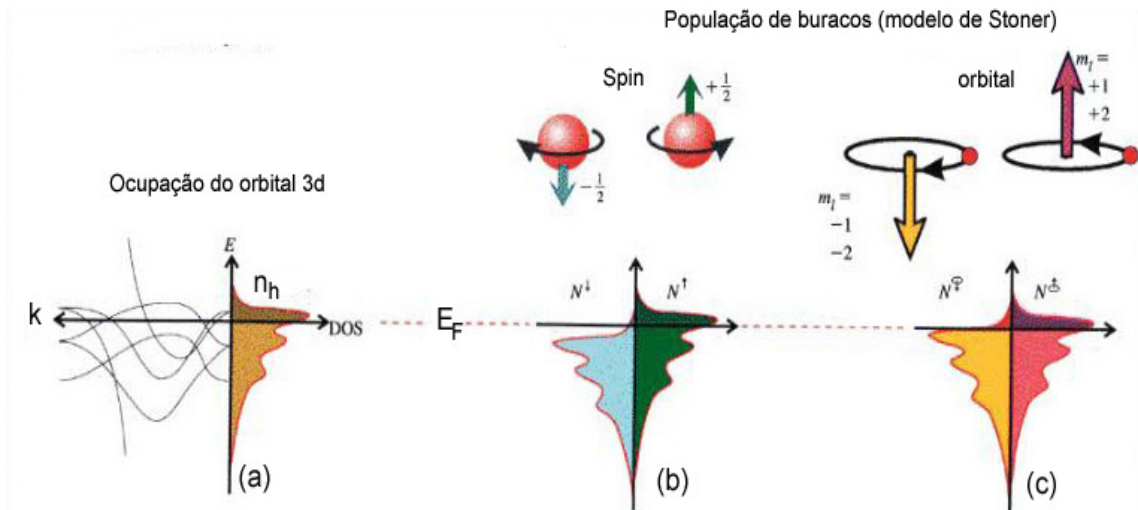


Figura 3.7 – a) Ocupação do orbital d onde  $n_h$  é o número de estados vazios ou número de buracos, b) população de buracos 3d, considerando somente o  $m_s$  e c) população de buracos 3d, considerando somente o  $m_l$  em metais de transição ferromagnéticos.

### 3.4.3 - Modelo de dois passos

Para um melhor entendimento da técnica do DCMX, pode-se fazer uma abordagem qualitativa, considerando que o subnível 3d tem apenas momento de spin e que os spins não podem inverter seus sentidos durante a transição; ou seja, um fotoelétron spin-up (spin-down) da camada p só pode ser excitado para um buraco na camada d com o mesmo número quântico  $m_s$  (figura 3.8(a)). Este mecanismo pode ser entendido melhor pelo modelo de dois passos [195, 207].

No primeiro passo (absorção), vamos supor que um fóton circularmente polarizado à direita incida sobre a amostra, transferindo seu momento angular  $\hbar$  para excitar um fotoelétron proveniente do orbital **p**. O fotoelétron carrega consigo o momento angular transferido como um momento de spin. Se o fotoelétron origina-se do subnível  $p_{3/2}$  (borda **L**<sub>3</sub>), por exemplo, seu momento angular pode ser transferido em parte para o spin através do acoplamento spin-órbita. Se o fotoelétron, por sua vez, origina-se do subnível  $p_{1/2}$  (borda **L**<sub>2</sub>) que possui acoplamento spin-órbita oposto, então possuirá um spin com polarização oposta ao originado do subnível  $p_{3/2}$ . Para o caso da incidência de um fóton circularmente

polarizado à esquerda um processo inverso acontece já que o fóton incidente carrega agora um momento angular  $-\hbar$  [211, 212] (figura 3.8(a)).

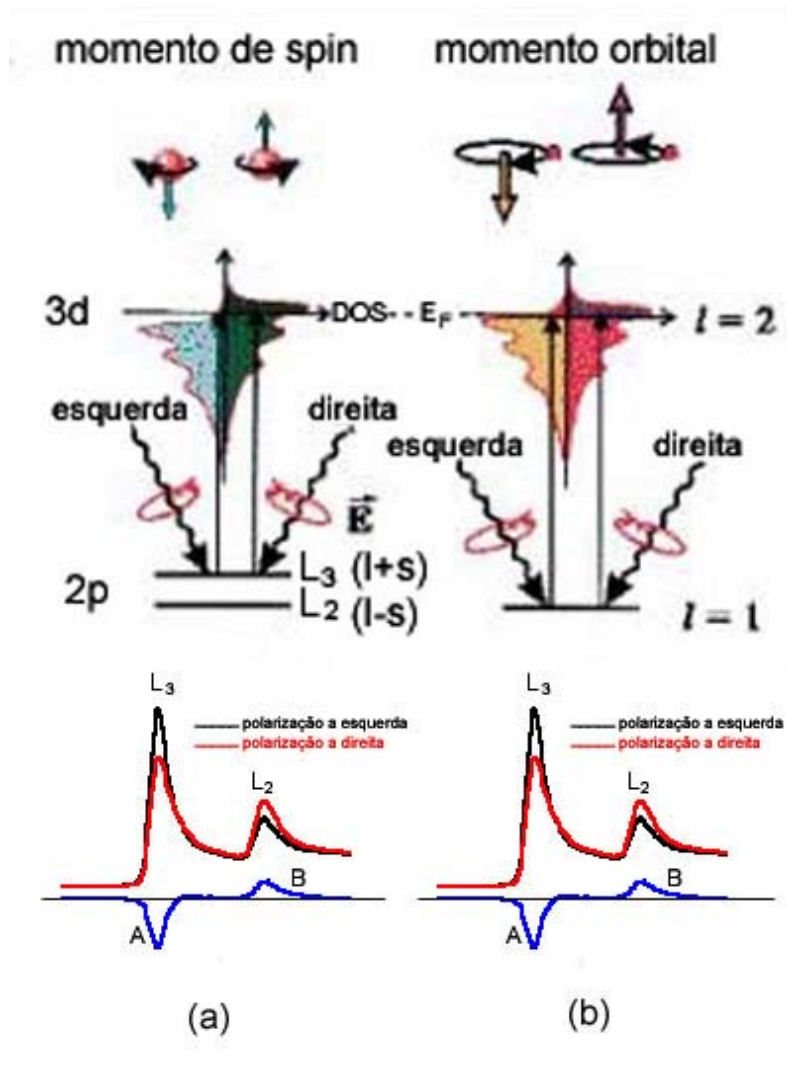


Figura 3.8 – DCMX ilustrado para o modelo de um elétron contendo somente  $m_s$  (a) e somente  $m_l$  (b). As transições ocorrem do subnível 2p para estados vazios (buracos) da banda de condução 3d (estados acima de  $E_F$ ). É necessário considerar a interação spin-órbita para o  $m_s$  (a), enquanto que para  $m_l$  não. Subtraindo-se os espectros de absorção da borda L, adquiridos com luz polarizada à direita e à esquerda, obtemos os valores **A** (borda  $L_3$ ) e **B** (borda  $L_2$ ), respectivamente.

No segundo passo (excitação), as subbandas de energia, spin-up e spin-down, da camada de valência (banda d) funcionam como um detector de spin do fotoelétron excitado. O eixo de quantização do detector é dado pela direção da magnetização, que para um efeito

dicróico máximo, deve estar alinhado com a direção do spin do fóton. Conforme ilustrado na figura 3.8(a), subtraindo-se os espectros de absorção da borda L, adquiridos com luz polarizada à direita e à esquerda, obtemos os valores **A** (borda  $L_3$ ) e **B** (borda  $L_2$ ), respectivamente. Repare que **A** e **B** possuem sinais contrários, refletindo os acoplamentos spin-órbita opostos, relativos aos subníveis  $p_{3/2}$  ( $l+s$ ) e  $p_{1/2}$  ( $l-s$ ). Na regra de soma, o momento de spin é diretamente proporcional a  $A-2B$  [213].

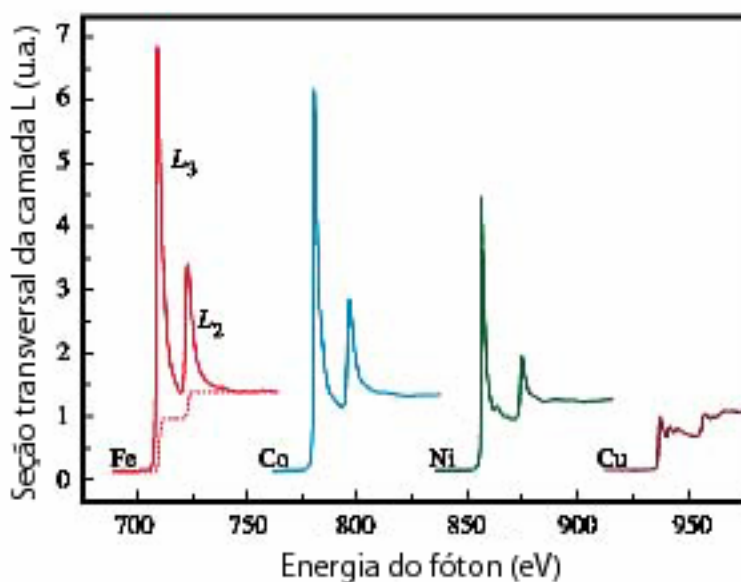


Figura 3.9 – Espectro de absorção da camada L para o Fe, Co, Ni e Cu. A soma das intensidades das linhas  $L_2$  e  $L_3$  é proporcional ao número de buracos  $n_h$  de cada elemento.

De maneira análoga, se a camada de valência d possui um momento orbital (figura 3.8(b)), servirá como um detector para fotoelétrons excitados com momentos orbitais de mesma polarização. Mesmo na ausência de um acoplamento spin-órbita no caroço, absorções de luz circularmente polarizada à direita e à esquerda gerarão fotoelétrons com momentos orbitais finitos e polarizados. Somando-se todas as intensidades  $L_3(l+s)$  e  $L_2(l-s)$ , aparentemente o momento de spin é eliminado e o momento orbital da camada de valência pode ser medido. Pela regra de soma, o momento orbital é proporcional a  $A+B$  [214].



### 3.4.4 - Investigando a anisotropia de carga e as propriedades magnéticas

Para materiais macroscópicos que possuem redes cristalinas com alta simetria, a distribuição de carga e as bandas de energia de ligação são bem isotrópicas e por isto, podemos supor que as intensidades das linhas brancas ( $I_{L3}$  e  $I_{L2}$ ) e o espectro de dicroísmo não dependem da orientação da amostra com relação ao vetor de onda dos raios-X. Assim, para materiais macroscópicos os números de buracos em estados com diferentes simetrias do orbital d são quase idênticos, ou seja, a densidade de carga na célula de Wigner-Seitz é quase isotrópica. Por conseqüência, as densidades dos momentos orbitais e de spin são quase isotrópicas.

Entretanto, para filmes ultrafinos, as contribuições dos orbitais no plano e fora do plano são diferentes, devido à anisotropia estrutural. Por exemplo, se a energia de ligação no plano é mais forte do que fora do plano, a largura de banda no plano é maior do que a obtida para fora do plano. Desta forma, existem diferentes números de buracos para configurações no plano e fora do plano e conseqüentemente a densidade de carga, a densidade de spin e o momento orbital são todos anisotrópicos.

### 3.4.5 - Regras de soma

Devido à complexidade das regras de soma, utilizaremos o modelo ilustrativo de duas camadas metálicas separadas por um metal diferente para explicá-las [215].

#### 3.4.5.1 - Regra de soma da Carga

Esta regra é governada pelo efeito *searchlight* [196, 216], onde a absorção de raios-X é governada pelas transições dipolar elétrica e os fotoelétrons são excitados na direção preferencial do vetor campo elétrico  $\vec{E}$ . O campo  $\vec{E}$  funciona, neste caso, como um *searchlight*, que para o caso isotrópico (materiais de *bulk*) “enxerga” o mesmo número de buracos N em todas as direções, conseqüentemente as intensidades das linhas brancas  $I_{L3}$  e  $I_{L2}$  são independentes do ângulo de incidência ( $\alpha$ ) do feixe com relação à amostra. Neste caso, tem-se:

$$(I_{L3} + I_{L2}) \alpha = CN \quad \text{Equação 3.59}$$

onde C é o quadrado do elemento da matriz transição radial pd.

Para o caso anisotrópico, entretanto, a intensidade da linha branca depende do ângulo de incidência  $\alpha$  do feixe com relação à amostra. A regra de soma, neste caso, pode ser escrita como [216]:

$$(I_{L3} + I_{L2}) \alpha = C(N + N_Q \alpha) \quad \text{Equação 3.60}$$

onde, o fator  $N_Q \alpha$  pode ser expresso como uma combinação linear de  $N // e N \perp$  [196], que descreve a anisotropia da densidade de carga na célula unitária. Um exemplo prático é encontrado para filmes ultrafinos de Co, onde a anisotropia da densidade de carga surge, relevantemente, para filmes com espessuras menores que 12 monocamadas [195, 196].

### 3.4.5.2 - Regra de soma do spin

Para metais de transição 3d o acoplamento spin-órbita é pequeno, de forma que a carga e o spin ficam desacoplados. Como uma consequência, a regra de soma do spin pode ser expressa pela equação [213]:

$$(A - 2B)\alpha = -\frac{C}{\mu_B}(m_s + m_D \alpha) \quad \text{Equação 3.61}$$

onde,  $m_s$  é o momento de spin:

$$m_s = N \uparrow - N \downarrow \quad \text{Equação 3.62}$$

e  $m_D \alpha$  é a densidade de spin ou o momento dipolar magnético dependente do ângulo [213, 216].

Esta regra de soma pode também ser escrita da seguinte forma:

$$(A - 2B)\alpha = -\frac{C}{\mu_B} m_s^{eff} \quad \text{Equação 3.63}$$

logo:

$$m_s^{eff} = m_s + m_D \alpha \quad \text{Equação 3.64}$$

O momento dipolar é diferente de zero para estruturas com bandas de energia de ligação anisotrópicas e indica que o número de spins na célula unitária não é o mesmo para diferentes direções cristalográficas. Para a validade da varredura angular é necessário que a amostra esteja magneticamente saturada em todas as direções; na prática o melhor é que as medidas sejam efetuadas em altos campos magnéticos (5 T).

O termo  $m_D \alpha$  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  $m_D\alpha$  é  $0,23 \mu_B$ ,  $0,24 \mu_B$  e  $-0,082 \mu_B$ , enquanto que em amostras de “bulk” a magnitude é  $0,028 \mu_B$ ,  $0,014 \mu_B$  e  $-0,027 \mu_B$  [198].

### 3.4.5.3 - Regra de soma orbital

Um momento orbital existe se existir um desbalanceamento dos estados com números quânticos  $m_l=+1,+2$  e  $m_l=-1,-2$ , devido ao movimento dos elétrons d em torno do núcleo, como visto na figura 3.7(c). Isto requer que a reversibilidade do tempo seja quebrada. Em materiais magnéticos a quebra de simetria é causada pela interação spin-órbita, que gera um desbalanço no movimento orbital eletrônico no plano perpendicular ao do momento de spin. Se a banda de energia de ligação é altamente simétrica, o momento orbital tem a mesma magnitude, para diferentes direções de magnetização da amostra. Entretanto, para o caso anisotrópico as órbitas dos elétrons d são anisotrópicas.

O DCMX pode medir diretamente a componente do momento orbital na mesma direção do momento angular do fóton, já que a helicidade dos raios-X se acopla diretamente com o movimento orbital eletrônico. Na presença de um campo magnético externo capaz de saturar a amostra, o momento orbital  $m_l\alpha$  na direção  $\alpha$  do campo pode ser determinado pela seguinte regra de soma [214]:

$$(A + B)\alpha = -\frac{3C}{2\mu_B} m_l\alpha \quad \text{Equação 3.65}$$

É bom salientar que a densidade de carga  $N_Q\alpha$ , a densidade de spin  $m_s\alpha$  e a anisotropia do momento orbital  $m_l\alpha$ , são todos originados de anisotropias cristalinas.

### 3.4.6 - Determinação da razão $m_l/m_s^{\text{eff}}$

A determinação do valor absoluto do momento magnético orbital e de spin parece ser difícil principalmente por causa da determinação de seus denominadores. Uma maneira simples de contornar esta dificuldade é aplicar as regras de soma para obter a razão  $m_l/m_s^{\text{eff}}$ . Então, a partir das equações 3.63 e 3.65 pode-se obter:

$$\frac{m_l}{m_s^{\text{eff}}} = \frac{2(A + B)}{3(A - 2B)} \quad \text{Equação 3.66}$$

Neste caso, o número de buracos e a área isotrópica são cancelados e a única dificuldade que se mantém é o conhecimento da contribuição do momento dipolar magnético orbital para determinar o  $m_s$ .

### **3.4.7 - Validade das regras de soma**

As regras de soma acoplam as intensidades das linhas brancas a uma propriedade eletrônica ou magnética do estado fundamental, ou seja, relaciona os sinais de DCMX para uma dada borda de absorção, degenerada pelo acoplamento spin-órbita, aos momentos locais de spin e orbital. Isto mostra claramente que o DCMX é uma forte ferramenta para estudar o magnetismo em sólidos, pois pode determinar diretamente, através de uma técnica experimental os momentos magnéticos de spin e orbital. Entretanto, as regras de soma foram desenvolvidas baseadas em um modelo de um único íon com várias aproximações [213, 214]. Porém, as regras de soma foram rigorosamente verificadas para as bordas  $L_{2,3}$  de cátions em metais de transição [217]. Através do estudo detalhado do cálculo das estruturas de bandas eletrônicas, foi mostrado que a regra de soma orbital é válida dentro de um erro de 10% e os erros da regra de soma do spin são 40% para o Ni(001), 20% para o Co(0001) e 15% para o Fe(001) [218, 219]. Isto é essencialmente devido à dificuldade de determinar o número de buracos apropriados a partir da seção transversal de absorção isotrópica que é muito afetada pela hibridização entre as camadas, a dependência energética dos elementos de matriz radial e o ponto de corte para calcular as áreas **A** e **B**. Experimentalmente, as regras de soma do DCMX são confirmadas para o Fe e o Co (*bulk*), onde a razão  $m_l/m_s$  está dentro de um erro de 3% e os momentos magnéticos orbital e de spin estão dentro de um erro de 7% quando comparados com os valores obtidos por medidas de razões giromagnéticas Einstein-de Haas [220].

### **3.4.8 - Tratamento de dados e obtenção dos resultados**

#### **3.4.8.1 - Normalização dos espectros de absorção**

A corrente do anel que gera a luz síncrotron não é constante e possui uma queda temporal. Como os espectros são extraídos em instantes diferentes, o primeiro passo é normalizar os espectros de absorção pela intensidade absorvida em uma telinha de ouro que está posicionada antes da amostra. A telinha de ouro é praticamente transparente à radiação,

dentro da faixa de energia utilizada para a análise de amostras compostas de metais de transição 3d, possuindo apenas a absorção do contínuo. Este sinal obtido da telinha acompanha as oscilações da corrente do anel e não causa distorção no espectro da amostra após a normalização.

O segundo passo é casar os dois espectros experimentais adquiridos com luz circularmente polarizada à direita e à esquerda e campo fixo, antes e depois das bordas de absorção (figura 3.10). Para isto, faz-se necessário adquirir espectros desde 30 eV antes da borda  $L_3$  e 40 eV depois da borda  $L_2$ . O possível descasamento dos dois espectros surge do modo de detecção (efeito de carga, fuga de corrente, isolamento elétrico, etc), da instabilidade do feixe e da ótica da linha (alinhamento dos espelhos, monocromador e motor de passo) [198].

Em nosso caso, quando os espectros não se casavam, foi utilizado um método de multiplicar um dos espectros de absorção por um número, perto da unidade, até que houvesse um casamento dos espectros na região que antecede a absorção da borda  $L_3$ . O sinal de dicroísmo é então obtido através da subtração dos dois espectros (tomados com polarização à esquerda e à direita, respectivamente) (figura 3.10). Se os dois espectros não casarem após a absorção da borda  $L_2$ , é necessário subtrair uma reta com uma determinada declividade do sinal de dicroísmo. Assim, pode-se calcular as áreas **A** e **B**, referentes às bordas  $L_3$  e  $L_2$ , através da integração do espectro de DCMX. O limite entre as áreas integradas está no início da área **B** onde o sinal de absorção é zero (figura 3.10).

O terceiro passo é subtrair uma reta (com mesma declividade da do espectro) dos dois espectros de absorção. De forma que a região do espectro anterior à borda  $L_3$  esteja coincidente com a reta constante  $y=0$  (absorção igual a zero).

O quarto passo é extrair uma média dos dois espectros para formar um espectro de absorção isotrópica  $E^0$  (figura 3.10) equivalente a um espectro obtido com luz linearmente polarizada, já que para amostras policristalinas, a seção transversal de absorção isotrópica e normalizada para luz linearmente polarizada  $I^0$  é aproximadamente igual à média entre as seções transversais normalizadas para luz circularmente polarizada à esquerda  $I^{-1}$  e à direita  $I^{+1}$ ,  $I^0 \approx (I^{+1} + I^{-1})/2$  [221].

No quinto passo, deve-se extrair do espectro de absorção isotrópica, a contribuição do espectro contínuo, que é modelado por uma função de dois degraus (figura 3.10). Os

saltos dos degraus ocorrem na posição dos picos de absorção  $X_3$  e  $X_2$  das linhas brancas  $L_3$  e  $L_2$ , respectivamente. A altura do degrau  $L_3(L_2)$  é  $2/3(1/3)$  da intensidade média  $h$  dos últimos 15 eV do espectro de absorção isotrópica. A razão 2:1 está de acordo com a degenerescência quântica  $2j+1$ . Experimentalmente, a razão *branching* é 2,4:1 para o Ni, 2,25:1 para o Co e 2:1 para o Fe [222]. A função de dois degraus pode ser assim escrita:

$$E^{Cont} = \frac{2}{3}h/(1 + e^{-\Delta_{L_3}(X-X_3)}) + \frac{1}{3}h/(1 + e^{-\Delta_{L_2}(X-X_2)}) \quad \text{Equação 3.67}$$

onde  $\Delta_{L_3}$  e  $\Delta_{L_2}$  são a largura de linha a meia altura das linhas  $L_3$  e  $L_2$ , respectivamente.

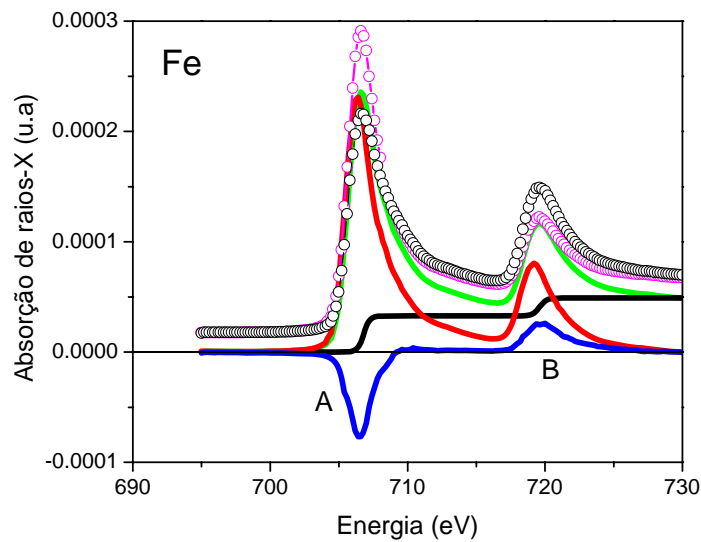


Figura 3.10 – Espectros de absorção de um filme fino de Fe com 50 nm tomados com polarização à esquerda (círculos abertos magenta) e à direita (círculos abertos pretos); espectro de absorção isotrópica  $E^0$  (linha verde), função de dois degraus do espectro contínuo  $E^{Cont}$  (linha preta), espectro de absorção isotrópica extraído-se o espectro contínuo  $E^{iso}$  (linha vermelha) e espectro de dicroísmo (linha azul).

Assim, o espectro de absorção isotrópica após a extração do contínuo é escrito como:

$$E^{iso} = E^0 - E^{Cont} \quad \text{Equação 3.68}$$

A área isotrópica será então definida como a integral de  $E^{iso}$ :

$$A^{iso} = \int_{I_1}^{I_f} \int_{E_i}^{E_f} E^{iso} dE dI \quad \text{Equação 3.69}$$

### 3.4.8.2 - Correção dos efeitos de saturação

Os efeitos de saturação ocorrem quando a profundidade de escape dos elétrons é maior ou igual à penetração dos fótons-X. Desta maneira, a intensidade do espectro de absorção é diretamente proporcional ao número de fótons que chegam à amostra e não ao coeficiente de absorção da amostra, já que todos os fótons incidentes são convertidos em fotoelétrons. O efeito de saturação é fortemente dependente da espessura do filme e do ângulo de incidência do feixe [223] e exerce grande influência sobre a determinação do momento orbital e afeta muito pouco o momento de spin [201, 224]. Em nosso caso, não é feita esta correção já que em nossos experimentos, a profundidade de escape dos elétrons é menor do que a penetração dos fótons-X.

### 3.4.8.3 - Contribuição do momento dipolar ( $m_D$ )

Esta contribuição torna-se significativa para superfícies, interfaces e simetrias não cúbicas [216, 218, 225, 226]. Uma forma de obter o momento de spin diretamente é utilizar um campo magnético externo paralelo ao feixe de raios-X na orientação mágica,  $54,7^\circ$ , onde a contribuição do  $m_D$  é zero [218]. Outra forma é obter o  $m_D$  através da varredura angular entre os eixos de fácil e difícil magnetização. Em nosso trabalho, é utilizado um campo magnético externo paralelo ao feixe incidente que está orientado a  $45^\circ$  ou a  $0^\circ$  em relação a normal ao plano da amostra. Então, não é possível determinar o valor absoluto desta contribuição nas interfaces, mas pode-se alertar para o seu aparecimento e relevância no valor do  $m_s^{eff}$ .

### 3.4.8.4 - Adição dos momentos magnéticos 4s e 4p

Estes momentos não têm nenhuma contribuição para o momento orbital, porém deve-se somar esta pequena contribuição negativa ao momento de spin. Por exemplo, a correção no momento de spin 3d é  $-2,6\%$  para o Co (*bulk*) e  $-3,9\%$  para o Ni (*bulk*). Na tabela 3.2, apresentamos os valores calculados dos momentos magnéticos 4s, 4p, 3d e total para o Fe(001), o Ni(001), o Co(0001) [227], o Fe e o Ni no composto  $Ni_{0,5}Fe_{0,5}$  [228].

### 3.4.8.5 - Aplicação das regras de soma

Agora pode-se aplicar as regras de soma para obter o valor de  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  e  $\mathbf{m}_l$  e utilizar as equações que corrigem quanto ao ângulo  $\theta$  que o feixe incidente faz com a normal e o grau de polarização  $\mathbf{P}_C$  incompleto do feixe incidente. Assim, tem-se [198]:

$$\begin{aligned} m_s^{\text{eff}} &= -\frac{n_h(A - 2B)}{P_C \cdot \text{Cos}\theta \cdot A^{\text{iso}}} \\ m_l &= -\frac{2n_h(A + B)}{3P_C \cdot \text{Cos}\theta \cdot A^{\text{iso}}} \end{aligned} \quad \text{Equações 3.70 e 3.71}$$

Em nosso caso, o grau de polarização  $\mathbf{P}_C$  foi determinado através de medidas de amostra padrão de Fe e Ni, e o valor obtido é aproximadamente 0,8 (detalhes parte experimental). Na tabela 3.3, são apresentados os valores de  $n_h$  (3d) para o *bulk* do Fe, Ni e Co [229, 230] e para o Fe e o Ni na liga NiFe [231].

Tabela 3.2 - Valores calculados dos momentos  $\mathbf{m}_s^d$ ,  $\mathbf{m}_s^p$ ,  $\mathbf{m}_s^s$  e  $\mathbf{m}_s^T$  para o Ni(001), Co(0001), Fe(001) e Fe e Ni no composto  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ .

Elemento		$\mathbf{m}_s^s$ ( $\mu_B/\text{atom}$ )	$\mathbf{m}_s^p$ ( $\mu_B/\text{atom}$ )	$\mathbf{m}_s^d$ ( $\mu_B/\text{atom}$ )	$\mathbf{m}_s^T$ ( $\mu_B/\text{atom}$ )
Ni (001)	<i>bulk</i>	-0,005	-0,017	0,570	0,548
	superfície	-0,002	-0,012	0,600	0,586
Co (0001)	<i>bulk</i>	-0,008	-0,035	1,625	1,582
	superfície	-0,008	-0,030	1,784	1,746
Fe (001)	<i>bulk</i>	-0,006	-0,020	2,205	2,179
	Superfície	0,009	0,008	2,851	2,868
$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$	Fe <i>bulk</i>	0,035	-0,012	2,743	2,766
	Ni <i>bulk</i>	-0,052	-0,148	0,644	0,444

Tabela 3.3 – Número de buracos  $n_h$  3d para o Fe (*bulk*), Co(*bulk*), Ni(*bulk*), Fe e Ni na liga NiFe.

Elemento	Fe	Co	Ni	Fe(FeNi)	Ni(FeNi)
$N_h$ (3d)	3,43	2,43	1,41	3,96	1,74



# Capítulo 4

## Parte Experimental

### 4.1 - Produção das Multicamadas Magnéticas

#### 4.1.1 - Introdução

Todas as amostras foram produzidas no Laboratório de Filmes Finos do CBPF-RJ, através da técnica de *Magnetron Sputtering* (pulverização catódica) ou evaporação térmica (célula de Knudsen). As camadas de  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ , Cu e Ag foram depositadas utilizando-se fontes DC, enquanto que as camadas de  $\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}$  foram depositadas utilizando fonte RF ou DC. Em analogia à simplificação de notação feita para o  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  e o  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  na introdução, a liga  $\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}$  é denominada, neste trabalho de tese, apenas por WTi. As técnicas utilizadas para a caracterização das amostras foram: difração convencional de raios-X, reflectividade, magnetização (SQUID), microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (EMEC) e ressonância ferromagnética (RFM).

#### 4.1.2 – Métodos de Preparação

##### 4.1.2.1 - Sistema Magnetron Sputtering

O sistema modular de deposição ATC-2400 foi projetado pelo engenheiro Alexandre Mello (CBPF) em parceria com a empresa AJA-International/USA (fig. 4.1). Este sistema inclui vários melhoramentos em relação ao equipamento de *sputtering* do laboratório do Prof. Ivan Schüller, em San Diego, California. Sua versatilidade permite diversas configurações de operação para atender às mais variadas aplicações de preparação de filmes finos em forma de multicamadas e ligas.

Em sua câmara principal cilíndrica (*Main Chamber*), de 75 cm de diâmetro por 35 cm de altura, encontram-se dispostas circularmente cinco fontes *Magnetron*: três com 2 polegadas de diâmetro e duas com 1,5 polegadas de diâmetro. Na pulverização catódica, o alvo do material que se deseja depositar é colocado em um potencial negativo. Um gás inerte (em nosso caso utiliza-se argônio-ultra puro) é inserido na câmara e através de uma fonte DC (*direct current*) ou RF (*radio frequency*), pode-se fazer a ignição de um plasma. Os íons do plasma são atraídos em direção do alvo e ao se chocarem com a rede cristalina podem

arrancar átomos (fenômeno de *sputtering*). Através do campo magnético gerado pelas magnetrons, o plasma fica posicionado bem perto do alvo, onde os elétrons fazem órbitas helicoidais, promovendo novas ionizações (*Magnetron Sputtering*), veja figura 4.2. Devido ao confinamento do plasma, baixas pressões de Ar (em torno de 2 mTorr) podem ser utilizadas, o que favorece a produção de filmes bem estruturados e de baixas rugosidades.

A ignição com *DC* é geralmente usada para alvos de boa condutividade, enquanto que a com *RF*, que não exige um eletrodo para fazer a ignição, é usada para materiais isolantes e de baixa condutividade. Antes da deposição dos filmes, costuma-se fazer um *pré-sputtering*, para limpar a superfície dos alvos, que geralmente agregam algum óxido em sua superfície. Como os óxidos diminuem a condutividade do material, a limpeza dos alvos é geralmente efetuada, utilizando a fonte *RF*. Os materiais podem ser colocados em qualquer uma das *Magnetrons*, com exceção dos alvos ferromagnéticos (FM) que devem ser colocados naquelas com diâmetro de 2", para que as linhas de campo magnético responsáveis pelo confinamento do plasma não passem todas pelo interior do alvo. Deve-se também neste caso, mudar o núcleo da *Magnetron*, passando de imã permanente para material ferromagnético. Além disto, alvos FM não podem ser muito espessos ( $t_{Fe} < 0,1''$ ). Multicamadas com até cinco materiais diferentes (elementos, ligas, óxidos, cerâmicas, etc.) podem ser formadas, existindo ainda a possibilidade de formar ligas a partir da co-deposição simultânea de dois alvos adjacentes.

Todo o processo de deposição das multicamadas é controlado por um sistema de computador, onde o tempo de deposição de cada alvo define a espessura da camada desejada, desde que seja conhecida, previamente, a taxa de deposição de cada alvo. Maiores detalhes sobre o sistema podem ser encontrados nas referências [132, 148].

O sistema *Magnetron Sputtering* possui uma antecâmara (*Loadlock*) acoplada à câmara principal (*Main Chamber*) por uma válvula manual de ultra alto vácuo. A função da antecâmara é permitir a colocação ou a retirada dos porta-substratos na câmara principal sem quebrar o vácuo, aumentando ainda mais a versatilidade deste sistema.

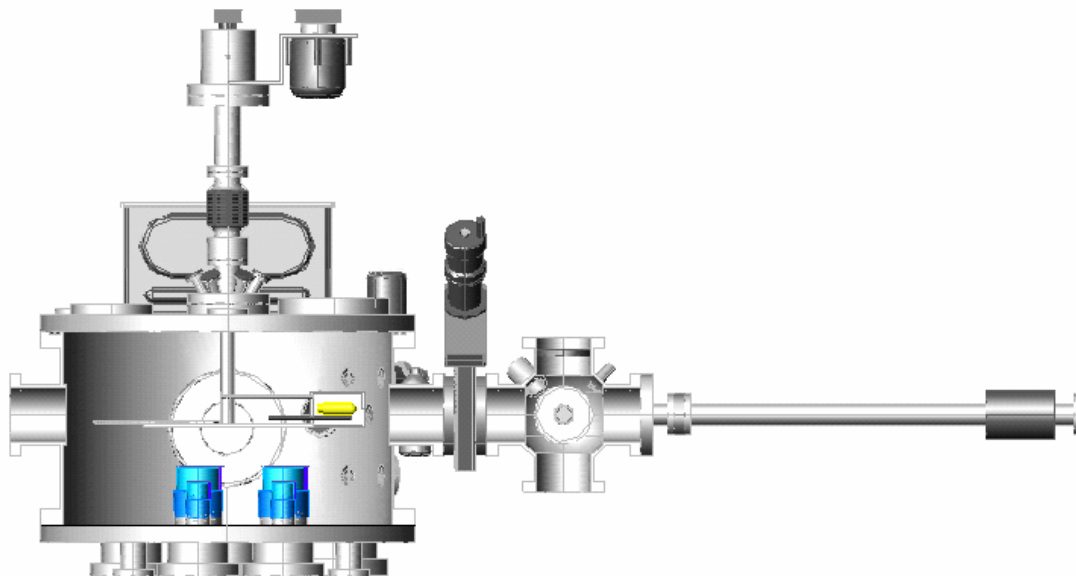


Figura 4.1 - Esquema do sistema *Magnetron Sputtering* do laboratório de filmes finos do CBPF.

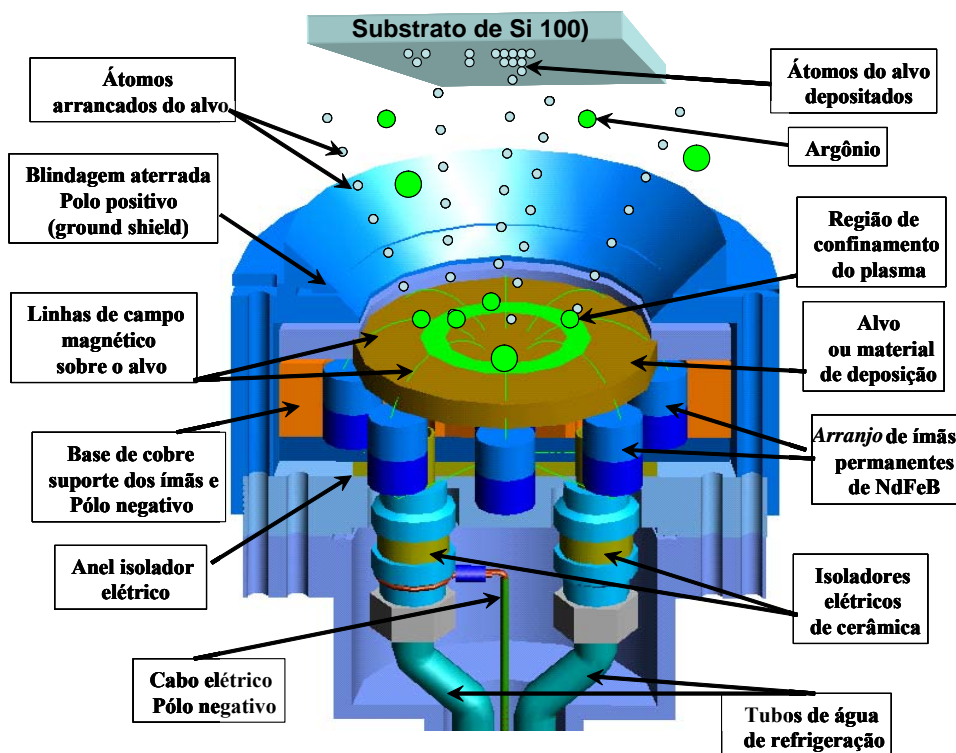


Figura 4.2 - Esquema do processo de preparação de filmes finos através da técnica de *sputtering*.

### 4.1.3 - Substratos

Foram utilizados dois tipos de substratos:

1) Si<100> monocristalino com polimento nas duas faces marca-KDB-75, dopagem tipo p, resistividade de 7,5  $\Omega\text{cm}$ , espessura de 460  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 10 cm;

2) Si<111> monocristalino com polimento em única face marca AS 290, dopagem tipo p, resistividade de 0,28  $\Omega\text{cm}$ , espessura de 290  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 10 cm.

Os substratos foram cortados por uma microriscadora (localizada no Centro Tecnológico do Exército - CETEX) com serra de diamante, em tamanhos pré-determinados de 10 x 12 mm. Para a limpeza dos substratos foi utilizada uma rotina desenvolvida no próprio laboratório. Maiores detalhes, do processo de limpeza, podem ser obtidos nas referências [132, 148]. Os substratos possuem uma camada de óxido nativo que impede a formação de ligas na interface Si/primeira camada. Durante a deposição, os substratos foram mantidos à temperatura ambiente.

### 4.1.4 – Alvos

Na tabela 4.1 estão apresentadas as especificações (estequiometria, diâmetro, espessura e pureza) dos alvos utilizados nesta tese para deposição por pulverização catódica.

Tabela 4.1 - Alvos utilizados na preparação das multicamadas através da técnica de *sputtering*.

Alvos	Fabricante	Diâmetro (")	Espessura (")	Pureza %
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> wt%	Pure Tech	1,5	0,125	99,95
Ni <sub>81</sub> Fe <sub>19</sub> wt%	Pure Tech	2,0	0,125	99,95
Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> at%	Pure Tech	2,0	0,125	99,95
Cu	Pure Tech	1,5	0,125	99,995
Ag	AJA	1,5	0,125	99,95

### 4.1.5- Preparação dos filmes finos

#### 4.1.5.1- Monocamadas e taxas de deposição

Definidos os alvos e substratos a serem utilizados no sistema escolhido, é preciso determinar as taxas de deposição de cada alvo, antes da deposição das multicamadas. Para determinação destas taxas, é preparada uma camada única (monocamada) de cada alvo que

se deseja depositar, utilizando condições idênticas às que se quer utilizar na deposição das multicamadas. A espessura de cada monocamada pode ser determinada através do ajuste da respectiva curva de reflectividade. Os ajustes das curvas de reflectividade foram efetuados utilizando o programa WINGIXA da Phillips. Como se conhece o tempo de deposição de cada monocamada, as taxas de deposição de cada alvo podem ser determinadas. Como a espessura do alvo se modifica após cada sessão de *sputtering*, para alguns alvos se faz necessário fazer uma calibração após aproximadamente 50 amostras. Alvos como o NiFe e o Cu possuem taxas muito bem definidas e como é mostrado adiante, praticamente não precisam ser recalibrados para as condições utilizadas nesta tese. Entretanto, alvos como o WTi possuem taxas de deposição com grandes oscilações, considerando condições de preparação idênticas. Em alguns momentos desta tese, houve dificuldade em encontrar equipamento disponível para fazer medida de reflectividade, neste caso, foram utilizadas taxas pré-existentes. Quando o alvo não havia sido calibrado nenhuma vez, utilizou-se, como valor inicial, a taxa discriminada na tabela da AJA, que possui valores de taxas de deposição normalizados pela taxa do Cu. As espessuras também podiam ser determinadas através das balanças de cristais de quartzo acopladas ao sistema *sputtering* do CBPF. Entretanto, o braço do cristal não alcança a altura onde está posicionado o porta substrato. Neste trabalho, os cristais de quartzo atenderam a outra finalidade, que será descrita mais adiante. A tabela 4.2 apresenta os valores das taxas de deposição utilizadas nesta tese.

Quase todas as amostras foram preparadas utilizando como base a calibração nº 1. As taxas, do NiFe, FeMn e Cu, foram encontradas pelo método descrito no parágrafo anterior. Nesta etapa, não puderam ser obtidas as curvas de reflectividade para as monocamadas de WTi e Ag, devido à razões técnicas. Para o caso do WTi, foi necessário utilizar uma taxa estimada a partir do resultado encontrado para um sistema anterior com pressão de trabalho de 2 mTorr. Para o caso da taxa da Ag, não havia medida pré-existente e então utilizamos a tabela da AJA. Como foi necessário determinar as taxas de deposição para diferentes pressões de argônio, utilizou-se os cristais de quartzo para obter as taxas em diferentes pressões através de uma regra de três. Os cristais foram posicionados bem próximos aos alvos. Obteve-se, então, as taxas de deposição do FeMn, NiFe e WTi, nesta posição para as pressões (Pressão de trabalho) de 2, 5 e 10 mTorr de argônio. Como eram conhecidas as taxas a 2 mTorr, na posição desejada para deposição das multicamadas,

utilizou-se as proporções entre os valores obtidos com as medidas através dos cristais para encontrar as taxas de deposição do NiFe, FeMn e WTi, em 5 e 10 mTorr, na posição de deposição (tabela 4.3). Durante as medidas com o cristal, grandes oscilações na taxa do WTi foram observadas.

Tabela 4.2 – Calibrações dos alvos (*sputtering*) utilizados, com as suas respectivas taxas de deposição, descrevendo detalhadamente os parâmetros de deposição.

Alvo (calibração n <sup>o</sup> )	Pressão de base P <sub>B</sub> (Torr)	Pressão de trabalho P <sub>T</sub> (mTorr)	Taxa (Å/s)	Ignição	Corrente (mA)	Tensão (V)	Potência (W)
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (1)	9,0 x 10 <sup>-8</sup>	2	1,42	RF	-	-	50
Ni <sub>81</sub> Fe <sub>19</sub> (1)	1,1 x 10 <sup>-7</sup>	2	1,33	DC	97	404	40
Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> (1)	9,3 x 10 <sup>-8</sup>	2	0,92	DC	88	342	30
Cu (1)	9,5 x 10 <sup>-8</sup>	2	1,23	DC	54	355	19
Ag (1)	7,5 x 10 <sup>-8</sup>	2	2,00	DC	54	395	22
Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> (2)	9,1 x 10 <sup>-8</sup>	2	0,81	DC	88	312	28
Ni <sub>81</sub> Fe <sub>19</sub> (2)	9,8 x 10 <sup>-8</sup>	2	1,36	DC	97	394	39
Cu (2)	5,7 x 10 <sup>-8</sup>	2	1,29	DC	54	353	19
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (2)	4,0 x 10 <sup>-7</sup>	2	0,93	RF	-	-	50
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (3)	4,0 x 10 <sup>-7</sup>	5	0,77	RF	-	-	50
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (4)	8,5 x 10 <sup>-8</sup>	10	0,73	RF	-	-	50
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (5)	7 x 10 <sup>-8</sup>	2	1,43	DC	157	370	57
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (6)	7 x 10 <sup>-8</sup>	5	1,45	DC	157	308	48
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> (7)	7 x 10 <sup>-8</sup>	10	0,85	DC	157	279	43

\* Os valores em vermelho indicam valores estimados através de dados pré-existentes ou tabelados.

Tabela 4.3 – Taxas de deposição dos alvos W<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>, Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> e Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> para 5 e 10 mTorr, obtida através de medidas indiretas com os cristais de quartzo.

Alvos	Taxa de deposição P <sub>T</sub> = 5 mTorr	Taxa de deposição P <sub>T</sub> = 10 mTorr
W <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	1,62	1,52
Ni <sub>81</sub> Fe <sub>19</sub>	0,90	0,59
Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub>	0,69	0,51

Através de medidas dos cristais, foi também previsto que a taxa real da prata era de aproximadamente 4 Å/s, que está em torno do dobro da taxa pré-estimada na tabela da AJA. Como a Ag foi apenas utilizada como *buffer*, esta discrepância entre o valor estimado e real da espessura não gerou nenhuma problemática adicional, no que tange às propriedades magnéticas e estruturais.

Após aproximadamente 50 multicamadas, foi feita uma segunda calibração e observamos uma variação desprezível para o NiFe e o Cu. Entretanto, uma redução no valor da taxa de deposição do FeMn foi observada. O ajuste das curvas de reflectividade das multicamadas indicaram que o valor da taxa do FeMn durante a preparação das multicamadas está próximo à encontrada na segunda calibração.

Devido à instabilidade do WTi, após a preparação de todas as multicamadas com exceção do último sistema estudado, as taxas de deposição foram obtidas para monocamadas preparadas em 5 e 10 mTorr (calibração 3 e 4) e não encontrou-se concordância entre estes valores e os obtidos a partir dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas. Este fato evidencia que o alvo de WTi, sob condições idênticas, pode ter taxas de deposição diferentes para amostras preparadas em instantes diferentes. Para a última série, houve um problema na fonte RF e foi necessário que depositar o WTi por DC (calibração 5, 6 e 7).

#### 4.1.5.2- Bi e Tricamadas

Os filmes finos foram depositados em forma de bi e tricamadas com um período de deposição bem determinado. Durante a realização deste trabalho de tese foram produzidas 98 amostras.

As séries são representadas no texto, nas figuras e nas tabelas de acordo com a nomenclatura: **substrato/camada semente (espessura)/camada 1 (espessura)/camada 2 (espessura)/.../camada n (espessura)/camada protetora (espessura)**. Nas tabelas que apresentam resultados de reflectividade ou MFA, a  $\sigma$  (rugosidade média quadrática) é inserida na interface entre uma camada e outra. A unidade de medida das espessuras e rugosidades é o **nm**.

Em todos os sistemas, as camadas foram depositadas sob um campo magnético externo ( $H_{ext}$ ) de 460 Oe, gerado por ímãs permanentes de Nd-Fe-B, com exceção de uma amostra, onde a anisotropia unidirecional da interface foi induzida através de um pós-resfriamento com campo de 5 T, desde a temperatura de 400 K até a temperatura ambiente. Em todas as amostras, a direção do  $H_{ext}$  foi registrada na face do substrato não coberta pelo filme, utilizando-se uma caneta de retroprojektor. O símbolo utilizado para registrar esta

direção foi uma semi-reta orientada, que possibilitou o alinhamento das amostras nas medidas de magnetização (SQUID), RFM e DCMX.

A tabela 4.4 apresenta as séries de bi e tricamadas produzidas, onde a pressão de base (vácuo obtido antes da ignição dos plasmas)  $P_B$  e a pressão de trabalho  $P_T$  estão discriminadas.

Tabela 4.4 – Quadro esquemático apresentando as séries de multicamadas produzidas nesta tese.

Séries (espessuras em nm)	$P_B$ (Torr)	$P_T$ (mTorr)
Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5), t = 2, 5, 7, 10 e 20	$3,5 \times 10^{-7}$	2
Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5), t = 1, 5, 10 e 20	$4,5 \times 10^{-7}$	2
Si<100>/WTi(10); Si<100>/WTi(10)/NiFe(5); Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15) e Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10)	$4,0 \times 10^{-7}$	2
Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), t = 1, 3 e 5	$3,5 \times 10^{-7}$	2
* Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), t = 1, 5 e 10	$8,0 \times 10^{-8}$	2
Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), t = 1, 5 e 10	$8,0 \times 10^{-8}$	2
Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7), t = 3, 5, 7, 10 e 20	$4,0 \times 10^{-7}$	2
Si<100>/WTi(7)/NiFe(10)/FeMn(15)/ NiFe(10)/WTi(7)	$9,0 \times 10^{-8}$	2
Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/ NiFe(10)/WTi(7)	$9,0 \times 10^{-8}$	2, 5 e 10
* Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/ NiFe(10)/WTi(7)	$7,0 \times 10^{-8}$	2
Si<100>/WTi(7); Si<100>/WTi(7)/NiFe(30); Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15); Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/ NiFe(10) e Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/ NiFe(10)/WTi(7)	$7,0 \times 10^{-8}$	2, 5 e 10

**\*O buffer de Ag foi tratado a 200 °C durante 2 horas para melhor texturização <111> da Ag. \*Única amostra depositada sem campo magnético aplicado, que posteriormente foi submetida a um resfriamento desde 400 K até a temperatura ambiente, sob um campo de 5T.**



## 4.2 - Caracterização das Multicamadas Magnéticas

As multicamadas desta tese foram caracterizadas, *ex-situ*, à temperatura ambiente.

### 4.2.1 Caracterização Estrutural

Foram utilizadas as seguintes técnicas:

- 1) reflectividade para determinar as espessuras, a modulação artificial e a rugosidade;
- 2) difração de raios X convencional (DRX) para determinar o tipo de estrutura formada e a textura cristalográfica e
- 3) microscopia de força atômica (AFM) para o estudo da rugosidade superficial.

#### 4.2.1.1 - Reflectividade

Foram utilizados 3 difratômetros diferentes. Um do Laboratório de Raios-X do CBPF (para amostras em pó), sob a responsabilidade do Dr. Ademarlaudo F. Barbosa, utilizando radiação  $K_{\alpha\text{médio}}$  do Cu ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), com medidas realizadas pela técnica Valéria Moraes; outro do México sob a responsabilidade do Dr. Noel Nava, com a radiação  $K_{\alpha 1}$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) e o último da UFRGS modelo X'PERT da marca Phillips com a radiação  $K_{\alpha 1}$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ).

#### 4.2.1.2 - Difração convencional de raios-X

Foi utilizado um difratômetro do CBPF, marca Rigaku, modelo Mini Flex, sob a responsabilidade de Wilson Vanoni, com radiação  $K_{\alpha 1}$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Em um difratômetro trabalhando em regime  $\theta$ - $2\theta$  acoplados, só existem picos de difração relativos a planos paralelos ao plano do porta amostras. Para uma amostra policristalina em pó, os grãos são orientados aleatoriamente e um desnível da amostra em relação ao plano do porta amostras não gera muita influência nos picos difratados. Entretanto, no caso de filmes finos, que possuem, basicamente, uma estrutura monocristalina na direção perpendicular ao plano do filme, dependendo do desnível da amostra em relação ao porta-amostras, os picos de difração podem desaparecer. Ainda existe a influência da rotação da amostra em relação ao feixe incidente, pois girando a amostra no plano do porta-amostras, pode-se aumentar ou diminuir a intensidades dos picos de difração. Isto pode ser explicado pelo fato de que a

amostra não possui o empilhamento coerente paralelo ao plano do filme em todas as regiões da amostra. O efeito é mais pronunciado em camadas mais finas, como por exemplo, a do *buffer* e *capping layers* em nossas amostras. Uma maneira de otimizar a difração é realizar uma medida de *rocking curve* para achar a posição da amostra, onde a reflexão é máxima. A partir daí, acopla-se o  $\theta$  ao  $2\theta$  e realiza-se a medida. Entretanto, em nossas medidas de difração convencional não foi realizado este procedimento e por isto o pico de difração do *buffer* de WTi não foi visualizada na maioria das medidas.

#### 4.2.1.3 - Microscopia de Força Atômica (MFA)

O microscópio de força atômica é um instrumento que permite a obtenção de informações locais, com resolução atômica, da superfície de filmes finos. Possibilita a investigação de propriedades tais como: rugosidade superficial, dureza, rigidez e elasticidade.

As medidas de rugosidade, apresentadas neste trabalho, foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Força Atômica do CBPF, sob a responsabilidade do Prof. Omar A. Caride e Profa. Suzana Caride. Utilizando o software de SPIP (*Scanning Probe Image Processor*) da *Image Metrology* foi possível processar as imagens de MFA e obter os valores de  $\sigma$ ,  $\xi$  e  $h$  das superfícies.

#### 4.2.2- Caracterização Magnética

Foram utilizadas as seguintes técnicas:

- 1) Espectroscopia Mössbauer utilizando elétrons de conversão (EMEC), para a análise magnética local da vizinhança dos isótopos  $^{57}\text{Fe}$  e a determinação dos parâmetros hiperfinos;
- 2) Magnetometria (M), para obter o ciclo de histerese, com respectivos  $H_{eb}$  e  $H_C$ ;
- 3) Ressonância ferromagnética (RFM), para verificar as fases magnéticas presentes nas camadas e estudar as anisotropias magnéticas;
- 4) Dicroísmo circular magnético (DCMX), para determinar a configuração de spins dos filmes;

#### 4.2.2.1 - Espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão (EMEC)

Neste trabalho, foram realizadas medidas de EMEC, à temperatura ambiente; utilizando um sistema com configuração em aceleração constante (Figura 4.4), construído no Laboratório de Mössbauer do CBPF, que é constituído de:

- i) uma fonte Mössbauer de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio,
- ii) um detetor a gás proporcional;
- iii) um transdutor de velocidade;
- iv) um analisador multicanal;
- v) um amplificador;
- vi) um pré-amplificador;
- vii) uma fonte de alta voltagem para alimentar o detetor;
- viii) um controlador do transdutor de velocidade;
- ix) um micro computador;
- x) um cilindro de gás com uma mistura de He (4%) -CH<sub>4</sub> (96%) (hélio- metano);
- xi) porta-amostra conectado ao detetor a gás proporcional.

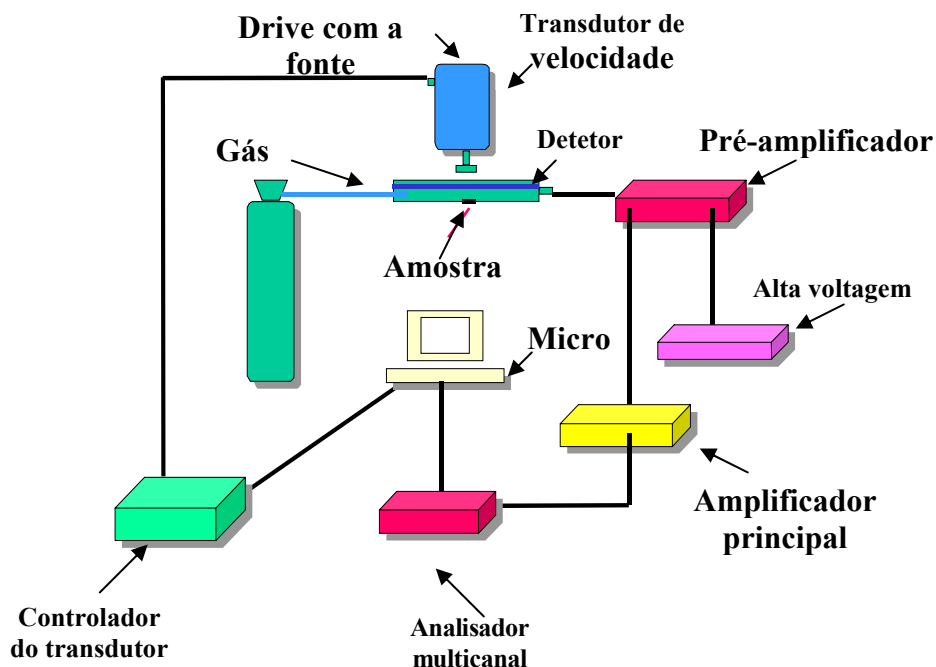


Figura 4.3- Diagrama esquemático de um sistema Mössbauer que trabalha na geometria de espalhamento (reflexão).

#### 4.2.2.2 – Magnetometria por SQUID

Para a realização de medidas de magnetometria foi utilizado um magnetômetro SQUID, marca Quantum Design, capaz de operar, desde a temperatura de 2 K até 450 K e com campos de até 5 T. Medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura podem ser extraídas neste equipamento. Curvas de susceptibilidade também podem ser adquiridas. O SQUID possui uma ótima sensibilidade, de forma que mesmo, pequenos fragmentos dos filmes finos podem ser medidos. Neste trabalho, realizou-se medidas de magnetização em função do campo magnético, à temperatura ambiente.

O porta-amostras é um canudo sem sinal diamagnético expressivo. Para o caso de filmes, em medidas paralelas ao plano do filme, costuma-se fixar a amostra com uma fita de Kapton (diamagnético) que cobre quase todo o canudo. Assim, é garantida a orientação da amostra e o Kapton não influenciará na medida, pois estará presente em toda a varredura. Em nossas amostras, a direção do  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  aplicado durante a deposição foi alinhada com a direção do campo magnético produzido pelo SQUID. Através do sinal da magnetização espontânea ( $\mathbf{H}=0$ ), que pôde ser identificada pela curva virgem do ciclo de histerese, o sentido positivo do  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  (em relação ao H do SQUID) aplicado durante a deposição foi identificado. Como a bobina supercondutora do SQUID trabalha na temperatura de He líquido, antes de inserir o canudo com a haste de medidas dentro do SQUID, faz-se necessário evacuar uma câmara auxiliar intermediária entre o meio atmosférico e o interior do SQUID. A troca das amostras só pode ser realizada à temperatura ambiente.

O próximo passo é realizar o procedimento de centrar a amostra em relação ao sistema detector. Após a amostra ser centrada, basta definir os parâmetros no programa e realizar a medida.

#### 4.2.2.3 - Ressonância Ferromagnética (RFM)

Esta técnica permite obter informações sobre as propriedades magnéticas das camadas ferromagnéticas das amostras. Foram realizadas medidas de ressonância ferromagnética à temperatura ambiente, em banda-X (9,59 GHz), no espectrômetro marca Bruker, modelo ESP300C, do laboratório de Ressonância Ferromagnética da Universidade

Federal de Goiás - UFG, sob a responsabilidade do Prof. Fernando Pelegrini, utilizando uma cavidade cilíndrica ressonante de microondas.

Um experimento de ressonância ferromagnética (RFM) consiste em aplicar um campo de microondas (RF) numa amostra situada num campo magnético estático  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , e observar as linhas de absorção ressonante. O campo magnético da radiação de microondas  $\mathbf{h}(t)$  é aplicado perpendicular ao campo estático, de modo que ele tende a perturbar os spins e desviá-los da posição de equilíbrio (figura 4.4).

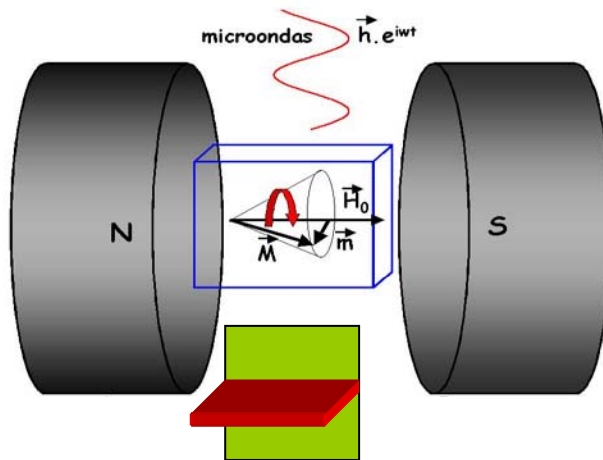


Figura 4.4 – Esquema representando um experimento de RFM, onde o  $\mathbf{h}(t)$  é aplicado perpendicularmente ao  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  e os eletroímãs podem girar em torno do eixo de propagação do  $\mathbf{h}(t)$ . As ilustrações em vermelho e verde representam as posições da amostra, em relação ao espectrômetro, para varreduras no plano e fora do plano, respectivamente.

Quando a frequência da radiação está próxima da frequência do modo uniforme, o campo RF produz o movimento de precessão dos spins e a amostra absorve energia da radiação. A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura dá informações sobre a homogeneidade magnética dos filmes.

Como o eletroímã pode girar sobre uma base, a direção do  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  em relação à amostra pode ser variada. Neste espectrômetro, pode-se obter uma precisão de  $0,1^\circ$  na orientação do  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . Devido à presença da cavidade cilíndrica, varreduras angulares de até  $360^\circ$  podem ser feitas. Foram realizados 2 tipos de varreduras: i) no plano e ii) fora do

plano, onde a amostra é posicionada conforme ilustração em vermelho e verde, respectivamente, na figura 4.4.

#### 4.2.2.4 – Dicroísmo Circular Magnético por Absorção de Raios-X (DCMX)

As medidas de DCMX foram realizadas na linha D08A-SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. Um perfil magnético em profundidade foi feito através de medidas de DCMX desde a superfície da camada superior de NiFe até a primeira interface FeMn/NiFe. A faixa de energia das bordas de absorção  $L_{2,3}$  do Mn, Fe e Ni está entre 600 eV e 900 eV e a profundidade de escape dos elétrons está em torno de 7 nm.

Para realizar este experimento, camadas finas do material foram removidas por intermédio de um *ion sputtering in situ* com íons de 1 keV, corrente de íons de 25  $\mu$ A e ângulo de incidência de 25°, em relação a normal 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 DCMX foi realizada. Este método foi repetido inúmeras vezes, até que fosse obtida informações da camada de FeMn. A amostra foi posicionada de forma que um ângulo de 45° fosse formado entre o plano do filme e a direção de propagação da luz síncrotron. Uma polarização de 80 % foi selecionada e um campo magnético de 2 kOe paralelo a direção de propagação do feixe de raios-X foi produzido por um ímã permanente. Os resultados de DCMX foram obtidos da subtração de dois espectros adquiridos com magnetização oposta, onde a polarização da linha foi mantida fixa. A forma de tratar os dados e de obter os valores dos momentos orbital e de spin foi descrita no capítulo 3.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Antes de iniciar o estudo do papel da rugosidade no efeito de EB, foi necessário encontrar um sistema estável que reproduzisse características bem conhecidas na literatura, como, por exemplo, o comportamento do campo de EB ( $H_{eb}$ ) em função da espessura das camadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Neste capítulo, será apresentado um estudo exploratório, que foi realizado com o intuito de obter um sistema otimizado e bem comportado, no qual o estudo da influência da rugosidade será realizado.

### 5.1 - Multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5), $P_T = 2$ mTorr

O primeiro sistema investigado é uma bicamada NiFe/FeMn, onde se varia  $t_{NiFe}$ . Sabe-se que o aparecimento do crescimento texturizado da fase  $\gamma$ -FeMn, neste sistema, depende fortemente da textura da camada de NiFe. Assim deve-se escolher também um *buffer* que possibilite o crescimento texturizado do NiFe na direção <111>. Morales e colaboradores [232] reportaram que a multicamada Si<100>/WTi/[NiFe/WTi]<sub>n</sub>/WTi possui uma estrutura de super-rede bem definida com uma alta textura na direção <111>. O *buffer* de WTi possui estrutura ccc e cresce sobre o substrato de Si<100> com uma textura <110> possuindo um pico de difração próximo a 39,9° (figura 5.1). Este pico nem sempre pode ser observado nos difratogramas de raios-X apresentados, por razões descritas na seção 4.2.1.2. Para uma camada de 17 nm de WTi, o tamanho de grão calculado, a partir da fórmula de Scherrer, é de 15 nm. Logo, pode-se considerar que em relação à normal ao plano da amostra, o *buffer* de WTi é composto por apenas 1 grão cristalográfico.

As interfaces NiFe/WTi são bem definidas, devido à baixa miscibilidade entre os elementos Fe e W ( $\Delta H_{mis} = 0$  kJ/mol) e Ni e W ( $\Delta H_{mis} = -3$  kJ/mol) [233, 234]. A inserção de Ti aumenta a miscibilidade na interface (Fe/Ti ( $\Delta H_{mis} = -19$  kJ/mol), Ni/Ti ( $\Delta H_{mis} = -39$  kJ/mol)), entretanto o parâmetro de rede passa de 3,15 Å para 3,20 Å, diminuindo ainda mais o *misfit* na interface entre o NiFe e o WTi. Desta forma, uma pequena rugosidade interfacial é formada e vale aproximadamente 3 Å. Este resultado está de acordo com os

dados de Morales e colaboradores [232], que estimaram uma camada morta de apenas 3 Å para a interface NiFe/WTi.

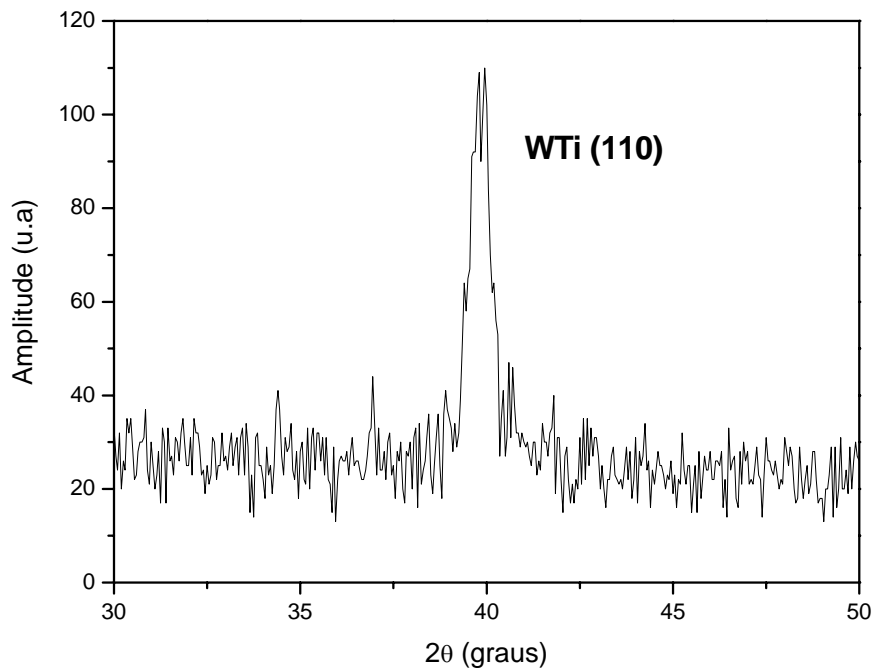


Figura 5.1 – Difratoograma de raios-X de uma camada única de WTi com 17 nm de espessura.

Através do ajuste das medidas de reflectividade, pretende-se obter o valor das espessuras de cada camada e as respectivas rugosidades. A prática de ajuste com o programa WINGIXA da Phillips nos mostrou que existem vários resultados de ajustes possíveis, dependendo dos dados iniciais inseridos. Estes dados iniciais de rugosidade que devem ser inseridos no ajuste das curvas de reflectividade são obtidos de uma deposição progressiva da multicamada Si<100>/WTi/NiFe/FeMn/WTi (vide tabela 5.1).

Através do ajuste da curva de reflectividade da amostra Si<100>/WTi(10), é encontrada a rugosidade da interface Si/WTi, que por sua vez é inserida como valor inicial no ajuste da curva de reflectividade do filme Si<100>/WTi(10)/NiFe(5) e assim por diante. As curvas de reflectividade das multicamadas resultantes da deposição progressiva estão apresentadas, juntamente com os respectivos ajustes, na figura 5.2. Os resultados destes ajustes são mostrados na tabela 5.1. O erro nas medidas (**R**) foi estimado através de um



cálculo de mínimos-quadrados, utilizando a relação:  $R(\%) = \sqrt{\chi^2 / \sum [\log(I_{exp})]^2} \times 100$ , onde,  $\chi^2 = \sum [\log(I_{cal}) - \log(I_{exp})]^2$ .  $I_{cal}$  e  $I_{exp}$  são, respectivamente, as intensidades da curva de reflectividade experimental e calculada, tomadas em cada ponto do difratograma. Em quase todos os resultados de reflectividade desta tese, o erro está entre 7% e 10%, com exceção das amostras com buffer de Cu que apresentaram um erro de aproximadamente 15%.

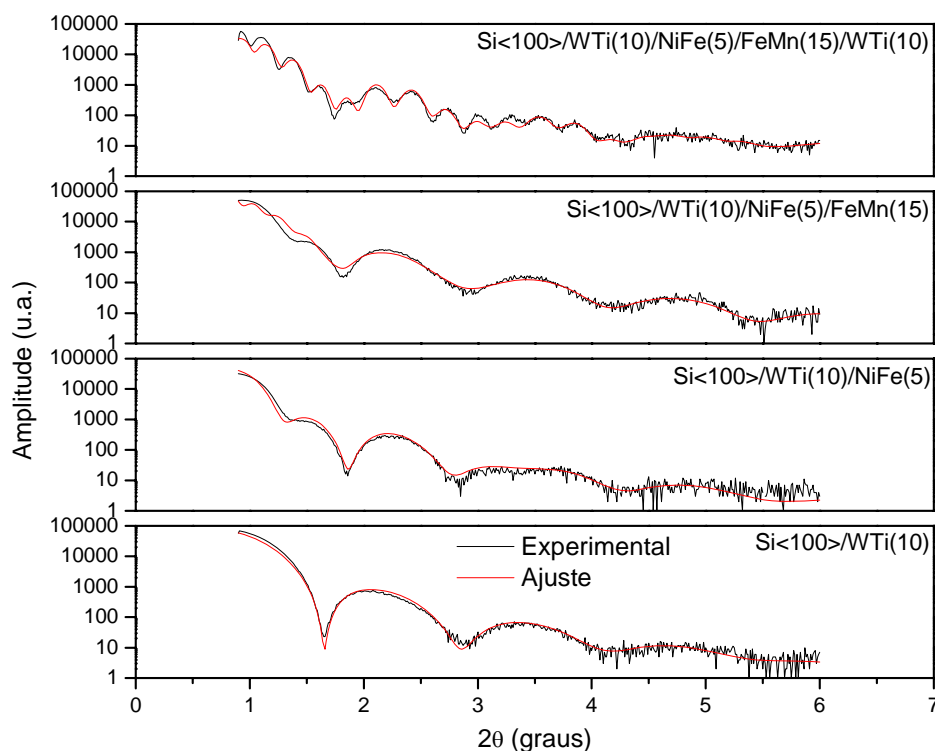


Figura 5.2 – Curvas de reflectividade (em linha preta) de cada camada da deposição progressiva da multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10). Os ajustes teóricos, obtidos com o programa WINGIXA, estão representados em vermelho.

Medidas de MFA foram realizadas para obter informações sobre o estado da superfície da camada, após cada etapa da deposição progressiva. As medidas foram tomadas, *ex-situ*, imediatamente após a preparação das amostras para evitar que o processo de oxidação modificasse excessivamente o estado da superfície das amostras. A Figura 5.3 apresenta as imagens das superfícies das camadas, representadas em tons de azul, onde os

tons mais claros representam os picos e os tons mais escuros representam os vales da rugosidade. Uma escala correspondente aos tons das imagens está apresentada em forma de uma barra vertical posicionada no canto superior esquerdo de cada imagem. A barra também dá informação da distância vertical entre o vale mais profundo e o pico mais alto presente na superfície, que aqui é denominado de rugosidade máxima ( $\sigma_{\max}$ ). As imagens possuem dimensões de 2000 nm x 2000 nm e uma resolução de 300 x 300 pontos. A ponta de Si utilizada mede 30 nm de diâmetro.

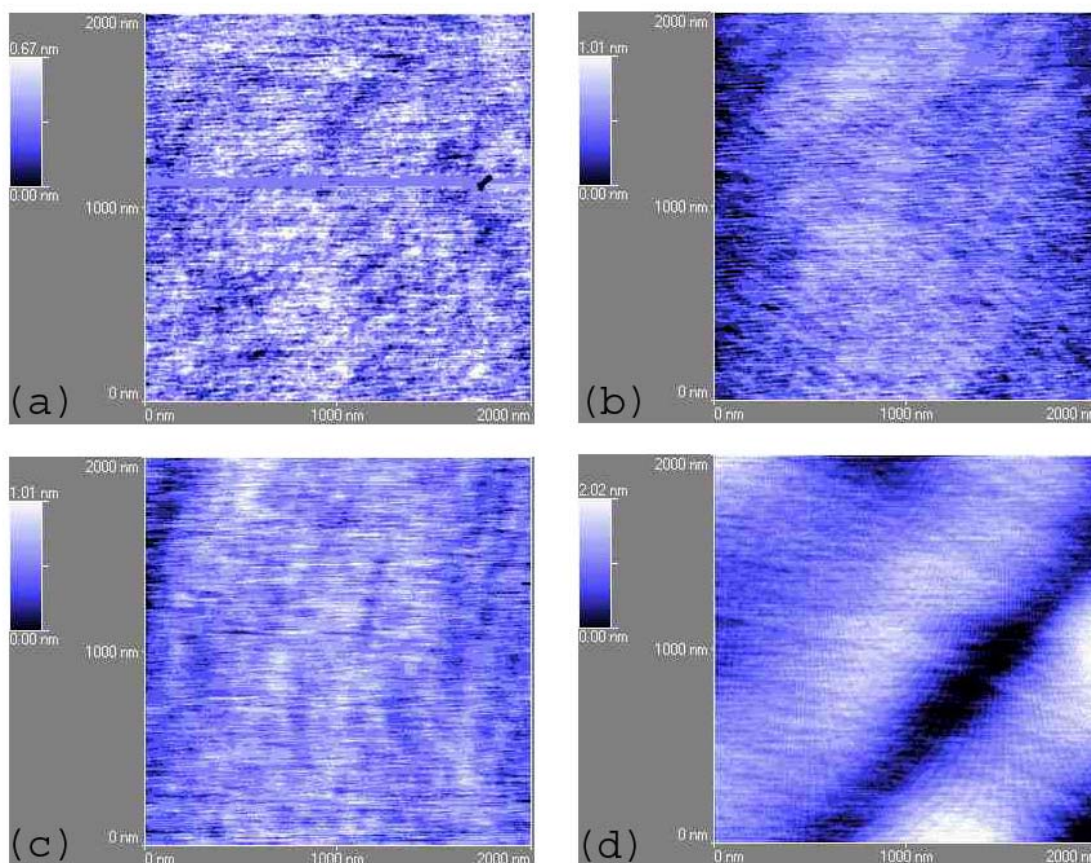


Figura 5.3 – Imagens superficiais dos filmes: (a) Si<100>/WTi(10), (b) Si<100>/WTi(10)/NiFe(5), (c) Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15) e (d) Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10).

A tabela 5.1 apresenta os valores de espessura e  $\sigma$  resultantes dos ajustes das curvas de reflectividade (figura 5.2) e dos valores de  $\sigma$ ,  $\sigma_{\max}$ ,  $\xi$  e  $h$ , obtidos através do tratamento das imagens de MFA (figura 5.3) de cada amostra resultante da deposição progressiva da

multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10)/. Um código de cores foi utilizado para distinguir as respectivas superfícies e/ou interfaces.

Tabela 5.1 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade e dos valores de  $\sigma$ ,  $\sigma_{\max}$ ,  $\xi$  e  $h$  obtidos por MFA, dos filmes resultantes da deposição progressiva da multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10)/. As superfícies e/ou interfaces estão discriminadas por um código de cores.

Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(15)/WTi(10)/													
Unidade de medida (nm)													
Espessura Nominal	Reflectividade								MFA				
	$\sigma$	WTi	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	FeMn	$\sigma$	WTi	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma_{\max}$	$\xi$	$h$
Si/WTi(10)/	0,07	6,5	0,60							0,11	0,67	35	0,50
Si/WTi(10)/ NiFe(5)/	0,07	6,4	0,38	4,1	0,85					0,18	1,01	287	0,28
Si/WTi(10)/ NiFe(5)/ FeMn(15)/	0,08	6,7	0,20	5,0	0,68	13,0	2,05			0,13	1,01	158	0,16
Si/WTi(10)/ NiFe(5)/ FeMn(15)/ WTi(10)/	0,03	6,5	0,27	4,6	0,54	12,4	0,62	6,0	0,70	0,40	2,02	200	0,17

Da tabela acima alguns resultados muito importantes podem ser extraídos. Dos resultados de reflectividade, verifica-se que a maioria das espessuras das camadas obtidas pelo ajuste são inferiores às nominais, indicando que as taxas de deposição foram superestimadas para o WTi e para o FeMn (vide capítulo 4). Nota-se, claramente, através dos resultados obtidos para as interfaces destacadas em vermelho, azul e verde, que o valor de  $\sigma$  da superfície exposta à atmosfera ambiente é superior àquela obtida quando a respectiva interface está enterrada. Por exemplo, para a interface destacada em verde, quando a superfície está exposta à atmosfera, a  $\sigma$  vale 2,05 nm, enquanto que a respectiva superfície, quando coberta por uma camada adjacente apresenta uma  $\sigma$  de 0,62 nm. É bom ressaltar que o valor de  $\sigma$  da interface é composto pela rugosidade e pela graduação composicional, conforme descrito na seção 3.1. Portanto, seria previsível que o valor de  $\sigma$  da interface fosse maior do que o respectivo valor da superfície exposta. Entretanto, deve-se acrescentar que as medidas de reflectividade são realizadas *ex-situ*, de forma que um processo de oxidação ocorre na interface filme/ar, que, por sua vez, gera um aumento no valor de  $\sigma$ . Este efeito foi mais pronunciado na camada de FeMn exposta à atmosfera

ambiente, devido à alta reatividade do manganês com o oxigênio. Nossos resultados estão de acordo com os obtidos por Kojima e colaboradores [124] para as multicamadas SiO<sub>2</sub>/Si e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si, onde foi verificado que o valor de  $\sigma$  da camada superficial é superior aos correspondentes às interfaces enterradas, devido a um efeito de oxidação que ocorre na camada superficial.

Outro resultado importante, que pode ser extraído das medidas de reflectividade, é a existência do efeito acumulativo da rugosidade causado pelas deposições sucessivas das camadas, ou seja, em todas as amostras, os valores de  $\sigma$  aumentam após cada camada depositada. Este comportamento da rugosidade é bem conhecido na literatura [123], entretanto os resultados de MFA podem auxiliar a desvendar quais são as propriedades superficiais envolvidas neste processo acumulativo.

Dos resultados de MFA, obtém-se que os valores de  $\sigma$  e  $\sigma_{\max}$  aumentam com a deposição sucessiva das camadas (efeito acumulativo da rugosidade). Este resultado está de acordo com os resultados de reflectividade. Dos valores de  $\sigma_{\max}$ , também se verifica que as camadas em todas as amostras são contínuas.

Observando os resultados de  $\xi$  e  $h$ , verifica-se que os comprimentos de onda da rugosidade da superfície do *buffer* ocorrem, predominantemente, em pequena escala de comprimento ( $\sim 35$  nm), quando comparada com as camadas subseqüentes. Para a superfície da camada de NiFe, o valor de  $\xi$  ( $\sim 287$  nm) indica o aparecimento de oscilações de maior alcance, que, obviamente, são transferidos às camadas subseqüentes, através do processo acumulativo da rugosidade. Após a deposição da camada de FeMn, o  $\xi$  sofre uma redução para 158 nm e o parâmetro  $h$  diminui de 0,28 para 0,16, indicando que a deposição desta camada maximiza as irregularidades da superfície que possuem comprimentos de onda, predominantemente, menores do que aqueles introduzidos pela camada de NiFe e torna mais acidentada a textura da rugosidade, em comprimentos de onda menores que  $\xi$ . Os parâmetros ( $\xi$  e  $h$ ) da superfície da camada protetora, por sua vez, indicam que a deposição desta camada tendeu a maximizar componentes da rugosidade com comprimentos de onda de maior alcance do que aquelas maximizadas pela camada de FeMn. É importante enfatizar, aqui, que as oscilações da rugosidade de cada superfície podem ter muitos comprimentos de onda e que o parâmetro  $\xi$  é um parâmetro médio

estatístico tomado em todas as direções. Então, comprimentos de onda maiores do que  $\xi$  podem estar presentes nas superfícies. Perfis tomados nas direções de máximo comprimento de onda comprovaram que a deposição sucessiva das camadas gera componentes da rugosidade com comprimentos de onda cada vez maiores. Isto indica que, possivelmente, existe uma íntima relação entre as componentes da rugosidade com comprimentos de onda grandes e seu processo acumulativo. Na imagem da superfície do *capping layer* (figura 5.3 d), oscilações da rugosidade de grande alcance podem ser visualizadas, onde terraços e depressões estão bem definidos.

A combinação das medidas de reflectividade e MFA possibilitou uma caracterização detalhada sobre a qualidade das superfícies e/ou interfaces dos filmes finos desta série de amostras. Estas informações são relevantes para discussões e análises futuras, já que a maioria das amostras produzidas neste trabalho de tese possui configuração similar a esta série estudada.

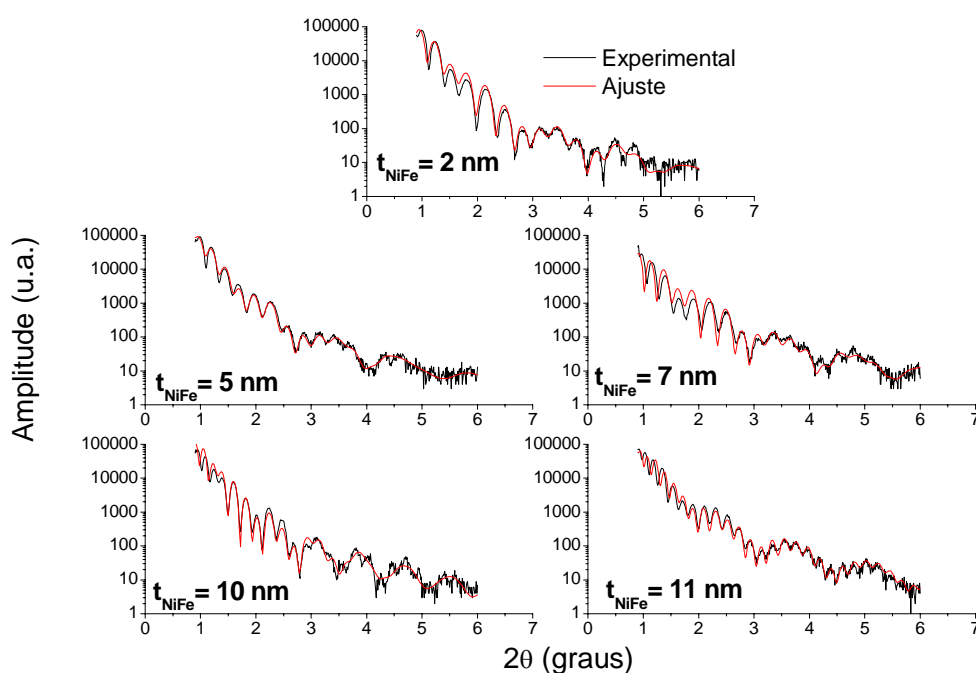


Figura 5.4 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5).

Os valores das  $\sigma$  e espessuras (obtidos por reflectividade) apresentados na tabela 5.1 serviram de valores iniciais para ajustar as medidas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5) (figura 5.4), assumindo que as interfaces das amostras da série anterior e desta série são similares, visto que as amostras possuem a mesma configuração e foram preparadas sob a mesma condição de preparação.

Os resultados dos ajustes podem ser vistos na tabela 5.2. É importante ressaltar desta tabela que a espessura nominal do *buffer* de WTi, da amostra com  $t_{\text{NiFe}} = 10$  nm, é 15 nm já que houve um erro na programação da deposição deste *buffer*.

Tabela 5.2 – Resultados das espessuras e rugosidades obtidas dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5).

Si<100>/ $\sigma$ /WTi(10)/ $\sigma$ /NiFe(t)/ $\sigma$ /FeMn(15)/ $\sigma$ /WTi(5)/ $\sigma$									
Unidade de medida (nm)									
$t_{\text{NiFe}}$ nominal	$\sigma$	WTi	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	FeMn	$\sigma$	WTi	$\sigma$
2	0,1	6,8	0,3	2,1	0,3	13,0	0,6	3,0	0,7
5	0,1	6,9	0,3	4,6	0,4	13,1	0,4	3,5	0,9
7	0,1	6,5	0,1	6,4	0,4	12,9	0,8	2,7	0,7
10	0,1	10,6	0,3	9,5	0,5	12,6	1,3	3,7	1,0
20	0,1	6,2	0,2	21,2	0,6	13,7	1,0	4,1	1,4

Os resultados indicam que a  $\sigma$  na interface WTi/NiFe variou de 0,01 a 0,03 nm, o que está de acordo com os resultados de Morales e colaboradores [232], que previram interfaces bem definidas e pouco rugosas. As medidas mostram um aumento progressivo da  $\sigma$ , desde a interface Si/WTi até a interface WTi/ar.

Também é importante destacar, desta tabela, que à medida que  $t_{\text{NiFe}}$  aumenta, a  $\sigma$  da interface NiFe/FeMn também aumenta e, este aumento é transmitido acumulativamente até às interfaces superiores. Neste caso, presume-se que aumentando-se  $t_{\text{NiFe}}$ , as componentes de grande comprimento de onda da rugosidade são cada vez mais maximizadas (ver resultados de MFA).

Os resultados da difração convencional de raios-X das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5) são apresentados na figura 5.5.

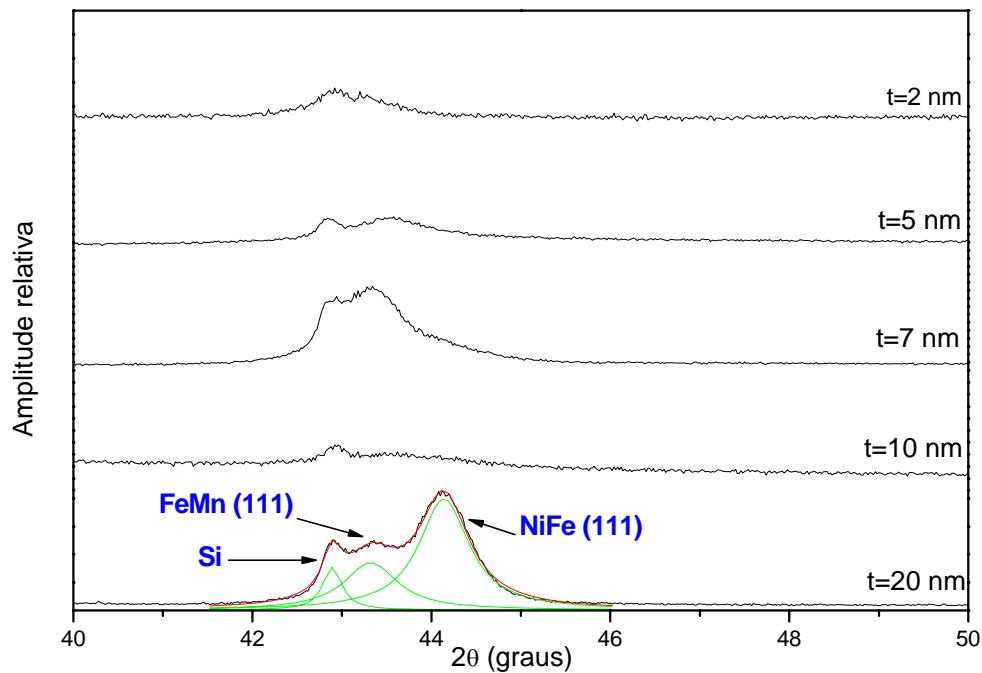


Figura 5.5 – Difratoogramas de raios-X das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5).

As multicamadas com 7 e 20 nm de NiFe apresentaram uma forte textura <111> referente a fase  $\gamma$  do FeMn. Entretanto a amostra com 20 nm de NiFe mostra picos do NiFe <111> e FeMn <111> mais definidos. Para esta multicamada, pôde-se calcular o parâmetro de rede do NiFe  $(3,550 \pm 0,001) \times 10^{-1}$  nm, que está de acordo com o valor, reportado na literatura, para o volume do NiFe [32]. As multicamadas com 2, 5 e 10 nm de NiFe não apresentaram evidências claras sobre o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn. Inesperadamente, o difratograma da amostra com 10 nm de NiFe não apresentou um crescimento texturizado. Este fato deve estar relacionado à instabilidade da fase  $\gamma$ -FeMn para camadas finas ( $\leq 10$  nm) de NiFe, conforme reportado na literatura [70].

As medidas de magnetização das bicamadas podem ser visualizadas na figura 5.6. As amostras com  $t_{\text{NiFe}} = 2$  e 5 nm apresentaram uma magnetização de saturação inferior ao valor encontrado para o volume do NiFe ( $750 \text{ emu/cm}^3$ ) [19], como já é esperado para camadas FM muito finas, onde as interações magnéticas são regidas pelo magnetismo 2D. Para amostras com camadas de NiFe mais espessas, o valor da magnetização de saturação é

compatível com os valores de volume. Os valores do  $H_{eb}$  e  $H_C$  estão apresentados na tabela 5.3. Observa-se um comportamento oscilatório do  $H_{eb}$  e do  $H_C$  em função da espessura da camada de NiFe, divergindo do comportamento esperado ( $H_{eb} \propto 1/t_{NiFe}$  e  $H_C \propto 1/t_{NiFe}^2$ ). Oscilações semelhantes foram encontradas na literatura para camadas finas de NiFe [70].

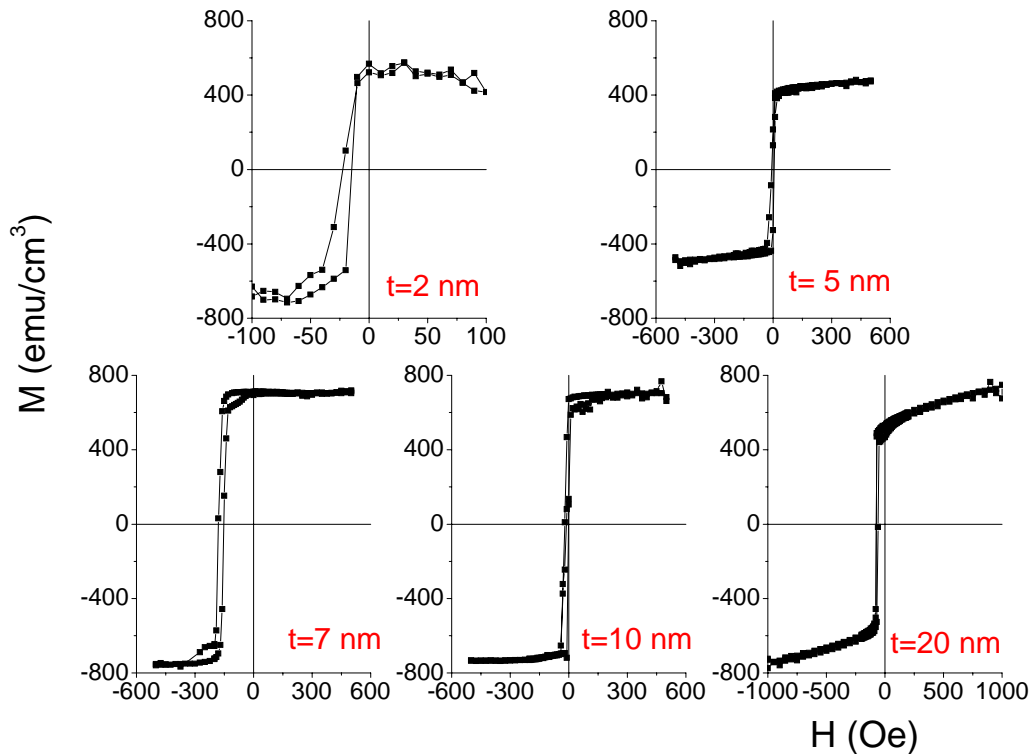


Figura 5.6 – Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5).

Para as multicamadas com  $t_{NiFe} = 2, 5$  e  $10$  nm, observando simultaneamente a figura 5.5 e a tabela 5.3, constata-se que quando não existe um bom crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn, as magnitudes do  $H_{eb}$  e do  $H_C$  são reduzidas, pois nestes casos a grande maioria dos grãos de FeMn crescem com a estrutura  $\alpha$ -FeMn, que não apresenta antiferromagnetismo. Assim, para estas multicamadas ( $t_{NiFe} = 2, 5$  e  $10$  nm) não existe o esperado comportamento inverso do  $H_{eb}$  e do  $H_C$  com a espessura do NiFe.



Tabela 5.3 – Valores do  $H_{eb}$  e  $H_C$  extraídos das curvas de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(5).

t (nm)	$H_{eb}$ (Oe)	$H_C$ (Oe)
2	$18,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
5	$1,0 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$
<b>7</b>	<b><math>166 \pm 1</math></b>	<b><math>14 \pm 1</math></b>
10	$11,0 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,3$
<b>20</b>	<b><math>67,5 \pm 0,5</math></b>	<b><math>7,5 \pm 0,5</math></b>

Já as multicamadas com  $t_{NiFe} = 7$  e 20 nm, que possuem um forte crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn, apresentaram magnitudes do  $H_{eb}$  e do  $H_C$  compatíveis com os resultados reportados na literatura [26, 69, 71]. Entre as amostras com  $t_{NiFe} = 7$  e 20 nm, destacadas em negrito na tabela 5.3, o comportamento inverso do  $H_{eb}$  e do  $H_C$  com a espessura do NiFe foi confirmado, demonstrando que o  $H_{eb}$  e do  $H_C$  são inversamente proporcionais a  $t_{NiFe}$ , desde que haja o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn. Com estes resultados, conclui-se que, caso se queira utilizar um *buffer* de NiFe para crescer a fase  $\gamma$ -FeMn, com estabilidade, sem tratamento térmico, devemos utilizar  $t_{NiFe} \geq 20$  nm.

## 5.2 - Multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5), $P_T = 2$ mTorr

Apesar de já haver relatos na literatura de que o efeito de EB em sistemas NiFe/FeMn só ocorre para  $t_{FeMn} \geq 5$  nm [36], realizou-se este estudo para testar a qualidade das amostras. Os ajustes das curvas de reflectividade são apresentados na figura 5.7 e os valores de  $\sigma$  e espessuras correspondentes a cada camada estão dispostos na tabela 5.4.

Observa-se desta tabela, que ao contrário do que acontece com a camada de NiFe (vide tabela 5.2), o valor de  $t_{FeMn}$  não influencia os valores de  $\sigma$  das interfaces FeMn/WTi e WTi/ar. Uma possível explicação para este resultado é o fato da deposição da camada de FeMn maximizar componentes da rugosidade com comprimentos de onda menores do que aqueles introduzidos pela deposição da camada de NiFe. Daí, combinando estes resultados com os da seção 5.1, pode-se inferir que neste sistema, as componentes da rugosidade que exercem maior influência no processo acumulativo são as de grande comprimento de onda (200-300 nm), que foram introduzidas pela deposição da camada de NiFe.

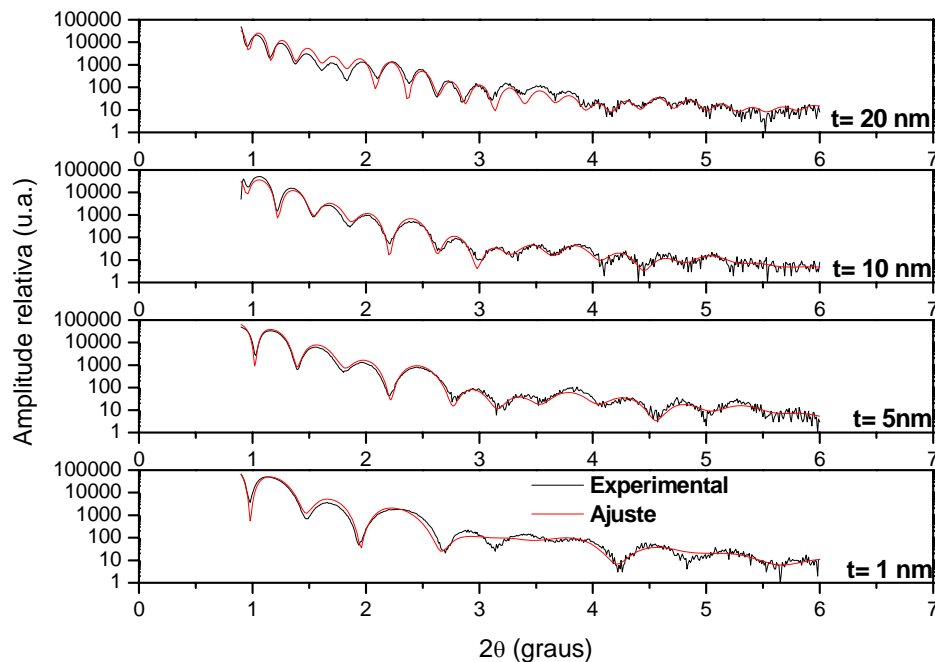


Figura 5.7 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5).

Tabela 5.4 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5).

Si<100>/ $\sigma$ /WTi(10)/ $\sigma$ /NiFe(5)/ $\sigma$ /FeMn(t)/ $\sigma$ /WTi(5)/ $\sigma$									
Unidade de medida (nm)									
$t_{\text{FeMn}}$ nominal	$\sigma$	WTi	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	FeMn	$\sigma$	WTi	$\sigma$
1	0,1	6,3	0,3	4,4	0,4	1,1	0,5	2,5	0,6
5	0,1	6,0	0,1	4,2	0,2	5,0	0,4	3,0	0,6
10	0,1	6,2	0,2	4,0	0,3	9,5	0,5	2,9	0,6
20	0,1	6,7	0,1	4,5	0,3	18,8	0,4	2,8	0,5

Os resultados da difração convencional de raios-X estão apresentados na figura 5.8. Um pico relativo às fases **cf** do NiFe e do FeMn com a fase **hcp** (hexagonal compacta) do Si (pequena intensidade quando comparada com a difração <400>, devido à textura <100>) pode ser evidenciada para a amostra com  $t_{\text{FeMn}} = 1$  nm. Para a amostra com  $t_{\text{FeMn}} = 5$  nm, a intensidade do pico do Si pode ser desprezada, e a maior parte da área sob a curva do pico de difração é relativa à superposição das fases **cf** do NiFe e do FeMn. O parâmetro de rede

calculado a partir do pico de difração da amostra com  $t_{\text{FeMn}} = 20$  nm (maior intensidade) é cerca de  $(3,621 \pm 0,001) \times 10^{-1}$  nm.

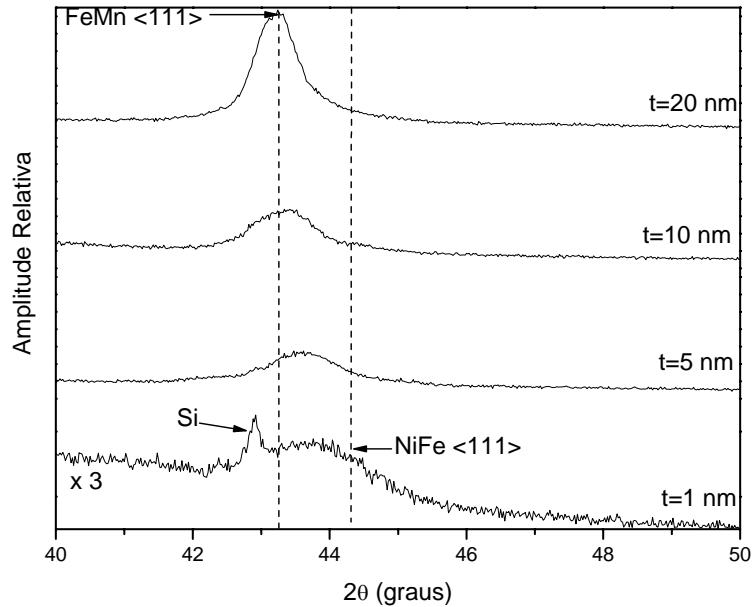


Figura 5.8– Difratomogramas de raios-X das multicamadas Si $\langle 100 \rangle$ /WTi(10)/NiFe(5)/FeMn( $t$ )/WTi(5). A intensidade do difratograma, onde  $t=1$  nm, foi multiplicada por 3 para melhor evidenciar o pico relativo ao NiFe e ao FeMn.

Os resultados de magnetização comprovam os resultados encontrados na literatura [36], onde o aparecimento do efeito de EB ocorre para uma espessura crítica do AFM  $t_{\text{FeMn}} = 5,2 \pm 0,9$  nm (figura 5.9). Os valores do  $H_{\text{eb}}$  e do  $H_{\text{C}}$  são apresentados na tabela 5.5. Observa-se desta tabela, que o  $H_{\text{eb}}$  aumenta consideravelmente, quando  $t_{\text{FeMn}}$  passa de 5 para 10 nm. Quando a  $t_{\text{FeMn}}$  passa de 10 para 20 nm, o aumento do  $H_{\text{eb}}$  torna-se menos expressivo.

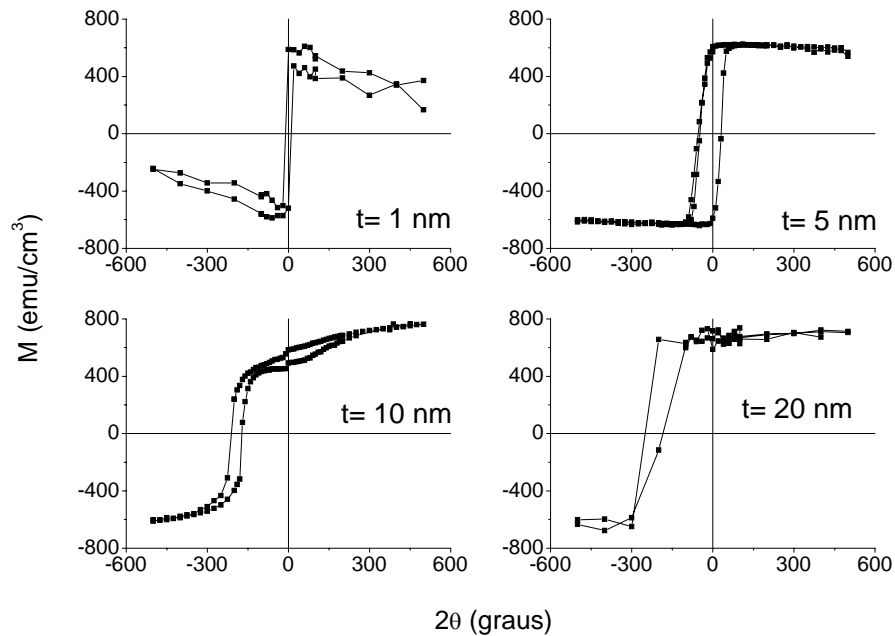


Figura 5.9 – Curvas de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5).

Acima de  $t_{\text{FeMn}} = 20$  nm, um decréscimo no valor de  $H_{\text{eb}}$  é esperado, conforme discussão da seção 2.3.1.2. O  $H_{\text{C}}$  não apresenta mudanças expressivas, indicando que a magnitude do  $H_{\text{C}}$  em multicamadas NiFe/FeMn não apresenta dependência significativa com  $t_{\text{FeMn}}$ .

Tabela 5.5 – Valores do  $H_{\text{eb}}$  e  $H_{\text{C}}$  extraídos dos ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5).

t (nm)	$H_{\text{eb}}$ (Oe)	$H_{\text{C}}$ (Oe)
1	0	$10,8 \pm 0,2$
5	$8,6 \pm 0,5$	$39,1 \pm 0,5$
10	$199 \pm 2$	$29,0 \pm 0,3$
20	$216 \pm 4$	$34,6 \pm 0,5$

Os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, das multicamadas com  $t_{\text{FeMn}} = 5$  e 20 nm são mostrados na figura 5.10. Para a análise Mössbauer, as amostras com  $t_{\text{FeMn}} = 5$  e 20 nm são denominadas **a** e **b**, respectivamente.

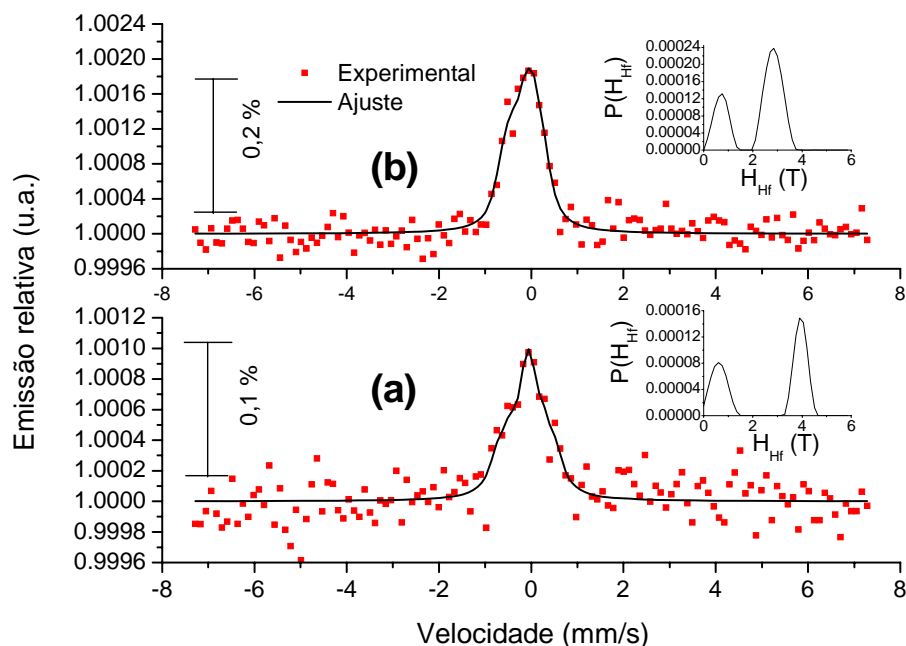


Figura 5.10 – Espectros Mössbauer das multicamadas Si<100>/WTi(10)/NiFe(5)/FeMn(t)/WTi(5), com  $t= 5$  nm (a) e  $t= 20$  nm (b). Os espectros foram tomados à temperatura ambiente.

Aparentemente, os espectros têm formatos de singletos ou dubletos com desdobramento quadrupolar pequeno relativo. Devido à pequena espessura do NiFe (5 nm), o sexteto cristalino referente a fase NiFe encontra-se dentro do ruído de fundo e não é claramente definido no espectro. O espectro efetivo da absorção é, então, formado pela fase AFM do FeMn e pela fase AFM e/ou paramagnética da liga NiFeMn formada na interface. As características da liga NiFeMn e suas possíveis fases são discutidas no capítulo 6. Como não se conhece qual é a área do sexteto do NiFe (mascarada pelo ruído de fundo), não se pode estimar qual é a contribuição da liga NiFeMn nos espectros. Entretanto, é dedutível que a liga NiFeMn contribui muito menos no espectro da amostra com maior espessura de FeMn. Nossos espectros foram ajustados com uma distribuição de sextetos, visto que, na literatura, costuma-se ajustar os espectros da liga AFM  $\gamma$ -FeMn com uma distribuição de sextetos com baixos campos hiperfinos. Em ambos os espectros, o ajuste com a distribuição de sextetos revela dois picos destacados. O pico da distribuição com  $H_{Hf}$  menores é denominado pico 1 e o relativo a  $H_{Hf}$  superiores é denominado pico 2. Devido a uma maior

espessura de FeMn, o efeito da emissão relativa da amostra **b** é cerca do dobro da amostra **a**. A tabela 5.6 apresenta os valores de  $H_{Hf}$ , deslocamento isomérico  $\delta$  e área relativa dos picos 1 e 2 das distribuições de  $H_{Hf}$  das amostras **a** e **b**. A partir dos valores de  $H_{Hf}$  e  $\delta$ , presume-se que, que em ambas as amostras, **a** e **b**, os átomos de Fe possam ocupar dois sítios distintos, 1 e 2, referentes aos picos 1 e 2, respectivamente. Quanto à análise das áreas relativas, pode-se inferir que com aumento da espessura do FeMn, de 5 nm para 20 nm, a fração relativa de átomos de Fe que ocupam o sítio 2 aumentou. Este resultado pode ser uma contribuição adicional para o estudo das causas do aparecimento da EB para  $t_{FeMn} \geq 5$  nm. Entretanto, um estudo mais detalhado deve ser feito para comprovar esta previsão.

Tabela 5.6 - Valores de  $H_{Hf}$ , deslocamento isomérico  $\delta$  e área relativa dos picos 1 e 2 da distribuição de  $H_{Hf}$  das amostras **a** e **b**.

Amostra	Pico 1			Pico 2		
	$H_{Hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	A (%)	$H_{Hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	A (%)
<b>a</b>	$0,6 \pm 0,3$	$0,05 \pm 0,02$	40	$3,8 \pm 0,3$	$0,01 \pm 0,02$	60
<b>b</b>	$0,7 \pm 0,2$	$0,01 \pm 0,03$	31	$2,8 \pm 0,2$	$-0,06 \pm 0,03$	69

### 5.3 - Multicamada Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), $P_T = 2$ mTorr

Um dos objetivos desta tese é estudar, via DCMX, a configuração de spin da interface NiFe/FeMn. Como o processo consiste em fazer sessões de *sputtering*, seguida de medidas de DCMX para obter o perfil magnético em profundidade, é preciso crescer o NiFe sobre o FeMn, caso contrário, a erosão na camada de FeMn pode atingir a espessura crítica de FeMn (5 nm), o que aniquilaria o efeito de EB. É necessário então, encontrar um *buffer* que favoreça o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn, sem que seja preciso fazer um tratamento térmico e de preferência que não seja magnético.

A primeira escolha é tentar utilizar o substrato de Si<111> sem *buffer*. Os resultados de reflectividade são de péssima qualidade e possuem uma rugosidade da interface Si<111>/FeMn alta (franjas de Kiesel não observadas). Assim sendo, não foi possível estimar a espessura das camadas.

Os difratogramas convencionais de raios-X (figura 5.11) não apresentam a reflexão <111>, relativa à fase  $\gamma$ -FeMn. Logo, a maioria dos grãos cristalográficos do FeMn, nesta amostra, não são antiferromagnéticos.

Os ciclos de histerese (figura 5.12) apresentam baixíssimos valores de  $H_{eb}$  e  $H_C$ . Entretanto, estes ciclos apresentam um grande deslocamento em relação ao eixo da magnetização ( $M_d$ ) (vide valores na tabela 5.7). Uma possível explicação para o mecanismo responsável por este deslocamento na magnetização, sem um deslocamento no eixo dos campos, é a existência de alguns grãos minoritários da fase  $\gamma$ -FeMn, com spins interfaciais não-compensados e irreversíveis. O fato dos spins não-compensados destes domínios do FeMn não invertermem a direção de magnetização, sob a ação do campo magnético, faz com que o número de spins saturados em uma direção paralela ou antiparalela ao eixo de anisotropia unidirecional seja diferente, provocando um deslocamento no eixo da magnetização. Entretanto, estes spins não-compensados da camada AFM podem, ainda, formar acoplamentos paralelos ou antiparalelos com os spins da camada FM. Desta forma, EB locais negativas e/ou positivas podem ser produzidas, no entanto, a soma das contribuições de todos os grãos gera uma EB macroscópica nula ou imperceptível e, conseqüentemente não há um deslocamento no eixo do campo magnético  $H$  (EB nula).

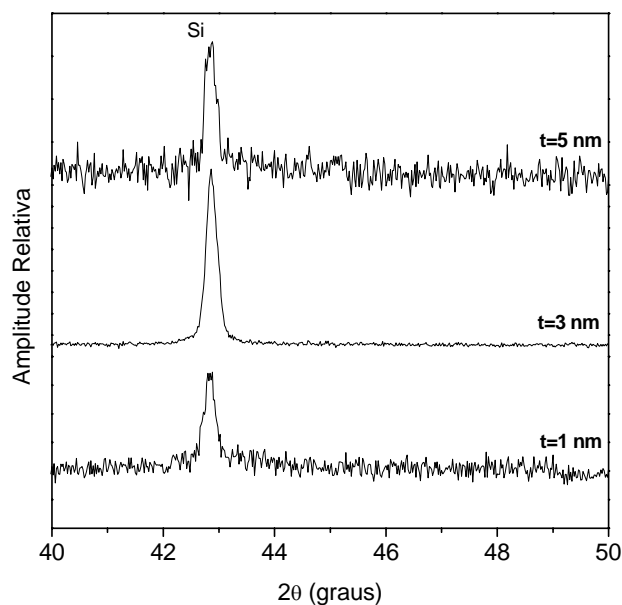


Figura 5.11 – Difratomogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10).

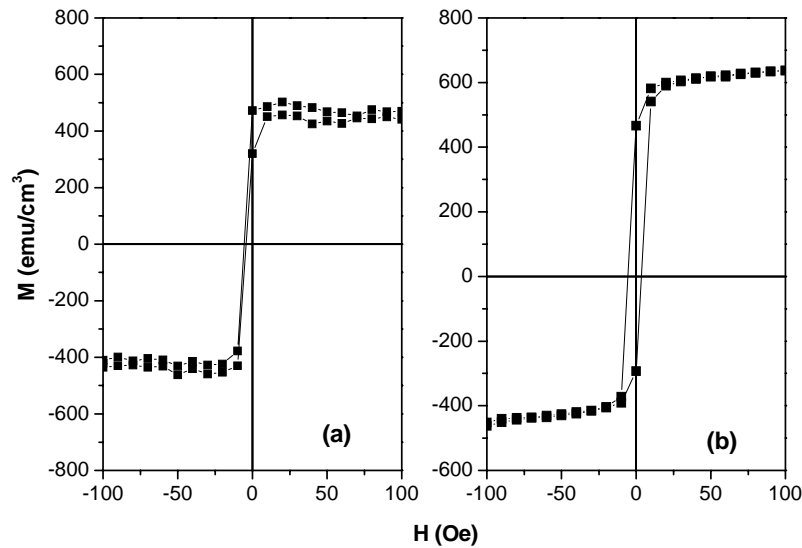


Figura 5.12 – Ciclo de histerese das multicamadas Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com  $t= 3$  nm (a) e  $t= 5$  nm (b).

Tabela 5.7 – Valores do  $H_{eb}$ ,  $H_C$  e  $M_d$  para as multicamadas Si<111>/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com  $t= 3$  e 5 nm.

$t$ (nm)	$H_{eb}$ (Oe)	$H_C$ (Oe)	$M_d$ (emu/cm <sup>3</sup> )
3	$4,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$22 \pm 1$
5	$1,0 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$93 \pm 1$

Apesar deste sistema apresentar propriedades magnéticas interfaciais muito interessantes, não houve o aparecimento de  $H_{eb}$  consideráveis e este filme não foi utilizado para a análise via DCMX.

#### 5.4 - Multicamada Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), $P_T= 2$ mTorr

Na segunda tentativa, para o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn foram utilizadas camadas sementes de Ag, crescidos sobre substratos de Si<100>. Neste caso, o buffer depositado possui cerca do dobro (200 nm) da espessura nominal (vide seção 4.1.5.1). As estruturas Si<100>/Ag(200) foram tratadas termicamente, *in situ*, dentro da câmara de *sputtering*, a 200 °C, por 2 horas, pois este tipo de *buffer* favorece o crescimento epitaxial da fase  $\gamma$ -FeMn, em amostras crescidas por MBE. Posteriormente, depositou-se as camadas de FeMn, NiFe e a camada protetora de WTi. Como a camada de Ag possui cerca de 200 nm, os



gráficos de reflectividade não apresentam franjas observáveis e não foi possível confirmar as espessuras nominais destas amostras. Os difratogramas convencionais de raios-X (figura 5.13) apresentam picos de Bragg relativos à fase **ccf** da Ag. Nenhum sinal do pico de Bragg da fase <111> do FeMn, que ocorre na posição angular  $2\theta = 43,3^\circ$  é encontrado.

Apesar da Ag possuir uma rede **ccf**, seu parâmetro de rede ( $4,086 \times 10^{-1}$  nm) é bem maior do que o parâmetro de rede do FeMn ( $3,625 \times 10^{-1}$  nm). Esta discordância, que ocorre na interface pode ser responsável pelo desaparecimento da fase  $\gamma$ -FeMn e conseqüentemente do efeito de EB. A figura 5.14 mostra os ciclos de histerese para  $t_{\text{NiFe}} = 5$  e 10 nm, com os respectivos  $H_{\text{eb}}$  e  $H_{\text{C}}$ . Os ciclos possuem  $H_{\text{C}}$  iguais, de aproximadamente 5 Oe e  $H_{\text{eb}}$  nulos. Este sistema também não apresentou um resultado desejável para o estudo via dicroísmo.

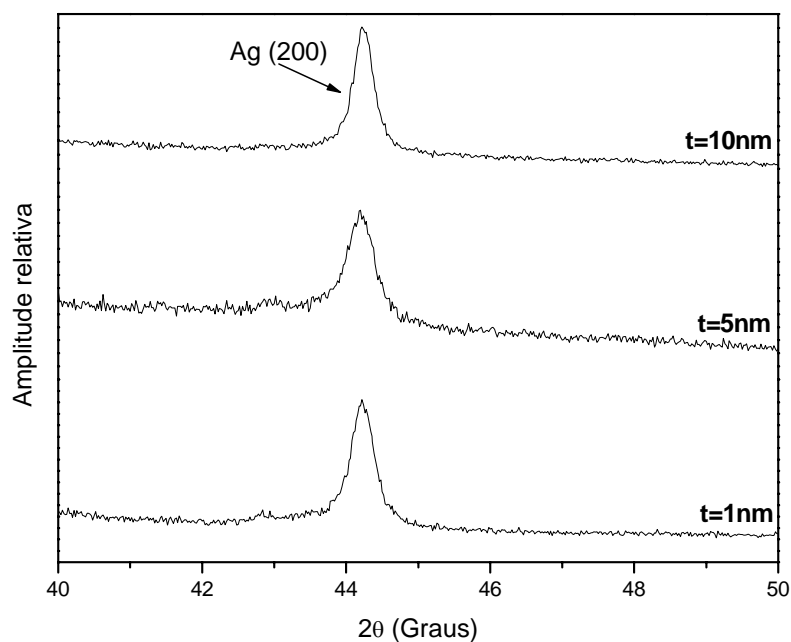


Figura 5.13 – Difratogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10).

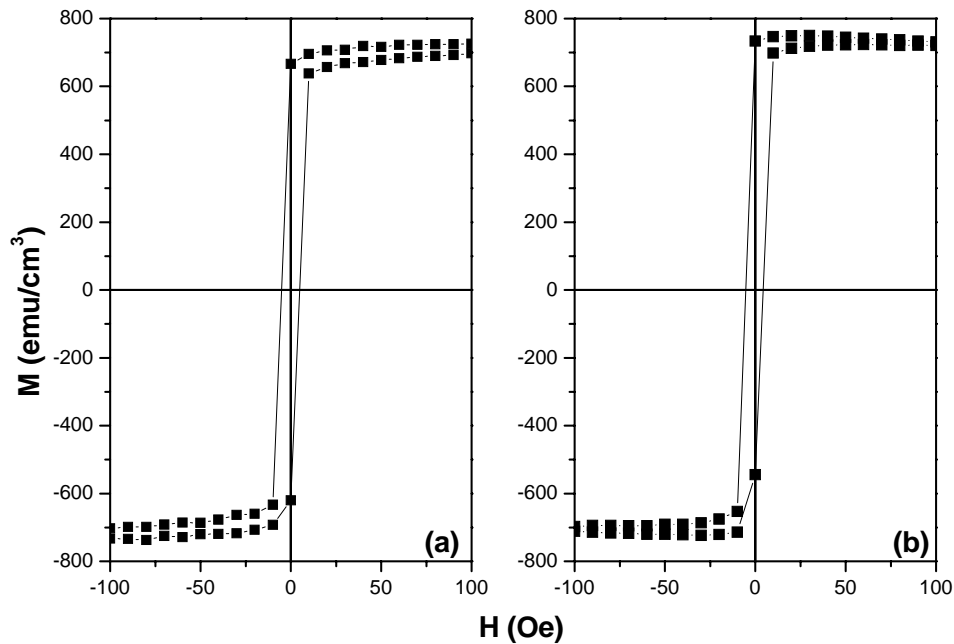


Figura 5.14 - Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/Ag(100)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com  $t_{\text{NiFe}} = 5$  nm (a) e 10 nm (b).

### 5.5 - Multicamada Si<100>/Cu(10)/NiFe(t)/FeMn(15)/WTi(10), $P_T = 2$ mTorr

Existem relatos na literatura de que o crescimento de FeMn sobre Cu, com posterior tratamento térmico induz uma forte textura <111> da fase  $\gamma$ -FeMn [82, 83]. Entretanto, em nosso estudo, tratamentos térmicos devem ser evitados para não alterar as rugosidades interfaciais das multicamadas via interdifusão atômica.

Na figura 5.15 são apresentadas as curvas de reflectividades e os respectivos ajustes para diferentes espessuras da camada de NiFe. Devido à má qualidade das curvas de reflectividade (figura 5.15), não foi possível obter um ajuste com boa confiabilidade, resultando em um erro nos resultados (ver tabela 5.7) de aproximadamente 15%.

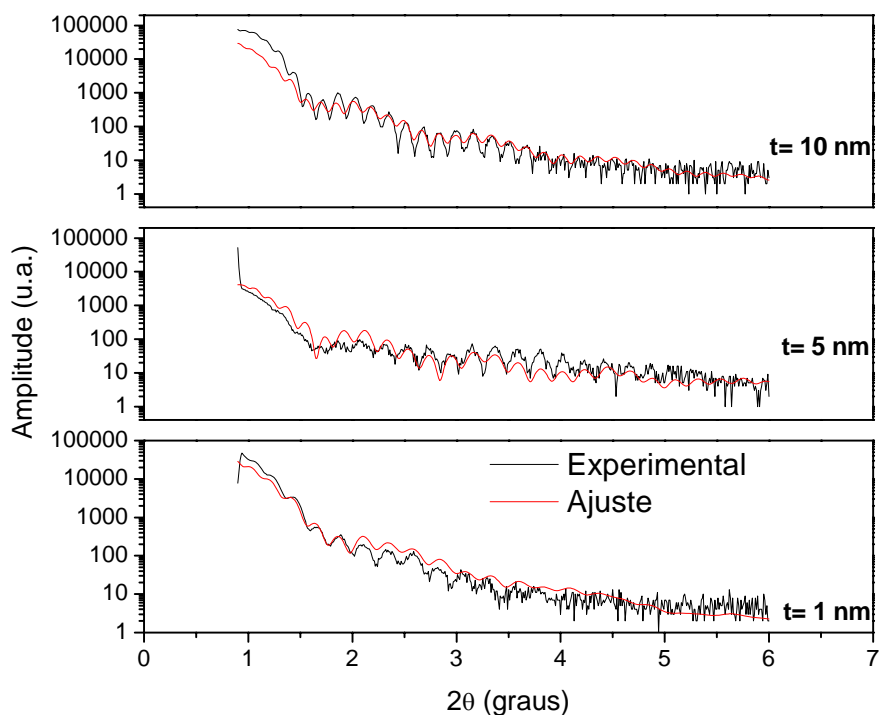


Figura 5.15 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10).

Tabela 5.8 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10).

Si<100>/ $\sigma$ /Cu(10)/ $\sigma$ /FeMn(15)/ $\sigma$ /NiFe(t)/ $\sigma$ /WTi(10)/ $\sigma$									
Unidade de medida (nm)									
$t_{NiFe}$ nominal	$\sigma$	Cu	$\sigma$	FeMn	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	WTi	$\sigma$
1	0,1	12,1	0,4	15,1	0,3	1,2	0,5	5,5	0,1
5	0,3	11,8	0,5	15,4	0,3	5,8	0,2	7,2	0,1
10	0,5	12,6	0,6	17,0	0,8	14,0	0,8	2,9	0,1

Os difratogramas convencionais de raios-X (figura 5.16) possuem um pico em torno das posições angulares da reflexão do Cu (111) ( $2\theta = 43,25^\circ$ ) e do FeMn (111) ( $2\theta = 43,35^\circ$ ), de forma que, praticamente, não existe discordância entre os parâmetros de rede na interface. Devido à sua proximidade, os picos não podem ser distinguidos, mas, sabe-se que possuem amplitudes muito baixas, comparáveis ao do pico relativo à difração (110) do WTi ( $2\theta = 39,9^\circ$ ), que, por sua vez, são imperceptíveis em outras séries de amostras estudadas

neste trabalho. Este fato demonstra que o *buffer* de Cu possui baixa cristalinidade, o que impossibilitou um crescimento eficiente da fase  $\gamma$ -FeMn.

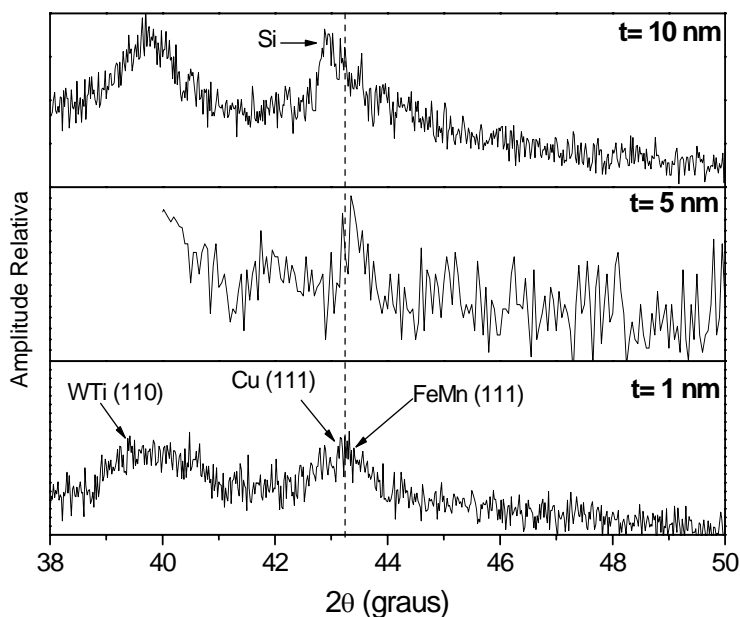


Figura 5.16 – Difratomogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10).

Os ciclos de histerese das multicamadas com  $t_{\text{NiFe}} = 5$  e 10 nm são apresentados na figura 5.17 e os valores de  $H_{\text{eb}}$  e  $H_{\text{C}}$  são mostrados na tabela 5.9, onde pode ser observado que o sistema com *buffer* de Cu apresenta valores de  $H_{\text{eb}}$  inferiores aos encontrados em amostras que utilizam o NiFe como camada semente para o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn; resultados análogos foram encontrados na literatura [70, 88]. Além disto, a medida de magnetometria da amostra com 5 nm de NiFe apresenta um ciclo de histerese anisotrópico, indicando que parte da amostra não está sujeita a anisotropia unidirecional interfacial responsável pelo efeito da EB. Este fato pode ser devido a diferentes grãos com diferentes acoplamentos na interface, ou seja, em alguns grãos existe o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn (acoplados), enquanto em outros não (desacoplados). Esta hipótese pode explicar a pequena amplitude do pico de difração do FeMn (figura 5.16). No ciclo de histerese da figura 5.17 (a), a região relativa aos grãos não acoplados é chamada de 1 e a relativa aos grãos acoplados é chamada de 2 .

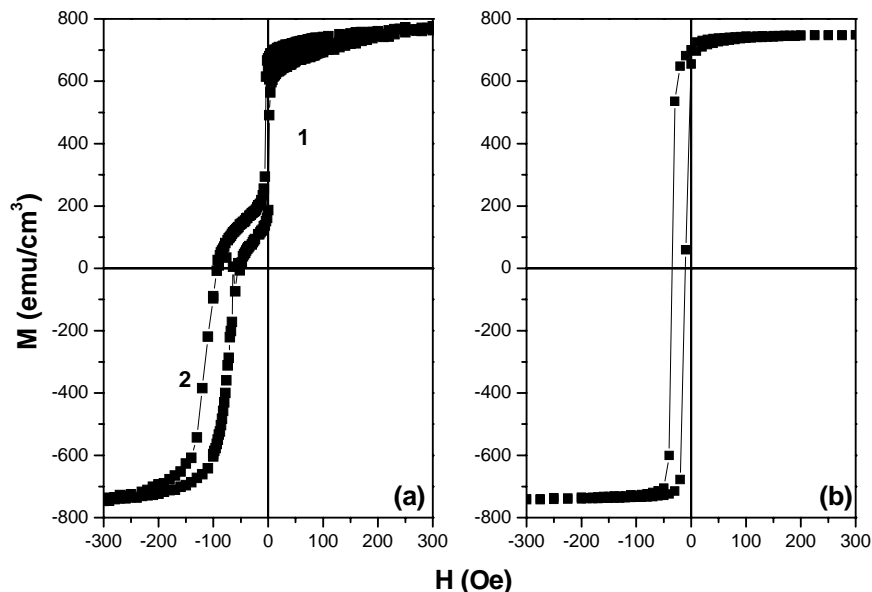


Figura 5.17 – Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com  $t = 5$  nm (a) e 10 nm (b). Na figura a, a região 1 é relativa aos grãos não acoplados e a região 2 é relativa aos grãos acoplados.

Tabela 5.9 – Valores do  $H_{eb}$  e  $H_C$  para as multicamadas Si<100>/Cu(10)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(10), com  $t = 5$  nm (a) e 10 nm (b). Para  $t = 5$  nm, a tabela apresenta dois valores de  $H_{eb}$  ( $H_{eb1}$  e  $H_{eb2}$ ) e dois valores de  $H_C$  ( $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ ), relativos a regiões distintas do ciclo de histerese da figura 5.17 (a).

t (nm)	5				10	
	$H_{eb1}$ (Oe)	$H_{C1}$ (Oe)	$H_{eb2}$ (Oe)	$H_{C2}$ (Oe)	$H_{eb}$ (Oe)	$H_C$ (Oe)
	$1,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	$74 \pm 1$	$19 \pm 1$	$23 \pm 1$	$13 \pm 1$

Este sistema apresentou o efeito de EB, porém, tanto o crescimento texturizado da fase  $\gamma$ -FeMn como o efeito de EB são inferiores aos encontrados para o caso do FeMn crescidos sobre NiFe.

### 5.6 - Multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7), $P_T = 2$ mTorr

Com base nos dados anteriores, ficou claro que o *buffer* Si<100>/WTi(10)/NiFe( $t \geq 20$  nm) é o que mais favorece o crescimento da fase  $\gamma$ -FeMn. Portanto, são estudadas as

tricamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7) para verificar o comportamento do  $H_{cb}$  da interface NiFe/FeMn superior em função da espessura de  $t_{NiFe}$ .

Para obter os valores iniciais das  $\sigma$  para inserir no ajuste das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/ /WTi(7), foi utilizado um método de deposição progressiva, análogo ao efetuado na seção 5.1. A figura 5.18 apresenta as curvas de reflectividade da deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7).

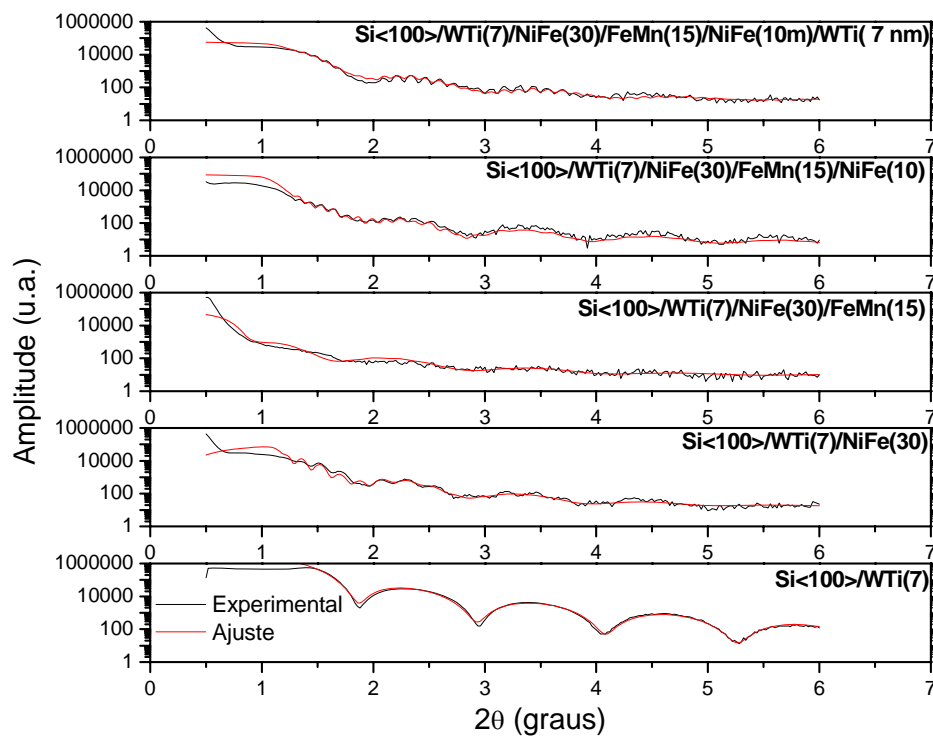


Figura 5.18 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), da deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7).

A tabela 5.10 apresenta os resultados dos ajustes das curvas de reflectividade (figura 5.18) de cada camada do filme Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7).

Tabela 5.10 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7)/, camada por camada.

Si<100>/ $\sigma$ /WTi(7 nm)/ $\sigma$ / NiFe(30 nm)/ $\sigma$ /FeMn(15 nm)/ $\sigma$ /NiFe(10 nm)/ $\sigma$ /WTi(7 nm)/ $\sigma$ Unidade de medida (nm)											
Espessura Nominal	$\sigma$	WTi	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	FeMn	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	WTi	$\sigma$
Si/WTi(10)/	0,3	7,3	0,2								
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/	0,4	7,6	0,3	29,5	1,3						
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/	0,2	6,6	0,2	30,0	0,3	15,0	4,6				
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/ NiFe(10)/	0,1	7,5	0,1	30,0	0,4	15,0	0,7	10,0	1,3		
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/ NiFe(10)/ WTi(10)/	0,3	7,4	0,3	29,3	0,4	15,0	0,8	10,0	0,2	7,0	0,2

Os valores das  $\sigma$  de cada interface, apresentados na tabela 5.10, foram usados como valores iniciais para ajustar as curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7) (figura 5.19).

Os valores das espessuras e  $\sigma$  obtidos a partir do ajuste das curvas podem ser vistos na tabela 5.11. Desta tabela, observa-se que o processo acumulativo da rugosidade é interrompido pela deposição da segunda camada de NiFe, ou seja, a  $\sigma$  aumenta com a deposição sucessiva das camadas até a camada de FeMn e depois da deposição da segunda camada de NiFe a  $\sigma$  sofre uma diminuição drástica. Um estudo mais minucioso deve ser feito para esclarecer a causa desta quebra do efeito acumulativo. Entretanto, presume-se que a interdifusão atômica ocorrida na interface FeMn/NiFe é grande o suficiente para anular a maior parte das componentes da rugosidade, que seriam transmitidas através do seu processo acumulativo.

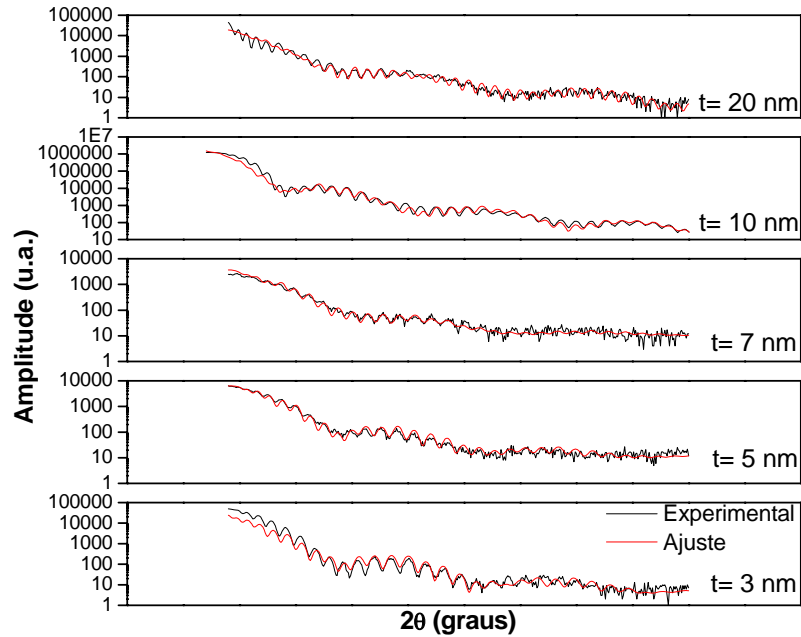


Figura 5.19 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha) das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7).

Tabela 5.11 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7).

Si<100>/ $\sigma$ /WTi(7)/ $\sigma$ /NiFe(30)/ $\sigma$ /FeMn(15)/ $\sigma$ /NiFe(t)/ $\sigma$ /WTi(7)/ $\sigma$											
Unidade de medida (nm)											
$t_{\text{NiFe}}$ nominal	$\sigma$	WTi	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	FeMn	$\sigma$	NiFe	$\sigma$	WTi	$\sigma$
3	0,6	5,5	0,3	29,8	0,4	13,0	0,4	3,5	0,1	5,9	0,4
5	0,3	5,6	0,3	29,5	0,5	12,9	0,9	5,0	0,2	6,2	0,2
7	0,4	5,0	0,2	29,3	0,5	13,7	0,8	7,1	0,2	5,5	0,2
10	0,3	6,7	0,3	30,8	0,6	13,1	1,1	10,1	0,5	7,4	1,0
20	0,1	6,4	0,2	29,2	0,4	12,9	0,9	20,1	0,2	5,5	0,2

Os difratogramas convencionais de raios-X (figura 5.20) são característicos de filmes finos com forte textura <111> para os picos do NiFe e do FeMn. É importante notar que existe um crescimento texturizado para todas as multicamadas devido ao *buffer* de 30 nm de NiFe.

Os ciclos de histerese das tricamadas (figura 5.21) são assimétricos devido às anisotropias unidirecionais presentes nas interfaces NiFe/FeMn, inferior e superior. A



forma dos ciclos de histerese difere da encontrada para o caso de bicamadas e é característica de sistemas com acoplamento de spins interfaciais não-colineares [235].

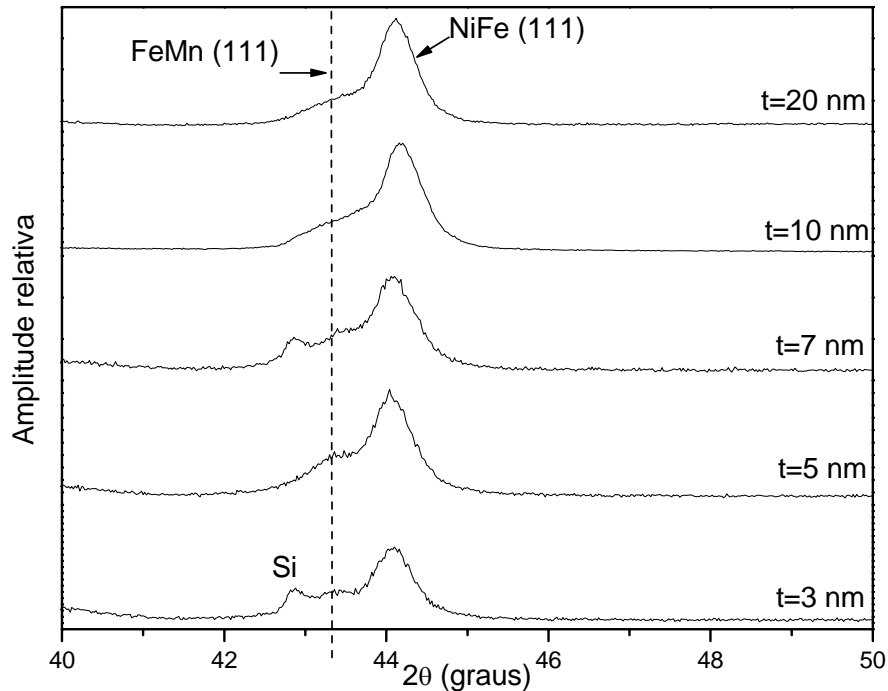


Figura 5.20 – Difratomogramas convencionais de raios-X das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7).

Fica estabelecido que o  $H_{eb1}$  e o  $H_{C1}$  são relativos à camada inferior de NiFe (1), enquanto o  $H_{eb2}$  e o  $H_{C2}$  estão relacionados à camada superior de NiFe (2). Os valores de  $H_{eb1}$ ,  $H_{C1}$ ,  $H_{eb2}$  e  $H_{C2}$  estão apresentados na tabela 5.12. A espessura da camada inferior é constante, logo o efeito da espessura no  $H_{eb1}$  e  $H_{C1}$  é constante, de forma que somente uma pequena variação do  $H_{eb1}$  (34 a 41 Oe) e do  $H_{C1}$  (3 a 6 Oe) pode ser observada. Entretanto, a espessura da camada superior é variada, e neste caso observa-se claramente uma relação inversa entre o  $H_{eb2}$  e  $t_{NiFe}$ . Não foi encontrada uma dependência clara do  $H_C$  com  $t_{NiFe}$ . Unindo os dados de difração de raios-X e magnetometria pode-se afirmar que um *buffer* de NiFe com  $t_{NiFe} = 30$  nm é suficiente para estabilizar a fase  $\gamma$ -FeMn, introduzindo uma forte textura <111>.

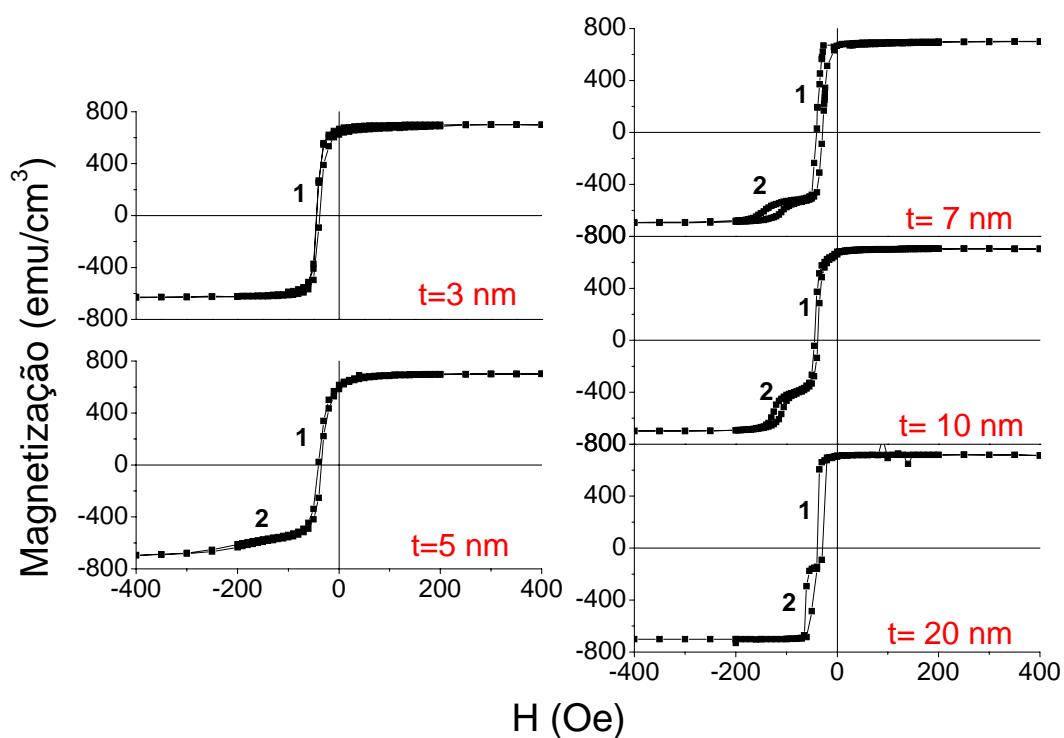


Figura 5.21 – Ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7), com os respectivos  $H_{eb1}$ ,  $H_{C1}$ ,  $H_{eb2}$ ,  $H_{C2}$ .

Tabela 5.12 – Valores do  $H_{eb1}$ ,  $H_{C1}$ ,  $H_{eb2}$ ,  $H_{C2}$  extraídos dos ciclos de histerese das multicamadas Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(t)/WTi(7).

t (nm)	$H_{eb1}$ (Oe)	$H_{C1}$ (Oe)	$H_{eb2}$ (Oe)	$H_{C2}$ (Oe)
3	$41 \pm 1$	$3,0 \pm 0,2$	-	-
5	$38 \pm 1$	$2,9 \pm 0,2$	$171 \pm 1$	$15,5 \pm 0,4$
7	$35 \pm 1$	$6,0 \pm 0,2$	$124 \pm 1$	$33,7 \pm 0,6$
10	$41 \pm 1$	$3,0 \pm 0,2$	$117 \pm 1$	$8,0 \pm 0,2$
20	$34 \pm 1$	$5,3 \pm 0,2$	$54 \pm 1$	$7,1 \pm 0,2$

Para demonstrar que a distinção entre os campos  $H_{eb1}$  e  $H_{eb2}$  é devida a diferentes espessuras da camada inferior (30 nm) e da camada superior (10 nm), ao contrário do comportamento descrito por outros autores que demonstram que a assimetria dos ciclos de histerese é devida a diferentes rugosidades da interface superior e inferior [116], foi depositada uma tricamada com a configuração: Si<100>/WTi(7)/NiFe(10)/FeMn(15)/

/NiFe(10)/WTi(7), com camadas de NiFe de mesma espessura. O ciclo de histerese desta tricamada (figura 5.22) possui uma levíssima assimetria, provavelmente devida à rugosidade, textura e/ou tamanho de grão; provando que a assimetria das demais tricamadas é devida a camadas de NiFe (inferior e superior) com diferentes espessuras.

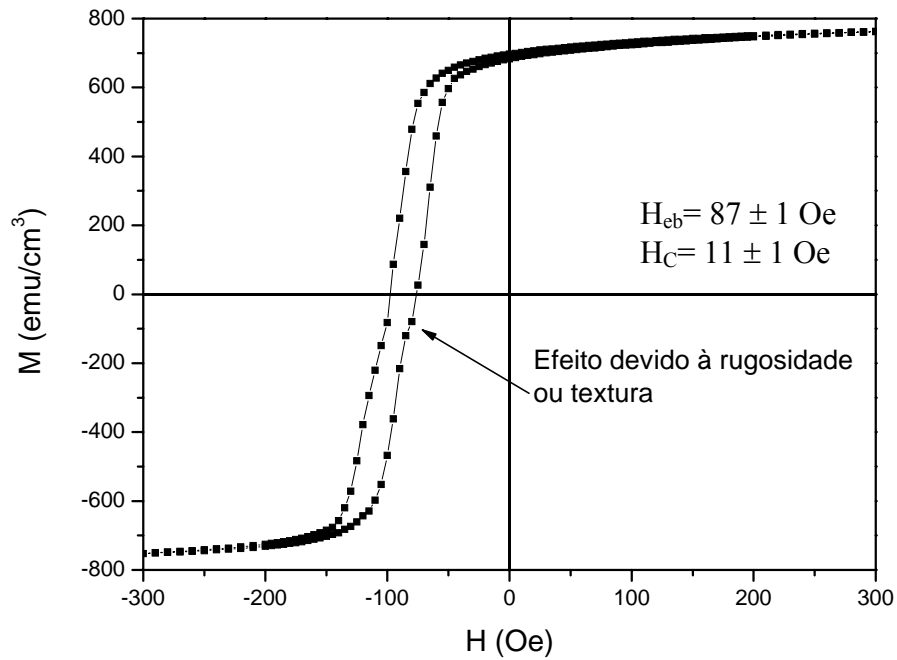


Figura 5.22 – Ciclo de histerese da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(10)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7) e seus respectivos  $H_{cb}$  e  $H_c$ .

## Capítulo 6

### Estudo do Efeito da Rugosidade Controlada na EB

#### 6.1 - Multicamada Si<100>/WTi(10)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(10), preparada em 2, 5 e 10 mTorr

Como descrito no capítulo anterior, a tricamada Si<100>/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/WTi mostrou: (i) uma maior estabilidade da fase  $\gamma$ -FeMn e (ii) a proporcionalidade inversa entre o  $H_{eb}$  e  $t_{NiFe}$ . Como se pretende estudar a interface FeMn/NiFe (superior) por difracção que dá informações desde 7 nm de profundidade (no caso da linha SGM do LNLS), é preciso que a espessura da camada superior de NiFe possua mais do que 7 nm para possibilitar uma medida inicial, que não inclua informações da interface. Escolheu-se então fazer o estudo do efeito da rugosidade na EB da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7). Para induzir diferentes rugosidades interfaciais, a multicamada foi preparada com 3 pressões de argônio ( $P_T$ ) diferentes (2, 5 e 10 mTorr). Para uma simplificação da nomenclatura, as amostras preparadas a 2, 5 e 10 mTorr são denominadas, respectivamente: **A2**, **A5** e **A10**.

##### 6.1.1 – Reflectividade

Analogamente às seções 5.1 e 5.6, é empregado o método de deposição progressiva (camada por camada) para produzir filmes que possibilitem obter, através da análise dos respectivos resultados de reflectividade, os valores iniciais das rugosidades das amostras **A5** e **A10**. Para a amostra **A2** são utilizados os valores iniciais obtidos na seção 5.6, assumindo a reprodutibilidade do sistema. Os ajustes das curvas de reflectividade da deposição progressiva (camada por camada) das tricamadas depositadas a 5 e 10 mTorr estão apresentadas, respectivamente, nas figuras 6.1 e 6.2. Os respectivos valores de espessura e rugosidades são mostrados na tabela 6.1 (5 mTorr) e 6.2 (10 mTorr).

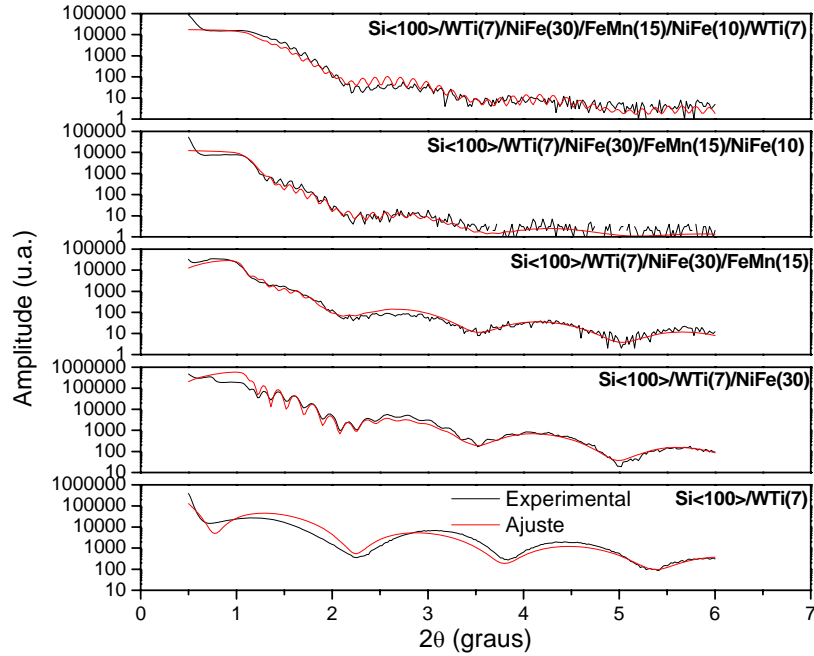


Figura 6.1 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7) preparada a 5 mTorr.

Tabela 6.1 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade da deposição progressiva, camada por camada, da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7)/ preparada a 5 mTorr.

Si<100>/σ/WTi(7 nm)/σ/ NiFe(30 nm)/σ/FeMn(15 nm)/σ/NiFe(10 nm)/σ/WTi(7 nm)/σ											
Unidade de medida (nm)											
Espessura Nominal	σ	WTi	σ	NiFe	σ	FeMn	σ	NiFe	σ	WTi	σ
Si/WTi(10)/	0,2	5,5	0,1								
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/	0,2	5,8	0,1	33,8	1,2						
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/	0,2	5,8	0,1	33,7	0,7	13,7	1,3				
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/ NiFe(10)/	0,2	5,6	0,1	32,0	1,0	12,8	1,4	10,5	1,0		
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/ NiFe(10)/ WTi(10)/	0,2	5,8	0,1	29,8	1,0	12,9	1,3	10,0	0,2	5,6	0,1

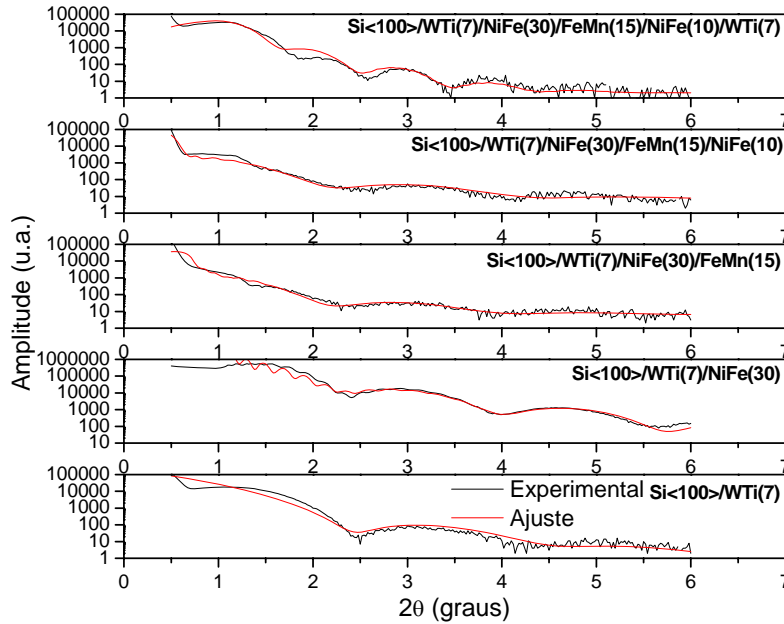


Figura 6.2 – Curvas de reflectividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), deposição progressiva (camada por camada) da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7) preparada a 10 mTorr.

Tabela 6.2 – Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade da deposição progressiva, camada por camada, da multicamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(15)/NiFe(10)/WTi(7)/ preparada a 10 mTorr.

Si<100>/σ/WTi(7 nm)/σ/ NiFe(30 nm)/σ/FeMn(15 nm)/σ/NiFe(10 nm)/σ/WTi(7 nm)/σ Unidade de medida (nm)											
Espessura Nominal	σ	WTi	σ	NiFe	σ	FeMn	σ	NiFe	σ	WTi	σ
Si/WTi(10)/	0,5	3,9	0,2								
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/	0,3	4,9	0,3	29,7	1,0						
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/	0,3	4,3	0,3	29,1	1,6	14,0	2,3				
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/ NiFe(10)/	0,3	3,8	0,3	28,8	1,6	13,0	2,6	10,2	3,2		
Si/WTi(10)/ NiFe(30)/ FeMn(15)/ NiFe(10)/ WTi(10)/	0,9	4,9	0,3	31,9	1,5	14,0	2,2	10,1	0,3	8,7	0,7

Na figura 6.3 estão apresentadas as curvas de reflectividade (experimental e teórica) das amostras **A2**, **A5** e **A10**. Os ajustes foram realizados a partir dos valores iniciais de espessuras e rugosidades (tabelas 6.1 e 6.2).

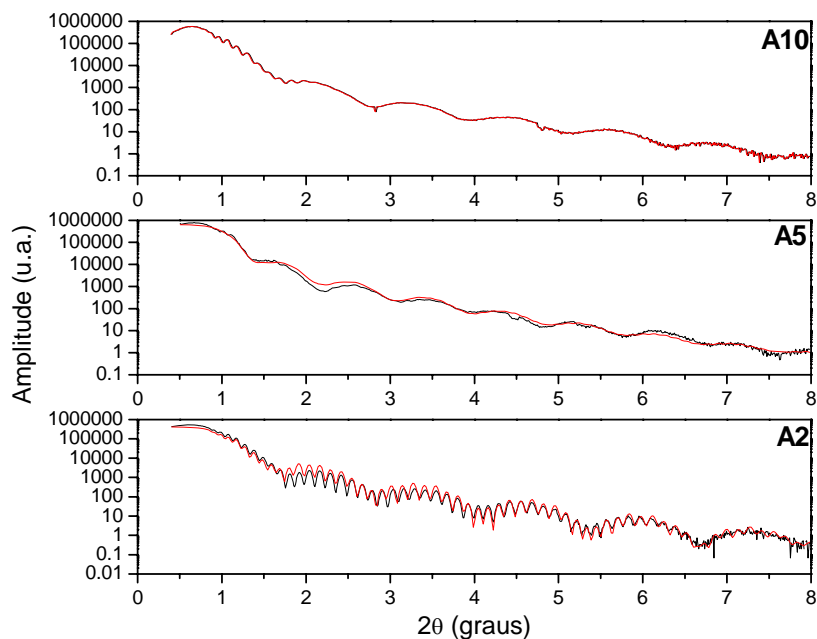


Figura 6.3 – Ajustes das curvas de reflectividade das amostras **A2**, **A5** e **A10**.

Tabela 6.3 - Resultados dos ajustes das curvas de reflectividade das amostras **A2**, **A5** e **A10**.

Si<100>/σ/WTi(7)/σ/NiFe(30)/σ/FeMn(15)/σ/NiFe(10)/σ/WTi(7)/σ											
Unidade de medida (nm)											
Amostra	σ	WTi	σ	NiFe	σ	FeMn	σ	NiFe	σ	WTi	σ
A2	0,4	6,7	0,5	30,5	0,3	13,6	0,7	10,1	0,2	6,7	0,4
A5	0,6	8,6	0,1	32,5	0,8	13,8	1,1	10,3	0,4	9,4	0,4
A10	0,7	6,6	0,3	30,2	1,0	13,1	2,7	10,1	0,3	7,1	0,3

Os respectivos valores calculados de espessuras e  $\sigma$ , apresentados na tabela 6.3, indicam que a  $\sigma$  das interfaces NiFe/FeMn (inferior) e FeMn/NiFe (superior) aumenta com a pressão de argônio ( $P_T$ ). Além disto, observa-se que a  $\sigma$  da interface inferior é sempre menor do que a da superior. Este resultado sugere que a ordem de deposição das camadas NiFe e FeMn influencia a desordem interfacial destas estruturas. Novamente, observa-se o

fenômeno de quebra do efeito acumulativo da rugosidade, após a deposição da segunda camada de NiFe, similar ao descrito na seção 5.6.

### 6.1.2 – Difração convencional de raios- X

Os difratogramas convencionais de raios-X das multicamadas **A2**, **A5** e **A10** apresentam picos de difração de Bragg relativos às reflexões (111) do FeMn e do NiFe (figura 6.4).

É importante notar que existe um deslocamento angular (aproximadamente  $2\theta = 0,1^\circ$ ) do pico de Bragg do NiFe para ângulos maiores, de forma que o parâmetro de rede **a** passa de  $(3,545 \pm 0,002) \times 10^{-1}$  nm para  $(3,538 \pm 0,002) \times 10^{-1}$  nm, conforme **P<sub>T</sub>** aumenta de 2 para 10 mTorr.

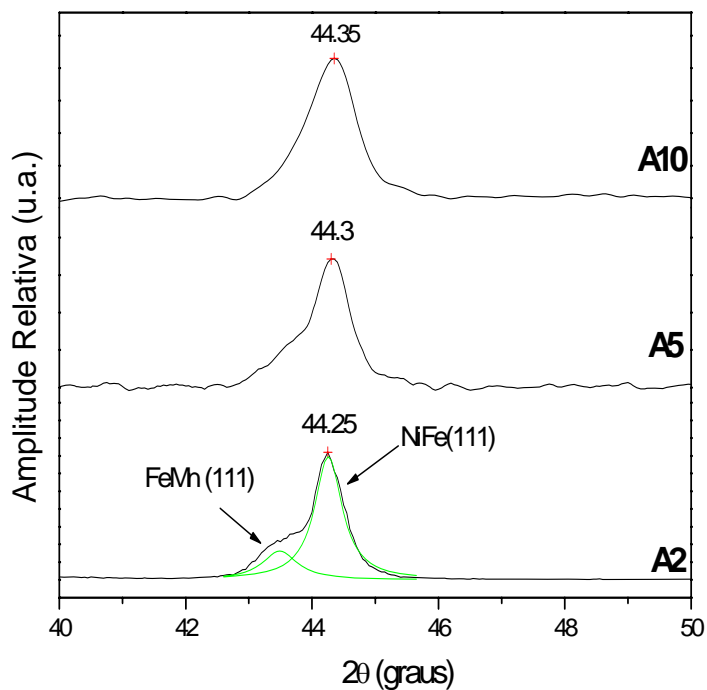


Figura 6.4 – Difratogramas convencionais de raios-X das tricamadas **A2**, **A5** e **A10**.

Há também a possibilidade de outros dois efeitos: (i) o pico de difração do NiFe e do FeMn estão se alargando por uma possível diminuição do tamanho de grão cristalino e/ou (ii) o deslocamento angular do pico de Bragg do FeMn é ainda maior do que o do pico



do NiFe, de modo que a superposição dos picos aumenta com a pressão de trabalho  $P_T$ . Todavia, estes dois eventos não podem ser distinguidos e/ou separados e por isto uma discussão mais aprofundada não pode ser feita.

### 6.1.3 - Magnetometria

Os ciclos de histerese magnética das amostras **A2**, **A5** e **A10** são assimétricos devido a diferentes espessuras da camada inferior e superior do NiFe (figura 6.5). Os valores dos  $H_{eb1}$  e  $H_{C1}$  (interface inferior = NiFe/FeMn) e  $H_{eb2}$  e  $H_{C2}$  (interface superior = FeMn/NiFe) estão apresentados na tabela 6.4.

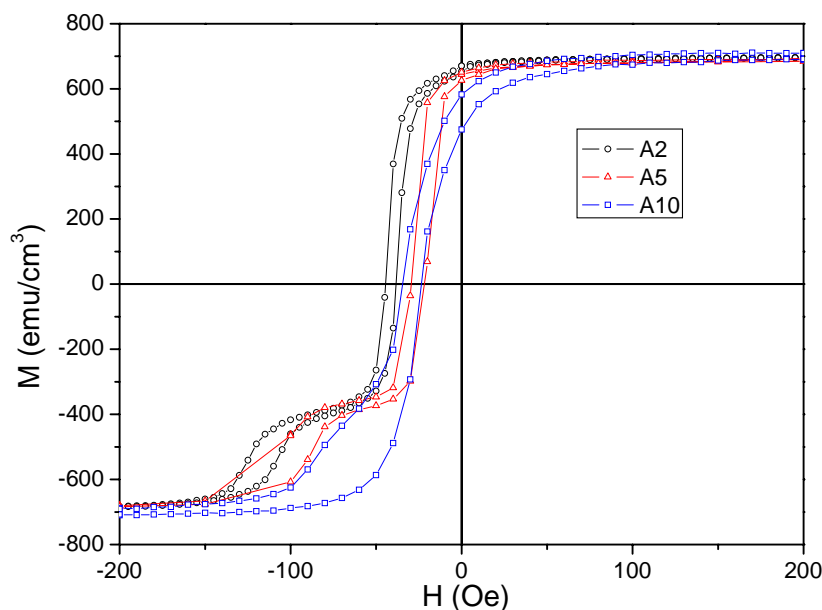


Figura 6.5 – Ciclos de histerese magnética das amostras **A2**, **A5** e **A10**.

Tabela 6.4 - Valores dos  $H_{eb1}$  e  $H_{C1}$  (interface inferior NiFe/FeMn) e  $H_{eb2}$  e  $H_{C2}$  (interface superior FeMn/NiFe) das tricamadas **A2**, **A5** e **A10**.

Amostra	$H_{eb1}$ (Oe)	$H_{C1}$ (Oe)	$H_{eb2}$ (Oe)	$H_{C2}$ (Oe)
A2	$41,4 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	$116,1 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,3$
A5	$25,7 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,3$	$101,6 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,4$
A10	$29,0 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	$62,4 \pm 0,4$	$20 \pm 0,4$

Utilizando-se os dados da tabela 6.4 e os resultados de reflectividade das interfaces inferior e superior, é apresentada na figura 6.6, a dependência do  $H_{eb1}$ ,  $H_{C1}$ ,  $H_{eb2}$  e  $H_{C2}$  em função de  $\sigma$ .

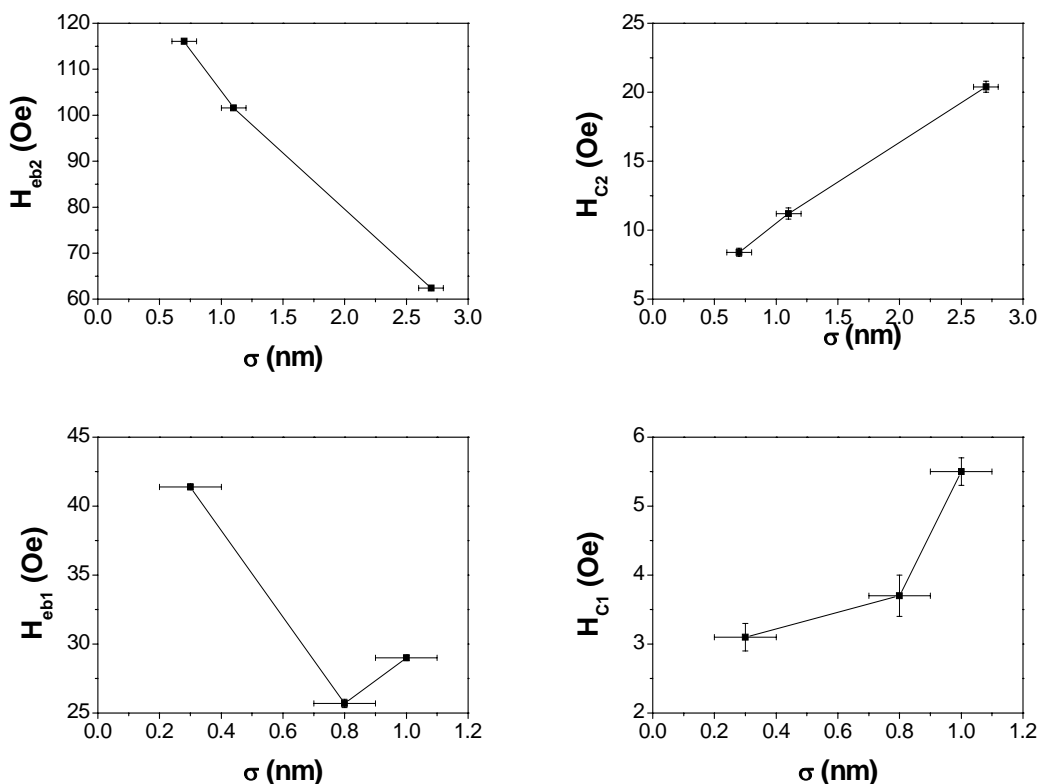


Figura 6.6 – Dependência do  $H_{eb1}$ ,  $H_{C1}$ ,  $H_{eb2}$  e  $H_{C2}$  em função de  $\sigma$ .

Da figura 6.6, observa-se um aumento no  $H_C$  com o aumento da  $\sigma$  para ambas as interfaces. O  $H_{eb2}$  diminui, significativamente, enquanto que o  $H_{eb1}$  sofre uma “oscilação” com o aumento da  $\sigma$ . É importante ressaltar que esta “oscilação” é de apenas 3,3 Oe e que os valores de  $\sigma$  referentes às interfaces inferiores NiFe/FeMn das amostras **A2** e **A5** são muito próximos, podendo até ser considerados iguais dentro de um erro experimental. Além disto, o aparecimento desta “oscilação” pode ser explicada pela ação do efeito da espessura da camada de NiFe inferior da amostra **A5**, que é cerca de 2 nm maior que as das amostras **A2** e **A10**. Todavia, as espessuras das camadas de NiFe inferiores nas amostras **A2** e **A10** são similares. Fazendo uma comparação dos resultados destas duas amostras (**A2** e **A10**),

observa-se um decréscimo no  $H_{eb1}$  com o aumento da  $\sigma$ . Em síntese, os resultados de magnetometria revelam um aumento do  $H_C$  e uma diminuição no  $H_{eb}$  com o aumento da rugosidade média quadrática ( $\sigma$ ).

#### 6.1.4 – Ressonância Ferromagnética

Medidas de RFM das amostras **A2**, **A5** e **A10**, utilizando uma frequência de microondas de 9.79 GHz, foram realizadas com varreduras no plano e fora do plano do filme.

A figura 6.7 mostra os espectros de RFM, resultantes da varredura no plano das amostras **A2** (figura 6.7a) e **A10** (figura 6.7b), para campos magnéticos externos ( $H_{ext}$ ) paralelos (**i**), perpendiculares (**ii**) e antiparalelos (**iii**) ao sentido do  $H_{eb}$ .

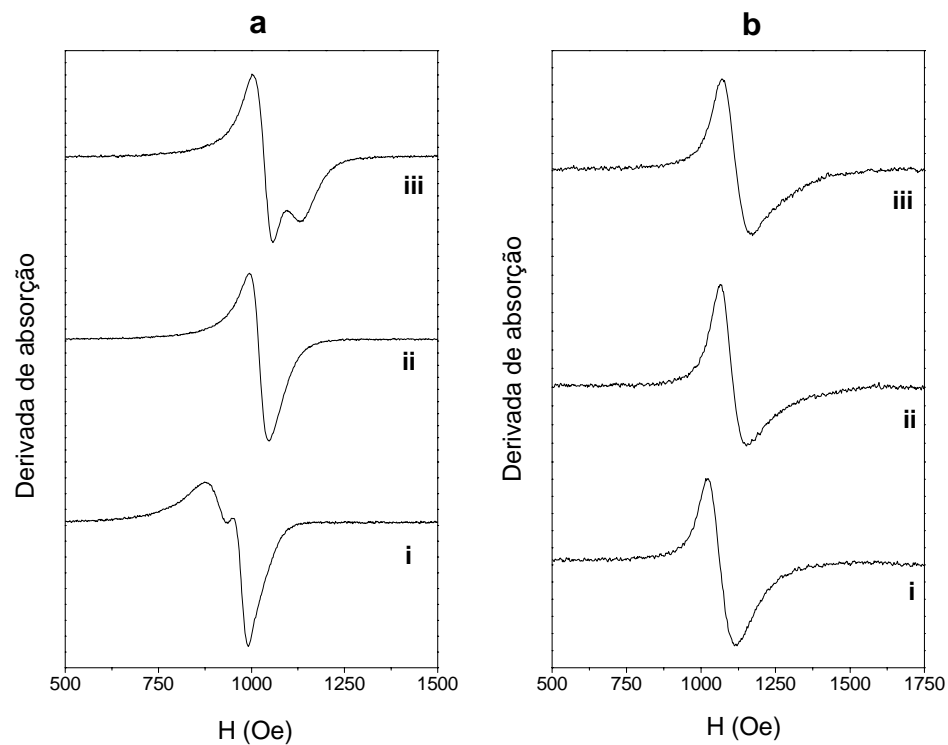


Figura 6.7 – Espectros resultantes da varredura no plano das amostras **A2** e **A10**, para campos magnéticos externos ( $H_{ext}$ ) paralelos (**i**), perpendiculares (**ii**) e antiparalelos (**iii**) ao sentido do  $H_{eb}$ .

Infelizmente, os espectros resultantes da varredura no plano da amostra **A5** não puderam ser extraídos do disco rígido do equipamento por problemas técnicos, entretanto uma discussão sobre estes resultados pode ser feita, visto que os valores dos campos de ressonância de todas as amostras haviam sido registrados no momento da medida.

Os espectros **i** e **iii** da amostra **A2** (figura 6.7a) revelam a presença de dois modos de ressonância referentes a duas fases distintas. No espectro **i**, o modo mais intenso possui um campo de ressonância ( $H_r$ ) de 957 Oe e o menos intenso tem um  $H_r$  de 913 Oe. No espectro **iii**, o modo mais intenso possui um  $H_r$  de 1034 Oe e o menos intenso tem um  $H_r$  de 1113 Oe. As larguras de linha ( $\Delta H$ ) não puderam ser estimadas com exatidão, para o caso paralelo e antiparalelo, devido aos dois modos estarem parcialmente superpostos. No espectro **ii** (figura 6.6a) os dois modos estão completamente superpostos; neste caso o  $H_r$  é de 1016 Oe e a  $\Delta H$  é de 53 Oe. As incertezas nas medidas dos  $H_r$  e das  $\Delta H$  são 1 Oe para todas as medidas. Este valor foi estimado a partir da variação de um passo do cursor do equipamento de medida. Devido ao  $H_{eb}$ , as amostras **A2**, **A5** e **A10** possuem anisotropia unidirecional, e, portanto, o valor da variação do  $H_r$ , entre as configurações, paralela e antiparalela, é equivalente a  $2H_{eb}$ . Assim, para o modo mais intenso e o modo menos intenso, os valores de  $H_{eb}$  obtidos são 39 Oe e 100 Oe, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pelas medidas de magnetização (tabela 6.4), para os campos  $H_{eb1}$  (41 Oe) e  $H_{eb2}$  (116 Oe), relativos à camada inferior e a camada superior de NiFe, respectivamente. Assim, pode-se afirmar que o modo mais intenso está associado à camada inferior de NiFe e por isto, é denominado: modo **I**. Em analogia, o modo menos intenso é chamado de modo **S** (superior). O modo **I** e o modo **S** estão relacionados, respectivamente a duas fases magnéticas distintas, denominadas: fase **I** e fase **S**.

Para a amostra **A5** (espectros não apresentados), os modos **I** e **S** estão praticamente superpostos. Como o modo **I** é relativo a uma camada mais espessa de NiFe, espera-se que a maior contribuição para o espectro de absorção venha deste modo. Deste espectro, foi obtido um  $H_r$  de 1006 Oe, para o caso paralelo, e um  $H_r$  de 1084 Oe, para o caso antiparalelo. As larguras de linha para o caso paralelo e antiparalelo não foram obtidas pelo mesmo motivo descrito para a amostra **A2**. Quando a direção de  $H_{ext}$  é perpendicular a de  $H_{eb}$ , o espectro apresenta um único modo de ressonância, com os dois modos completamente superpostos. Neste caso, o  $H_r$  é de 1065 Oe e a  $\Delta H$  é de 86 Oe. O campo de

$H_{eb}$  resultante neste caso é de 39 Oe, que é próximo ao valor  $H_{eb1}$  (26 Oe) obtido pelo ciclo de histerese da amostra **A5**, confirmando nossa previsão de que a maior contribuição para os espectros de absorção vem do modo **I**. Portanto, estes valores de  $H_r$  obtidos para a amostra **A5** são associados ao modo **I**. Para o modo **S**, apenas uma estimativa grosseira pode ser feita, e está representada na tabela 6.5.

Para **A10** (figura 6.6b), apenas um modo resultante da superposição do modo **I** com o modo **S** pôde ser observado. Os espectros **i**, **ii** e **iii** (associados ao modo **I**) possuem, respectivamente, valores de  $H_r$  de 1062 Oe, 1105 Oe e 1119 Oe, e valores de  $\Delta H$  de 94 Oe, 88 Oe e 96 Oe. O  $H_{eb}$  obtido para a amostra **A10** é de 28 Oe, similar ao encontrado para  $H_{eb1}$  (29 Oe) no ciclo de histerese da amostra **A10**. Novamente, confirmando que a maior contribuição para os espectros de absorção vem do modo **I**.

Analisando-se, os valores da  $\Delta H$  das amostras **A2** ( $\Delta H= 53$  Oe), **A5** ( $\Delta H= 86$  Oe) e **A10** ( $\Delta H= 88$  Oe), para o caso em que o  $H_{ext}$  é perpendicular a  $H_{eb}$ , verifica-se um aumento na  $\Delta H$  com o aumento da pressão de argônio. Este fato indica que conforme se aumenta a pressão de argônio, as camadas de NiFe se tornaram menos homogêneas, magneticamente, devido ao aumento da rugosidade e/ou interdifusão nas interfaces magnéticas. Entretanto, como os modos **I** e **S** estão superpostos, neste caso, este resultado não faz distinção entre as camadas inferior e superior e apenas dá o indicativo da homogeneidade magnética nas duas camadas como um todo. A tabela 6.5 apresenta um resumo dos principais resultados aqui discutidos.

Tabela 6.5 – Resumo dos resultados obtidos da varredura angular no plano das amostras **A2**, **A5** e **A10**.

Amostra	Modo	$H_r // H_{eb}$ (Oe)	$H_r \backslash H_{eb}$ (Oe)	$H_r \perp H_{eb}$ (Oe)	$\Delta H \perp H_{eb}$ (Oe)	$H_{eb}$ (Oe)
	I	$957 \pm 1$	$1034 \pm 1$	$1016 \pm 1$	53	$39 \pm 1$
	S	$913 \pm 1$	$1113 \pm 1$	-	-	$100 \pm 1$
	I	$1006 \pm 1$	$1084 \pm 1$	$1065 \pm 1$	86	$39 \pm 1$
	S	< 1006	> 1084	-	-	-
	I	$1061 \pm 1$	$1119 \pm 1$	$1104 \pm 1$	88	$28 \pm 1$
	S	-	-	-	-	-

A figura 6.8 apresenta a varredura angular no plano das amostras **A2**, **A5** e **A10**, com o campo de microondas aplicado perpendicularmente ao plano da amostra, onde as

fases **I** e **S** são destacadas. As curvas de varredura angular possuem um formato de sino, oriundo de sistemas com EB [236-238], devido à existência da anisotropia unidirecional, que faz com que o período da varredura seja de  $360^\circ$ , ao contrário de filmes magnéticos sem EB, onde, geralmente, existe uma anisotropia uniaxial, de forma que o período da varredura é  $180^\circ$ .

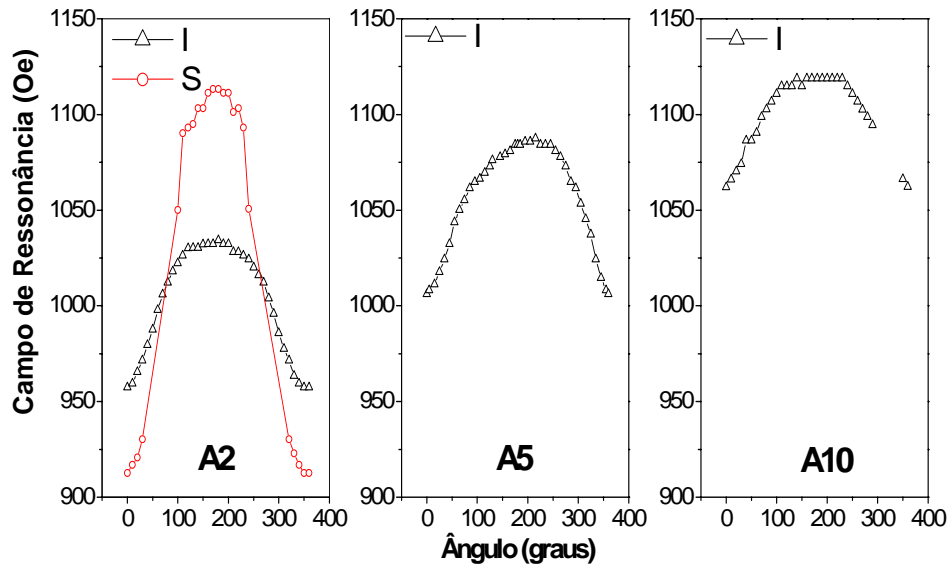


Figura 6.8 – Varredura angular no plano das amostras **A2**, **A5** e **A10**, extraídas das medidas de RFM, com o campo de microondas aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. As fases **I** e **S**, relativas às camadas de NiFe, inferior e superior, respectivamente, estão destacadas.

A figura 6.9 apresenta os espectros de RFM, mais relevantes, resultantes da varredura angular fora do plano da amostra **A2**. Para  $\theta_H = 0^\circ$  ( $\theta_H$  é o ângulo entre o  $\mathbf{H}_{ext}$  e a normal ao plano do filme), os modos **I** e **S** estão bem destacados, sendo que o  $\mathbf{H}_r$  do modo **I** é superior ao do modo **S**. Para  $0^\circ < \theta_H < 4,5^\circ$ , a diferença entre os  $\mathbf{H}_r$  do modo **I** e do modo **S** diminui, até que para  $\theta_H = 4,5^\circ$ , os dois modos estão completamente superpostos. Para  $4,5^\circ < \theta_H \leq 90^\circ$ , o  $\mathbf{H}_r$  do modo **S** é superior ao do modo **I**, sendo que para esta faixa angular, os modos estão parcialmente superpostos e o modo **S** se destaca no espectro como uma assimetria na linha de absorção do modo **I**, cujo valor do  $\mathbf{H}_r$  pôde ser determinado com maior exatidão na segunda derivada de absorção através de um mínimo local. Acima de um

$\theta_H = 54,5^\circ$ , a largura de linha do modo S aumentou muito e a identificação deste modo tornou-se imperceptível, de forma que apenas o modo I pôde ser identificado.

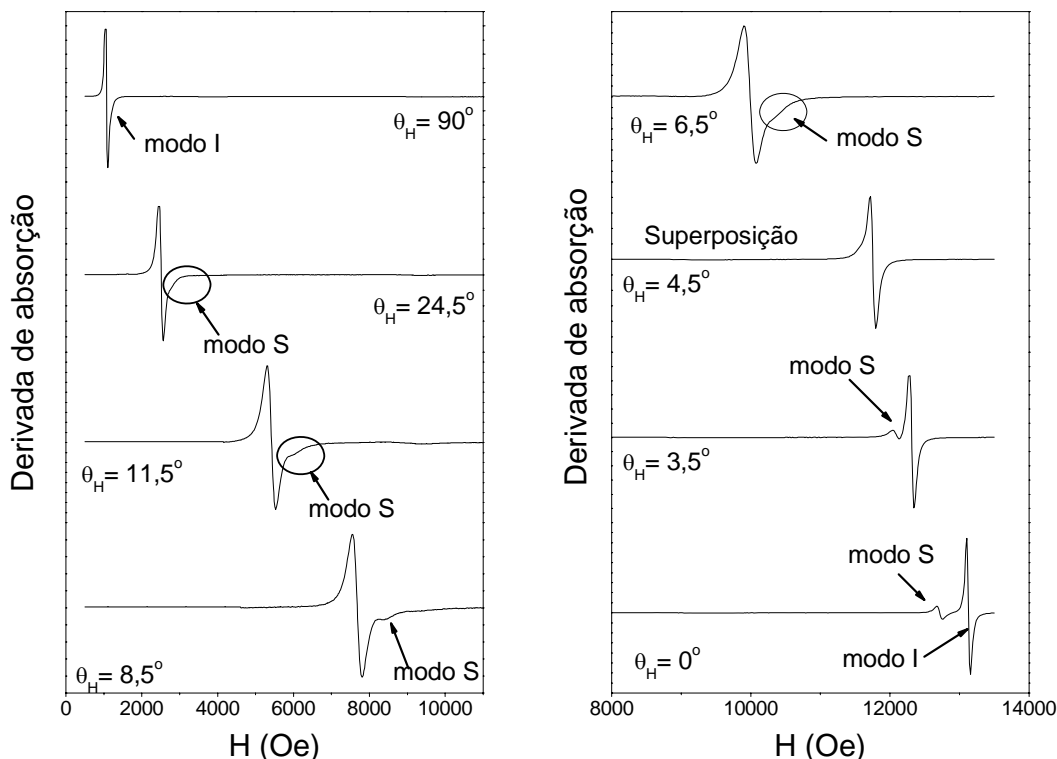


Figura 6.9 – Espectros de RFM, resultantes da varredura fora do plano, da amostra A2. Os modos I e S, referentes às fases I e S, respectivamente, estão indicados na figura.

A figura 6.10 apresenta os espectros de RFM, mais relevantes, resultantes da varredura angular fora do plano da amostra A5. Para  $0^\circ < \theta_H < 6^\circ$ , modos de ressonância referentes às fases I e S encontram-se bem destacados e podem ser identificados com facilidade. Para  $\theta_H = 0^\circ$ , a fase I apresenta 4 modos de ressonância de onda de spin, com  $H_r$  de 12808 Oe (modo uniforme), 12745 Oe, 12697 Oe e 12601 Oe. O primeiro modo volumétrico, a partir do modo uniforme, não é completamente definido. Os valores medidos e estimados (a partir da segunda derivada do espectro de absorção) de campos de ressonâncias satisfazem à relação  $\mathbf{H} \times \mathbf{n}^2$ , com  $n = 0, 2, 3$  e 4 (figura 6.11). O fato de haverem modos pares e ímpares indica que o travamento dos spins nas duas interfaces da

camada inferior é assimétrico. Em outras palavras, a anisotropia de superfície  $K_S$  da interface WTi/NiFe é diferente daquela da interface NiFe/FeMn, fazendo com que os spins das duas interfaces possuam energias diferentes e portanto possuam intensidades de travamentos diferentes na direção da magnetização.

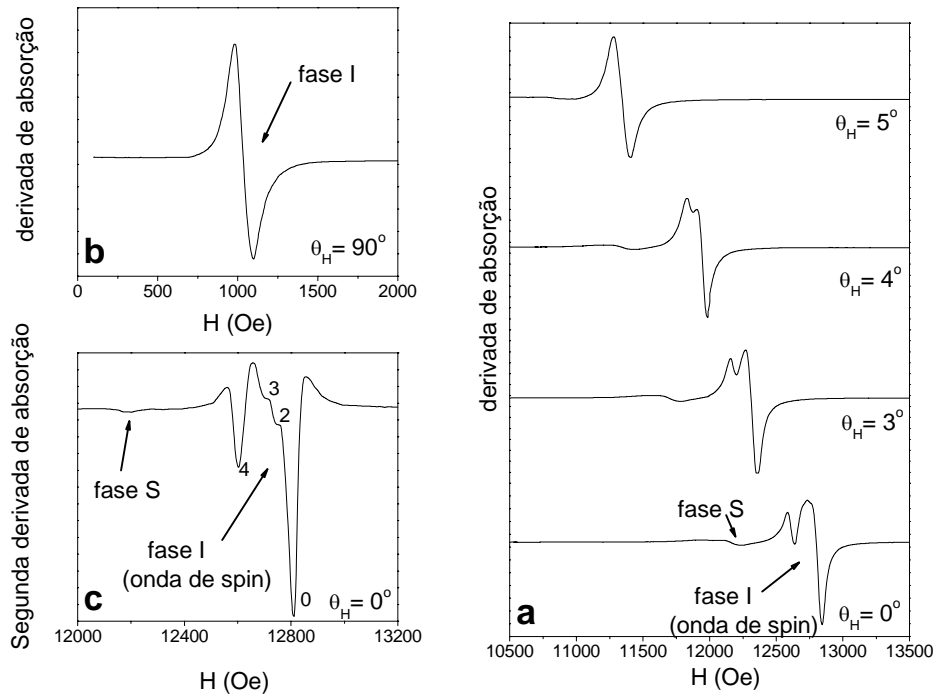


Figura 6.10 - Espectros de RFM, resultantes da varredura fora do plano, da amostra **A5** (a e b), onde as fases **I** e **S** estão destacadas. Segunda derivada de absorção ( $\theta_H = 0^\circ$ ) (c) destacando 4 modos de onda de spin, referentes à fase **I**.

A confirmação da existência das ondas de spin deve-se ao fato de que os modos volumétricos (2, 3 e 4) colapsam ao modo uniforme (0) conforme o  $\theta_H$  aumenta. Neste caso, o colapso acontece para  $\theta_H > 4^\circ$ , onde os modos volumétricos não podem mais ser observados. Para  $\theta_H = 6^\circ$  os modos referentes às fases **I** e **S** estão superpostos. Acima de  $\theta_H = 6^\circ$ , o modo S tornou-se imperceptível, devido ao mesmo fato descrito para a amostra **A2**.



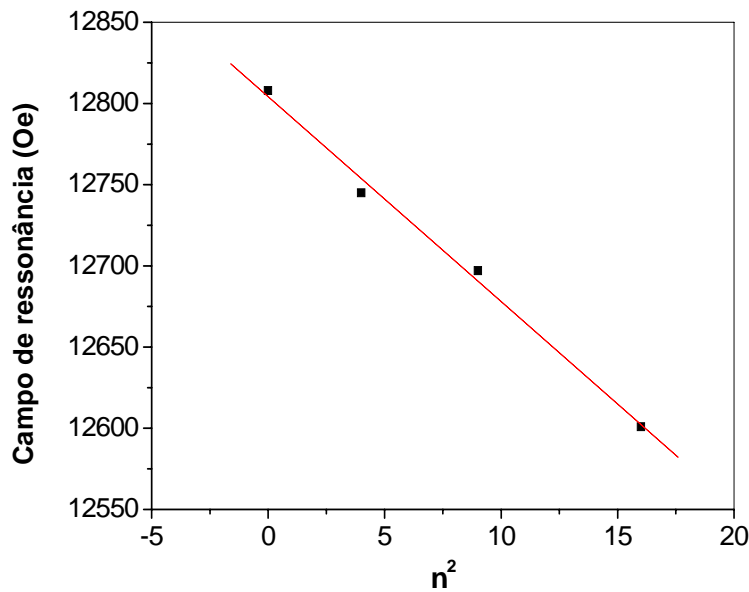


Figura 6.11 – Campos de ressonância de onda de spin, do espectro na configuração perpendicular, da amostra **A5**, em função do número de onda de spin. A linha vermelha é o resultado do ajuste linear dos pontos experimentais (quadrados cheios).

A figura 6.12 apresenta os espectros de RFM, mais relevantes, resultantes da varredura angular fora do plano da amostra **A10**. Para  $0^\circ < \theta_H < 6^\circ$ , modos de ressonância referentes às fases **I** e **S** encontram-se bem destacados e podem ser identificados com facilidade. Na configuração perpendicular ( $\theta_H = 0^\circ$ ), existe para um  $H_r$  de 12144 Oe, maior que o do modo uniforme da fase **I**, um modo de onda de spin de superfície. À medida que o campo aplicado se afasta da normal ao filme, a diferença entre os campos de ressonância do modo de superfície e do modo uniforme se reduz. O modo de superfície colapsa para o modo uniforme quando  $\theta_H = 2,5^\circ$ . A existência de um modo de superfície indica que devido à ação de  $K_S$ , em pelo menos, uma das superfícies da camada inferior de NiFe, os spins estão mais livres à ação da magnetização do que o “natural” (vide explicação na seção 3.2.5). Para  $\theta_H = 6^\circ$  os modos referentes às fases **I** e **S** estão superpostos. Analogamente à **A5**, acima de  $\theta_H = 6^\circ$ , o modo **S** não pode ser mais observado.

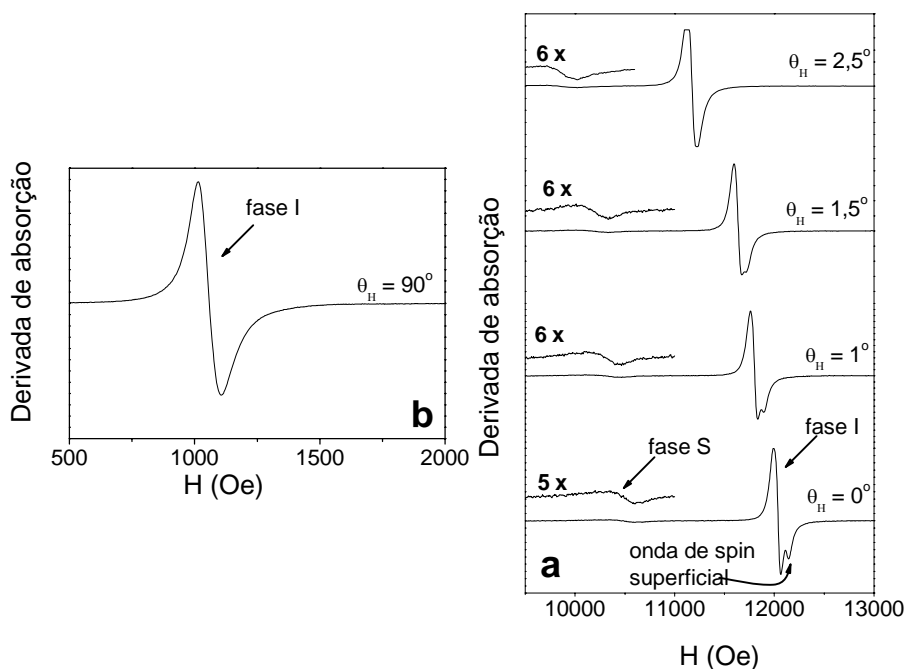


Figura 6.12 - Espectros de RFM, resultantes da varredura fora do plano, da amostra **A5** (a e b), onde as fases **I** e **S** estão destacadas. Na figura **a**, existe uma ampliação da região do espectro ocupada pela fase **S**.

A figura 6.13 mostra a varredura angular na configuração fora do plano das amostras **A2**, **A5** e **A10**. A tabela 6.6 apresenta os valores dos campos de ressonância, para campos aplicados perpendicularmente (**H $\perp$** ) e paralelamente (**H//**) ao plano do filme, as respectivas larguras de linha  $\Delta H_{\perp}$  e  $\Delta H_{//}$ , a magnetização efetiva ( $4\pi M_{ef}$ ) e a diferença entre as magnetizações efetivas das fases **I** e **S** ( $\Delta M_{ef}$ ).

Quanto ao comportamento da  $\Delta H$  com a variação da pressão de argônio, neste caso, pode-se analisar, separadamente, a camada superior e a camada inferior de NiFe. Novamente, tanto para o modo **I** como para o modo **S**, observa-se um aumento da largura de linha com a pressão de argônio, em todas as amostras, pelo mesmo motivo descrito para a varredura no plano. Entretanto, os valores de  $\Delta H_{\perp}$  da camada superior de NiFe são maiores do que os da camada inferior, indicando que a camada superior de NiFe é menos homogênea do que a camada inferior em todas as amostras, o que sugere que o efeito da interdifusão atômica é maior na interface superior. Este resultado está em acordo com a

análise da diferença entre os campos de ressonância dos modos **I** e **S**, para  $\theta_H = 0^\circ$ , que é de  $(421 \pm 2)$  Oe,  $(620 \pm 2)$  Oe e  $(1575 \pm 2)$  Oe, para as amostras **A2**, **A5** e **A10**, respectivamente. Usando a condição de ressonância descrita na equação 3.44 e considerando que o fator giromagnético (**g**) das amostras possa variar de 2,09 até 2,17, a diferença de magnetização efetiva ( $M_{ef}$ ), entre as fases **I** e **S**, é da ordem de  $(3 \pm 1) \times 10$  G,  $(5 \pm 1) \times 10$  G e  $(13 \pm 1) \times 10$  G, respectivamente, para as amostras **A2**, **A5** e **A10**. Logo, pode-se dizer que a influência do aumento da interdifusão atômica com o aumento da pressão de argônio é mais pronunciada na interface superior. Estas observações estão em acordo com os resultados de reflectividade. Os fatores **g** das amostras **A2**, **A5** e **A10**, por sua vez, são: 2,09; 2,15 e 2,16, respectivamente.

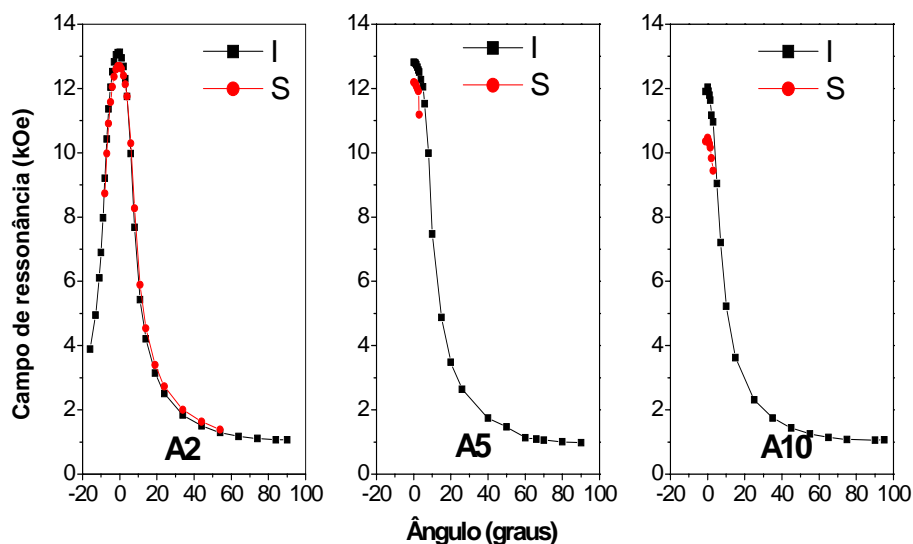


Figura 6.13 - Varredura angular fora do plano das amostras **A2**, **A5** e **A10**, extraídas das medidas de RFM.

O fato de existir uma maior interdifusão atômica na interface superior pode ser explicado por um modelo [235] baseado na energia de ligação entre o substrato e os átomos nele adsorvidos, que, em primeira aproximação, pode ser considerada como sendo proporcional ao ponto de fusão dos sólidos. O FeMn possui um ponto de fusão ( $1240^\circ\text{C}$ ) inferior ao do NiFe ( $1425^\circ\text{C}$ ), então segundo o modelo, espera-se que a interdifusão atômica seja maior quando se deposita NiFe sobre FeMn do que quando a ordem inversa de deposição ocorre. Numa visão extrema, porém didática, pode-se analisar o caso do sistema

(NiFe/FeMn) em uma temperatura, em que o FeMn se encontre em seu estado líquido e o NiFe esteja no estado sólido. Neste caso, fica claro que a penetração de uma partícula líquida em uma superfície sólida é quase que desprezível quando comparada à penetração de um corpo sólido em uma superfície líquida.

Tabela 6.6 – Resumo dos resultados obtidos da varredura angular fora do plano das amostras **A2**, **A5** e **A10**. As incertezas nas medidas estão colocadas entre parênteses.

Amostra	Modo	$H_{\perp}$ (Oe)	$\Delta H_{\perp}$ (Oe)	$H_{//}$ (Oe)	$\Delta H_{//}$ (Oe)	$4\pi M_{ef}$ (G)	g	$\Delta M_{ef}$ (G)
A2	I	13130(1)	47(1)	1006(1)	49(1)	9829(3)	2,09	3(1) x 10
	S	12709(1)	79(1)	-	-	$9,4(0,1)\times 10^3$	-	
A5	I	12808(1)	88(1)	1034(1)	83(1)	9503(3)	2,15	5(1) x 10
	S	12188(1)	113(1)	-	-	$8,9(0,1)\times 10^3$	-	
A10	I	12041(1)	96(1)	1066(1)	93(1)	8798(3)	2,16	13(1) x 10
	S	10466(1)	300(1)	-	-	$7,2(0,1)\times 10^3$	-	

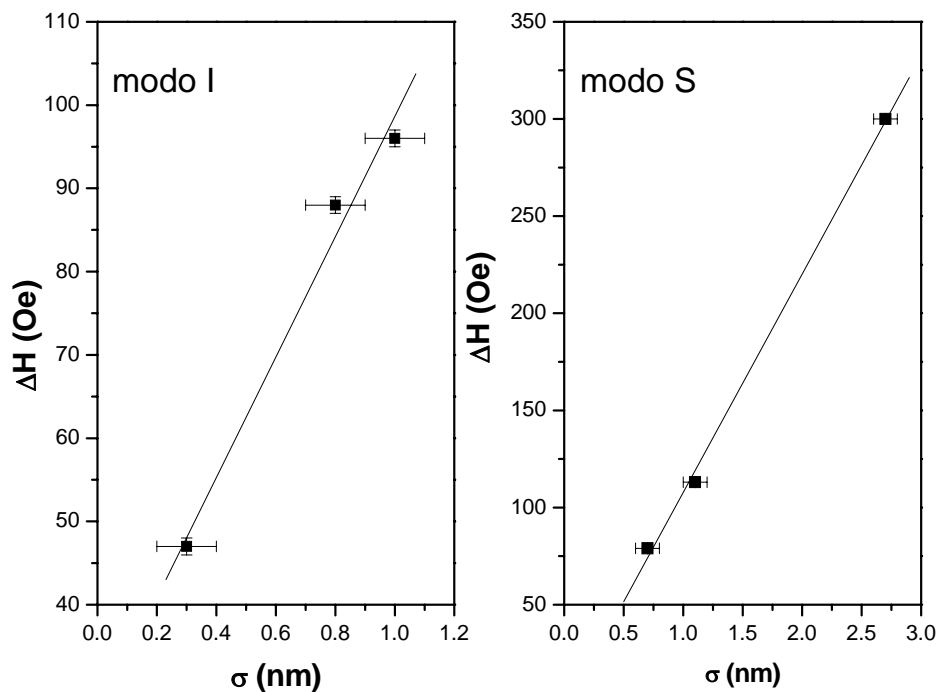


Figura 6.14 - Variação da  $\Delta H_{\perp}$  dos modos **I** e **S** em função da  $\sigma$  (obtida por reflectividade).

Para comprovar que um aumento da  $\Delta H$  está associado a um aumento de  $\sigma$ , combina-se os resultados de RFM com os de reflectividade. A figura 6.14 apresenta a variação da  $\Delta H_{\perp}$  dos modos **I** e **S** em função da  $\sigma$  (obtida por reflectividade). Observa-se que a  $\sigma$  se relaciona com  $\Delta H_{\perp}$  em uma proporção direta linear. Em outras palavras, o valor de  $\Delta H$  dá uma medida indireta da  $\sigma$  (obtida por reflectividade) e seu estudo sistemático, em nossas amostras, pode indicar o comportamento da rugosidade e/ou interdifusão atômica na interface e seus efeitos na homogeneidade das camadas magnéticas.

### 6.1.5 – Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos, à temperatura ambiente, para as três amostras **A2**, **A5** e **A10** estão apresentados na figura 6.15.

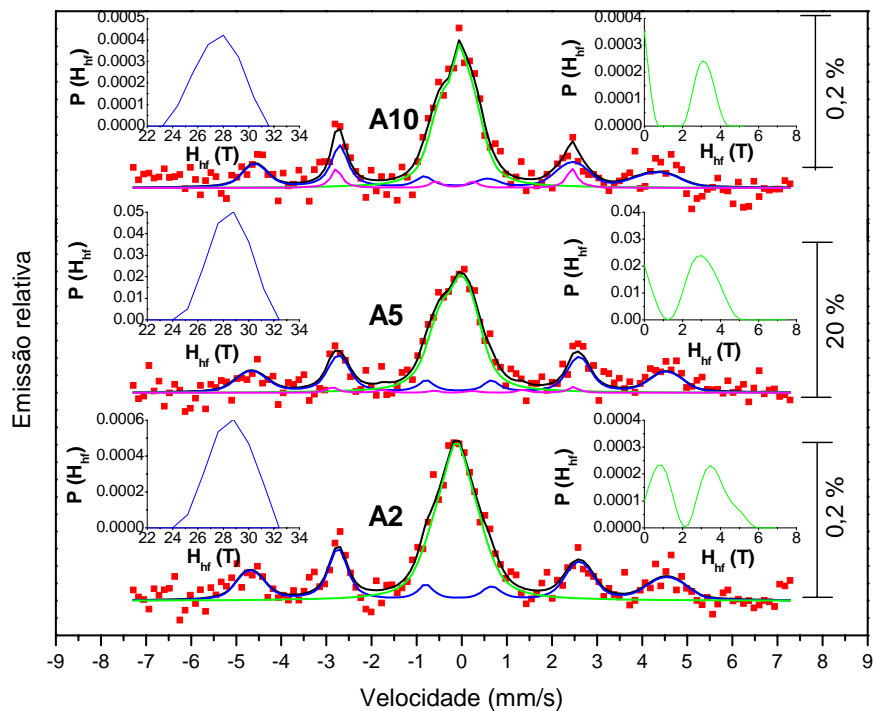


Figura 6.15 – Espectros Mössbauer das amostras **A2**, **A5** e **A10**, tomados à temperatura ambiente.

Uma primeira inspeção revela que existe uma linha central alargada associada ao FeMn e um sexteto, com linhas também alargadas, associado ao NiFe. Uma análise mais criteriosa levou a consideração de mais uma fase ferromagnética para as amostras **A5** e **A10**. Os ajustes foram efetuados através do programa dist do NORMOS. Foram utilizadas: (i) uma distribuição de sextetos com  $H_{hf}$  entre 24 e 33 T (azul), relativa à camada do NiFe, (ii) uma distribuição de sextetos com baixos campos hiperfinos (verde), relativa à camada antiferromagnética de FeMn somada a uma contribuição de fases NiFeMn antiferromagnéticas e/ou paramagnéticas (PM) formadas na interface, através da difusão atômica e (iii) um sexteto com  $H_{hf}$  em torno de 16 T (magenta) relativo a uma fase magnética também resultante da difusão interfacial. Na tabela 6.7 são apresentados os parâmetros hiperfinos e áreas relativas sob subespectros da figura 6.15.

Tabela 6.7 – Principais parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer, extraídos à temperatura ambiente, das amostras **A2**, **A5** e **A10**.

Componente	Parâmetros hiperfinos	Amostras		
		A2	A5	A10
NiFe	$H_{hf}$ (T)	$29 \pm 2$	$29 \pm 1$	$28 \pm 2$
	$\delta$ (mm/s)	$0,04 \pm 0,05$	$0,047 \pm 0,007$	$-0,02 \pm 0,09$
	A %	42	39	37
FeMn + fase AFM e/ou PM formada na interface	A %	58	57	56
Mistura interfacial ferromagnética	$H_{hf}$ (T)	-	$16,6 \pm 0,1$	$16,2 \pm 0,4$
	$\delta$ (mm/s)	-	$-0,08 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,01$
	A %	-	4	7

Os valores de  $H_{hf}$  e  $\delta$ , da componente do NiFe e da mistura FM, são extraídos dos valores médios da distribuição e do sexteto, respectivamente. No caso da componente AFM e/ou PM, somente foi extraído o valor da área relativa, já que esta componente refere-se a uma mistura de fases de NiFeMn.

Com relação à componente do NiFe, os valores do  $H_{hf}$  e do  $\delta$  são similares aos reportados na literatura, onde um  $H_{hf}$  em torno de 28 T e um  $\delta$  de 0,03 mm/s foram encontrados para multicamadas  $Ni_{81}Fe_{19}/Ag$  [239]. Os parâmetros hiperfinos da fase  $\gamma$ -FeMn já foram discutidos na seção 5.2.

A inserção da nova componente magnética (em magenta na figura 6.9), no ajuste dos espectros Mössbauer, partiu do resultado da relação entre as áreas da linha de absorção **2** e **3** (**A23**) da distribuição de sextetos do NiFe, antes de adicionar a componente ferromagnética da interface. Neste caso, para a amostra **A2**, **A23** é 3,9, mostrando que os momentos interfaciais da camada de NiFe estão no plano.

Para a amostra **A5** e **A10**, no entanto, a razão **A23** é em torno de 4,3 e 4,5, respectivamente. Estes resultados sugerem a existência de uma outra fase magnética nestas amostras, já que o valor máximo de **A23** é quatro (4), quando a magnetização faz um ângulo de 90° com a direção de propagação da radiação  $\gamma$ . O leitor pode questionar que um excesso de 0,5 na razão pode ser um erro experimental. Entretanto, para algumas amostras produzidas especialmente com Ni<sup>57</sup>Fe nas interfaces, a razão **A23** ajustada somente com a distribuição de campos hiperfinos, sem a inserção da nova camada ferromagnética, excede o valor de 5 (vide figura 6.16 para uma amostra preparada a 5 mTorr). A discussão dos resultados das amostras contendo <sup>57</sup>Fe não será apresentada nesta tese.

Quando a fase ferromagnética da interface é adicionada, a área **A23** desta componente é nula para as amostras **A5** e **A10**. Este resultado sugere que os spins desta fase estão orientados perpendicularmente ao plano do filme.

Para a amostra **A2**, a contribuição total de Fe vem de 40,6 nm de NiFe e 13,6 nm de FeMn. Devido às composições das ligas, o NiFe (19% de Fe) contribui com 7,7 nm de Fe, enquanto que o FeMn (50% de Fe) contribui com 6,8 nm. Além disto, somente 2,2% do total de Fe estão relacionados ao efeito Mössbauer. Assim, esperava-se que a distribuição de sextetos referente ao NiFe ocupasse aproximadamente 53 % do espectro, entretanto, somente 42 % do espectro é ocupado por esta fase, enquanto a distribuição das fases AFM e/ou PM ocupa 58 %. Este fato indica que aproximadamente 1,6 nm de Fe das camadas nominais de NiFe tornou-se AFM e/ou PM, o que corresponde a uma espessura efetiva de 8,5 nm de NiFe, considerando-se que os átomos de Ni também se tornaram AFM e/ou PM na mesma proporção. Quando comparamos este valor com o encontrado para a soma das  $\sigma$  (obtida por reflectividade) de todas as interfaces das camadas de NiFe (inferior e superior), que é de 1,7 nm, observa-se que esta “rugosidade magnética” excede a rugosidade média quadrática ( $\sigma$ ), que por sua vez engloba desordens estruturais e químicas. Este resultado já era esperado, visto que, conforme descrito na seção 3.1, a  $\sigma$  é apenas o desvio médio

padrão de uma distribuição estatística e não dá uma informação detalhada das irregularidades estruturais e químicas que podem estar presentes na interface. Por exemplo, o raio de ação da rugosidade estrutural, no magnetismo interfacial destas multicamadas, vai desde o seu vale mais profundo até o seu pico mais elevado ( $\sigma_{\text{máx}}$  definida na seção 3.1), no entanto, apesar de  $\sigma_{\text{máx}}$  estar incluída na distribuição estatística, donde se obtém a  $\sigma$ , não se pode estimar o valor de  $\sigma_{\text{máx}}$  apenas conhecendo-se o valor de  $\sigma$ .

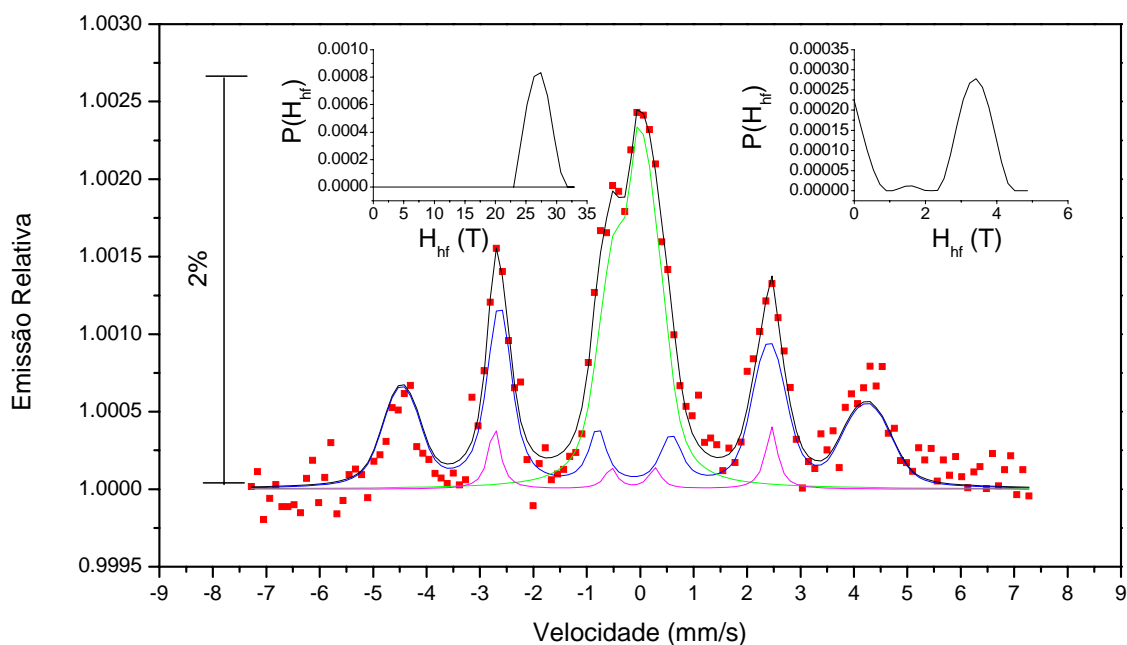


Figura 6.16 – Espectro Mössbauer da amostra Si<100>/WTi(10)/NiFe(30)/FeMn(15)/Ni57Fe(1,3)/NiFe(7,5)/WTi(10), preparada a 5 mTorr, com a inserção de uma camada de NiFe contendo 95,16 % de 57Fe na sua composição.

A “rugosidade magnética” não deve ser idealizada como uma rugosidade contínua, como no caso da estrutural, e sim como a soma de regiões da camada de NiFe que foram modificadas pelos efeitos de desordem estruturais e químicas, de tal forma que não possuem mais a mesma ordem ferromagnética do volume. Repare que neste caso, podem existir regiões do NiFe modificadas magneticamente, que não, necessariamente, possuam desordens estruturais e/ou químicas. Por exemplo, podem existir fenômenos de indução de momentos em regiões não magnéticas da interface, levando a uma redução da magnitude dos momentos do NiFe próximos à interface. Outra possibilidade é para o caso em que o



NiFe é crescido sobre o FeMn, onde as desordens estruturais e químicas da interface podem gerar modificações na configuração de domínios interfacial, que por sua vez podem induzir diferentes alinhamentos nos domínios da camada de NiFe adjacente, através do acoplamento domínio por domínio (vide seção 2.2), alterando assim, o magnetismo da camada FM. Com base nos resultados de reflectividade e RFM, pode-se dizer que a interface superior é menos homogênea e muito mais rugosa que a inferior. Portanto, com a combinação dos resultados pode-se inferir que a “rugosidade magnética” na interface superior é maior do que na interface inferior.

Comparando o valor do calor de mistura  $\Delta H$ , entre o Fe e o Ni (-2 kJ/mol), entre o Fe e o Mn (0 kJ/mol) e entre o Ni e o Mn (-8 kJ/mol), pode-se esperar que nas regiões das interfaces NiFe/FeMn (inferior e superior), exista uma tendência de que átomos de Ni e Mn sejam vizinhos [233, 240], ou seja, que durante o processo de formação das camadas haja uma alta difusão atômica de átomos de Ni para dentro da fase contendo átomos de Mn e vice-versa [240].

Em nossas amostras existe uma grande quantidade de átomos de Mn difundindo através da interface durante o processo de deposição. Estes átomos substituem os átomos de Fe na estrutura do NiFe. Por outro lado, existe uma grande quantidade de Ni migrando para a camada de FeMn para substituir átomos de Fe na estrutura cristalina do FeMn. Obviamente, este processo será distinto dependendo de quem está sendo depositado sobre quem. Em outras palavras, a diferença de “rugosidade estrutural e química” entre as interfaces é também refletida através de diferentes “rugosidades magnéticas”, conforme resultados discutidos anteriormente. Em princípio, este processo de difusão atômica durante a deposição faz com que: (i) a região interfacial bem próxima à camada de NiFe, seja formada por uma liga NiFeMn rica em Ni e pobre em Mn, enquanto que (ii) a região da interface perto da camada de FeMn seja rica em Mn e Fe. Como se verá mais adiante, estas duas regiões possuem tipos de magnetismo diferentes. Próximo à camada de FeMn, os átomos de Ni substituem os átomos de Fe na camada FeMn, e portanto há uma tendência de migração de átomos de Fe para a camada de NiFe. Isto faz com que a região central da interface formada pela liga NiFeMn fique mais rica em Fe.

Segundo os diagramas de fase em equilíbrio, à temperatura ambiente, dependendo da estequiometria da liga NiFeMn, fases FM, AFM ou PM podem existir [241]. Por

exemplo, para alta concentração de Ni ( $>0,6$ ) e baixas concentrações de Fe ( $<0,4$ ) e Mn ( $<0,2$ ), a liga é FM. Para concentrações de Fe acima de 0,5, uma fase PM surge para concentrações de Mn abaixo de 0,2. Para concentrações de Mn acima de 0,2, concentrações de Fe acima de 0,7, uma fase AFM pode ser obtida.

Desta forma, baseado nos nossos resultados, pode-se inferir que existe uma probabilidade de formar fases PM em regiões próximas à porção central da interface. Entretanto, esta camada não é contínua, pois, caso contrário, não se observaria o efeito de EB. Existe uma tendência de formar fases FM em regiões bem próximas à camada de NiFe e desta forma pode-se explicar a existência do sexteto relacionado à mistura FM da interface. A grande parte da região interfacial é ocupada por fases AFM da liga NiFeMn.

Fazendo uma comparação entre áreas do espectro da amostra **A5**, análogo ao realizado para a amostra **A2**, pode-se encontrar que a distribuição de sextetos do NiFe contribui com 39 % do espectro ao invés de 54 %. Neste caso, 28 % da área do NiFe contribuiu para a formação de uma liga NiFeMn. Nesta amostra, também se observa um aumento da probabilidade de obter sextetos com campos hiperfínos, próximos de zero, (ajustado por conveniência, na verdade o que existe é um dubleto com pequeno quadrupolo) relativos às fases PM. A fase FM da liga NiFeMn pode ser destacada neste caso, através da área do sexteto com  $H_{hf} \approx 16$  T e contribui com 4 % do espectro total. Para a amostra **A10**, a redução na área inicial de NiFe foi de 31 %. Neste caso, a fase FM da liga NiFeMn contribui com 7 % do espectro total. Um aumento na probabilidade de obter fases PM, com relação aos resultados da amostra **A5**, também foi observado.

Este fato mostra que, aumentando a rugosidade, há uma maior interdifusão interfacial, que propicia um aumento das frações PM e FM, e uma diminuição da fração AFM da interface. Uma provável previsão é que se aumentássemos continuamente a pressão de argônio, durante a deposição dos filmes, poderíamos chegar a um estágio em que uma camada contínua PM fosse formada entre as fases FM e AFM, o que extingiria o efeito de EB. Esta descrição de um comportamento inversamente proporcional entre a rugosidade e o efeito de EB está de acordo com os resultados de magnetometria. A figura 6.17 apresenta um quadro esquemático e ilustrativo de um corte transversal do nosso modelo de interface.

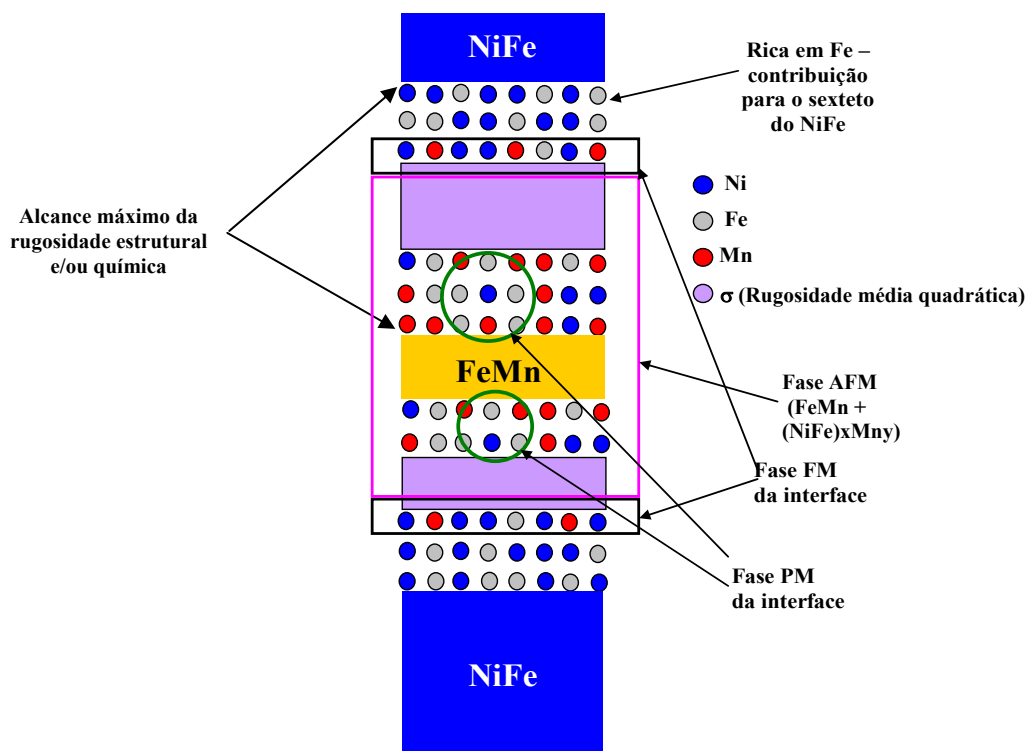


Figura 6.17 – Figura esquemática exemplificando um possível arranjo estrutural, magnético e químico das tricamadas NiFe/FeMn/NiFe.

A figura 6.18 apresenta um corte no sentido do plano da amostra, para a interface NiFe/FeMn superior. Desta figura, observa-se que devido às diferentes fases interfaciais, diversos tipos de acoplamento entre os spins podem ocorrer. Na fase FM, devido a diferentes orientações de spin, acoplamentos não colineares podem ser formados entre os contornos de grão. Este resultado possivelmente explica o formato das curvas de histerese destas amostras que é típico de materiais que possuem acoplamentos não colineares nos contornos de grãos e/ou interfaces [235].

Como o NiFe cresceu sobre o FeMn, provavelmente a estrutura de domínios da fase AFM é induzida no FM. Possibilidades de acoplamentos frustrados entre spins do AFM e do FM também são previstos em uma interface rugosa.

Em nossas amostras produzidas por *sputtering*, o processo de recolocação atômica acontece devido à difusão dos elementos na interface e fases PM, FM e AFM podem ser formadas. Várias são as possibilidades de acoplamento entre materiais FM e AFM em nossas amostras. Por exemplo, os spins do NiFe podem se acoplar com o FeMn, com o

NiFeMn (AFM) e com o NiFeMn (PM). Neste último caso nenhum efeito de EB local seria observado. Ainda existem possibilidades de existirem acoplamentos fora do plano, não colineares, paralelos, antiparalelos, frustrações, entre outros. O estudo via dicroísmo pode auxiliar a esclarecer melhor alguns dos pontos desta configuração de spin.

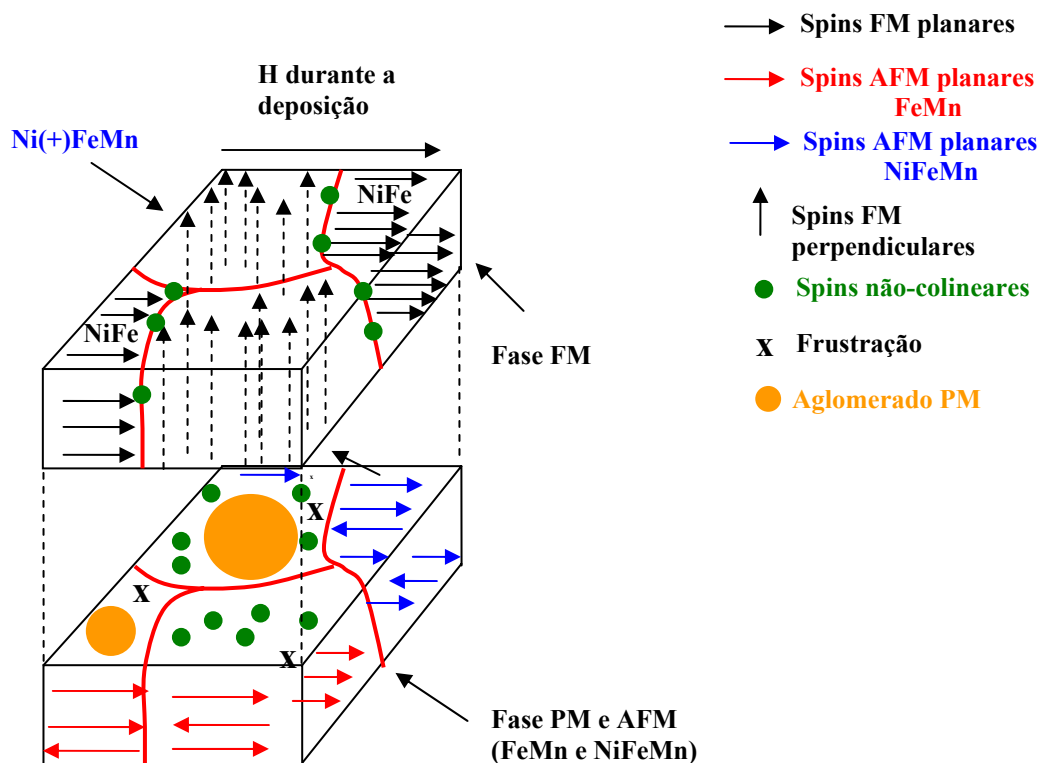


Figura 6.18 – Figura ilustrativa mostrando uma possível formação de grãos (domínios) na fase FM e na fase FM/AFM da interface. Um possível acoplamento entre os spins é estabelecido.

### 6.1.6 – Dicroísmo circular magnético por absorção de raios-X

Para melhor entender o que acontece com a configuração de spins na interface, um perfil magnético em profundidade das multicamadas foi realizado, utilizando medidas de dicroísmo circular magnético por absorção de raios-X (DCMX) intercaladas por sessões de *sputtering* sucessivos para erodir camadas da amostra (conforme descrito na seção 4.2.2.4).

Antes de qualquer medida efetuada em uma linha que utiliza radiação síncrotron, faz-se necessário verificar suas condições. Geralmente, mede-se uma amostra espessa ( $> 500 \text{ \AA}$ ) de um material magnético conhecido, em seguida, calcula-se o momento de spin e o momento orbital utilizando as regras de soma (já descritas) e compara-se com o valor extraído da literatura. Em nosso caso, foram utilizadas camadas únicas de Fe e de Ni. Foi relatado, pelo responsável da linha, que o grau de polarização, extraído previamente através de uma calibração, está em torno de 80 %. Utilizando-se o valor do número de buracos  $n_h = 3,43$  para o Fe [229] e  $n_h = 1,41$  para o Ni [230], foi calculado o momento orbital ( $m_l$ ) e de spin ( $m_s$ ) do Fe e do Ni, apresentados na figura 6.19, juntamente com os respectivos espectros de dicroísmo. Os valores de  $m_l$  e  $m_s$  estão de acordo com os reportados na literatura [220, 242]. Desta forma também foi confirmada uma polarização na linha de aproximadamente 80 %.

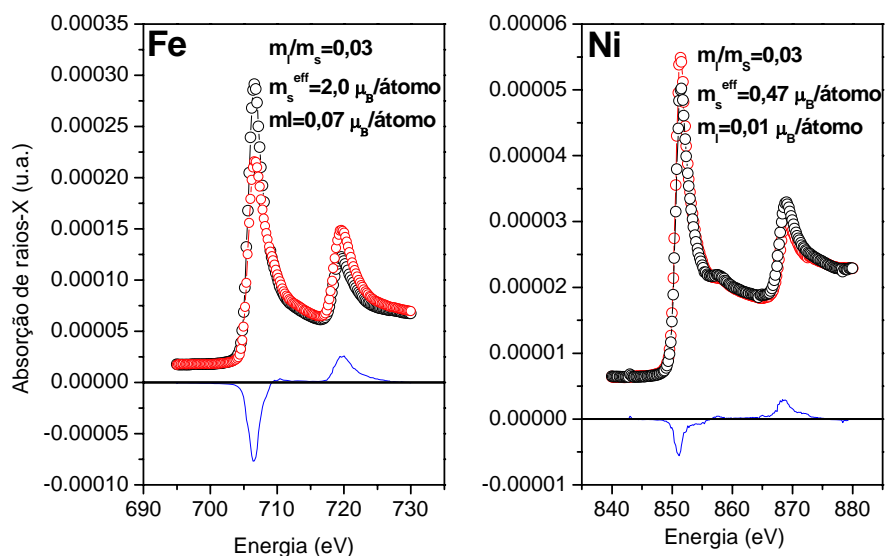


Figura 6.19 – Espectros de absorção e dicroísmo das amostras de Fe e Ni.

Para comprovar que as amostras foram completamente magnetizadas pelo campo de 2 kOe do magneto permanente da câmara de DCMX (linha SGM do LNLS), para um ângulo de incidência do feixe de luz síncrotron de  $45^\circ$  (em relação à normal ao plano da amostra), medidas de magnetometria (SQUID) foram efetuadas na amostra **A2**, com o campo magnético aplicado, fazendo ângulos de 45, 60 e 90 graus com o plano do filme (figura 6.20).

Observando esta figura, pode-se dizer que, nas medidas de DCMX, a amostra deve ficar posicionada de forma que o ângulo entre o campo magnético aplicado e o filme seja menor do que  $45^\circ$ . Portanto, não é possível fazer um estudo quantitativo de anisotropia magnética, via DCMX em nossas amostras. Desta forma, não foi possível extrair o valor do momento dipolar  $m_D$  (seção 3.1.8.3) do  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$ . Com isto, em nossas medidas ao invés de ser obtido o valor do momento de spin isotrópico  $\mathbf{m}_s$ , é obtido o valor da soma  $\mathbf{m}_s + \mathbf{m}_D = \mathbf{m}_s^{\text{eff}}$ .

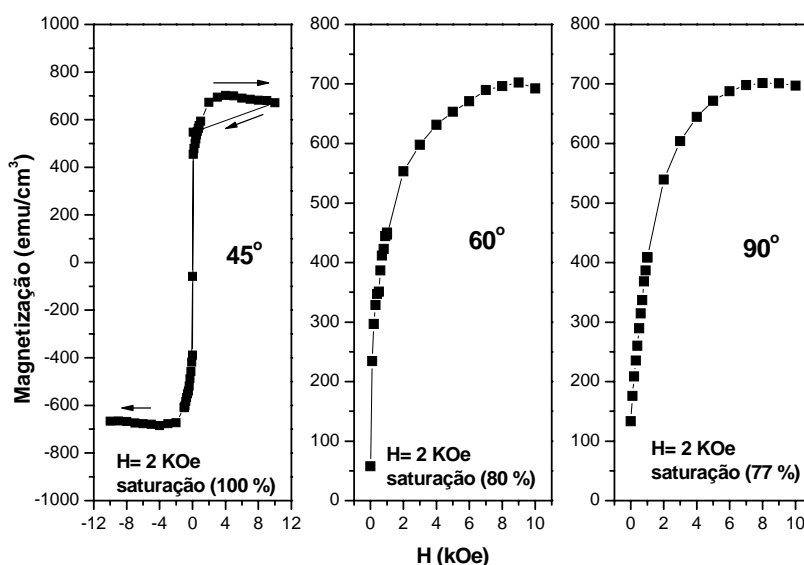
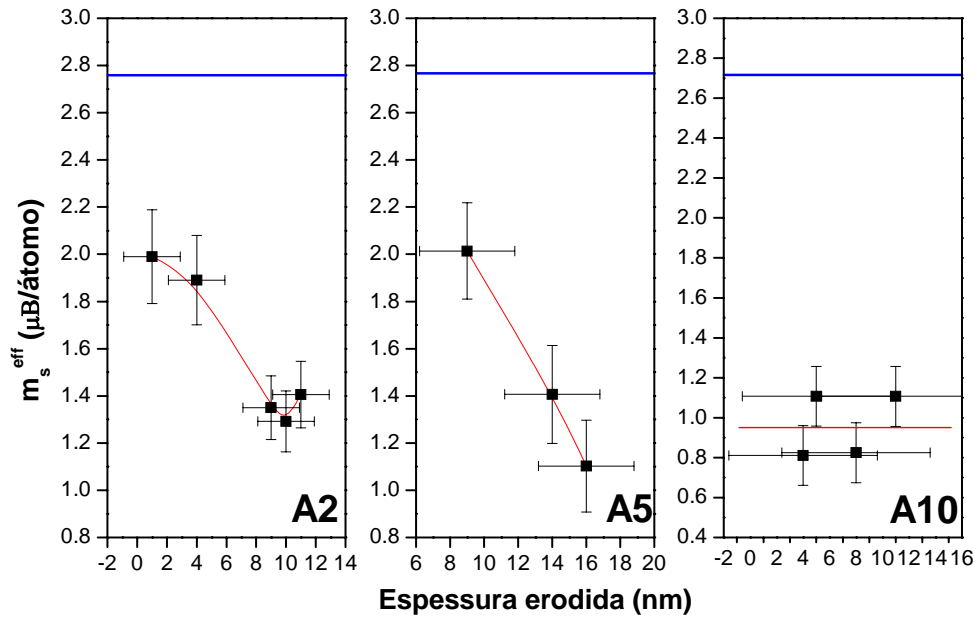


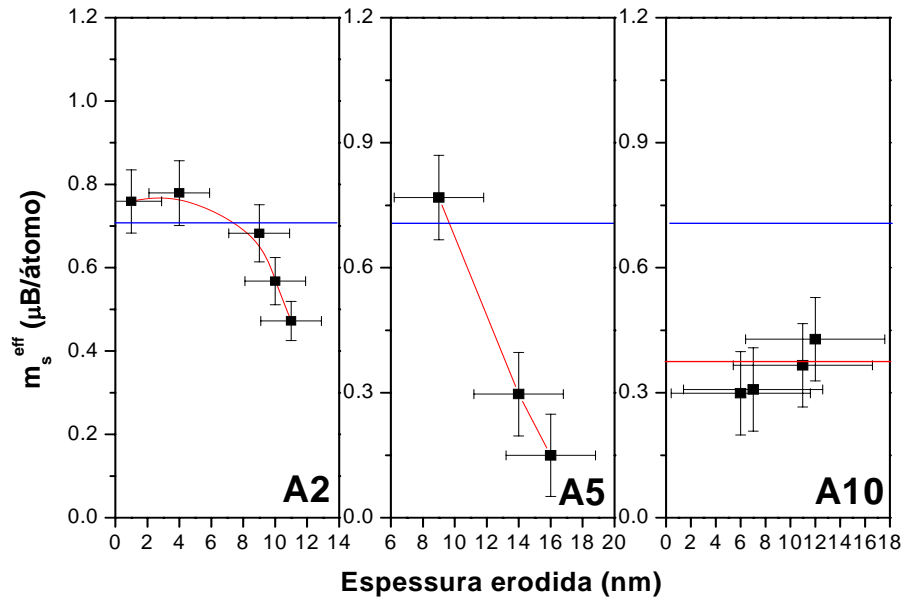
Figura 6.20 – Ciclos de histerese magnética da amostra **A2**. Estas medidas foram obtidas com o campo externo máximo de 10 KOe fazendo um ângulo de 45, 60 e 90 graus com o plano do filme.

No apêndice A, é discutido como se procedeu para formar o perfil em profundidade das amostras e suas respectivas incertezas.

Na figura 6.21 (a) e (b), observa-se a variação do  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Fe e do Ni, respectivamente, em função da espessura erodida, nas amostras **A2**, **A5** e **A10**. Nas amostras **A2** e **A5**, o valor do  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Ni próximo a região central da camada de NiFe, isto é, para espessuras erodidas até 4 nm (**A2**) e 9 nm (**A5**), é similar ao valor previsto por J. Kunes e colaboradores [231] para a liga NiFe. Entretanto, o  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Fe é bem menor do que aquele previsto por aqueles autores [231] e se aproxima do valor encontrado por T. Chen e colaboradores para o Fe metálico [220].



(a)



(b)

Figura 6.21 –  $m_s^{\text{eff}}$  do Fe (a) e do Ni (b), em função da espessura erodida nas amostras A2, A5 e A10. A linha vermelha representa um guia para os olhos. A linha azul indica o valor encontrado por J. Kunes e colaboradores [231] para o momento de spin do Fe e do Ni na liga NiFe.

Esta redução no  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Fe ainda não pôde ser explicada. M. Tafur e colaboradores [243] encontraram um  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}(\text{Fe}) = 2,93 \mu_B/\text{atom}$  para a camada livre e um  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}(\text{Fe}) = 1,93 \mu_B/\text{atom}$  para a camada magnética “travada” da válvula de spin Si/WTi(3)/NiFe(2)/FeMn(15)/NiFe(5)/Cu(2,1)/NiFe(10)/WTi(3). Este valor encontrado para a camada presa (acoplada à camada AFM) está de acordo com os nossos resultados. Todavia, estudos mais detalhados devem ser efetuados para esclarecer este ponto.

Para a amostra **A2**, em 11 nm de erosão, é observada uma redução de  $(3,3 \pm 0,7) \times 10\%$  no  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Ni e de  $(3,0 \pm 0,5) \times 10\%$  no  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Fe. Este resultado é devido a uma maior razão interface(NiFe/FeMn)/volume que passou de 0 para 0,15; já considerando o alargamento da interface. Nesta profundidade de erosão já são obtidas informações da mistura entre os elementos (tabela A.1) e da desordem estrutural da interface. Além disto, devido à formação da liga NiFeMn na interface, os momentos de spin dos átomos de Fe e Ni, que possuem o Mn na vizinhança, estão sujeitos ao efeito de hibridização, de modo que um momento induzido pode ser transferido para o Mn; como é demonstrado mais adiante.

Outra possibilidade, devido à presença da rugosidade interfacial, é a ocorrência de spins frustrados na interface não contribuindo efetivamente para o sinal de dicroísmo. Para o caso do Fe, o *depth profile* de nossas amostras está em torno de 7 nm. Nesta profundidade, a menos de 6 nm da interface NiFe/FeMn, já existe uma fração do Fe proveniente da camada de FeMn, contribuindo para o espectro de absorção do Fe. O momento magnético líquido dos átomos de Fe em uma camada única de FeMn é nulo, conforme evidenciado através da medida de dicroísmo (figura 6.22). Explicando melhor, o que acontece, é que, em uma camada única de FeMn, os momentos são todos compensados, os átomos de Fe contribuirão para a área isotrópica, mas não para o espectro de dicroísmo. Desta forma, um decréscimo no  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  geral ocorre (veja equação 3.70).

Para a amostra **A5**, em uma espessura erodida de 14 nm é observada uma redução de  $(6,0 \pm 1,2) \times 10\%$  para o Ni e de  $(3 \pm 1) \times 10\%$  para o Fe. Neste caso, a redução no valor do  $\mathbf{m}_s^{\text{eff}}$  do Ni foi bem maior do que no Fe. Como esta amostra é mais rugosa que a **A2**, conforme já mostrado, conclui-se que ocorreu um aumento na difusão do Ni para a camada de FeMn, formando fases AFM ou PM. Houve também um aumento na incerteza da redução do Fe e do Ni com relação a **A2**. Apesar da distância média física da superfície da amostra ao centro da interface NiFe/FeMn ser aproximadamente o mesmo do observado



para 11 nm de erosão na amostra **A2**, neste caso a razão interface(NiFe/FeMn)/volume é de 0,24, explicando o porquê da maior redução do  $m_s^{\text{eff}}$  nesta amostra.

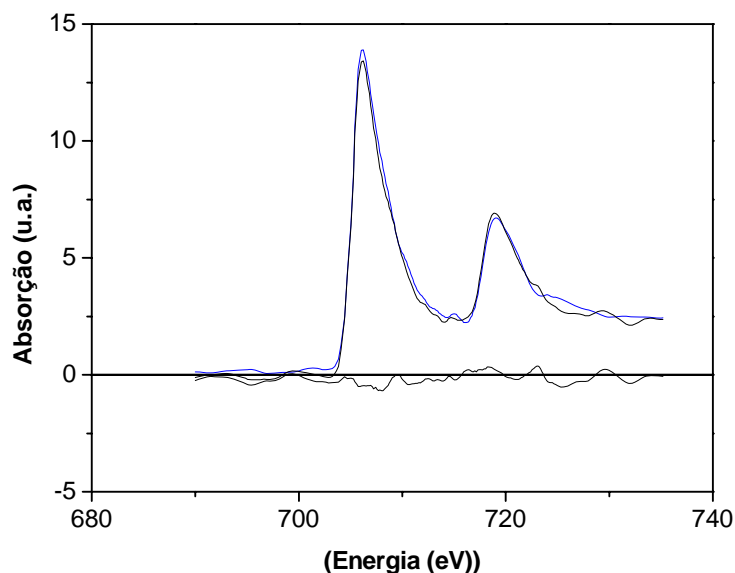


Figura 6.22 – Espectros de absorção e sinal de dicroísmo do Fe de uma camada única de FeMn.

Para a amostra **A10**, é observado que, desde o início da varredura em profundidade, os  $m_s^{\text{eff}}$  do Fe e do Ni possuem quase a metade do valor de volume. Este fato confirma a alta difusão atômica produzida nesta amostra pela deposição e o pós-*sputtering* para erodir a amostra, justificando também a alta incerteza de 5 nm no perfil em profundidade destas amostras (discutido no apêndice A). Este resultado nos mostra que a realização de perfis magnéticos em profundidade (utilizando a câmara de dicroísmo da linha SGM do LNLS) de amostras rugosas e com alta interdifusão na interface não é viável. O ideal para este *setup* é utilizar amostras com rugosidades interfaciais da ordem de 1 nm e profundidade de erosão de até 100 nm para que a realização do perfil em profundidade seja bem sucedida em sistemas de multicamadas.

Os valores dos momentos orbitais do Ni e do Fe em nossas amostras não apresentam alterações significativas, podendo ser considerados, dentro de um erro experimental, como constantes e próximos dos valores volumétricos encontrados para o Fe

$(0,07 \pm 0,01) \mu_B/\text{átomo}$  e o Ni  $(0,05 \pm 0,01) \mu_B/\text{átomo}$  no *bulk* do NiFe [231]. Este é um resultado previsto, visto que alterações no valor do momento orbital ocorrem em baixas coordenações atômicas, onde a camada possui menos que 10 monocamadas [195, 196, 244], que não é o caso.

Outro resultado importante é apresentado na figura 6.23 (a), (b) e (c), onde é mostrado o espectro de dicroísmo do Mn próximo à interface da amostra **A2** e **A5**, para erosões de 9 nm (**A2**), 14 nm (**A5**) e 16 nm (**A5**), respectivamente. Como já discutido o momento líquido global do Mn e do Fe na camada de FeMn é nulo [245, 246]. Logo, o efeito de dicroísmo apresentado é devido à região da interface. Assim, pode-se afirmar que existem átomos de Mn não-compensados na interface. Além disto, existem spins do Mn reversíveis com a magnetização. Da figura 6.16 (a), referente à amostra **A2**, observa-se, que a maioria dos spins não-compensados de Mn possui um acoplamento anti-paralelo com o Fe e/ou o Ni, levando a um momento induzido no Mn.

Da figura 6.23 (b), referente à amostra **A5**, erodida de 14 nm, observa-se um comportamento distinto, onde a maioria dos spins não-compensados de Mn possui um acoplamento paralelo com o Fe e/ou o Ni. Como nesta amostra foi observado, por espectroscopia Mössbauer, que existem spins do Fe e do Ni perpendiculares ao plano da amostra, tentou-se obter o sinal de dicroísmo com o feixe perpendicular ao plano do filme. Entretanto, nenhum dicroísmo foi observado para esta configuração. Este fato indica que a maioria dos spins de Mn se acoplam com os spins do Ni e do Fe presentes no NiFe, possuindo assim uma anisotropia planar. Entretanto, para a amostra **A5**, com 16 nm de camada erodida (figura 6.17 (c)), não foi observado dicroísmo do Mn para um ângulo de incidência de  $45^\circ$ . Todavia, ao realizar a medida com o feixe incidindo na direção perpendicular ao plano da amostra, um sinal dicróico é observado. Neste caso, praticamente pouco resta do NiFe e o efeito de sessões de *sputtering* nesta profundidade modifica muito a configuração de spins da interface de forma que a maioria dos spins de Mn se acoplam antiparalelamente com os spins de Fe e/ou Ni da fase ferromagnética NiFeMn, que possuem orientação perpendicular ao plano do filme. Assim, pode-se dizer que neste caso parece que a fase NiFeMn FM forma uma camada praticamente contínua.

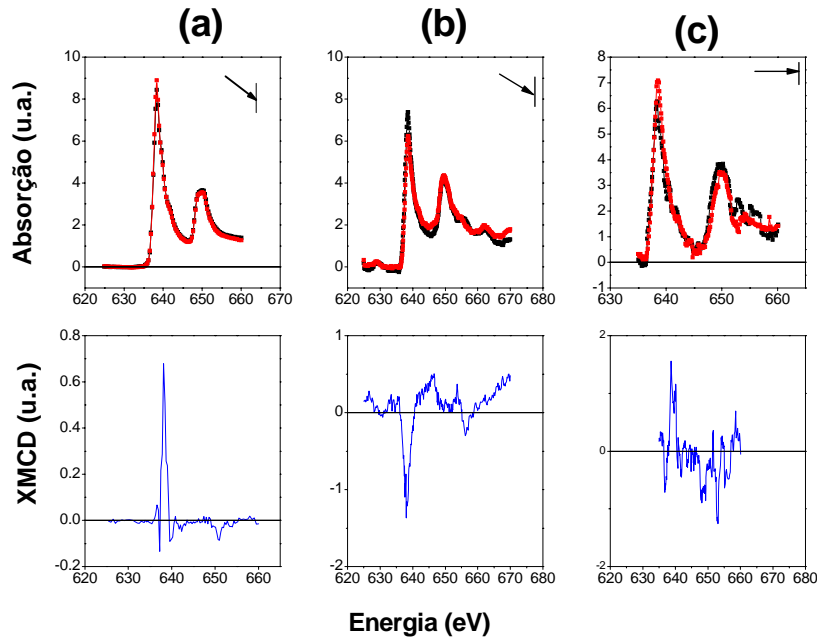


Fig. 6.23 – Espectro de absorção e sinal de dicroísmo do Mn próximo à interface superior (FeMn/NiFe) nas amostras **A2** (a), **A5** (profundidade de 14 nm) (b) e **A5** (profundidade de 16 nm) (c).

É sabido da literatura [11-13], que quando existem acoplamentos antiparalelos entre spins FM e AFM em bicamadas com EB, ao se resfriar a amostra desde uma temperatura  $T_N < T < T_C$ , em altos campos magnéticos, um  $H_{eb}$  positivo pode ser observado. Assim sendo, um resfriamento, desde a temperatura de 400 K até a temperatura ambiente, em um campo magnético de 5 T, seguido de uma medida de magnetometria à temperatura ambiente foi efetuada na tricamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(13)/NiFe(10)/WTi(7), depositada sem campo. O ciclo de histerese obtido (figura 6.24) apresenta regiões com EB positivas e negativas, corroborando com os resultados de dicroísmo que previram que os spins do AFM na interface, podem possuir acoplamentos paralelos ou antiparalelos com os spins FM interfaciais devido à rugosidade. Além disto, a forma do ciclo de histerese continua sendo característica de sistemas com a existência de acoplamentos não-colineares na interface.

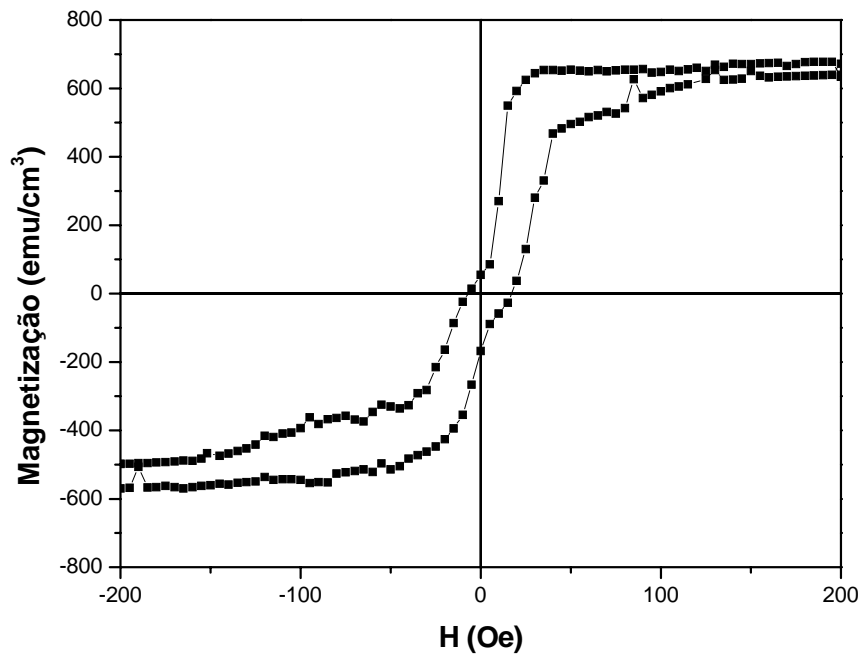


Figura 6.24 – Curva de histerese da tricamada Si<100>/WTi(7)/NiFe(30)/FeMn(13)/NiFe(10)/WTi(7), obtida à temperatura ambiente, após um resfriamento, desde a temperatura de 400 K até 300 K, em um campo magnético de 5 T.

## Capítulo 7

### Conclusão

Estudos estruturais e magnéticos foram realizados em bicamadas NiFe/FeMn e tricamadas NiFe/FeMn/NiFe com o intuito de investigar a influência da rugosidade e da configuração de spins interfaciais na tricamada NiFe/FeMn/NiFe preparadas em diferentes pressões de argônio. As oscilações da rugosidade com grande comprimento de onda, introduzidas pela deposição da camada de NiFe, exercem grande influência sobre o efeito acumulativo da rugosidade nas bicamadas NiFe/FeMn. Entretanto, a deposição da segunda camada de NiFe interrompe o processo acumulativo da rugosidade na tricamada NiFe/FeMn/NiFe, provavelmente devido a uma forte interdifusão atômica ocorrida na interface FeMn/NiFe (superior). O ciclo de histerese da tricamada NiFe/FeMn/NiFe é assimétrico, devido a diferentes espessuras das camadas inferior e superior de NiFe. O  $H_{cb}$  mostra um comportamento inversamente proporcional à rugosidade da interface, enquanto que o  $H_C$  tem um comportamento oposto. Um aumento na pressão de argônio, durante a deposição, gerou interfaces mais rugosas e menos homogêneas, sendo que este efeito é mais pronunciado na interface superior (FeMn/NiFe). A rugosidade magnética é maior que a rugosidade média quadrática, que engloba desordens estruturais e químicas. As interfaces são formadas por 3 fases da liga NiFeMn: a) antiferromagnética, b) paramagnética e c) ferromagnética. A fase ferromagnética tende a ser formada perto da camada de NiFe, a fase paramagnética ocupa regiões centrais da interface, enquanto a fase antiferromagnética está próxima do FeMn. Os spins da camada ferromagnética da interface das tricamadas possuem momentos perpendiculares ao plano do filme. As interfaces NiFe/FeMn superiores das 3 amostras possuem momentos de spin bem reduzidos; esta diminuição é devida a um aumento da razão interface/volume. O aparecimento de dicroísmo no Mn indica a presença de spins de Mn não-compensados e reversíveis. Dependendo da estrutura de spins local desta liga, os spins do Mn podem formar acoplamentos ferromagnéticos ou antiferromagnéticos com os átomos de Fe e/ou Ni. Para altas rugosidades, pode-se comprovar que os spins do Mn presentes na liga NiFeMn possuem orientações perpendiculares ao plano do filme. Um resfriamento com campo de 5 T gerou EB positivas e negativas nas interfaces NiFe/FeMn.

# Apêndice A

## Perfil Magnético Em Profundidade

A combinação da técnica de DCMX com sessões sucessivas de *sputtering* tem sido muito utilizada para o estudo do perfil magnético e da configuração interfacial de spins de multicamadas magnéticas [247, 248].

O perfil magnético em profundidade das multicamadas é obtido fazendo-se sessões de *ion sputtering*, para erodir camadas do filme fino antes da medida de cada espectro de dicroísmo. Assim, através das regras de soma [213, 214], os valores dos momentos orbital e de spin podem ser obtidos, em diferentes profundidades da amostra, a partir dos dados do DCMX medidos na borda  $L_{2,3}$  de cada material presente. Um problema geralmente encontrado nestas investigações é a obtenção da espessura da camada erodida após cada sessão de *sputtering*, já que o bombardeamento de ions de argônio além de arrancar átomos (fenômeno de *sputtering*) pode gerar desarranjos estruturais e relocalizações atômicas, modificando a topografia do sistema [249]. A dificuldade consiste em converter o tempo de *sputtering* em espessura erodida. O conjunto de dados de um experimento de perfil consiste de uma intensidade de absorção de um elemento  $I$  em função do tempo de *sputtering*. A profundidade erodida  $z$  no tempo  $t$  é determinada pela taxa instantânea  $dz/dt$  [249] de forma que:

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

onde  $\frac{dz}{dt} = j_p Y_M / (N.e)$ , sendo  $j_p$  a densidade de corrente,  $Y_M$  a produção total de *sputtering* (atoms/ion),  $N$  a densidade atômica e  $e$  a carga do elétron. Assumindo,  $Y_M$  e  $N$  constantes, a taxa de *sputtering*  $dz/dt$  é constante e:

$$z = \frac{dz}{dt} t \quad \text{Equação A.1}$$

Assim, para uma energia e densidade de corrente de íons constante, a corrente de íons é proporcional à profundidade erodida, se a taxa de *sputtering* não mudar com o tempo. A dependência da taxa de *sputtering* na composição, a relação entre o tempo de

*sputtering* e a profundidade não é constante quando é feito *sputtering* através de interfaces heterogêneas, e mudanças na composição e na topografia da superfície são induzidas e podem influenciar muito na relação intensidade-concentração [249]. Além disto, geralmente a superfície da camada protetora encontra-se oxidada e a taxa desta região é muito menor do que aquela que não reagiu com o oxigênio. Em nossas amostras, após a retirada a camada oxidada, uma taxa de aproximadamente 5 nm/min foi obtida para íons com 1 keV de energia, correntes de 25  $\mu$ A e um ângulo de incidência de 25° com a normal ao plano do filme. Uma medida da cratera feita pelo *sputtering*, através de medidas de MEV ou AFM, também auxilia neste caso, mas não foi possível realizar estas medidas até o presente momento.

É preciso também definir a incerteza  $\Delta z$  das profundidades encontradas, para cada tempo de *sputtering*. A incerteza  $\Delta z$  é baseada nos efeitos principais produzidos pelo *sputtering* na superfície e na interface. Outros efeitos podem ser relatados, mas aqui estão descritos somente os mais importantes.

Efeitos produzidos pelo *sputtering*:

a) Mudanças na composição da superfície e da interface: mistura atômica em cascata de colisão, *sputtering* preferencial de um componente (somente na superfície) e difusão e segregação gerada por radiação (aumento da temperatura).

b) Mudanças na topografia: aumento da rugosidade superficial e interfacial, difusão de impurezas, defeitos, segunda fase e implantação.

Esta incerteza é mais usualmente chamada de resolução de profundidade  $\Delta z$  e é composta de várias contribuições proveniente de diferentes fenômenos físicos. Supondo que  $\Delta z$  possua uma distribuição Gaussiana, as contribuições são adicionadas em quadratura [250]:

$$\Delta z = (\Delta z_0^2 + \Delta z_s^2 + \Delta z_m^2 + \Delta z_\lambda^2 + \Delta z_r^2 + \Delta z_l^2 + \dots)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação A.3}$$

onde  $\Delta z_0$  é devido às rugosidades interfaciais e superficiais originais das multicamadas,  $\Delta z_s$  é a rugosidade superficial induzida por *sputtering* estatístico,  $\Delta z_m$  é devida a mistura atômica,  $\Delta z_\lambda$  é a profundidade de informação (devido a oscilações na profundidade de escape dos elétrons),  $\Delta z_r$  é a rugosidade induzida pelo feixe de íons e  $\Delta z_l$  é uma possível inhomogeneidade na intensidade do feixe de íons. Como não se sabe exatamente a extensão

destes fenômenos em nossas amostras, são utilizados os resultados de rugosidades, obtidos por reflectividade e outras técnicas descritas na literatura.

Segundo Navinsek e colaboradores [251], existem basicamente, quatro principais fatores que influenciam no alargamento da interface: 1) ângulo de incidência do feixe de íons em relação a normal à superfície, 2) profundidade erodida necessária para obter informações da interface, 3) densidade de corrente do feixe de íons e 4) massa e energia do íon incidente.

Joseph Fine e colaboradores [252, 253] mostraram que íons  $\text{Ar}^+$  com baixas energias (1 keV) e baixas correntes (170 nA) promovem baixos alargamentos nas interfaces  $\Delta z$  de cerca 4 nm para uma erosão de cerca de 400 nm e um ângulo de incidência de  $50^\circ$  com a normal da multicamada  $\text{Si}\langle 100 \rangle / [\text{Cr}(53 \text{ nm})/\text{Ni}(66 \text{ nm})]_4 / \text{Cr}(53 \text{ nm})$ . Os dados sugerem que perfis por *sputtering* com baixas correntes de íons com baixas energias resultam em interfaces mais definidas. Quanto ao ângulo de incidência, resultados mostraram que para uma erosão de 339 nm com íons de  $\text{Ar}^+$  com 2 keV, variações de cerca de 20 nm de resolução de interface em função do ângulo de incidência, onde um ângulo de incidência de  $65^\circ$  apresentou a mínima resolução de interface cerca de 6 nm.

Zalar e colaboradores [254] estudaram o perfil em profundidade da multicamada  $\text{Si}\langle 111 \rangle / [\text{Cr}(50 \text{ nm})/\text{Ni}(50 \text{ nm})]_9 / \text{Cr}(50 \text{ nm})/\text{Ni}(25 \text{ nm})$  com rugosidade, induzida pelo substrato, de 39 nm, irradiada por íons de  $\text{Ar}^+$  com 1 keV, densidade de corrente de  $100 \mu\text{A}/\text{m}^2$ , sob um ângulo de incidência de  $47^\circ$ . Foi encontrada uma  $\Delta z$  em torno de 10 nm e 25 nm para profundidades de erosão de 25 nm e 375 nm, respectivamente. Para a multicamada com mesma configuração e rugosidade de 340 nm, a  $\Delta z$  passou de 15 nm para 60 nm, ao erodir de 25 nm para 375 nm. De posse dos resultados aqui descritos, podemos afirmar que o aumento do  $\Delta z$  é maior, para rugosidades interfaciais maiores.

Como estamos interessados em investigar a interface superior de NiFe/FeMn, será utilizado como  $\Delta z_0$ , a soma das  $\sigma$  das interfaces FeMn/NiFe, NiFe/WTi e WTi/ar das amostras **A2**, **A5** e **A10**, que correspondem, respectivamente, a 1,3; 1,9; e 3,3 nm. Baseando-se nos resultados de Zalar e colaboradores [254], onde é mostrado que para uma erosão de 25 nm, a  $\Delta z$  é cerca de  $\frac{1}{4}$  da rugosidade original; e nos resultados de Joseph Fine e colaboradores [252], onde um aumento de aproximadamente 33% na  $\Delta z$  ocorreu ao variar



o ângulo de incidência de 50° para 25°, é definida, empiricamente, a seguinte relação para a incerteza na profundidade:

$$\Delta z = \Delta z_0 + \Delta z_0 \cdot \frac{1}{4} \cdot 1,33 = \Delta z_0 + \Delta z_0 \cdot 0,33 \quad \text{Equação A.4}$$

Assim, o valor aproximado das  $\Delta z$  das amostras **A2**, **A5** e **A10** são, respectivamente: 2; 3 e 5.

Em nosso caso, foram utilizadas a intensidade da absorção da borda **L<sub>3</sub>** do Mn e do Ni e a relação de porcentagem atômica Fe-Ni para monitorar o perfil em profundidade, onde um valor médio de 7 nm foi estimado para a profundidade de escape dos elétrons na camada de NiFe. Na figura A.1, observa-se a variação da intensidade da borda **L<sub>3</sub>** do Mn e do Ni em função da espessura erodida para as amostras **A2**, **A5** e **A10**. É constatado o aparecimento da absorção de Mn a partir de 9 (**A2**), 11 (**A5**) e 7 (**A10**) nm de erosão. O aparecimento mais precoce da absorção do Mn da amostra **A10** é devido à rugosidade mais pronunciada desta amostra. Observa-se que o início da absorção do Mn, na amostra **A2**, ocorre em uma espessura erodida menor do que no caso da amostra **A5**; isto é devido a uma camada protetora de WTi da amostra **A5**, que é cerca de 3 nm maior do que a da amostra **A2** (ver tabela 6.4).

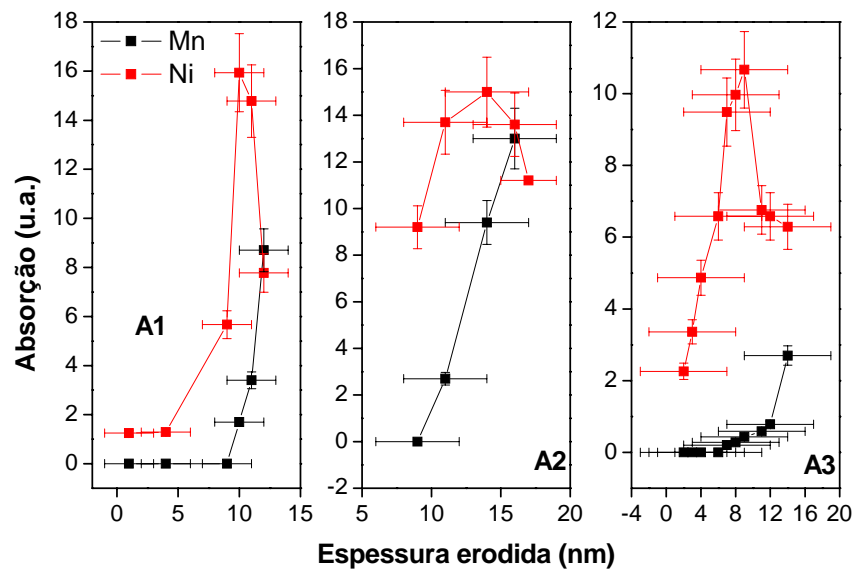


Figura A.1– Intensidade de absorção de raios-X da borda **L<sub>3</sub>** do Mn (preto) e do Ni (vermelho) das amostras **A2**, **A5** e **A10** em função da espessura erodida.

Outro dado que confirma a formação deste perfil é a fração aproximada do Fe e do Ni, determinada através da comparação das intensidades das respectivas bordas  $L_3$  após cada erosão (tabela A.1).

Tabela A.1 – Fração percentual aproximada do Fe e do Ni extraídos das intensidades das bordas  $L_3$  do Fe e do Ni em diferentes profundidades da amostra **A2**, **A5** e **A10**.

A2			A5			A10		
Espessura Erodida (nm)	Fe %	Ni %	Espessura Erodida (nm)	Fe %	Ni %	Espessura Erodida (nm)	Fe %	Ni %
1 ± 2	19±2	81±2	9 ± 3	26±2	74±2	2 ± 5	26±2	74±2
4± 2	18±2	82±2	11± 3	38±2	62±2	3 ± 5	25±2	75±2
9 ± 2	24±2	76±2	14± 3	39±2	61±2	4 ± 5	27±2	73±2
10 ± 2	32±2	68±2	16 ± 3	41±2	59±2	6 ± 5	28±2	72±2
11 ± 2	39±2	61±2	17 ± 3	42±2	58±2	7 ± 5	32±2	68±2
-	-	-	-	-	-	9 ± 5	36±2	64±2
-	-	-	-	-	-	11 ± 5	37±2	63±2
-	-	-	-	-	-	12 ± 5	47±2	53±2
-	-	-	-	-	-	14 ± 5	53±2	47±2

Com exceção da amostra **A5**, desde o início do perfil já era observada a absorção do Fe e o Ni, já que a camada protetora de WTi das amostras **A2** e **A10** é de cerca de 7 nm. Para o caso da amostra **A2**, somente após 9 nm de erosão observa-se uma contribuição efetiva do Fe proveniente da camada FeMn. No caso da amostra **A5**, a primeira absorção significativa ocorreu com 9 nm de erosão, este fato é devido a dois fatores: a) a uma camada de proteção de WTi é maior do que a profundidade de escape dos elétrons e b) a taxa de erosão da superfície oxidada do WTi é muito menor do que a do WTi sem oxidação e portanto um considerável tempo de *sputtering* foi despendido para extrair a superfície oxidada da camada protetora. Logo após a remoção deste óxido a taxa de erosão aumenta significativamente, de forma que em um pequeno intervalo de tempo, cerca de 7 nm de espessura foram extraídos. Além disto, observa-se que mesmo a 10 nm da interface NiFe/FeMn, observa-se um aumento da fração relativa do Fe do FeMn. Este efeito é devido à rugosidade inicial (cujo valor médio quadrático é 1,1 nm) somado à desordem interfacial provocada pelas seções de *sputtering*. Para o caso da amostra **A10**, é constatado um aumento da fração relativa do Fe, devido a contribuição do Fe proveniente da camada de

FeMn, desde o início do perfil. Este fato é um indicativo da grande difusão interfacial que ocorreu durante a preparação desta amostra.

## Referências

- 1 - W. H Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev.102 (1956) 1413;
- 2 - W. H Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 105 (1957) 904;
- 3 - W. H Meiklejohn and C. P. Bean, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1328;
- 4 - K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, W. Cao and G. Thomas, Phys. Rev. Lett. 79, 1130 (1997);
- 5 - J. Nogués and Ivan K. Schuller, J. Magn. Magn. Materials 192, 203 (1999);
- 6 - A. E. Berkowitz, J. Magn. Magn. Mater 200 (1999) 552;
- 7 - R. L. Stamps, Mechanisms for Exchange Bias, J. Phys. D 33 (2000) R247;
- 8 - N. H. March, P. Lambin, F. Herman, J. Magn. Magn. Mater. 44 (1984) 1;
- 9 - A. E. Berkowitz, J. H. Greiner, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3330;
- 10 - Cherngey Hwang, Roy H. Geiss and J. Kent Howard, J. Appl. Phys. 64(10) (1988) 6115;
- 11 - J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. Lett. 76(24) (1996) 4624;
- 12 - T. M. Hong, Phys. Rev. B 58(1) (1998) 97;
- 13 - J. Nogués, C. Leighton and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B 61(2) (2000) 1315;
- 14 - J. Nogués, T. J. Moran, D. Lederman, I. K. Schuller and K. V. Rao, Phys. Rev.B 59 (10), 6984 (1999);
- 15 - D. Lederman, J. Nogués, I. K. Schuller, Phys. Rev. B 56, 2332 (1997);
- 16 - J. Nogués, T. J. Moran, D. Lederman, I. K. Schuller and K. V. Rao, Appl. Phys. Lett. 68, 3186 (1996);
- 17 - D. H. Han, J. G. Zhu and J. H. Judy, J. Appl. Phys 81, 4996 (1997);
- 18 - H. Uyama, Y. Otani, K. Fukamichi, H. Iwasaki and M. Sahashi, J. Magn. Soc. Jpn 21, 911 (1997);
- 19 - L. I. Maissel and R. Glang, In Handbook of Thin Films Technology, McGraw-Hill Inc. (1983) p. 6-14;
- 20 - Brown, W. F., Magnetic Materials, Ch 8 in the Handbook of Chemistry and Physics, Condon and Odishaw, eds., McGraw-Hill (1958);

- 21 - P. Ciureanu and S. Middelhoek, eds., in Thin Film Resistive Sensors, Institute of Physics Publishing (1992);
- 22 - M. A. Akhter, D. J. Mapps, Y. Q. Ma Tan, A. Petford-Long and R. Doole, J. Appl. Phys. 81(8) (1997) 4122;
- 23 - G. Choe and S. Gupta, Appl. Phys. Lett. 70(13) (1997) 1766;
- 24 - G. Choe and S. Gupta, IEEE Trans. Magn. 33(5) (1997) 3691;
- 25 - O. Allegranza and Mao-Min Chen, J. Appl. Phys. 73(10) (1993) 6218;
- 26 - Y. K. Kim, K. Ha and L. L. Rea., IEEE Trans. Magn. 31(6) (1995) 3964;
- 27 - C. Liu, C. Yu, H. Jiang, L. Shen and C. Alexander, J. Appl. Phys. 87 (9), 6644 (2000);
- 28 - Michael F. Toney, Ching Tsang and J. Kent Howard, J. Appl. Phys. 70 (10), 6227 (1991);
- 29 - Mao-Min Chen, Ching Tsang and N. Gharsallah, IEEE Trans. Magn., 29 (6), 4077 (1993);
- 30 - Alexandre M. Chouck, IEEE Trans. Magn. 33 (5), 3676 (1997);
- 31 - M. Kiwi, Exchange Bias Theory, JMMM 234 (2001) 584;
- 32 - R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge and A. Reinders, J. Appl. Phys. 75 (10), 6659 (1994);
- 33 - L. Néel, Ann. Phys. Paris 2 (1967) 61;
- 34 - A. P. Malozemoff, J. Appl. Phys. 63(8) (1988) 3874;
- 35 - A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B 35(7) (1987) 3679;
- 36 - D. Mauri et al., J. Appl. Phys. 62(7) (1987) 2929;
- 37 - D. Mauri et al., J. Appl. Phys. 62(7) (1987) 3047;
- 38 - N. C. Koon, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4865;
- 39 - T. C. Schulthess, W. H. Butler, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4516;
- 40 - T. C. Schulthess, W. H. Butler, J. Appl. Phys. 85 (1999) 5510;
- 41 - M. Kiwi, J. Mejía-López, R. D. Portugal, R. Ramírez, Europhys. Lett. 48 (1999)
- 42 - M. Kiwi, J. Mejía-López, R. D. Portugal, R. Ramírez, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3995;
- 43 - M. Kiwi, J. Mejía-López, R. D. Portugal, R. Ramírez, Solid State Comm. 116 (2000) 315;
- 44 - M. D. Stiles, R. D. McMichael, Phys. Rev. B 59 (1999) 3722;

- 45 - J. Geshev, L. G. Pereira, J. E. Schmidt, L. C. C. Nagamine, E. Baggio Saitovitch and F. Pelegrini, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 132401;
- 46 - H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey and J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.* 91(1) (2003) 017203;
- 47 - Ning Cheng, Kannan M. Krishnan, E. Girt, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, A. Kellock, A. Young and C. H. Huan, *J. Appl. Phys.* 87(9) (2000) 6647;
- 48 - W. J. Antel Jr., F. Perjeru, and G. R. harp, *Phys. Rev. Lett.* 83(7) (1999) 1439;
- 49 - W. J. Antel Jr., T. Hughes, H. Laidler, P. J. Doherty, A. Johnston, *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245 (2002) 961;
- 50 - F. Nolting, A. Scholl, J. Stöhr, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegart, J.- Locquet, S. Anders, L. Lüning, E. E. Fullerton, M. F. Toney, M. R. Schelnfel and H. A. Padmore, *Nature* 405 (2000) 767;
- 51 - W. Kuch, F. Offi, L. I. Chelaru, M. Kotsugi, K. Fukumoto and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 140408;
- 52 - F. Offi, W. Kuch, L. I. Chelaru, M. Kotsugi, J. Kirschner, *J. Magn. Magn. Mater.* 261 (2003) L1-L6;
- 53 – F. Offi, W. Kuch, L. I. Chelaru, K. Fukumoto, M. Kotsugi, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 094419;
- 54 - Hiromichi Umebayashi and Yoshizaku Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan* 21(7) (1966) 1281;
- 55 - Zheng-qi Lu, Wu-yan Lai and Chun-lin Chai, *Thin Solid Films* 375 (2000) 224;
- 56 - E. F. Wasserman, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 346;
- 57 - Yoshikazu Ishikawa and Yasuo Endoh, *J. Phys. Soc. Japan* 23(2) (1967) 205;
- 58 - C. Paduani, E. Galvão da Silva, G. A. Perez-Alcazar, *Hyperfine Interactions* 73 (1992) 233;
- 59 - S. M. Qaim, *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 1065;
- 60 - B. Window, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 3 (1970) 922;
- 61 - Clyde Kimball, W. D. Gerber and Anthony Arrot, *J. Appl. Phys.* 34(4) (1963) 1046;
- 62 - S. K. Xia, E. Baggio-Saitovitch and C. Larica, *Hyperfine Interactions* 92 (1994) 1281;
- 63 - C. W. Kimball, W. C. Phillips, M. V. Nevitt and R. S. Preston, *Phys. Rev.* 146(2) (1966) 375;

- 64 - Y. Ishikawa and A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.* 39(2) (1968) 1318;
- 65 - R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, Ch. Sauer, P. J. van der Zaag, A. R. Ball, Th. G. S. M. Rijks, J. aan de Stegge, A. Reinders, *J. Magn. Magn. Mater.* 148 (1995) 300;
- 66 - Kohji Nakamura, Tomonori Ito, A. J. Freeman, Lieping Zhong and Juan Fernandez-de-Castro, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 014405;
- 67 - S. Fujii, S. Ishida and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 60 (1991) 4300;
- 68 - D. Spisak and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 11569;
- 69 - C. Tsang, N. Heiman and Kenneth Lee, *J. Appl. Phys.* 52(3) (1981) 2471;
- 70 - L. Ritchie, X. Liu, S. Ingvarsson, G. Xiao, J. Du and J. Q. Xiao, *J. Mag. Magn. Mater.* 247 (2002) 187;
- 71 - H. Sang, Q. Y. Xu, G. Ni, K. Yu-Zhang and Y. W. Du, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 507;
- 72 - L. Sun, S. M. Zhou, P. C. Searson and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 93(10) (2003) 6841;
- 73 - C. Mathieu, M. Bauer, B. Hillebrands, J. Fassbender, G. Güntherodt, R. Jungblut, J. Kohlhepp and A. Reinders, *J. Appl. Phys.* 83(5) (1998) 2863;
- 74 - G. Pan, S. Huo, D. J. Mapps and W. Clegg, *IEEE Trans. Magn.* 35(5) (1999) 3916;
- 75 - H. Hou, K. Zhang and H. Fujiwara, *J. Magn. Magn. Mater.* 251 (2002) 9;
- 76 - S. M. Zhou, S. J. Yuan, L. Wang, M. Lu, J. Du, A. Hu and J. T. Song, *Appl. Phys. Lett.* 83(10) (2003) 2013;
- 77 - H. Sang, Y. W. Du, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 85(8) (1999) 4931;
- 78 - Young-Suk Choi, Amanda K. Petford-Long and Roger C. C. Ward, *IEEE Trans. Magn.* 38(5) (2002) 2758;
- 79 - R. Coehoorn, J. T. Kohlhepp, R. M. Jungblut, A. Reinders, M. J. Decker, *Physica B* 319 (2002) 141;
- 80 - Z. B. Guo, K. B. Li, G. C. Han, Z. Y. Liu, P. Luo and Y. H. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* 251 (2002) 323;
- 81 - J. K. Kim, S. W. Kim, K. A. Lee, B. K. Kim, J. H. Kim, S. S. Lee, D. G. Hwang, C. G. Kim and C. O. Kim, *J. Appl. Phys.* 93(10) (2003) 7714;
- 82 - H. Y. Li, J. Li, S. J. Yuan, L. Wang, S. M. Zhou and J. T. Song, *J. Magn. Magn. Mater.* 246 (2002) 1;

- 83 - Koichi Nishioka, Chunghong Hou, Hideo Fujiwara and Robert D. Metzger, *J. Appl. Phys.* 80(8) (1996) 4528;
- 84 - M. H. Li, G. H. Yu, H. W. Cai, Y. Lai and F. W. Zhu, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 2620;
- 85 - H. W. Jiang, M. H. Li, G. H. Yu, F. W. Zhu, J. W. Zhu, J. W. Cai, W. Y. Lai, *J. Magn. Magn. Mater.* 264 (2003) 1;
- 86 - G. H. Yu, F. W. Zhu, M. H. Li, H. W. Jiang, W. Y. Lai, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 1229;
- 87 - G. H. Yu, M. H. Li, F. W. Zhu, H. W. Jiang, W. Y. Lai, C. L. Lai, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 94;
- 88 - Yasuyoshi Miyamoto, Tohru Yoshitani, Shigeki Nakagawa and Masahiko Naoe, *IEEE Trans. Magn.* 32(5) (1996) 4672;
- 89 - Chih-Huang Lai, Shing-An Chen and J. C. A. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* 209 (2000) 122;
- 90 - C.-M. Park, K.-I. Min and K. H. Shin, *J. Appl. Phys.* 79(8) (1996) 6228;
- 91 - Y. S. Choi, A. K. Petford-Long, R. C. C. Ward and M. R. Wells, *Thin Solid Films* 413 (2002) 41;
- 92 - E. Linville, D. Han, J. Judy and J. Sivertson, *IEEE Trans. Magn.* 34(4) (1998) 894;
- 93 - V. I. Nitenko, V. S. Gornakov, A. J. Shapiro, R. D. Shull, Kai Liu, S. M. Zhou and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 84(4) (2000) 765;
- 94 - Z. Q. Lu, G. Pan, W. Y. Lai, D. J. Mapps and W. W. Clegg, *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245 (2002) 525;
- 95 - C. Schlenker, S. S. Parkin, J. C. Scott and K. Howard, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 801;
- 96 - Jiang-gang Zhu, Youfeng Zheng and Xiangdong Lin, *J. Appl. Phys.* 81(8) (1997) 4336;
- 97 - A. Mougin, T. Mewes, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, J. Fassbender and B. Hillebrands, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 060409;
- 98 - A. Mougin, S. Poppe, J. Fassbender, B. Hillebrands, G. Faini, U. Ebels, M. Jung, D. Engel, A. Ahresmann and H. Schmoranzer, *J. Appl. Phys.* 89(11) (2001) 6606;
- 99 - J. Fassbender, S. Poppe, T. Mewes, A. Mougin, B. Hillebrands, D. Engel, M. Jung, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, G. Faini, K. J. Kirk and J. N. Chapman, *Phys. Stat. Sol.* 189(2) (2002) 439;



- 100 - A. Mougin, T. Mewes, R. Lopusnik, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzler, J. Fassbender and B. Hillebrands, *IEEE Trans. Magn.* 36(5) (2000) 2647;
- 101 - Mutsuko Jimbo, Shingo Yokochi, Koji Yamagishi and Junichi Kurita, *J. Appl. Phys.* 89(11) (2001) 7622;
- 102 - K. Zhang, T. Kai, T. Zhao, H. Fujiwara, C. Hou, M. T. Kief, *J. Appl. Phys.* 89(11) (2001) 7546;
- 103 - A. Misra, U. Nowak and K. D. Usadel, *J. Appl. Phys.* 93(10) (2003) 6593;
- 104 - L. C. Sampaio, A. Mougin, J. Ferré, P. Georges, A. Brun, H. Bernas, S. Poppe, T. Mewes, J. Fassbender and B. Hillebrands, *EuroPhys. Lett.* 63(6) (2003) 819;
- 105 - T. Mewes, H. Nembach, J. Fassbender, B. Hillebrands, Joo-Von Kim and R. L. Stamps, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 104422;
- 106 - T. Mewes, B. Hillebrands, R. L. Stamps, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 184418;
- 107 - V. Ng, F. H. Chen and A. O. Adeyeye, *J. Magn. Magn. Mater.* 260 (2003) 53;
- 108 - Y. S. Choi, A. K. Petford-Long and R. C. C. Ward, *J. Appl. Phys.* 93(10) 2003 7720;
- 109 - T. Mewes, H. Nembach, M. Rickart and B. Hillebrands, *J. Appl. Phys.* 95(10) (2004) 5324;
- 110 - M. C. Weber, H. Nembach and J. Fassbender, *J. Appl. Phys.* 95(11) (2004) 6613;
- 111 - S. Blomeier, D. McGrouther, R. O'Neill, S. McVitie, J. N. Chapman, M. C. Weber, B. Hillebrands and J. Fassbender, *J. Magn. Magn. Mater.* 290-291 (2005) 731;
- 112 - Norikazu Ohshima, Masafumi Nakada and Yuji Tsukamoto, *IEEE Trans. Magn.* 34(4) (1998) 1429;
- 113 - V. K. Sankaranarayanan, S. M. Yoon, D. Y. Kim, C. O. Kim and C. G. Kim, *J. Appl. Phys.* 96(12) (2004) 7428;
- 114 - V. K. Sankaranarayanan, S. M. Yoon, C. G. Kim and C. O. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 286 (2005) 196;
- 115 - Kenneth T.-Y. Kung, Libby K. Louie and Grace L. Gorman, *J. Appl. Phys.* 69(8) (1991) 5634;
- 116 - Young-woo Lee, Seongmin Hong, CheolGi Kim and Chong-Oh Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2003) Sup. 1 – E1417;
- 117 - V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin and C. H. Wilts, *IEEE Trans. Magn. Mag-23*(5) (1987) 2999;

- 118 - S. W. Kim, J. K. Kim, J. H. Kim, B. K. Kim, J. Y. Lee, S. S. Lee, D. G. Hwang and J. R. Rhee, *J. Appl. Phys.* 93(10) (2003) 6602;
- 119 - S. W. Kim, J. Y. Lee, B. K. Kim, J. K. Kim, J. R. Rhee, K. A. Lee, K. H. Lee, S. S. Lee, D. G. Hwang, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2003) 1272;
- 120 - S. W. Kim, S. D. Choi, D. H. Jin, K. A. Lee, S. S. Lee, D. G. Hwang, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2003) 376;
- 121 - D. G. Hwang, S. W. Kim, B. K. Kim, J. Y. Lee, J. K. Kim, J. R. Rhee, S. S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2003) Sup.1 – E943;
- 122 - Eric E. Fullerton, Ivan K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynderaede, *Phys. Rev. B* 45(16) (1992) 9592;
- 123 - David M. Kelly, Eric E. Fullerton, Jacobo Santa-Maria and Ivan K. Schuller, *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995) 1603;
- 124 - Isao Kojima, Boquan Li and Toshiyuki Fujimoto, *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 385;
- 125 - X. S. Wu, Q. S. Bie, Z. S. Lin, A. Hu, H. R. Zhai and S. S. Jiang, *Modern Physics Letters* 13 (1999) 325;
- 126 - Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 44(24) (1980) 1597;
- 127 - W. Sevenhans, M. Gijjs, Y. Bruynseraede, H. Homma and Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. B* 34(8) (1986) 5955;
- 128 - D. S. Brown, K. U. Fulcher, R. E. Wetton, *J. Appl. Crystall.* 4 (1971) 415&;
- 129 - B. D. Cullity, in *Elements of X-ray Diffraction*, Second Edition, Edited by Addison-Wersley Publishing Company, Inc. (1978) p 102;
- 130 - V. P. Nascimento, Tese de Mestrado: Estudo das Propriedades Estrutural e Magnética das Ligas Nanocristalinas  $\text{Fe}_2\text{Co}$  e  $(\text{Fe}_2\text{Co})_{0.3}\text{Cu}_{0.7}$  Obtidas por Moagem de Altas Energias (MAE), Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo (2000);
- 131 - N. W. Ascroft and N. D. Mermin, in *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976);
- 132 - Alexandre Mello de Paula Silva, Tese de Mestrado: Instrumentação Para Produção e Caracterização de Filmes Finos Nanoestruturados, Biblioteca do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (2002);
- 133 - A. Van der Lee, *Solid State Sciences* 2 (2000) 257;

- 134 - Christophe Cowache, These de Docteur: Contribution À L'Étude De La Magnétorésistance Géante Planaire Et Perpendiculaire Dans Les Multicouches Et Alliages Granuleires Magnétiques, CEA – Département de Recherche Fondamentale Sur La Matière Consensée – Université Joseph Fourier Grenoble I – Grenoble – France;
- 135 - L. G. Parrat, Phys. Rev. 95 (1954) 359;
- 136 - L. Nevot and P. Croce, Rev. Phys. Appl. 15 (1980) 761;
- 137 - D. Bahr, W. Press, R. Jebasinski and S. Mantl, Phys. Rev. B 47 (1993) 4385;
- 138 - J. J. Kelly IV, B. M. Barnes, F. Flack, D. P. Lagally, D. E. Savage, M. Friesen and M. G. Lagally, J. Appl. Phys. 91 (12) (2002) 9978;
- 139 - S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley, Phys. Rev. B 38 (4) (1988) 2297;
- 140 - I. Pape, T. P. A. Hase, B. K. Tanner and M. Wormington, Physica B 253 (1998) 278;
- 141 - M. Chládek, V. Valvoda, C. Dorner, C. Holy and J. Grim, Appl. Phys. Lett. 69 (9) (1996) 1318;
- 142 - Farle, Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 755;
- 143 - J. F. Cochran and B. Heinrich, Adv. Phys. 42 (5) (1993) 523;
- 144 - J. A. Romano, Tese de Doutorado: Ressonância Ferromagnética Aplicada ao Estudo da Anisotropia Magnética em Multicamadas de Co/Pd, Biblioteca do IFGW – UNICAMP (1997);
- 145 - D. R. de Jesus, Tese de Mestrado: Ressonância Ferromagnética em Filmes Finos de Níquel, Universidade Federal de Goiás (1998);
- 146 - A. Martins, Tese de Mestrado: Ressonância Ferromagnética de Filmes Finos de FePt, Universidade Federal de Goiás (1999);
- 147 - S. V. Vonsovskii, in Ferromagnetic Resonance, editado por Pergamon Press Ltd. (1966);
- 148 - 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);
- 149 - L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Phys. Zs. Soviet Union 8 (1935) 153;
- 150 - T. L. Gilbert, Phys. Rev. 100 (1955) 1243;
- 151 - G. V. Skrotskii and L.V. Kurbatov, Soviet Phys. – JETP 8 (1958) 148;

- 152 - J. Smit and H. P. J. Wijn, *Adv. In Electr.* 6 (1954) 70;
- 153 - C. Kittel, *Phys. Rev.* 110 (1958) 1295;
- 154 - A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, 1965, p 588;
- 155 - J. Du, J. Wu, L. N. Tong, M. Lu, J. H. Du, M. H. Pan, H. R. Zhai, H. Xia, *Phys. Stat. Sol.* 167 (1998) 183;
- 156 - A. Biondo, V. P. Nascimento, H. Lassri, E. C. Passamani, M. A. Morales, <sup>a</sup> Mello, R. S. de Biasi, E. Baggio-Saitovitch, *J. Magn. Magn. Mater.* 277 (2004) 144;
- 157 - U. Gradmann, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 (1986) 733;
- 158 - G. T. Rado, *Phys. Rev. B.* 26 (1982) 295;
- 159 - H. Puzkarski, *Prog. Surf. Sci.* 9 (1979) 191;
- 160 - M. Sparks, *Ferromagnetic-Relaxation Theory*. New York: MacGraw-Hill, 1964;
- 161 - J. Spalek and A. Z. Maksymowicz, *Solid State Commum.* 15 (1974) 559;
- 162 - L. J. Maksymovicz and H. Jankowski, *J. Magn. Magn. Mater.* 109 (1992) 341-348;
- 163 - L. J. Maksymovicz and D. Sendorek, *J. Magn. Magn. Mater.* 37 (1983) 177-188;
- 164 - Z. Zhang, L. Zhou, P. E. Wigen and K. Ounadjela, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 6094;
- 165 - L. C. C. M. Nagamine, J. Geshev, T. Menegotto, A. A. R. Fernandes, A. Biondo, E. Baggio Saitovitch, *J. Magn. Magn. Mater.* 288 (2005) 205;
- 166 - J. F. Cochran, J. M. Rudd, M. From, B. Heinrich, W. Bennett, W. Schwarzacher and W. F. Egelhof Jr., *Phys. Rev. B* 45(9) (1992) 4676;
- 167 - K. Inomata, K. Yusu and Y. Saito, *Phys. Rev. Lett.* 74(10) (1995) 1863;
- 168 - R. L. Mössbauer, *Z. Physik* 151 (1958) 124; *Naturwissenschaften* 45 (1958) 538; *Z. Naturforsch* 14a (1959) 211;
- 169 - Greenwood N. N. and Gibb T. C., *Mössbauer Spectroscopy*, Barnes and Noble Inc. (1971);
- 170 - Zw. Bonchev, A. Jordanov and A. Minkova, *Nucl. Intr. And Meth.* 70 (1969) 36;
- 171 - K. R. Swanson and J. J. Spijkerman, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 3155;
- 172 - F. E. Wagner, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 37, C6-673 (1976);
- 173 - D. C. Chameney, *Rep. Prog. Phys.* 42, 1017 (1979);
- 174 - J. J. Spijkerman, In *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 7, Edited by I. J. Gruvermann (Plenum, New York 1971) p. 85;

- 175 - G. Weyer, In Mössbauer Effect Methodology, Vol 10, Edited by I. J. Gruvermann (Plenum, New York 1976) p. 301;
- 176 - M. J. Tricker, Surf. Defect Prop. Solids 6 (1977) 106;
- 177 - M. J. Tricher, R. K. Thorpe, J. H. Freeman and G. A. Gard, Phys. Stat. Sol. (33) (1976) K97;
- 178 - J. Stanek, J. Sawicki and B. Sawicka, Nucl. Intr. And Meth. 130 (1975) 613;
- 179 - W.A. Macedo and W. Keune, Phys. Rev. Lett. 61(4) (1988) 475;
- 180 - Teruya Shinjo, Surf. Science 438 (1999) 329;
- 181 - W. Keune, A. Schatz, R. Ellerbrock, A. Fuest; Katrin Wilmers and R. A. Brand, J. Appl. Phys. 79(8) (1996) 4265;
- 182 - S. K. Xia, E. Baggio-Saitovitch and C. Larica, Phys. Rev. B 49(2) 927;
- 183 - K. Mibu, M. Almokhtar, S. Tanaka, A. Nakanishi, T. Kobayashi and T. Shinjo, Phys. Rev. Lett. 84(10) (2000) 2243;
- 184 - R. D. Ellerbrock, A. Fuest, A. Schatz, W. Keune and R. A. Brand, Phys. Rev. Lett. 74(15) (1995) 3053;
- 185 - L. C. C. M. Nagamine, A. Biondo, L. G. Pereira, A. Mello, J. E. Schmidt, T. W. Chimendes and J. B. M. Cunha, J. Appl. Phys. 94(9) (2003) 5881;
- 186 - Francesc Salvat and Joan Parellada, Nucl. Intr. And Meth. Phys. Res. B1 (1984) 70;
- 187 - G. P. Huffman, Nucl. Intr. And Meth. 137 (1976) 267;
- 188 - John Bainbridge, Nucl. Intr. And Meth. 128 (1975) 531;
- 189 - V. E. Cosslett and R. N. Thomas, Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 883;
- 190 - F. Salvat, J. D. Martinez, R. Mayol and J. Parellada, Comp. Phys. Comm. 42 (1986) 93;
- 191 - B. D. Sawica and Sawiki, Topics in Current Physics, Mössbauer Spectroscopy II, The Exotic Side of The Method, Edited by U. Gonser Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, p. 145;
- 192 - U. Gonser, Mössbauer spectroscopy, In Topics in Applied Physics, Vol. 5, Edited by U. Gonser, Springer, Berlin, 1975, p1;
- 193 - V. Kuncser, W. Keune, M. Vopsaroiu, P. R. Bissell, Nucl. Intr. And Meth. Phys. Res. B 196 (2002) 135;
- 194 - J. Stöhr and R. Nakajima, IBM Journal of Research and Development 42(1) (1998) 1;

- 195 - J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 470;
- 196 - J. Stöhr, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 75 (1995) 253;
- 197 - J. B. Kortright, D. D. Awschalom, J. Stöhr, S. D. Bader, Y. U. Idzerda, S. S. P. Parkin, Ivan K. Schuller, H.-C. Siegmann, *J. Magn. Magn. Mater.* 207 (1999) 7;
- 198 - F. Wilhelm, *Magnetic Properties of Ultrathin Films, Coupled Trilayers and 3d/5d Multilayers Studied By X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Doctor Dissertation (2000);
- 199 - F. Sette, C. T. Chen, Y. Ma, S. Modesti, and N. V. Smith, in *X-Ray Absorption Fine Structure*, S. S. Hasnain, Ed., Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1991, p. 96;
- 200 - L. H. Tjeng, Y. U. Idzerda, P. Rudolf, F. Sette, and C. T. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* 109 (1992) 288;
- 201 - J. Hunter Dunn, D. Arvanitis, N. Martensson, M. Tischer, F. May, M. Russo, and K. Baberschke, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 1111;
- 202 - W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1;
- 203 - J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B.* 12(11) (1975) 5016;
- 204 - M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, sixth (1980);
- 205 - O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 2707;
- 206 - P. Soderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 12911;
- 207 - J. Stöhr and Y. Wu, in *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, A. S. Schlachter and F. J. Wuilleumier, Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994, p. 221;
- 208 - H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant, and A. Nilsson, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16067;
- 209 - G. Van der Laan and I. W. Kirkman, *J. Phys. Condens. Matter.* 4 (1992) 4189;
- 210 - B. T. Thole and G. van der Laan, *Phys. Rev B* 38(5) (1988) 3158;
- 211 - H. Daimon, T. Nakatani, S. Imada, S. Suga, Y. Kagoshima, and T. Miyahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1480;
- 212 - R. P. Feynman and R. B. Leighton and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. I, Part 2, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1964;
- 213 - P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 694;

- 214 - B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1943;
- 215 - J. Stohr and H. Konig, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3748;
- 216 - J. Stohr, NEXAFS Spectroscopy, Vol. 25 of Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag, Heidelberg, 1992;
- 217 - P. Sainctavit, M.-A. Arrio and C. Brouder, Phys. Rev. B 51 (1995) 12766;
- 218 - R. Wu, D. Wang and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3581;
- 219 - R. Wu and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1994;
- 220 - C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, E. Pellegrin and F. Sette, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 152;
- 221 - A. Ankudinov and J. J. Rehr, Phys. Rev. B 51 (1995) 1282;
- 222 - J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 32 (1985) 4899;
- 223 - R. Nakajima, J. Stöhr and Y. U. Idzerda, Phys. Rev. B 59 (1999) 6421;
- 224 - B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables 54(2) (1993) 181;
- 225 - J. Kanamori, in Anisotropy and Magnetostriction of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials, Magnetism Vol. I. Edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic, New York) 1963;
- 226 - D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet and G. A. Held, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3752;
- 227 - O. Eriksson, A. M. Boring, R. C. Albers, G. W. Fernando and B. R. Cooper, Phys. Rev. B 45 (1992) 2868;
- 228 - Diana Guenzburger and D. E. Ellis, comunicação privada (2005);
- 229 - G.Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmmerman and P. J. Durham, Phys. Rev. B 50(6) (1994) 3861;
- 230 - P. James, O. Erikson, B. Johansson and I. A. Abrikosov, Phys. Rev. B 59(1) (1999) 419;
- 231 - J. Kunes, P. M. Oppeneer, H.-Ch. Mertins, F. Schäfers, A. Gaupp, W. Gudat and P. Novak, Phys. Rev. B 64 (2001) 174417-1;
- 232 - M. A. Morales, H. Lassri, A. Biondo, A. M. Rossi and E. Baggio Saitovitch, J. Magn. Mater. 256 (2003) 93;

- 233 - R. Boom, F. R. de Boer, A. K. Niesten and A. R. Miedema, *Physica* 115B (1983) 285;
- 234 - A. K. Niesten, A. R. Miedema, F. R. de Boer and R. Boom, *Physica* B 152 (1988) 303;
- 235 - E. C. Passamani, B. Croonenborghs, B. Degroote and A. Vantomme, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 174424;
- 236 - R. L. Rodriguez-Suárez, L. H. Vilela Leão, F. M. Aguiar, S. M. Rezende e A. Azevedo, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 1212;
- 237 - J. R. Fermin, M. A. Lucena, A. Azevedo, F. M. Aguiar e S. M. Rezende, *J. Appl. Phys.* 87(9) (2000) 6421;
- 238 - S. M. Rezende, A. Azevedo, F. M. de Aguiar, M. A. Lucena, J. R. Fermin e S. S. Parkin, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 321;
- 239 - P. Auric, S. Bouat and B. Rodmacq, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 3755;
- 240 - F. R. De Boer, R. Boom and A. R. Miedema, *Physica* 113B (1982) 18;
- 241 - Wijn H. P. J., *Data in Science and Technology, Magnetic Properties of Metals d-Elements, Alloys and Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1991);
- 242 - N. V. Smith, C. T. Chen, F. Sette and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1023;
- 243 - M. Tafur, A. D. Alvarenga, V. P. Nascimento, W. Alayo, P. Munayco e E. Baggio Saitovitch, submetido ao *J. Appl. Phys.*;
- 244 - P. Gambardela, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, *Science* 300 (2003) 1130;
- 245 - B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar and C. Demangeat, *Surface Science* 518 (2002) 104;
- 246 - H. A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, N. B. Brookes and J. B. Goedkoop, *Surface Science* 377-379 (1997) 466-469;
- 247 - A.D. Alvarenga, F. Garcia, L. C. Sampaio, C. Giles, F. Yokaichiya, C. A. Achete, R. A. Simão e A. P. Guimarães, *J. Magn. Magn. Mater.* 233 (2001) 74;
- 248 - A. D. Alvarenga, F. Garcia, W. D. Brewer, M. Gruyters, M. Gierlings, M. S. Reis, P. Panistod, L. C. Sampaio and A. P. Guimarães, *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245;
- 249 - S. Hofmann, *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 827;



- 250 - S. Hofmann., Appl. Phys., 13 (1977) 205;
- 251 - B. Navinsek, P. Panjan, A. Zabkar and J. Fine, J. Vac. Sci. Technol. A 3(3) (1985) 671;
- 252 - Joseph Fine, P. A. Lindfors, M. E. Gorman, R. L. Gerlach, B. Navinsek, D. F. Mitchell, G. P. Chambers, J. Vac. Sci. Technol. A 3(3) (1985) 1413;
- 253 - Joseph Fine, Boris Navinsek, J. Vac. Sci. Technol. A 3(3) (1985) 1408;
- 254 - A. Zalar, S. Hofmann, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B18 (1987) 655.