Estudo de bicamadas FM/AF e válvulas de spin por ressonância ferromagnética

Thiago Eduardo Pedreira Bueno

Setembro de 2014

THIAGO EDUARDO PEDREIRA BUENO

Estudo de bicamadas FM/AF e válvulas de spin por ressonância ferromagnética

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de DOUTOR EM FÍSICA.

> Área de concentração: Física da matéria condensada Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago (UFMG) Coorientador: Prof. Dr. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock (UFMG)

Departamento de Física - ICEx - UFMG

Setembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meu pais que sempre me apoiaram: à minha mãe Lazara que foi o alicerce principal dessa família e ao meu pai Gilberto (que certamente estaria orgulhoso se aqui estivesse).

À minha amada namorada Daliana, pela companhia, apoio e paciência em todos os momentos. Aos meus queridos irmãos, Lucas e Tadeu, pelo apoio em todos os períodos da minha vida que mesmo estando tão distante se fizeram muito presentes, e aos demais familiares que sempre me motivaram e acreditaram em mim.

Ao Departamento de Física da UFMG pela oportunidade de aprendizado e trabalho. Aos professores Roberto Paniago (orientador) e Klaus Krambrock (Coorientador) por toda orientação, sugestão de trabalhos e auxílio na execução.

Aos amigos do Laboratório: Guilherme, Gustavo e Daniel por todo companheirismo e amizade. Aos demais amigos que fiz durante o doutorado, em especial Diogo, Wendell, Emilson, Daniel Bretas e Brunão.

Aos meus eternos irmãos de moradia republicana: república Bastilha (Ouro Preto), Bastilha-BH (Belo Horizonte) e Happy Family (Recife).

Por toda colaboração que recebi dos colegas da UFPE: Prof. Antonio Azevedo, Rafael Otoniel e Luis Vilela. Ao Professor Waldemar Macedo (CDTN) pela colaboração na fabricação de amostras e ao Prof. Roberto Suarez/Roberton (PUC-Chile) por toda discussão na interpretação dos resultados. Ao LNLS pelas oportunidades de pesquisa e pelo suporte fornecido.

Por fim, a Capes, pelo apoio financeiro.

(Thiago Eduardo P. Bueno)

Sumário

1	Introdução		1	
2	Energia magnética em filmes finos e multicamadas magnéticas		6	
	2.1	Introd	ução	6
	2.2	Anisot	ropia Magnetocristalina	7
		2.2.1	Sistemas cúbicos	9
		2.2.2	Anisotropia em Sistemas Hexagonais - Uniaxial	11
		2.2.3	Anisotropia uniaxial induzida em filmes policristalinos	12
	2.3	Energi	ia magnética associada à anisotropia de superfície ou interface	15
	2.4	Energi	ia de desmagnetização ou anisotropia de forma	17
	2.5	Energi	ia Zeeman	19
	2.6	Energi	ias presentes em filmes compostos por multicamadas	19
		2.6.1	Exchange bias	20
		2.6.2	Acoplamento bilinear e biquadrático	26
	2.7	Energi	ia livre magnética	28
3	Téc	nicas e	experimentais	31
	3.1	Introd	ução	31
	3.2	Fabric	ação de amostras	31
3.3 Ressonância Ferromagnética		nância Ferromagnética	34	
		3.3.1	Introdução	34
		3.3.2	O experimento de ressonância ferromagnética	41

		3.3.3	Campo de ressonância ferromagnética - Relação de dispersão	43
		3.3.4	Bicamada FM/AF- Campo de ressonância	55
		3.3.5	Largura de linha - Mecanismos de relaxação magnética	58
		3.3.6	Implementação da técnica de ressonância ferromagnética (FMR) no DF/UFMG	61
4	\mathbf{Res}	ultado	s e discussões	65
	4.1	Induçă para b	ão e controle da não colinearidade dos eixos uniaxial e unidirecional picamadas FM/AF	65
	4.2	Induçă deposi	ão de eixos fáceis não colineares para válvulas de spin fabricadas por ção oblíqua	71
5	Con	nclusõe	es e perspectivas	79
\mathbf{A}	Art	igos		83
	A.1			84
	A.2			85
	A.3			86
	A.4			87
	A.5			88

Referências

89

Lista de Figuras

1.1	Medida da variação de resistência elétrica para uma válvula de spin com campo paralelo à direção de eixo fácil das camadas ferromagnéticas, note que valores positivos de campos correspondem ao sentido oposto do campo efetivo de <i>exchange bias</i> . Esta VS é composta por Py(12 nm)/Cu(4,5 nm)/Py(12 nm)/IrMn(12 nm)[10]	3
2.1	Curvas de magnetização para ferro cúbico de corpo centrado para as dire- ções cristalográficas [100], [110] e [111]. O eixo fácil está na direção [100], ou seja, a magnetização de saturação é alcançada com a aplicação de um campo magnético de menor intensidade em relação às demais direções [32].	7
2.2	Vetor magnetização em relação aos eixos cartesianos em coordenadas esfé- ricas	8
2.3	(a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a válvula de spin Co/Cu/Co fabricadas por <i>sputtering</i> com buffer-layer de Ta (7.5 nm) depositada com inclinação entre a direção de evaporação e a normal da amostra de 60° [62]. Esta imagem corresponde à seção transversal do filme paralela ao plano de incidência. Nota-se a formação de grãos colunares na buffer de Ta. As imagens (b) e (c) foram obtidas por meio de Microsco- pia de Varredura por Tunelamento para filmes de Fe fabricados por MBE sobre um substrato de Si(111) com incidência oblíqua de 60° e normal, respectivamente [63].	13
2.4	Imagem da superfície obtida pela técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para um filme de cobalto com 3,0 μm de espessura fabricado	
	por <i>sputtering</i> com incidência oblíqua de 45^o [64]	14

2.5	(a) Ilustração do suporte utilizado para fixar os substratos na fabricação de bicamadas FM/AF. (b) Geometria da deposição por sputtering oblíqua para um sitema com 1 magnetron sputtering. O sistema utilizado para se fabricar as válvulas de spin possui 5 magnetrons com esta geometria de deposição, dispostas entre si por um ângulo de 72^{o} [68]	15
2.6	Dependência de $K^{eff} \times t_{Co}$ em função de t_{Co} para multicamadas (a) po- licristalinas e (b) epitaxial, para multicamadas de Co/Pd depositadas nas temperaturas de 20°C e 200°C [71]	16
2.7	Ilustração dos dipolos magnéticos não compensados para um material em forma elipsoidal magnetizado.	17
2.8	Curvas de magnetização a 77 K para partículas de Co (material ferro- magnético) cobertas por CoO (material antiferromagnético) com diâmetro aproximado de 20 nm, onde a linha tracejada representa a amostra resfri- ada a campo nulo, enquanto a linha contínua mostra o ciclo de histerese para a amostra resfriada com campo de 10 kOe [1]	20
2.9	Diagrama descrevendo como orientar a anisotropia do AF ao aquecer e resfriar (a - b) a amostra sobre influência do campo magnético externo (<i>field annealing</i>). Também é apresentada uma ilustração das fases do ciclo de histerese para uma bicamada FM/AF acoplada por <i>exchange bias</i> (b - e) [95]	22
2.10	Esquema de formação de parede de domínio na camada AF [98]. É mos- trado somente uma das subredes no AF. Observe que longe da interface a magnetização da camada AF se alinha com o eixo uniaxial, \hat{x}	23
2.11	Comparativo entre duas simulações de FMR para um filme simples e para uma bicamada magnética para $H_{RA} = 0$ (a) e $H_{RA} \neq 0$ (b) utilizando a mesma escala para H_R . Ambas as curvas verdes mostram o comportamento de um filme simples contendo anisotropia uniaxial. As curvas vermelhas apresentam a simetria de uma bicamada FM/AF. As linhas horizontais pretas representam o valor médio médio do campo de ressonância. Note que para H_{RA} diferente de zero existe um deslocamento isotrópico para valores mais baixos de H_R .	25
2.12	Ilustração de uma tricamada composta de dois materiais ferromagnéticos separados por uma camada de filme metálico não magnético	28

2.13	Esquema da configuração de amostras compostas por filmes simples (a), bicamadas acopladas FM/AF acopladas por <i>exchange bias</i> (b) e válvulas de spin (c). As ligas que compões as camadas ferromagnéticas são Permalloy - Py (Ni ₈₁ Fe ₁₉) e FeCo (Co ₆₀ Fe ₄₀). A liga antiferromagnética é composta por Ir ₂₀ Mn ₈₀ . A <i>buffer layer</i> e a camada protetora são compostas por Cobre.	29
3.1	Ilustração de uma magnetron DC em uma câmara de vácuo, sistema típico de evaporação por <i>sputtering</i> [98]	32
3.2	Spin precessionando em torno de um campo magnético	35
3.3	Ilustração de uma onda de spin com comprimento de onda infinito (modo uniforme). As ondas de spin são quantizadas, sendo seu quantum chamado mágnon. Os mágnons são excitados termicamente e obedecem à estatística de <i>Bose-Einstein</i>	36
3.4	Ilustração para o comportamento da magnetização de uma amostra sob influência simultânea dos campos magnéticos estático e de microondas	37
3.5	Ilustração do espectro de ressonância ferromagnética com forma de linha Lorentziana, tendo uma largura de linha ΔH .	40
3.6	Ilustração de um espectro de absorção obtido devido à modulação do campo magnético	41
3.7	Esquema simplificado da montagem experimental de FMR [68]	42
3.8	Sistema de coordenadas utilizado no cálculo da relação de dispersão para uma válvula de spin. O eixo z é colocado de forma perpendicular à super- fície da amostra.	48
3.9	Dependência angular do campo de ressonância ferromagnética no sistema válvula de spin para vários valores do acoplamento bilinear entre as cama- das FM. Os parâmetros fixos utilizados durante a simulação foram $4\pi M_{EF1} =$ $4\pi M_{EF2} = 10$ kG, $H_{U1} = 30$ Oe, $H_{U2} = 50$ Oe, $H_E = 100$ Oe, $H_{RA} = 150$ Oe. Os valores de H_{BL} foram (a) 15 Oe, (b) 50 Oe, (c) -15 Oe e (d) -50 Oe. As curvas cinzas são para o sistema desacoplado, enquantos as verdes e vermelhas são para as camadas acopladas FM ₁ e FM ₂ , respectivamente. Foi considerado que o campo da parede de domínio é muito maior que o campo de interação na interface FM2/AF3, isto é $H_W >> H_E$.	54

3.10	Simulações computacionais utilizando a Equação (3.78) para o comporta- mento do campo de ressonância ferromagnética para uma bicamada FM/AF (Py(7 nm)/IrMn(12 nm)). Os valores adotados para H _{EB} foram 0 Oe (a), 10 Oe (b), 30 Oe (c), 50 Oe (d), 75 Oe (e) e 100 Oe (f). Estas simulações foram realizadas para frequência de microondas de 9,312 GHz e os demais parâmetros adotados na equação foram $4\pi M_{EF} = 10$ kG, $H_W = 900$ Oe, $H_U = 40$ Oe, $H_{RA} = 50$ Oe	57
3.11	Dependência angular da largura de linha para filmes de permalloy com 12 nm de espessura, e ajustados numericamente com os mecanismos de relaxação mais relevantes presentes em cada amostra. Detalhes sobre os métodos de fabricação e os parâmetros utilizados nos ajustes numéricos são fornecidos na referência [68]	60
3.12	Representação do espectrômetro de FMR antes (a) e depois (b) de verifi- carmos que a potência de microondas danificava as amostras	62
3.13	Medidas sucessivas da dependência angular para o campo de ressonância (a) e largura de linha (b) para uma bicamada composta por Py(12nm)IrMn(12nm), para diferentes valores de atenuação de potência de microondas	63
3.14	Medidas sucessivas da dependência angular para o campo de ressonância e largura de linha atenuando em 20 dB a potência de microondas para a bicamada FM/AF composta por Py(12nm)IrMn(12nm)	64
3.15	Campo de ressonância e largura de linha de linha média em função da ate- nuação da potência de micro-ondas para uma bicamada FM/AF composta por Py(12nm)IrMn(12nm)	64
4.1	(a) Esquema de deposição oblíqua por <i>sputtering</i> assistida por campo mag- nético. (b) Sistema de coordenadas utilizado para análise de ressonância ferromagnética. $\hat{u}_{AF} \in \hat{u}_{FM}$ indicam respectivamente as direções das aniso- tropias unidirecional e uniaxial	67
4.2	Dependência angular no plano para o campo de ressonância ferromagnética (H_R) para bicamadas FM/AF (Py(12 nm)/IrMn (12 nm)) para diferentes ângulos de inclinação ϕ_0 . Os pontos correspondem aos resultados experi-	
	mentais e as linhas vermelhas ao ajuste numérico.	68

- 4.3 Dependência angular para a largura de linha ΔH obtida por FMR para bicamadas FM/AF compostas por Py/IrMn para $\phi_0 = 0^\circ$, 30° , 60° e 90° . Os círculos pretos correspondem aos dados experimentais, as linhas sólidas correspondem ao ajuste numérico obtido levando em conta os mais relevantes mecanismos de amortecimento da magnetização. As linhas pontilhadas correspondem às contribuições individuais para os mecanismos de relaxação considerados.
- 4.4 Esquema de deposição oblíqua para um *cluster flange* com 5 magnetrons sputtering, arranjadas de forma que o ângulo ψ de inclinação de uma com a outra seja de 72°. O ângulo entre a direção de deposição e a normal do filme (ψ) é estimado em aproximadamente 38° para todas as fontes. Os alvos de Py, FeCo, IrMn, Cu e Ru foram ordenados como mostrado na figura. 72

70

- 4.6 (a) Espectros de absorção de micro-ondas para diferentes ângulos azimutais para SV₁: Si(100)/Py(10,0nm)/Ru(1,0nm)/FeCo(10,0nm)/IrMn(7,5nm).
 (b) Dependências angulares de H_R (círculos verdes para FM₁ e círculos vermelho para FM₂) para SV₁. As linhas sólidas pretas correspondem aos ajustes numéricos obtidos utilizando o modelo descrito na Seção 3.3.3. Os parâmetros obtidos pelos ajustes numéricos são apresentados na Tabela 4.2. 75
- 4.7 (a) Espectros de absorção de micro-ondas para diferentes ângulos azimutais para SV₂: Si(100)/Py(8,0nm)/Ru(1,5nm)FeCo(9,0nm)/IrMn(7,5nm).
 (b)Dependências angulares de H_R (círculos verdes para FM₁ e círculos vermelhos para FM₂) para SV₂. As linhas sólidas pretas correspondem aos ajustes numéricos obtidos utilizando o modelo descrito na Seção 3.3.3. Os parâmetros obtidos pelos ajustes numéricos são apresentados na Tabela 4.2. 76

- 5.2 Variação angular do campo de ressonância ferromagnética (H_R) nas temperaturas 15 K, 50 K, 110 K, 170 K, 230 K e 290 K para um filmes simples (a) e uma bicamada FM/AF (b) compostos por Cu(3 nm)/Py(12 nm)/Cu(3 nm)/Si(100) e Cu(3 nm)/Py(12 nm)/IrMn(12 nm)/Cu(3 nm)/Si(100), respectivamente. Pontos pretos correspondem aos resultados experimentais e as linhas vermelhas aos ajustes numéricos com uso da Equação (3.78). . . . 82

Lista de Tabelas

- 4.1 Valores dos campos de anisotropia H_U , H_E , e H_{RA} e os ângulos η e β com respeito ao eixo x para a inclinação do eixo uniaxial e unidirecional respectivamete, obtidos pelo ajuste numérico para a dependência angular no plano de H_R (Figura 4.2). ΔH_E , $\Delta\beta$ e c/a são parâmetros extraídos do ajuste numérico para a dependência angular da largura de linha (Figura 4.3) 69

Resumo

O tema deste estudo é a investigação de fenômenos magnéticos em multi-camadas metálicas compostas por camadas ferromagnéticas (FM), antiferromagnéticas (AF) e não magnéticas (NM). Foram fabricadas por *sputtering* bicamadas FM/AF (Py/IrMn) que apresentam o fenômeno de exchange bias e válvulas de spin (FM/NM/FM/AF -Py/Ru/FeCo/IrMn) que exibem acoplamento bilinear entre as camadas FMs. Foram explorados os efeitos da inclinação da amostra em relação à direção de evaporação e também da ação de um campo magnético aplicado durante o crescimento dos filmes. Amostras preparadas sob essas condições podem apresentar fortes anisotropias uniaxiais e o controle de tais propriedades é de grande interesse. As propriedades magnéticas desses sistemas foram caracterizadas por meio da técnica de ressonância ferromagnética (FMR). Destas medidas obtém-se dois parâmetros importantes: o campo de ressonância ferromagnética (H_R) , cuja análise da dependência angular $(H_R \times \phi)$ permite quantificar os campos efetivos de anisotropias magnéticas; e a largura de linha (ΔH), que fornece os mecanismos de relaxação da magnetização pela estudo da sua dependência angular ($\Delta H \times \phi$). Foi desenvolvido um método que permite controlar a direção da anisotropia de exchange bias em bicamadas FM/AF fabricadas por deposição oblíqua assistida por campo magnético (\vec{H}_0) . Verificou-se que a inclinação entre a direção de evaporação e a normal ao substrato é determinante na direção do eixo de anisotropia uniaxial da camada ferromagnética devido ao efeito de *self-shadowing*. A primeira camada FM depositada (Py) cresce magnetizada paralelamente ao campo aplicado. Ao depositar o material antiferromagnético (IrMn), os momentos magnéticos das suas primeiras camadas se alinham ao do Py por interação de troca, e o restante dessa camada cresce com direção bem determinada de anisotropia antiferromagnética. Válvulas de spin foram fabricadas sem campo magnético aplicado em um sistema magnetron *sputtering* que possui duas inclinações fundamentais com forte influência sobre as propriedades das amostras: (i) inclinação entre as fontes magnetrons e o substrato, esta é responsável por induzir forte anisotropia uniaxial; (ii) ângulo entre as magnetrons adjacentes, esta é responsável por induzir eixos de anisotropia uniaxial não colineares. A não colinearidade induzida das anisotropias magnéticas foi identificada e quantificada por medidas de FMR. Este trabalho mostra a possibilidade de se projetar e fabricar válvulas de spin com direções bem determinadas dos eixos uniaxiais das camadas ferromagnéticas.

Abstract

The theme of this work is the investigation of magnetic phenomena of metallic multilayers composed of ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AF) and nonmagnetic (NM) layers. We have fabricated by sputtering FM/AF (Py/IrMn) bilayers, which present exchange bias and spin valves (FM/NM/FM/AF - Py/Ru/FeCo/IrMn) that exhibit bilinear coupling between FMs layers. The effects of the tilt angle of the sample relative to the evoparation direction as well as the influence of a magnetic field applied during film growth were explored. Samples prepared under these conditions may show strong uniaxial anisotropy and the control of such properties is of great interest. Magnetic properties of these systems have been characterized by ferromagnetic resonance (FMR). These measurements yield two important parameters: the ferromagnetic resonance field (H_R) , whose analysis of the angular dependence in film plane $(H_R \times \phi)$ allows the determination of the effective magnetic anisotropy field; and the line widths (ΔH) , which provide the magnetization relaxation mechanisms by studying its angular dependence $(\Delta H \times \phi)$. A method was developed to control the direction of the exchange bias anisotropy in FM/AF bilayers fabricated by oblique deposition assisted by magnetic field (\vec{H}_0) . It was found that the inclination between the evaporation direction and the substrate normal determines the uniaxial anisotropy direction of the ferromagnetic layer due to the self shadowing effect. The first deposited FM layer (Py) grows magnetized parallel to the applied field. By depositing the antiferromagnetic material (IrMn), the magnetic moments of its first layers allign to the Py layers by the exchange interaction, and the rest of this layer grows in a well-determined direction of antiferromagnetic anisotropy. Spin valves were fabricated without an applied magnetic field in a magnetron sputtering system which has two fundamental inclinations, with strong influence on the sample properties: (i) the tilt angle between the magnetron sources and the substrate, which is responsible to induce strong uniaxial anisotropy; (ii) the angle between adjacent magnetrons, which is responsible to inducing noncollinear uniaxial anisotropy axes. The induced non-collinearity of the magnetic anisotropies was identified and quantified by FMR measurements. This work shows the possibility to design and fabricate spin values with well-defined directions of the axes of the uniaxial ferromagnetic layers.

Capítulo 1

Introdução

Pesquisas envolvendo magnetismo fazem parte de um campo muito fértil e ativo da Física da Matéria Condensada. Este campo é responsável por proporcionar revoluções nos costumes da sociedade, que vão desde à invenção da bússola, que foi um importante instrumento para navegação no início da era moderna, à descoberta das correlações entre eletricidade e magnetismo, da qual fez surgir, por exemplo, os motores e geradores elétricos. Nas décadas de 1920 e 1930 o surgimento da mecânica quântica possibilitou a compreensão das propriedades atômicas da matéria, e resultou em um forte progresso na ciência e engenharia de materiais. A partir da década de 1970 ocorreram enormes evoluções na síntese de materiais magnéticos, possibilitando a fabricação de novos materiais com composição química, espessura e estrutura cristalina bem determinadas, resultando na descoberta de novos fenômenos magnéticos e aplicações tecnológicas. Foram descobertos materiais com interações em superfícies planas (filmes finos com dimensão "d" igual a 2) ou ou em cadeias lineares (fios com dimensão "d" igual a 1) e com ordenamentos complexos (sistemas modulares). Dentre estes materiais, filmes finos compostos por multicamadas metálicas magnéticas são até os dias atuais objetos de intenso estudo, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Essas pesquisas são motivadas por potenciais aplicações tecnológicas e por interesses científicos, pois estes sistemas possuem diversos fenômenos magnéticos interessantes decorrentes de efeitos de superfícies e interfaces. Como exemplo, destacam-se as bicamadas FM/AF, compostas por duas camadas: uma ferromagnética (FM) e outra antiferromagnética (AF). Esta estrutura pode apresentar um deslocamento em campo no ciclo de histerese, comportamento conhecido como exchange bias [1], além do aumento da coercividade. Outra estrutura importante, conhecida como válvula de spin (VS), é composta por duas camadas ferromagnéticas separadas por um espaçador metálico não magnético (NM). Esta tricamada (FM/NM/FM) apresenta propriedades magnéticas singulares devido ao acoplamento de troca indireto entre

as camadas FMs através da camada NM (acoplamento bilinear [2] e biquadrático [3]) e ao efeito de magnetorresistência gigante (GMR) [4]. Devido à descoberta da GMR em 1988 [4], Peter Grümberg e Albert Fert foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 2007 [5]. Inicialmente, esse efeito foi verificado em baixas temperaturas para multicamadas $|Fe(3nm)Cr(0,9nm)|_{40}$ fabricadas por epitaxia por feixe molecular (MBE). Após a produção de multicamadas por *sputtering* e o efeito de GMR ser verificado à temperatura ambiente [6, 7], iniciou-se uma onda de investigações experimentais e teóricas sobre fenômenos de transporte dependentes do spin [8, 9]. A funcionalidade de uma válvula de spin ocorre devido à mudança da resistência elétrica de acordo com a direção das magnetizações das camadas FMs. A resistência elétrica é baixa quando ambas as magnetizações das camadas ferromagnéticas estão na mesma direção e sentido, e é alta quando as magnetizações estão em sentidos opostos. Fenomenologicamente a variação de resistência elétrica (ΔR) é proporcional a $(1 - \cos(\Delta \theta))$, onde $\Delta \theta$ é o ângulo entre as magnetizações adjacentes. A GMR depende da orientação relativa entre magnetizações e da composição química, espessura e rugosidade na interface do material NM. Sistemas compostos por multicamadas acopladas por *exchange* podem alcançar uma variação de resistência $\frac{\Delta R\%}{R}$ da ordem de 100%. A figura 1.1 representa a variação da resistência elétrica (ΔR) em função do campo magnético aplicado para uma válvula de spin Pu/Cu/Py/IrMn. Em altos valores de campo magnético aplicado a magnetização da amostra está totalmente saturada. À medida que o campo diminui a magnetização da camada presa inicia sua reversão. Quando as duas magnetizações ficam antiparalelas (região do platô) o sinal de GMR é máximo. A magnetização da camada livre é saturada em torno de campos nulos e para valores negativos de campo as duas magnetizações estão novamente alinhadas (resistência baixa). Observe a alta intensidade do campo coercivo da camada presa, este comportamento é característico do acoplamento de *exchange bias*.

Dispositivos baseados em GMR foram rapidamente aplicados na indústria de gravação magnética como sensores magneto-resistivos em cabeças de discos rígidos (HDs)[11–14]. Foi nesta área de gravação magnética que ocorreu a maior expansão comercial de materiais magnéticos nos últimos anos, o grande sucesso dessa aplicação ocorre devido ao baixo custo, não-volatilidade, alta densidade, e capacidade quase ilimitada de gravar e regravar informações. Esta tecnologia está presente na crescente proliferação do uso de computadores. A Fundação Getúlio Vargas realiza anualmente a 25 anos pesquisas visando retratar o mercado de Tecnologia da Informação (TI), em 1988 o Brasil tinha 1 milhão de computadores e em 2014 esse número chegou a 136 milhões, ou seja, dois computadores para cada três habitantes. Estima-se que no ano de 2014 foram vendidos 24,8 milhões de unidades (uma por segundo), e a perspectiva é que em 2016 exista um computador por habitante no Brasil [15]. Um dos fatores que contribuiu para esse crescimento foi o preço dos HDs, que



Figura 1.1: Medida da variação de resistência elétrica para uma válvula de spin com campo paralelo à direção de eixo fácil das camadas ferromagnéticas, note que valores positivos de campos correspondem ao sentido oposto do campo efetivo de *exchange bias*. Esta VS é composta por Py(12 nm)/Cu(4,5 nm)/Py(12 nm)/IrMn(12 nm)[10].

vem sofrendo uma redução exponencial em seu custo. Aliado a esse crescimento, o mundo vem experimentando um aumento da capacidade de armazenamento de dados. Em 2005 Mark Kryder estabeleceu que a capacidade de armazenamento dos discos rígidos dobra a cada ano (isto ficou conhecido como Lei de Kryder). Essa taxa supera o aumento da velocidade de processamento, que de acordo com a *lei de Moore* duplica a cada 18 meses, este cenário indica que a capacidade de dados armazenados em equipamentos computacionais vem crescendo além da capacidade de processamentos desses dados [16]. Em 2011 os discos rígidos foram utilizados para armazenar 70% dos dados [17], porém essa tecnologia vem perdendo espaço para dispositivos de armazenamento em estado sólido, pois estes consomem pouca energia elétrica, são menores e robustos, porém, estes são bem mais caros. Também existem pesquisas buscando novas aplicações, como em memórias de acesso aleatórios (MRAM - Magnetic Random Access Memory) [18, 19] e bio-sensores [20, 21]. Surgiu assim um novo campo de pesquisa, a spintrônica, que explora o grau de liberdade de spin do elétron em adição à sua carga. As referências [22–27] fazem parte de uma edição especial "Nature Materials Insight - Spintronics" fornecendo uma visão geral dos últimos avanços nesta área de pesquisa.

Em vista das motivações apresentadas, o foco do presente estudo é a investigação de

fenômenos magnéticos em multicamadas heterogêneas compostas por metais FM, NM e AF. Foram investigadas as propriedades magnéticas de bicamadas FM/AF e válvulas de spin (FM/NM/FM/AF) produzidas por *sputering*. As ligas que compões as camadas ferromagnéticas são Permalloy - Py $(Ni_{81}Fe_{19})$ e FeCo $(Co_{60}Fe_{40})$. A liga antiferromagnética é composta por $Ir_{20}Mn_{80}$ (IrMn). A buffer layer e a camada protetora são compostas por Cobre. Este método de deposição utiliza equipamentos de alto vácuo e permite a fabricação de multicamadas em condições controláveis de composição química, espessura, pressão, temperatura, geometria da evaporação e campo magnético aplicado durante a deposição. A combinação desses parâmetros de evaporação influencia diretamente na intensidade e na direção das anisotropias magnéticas das amostras. Nesta tese os efeitos da geometria de deposição (inclinação da amostra em relação à direção de deposição e o ângulo entre as fontes evaporantes) são fortemente explorados, como por exemplo, a indução e controle das direções das anisotropias magnéticas. Para caracterizar as propriedades magnéticas, foi utilizada a técnica de ressonância ferromagnética (FMR), definida como absorção ressonante da radiação eletromagnética por um material ferromagnético, quando na presença de um campo magnético externo. A FMR é uma poderosa ferramenta na exploração dos fenômenos magnéticos presente em filmes finos; com ela é possível obter os valores de campos efetivos de anisotropia e investigar os mecanismos de relaxação magnética. Propriedades estruturais, morfológicas e inomogeneidades afetam diretamente o comportamento da dependência angular da ressonância e da largura de linha, logo a FMR também é utilizada como técnica complementar no controle da qualidade dos filmes. Os resultados experimentais foram analisados considerando modelos fenomenológicos para quantificar e interpretar as anisotropias e os mecanismos de relaxação.

Os capítulos que se seguem são organizados da seguinte forma:

No Capítulo 2 são apresentados os principais modelos magnéticos para a descrição dos sistemas estudados. As energias magnéticas que contribuem para a obtenção das propriedades magnéticas de filmes simples e multicamadas são descritas em detalhe. O fenômeno de *exchange bias* e os acoplamentos bilinear e biquadrático (e outros) são discutidos para se obter a expressão da energia livre magnética para a estrutura de válvula de spin.

O Capítulo 3 contém uma descrição das técnicas experimentais utilizadas na fabricação e caracterização de amostras: (i) Deposição por evaporação catódica ou *sputtering*, utilizada para preparar as estruturas magnéticas estudadas; (ii) Ressonância Ferromagnética (FMR), utilizada para caracterizar os campos efetivos de anisotropias magnéticas e estudar os mecanismos de relaxação magnética das amostras. Também é apresentada a abordagem matemática utilizada para a interpretação dos resultados experimentais [28]. Para o ajuste teórico da dependência angular do campo de ressonância em FMR (relação de dispersão) são demonstradas as adaptações realizadas para inclusão dos efeitos de não colinearidade entre os eixos de anisotropia induzidos durante a fabricação das multicamadas.

No Capítulo 4 serão apresentados os principais resultados obtidos por FMR para bicamadas FM/AF e válvulas de spin fabricadas por *sputtering* com incidência oblíqua. No Capítulo 5 é apresentado um resumo dos resultados obtidos e das perspectivas para próximos trabalhos.

Além dos projetos envolvendo o estudo de multicamadas por ressonância ferromagnética, foram realizadas diversas atividades de instrumentação envolvendo auxílio na manutenção, projeto e construção de equipamentos laboratoriais para ultra-alto-vácuo. Também foram automatizadas, por meio de programação *Labview* as seguintes técnicas experimentais: Magnetometria Kerr (MOKE), Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e Espectroscopia de elétrons Auger. Nos Apêndices A1 a A5 estão listadas as publicações desta tese e dos trabalhos em colaboração, que foram desenvolvidos durante o período de doutoramento.

Capítulo 2

Energia magnética em filmes finos e multicamadas magnéticas

2.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentadas e discutidas as energias magnéticas presentes em filmes finos ferromagnéticos (FM) e multicamadas magnéticas. Os resultados experimentais serão interpretados através da minimização da energia livre magnética total do sistema, fornecendo a posição de equilíbrio da magnetização em função das propriedades anisotrópicas da amostra e do campo magnético aplicado. Anisotropia magnética é a existência de uma direção preferencial para o alinhamento dos momentos magnéticos. A anisotropia pode decorrer de vários fatores, tais como: estrutura cristalina, forma da amostra, tensão interna, efeitos de superfícies e/ou interfaces. Nas próximas seções, serão apresentados separadamente os termos de energia correspondentes às anisotropias magnetocristalinas cúbica e uniaxial, de desmagnetização, de superfície, e Zeeman. Também serão discutidas as energias para filmes compostos por multicamadas metálicas. Serão apresentadas as energias que contribuem para o fenômeno de exchange bias em uma nanoestrutura do tipo bicamada FM/AF. Discutiremos ainda a energia de troca entre camadas ferromagnéticas para uma tricamada composta por duas camadas ferromagnéticas separadas por camada metálica não magnética (FM/NM/FM). Por fim, será descrita a energia livre magnética para a estrutura de válvula de spin estudada.

2.2 Anisotropia Magnetocristalina

A energia magnetocristalina em materiais magnéticos é atribuída à interação spinórbita entre os spins de cada átomo com a rede cristalina do material. Em decorrência disto, existem direções preferenciais para o alinhamento dos momentos magnéticos. Nas curvas de magnetização em função do campo magnético para materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos monocristalinos, observa-se que existem certas direções de eixos cristalográficos onde campos menos intensos (mais intensos) são requeridos para saturar a magnetização do sistema, estas direções são conhecidas como eixos fáceis de magnetização (eixos duros de magnetização) [29–31]. Na Figura 2.1 é apresentada a resposta da magnetização para um monocristal de ferro na fase cúbica de corpo centrado (CCC) sob um campo magnético aplicado nas direções [100] (eixo fácil), [110] (eixo intermediário) e [111] (eixo duro). Para baixos campos, a magnetização na direção [100] é muito maior que nas demais direções. Este comportamento é conhecido como anisotropia magnetocristalina.



Figura 2.1: Curvas de magnetização para ferro cúbico de corpo centrado para as direções cristalográficas [100], [110] e [111]. O eixo fácil está na direção [100], ou seja, a magnetização de saturação é alcançada com a aplicação de um campo magnético de menor intensidade em relação às demais direções [32].

Neste trabalho será utilizada a abordagem fenomenológica devido à sua simplicidade e por fornecer os coeficientes experimentais, considerando a energia magnetocristalina como uma expansão em série de potências das componentes da magnetização, e levando em conta a simetria do material. A direção da magnetização $\vec{m} = \vec{M}/||M|| = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ em relação aos eixos coordenados pode ser escrita como função dos cossenos diretores α_i dados por

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \operatorname{sen}\theta \cos\phi, \\
\alpha_2 &= \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi, \\
\alpha_3 &= \cos\theta,
\end{aligned}$$
(2.1)

onde $\phi \in \theta$ são os ângulos azimutal e polar em coordenadas esféricas, respectivamente (ver Figura 2.2).



Figura 2.2: Vetor magnetização em relação aos eixos cartesianos em coordenadas esféricas.

Logo, a densidade de energia magnetocristalina por unidade de área (E_{Cris}) será escrita por uma expansão em séries de potências em função das componentes da magnetização $(\vec{m} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3))$:

$$E_{Cris}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = E_0 + \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots, \quad (2.2)$$

onde os termos E_0 , b_i , b_{ij} , b_{ijk} ..., correspondem às amplitudes da energia magnetocristalina cúbica de ordem zero, um, dois, três..., respectivamente.

A energia magnetocristalina depende da direção da magnetização, porém, ela é independente do sentido da mesma. Logo, os termos ímpares da Equação (2.2) devem ser desconsiderados para garantir que $E(\vec{M}) = E(-\vec{M})$ ou $E(\alpha_i) = E(-\alpha_i)$. Portanto, podemos reduzir a expansão para a densidade de energia para:

$$E_{Cris}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = E_0 + \sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \sum_{i,j,k,l,m,n} b_{ijklmn} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l \alpha_m \alpha_n + \dots$$
(2.3)

2.2.1 Sistemas cúbicos

Para encontrarmos a equação da energia magnetocristalina cúbica, começaremos expandindo o segundo termo da Equação (2.3):

$$\sum_{i,j} b_{ij}\alpha_i\alpha_j = b_{11}\alpha_1^2 + b_{22}\alpha_2^2 + b_{33}\alpha_3^2 + (b_{12} + b_{21})\alpha_1\alpha_2 + (b_{13} + b_{31})\alpha_1\alpha_3 + (b_{23} + b_{32})\alpha_2\alpha_3.$$
(2.4)

Como o mínimo de energia depende apenas da direção de magnetização, não levando em conta o sentido $(E(\vec{M}) = E(-\vec{M}))$, os termos cruzados devem ser tomados como nulos $(b_{ij} = 0 \text{ para } i \neq k)$. Em sistemas cúbicos, os termos i = 1, 2 e 3 são indistinguíveis, logo $b_{11} = b_{22} = b_{33}$. Então, a Equação (2.4) pode ser reescrita como:

$$\sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j = b_{11} (\alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2 + \alpha_{33}^2).$$
(2.5)

Fazendo um procedimento semelhante ao anterior para o terceiro e quarto termo da Equação (2.3), obtemos as seguintes expressões:

$$\sum_{i,j,k,l} b_{i,j,k,l} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l = b_{1111} (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + 6b_{1122} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2),$$
(2.6)

$$\sum_{i,j,k,l,m,n} b_{i,j,k,l,m,n} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l \alpha_m \alpha_n = b_{111111} (\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) + 15b_{111122} (\alpha_1^2 \alpha_2^4 + \alpha_1^4 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^4 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + 90b_{112233} \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2, \qquad (2.7)$$

Note que todos os termos com expoentes ímpares foram tomados como nulos para garantir que $E(\vec{M}) = E(-\vec{M})$. Para simplificar essas equações são tomadas as seguintes relações

matemáticas baseadas na condição de normalização, pois esta corresponde ao módulo do vetor unitário \overrightarrow{m} [33]:

$$1 = \alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2 + \alpha_{33}^2, \tag{2.8}$$

$$1 = (\alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2 + \alpha_{33}^2)^2 = \alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4 + 2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2),$$
(2.9)

$$1 = (\alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2 + \alpha_{33}^2)^3 = \alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6 + 6\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + 3(\alpha_1^2\alpha_2^4 + \alpha_1^4\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^4 + \alpha_1^4\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^4 + \alpha_2^4\alpha_2^3),$$
(2.10)

e multiplicando a Equação (2.8) por $\alpha_1^2 \alpha_2^2$ temos:

$$\alpha_1^4 \alpha_2^2 + \alpha_2^4 \alpha_1^2 = \alpha_1^2 \alpha_2^2 - \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2.$$
(2.11)

Substituindo as Equações (2.5), (2.6), (2.7), (2.8), (2.9), (2.10) e (2.11) em (2.3), a densidade de energia magnetocristalina cúbica pode ser escrita como:

$$E_{Cris}^{Cubica} = E_0 + b_{11} + b_{1111}(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + 6b_{1122}(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + b_{111111}(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) + 90b_{112233}(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + 15b_{111122}(\alpha_1^2\alpha_2^4 + \alpha_1^4\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^4 + \alpha_1^4\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^4 + \alpha_2^4\alpha_3^2).$$

$$(2.12)$$

Fazendo a substituição das relações matemáticas envolvendo as constantes $E_0 e b_{ijklmn}$ por coeficientes K_{Ci} , onde esses coeficientes são chamados de coeficientes de anisotropia magnetocristalina para simetria cúbica, obtêm-se

$$E_C = K_{C0} + K_{C1} \left(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2 \right) + K_{C2} \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \dots$$
(2.13)

Sabendo que $K_{C1} >> K_{C2}$, na maioria das vezes somente o primeiro termo da Equação (2.13) é considerado. Por fim são substituídos os valores dos cossenos diretores mostrados na Figura 2.2 e fornecidos na Equação (2.1) para reescrever a densidade de energia de anisotropia cúbica em coordenadas esféricas:

$$E_c = K_{C0} + \frac{1}{4} K_{C1} \left(\operatorname{sen}^4 \theta \operatorname{sen}^2 2\phi + \operatorname{sen}^2 2\theta \right).$$
 (2.14)

Dependendo do material, K_{C1} (erg/cm^2) pode assumir valores positivos ou negativos.

Ligas metálicas que possuem anisotropia magnetocristalina desprezível, apresentam alta permeabilidade magnética e baixo valor para o campo coercivo. A liga conhecida como *Permalloy* (Py) é composta por $Fe_x Ni_{1-x}$ e para 0.18 < x < 0.25 apresenta ani-

sotropia magnetocristalina praticamente nula e alta permeabilidade magnética. Estas propriedades fazem do Py um dos mais importantes ímãs moles, consequentemente com diversas aplicações, desde núcleos de transformadores e até camadas livres de válvulas de spin. Contudo, ainda não está claro do ponto de vista fundamental por que a anisotropia magnetocristalina cúbica para o Py é pequena [34], se ambos o Fe e o Ni possuem grandes constantes de energias magnetocristalina à temperatura ambiente $(K_{C1}^{Fe}=4,7\times10^5 \text{ erg/cm}^3 \text{ e } K_{C1}^{Ni}=-5,7\times10^4 \text{ erg/cm}^3)$ [35]. Pela abordagem fenomenológica adotada nessa seção, seria possível combinar esses dois materiais de forma a minimizar a anisotropia magnetocristalina, pois $K_{C1}^{Fe} > 0$ implica em eixo fácil ao longo da direção [100] e eixo duro na direção [101], e $K_{C1}^{Ni} < 0$ resulta no eixo fácil na direção [111] e eixo duro na direção [100].

2.2.2 Anisotropia em Sistemas Hexagonais - Uniaxial

Sistemas hexagonais (por exemplo o Cobalto), têm o eixo fácil de magnetização paralelo ao eixo c. Fazendo as considerações análogas às tomadas na seção anterior, o cálculo para a densidade de energia para um sistema ferromagnético hexagonal (Cobalto) é dada por [33]:

$$E_{Cris}^{Hex} = K_{H0} + K_{H1}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + K_{H2}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 + K_{H3}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^3 + K_{H4}(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)(\alpha_1^4 - 14\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^4),$$
(2.15)

os coeficientes K_{Hi} são chamadas de constantes de anisotropia magnetocristalina uniaxial. Escrevendo em coordenadas esféricas a Equação (2.15), temos então:

$$E_{Cris}^{Hex} = \left(K_{H0} + K_{H1} \operatorname{sen}^2 \theta + K_{H2} \operatorname{sen}^4 \theta + K_{H3} \operatorname{sen}^6 \theta + K_{H4} \operatorname{sen}^6 \theta \cos \phi ... \right) t,$$
(2.16)

onde t é a espessura, θ é o ângulo entre o eixo c (direção [0001]) e a direção da magnetização no material com anisotropia uniaxial. Consequentemente pelo fato da energia depender somente do ângulo θ ($E(\theta)$), esta é chamada de uniaxial.

2.2.3 Anisotropia uniaxial induzida em filmes policristalinos

Em filmes policristalinos, a anisotropia uniaxial é provocada por algum processo físico durante a fabricação da amostra, atuando de forma a alterar sua morfologia, e resultando em um eixo fácil para magnetização. Muitos estudos envolvendo indução e caracterização desta anisotropia podem ser encontrados na literatura devido à aplicação em componentes de micro-ondas e rádio frequência, com objetivo de aumentar a permeabilidade e a frequência de ressonância [36–38]. Existem vários métodos de fabricação de amostras que induzem um aumento do campo de anisotropia uniaxial. Os principais são: a aplicação de campo magnético durante a deposição [39–44], aquecimento com campo magnético (*field annealing*) [45–47] e deposição em geometria oblíqua [48–60].

Para filmes que apresentam anisotropia uniaxial no plano $(\theta = \frac{\pi}{2})$, surge então uma dependência azimutal para esta energia. Para modificar a Equação (2.17), mantendo a condição $E(\alpha) = E(-\alpha)$ imposta anteriormente, acrescente potências pares para o ângulo azimutal de modo que:

$$E_U(\theta,\phi) = \left(K_{U1}\operatorname{sen}^2\theta\operatorname{sen}^2(\phi-\eta) + K_{U2}\operatorname{sen}^4\theta\operatorname{sen}^4(\phi-\eta)\right)t,\tag{2.17}$$

onde η é a direção do eixo uniaxial em relação ao eixo x cartesiano. K_{U1} e K_{U2} são as constantes de anisotropia uniaxial de primeira e segunda ordens, respectivamente.

Um dos focos desse trabalho é a investigação dos efeitos da deposição por incidência oblíqua em multicamadas magnéticas. Os efeitos da geometria de deposição na anisotropia magnética em filmes são estudados desde 1959, quando Smith [49] verificou que o ângulo entre o substrato e a direção de deposição por evaporação térmica contribui para o surgimento de uma anisotropia uniaxial em filmes de *permalloy* sobre vidro. Knorr e Hoffman [48] verificaram simultaneamente e de forma independente as mudanças induzidas na anisotropia magnética em filmes de ferro. Em 1996, Hoshi et al. [61] propuseram um modelo teórico para explicar as mudanças na anisotropia magnética em filmes de Fe com a variação do ângulo de incidência de deposição. Foi proposto que este método de fabricação de amostras gera grãos alongados com o eixo maior perpendicular à direção de incidência, sendo esta morfologia associada a mudanças na anisotropia magnética. McMichael et al. [62] investigaram filmes simples de Py e Co e tricamadas de Co/Cu/Co fabricadas sobre uma camada semente (*buffer-layer*) de Tântalo (Ta) depositados por sputtering oblíquo. Os autores mostraram através de resultados experimentais, que o campo de anisotropia dos filmes aumenta fortemente para ângulos de deposição entre 40° e 60°, alcançando valores superiores a 1500 Oe para filmes de Co com 3 nm de espessura. Além da caracterização magnética, os autores obtiveram imagens da microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (ver Figura 2.3.a). Foram observadas estruturas colunares com 8 nm de largura de Ta inclinadas em direção à fonte de deposição e alongados perpendicularmente à direção de evaporação. A interface Ta/Co se apresentava bastante ondulada com 2 nm de amplitude.

Mais recentemente Ya-Peng *et al.* [63] fabricaram filmes de Fe por MBE com incidência normal e oblíqua sobre um substrato de Si(111) contendo pequenos degraus. Na Figura 2.3.b é mostrada a imagem da superfície da amostra obtida por meio do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM) para amostras depositadas com inclinação entre a normal da amostra e a direção de evaporação de 60°. A seta verde representa a projeção da direção do fluxo de evaporação no plano do filme, note que os grãos brancos são alongados perpendicularmente a essa direção e esta amostra possui uma rugosidade média 0,65 nm. A Figura 2.3.c representa a imagem da superfície para a amostra fabricada por incidência normal apresentando uma distribuição de grãos isotrópicos e com rugosidade média muito menor (aproximadamente 0,12 nm). Essa mudança na morfologia de filmes fabricados por deposição com incidência oblíqua é conhecida como efeito de *self-shadowing*.



Figura 2.3: (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a válvula de spin Co/Cu/Co fabricadas por *sputtering* com buffer-layer de Ta (7.5 nm) depositada com inclinação entre a direção de evaporação e a normal da amostra de 60° [62]. Esta imagem corresponde à seção transversal do filme paralela ao plano de incidência. Nota-se a formação de grãos colunares na buffer de Ta. As imagens (b) e (c) foram obtidas por meio de Microscopia de Varredura por Tunelamento para filmes de Fe fabricados por MBE sobre um substrato de Si(111) com incidência oblíqua de 60° e normal, respectivamente [63].

Outro trabalho interessante buscando mostrar a textura granular induzida pelo efeito de *self-shadowing* foi realizado por Kazuhiro *et al.* [64]. Eles investigaram o alinhamento dos grãos em filmes de cobalto depositados por evaporação térmica com incidência oblíqua de 45° sobre substrato de vidro. Na Figura 2.4 é mostrada uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da superfície do filme, onde percebe-se que os grãos são alongados perpendiculares à projeção da direção de evaporação no plano do filme. A direção alongada dos grãos é da ordem de 1 μm enquanto o eixo menor é da ordem de 0,3 μm . Além disso, os autores verificaram a tendência dos eixos maiores dos grãos serem paralelos entre si.



Figura 2.4: Imagem da superfície obtida pela técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para um filme de cobalto com 3,0 μm de espessura fabricado por *sputtering* com incidência oblíqua de 45^o [64].

Para investigar a influência da geometria de deposição em bicamadas FM/AF [65, 66], foram fabricados portas amostras com inclinações bem definidas e com um pequeno espaço entre as chapas metálicas. Espaço este que serve para inserção de um ímã para deposição assistida por campo magnético (ver Figura 2.5.a). Para investigar efeitos de deposição oblíqua em válvulas do spin [67] não foi necessário fabricar um porta amostras especial, pois o sistema utilizado na preparação de amostras possui fontes magnetrons inclinadas em relação ao substrato (ver Figura 2.5.b).



Figura 2.5: (a) Ilustração do suporte utilizado para fixar os substratos na fabricação de bicamadas FM/AF. (b) Geometria da deposição por sputtering oblíqua para um sitema com 1 magnetron sputtering. O sistema utilizado para se fabricar as válvulas de spin possui 5 magnetrons com esta geometria de deposição, dispostas entre si por um ângulo de 72^o [68].

2.3 Energia magnética associada à anisotropia de superfície ou interface

Na seção anterior foi discutido que a direção do eixo fácil para um monocristal ferromagnético depende da simetria da rede cristalina devido à interação spin-órbita. Também foi mencionado que a quebra de simetria em filmes policristalinos também causa uma anisotropia uniaxial. Porém, não foi levado em consideração a presença da superfície, que resulta na quebra de simetria do sistema e consequentemente em uma energia diferente para os átomos próximos à superfície em relação aos mais internos. Em filmes finos a proporção de átomos pertencentes à superfície é muito maior que para filmes espessos. Esta energia associada à superfície desempenha um papel importante nas propriedades de materiais ferromagnéticos com dimensões inferiores a 10 nm. Néel em 1958 foi o primeiro a propor a existência de uma anisotropia associada à superfície [69]. Fenomenologicamente esta anisotropia se manifesta de modo semelhante à anisotropia uniaxial, sendo o eixo uniaxial perpendicular ao plano da amostra. Logo, a expressão matemática para energia de superfície por unidade de área, levando em conta o ângulo da magnetização com um eixo perpendicular à superfície da amostra, é dada por:

$$E_S = -tK^{eff}\cos^2\theta,\tag{2.18}$$

onde θ é o ângulo entre a direção da magnetização e a direção normal ao plano do filme e t a espessura da amostra. A constante de anisotropia de superfície efetiva K^{eff} (erg/cm^3) inclui as contribuições de superfície ou interface (K_S , por unidade de área) e de volume (K_V , por unidade de volume). A energia de superfície dada pela Equação (2.18) pode forçar a magnetização para o plano da amostra ($K^{eff} < 0$) ou para fora do plano da amostra ($K^{eff} > 0$).

Draaisma *et al.* [70] foram os primeiros a explicar a ocorrência de anisotropia magnética perpendicular em multicamadas de Co/Pd devido à anisotropia de superfície propondo a seguinte equação para K^{eff} :

$$K^{eff} = K_V + \frac{2K_S}{t},\tag{2.19}$$

o fator 2 surge da suposição de que o filme é formado por duas superfícies idênticas e t é a espessura do filme. Para ilustrar a influência da superfície, Broeder *et al.* [71] reescreveram a equação anterior da seguinte forma:

$$K^{eff} \times t = K_V t + 2K_S. \tag{2.20}$$

Utilizando esta equação, os autores [71] ajustaram numericamente seus pontos experimentais e determinaram K_V e K_S pelo gráfico $K^{eff} \times t_{Co}$ versus t_{Co} (Figura 2.6). O valor da espessura de Cobalto t_{Co} para $K^{eff} \times t_{Co} = 0$ é chamado de espessura crítica $\left(t_c = -\frac{2K_S}{K_V}\right)$. Para $t_{Co} < t_c$, a magnetização é perpendicular à superfície do filme e se $t_{Co} > t_c$ o eixo fácil é paralelo ao plano do filme.



Figura 2.6: Dependência de $K^{eff} \times t_{Co}$ em função de t_{Co} para multicamadas (a) policristalinas e (b) epitaxial, para multicamadas de Co/Pd depositadas nas temperaturas de $20^{\circ}C$ e $200^{\circ}C$ [71].

2.4 Energia de desmagnetização ou anisotropia de forma

A energia de desmagnetização (também conhecida como anisotropia de forma) favorece a orientação da magnetização no plano de um filme fino ferromagnético. Esta origina-se da existência de dipolos magnéticos não compensados na superfície do material, quando a amostra está magnetizada. Para entender a presença dessa anisotropia, suponha a existência de um único domínio magnético saturado devido à interação com um campo magnético externo (\vec{H}) , ou seja, todos os momentos de dipolos magnéticos estão alinhados na mesma direção e sentido de \vec{H} (ver Figura 2.7.*a*). Localmente os dipolos internos se cancelam, porém, como a interação dipolar é de longo alcance, os dipolos externos (na superfície) contribuem para o surgimento de um campo magnético \vec{H}_D . Este campo magnético contrário à magnetização da amostra é conhecido como campo de desmagnetização (ver Figura 2.7.*b*).



Figura 2.7: Ilustração dos dipolos magnéticos não compensados para um material em forma elipsoidal magnetizado.

O valor líquido do campo magnético interno da amostra depende da forma dos grãos e da direção \overrightarrow{H} , pois este sempre terá seu valor subtraído do campo de desmagnetização $(\overrightarrow{H_D})$. Para grãos elipsoidais, o campo magnético local interno é escrito como [72]:

$$\overrightarrow{H}_i = \overrightarrow{H} - \overrightarrow{H_D}.$$
(2.21)

Observando a Figura 2.7, conclui-se que \overrightarrow{H}_D depende da forma da amostra e é proporcional à magnetização, porém tem sentido oposto. Desta forma, é possível escrever uma relação entre $\overrightarrow{H_D}$ e \overrightarrow{M} :

$$\overrightarrow{H_D} = -\overleftrightarrow{D} \cdot \overrightarrow{M}. \tag{2.22}$$

onde \overleftrightarrow{D} é chamado de tensor de desmagnetização e depende da geometria da amostra. Esta energia possui forte dependência com a geometria do material. Por este motivo, ela é a responsável pela origem da anisotropia de forma presente em filmes finos e em diversas nano-estruturas magnéticas [73–79].

A equação que descreve a energia de desmagnetização por unidade de área é definida como [80]:

$$E_D = -t\frac{1}{2}\int \vec{M} \cdot \vec{H}_D dV, \qquad (2.23)$$

onde t é a espessura e o fator $\frac{1}{2}$ surge do fato do campo $\overrightarrow{H_D}$ ser auto-induzido (esse fator evita que a energia entre dois dipolos seja contabilizada duas vezes). Substituindo a Equação (2.22) na (2.23), obtém-se a seguinte expressão para a energia de desmagnetização:

$$E_D = \frac{1}{2} V \overrightarrow{M} \cdot \overleftrightarrow{D} \cdot \overrightarrow{M}, \qquad (2.24)$$

onde V é o volume da amostra e \overleftrightarrow{D} é um tensor diagonal que representa os semi-eixos a, b e c de um elipsóide [33], cujo traço da matriz, que representa esse tensor tem valor igual a 4π no sitema CGS $(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 4\pi)$.

Tomando
$$\overrightarrow{M} = M\left(\operatorname{sen}\theta\cos\phi\widehat{i} + \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi\widehat{j} + \cos\theta\widehat{k}\right)$$
 na Equação (2.24) tem-se que:

$$E_D = \frac{1}{2} V M^2 \left(D_{xx} \mathrm{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + D_{yy} \mathrm{sen}^2 \theta \mathrm{sen}^2 \phi + D_{zz} \cos^2 \theta \right).$$
(2.25)

Para um filme fino somente D_{zz} é diferente de zero $(D_{zz} = 4\pi)$. Portanto, a energia de desmagnetização por unidade de área torna-se:

$$\frac{E_D}{A} = t2\pi M^2 \cos^2\theta. \tag{2.26}$$

Esta energia é mínima para $\theta = \frac{\pi}{2}$ ou $\frac{3\pi}{2}$, ou seja, é o termo de energia magnética responsável por manter a magnetização no plano de um filme fino. Pode haver casos em que a energia de superfície (Equação (2.18)) competirá com a energia de desmagnetização (Equação (2.26)) fazendo com que $\cos(\theta) \neq 0$, ou seja, a magnetização teria uma componente fora do plano do filme.

As energias associadas à superfície e à desmagnetização possuem a mesma dependência angular, ou seja, ambas são proporcionais a $\cos^2(\theta)$. Assim, pode-se escrever as energias observadas nas Equações (2.18) e (2.26) como apenas uma equação chamada de Energia de Anisotropia de Forma:

$$\frac{E_F}{A} = t \left(2\pi M^2 - \frac{2K_S}{t}\right) \cos^2\theta.$$
(2.27)

Nesse trabalho foram investigados filmes finos e para estas amostras K_V torna-se desprezível em relação ao termo K_S . A Equação (2.27) mostra que existe uma competição entre a energia de superfície e de desmagnetização, fazendo com que em certas situações a magnetização tenha uma componente fora do plano, ou seja, quando $\frac{2K_S}{t} > 2\pi M^2$.

2.5 Energia Zeeman

A energia Zeeman presente nos materiais ferromagnéticos ocorre devido à interação dos momentos magnéticos $(\overrightarrow{\mu})$ desse material com o campo magnético externo (\overrightarrow{H}) . Esta energia é dada por [81]:

$$E_Z = -\sum_i \overrightarrow{\mu}_i \cdot \overrightarrow{H}, \qquad (2.28)$$

onde μ_i é o i-ésimo momento magnético da amostra. Dividindo-se a Equação (2.28) pelo volume da amostra, podemos expressar a energia Zeeman em termos da magnetização $\left(\overrightarrow{M} = \frac{1}{V}\sum_i \overrightarrow{\mu}_i\right)$. Então, a Energia Zeeman no sistema CGS, para um filme ferromagnético por unidade de área (A), é dada por:

$$\frac{E_Z}{A} = -t\vec{M}\cdot\vec{H},\tag{2.29}$$

onde A e t correspondem à área e à espessura de cada camada magnética, respectivamente. Essa energia é mínima quando a magnetização está alinhada na direção do campo magnético aplicado.

2.6 Energias presentes em filmes compostos por multicamadas

Nas Seções 2.3 e 2.4 foram abordadas as contribuições para a energia magnética de um filme fino ferromagnético devido à presença de uma superfície. Nesta seção serão apresentadas as contribuições para a energia magnética de um sistema composto por multicamadas metálicas, levando em consideração como essas camadas interagem entre si devido suas interfaces. Esta seção está dividida em duas partes. Na Seção 2.6.1, são apresentados os termos de energia decorrentes do contato atômico na interface entre um filme fino ferromagnético e antiferromagnético (*exchange bias*). Na Seção 2.6.2, serão apresentadas as interações entre multicamadas ferromagnéticas separadas por um filme metálico não magnético (válvula de spin).

2.6.1 Exchange bias

O exchange bias ou anisotropia unidirecional é um fenômeno de interface entre uma camadas ferromagnética e outra antiferromagnética. Fenomenologicamente é como se existisse um campo magnético interno de sentido único, favorecendo uma certa direção e sentido e desfavorecendo o sentido oposto. Em 1956, Meiklejohn e Bean [1] investigaram o comportamento magnético para partículas de cobalto com superfície oxidada e verificaram, ao resfriar as amostras até 77 K expondo-as a um campo magnético de 10 kOe, que o ciclo de histerese apresentava um aumento de coercividade e um deslocamento em campo (ver Figura 2.8). Este efeito ficou conhecido como exchange bias e decorre da interação de troca na interface FM/AF.



Figura 2.8: Curvas de magnetização a 77 K para partículas de Co (material ferromagnético) cobertas por CoO (material antiferromagnético) com diâmetro aproximado de 20 nm, onde a linha tracejada representa a amostra resfriada a campo nulo, enquanto a linha contínua mostra o ciclo de histerese para a amostra resfriada com campo de 10 kOe [1].

Sistemas granulares compostos por materiais ferromagnéticos com a superfície oxidada para criar uma casca antiferromagnética como Ni-NiO, Fe-FeO e FeCo-CoO foram bastante investigados [82–86]. Porém, o maior foco de pesquisas em *exchange bias* ocorreu em filmes finos compostos por bicamadas ferromagnética/antiferromagnética (bicamadas FM/AF). Graças ao desenvolvimento de técnicas de fabricação de amostras em alto vácuo (por exemplo: *sputtering* e epitaxia por feixe molécular - MBE) é possível obter amostras com interfaces relativamente controladas [10, 87–98].

Na Figura 2.9 é ilustrada de maneira qualitativa e didática, as configurações da magnetização de uma bicamada (FM/AF) ao longo de um ciclo de histerese, no qual o campo é aplicado paralelo ao eixo unidirecional. Supondo inicialmente que o sistema está a uma temperatura T, onde $T_{N\acute{e}el} < T < T_{Curie}$ sob influência de um campo magnético externo (Figura 2.9.a), os spins da camada AF estão em um estado paramagnético (desordenado), enquanto os spins da camada FM estão orientados ao longo do campo. Em seguida, o sistema é resfriado até uma temperatura $T < T_{N\acute{e}el}$ (Figura 2.9.b). Devido à interação de exchange na interface, os spins da superfície da camada AF nessa região irão se acoplar aos spins da camada FM, que estão orientados devido o campo magnético externo. Os outros spins no AF irão se alinhar na direção de um eixo uniaxial de maneira que a magnetização seja nula nessa camada. Com o filme FM saturado, inicia-se a reversão do campo externo, se a anisotropia do AF for suficientemente forte, os spins FM próximos a interface estarão fortemente acoplados necessitando de um campo magnético maior para começarem a rotacionar (Figura 2.9.c). À medida que o campo aumenta no sentido oposto ao eixo unidirecional, a camada FM se torna uniformemente magnetizada devido à interação Zeeman (figura 2.9.d). Quando o valor do campo começa a diminuir (Figura 2.9.e), os spins da camada FM começarão a girar em um valor de campo menor, pois a interação com os spins da camada AF agora exercem um torque favorecendo a magnetização a orientar-se no eixo unidirecional (como se existisse um campo magnético interno favorecendo esta direção e sentido).

Meiklejohn e Bean foram os primeiros a verificar o fenômeno e a propor um modelo teórico baseado em seus resultados experimentais [84]. Neste modelo, os materiais AF e FM interagem por *exchange* na interface. A camada FM é considerada composta por um monodomínio magnético e sua magnetização rotaciona de maneira uniforme durante um ciclo de histerese. O AF tem sua anisotropia magnética uniaxial rígida bem definida no plano com magnetização não compensada na interface. Fenomenologicamente, a energia de *exchange bias* por unidade de área é escrita como:

$$E_{eb} = -J_E \cos(\phi - \beta), \tag{2.30}$$



Figura 2.9: Diagrama descrevendo como orientar a anisotropia do AF ao aquecer e resfriar (a - b) a amostra sobre influência do campo magnético externo (*field annealing*). Também é apresentada uma ilustração das fases do ciclo de histerese para uma bicamada FM/AF acoplada por *exchange bias* (b - e) [95].

onde J_E é a constante de anisotropia de troca ou *exchange* e $\phi - \beta$ é o ângulo entre a direção da magnetização e a direção da anisotropia unidirecional. Note que essa contribuição de energia é mínima quando a magnetização é paralela ao campo de anisotropia ($\phi - \beta = 0$) e máximo quando a magnetização está orientada no sentido oposto ($\phi - \beta = \pi$), para $J_E > 0$. Para este modelo o campo de *exchange* (H_E) calculado teoricamente é duas ordens de grandeza maior que os valores obtidos experimentalmente. Este primeiro modelo não leva em consideração imperfeições como, por exemplo, rugosidade na interface, materiais policristalinos, e formação da parede de domínio na camada AF. Buscando modelos mais
realísticos, diversos pesquisadores vêm acrescentando novas contribuições para a energia magnética livre do sistema FM/AF.

Aproximadamente cinco anos após a descoberta do efeito exchange bias, o conceito de rigidez magnética do AF foi primeiramente abandonado por Néel. Ele propôs que o material AF possui uma anisotropia fraca e introduziu o conceito de formação de parede na interface no material FM, no AF ou em ambos. [99]. A formação da parede de domínio pode diminuir de forma considerável a energia magnética e o valor do campo de exchange bias. O modelo utilizado nesse trabalho com objetivo de incorporar a energia da parede de domínio foi adaptado por Mauri et al. [100]. Para este modelo, a espessura da parede de domínio estável no material FM seria da ordem de 100 nm [94], esta espessura é muito maior que as dos filmes ferromagnéticos estudados aqui ($\approx 10nm$). Logo, vamos assumir que a parede de domínio é formada no AF e o que os spins no FM tem o mesmo ângulo em relação ao eixo x (eixo escolhido como o de anisotropia uniaxial no AF - ver Figura 2.10).



Figura 2.10: Esquema de formação de parede de domínio na camada AF [98]. É mostrado somente uma das subredes no AF. Observe que longe da interface a magnetização da camada AF se alinha com o eixo uniaxial, \hat{x} .

A contribuição para a energia magnética por unidade de área devido à formação da parede de domínio no AF é dada por [100]:

$$E_W = \sigma_W \left(1 - \cos\beta\right),\tag{2.31}$$

onde $\sigma_W = 2\sqrt{AK_{AF}}$ é a energia magnética por unidade área na camada AF, e as constantes A e K_{AF} são respectivamente a constante de *exchange* e de anisotropia cristalina no AF, β é o ângulo que a magnetização da primeira camada faz com o eixo uniaxial do AF.

Todos os modelos propostos até agora tentam explicar os valores do campo de exchange bias. Porém, esses modelos não explicam comportamentos como o aumento da coercividade e o deslocamento do campo de ressonância verificado em experimentos de ressonância ferromagnética (FMR). O aumento de coercividade é conhecido em filmes ferromagnéticos em contato com materiais antiferromagnéticos mesmo sem a presença de exchange bias [101–103]. Este fenômeno foi batizado por "rotatable anisotropy", em português é comum encontrarmos as nomenclaturas anisotropia rotatória ou anisotropia rodável. Neste sentido, o modelo proposto por Stiles e McMichael [62, 89] considera a influência de grãos com tamanhos e direções de anisotropias diferentes. Neste sistema, os grãos com alta constante de acoplamento direto na interface FM/AF e com a direção de anisotropia próxima da direção da anisotropia unidirecional não revertem seus spins no processo de reversão da magnetização, apresentando um comportamento reversível e preservam a ordem antiferromagnética, contribuindo para o deslocamento em campo magnético no ciclo de histerese. Porém, os grãos acoplados na interface e que possuem eixos fáceis orientados além de um certo ângulo crítico em relação ao eixo fácil da camada ferromagnética acompanharão a magnetização do FM, e portanto apresentam um comportamento irreversível. Estes últimos contribuem para o aumento da coercividade.

Estes grãos no material antiferromagnético cuja magnetização acompanha a rotação da magnetização do filme ferromagnético, contribuem para o surgimento de um campo efetivo paralelo à direção da magnetização do material ferromagnético (anisotropia rotatória). A influência desse campo efetivo é observada diretamente em medidas de ressonância ferromagnética (FMR) para filmes com *exchange bias*. Este efeito é caracterizado por um deslocamento isotrópico para valores menores de campo de ressonância ferromagnética em medidas com dependência angular ($H_R \times \phi$). Os detalhes da técnica FMR, incluindo teoria e experimento, são mostrados na Seção 3.3.

Nas Figuras 2.11.a e 2.11.b são mostradas simulações para o comportamento do campo de ressonância ferromagnética (H_R) para um filme simples (linha verde) e para uma bicamada FM/AF (linha vermelha) sem e com a presença da anisotropia rotatória, respectivamente. Note que a existência de um campo efetivo de anisotropia rotatória ($H_{RA} \neq 0$, Figura 2.11.b) cria um deslocamento médio do campo de ressonância para baixo. Medidas de ressonância consistem em saturar a amostra e fazer sua magnetização precessionar em torno de um campo magnético externo. Portanto, o eixo fácil deve possuir um campo de ressonância menor que o eixo duro. No filme simples, é possível perceber que a 0° e 180°, os campos de ressonância são os menores e aproximadamente iguais (devido à anisotropia uniaxial). Nas bicamadas, o campo magnético necessário para saturar a amostra na direção fácil do eixo unidirecional ($\phi_H = 0^\circ$) é muito menor que para $\phi_H = 180^\circ$ (efeito do *exchange bias*). A presença da anisotropia rotatória tem como característica o deslocamento isotrópico para valores menores de campo de ressônancia, isso ocorre devido ao acoplamento dos momentos magnéticos do AF com a magnetização do FM, ou seja, esta anisotropia age como uma anisotropia uniaxial cujo eixo de anisotropia acompanha a magnetização da camada ferromagnética.



Figura 2.11: Comparativo entre duas simulações de FMR para um filme simples e para uma bicamada magnética para $H_{RA} = 0$ (a) e $H_{RA} \neq 0$ (b) utilizando a mesma escala para H_R . Ambas as curvas verdes mostram o comportamento de um filme simples contendo anisotropia uniaxial. As curvas vermelhas apresentam a simetria de uma bicamada FM/AF. As linhas horizontais pretas representam o valor médio médio do campo de ressonância. Note que para H_{RA} diferente de zero existe um deslocamento isotrópico para valores mais baixos de H_R .

Em resumo, o campo de EB origina-se do acoplamento entre a magnetização do filme ferrromagnético e os grãos estáveis da camada antiferromagnética que possuem volume acima de um certo valor crítico (grãos AF estáveis). Estes grãos possuem tamanho e energia de anisotropia suficientes para suportar uma parede de domínio estável à medida que a magnetização do FM é rotacionada. Grãos AF menores do que este valor crítico não possuem energia de anisotropia suficiente para suportar uma parede de domínio e neste caso sua ordem AF varia irreversivelmente. O acoplamento do FM com os grãos estáveis dá origem ao deslocamento no ciclo de histerese (*exchange bias*) ou um formato que lembra um "sino" em medidas de FMR, enquanto o acoplamento com os grão instáveis dá origem ao aumento do campo coercivo e ao deslocamento isotrópico do campo de FMR (*rotatable anisotropy*). A energia devido à anisotropia rotatória proposta por Stiles e McMichael [62, 89] tem a forma $\overrightarrow{M} \cdot \overrightarrow{H}_{ra}$, onde \overrightarrow{H}_{ra} é o vetor magnetização da camada antiferromagnética sendo este praticamente paralelo ao campo magnético aplicado. Porém em nosso modelo, vamos tomar a energia devido à anisotropia rotatória por unidade de área da seguinte forma [104]:

$$E_{rot} = -K_{ra}t_2 \left(\frac{\overrightarrow{M}_2 \cdot \overrightarrow{H}}{M_2 H}\right)^2, \qquad (2.32)$$

onde K_{ra} é constante de anisotropia rotatória, t_2 é a espessura da camada ferromagnética, \overrightarrow{M}_2 é o vetor magnetização para a camada ferromagnética presa e \overrightarrow{H} é campo magnético aplicado. Esta equação se assemelha à da anisotropia uniaxial, porém, no experimento de ressonância ferromagnética a amostra está saturada. Por isso, a direção deste eixo uniaxial induzido por grãos instáveis será a mesma do campo magnético externo aplicado.

Levando em conta o *exchange* na interface, a formação da parede de domínio no AF e a anisotropia rotatória, a energia devido à interação de *exchange bias* que ocorre na interface entre as camadas FM/AF, é obtida das Equações (2.30), (2.31), e (2.32), logo:

$$E_{EB} = -\frac{J_E \overrightarrow{M}_2 \cdot \overrightarrow{M}_3}{M_2 M_3} - \frac{\sigma_W \overrightarrow{M}_3 \cdot \hat{x}}{M_3} - K_{ra} t_2 \left(\frac{\overrightarrow{M}_2 \cdot \overrightarrow{H}}{M_2 H}\right)^2, \qquad (2.33)$$

onde \overrightarrow{M}_3 é o vetor magnetização devido à camada antiferromagnética na interface FM/AF. Além dos modelos citados até agora que serão utilizados nesse trabalho, diversos outros modelos são encontrados na literatura com o objetivo de explicar a interação de *exchange bias*. Nestes modelos são introduzidas idéias como rugosidades aleatórias na interface FM/AF [105], acoplamento perpendicular entre a magnetização da camada ferromagnética e o eixo fácil do AF (acoplamento tipo *spin-flop*) [106], defeitos aleatórios na interface e acoplamento *spin-flop* [107] e modelos para materiais AF cuidadosamente dopados com impurezas não magnéticas [108]. Uma discussão bastante didática sobre o fenômeno de *exchange bias* pode ser encontrada nas referências [87] e [94].

2.6.2 Acoplamento bilinear e biquadrático

A interação entre spins vizinhos formulada por W. Heisenberg [109] contribuiu para a compreensão da origem (quântica) do ferromagnetismo. O Hamiltoniano de Heisenberg $(H = -J\vec{S}_1.\vec{S}_2)$ fornece a intensidade desta interação, onde J é a constante de troca (exchange) podendo ser positiva ou negativa, $\vec{S}_1 \in \vec{S}_2$ são spins vizinhos.

Assim como spins vizinhos, multicamadas ferromagnéticas podem interagir entre si mediadas por uma camada não magnética [110]. Em 1958, Néel [111] previu o surgimento de um campo dipolar na interface devido à rugosidade. Foi sugerido que esse campo seria o responsável pelo acoplamento ferromagnético entre multicamadas. Este efeito é conhecido como "orange-peel coupling".

Além do acoplamento orange-peel [112–115], encontra-se na literatura diversos mecanismos utilizados na tentativa de explicar o acoplamento entre multicamadas ferromagnéticas. Por exemplo, pinholes (presença de defeitos na camada não magnética permitindo o contato atômico entre as camadas ferromagnéticas) [116], o mecanismo Runderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY), onde o acoplamento é mediado via super-exchange dos elétrons de condução [117, 118]. Este acoplamento pode favorecer o alinhamento paralelo (acoplamento ferromagnético) ou antiparalelo (acoplamento antiferromagnétco) [2, 119– 121] e perpendicular – 90° (acoplamento biquadrático) [3, 122–124].

A equação da energia para a interação entre camadas FM vizinhas separadas por um espaçador NM possui forma semelhante à energia de Heisenberg, porém ela atua em escala diferente, ou seja, ela é aplicada ao acoplamento entre os momentos magnéticos macroscópicos de duas camadas magnetizadas adjacentes. A expressão fenomenológica para a energia de *exchange* entre as camadas é dada por [125, 126]:

$$E_{EX} = -J_{bl} \frac{\overrightarrow{M}_1 . \overrightarrow{M}_2}{M_1 M_2} - J_{biq} \left(\frac{\overrightarrow{M} . \overrightarrow{M}_2}{M_1 M_2}\right)^2, \qquad (2.34)$$

onde E_{EX} corresponde à densidade de energia para o acoplamento entre as camadas por unidade de área. Os dois termos da Equação (2.34) são chamados de bilinear e biquadrático respectivamente. A energia devido ao acoplamento bilinear favorece as magnetizações a ficarem paralelas quando $J_{bl} > 0$, logo para $J_{bl} < 0$ as magnetizações apresentam sentidos opostos. Para o acoplamento biquadrátiico, caso J_{biq} seja negativo, o mínimo de energia para essa interação ocorre quando as magnetizações fazem um ângulo de 90°. Portanto, o acoplamento entre multicamadas ferromagnéticas mediadas por um espaçador não magnético depende do ângulo entre as magnetizações adjacentes ($\Delta \theta = \theta_1 - \theta_2$, ver Figura 2.12). Além do ângulo entre as magnetizações das camadas ferromagnéticas, este acoplamento depende da espessura e da composição química da camada separadora (espaçador não magnético).



Figura 2.12: Ilustração de uma tricamada composta de dois materiais ferromagnéticos separados por uma camada de filme metálico não magnético.

2.7 Energia livre magnética

O objetivo dessa seção é apresentar a energia magnética livre total por unidade de área para uma válvula de spin. Esta multicamada tem a estrutura $FM_1/NM/FM_2/AF$ e está ilustrada na Figura 2.13.c. A camada FM_2 tem sua magnetização presa pela camada antiferromagnética adjacente devido à anisotropia de *exchange bias* na interface FM_2/AF . A camada FM_1 é composta por um material com baixa coercividade (ferromagnético "mole"), tem sua magnetização livre, ou seja, para baixos valores de campo magnético é possível magnetizar FM_1 sem alterar a magnetização de FM_2 . A energia por unidade de área dessa estrutura é composta das seguintes contribuições:

$$E = E_{FM} + E_{EB} + E_{EX}, (2.35)$$

onde E_{FM} representa a energia livre dos filmes ferromagnéticos FM₁ e FM₂, E_{EB} é a contribuição para a energia devido ao acoplamento direto de *exchange bias* na interface FM₂/AF (Equação (2.33)), e o último termo, E_{EX} , representa a interação entre as camadas ferromagnéticas livre e presa, FM₁ e FM₂ respectivamente, dado pela Equação (2.34).

As amostras investigadas nesse trabalho são policristalinas, pois são produzidas pela técnica de *sputtering* à temperatura ambiente. Logo, não existe anisotropia magneto-



Figura 2.13: Esquema da configuração de amostras compostas por filmes simples (a), bicamadas acopladas FM/AF acopladas por *exchange bias* (b) e válvulas de spin (c). As ligas que compões as camadas ferromagnéticas são Permalloy - Py (Ni₈₁Fe₁₉) e FeCo (Co₆₀Fe₄₀). A liga antiferromagnética é composta por Ir₂₀Mn₈₀. A *buffer layer* e a camada protetora são compostas por Cobre.

cristalina devido à simetria cúbica ou hexagonal. Porém, como os filmes são crescidos na presença de campo magnético externo ou por deposição oblíqua, existe a indução de uma anisotropia uniaxial cuja energia é dada pela Equação (2.17). Como todas camadas ferromagnéticas presentes na válvula de spin são finas, as energia de superfície e desmagnetização (Equação (2.27)) também contribuem para a energia magnética livre. Nos experimentos de FMR, a amostra é saturada devido à presença de um campo magnético externo (\vec{H}), surgindo assim, a energia Zeeman devido à interação das magnetizações de FM₁ e FM₂ com \vec{H} (Equação (2.29)). Somando essas contribuições, obtemos o primeiro termo da Equação (2.35):

$$E_{FM} = -\overrightarrow{H} \cdot \left(\overrightarrow{M}_{1}t_{1} + \overrightarrow{M}_{2}t_{2}\right) + \left[\left(2\pi M_{1}^{2} - \frac{K_{S1}}{t_{1}}\right)\left(\frac{\overrightarrow{M}_{1} \cdot \hat{n}}{M_{1}}\right)^{2} - K_{U1}\left(\frac{\overrightarrow{M}_{1} \cdot \hat{u}_{1}}{M_{1}}\right)^{2}\right]t_{1} + \left[\left(2\pi M_{2}^{2} - \frac{K_{S2}}{t_{2}}\right)\left(\frac{\overrightarrow{M}_{2} \cdot \hat{n}}{M_{2}}\right)^{2} - K_{U2}\left(\frac{\overrightarrow{M}_{2} \cdot \hat{u}_{2}}{M_{2}}\right)^{2}\right]t_{2}, \qquad (2.36)$$

onde \hat{n} , \hat{u}_1 e \hat{u}_2 são respectivamente, os vetores unitários nas direções dos eixos normal e uniaxial de FM₁ e FM₂ da válvula de spin. Esta última equação considera somente as energias presentes nos filmes ferromagnéticos individualmente, levando em conta somente a interação das magnetizações com a geometria da amostra ou campo magnético externo. E_{FM} corresponde à energia magnética livre por unidade de área para dois filmes ferromagnéticos simples desacoplados. As Figuras 2.13.a e 2.13.b são ilustrações de amostras compostas por um filme simples e uma bicamada FM/AF, respectivamente. Todas amostras são compostas de uma *buffer layer* para corrigir imperfeições do substrato e de uma camada protetora contra oxidação e arranhões pois as amostras são medidas *ex situ*. Finalmente, substituindo as Equações (2.36), (2.33) e (2.34) na Equação (2.35), encontra-se a expressão para energia magnética livre total por unidade de área para uma válvula de *spin* (ver Figura 2.13.c):

$$E = -\sum_{i=1}^{2} \left\{ \left[\overrightarrow{H}_{i} \cdot \overrightarrow{M}_{i} + \left(2\pi M_{i}^{2} - \frac{K_{Si}}{t_{i}} \right) \left(\frac{\overrightarrow{M}_{i} \cdot \hat{n}}{M_{i}} \right)^{2} - K_{Ui} \left(\frac{\overrightarrow{M}_{i} \cdot \hat{u}_{i}}{M_{i}} \right)^{2} \right] t_{i} \right\}$$
$$- \frac{J_{E} \overrightarrow{M}_{2} \cdot \overrightarrow{M}_{3}}{M_{2} M_{3}} - \frac{\sigma_{W} \overrightarrow{M}_{3} \cdot \hat{x}}{M_{3}} - k_{ar} t_{2} \left(\frac{\overrightarrow{M}_{2} \cdot \overrightarrow{H}}{M_{2} H} \right)^{2} - J_{bl} \frac{\overrightarrow{M}_{1} \cdot \overrightarrow{M}_{2}}{M_{1} M_{2}}. \tag{2.37}$$

Se houver o interesse de se estudar as propriedades de bicamadas FM/AF, sistema apresentado na Figura 2.13.b, sua energia é dada para o caso particular da energia de uma válvula de spin, onde, basta considerar $J_{bl} = 0$ e tomar apenas o primeiro termo da somatória na equação anterior. Para o caso de um filme simples, toma-se apenas o primeiro termo do somatório, fazemos as demais anisotropias J_E , σ_W , k_{ar} e J_{bl} iguais a zero.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

3.1 Introdução

Antes de apresentar a técnica de ressonância ferromagnética (FMR) utilizada para caracterizar as amostras investigadas nesse trabalho, será apresentada a técnica de fabricação das amostras: deposição por evaporação catódica (*sputtering*). A obtenção de filmes finos de ótima qualidade é determinada pelos procedimentos de preparação, primeiramente com o cuidado na limpeza e manuseio dos substratos e em segundo lugar com o método de preparação do filme. É importante se realizar uma prévia consulta na literatura dos parâmetros utilizados por diversos pesquisadores, tais como pressão de base, taxas de deposição, temperatura e métodos de preparação de substrato e do filme. Muitas das propriedades como por exemplo a anisotropia magnética das amostras são induzidas e intensificadas por procedimentos específicos de fabricação.

3.2 Fabricação de amostras

A fabricação de filmes finos, em geral é realizada por dois métodos: deposição por evaporação catódica (*sputtering*) e epitaxia por feixe molecular (MBE). Ambas as técnicas necessitam tecnologias especiais para obtenção de vácuo, alta pureza do material evaporante, procedimentos especiais de limpeza de substratos e em geral que estes sejam orientados. O aprendizado e o controle dessas condições são fundamentais para se obter filmes ultrafinos com superfícies homogêneas, poucos defeitos e composição química bem determinada.

A técnica de evaporação por *sputtering* consiste basicamente em acelerar um feixe de

íons de Argônio (ou outro gás nobre) contra um alvo, arrancando átomos por transferência de momento para os depositar em um substrato (ver Figura 3.1). Podemos explicar de maneira sucinta, essa técnica nas seguintes etapas:



Figura 3.1: Ilustração de uma magnetron DC em uma câmara de vácuo, sistema típico de evaporação por *sputtering* [98].

i) Etapa de evacuação \rightarrow Após a limpeza e preparação dos substratos, eles são inseridos na câmara de deposição, que é evacuada até pressões menores que 3.10^{-7} mbar. Essa pressão é conhecida como pressão de base, que é a pressão obtida antes da injeção do gás de trabalho.

ii) Etapa de injeção de gás de trabalho \rightarrow Injeta-se Argônio (Ar) de alta pureza (99,99%) na câmara, até alcançar a pressão de aproximadamente 3×10^{-3} mbar. A pressão é mantida por meio da injeção de fluxo de argônio juntamente com bombeamento diferencial realizado pelas bombas turbo molecular e mecânica acopladas à câmara de deposição.

iii) Etapa de criação do plasma \rightarrow Íons de argônio (Ar+) são criados pela aplicação de uma tensão DC (ou RF utilizado geralmente para alvos isolantes) que também serve para acelerá-los de encontro ao alvo. O plasma se mantém condensado nas proximidades do alvo com auxílio de um campo magnético gerado por um conjunto de imãs permanentes (magnetron). Nesse processo, a energia cinética dos íons é transferida aos átomos da superfície do alvo ejetando-os.

iv) Pré-sputtering \rightarrow Os alvos utilizados neste trabalho apresentam pureza acima de 99,95%. Porém, durante a introdução das amostras na câmara de sputtering, os alvos ficam expostos à atmosfera do laboratório, podendo adquirir contaminações (oxidação, adsorção de gases, etc). Esta etapa consiste de uma limpeza in situ do alvo utilizando o processo

de evaporação por *sputtering* para remover as primeiras camadas atômicas, possivelmente contaminadas. Para garantir que não haverá deposição sobre o substrato existe uma placa metálica obturadora (*shutter*) entre o alvo e o prato onde estão localizados os substratos.

v) Etapa de deposição \rightarrow O shutter é movido desobstruindo o fluxo evaporante e permitindo a deposição dos átomos do alvo no substrato. O controle de espessura pode ser feito por meio de uma balança de quartzo, ou pela padronização dos parâmetros utilizados para obtenção do plasma (pressão de argônio, tensão de aceleração, corrente de íons e potência) e assim fabricar amostras calibrando a espessura obtida em função do tempo de deposição com o auxílio de um microscópio de força atômica (AFM) ou perfilômetro.

A técnica *sputtering* é extremamente útil e com grandes aplicações tecnológicas. Com ela é possível obter: (i) Filmes simples e multicamadas de ótima qualidade com uniformidade estequiometria e estrutural além de boa adesão por toda área do substrato; (ii) Filmes compostos por materiais refratários e isolantes; (iii) Deposição a baixas temperaturas. As amostras investigadas nessa tese de doutorado foram fabricadas somente por meio da técnica de *sputtering*.

Uma outra importante técnica de preparação de filmes é a epitaxia por feixe molecular (MBE) que foi utilizada na fabricação de amostras em colaborações com diversos trabalhos de outros pesquisadores, dentre estes trabalhos podemos destacar três:

- Estudo da superfície Grafeno/Ni(111) pela combinação das técnicas difração de fotoelétrons (PED), difração de elétrons de baixa energia (LEED) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As medidas de PED foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os experimentos LEED e XPS foram realizados no Laboratório de Física de Superfícies do Departamento de Física da UFMG. O artigo contendo esses resultados foi publicado em 2014 na revista *Physical Review B*, volume 90, página 155454 [129]. A primeira página desse trabalho está anexada no apêndice A.4.
- 2. Estudo do momento magnético de filmes de Fe₃O₄ com espessuras da ordem de grandeza da célula unitária. As amostras foram fabricadas e caracterizadas por dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) no LNLS. Esses resultados foram publicados em 2014 na revista *Physical Review B*, volume 90, página 134422 [130]. A primeira página desse trabalho está anexada no apêndice A.5.
- 3. Estudo de filmes ultra finos epitaxiais de Fe_3O_4 por meio das técnicas LEED, magnetometria Kerr (MOKE) e espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS). Este trabalho encontra-se em fase de conclusão.

3.3 Ressonância Ferromagnética

3.3.1 Introdução

A ressonância ferromagnética (FMR) é uma técnica experimental extremamente sensível e poderosa para investigar propriedades magnéticas em filmes finos. Ela fornece os parâmetros essenciais para descrever propriedades magnéticas, tais como: anisotropias magnéticas, momento magnético, temperatura de Curie, fator g de Landé, coeficientes dos acoplamentos magneto-elásticos e os mecanismos de relaxação da magnetização [131–133]. Algumas das vantagens da técnica de ressonância ferromagnética são [134]:

- Alta sensibilidade: é possível medir em questão de minutos 10¹⁰ 10¹⁴ momentos magnéticos ordenados ferromagneticamente. Apresenta sensibilidade para medir monocamadas compostas, por exemplo, de cobalto, níquel, ferro e gadolínio. Contaminantes e defeitos na amostra podem ser medidos pela análise da ressonância paramagnética.
- Medidas de FMR fornecem propriedades no estado fundamental (ground-state). Apenas as excitações de ondas de spin no estado fundamental (k ≈ 0) são medidas durante a ressonância ferromagnética.
- Existem muitos trabalhos disponíveis na literatura para auxiliar a interpretação dos espectros de ressonância.
- Pequenas variações da magnetização podem ser mensuradas em função da espessura e da temperatura.
- Facilidade de uso do equipamento. As medidas são realizadas acoplando amostra/radiação/cavidade em ressonância.
- A ressonância ferromagnética não é sensível apenas à superfície, a profundidade de penetração de microondas é da ordem de alguns micrômetros. Os filmes finos aqui investigados têm espessuras da ordem de 10 nm.
- Não homogeneidades (inomogeneidades) do campo magnético efetivo interno podem ser obtidas pela análise da largura de linha.

Historicamente essa técnica começou a ser desenvolvida há aproximadamente 100 anos [135]. Em 1912 Arkadyev [136] observou, pela primeira vez a absorção de microondas em meios ferromagnéticos. Alguns anos depois, Loyarte[137] e Dorfmann [138] deram a primeira explicação teórica sobre este fenômeno. A partir de 1946 houve um grande avanço experimental quando Zavoiskii [139] e Griffiths [140] verificaram de maneira independente linhas de ressonância em Ni, Fe e Co. Landau e Lifshitz [141] descreveram os fundamentos teóricos que mais tarde foram modificados e generalizados por Kittel [142, 143].

Os conceitos relacionados à técnica FMR serão introduzidos do ponto de vista semiclássico. Primeiramente, será introduzida a idéia de precessão da magnetização e em seguida o conceito de ressonância e absorção de microondas. Ao aplicar um campo magnético em um meio magnético, este interage com os momentos magnéticos microscópicos associados ao spin (μ) por meio de um torque, dado por:

$$\overrightarrow{\tau} = -\overrightarrow{\mu} \times \overrightarrow{H},\tag{3.1}$$

para $\overrightarrow{\mu} = g\mu_B \overrightarrow{S}$, onde \overrightarrow{S} é o momento intrínseco de *spin*, g é o fator de *Landé* e μ_B é o magneton de Bohr. Nas condições de equilíbrio, $\overrightarrow{\mu} \in \overrightarrow{H}$ devem estar alinhados para minimizar a energia $(E = -\mu \cdot \overrightarrow{H})$. Caso exista a ação de um campo externo transversal ou alguma excitação térmica, o spin é desviado da posição de equilíbrio, este passará a precessionar em torno de \overrightarrow{H} como ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Spin precessionando em torno de um campo magnético.

De acordo com a mecânica clássica a taxa de variação do momento angular com o tempo é igual ao torque $\left(\overrightarrow{\tau} = \frac{d\overrightarrow{J}}{dt}$, Segunda Lei de Newton), e tomando o momento angular proporcional ao $spin \left(\overrightarrow{J} = \hbar \overrightarrow{S}\right)$, substituindo na Equação (3.1) temos a equação para o movimento do spin:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = -\left(\frac{g\mu_B}{\hbar}\right)\vec{S}\times\vec{H} = -\gamma\vec{S}\times\vec{H},\tag{3.2}$$

onde o fator giromagnético é definido como $\gamma = g\mu_B/\hbar$, para o sistema gaussiano de unidades. A solução da Equação (3.2) para um campo estático \overrightarrow{H} , corresponde ao movimento de precessão do *spin* em torno de \overrightarrow{H} , caracterizado pela freqüência de Larmor ($\omega_0 = \gamma H$). Para g = 2 (contribuição somente de spin), o valor de γ é aproximadamente $2 \times \pi \times 2, 8$ GHz/kOe. Logo, para campos com intensidades de alguns kOe, como em eletromagnetos típicos de laboratório, a freqüência está situada na faixa de microondas.

Em sistemas ferromagnéticos, os spins vizinhos estão acoplados pela interação de *ex-change*. Ao aplicar um campo magnético nesse sistema, uma excitação coletiva em torno da posição de equilíbrio é criada, ou seja, precessões coletivas dos momentos magnéticos chamadas de ondas de spin (ver Figura 3.3). A excitação de menor energia é o modo uniforme, no qual os momentos magnéticos precessionam em torno de H, mantendo-se paralelos uns aos outros.



Figura 3.3: Ilustração de uma onda de spin com comprimento de onda infinito (modo uniforme). As ondas de spin são quantizadas, sendo seu quantum chamado mágnon. Os mágnons são excitados termicamente e obedecem à estatística de *Bose-Einstein*.

A magnetização macroscópica é definida como o somatório dos momentos magnéticos por unidade de volume,

$$\overrightarrow{M} = \sum_{i} \frac{g\mu_B}{V} \overrightarrow{S}_i.$$
(3.3)

Relacionado as Equações (3.3) e (3.1), obtemos a equação do movimento para a magnetização:

$$\frac{d\overrightarrow{M}}{dt} = -\gamma \overrightarrow{M} \times \overrightarrow{H}.$$
(3.4)

Para realizar o experimento de ressonância ferromagnética, é aplicado sobre a amostra um campo magnético estático \overrightarrow{H} simultaneamente com a radiação de microondas $\overrightarrow{h}(t)$, que possui frequência fixa dada por ω (ver Figura 3.4). Ao saturar a amostra, sua magnetização precessiona em torno do campo magnético com frequência dada por $\omega_0 = \gamma H$, pois seu movimento é descrito pela Equação (3.4). O valor de H é variado com o objetivo de fazer ω_0 ser igual a ω . Nesta situação, o campo de microondas se acopla com o movimento de precessão da magnetização e a amostra absorve energia da radiação [144].



Figura 3.4: Ilustração para o comportamento da magnetização de uma amostra sob influência simultânea dos campos magnéticos estático e de microondas.

Para calcular a resposta da amostra à radiação de microondas (susceptibilidade magnética), considere inicialmente que a magnetização está sujeita somente a dois campos externos perpendiculares entre si, o campo de microondas $\overrightarrow{h}(t)$ harmônico com frequência ω e o campo estático \overrightarrow{H} na direção \widehat{z} .

$$\vec{H} = H\hat{z}$$
 e $\vec{h}(t) = (h_x\hat{x} + h_y\hat{y})e^{-i\omega t},$ (3.5)

onde h_x , $h_y \ll H$, ou seja, o campo de microondas é da ordem de frações de Oersted, enquanto H tem valores de centenas a milhares de Oersted. Para o regime estacionário, pode-se escrever a magnetização como:

$$\overrightarrow{M} = M\widehat{z} + (m_x\widehat{x} + m_y\widehat{y}) e^{-i\omega t}, \qquad (3.6)$$

onde $m_x, m_y \ll M$. As componentes da magnetização perpendiculares ao campo estático descrevem um movimento harmônico com freqüência ω . Substituindo as Equações (3.5) e (3.6) na Equação (3.4), temos as seguintes relações matemáticas:

$$-i\omega m_x = \omega_0 m_y - \gamma M h_y \qquad e \qquad -i\omega m_y = M\gamma h_x - \omega_0 m_x, \qquad (3.7)$$

onde $\gamma H = \omega_0$.

Para linearizar a equação anterior com objetivo de expressar a magnetização diretamente proporcional ao campo magnético, será utilizada a relação $\overrightarrow{m} = \overline{\chi} \cdot \overrightarrow{h}$ da forma matricial:

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y, \end{pmatrix},$$
(3.8)

os termos χ_{ij} são as componentes do tensor susceptibilidade $\overline{\chi}$, representa o comportamento da magnetização sob à ação de um estímulo magnético. Em medidas de FMR a susceptibilidade magnética fornece informação sobre várias características da amostra estudada, desde grandezas relacionadas à estrutura cristalina e forma, até efeitos quânticos ligados aos processos de relaxação magnética. Comparando estas duas últimas expressões, temos que:

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_0 \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2}, \qquad e \qquad i\chi_{xy} = -i\chi_{yx} = i\frac{\omega\omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2}, \qquad (3.9)$$

sendo $\omega_M = \gamma M$.

De acordo com Equação (3.9) quando $\omega_0 \approx \omega$ ocorre a ressonância do sistema, nesta situação a amplitude de precessão aumenta bruscamente e parte da energia do sistema é dissipada para a rede cristalina devido à interação spin-órbita. Isso resulta num amortecimento do movimento de \vec{M} , de modo que a magnetização tende a restaurar a posição de equilíbrio. Desta maneira, podemos introduzir fenomenologicamente um termo de relaxação Γ na equação anterior. Logo, as componentes do tensor susceptibilidade tornam-se:

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_0 \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega_0 \Gamma}, \qquad e \qquad i\chi_{xy} = -\chi_{yx} = i\frac{\omega\omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega_0 \Gamma} \quad (3.10)$$

onde Γ é a taxa de relaxação, que tem dimensão de s^{-1} .

Quando a frequência da radiação de microondas coincide com a frequência natural de precessão da magnetização, o campo de microondas manterá o movimento de precessão dos spins e o filme (amostra) absorverá energia da radiação eletromagnética. Na prática, o experimento consiste em medir a potência média de absorção na ressonância $\langle P \rangle$, que é

definida pela média da derivada temporal da energia livre total (por unidade de volume) do sistema, $E = -\vec{M} \cdot \left(\vec{H}_{ef} + \vec{h}(t)\right)$, onde H_{ef} é o campo efetivo, que inclui campos externos aplicados e campos internos da amostra (desmagnetização, anisotropia cristalina, etc):

$$\langle P \rangle = \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \left[-\overrightarrow{M} \cdot \left(\overrightarrow{H}_{ef} + \overrightarrow{h}(t) \right) \right] \right\rangle.$$
(3.11)

Das Equações (3.6) e (3.8) temos que $\overrightarrow{M} = M\widehat{z} + \overrightarrow{m}(t)$ e $\overrightarrow{m} = \overline{\chi} \cdot \overrightarrow{h}$ respectivamente, então:

$$\langle P \rangle = \left\langle \frac{d\vec{M}}{dt} \cdot \left(\vec{H}_{ef} + \vec{h}(t) \right) + \vec{M} \cdot \frac{d}{dt} \left(\vec{H}_{ef} + \vec{h}(t) \right) \right\rangle,$$

$$\langle P \rangle = \left\langle i\omega \vec{m} \cdot \left(\vec{H}_{ef} + \vec{h}(t) \right) + i\omega \vec{M} \cdot \vec{h}(t) \right\rangle,$$

$$\langle P \rangle = -\frac{1}{2} Re \left[i\omega \vec{m}(t) \cdot \vec{h}(t) + i\omega \vec{m}(t) \cdot \vec{h}(t) \right] = -\frac{1}{2} Re \left[2i\omega \vec{h}(t) \cdot \vec{\chi} \cdot \vec{h} \right].$$

$$(3.12)$$

Somente a parte real tem valor físico relevante na equação anterior. Então, somente o termo proporcional a χ_{xy} será real. Portanto, a potência média absorvida pode ser reescrita como:

$$\langle P \rangle = \omega \chi_{xy} h^2. \tag{3.13}$$

Note que a potência média de absorção da amostra é proporcional ao termo imaginário da susceptibilidade e ao quadrado do campo magnético da radiação incidente, ou seja, à potência desta radiação. Esta função tem o formato de uma Lorentziana, curva típica de fenômenos de ressonância (ver Figura 3.5).

A potência de radiação absorvida por filmes finos é muito pequena. Para detectar esse sinal é preciso utilizar técnicas sofisticadas e sensíveis, como por exemplo, detecção *lock-in* e amplificadores sintonizados (amplificação seletiva). Este procedimento consiste em modular o sinal de absorção utilizando um campo alternado de baixas freqüências, geralmente de 1 a 100 kHz, paralelo ao campo estático \overrightarrow{H} , de frequência ω_m e de amplitude h_m , produzido por bobinas de modulação e gerador de onda.

Sabendo que $h_m \ll H$ e $\omega_m \ll \omega_m$, podemos escrever o campo magnético estático efetivo como $\overrightarrow{H} \rightarrow [H_0 + h_m \cos(\omega_m t)] \hat{z}$ e expandir em série de Taylor a potência média



Figura 3.5: Ilustração do espectro de ressonância ferromagnética com forma de linha Lorentziana, tendo uma largura de linha ΔH .

absorvida em torno de H_0 :

$$\langle P \rangle = P_0 + \frac{d\langle P \rangle}{dH} \bigg|_{H_0} (H - H_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \langle P \rangle}{dH^2} \bigg|_{H_0} (H - H_0)^2 + \dots,$$
 (3.14)

como $H - H_0 = h_m(t) = h_m \cos(\omega_m t)$ então:

$$\langle P \rangle = P_0 + \frac{d\langle P \rangle}{dH} \bigg|_{H_0} h_m \cos\left(\omega_m t\right) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \langle P \rangle}{dH^2} \bigg|_{H_0} h_m^2 \cos^2\left(\omega_m t\right) + \dots$$
(3.15)

O experimento de FMR é realizado por meio do sistema cavidade/amostra/microondas configurado de forma a refletir o mínimo de radiação. Quando a amostra absorve microondas, o acoplamento em ressonância do sistema é perturbado e este passa a refletir. Em um experimento de FMR a radiação refletida é medida por meio de um diodo retificador cuja tensão medida é proporcional à potência absorvida na amostra $(V \propto \langle P \rangle)$. Utilizando-se um *lock-in* é possível medir sinais proporcionais a ω_m ou $2\omega_m$. Em nossos experimentos é utilizado o primeiro harmônico, de forma que o sinal detectado é dado por:

$$V(H) \propto h_m \cos\left(\omega_m t\right) \frac{d\langle P \rangle}{dH} \bigg|_{H_0} = h_m \omega h^2 \cos\left(\omega_m t\right) \frac{d\langle \chi_{xy} \rangle}{dH} \bigg|_{H_0}.$$
(3.16)

Portanto, o sinal detectado é proporcional à derivada da Lorentziana, e apresenta a forma de linha mostrada na Figura 3.6.



Figura 3.6: Ilustração de um espectro de absorção obtido devido à modulação do campo magnético

3.3.2 O experimento de ressonância ferromagnética

Em experimentos típicos de FMR, a amostra é exposta à incidência contínua de radiação eletromagnética de frequência fixa dentro de uma cavidade. Este sistema amostra/microondas/cavidade é ajustado de forma a ficar em ressonância, ou seja, a reflexão da cavidade é mínima. Quando a amostra absorve a radiação devido à ação de um campo magnético estático (responsável por variar frequência de precessão da magnetização até que esta seja aproximadamente igual à frequência da microondas), então o acoplamento em ressonância é quebrado e a radiação refletida pela cavidade é detectada.

O espectrômetro esquematizado na Figura 3.7 tem microondas produzida por uma fonte *Klystron* [145] da marca Varian com potência de 500 mW e frequência de saída entre 8,8 e 10 GHz. Essa radiação é conduzida por guias de ondas podendo ser atenuada ou amplificada com uso de atenuadores e amplificadores.

A cavidade é uma peça metálica oca retangular (Varian) ou cilíndrica (Bruker), construída de forma que a microonda incidente fique estacionária, ou seja, o sistema cavidadeamostra é acoplado de maneira a refletir o mínimo de sinal. No interior da cavidade existe uma região onde o campo magnético de rf é máximo e encontra-se perpendicular ao campo magnético estático gerado por um eletroímã alimentado por uma fonte de corrente (Heinzinger), produzindo um campo de até 8000 Oe (ver Figura 3.7). Dois diodos de microondas, operando na região linear de sua curva característica, detectam e retificam esse sinal.

Uma bobina acoplada à cavidade gera uma modulação com frequência de 100 kHz ao longo do campo magnético estático. O *lock-in* é sintonizado para detectar sinais de tensão na frequência de modulação. O espectrômetro também possui uma unidade de controle automático de frequência (CAF) com o objetivo de evitar variações na frequência da radiação produzida. Antes da microonda passar pela cavidade, ela atravessa um circulador; este dispositivo separa uma parte da radiação para um segundo sistema de detecção (diodo/*lock-in*) modulado em 8 kHz, esta tensão detectada será mantida fixa durante todo experimento com auxílio de uma eletrônica de controle, que varia as tensões de alimentação do *Klystron* mantendo fixa a radiação produzida. O circulador também é responsável por guiar a microonda emitida pela cavidade durante a ressonância no sentido do diodo retificador, não permitindo retorno de radiação para a sua fonte (*Klystron*).



Figura 3.7: Esquema simplificado da montagem experimental de FMR [68].

Para realizar as medidas em baixas temperaturas, a cavidade é montada sobre um criostato de fluxo (Oxford) de forma que a temperatura no local da amostra pode ser ajustada via controlador de temperatura. Fazendo uso de Hélio líquido para resfriar a amostra, pode-se alcançar temperaturas entre 4,2 K e 300 K.

3.3.3 Campo de ressonância ferromagnética - Relação de dispersão

Para interpretar os dados experimentais é preciso conhecer uma expressão para a condição geral de ressonância ferromagnética. Se encontrarmos uma relação de dispersão para uma válvula de spin, casos particulares desta solução correspondem às dispersões relacionadas a bicamamadas FM/AF e para filmes simples.

Na Seção 2.7 foi introduzida a estrutura da válvula de spin, sendo composta basicamente por duas camadas metálicas ferromagnéticas (FM₁ e FM₂) separadas por uma camada fina metálica não magnética (NM) com uma das camadas ferromagnética (FM₂) em contato atômico com uma camada AF. No experimento de FMR, a magnetização é perturbada por um campo magnético de microondas com frequência fixa (ω) e a energia livre do sistema é modificada pela variação do campo magnético de aplicado (\vec{H}). O campo necessário para modificar a energia, de forma que $\omega = \omega_0$, é chamado de campo de ressonância, H_R , onde ω_0 é a frequência de precessão da magnetização. Portanto, encontrar a relação de dispersão entre ω e H equivale a conhecer H_R que depende das anisotropias magnéticas presentes na amostra.

Para encontrar uma relação matemática para H_R , será utilizado o modelo introduzido por J. Smit e H. G. Beljers [146], que consiste em minimizar, com relação à posição de equilíbrio na presença do campo magnético, a energia magnética total do sistema. Partindo da equação do movimento da magnetização dada pela formulação de Landau-Lifshitz-Gilbert aplicada separadamente às camadas que compõem a válvula de spin, temos:

$$\frac{d\vec{M}_{1}}{dt} = -\gamma \vec{M}_{1} \times \vec{H}_{ef} - \frac{G_{1}}{\gamma M_{1}^{2}} \left(\vec{M}_{1} \times \frac{\partial \vec{M}_{1}}{\partial t} \right),$$

$$\frac{d\vec{M}_{2}}{dt} = -\gamma \vec{M}_{2} \times \vec{H}_{ef} - \frac{G_{2}}{\gamma M_{2}^{2}} \left(\vec{M}_{2} \times \frac{\partial \vec{M}_{2}}{\partial t} \right),$$

$$\frac{d\vec{M}_{3}}{dt} = -\gamma \vec{M}_{3} \times \vec{H}_{ef} - \frac{G_{3}}{\gamma M_{3}^{2}} \left(\vec{M}_{3} \times \frac{\partial \vec{M}_{3}}{\partial t} \right),$$
(3.17)

onde os índices 1, 2 e 3 correspondem às camadas FM_1 , FM_2 e AF, respectivamente. G_i é o parâmetro de Gilbert relacionado ao amortecimento viscoso da magnetização de cada camada. Este amortecimento não é considerado em nossos cálculos, pois as soluções foram determinadas no regime estacionário. Logo, o segundo termo será desprezado nos cálculos. \overrightarrow{H}_{ef} inclui o campo magnético estático (dc), o campo de desmagnetização, os campos de anisotropia, etc. A relação entre o campo efetivo e a energia livre magnética é dada pela equação:

$$\overrightarrow{H}_{ef} = -\overrightarrow{\nabla}_M E, \qquad (3.18)$$

onde E corresponde à energia magnética por unidade de área (Equação (2.37)). O índice no gradiente indica que as derivadas são calculadas em relação à direção do vetor magnetização. A última equação em coordenadas esféricas torna-se

$$\overrightarrow{H}_{ef} = -\left(\frac{\partial E}{\partial M_i}\widehat{M} + \frac{1}{M_i}\frac{\partial E}{\partial \theta_i}\widehat{\theta} + \frac{1}{M_i \mathrm{sen}\theta_\mathrm{i}}\frac{\partial E}{\partial \phi_i}\widehat{\phi}\right) = -E_{Mi}\widehat{M} - \frac{1}{M_i}E_{\theta i}\widehat{\theta} - \frac{1}{M_i \mathrm{sen}\theta_\mathrm{i}}E_{\phi i}\widehat{\phi},\tag{3.19}$$

onde $E_{\phi i}$, $E_{\theta i}$ e E_{Mi} são as derivadas parciais da energia em relação às variáveis indicadas para cada camada que compõe a amostra.

A magnetização de cada camada será tomada em coordenadas esféricas da seguinte forma:

$$\overrightarrow{M}_{i} = M_{i}\widehat{M} + M_{\theta i}\widehat{\theta} + M_{\phi i}\widehat{\phi}, \qquad (3.20)$$

substituindo as Equações (3.19) e (3.20) em (3.17), temos:

$$\frac{d\overrightarrow{M}_{i}}{dt} = -\gamma \overrightarrow{M}_{i} \times \overrightarrow{H}_{ef},
\frac{d\overrightarrow{M}_{i}}{dt} = \gamma \left\{ \left[\frac{M_{\theta i} E_{\phi i}}{M_{i} \operatorname{sen} \theta i} - \frac{M_{\phi i} E_{\theta i}}{M_{i}} \right] \widehat{M} + \left[M_{\phi i} E_{Mi} - \frac{E_{\phi i}}{\operatorname{sen} \theta_{i}} \right] \widehat{\theta} + \left[E_{\theta i} - M_{\theta i} E_{Mi} \right] \widehat{\phi} \right\}.$$
(3.21)

A medida de FMR é realizada com a amostra saturada, portanto, a magnetização possui uma direção bem definida (\widehat{M}) e as demais componentes $M_{\phi i}$ e $M_{\theta i}$ são muito pequenas, podendo, em uma primeira aproximação, ser desprezadas na equação anterior. Logo, somente os termos correspondentes aos vetores unitários $\widehat{\theta} \in \widehat{\phi}$ são diferentes de zero e dados por:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dM_{\theta i}}{dt} = \frac{-E_{\phi i}}{\operatorname{sen}\theta_{i}},$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dM_{\phi i}}{dt} = E_{\theta i}.$$
(3.22)

Durante o movimento de precessão da magnetização é assumido que o movimento está confinado a pequenos desvios $\Delta \theta_i = \theta_i - \theta_i^{(0)}$ e $\Delta \phi_i = \phi_i - \phi_i^{(0)}$ em torno da posição de

equilíbrio $(\phi_i^{(0)}, \theta_i^{(0)}),$ logo

$$M_{\theta_i} = M_i \mathrm{sen} \Delta \theta_i \approx \mathrm{M}_i \Delta \theta_i,$$

$$M_{\phi_i} = M_i \mathrm{sen} \theta_i \mathrm{sen} \Delta \phi_i \approx \mathrm{M}_i \mathrm{sen} \theta_i \Delta \phi_i.$$
(3.23)

onde M_i é a magnetização de saturação da i-ésima camada da válvula de spin. Essa variação da posição de equilibrio possui comportamento periódico dado pela frequência de precessão. Logo, $\Delta \theta \in \Delta \phi$ tem o comportamento dado por:

$$\Delta \theta_i = \Delta \theta_{0i} e^{i\omega t},$$

$$\Delta \phi_i = \Delta \phi_{0i} e^{i\omega t}.$$
(3.24)

Como a energia é perturbada em torno de seu valor mínimo, dado pela direção de equilíbrio da magnetização, ela será expandida em série de Taylor até segunda ordem

$$E \approx E_o + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial \phi_1} \Delta \phi_1 + \frac{\partial}{\partial \theta_1} \Delta \theta_1 + \frac{\partial}{\partial \phi_2} \Delta \phi_2 + \frac{\partial}{\partial \theta_2} \Delta \theta_2 + \frac{\partial}{\partial \phi_3} \Delta \phi_3 + \frac{\partial}{\partial \theta_3} \Delta \theta_3 + \right]^2 E(\phi_1, \theta_1, \phi_2, \theta_2, \phi_3, \theta_3).$$
(3.25)

Para simplificar a expansão da energia será usada a seguinte definição:

$$E_{ViVj} = \frac{\partial}{\partial A_i} \frac{\partial}{\partial B_j} E(\phi_1, \theta_1, \phi_2, \theta_2, \phi_3, \theta_3), \qquad (3.26)$$

onde $A_i \in B_j$ correspondem a todas possíveis combinações das variáveis $\phi_i \in \theta_j$, os índices i e j variam de 1 a 3. Logo:

$$E \approx E_{0} + \frac{1}{2} \left(E_{\phi 1\phi 1} \Delta \phi_{1}^{2} + E_{\theta 1\theta 1} \Delta \theta_{1}^{2} + E_{\phi 2\phi 2} \Delta \phi_{2}^{2} + E_{\theta 2\theta 2} \Delta \theta_{2}^{2} E_{\phi 3\phi 3} \Delta \phi_{3}^{2} + E_{\theta 3\theta 3} \Delta \theta_{3}^{2} \right) + \\ E_{\phi 1\theta 1} \Delta \phi_{1} \Delta \theta_{1} + E_{\phi 1\phi 2} \Delta \phi_{1} \Delta \phi_{2} + E_{\phi 1\theta 2} \Delta \phi_{1} \Delta \theta_{2} + E_{\phi 1\phi 3} \Delta \phi_{1} \Delta \phi_{3} + E_{\phi 1\theta 3} \Delta \phi_{1} \Delta \theta_{3} + \\ E_{\theta 1\phi 2} \Delta \theta_{1} \Delta \phi_{2} + E_{\theta 1\theta 2} \Delta \theta_{1} \Delta \theta_{2} + E_{\theta 1\phi 3} \Delta \theta_{1} \Delta \phi_{3} + E_{\theta 1\theta 3} \Delta \theta_{1} \Delta \theta_{3} + E_{\phi 2\theta 3} \Delta \phi_{2} \Delta \phi_{2} + \\ E_{\phi 2\phi 3} \Delta \phi_{2} \Delta \phi_{3} + E_{\phi 2\theta 3} \Delta \phi_{2} \Delta \theta_{3} + E_{\phi 2\theta 3} \Delta \phi_{2} \Delta \theta_{3} + E_{\theta 2\phi 3} \Delta \theta_{2} \Delta \phi_{3} + E_{\theta 2\theta 3} \Delta \theta_{2} \Delta \theta_{3} + \\ E_{\phi 3\theta 3} \Delta \phi_{3} \Delta \theta_{3}. \tag{3.27}$$

Substituindo agora (3.23), (3.24), e (3.27) em (3.22), teremos as seguintes equações

para as camadas FM_1 , $FM_2 e FM_3$:

$$E_{\phi 1\phi 1}\Delta\phi_1 + \left(E_{\phi 1\theta 1} + \frac{it_1M_1\omega}{\gamma}\right)\Delta\theta_1 + E_{\phi 1\phi 2}\Delta\phi_2 + E_{\phi 1\theta 2}\Delta\theta_2 + E_{\phi 1\phi 3}\Delta\phi_3 + E_{\phi 1\theta 3}\Delta\theta_3 = 0,$$
(3.28)

$$\left(E_{\phi 1\theta 1} - \frac{it_1 M_1 \omega}{\gamma}\right) \Delta \phi_1 + E_{\theta 1\theta 1} \Delta \theta_1 + E_{\theta 1\phi 2} \Delta \phi_2 + E_{\theta 1\theta 2} \Delta \theta_2 + E_{\theta 1\phi 3} \Delta \phi_3 + E_{\theta 1\theta 3} \Delta \theta_3 = 0,$$
(3.29)

$$E_{\phi 1\phi 2}\Delta\phi_1 + E_{\theta 1\phi 2}\Delta\theta_1 + E_{\phi 2\phi 2}\Delta\phi_2 + \left(E_{\phi 2\theta 2} + \frac{it_2M_2\omega}{\gamma}\right)\Delta\theta_2 + E_{\phi 2\phi 3}\Delta\phi_3 + E_{\phi 2\theta 3}\Delta\theta_3 = 0,$$
(3.30)

$$E_{\phi 1\theta 2}\Delta\phi_1 + E_{\theta 1\theta 2}\Delta\theta_1 + \left(E_{\phi 2\theta 2} - \frac{it_2M_2\omega}{\gamma}\right)\Delta\phi_2 + E_{\theta 2\theta 2}\Delta\theta_2 + E_{\theta 2\phi 3}\Delta\phi_3 + E_{\theta 2\theta 3}\Delta\theta_3 = 0,$$
(3.31)

$$E_{\phi 1\phi 3}\Delta\phi_1 + E_{\theta 1\phi 3}\Delta\theta_1 + E_{\phi 2\phi 3}\Delta\phi_2 + E_{\theta 2\phi 3}\Delta\theta_2 + E_{\phi 3\phi 3}\Delta\phi_3 + \left(E_{\phi 3\theta 3} + \frac{it_3M_3\omega}{\gamma}\right)\Delta\theta_3 = 0,$$
(3.32)

$$E_{\phi 1\theta 3}\Delta\phi_1 + E_{\theta 1\theta 3}\Delta\theta_1 + E_{\phi 2\theta 3}\Delta\phi_2 + E_{\theta 2\theta 3}\Delta\theta_2 + \left(E_{\phi 3\theta 3} - \frac{it_3M_3\omega}{\gamma}\right)\Delta\phi_3 + E_{\theta 3\theta 3}\Delta\theta_3 = 0,$$
(3.33)

Para simplificar os cálculos foi considerado que a magnetização está presa ao plano do filme, isso implica que $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \frac{\pi}{2}$. Também será feita a seguinte simplificação $Z_i = \frac{t_i M_i \omega}{\gamma}$ nas equações anteriores, para i=1, 2 e 3.

As Equações (3.28) - (3.33) formam um sistema com 6 equações e 6 incógnitas inde-

pendentes entre si. Logo estas equações podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} E_{\phi_1\phi_1} & E_{\phi1\theta_1} + iz_1 & E_{\phi1\phi_2} & E_{\phi1\theta_2} & E_{\phi1\phi_3} & E_{\phi1\theta_3} \\ E_{\phi1\theta_1} - iz_1 & E_{\theta1\theta_1} & E_{\theta1\phi_2} & E_{\theta1\theta_2} & E_{\theta1\phi_3} & E_{\theta1\theta_3} \\ E_{\phi1\phi_2} & E_{\theta1\phi_2} & E_{\phi2\phi_2} & E_{\phi_2\phi_2} + iz_2 & E_{\phi_2\phi_3} & E_{\phi_2\theta_3} \\ E_{\phi1\theta_2} & E_{\theta1\theta_2} & E_{\phi2\theta_2} - iz_2 & E_{\theta2\theta_2} & E_{\theta2\phi_3} & E_{\theta2\theta_3} \\ E_{\phi1\theta_3} & E_{\theta1\theta_3} & E_{\phi2\theta_3} & E_{\theta2\theta_3} & E_{\phi3\theta_3} - iz_3 & E_{\theta3\theta_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\phi_1 \\ \Delta\theta_1 \\ \Delta\phi_2 \\ \Delta\phi_2 \\ \Delta\phi_2 \\ \Delta\phi_3 \\ \Delta\theta_3 \end{bmatrix} = 0,$$

$$(3.34)$$

Para esse sistema ter solução é preciso que o determinante da matriz 6×6 seja nulo. Para efetuar esse cálculo é necessário conhecer cada coeficiente da matriz, pois alguns são nulos e consequentemente facilitam aos cálculos. Estes coeficientes são derivadas parciais de segunda ordem da energia por unidade de área para uma válvula de spin (Equação (2.37)) avaliada nos ângulos de equilíbrio. Para realizar estas derivadas é necessário reescrever a energia em coordenadas esféricas. Na Figura 3.8 está apresentado o sistema de coordenadas adotado para a válvula de spin estudada. Dois eixos coordenados são apresentados, representando as grandezas vetoriais, onde $\eta_1 e \eta_2$ correspondem aos ângulos que o eixo de anisotropia uniaxial no plano (eixo fácil) das camadas FM₁ e FM₂, fazem com o eixo x. β é o ângulo da anisotropia unidirecional em relação ao eixo x e \vec{M}_3 é a magnetização não compensada do AF na região de contato com a camada FM₂.

Logo, a energia magnética livre por unidade de área dada pela Equação (2.37), escrita em coordenadas esféricas é dada por:

$$E = \left[-M_{1}H \left[\operatorname{sen}\theta_{H} \operatorname{sen}\theta_{1} \cos(\phi_{1} - \phi_{H}) \right] + \left(2\pi M_{1}^{2} - \frac{K_{S1}}{t_{1}} \right) \cos^{2}\theta_{2} - K_{U1} \operatorname{sen}^{2}\theta_{1} \cos^{2}(\phi_{1} - \eta_{1}) \right] t_{1} + \left[-M_{2}H \left[\operatorname{sen}\theta_{H} \operatorname{sen}\theta_{2} \cos(\phi_{2} - \phi_{H}) \right] + \left(2\pi M_{2}^{2} - \frac{K_{S2}}{t_{2}} \right) \cos^{2}\theta_{2} - K_{U2} \operatorname{sen}^{2}\theta_{2} \cos^{2}(\phi_{2} - \eta_{2}) \right] t_{2} - J_{E} \left[\operatorname{sen}\theta_{2} \operatorname{sen}\theta_{3} \cos(\phi_{2} - \phi_{3} - \beta) + \cos\theta_{3} \cos\theta_{2} \right] - \sigma_{W} \operatorname{sen}\theta_{2} \operatorname{sen}\theta_{3} \cos(\phi_{2} - \beta) - K_{ra} \left[\operatorname{sen}^{2}\theta_{2} \operatorname{sen}^{2}\theta_{H} \cos^{2}(\phi_{2} - \phi_{H}) + \cos^{2}\theta_{2} \cos^{2}\theta_{H} + \frac{\operatorname{sen}2\theta_{2} \operatorname{sen}2\theta_{H} \cos(\phi_{2} - \phi_{H})}{2} \right] - J_{bl} \left[\operatorname{sen}\theta_{1} \operatorname{sen}\theta_{2} \cos(\phi_{1} - \phi_{2}) + \cos\theta_{1} \cos\theta_{2} \right] - J_{biq} \left[\operatorname{sen}^{2}\theta_{1} \operatorname{sen}^{2}\theta_{2} \cos^{2}(\phi_{2} - \phi_{1}) + \cos^{2}\theta_{2} \cos^{2}\theta_{1} + \frac{\operatorname{sen}2\theta_{2} \operatorname{sen}2\theta_{1} \cos(\phi_{2} - \phi_{1})}{2} \right].$$

$$(3.35)$$

A primeira e segunda linhas da equação anterior correspondem às energias presentes nos filmes ferromagnéticos FM_1 e FM_2 caso estas camadas fossem filmes simples (Zeeman,



Figura 3.8: Sistema de coordenadas utilizado no cálculo da relação de dispersão para uma válvula de spin. O eixo z é colocado de forma perpendicular à superfície da amostra.

superfície, desmagnetização e uniaxial). A terceira e quarta linhas são as energias devido ao *exchange bias* na interface FM_2/AF e por fim, a quinta e sexta linhas são as energias de acoplamento entre as camadas ferromagnéticas FM_1 e FM_2 através do espaçador NM.

As magnetizações das camadas que compõe a válvula de spin são presas no plano da amostra, isto é $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \pi/2$. Essas estruturas apresentam anisotropias no plano do filme, logo o campo magnético externo dc é aplicado ao longo do plano da estrutura $(\theta_H = \pi/2)$ e faz um ângulo azimutal ϕ_H com o eixo X. Tomando essas considerações após tomar a derivada segunda da energia em coordenadas esféricas dada pela Equação (3.35), os coeficientes que aparecem na Equação (3.34) são:

$$E_{\phi 1\phi 1} = HM_1 t_1 \cos(\phi_1 - \phi_H) + 2K_{U1} t_1 \cos^2(\phi_1 - \eta_1) + J_{bl} \cos(\phi_1 - \phi_2) - 2J_{biq} \cos^2(\phi_1 - \phi_2)$$
(3.36)

$$E_{\theta 1\theta 1} = \left[\left(4\pi M_1^2 - \frac{2K_{S1}}{t_1} \right) + HM_1 \cos(\phi_1 - \phi_H) + 2K_{U1} \cos^2(\phi_1 - \eta_1) \right] t_1 + J_{bl} \cos(\phi_1 - \phi_2) - 2J_{biq} \cos^2(\phi_1 - \phi_2)$$
(3.37)

$$E_{\phi 1\phi 2} = -J_{bl}\cos(\phi_1 - \phi_2) + 2J_{biq}\cos^2(\phi_1 - \phi_2)$$
(3.38)

$$E_{\theta 1\theta 2} = -J_{bl} + 2J_{biq}\cos(\phi_1 - \phi_2)$$
(3.39)

$$E_{\phi 2\phi 2} = HM_2 t_2 \cos(\phi 2 - \phi_H) + 2K_{U2} t_2 \cos(\phi_2 - \eta_2) + J_E \cos(\phi_2 - \beta) + 2K_{ra} \cos(\phi_2 - \phi_H) + J_{bl} \cos(\phi_1 - \phi_2) - 2J_{biq} \cos(\phi_1 - \phi_2)$$
(3.40)

$$E_{\theta 2\theta 2} = \left[\left(4\pi M_2^2 - \frac{2K_{S2}}{t_2 1} \right) + HM_2 \cos(\phi_2 - \phi_H) + 2K_{U2} \cos^2(\phi_2 - \eta_2) \right] t_2 + J_E \cos(\phi_2 - \beta) + 2K_{ra} \cos^2(\phi_2 - \phi_H) + J_{bl} \cos(\phi_1 - \phi_2 0 - 2J_{biq} \cos^2(\phi_1 - \phi_2))$$
(3.41)

$$E_{\phi 2\phi 3} = -J_E \cos(\phi_2 - \beta - \phi_3) \tag{3.42}$$

$$E_{\theta 2\theta 3} = -J_E \tag{3.43}$$

$$E_{\phi 3\phi 3} = E_{\theta 3\theta 3} = J_E \cos(\phi 2 - \beta - \phi_3) + \sigma \cos(\beta - \phi_3).$$
(3.44)

Os coeficientes $E_{\phi 1\theta 1}$, $E_{\phi 1\theta 2}$, $E_{\phi 1\phi 3}$, $E_{\theta 1\theta 3}$, $E_{\theta 1\phi 2}$, $E_{\theta 1\phi 3}$, $E_{\theta 1\theta 3}$, $E_{\theta 2\phi 3}$ e $E_{\phi 3\theta 3}$ possuem derivadas nulas nas condições de equilíbrio mencionadas anteriormente. Logo, a relação de dispersão para a válvula de spin é calculada através das raízes do determinante dos

coeficientes da matriz abaixo:

Após calculado o determinante da matriz com auxílio do software *Mathematica/Wolfram* e realizar um extenso cálculo de fatoração, a relação de dispersão que se deriva do determinante, pode ser reescrita em função das segundas derivadas da energia livre magnética do sistema como [28]: Considerando que $\omega_1 = \omega$ e $\omega_2 = \omega$, a relação de dispersão para uma válvula de spin em função das derivadas não nulas de sua energia magnética livre é dada por:

$$\frac{\omega^{4}}{\gamma^{4}} - \frac{\omega^{2}}{\gamma^{2}} \left(E_{\phi 2\phi 2} - \frac{E_{\phi 2\phi 3}^{2}}{E_{\phi 3\phi 3}} \right) \left(E_{\theta 2\theta 2} - \frac{E_{\theta 2\theta 3}^{2}}{E_{\theta 3\theta 3}} \right) \frac{1}{(M_{2}t_{2})^{2}} - \frac{\omega^{2}}{\gamma^{2}} \left(2\frac{E_{\phi 1\phi 2}}{M_{1}t_{1}} \frac{E_{\theta 1\theta 2}}{M_{2}t_{2}} + \frac{E_{\phi 1\phi 1}E_{\theta 1\theta 1}}{(M_{1}t_{1})^{2}} \right) \\
+ \left(E_{\phi 1\phi 2}^{2} - E_{\phi 1\phi 1}E_{\phi 2\phi 2} + \frac{E_{\phi 2\phi 3}^{2}E_{\phi 1\phi 1}}{E_{\phi 3\phi 3}} \right) \left(E_{\theta 1\theta 2}^{2} - E_{\theta 1\theta 1}E_{\theta 2\theta 2} + \frac{E_{\theta 2\theta 3}^{2}E_{\theta 1\theta 1}}{E_{\theta 3\theta 3}} \right) \frac{1}{(M_{1}t_{1}M_{2}t_{2})^{2}} = 0 \\$$
(3.46)

Esta última equação pode ser escrita explicitamente em função dos campos efetivos de anisotropias, e do campo magnético aplicado, da seguinte forma:

$$\frac{\omega^4}{\gamma^4} - \frac{\omega^2}{\gamma^2} \left[(H\cos(\phi_2 - \phi_H) + a_1) (H\cos(\phi_2 - \phi_H) + a_2) + 2a_5 + (H\cos(\phi_1 - \phi_H) + a_3) (H\cos(\phi_1 - \phi_H) + a_4) \right]
[a_6 - (H\cos(\phi_1 - \phi_H) + a_3) (H\cos(\phi_2 - \phi_H) + a_2)]
\times [a_7 - (H\cos(\phi_1 - \phi_H) + a_4) (H\cos(\phi_2 - \phi_H) + a_1)],$$
(3.47)

onde as constantes a_i para $1 \le i \le 7$ são escritas em função dos campos de anisotropia, da seguinte forma:

$$a_{1} = 4\pi M_{2EF} + H_{U2} \cos^{2}(\phi_{2} - \eta_{2}) + H_{RA} \cos^{2}(\phi_{2} - \phi_{H}) + H_{BL}^{(2)} \cos(\phi_{1} - \phi_{2}) + H_{BQ}^{(2)} \cos^{2}(\phi_{1} - \phi_{2}) + \frac{H_{W} \cos(\beta - \phi_{3}) \cos(\phi_{2} - \beta - \phi_{3}) - H_{EB} \sin^{2}(\phi_{2} - \beta - \phi_{3}))}{\frac{H_{W}}{H_{EB}} \cos(\beta - \phi_{3}) + \cos(\phi_{2} - \beta - \phi_{3})},$$

$$(3.48)$$

$$a_{2} = H_{U2} \cos 2(\phi_{1} - \eta_{2}) + H_{RA} \cos 2(\phi_{2} - \phi_{H}) + H_{BL}^{(2)} \cos(\phi_{1} - \phi_{2}) + H_{BQ}^{(2)} \cos 2(\phi_{1} - \phi_{2}) + \frac{H_{W} \cos(\beta - \phi_{3}) \cos(\phi_{2} - \beta - \phi_{3})}{\frac{H_{W}}{H_{EB}} \cos(\beta - \phi_{3}) + \cos(\phi_{2} - \beta - \phi_{3})},$$
(3.49)

$$a_3 = H_{U1}\cos^2(\phi_1 - \eta 1) + H_{BL}^{(1)}\cos(\phi_1 - \phi_2) + H_{BQ}^{(1)}\cos^2(\phi_1 - \phi_2), \qquad (3.50)$$

$$a_4 = 4\pi M_{EF1} + H_{U1}\cos^2(\phi_1 - \eta_1) + H_{BL}^{(1)}\cos(\phi_1 - \phi_2) + H_{BQ}^{(1)}\cos^2(\phi_1 - \phi_2), \qquad (3.51)$$

$$a_{5} = \left(-H_{BL}^{(1)}\cos(\phi_{1}-\phi_{2}) - H_{BQ}^{(1)}\cos(\phi_{1}-\phi_{2})\right) \left(H_{BL}^{(2)} - H_{BQ}^{(2)}\cos(\phi_{1}-\phi_{2})\right), \quad (3.52)$$

$$a_{6} = H_{BL}^{(1)} H_{BL}^{(2)} \cos^{2}(\phi_{1} - \phi_{2}) + 2H_{BL}^{(1)} H_{B2}^{(2)} \cos(\phi_{1} - \phi_{2}) \cos^{2}(\phi_{1} - \phi_{2}) + H_{BQ}^{(1)} H_{BQ}^{(2)} \cos^{2}(\phi_{1} - \phi_{2}),$$
(3.53)

$$a_7 = H_{BL}^{(1)} H_{BL}^{(2)} + 2H_{BL}^{(1)} H_{BQ}^{(2)} \cos(\phi_1 - \phi_2) + H_{BQ}^{(1)} H_{BQ}^{(2)} \cos^2(\phi_1 - \phi_2).$$
(3.54)

A magnetização efetiva e os campos de anisotropia, onde o índice i assume os valores de 1 e 2 para as camadas FM₁ e FM₂ respectivamente, são dados por:

$$4\pi M_{EFi} = 4\pi M_i - \frac{2K_{Si}}{M_i t_i} \quad \to \quad \text{Magnetização efetiva} \tag{3.55}$$

$$H_{Ui} = \frac{2K_{ui}}{M_i} \rightarrow \text{Campo efetivo de anisotropia uniaxial}$$
(3.56)

$$H_{EB} = \frac{J_E}{M_2 t_2} \quad \rightarrow \quad \text{Campo effetivo devido ao exchange bias}$$
(3.57)

$$H_W = \frac{o}{M_2 t_2} \rightarrow \text{Campo efetivo da parede de domínio}$$
 (3.58)

$$H_{RA} = \frac{2K_{ra}}{M_2 t_2} \rightarrow \text{Campo efetivo da anisotropia rotatória}$$
 (3.59)

$$H_{BL}^{(i)} = \frac{J_{bl}}{M_i t_i} \quad \to \quad \text{Campo de acoplamento bilinear}$$
(3.60)

$$H_{BQ}^{(i)} = \frac{2J_{bq}}{M_i t_i} \quad \to \quad \text{Campo de acoplamento biquadrático}$$
(3.61)

Para encontrar o campo de ressonância H_R em função das anisotropias da amostra, a Equação (3.47) é expandida em um polinômio de quarto grau de H, da seguinte forma:

$$A_0 + A_1 H + A_2 H^2 + A_3 H^3 + A_4 H^4 = 0 aga{3.62}$$

onde:

$$A_0 = a_1 a_2 a_3 a_4 - a_1 a_4 a_6 - a_2 a_3 a_7 + a_6 a_7 - a_1 a_2 \omega^2 - a_3 a_4 \omega^2 - 2a_5 \omega^2 + \omega^4$$
(3.63)

$$A_1 = \left(a_1(a_2(a_3 + a_4) - a_6) - a_2a_7 - (a_3 + a_4)\omega^2\right)\cos(\phi_1 - \phi_H)$$
(3.64)

+
$$(a_1a_3a_4 + a_2a_3a_4 - a_4a_6 - a_3a_7 - a_1\omega^2 - a_2\omega^2)\cos(\phi_2 - \phi_H)$$
 (3.65)

$$A_2 = (a_1 a_2 - \omega^2) \cos^2(\phi_1 - \phi_H) + (a_3 a_4 - \omega^2) \cos^2(\phi_2 - \phi_H)$$
(3.66)

+
$$(a_1(a_3 + a_4) + a_2(a_3 + a_4) - a_6 - a_7)\cos(\phi_1 - \phi_H)\cos(\phi_2 - \phi_H)$$
 (3.67)

$$A_{3} = ((a_{1} + a + 2)\cos(\phi_{1} - \phi_{H}) + (a_{3} + a_{4})\cos(\phi_{2} - \phi_{H}))\cos(\phi_{1} - \phi_{H})\cos(\phi_{2} - \phi_{H})$$
(3.68)

$$A_4 = \cos^2(\phi_1 - \phi_H)\cos^2(\phi_2 - \phi_H)$$
(3.69)

Novamente foi utilizado o software *Mathematica/Wolfram* para encontrar as quatro raízes do polinômio de quarto grau dado pela Equação (3.62). Foram tomadas somente as duas raízes que possuem significado físico, as raízes reais e positivas. Com isso é obtido uma equação para H_{R1} e H_{R2} que correspondem aos campos de ressonância para as camadas ferromagnéticas livre e presa, respectivamente. Estas equações são muito grandes, sendo inviável colocá-las neste texto. Os comandos em *Mathematica* utilizados para encontrar as respectivas raízes foram:

•
$$HR2 := \text{Roots}[A0 + A1H + A2H^2 + A3H^3 + A4H^4 == 0, H][[3]],$$

•
$$HR1 := \text{Roots}[A0 + A1H + A2H^2 + A3H^3 + A4H^4 == 0, H][[4]].$$

O ajuste numérico dos resultados experimentais é feito utilizando o método dos mínimos quadrados com auxílio da rotina *FindFit*, utilizando as raízes geradas pelos comandos mostrados anteriormente junto com os termos $a_i \in A_i$.

Na Figura 3.9 são apresentadas quatro dependências angulares de FMR $(H_R \times \phi_H)$ simuladas pelo processo matemático descrito. Esta amostra é composta por duas camadas ferromagnéticas livre (FM₁) e presa (FM₂) interagindo entre si por meio do acoplamento bilinear separadas por um material não magnético (AF ou paramagnético). Os parâmetros fixos utilizados durante a simulação foram $4\pi M_{EF1} = 4\pi M_{EF2} = 10$ kG, $H_{U1} = 30$ Oe, $H_{U2} = 50$ Oe, $H_E = 100$ Oe, $H_{RA} = 150$ Oe. Os parâmetros fenomenológicos adotados para o H_{BL} foram: 15 Oe, 50 Oe, -15 Oe e -50 Oe. As curvas vermelhas e verdes correspondem às dependências angulares da ressonância ferromagnética das camadas livre e presa, respectivamente. As curvas cinzas são para uma válvula de spin desacoplada $H_{BL} = 0$, colocadas apenas para apresentar o efeito do acoplamento.

As Figuras 3.9.(a) e 3.9.(b) foram simuladas para H_{BL} positivos, enquanto as Figuras 3.9.(c) e 3.9.(d) para acoplamentos bilineares negativos. Perceba que quando existe o acoplamento ferromagnético ($H_{BL}>0$) ocorre um deslocamento médio das curvas de ressonância para campos de ressonância mais baixos. Para acoplamentos antiferromagnéticos entre as camadas, o deslocamento médio das curvas de ressonância é para campos mais altos.

Outro fato interessante, é a mudança significativa das dependência angular das camadas livres (curvas verdes). A simetria C2 (180°) característica da anisotropia uniaxial da camada livre é quebrada, e uma simetria típica da anisotropia unidirecional (360°) é estabelecida. O acoplamento bilinear comporta-se como um campo magnético interno, as linhas pontilhadas horizontais foram adicionadas para facilitar o entendimento desse efeito. Note que as retas verdes são interceptadas pelas curvas somente nos extremos, ou seja, o campo de ressonância para $\phi_H = 0^\circ$ é menor que para $\phi_H = 180^\circ$, este comportamento é característico do fenômeno de *exchange bias*.

A relação de dispersão fornecida pela Equação (3.46), para uma válvula de spin composta por dois sistemas acoplados, fornece duas soluções: correspondente à bicamada FM_2/AF e o outro a um filme simples FM_1 . Se J_{bl} e J_{bq} forem nulos, isso implica no desacoplamento do sistema, ou seja, os coeficientes gerados pela derivada segunda da energia magnética $E_{\phi 2\phi 1}$ e $E_{\theta 2\theta 1}$ são iguais a zero. Logo, a Equação (3.46) se reduz a:

$$\frac{\omega^4}{\gamma^4} - \frac{\omega^2}{\gamma^2} \left[\left(E_{\phi 2\phi 2} - \frac{E_{\phi 2\phi 3}^2}{E_{\phi 3\phi 3}} \right) \left(E_{\theta 2\theta 2} - \frac{E_{\theta 2\theta 3}^2}{E_{\theta 3\theta 3}} \right) \right] \frac{1}{(m_2 t_2)^2} - \frac{\omega^2}{\gamma^2} E_{\phi 1\phi 1} E_{\theta 1\theta 1} \frac{1}{(M_1 t_1)}^2 + E_{\theta 1\theta 1} E_{\phi 1\phi 1} \left(E_{\phi 2\phi 2} - \frac{E_{\phi 2\phi 3}^2}{E_{\phi 3\phi 3}} \right) \left(E_{\theta 2\theta 2} - \frac{E_{\theta 2\theta 3}^2}{E_{\theta 3\theta 3}} \right) \frac{1}{(M_1 t_1 M_2 t_2)^2} = 0.$$
(3.70)

Uma das raízes reais desta última equação corresponde à relação de dispersão para um filme simples ferromagnético [146]. Para o caso em que o campo magnético é aplicado no



Figura 3.9: Dependência angular do campo de ressonância ferromagnética no sistema válvula de spin para vários valores do acoplamento bilinear entre as camadas FM. Os parâmetros fixos utilizados durante a simulação foram $4\pi M_{EF1} = 4\pi M_{EF2} = 10$ kG, $H_{U1} = 30$ Oe, $H_{U2} = 50$ Oe, $H_E = 100$ Oe, $H_{RA} = 150$ Oe. Os valores de H_{BL} foram (a) 15 Oe, (b) 50 Oe, (c) -15 Oe e (d) -50 Oe. As curvas cinzas são para o sistema desacoplado, enquantos as verdes e vermelhas são para as camadas acopladas FM₁ e FM₂, respectivamente. Foi considerado que o campo da parede de domínio é muito maior que o campo de interação na interface FM2/AF3, isto é $H_W >> H_E$.

plano do filme, ou seja, $E_{\phi 1, \theta 1} = 0$, pois $\theta_H = \theta_1 = \pi/2$, ela é da forma:

$$\left(\frac{\omega^2}{\gamma^2}\right) = E_{\phi 1 \phi 1} E_{\theta 1 \theta 1} \frac{1}{(t_1 M_1)^2}.$$
(3.71)

A outra raiz corresponde à relação de dispersão do sistema FM_2/AF acoplado por exchange bias [28]:

$$\left(\frac{\omega^2}{\gamma^2}\right) = \left(E_{\phi 2\phi 2} - \frac{E_{\phi 2\phi 3}^2}{E_{\phi 3\phi 3}}\right) \left(E_{\theta 2\theta 2} - \frac{E_{\theta 2\theta 3}^2}{E_{\theta 3\theta 3}}\right) \frac{1}{(t_2 M_2)^2}.$$
(3.72)

3.3.4 Bicamada FM/AF- Campo de ressonância

Para entender como se manifesta o *exchange bias* nos experimentos de FMR, começaremos tomando as derivadas segundas da energia livre magnética (Equações (3.36) -(3.44)) e substituindo na Equação (3.72), encontramos a relação de dispersão $\omega \times H$ escrita explicitamente em função dos campos efetivos de anisotropia [65]

$$\omega = \gamma \sqrt{H_Y H_Z} \tag{3.73}$$

onde

$$H_Y = H\cos(\phi_2 - \phi_H) + H_{U2}\cos^2(\phi_2 - \eta_2) + H_{ra} + H_2^{ef}, \qquad (3.74)$$

$$H_Z = 4\pi M_{EF2} + H\cos(\phi_2 - \phi_H) + H_{U2}\cos^2(\phi_2 - \eta_2) + H_{RA} + H_1^{ef}.$$
 (3.75)

Os campos efetivos H_1^{ef} e H_2^{ef} for am definidos por Geshev [147] *et al*, como:

$$H_1^{ef} = \frac{H_W \cos(\beta - \phi_3) \cos(\phi_2 - \beta - \phi_3) - H_E \sin^2(\phi_2 - \beta - \phi_3)}{\frac{H_W}{H_E} \cos(\beta - \phi_3) + \cos(\phi_2 - \beta - \phi_3)},$$
(3.76)

$$H_2^{ef} = \frac{H_W \cos(\beta - \phi_3) \cos(\phi_2 - \beta - \phi_3)}{\frac{H_W}{H_E} \cos(\beta - \phi_3) + \cos(\phi_2 - \beta - \phi_3)}.$$
(3.77)

Isolando H na Equação (3.73), obtemos que a dependência angular do campo de res-

sonância no plano de uma bicamada FM/AF, é dada por:

$$H_{R} = \frac{1}{2\cos(\phi_{2} - \phi_{H})} \left[H_{U2}(1 - 3\cos^{2}(\phi_{2} - \eta_{2})) - 4\pi M_{ef2} - 2H_{ra} - H_{1}^{ef} - H_{2}^{ef} + \sqrt{\left(H_{U2}^{2}\operatorname{sen}^{2}(\phi_{2} - \eta_{2}) + 4\pi \operatorname{M}_{ef2} + \operatorname{H}_{1}^{ef(0)} - \operatorname{H}_{2}^{ef(0)}\right)^{2} + 4\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^{2}} \right],$$
(3.78)

esta última equação fornece a dependência angular do campo de ressonância em função das anisotropias e da direção do campo magnético aplicado no plano do filme. Esta equação também foi utilizada para análise de $H \times \phi_H$ no plano para os filmes simples, tomando as anisotropias que surgem do *exchange bias* como nulas ($H_E = H_W = H_{RA} = 0$).

Na Figura 3.10 são apresentadas simulações computacionais com objetivo de mostrar a quebra de simetria causada pela presença da anisotropia unidirecional para uma bicamada Py(7nm)/IrMn(12nm). Estas simulações foram realizadas utilizado a Equação (3.78) e fazendo uso de parâmetros físicos inspirados nos obtidos experimentalmente: $4\pi M_{EF} = 10$ kG, $H_W = 900$ Oe, $H_U = 40$ Oe, $H_{RA} = 50$ Oe. Os valores utilizados para o campo efetivo de exchange bias foram 0 Oe, 10 Oe, 30 Oe, 50 Oe, 75 Oe e 100 Oe. A presença do exchange bias (H_{EB}) é facilmente identificada em um ciclo de histerese como uma quebra de simetria representada por um deslocamento em campo magnético e também por um aumento de coercividade. Em medidas de FMR a presença dessa anisotropia também possui uma assinatura característica representada pela quebra da simetria C2 (ver Figura 3.10(a)), característica de um filme simples com anisotropia uniaxial. Nas Figuras 3.10.(b) - 3.10.(f) é apresentado o comportamento desse sistema. À medida que H_{EB} aumenta, o valor do campo de ressonância, para $\phi_H = 180^{\circ}$, também aumenta. Para maiores valores de H_{EB} a simetria de $H_R \times \phi_H$ se aproxima de um formato de "sino" com simetria de 360°.



Figura 3.10: Simulações computacionais utilizando a Equação (3.78) para o comportamento do campo de ressonância ferromagnética para uma bicamada FM/AF (Py(7 nm)/IrMn(12 nm)). Os valores adotados para H_{EB} foram 0 Oe (a), 10 Oe (b), 30 Oe (c), 50 Oe (d), 75 Oe (e) e 100 Oe (f). Estas simulações foram realizadas para frequência de microondas de 9,312 GHz e os demais parâmetros adotados na equação foram $4\pi M_{EF} = 10 \text{ kG}, H_W = 900 \text{ Oe}, H_U = 40 \text{ Oe}, H_{RA} = 50 \text{ Oe}.$

3.3.5 Largura de linha - Mecanismos de relaxação magnética

Os mecanismos de relaxação magnética presentes em meios ferromagnéticos podem ser investigados pela análise da dependência angular da largura de linha ($\Delta H \times \phi_H$) obtida por experimentos de ressonância ferromagnética [148, 149]. Além do interesse relacionado à física básica, o entendimento da relaxação em nanoestruturas é extremamente importante para a compreensão e otimização de dispositivos de armazenamento de dados e processamento de sinais em spintrônica. A velocidade de reversão da magnetização é dependente do amortecimento da mesma. Logo, o tempo de relaxação tem importância fundamental na performance desses dispositivos [150].

Em geral, os processos de relaxação ferromagnética, medidos por FMR, são divididos em duas categorias:

- (i) intrínsecos → onde a energia é diretamente transferida para a rede cristalina através de interação da magnetização com excitações elementares: elétrons de condução, fônons, etc.
- (ii) extrínsecos \rightarrow onde a energia do modo uniforme é perdida devido à interação com defeitos (dois mágnons), impurezas, superfícies, interfaces, etc.

As contribuições para a largura ΔH devido a esses mecanismos, podem ser expressas pela seguinte equação [65, 151, 152]:

$$\Delta H = \Delta H_G + \Delta H_{inom} + \Delta H_{2M}, \tag{3.79}$$

onde o primeiro termo representa o amortecimento devido a mecanismos intrínsecos e de condução [153–155]. O segundo termo representa o amortecimento inomogêneo devido a imperfeições no material, que geram flutuações nas anisotropias [156–159]. O terceiro termo corresponde ao espalhamento de dois mágnons [152]. Note que os dois últimos termos correspondem a amortecimentos extrínsecos.

O primeiro termo da Equação (3.79), corresponde à contribuição para a largura de linha, devido ao amortecimento intrínseco, ou amortecimento de Gilbert (ΔH_G). Este processo de relaxação é descrito fenomenologicamente fazendo-se uso da equação do movimento de Landau-Lifshitz, incluindo o termo de amortecimento [154, 155], sendo fornecido pela equação:

$$\Delta H_G = \frac{2\alpha}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma \cos(\phi - \phi_H)},\tag{3.80}$$
onde $\alpha = \frac{G}{\gamma M}$, conhecido como parâmetro de amortecimento de Gilbert. Em nossos experimentos de ressonância ferromagnética, a frequência ω é mantida constante, o ângulo entre a magnetização e o campo aplicado é nulo, pois a amostra está saturada ($\phi - \phi_H = 0$). Portanto, o amortecimento devido aos mecanismos intrínsecos apresenta um comportamento constante durante a dependência angular.

Agora, vamos discutir o segundo termo da Equação (3.79). Esse mecanismo de relaxação depende diretamente de inomogeneidades (mosaicidades - flutuações microestruturais) introduzidas durante o crescimento dos filmes que geram uma não uniformidade espacial de sua magnetização efetiva e também das anisotropias. Esta não homogeneidade ocorre devido a pequenas flutuações nas direções dos eixos de anisotropias, na magnetização e no campo magnético aplicado. Essas variações locais no campo interno influem nos valores da largura de linha medidas por FMR. A largura de linha devido a este mecanismo, pode ser escrita como [156, 157, 160, 161]:

$$\Delta H_{inom}(\omega, \phi_H) = \sum_k \left| \frac{\partial H_{res}}{\partial \phi_k} \right| \Delta \phi_k, \tag{3.81}$$

onde ϕ_k representa qualquer flutuação descrita acima.

A terceira e última contribuição para a largura de linha (ΔH_{2M}) também é causada por inomogeneidades, mais precisamente defeitos de superfície e interface que agem como centros de espalhamento. Este é um processo onde um mágnon com k = 0 (excitado na ressonância ferromagnética) espalha para estados degenerados com $k \neq 0$ [160].

Para que este espalhamento ocorra é necessário que existam mágnons degenerados com o módulo uniforme e que existam centros espalhadores para absorver o vetor de onda resultante do espalhamento. A teoria do espalhamento de 2-mágnons para filmes finos ferromagnéticos magnetizados no plano foi formulada por Arials e Mills [162, 163]. A primeira verificação experimental deste mecanismo em filmes finos foi realizada por Azevedo *et al* [164]. A expressão utilizada para interpretar o mecanismo de dois mágnons é dada por:

$$\Delta H_{2M} = \frac{N}{(2H_R + 4\pi M_{ef})^2} \left[H_R^2 + (2H_R + 4\pi M_{ef})^2 \left(\left\langle \frac{a}{c} \right\rangle - 1 \right) + (H_R + 4\pi M_{EF})^2 \left(\left\langle \frac{c}{a} \right\rangle - 1 \right) \right] \\ \times \operatorname{sen}^{-1} \sqrt{\frac{H_R}{H_R + 4\pi M_{ef}}}.$$
(3.82)

Para equação anterior foi assumido que os defeitos, na superfície ou interface, têm forma de paralelepípedos retangulares com a dimensão de sua base definida pelas arestas "a" e "c" e altura definida por "b". A grandeza N é definida matemáticamente como $N = \frac{8H_S^2b^2p}{\pi D}$,

onde b e p são, respectivamente, a altura média e a fração da área da superfície coberta pelos defeitos.

Na Figura 3.11, retirada da referência [68], é apresentado o comportamento individual de cada mecanismo de relaxação. Neste trabalho, os autores fabricaram amostras com 12 nm de *permalloy* e aplicando diferentes técnicas de preparação de amostras, conseguiram fabricar filmes finos em que a presença individual de cada mecanismo de relaxação é predominante. A Figura 3.11.(a) apresenta a dependência angular da largura de linha constante, que é uma assinatura do mecanismo de relaxação magnética homogênio de Gilbert (ΔH_G) dado pela Equação (3.80). Inomogeneidades na amostra contribuem para flutuações aleatórias na largura de linha, veja Figura 3.11.(b) - este filme foi produzido com objetivo de se ter o mecanismo de relaxação por inomogeneidades dominante. Por fim, na Figura 3.11.(c) a dependência angular da largura de linha tem a mesma simetria do campo de ressonância, esta característica implica que o mecanismo de relaxação de dois mágnons prevalece em relação aos demais.



Figura 3.11: Dependência angular da largura de linha para filmes de permalloy com 12 nm de espessura, e ajustados numericamente com os mecanismos de relaxação mais relevantes presentes em cada amostra. Detalhes sobre os métodos de fabricação e os parâmetros utilizados nos ajustes numéricos são fornecidos na referência [68].

3.3.6 Implementação da técnica de ressonância ferromagnética (FMR) no DF/UFMG

O Laboratório de Ressonância Paramagnética, sob coordenação do professor Klaus Krambrock, existe há muitos anos e diversos estudantes concluíram sua pós-graduação utilizando esse laboratório [165–170]. Porém, o espectrômetro de ressonância paramagnética "EPR" nunca havia sido utilizado no modo "FMR" para investigar filmes finos ferromagnéticos. O sistema EPR possui frequência de microondas, intensidade de campo e o modo da cavidade comuns aos utilizados em FMR. Porém, mesmo com essas semelhanças, foram encontradas algumas dificuldades. O equipamento de ressonância paramagnética possui grande sensibilidade, a ponto de medir os efeitos de borda das amostras. Por exemplo, filmes ferromagnéticos simples compostos por apenas uma camada ferromagnética apresentavam diversas curvas de absorções, para uma faixa de campo e frequência onde deveria existir somente uma frequência de ressonância (uma absorção). Este problema foi corrigido com auxílio de uma máquina de corte por fio de diamante, pertencente ao centro de microscopia da UFMG. Esse equipamento permite retirar todas as bordas sem danificar à amostra.

Um outro problema observado foi que ao realizar medidas sucessivas de FMR, na mesma amostra e sob iguais condições experimentais, os resultados não eram reprodutíveis. Observou-se que durante os experimentos de FMR as amostras eram alteradas. Percebemos que a fonte *Klustron* produz radiação com potência de aproximadamente 500 mW e parte dessa potência é perdida no trajeto fonte/cavidade. Como as amostras investigadas são muito finas, essa potência causava um aquecimento e consequentemente uma modificação na interface FM/AF das mesmas. Na Figura 3.12.(a) é mostrado, de forma simplificada, o esquema inicial utilizado para realizar o experimento de FMR. A radiação produzida pelo gerador de microondas era dirigida à cavidade diretamente. Então, foi necessário adicionar ao sistema um atenuador, de forma a diminuir a potência da radiação incidente. Porém, o sinal refletido pela cavidade também foi atenuado. Para suprir essa atenuação foi adicionado um aplificador de microondas (Quinstar). Estas últimas adaptações são apresentadas na Figura 3.12.(b).

A queda de potência realizada pelo atenuador é dada pela seguinte equação [171]

$$\frac{P_F}{P_I} = 10^{\left(\frac{-X}{10}\right)} \tag{3.83}$$

onde P_F , P_I e X correspondem à potência final, potência inicial e o valor de atenuação, respectivamente.



Figura 3.12: Representação do espectrômetro de FMR antes (a) e depois (b) de verificarmos que a potência de microondas danificava as amostras.

Para encontrar o valor adequado de atenuação foram feitas sucessivas medidas em uma bicamada FM/AF. Essa amostra foi escolhida por apresentar *exchange bias*, que ocorre devido ao contato atômico na interface ferromagnética e antiferromagnética. Logo, qualquer modificação na amostra durante o experimento, em geral, danifica a interface diminuindo a anisotropia unidirecional da amostra.

Na Figura 3.13 são mostrados os resultados experimentais para a dependência angular do campo de ressonância ferromagnética $(H_R \times \phi_H)$ e da largura de linha $(\Delta H \times \phi_H)$ para diferentes valores de atenuação (0, 10, 20, 30 e 40 dB). Tanto (H_R) como (ΔH) sofrem variações para atenuações menores que 20 dB. O *exchange bias* é caracterizado pelo formato de "sino" para $H_R \times \phi_H$, com atenuações menores ou iguais a 10 dB, a anisotropia começa a diminuir. Ao permitir a passagem total de radiação (00 dB de atenuação), o *exchange bias* é bastante atenuado, apresentando um comportamento anômalo mostrado pelos pontos vermelhos. Para valores de atenuações maiores ou iguais a 20 dB não ocorre nenhuma modificação na simetria da dependência angular de H_R e ΔH . A simetria da largura de linha também é modificada para baixas atenuações, o comportamento de $\Delta H \times \phi_H$ passa a ser aproximadamente constante.

Foi verificado que 20 dB é o menor valor de atenuação para o qual não se danifica a amostra. Nessa configuração, o atenuador permite a passagem de apenas 1% da radiação produzida. Isto significa que a potência refletida também será pequena, justificando então a inclusão de um amplificador de microondas antes da retificação da radiação pelo



Figura 3.13: Medidas sucessivas da dependência angular para o campo de ressonância (a) e largura de linha (b) para uma bicamada composta por Py(12nm)IrMn(12nm), para diferentes valores de atenuação de potência de microondas.

diodo. Após realizar duas medidas de FMR sucessivas para a bicamada FM/AF e plotar o resultado para $H_R \times \phi_H$ e $\Delta H \times \phi_H$ no mesmo gráfico (Figura 3.14), é mostrado que os resultados são reprodutíveis. A dependência ângular de H_R coincide quase que perfeitamente para as duas medidas (Figura 3.14.(a)). As pequenas diferenças para a dependência angular de ΔH (veja Figura 3.14.(b)) ocorrem devido à incerteza experimental.

Os resultados para os valores médios do H_R e ΔH são mostrados na Figura 3.15. O comportamento anômalo, apresentado em altas potências (baixa atenuação), ocorre devido ao aquecimento que ativa processos de difusão atômica e altera a interface. Dessa forma, o efeito de *exchange bias* que se apresenta na dependência angular em FMR como um "formato de sino" e a anisotropia rotatória (deslocamento isotrópico de H_R para baixo) desaparecem e a amostra tende ao comportamento de um filme simples, que possui valores maiores de H_R e menores para ΔH .



Figura 3.14: Medidas sucessivas da dependência angular para o campo de ressonância e largura de linha atenuando em 20 dB a potência de microondas para a bicamada FM/AF composta por Py(12nm)IrMn(12nm).



Figura 3.15: Campo de ressonância e largura de linha de linha média em função da atenuação da potência de micro-ondas para uma bicamada FM/AF composta por Py(12nm)IrMn(12nm).

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão expostos os resultados obtidos através da técnica de ressonância ferromagnética (FMR) para amostras fabricadas por sputtering. A Seção 4.1 aborda os efeitos induzidos em uma bicamada FM/AF fabricada por sputtering com incidência oblíqua assistida por campo. Este processo de fabricação permitiu induzir e controlar a não colinearidade entre o eixo uniaxial da camada ferromagnética e o eixo unidirecional. Esses efeitos foram investigados pela técnica FMR onde foram caracterizadas as anisotropias magnéticas não colineares e sua influência no campo de ressonância e na largura de linha. Estas amostras foram fabricadas e analisadas no Departamento de Física da UFPE. Após investigar os efeitos da deposição oblíqua em bicamadas FM/AF, foi dado um passo adiante, ou seja, investigar a influência deste processo de fabricação de amostras em uma estrutura mais complexa. Válvulas de spin foram produzidas no Centro de Desenvolvimento Tecnológico Nuclear (CDTN) por sputtering oblíquo. O espectrômetro de ressonância paramagnética pertencente ao DF-UFMG foi configurado de forma a realizar medidas de FMR, como descrito na Seção 3.3.6, e consequentemente ser utilizado para esse tipo de análise. Foram feitas medidas da dependência angular do campo de ressonância ferromagnética nessas multicamadas e foi verificada, de forma direta, o efeito da não colinearidade entre os eixos uniaxiais induzidos nessas estruturas durante sua fabricação (ver Seção 4.2).

4.1 Indução e controle da não colinearidade dos eixos uniaxial e unidirecional para bicamadas FM/AF

Bicamadas FM/AF acopladas por *exchange bias* geralmente apresentam seus eixos uniaxial e unidirecional colineares devido ao processo de fabricação. Existem várias for-

mas de preparar essas amostras, porém, a camada ferromagnética (FM) geralmente é depositada primeiro, e seu eixo uniaxial é induzido por um campo magnético ou por esta ser evaporada de forma oblíqua ou ambas. Ao depositar o material antiferromagnético (AF), os primeiros átomos que chegam ao substrato estão em contato atômico com o filme FM, e tem seus momentos magnéticos alinhados por interação de troca (*exchange*) na direção uniaxial, e consequentemente, as demais camadas atômicas do material AF são depositadas com uma direção de anisotropia bem definida. Resumindo, o eixo uniaxial da camada ferromagnética, comumente serve de base para orientação da anisotropia uniaxial do filme antiferromagnético.

Esse trabalho foi realizado com dois objetivos: i) Desenvolver um método capaz de fabricar bicamadas FM/AF com eixo uniaxial do FM e eixo unidirecional da interface AF não colineares; ii) Além da não colinearidade, é interessante controlar o ângulo de inclinação entre esses eixos de anisotropia e também analisar suas consequências nas dependências angulares do campo de ressonância $(H_R \times \phi_H)$ e da largura de linha $(\Delta H \times \phi_H)$ obtidas pela técnica de FMR.

Para controlar a direção do eixo unidirecional e fazer com que esta seja diferente da direção do eixo uniaxial da camada ferromagnética (FM₂), foram fabricadas amostras por deposição oblíqua assistida por campo, onde durante o processo de crescimento dos filmes, um campo magnético externo é aplicado ao longo de direções específicas no plano do substrato. Este campo foi produzido por imãs de ferritas de bário colocados na parte de trás do porta amostras dentro da câmara de sputtering. Na Figura 4.1.(a) é mostrado o porta amostra fabricado exclusivamente para este trabalho, esta estrutura ficou localizada sobre a plataforma de deposição e possui um ângulo de inclinação de 50° em relação a mesma e ao plano de evaporação. A inclinação de 50° foi escolhida a partir de informações publicadas na referência [56]. Neste artigo foi relatada a investigação da dependência das anisotropias magnéticas e dos mecanismos de relaxação presentes na largura de linha, em função da inclinação da amostra em relação às magnetrons. Essa inclinação foi escolhida por apresentar alto de campo de anisotropia uniaxial ($H_U = 90$ Oe) e a dependência angular de ΔH apresentar a mesma simetria do campo de ressonância, ou seja, o mecanismo de espalhamento de dois mágnons é o mais ativo para esta inclinação. O eixo uniaxial é induzido na direção \hat{x} (ver Figura 4.1.a), devido ao efeito conhecido como "self - shadowing" [48–60] como mostrado na Seção 2.2.3 e ilustrado na Figura 2.3, onde os grãos crescem alongados perpendicularmente à direção de evaporação no plano do filme.

As amostras investigadas foram fabricadas com camadas protetora e *buffer layer* compostas por 6 nm de Cu depositadas sobre substrato de Si(100). As bicamadas FM/AF têm a composição química e espessura dadas por $Py(12 \text{ nm})/Ir_{20}Mn_{80}(12 \text{ nm})$. A pres-



Figura 4.1: (a) Esquema de deposição oblíqua por *sputtering* assistida por campo magnético. (b) Sistema de coordenadas utilizado para análise de ressonância ferromagnética. $\hat{u}_{AF} \in \hat{u}_{FM}$ indicam respectivamente as direções das anisotropias unidirecional e uniaxial.

são de base e de trabalho foram respectivamente $2,2 \times 10^{-7}$ Torr e 3,0 mTorr. O campo magnético aplicado durante a deposição (\vec{H}_0) tem valor aproximado de 150 Oe, e faz um ângulo ϕ_0 com o eixo x. Quatro amostras foram investigadas e os valores escolhidos para ϕ_0 foram: 0° , 30° , 60° e 90° (ver Figura 4.2).

A dependência angular e o ajuste numérico obtido pela condição de ressonância $\omega = \gamma \sqrt{H_Y H_Z}$ (Equação (3.73)) são apresentados na Figura 4.2, onde ω é a frequência de ressonância, γ é a razão giromagnética, H_Y e H_Z correspondem aos campos efetivos de anisotropias. Estes campos efetivos dependem do campo magnético aplicado (H), da anisotropia uniaxial (H_U), da anisotropia rotatória (H_{RA}), do campo efetivo de parede de domínio (H_W), do campo de exchange bias (H_E), e por fim, da magnetização efetiva ($4\pi M_{EF}$) (ver Equações (3.74) e (3.75)). O sistema de coordenadas utilizado nos cálculos é mostrado na figura 4.1.b, onde os ângulos η e β correspondem aos ângulos dos eixos uniaxial e unidirecional em relação ao eixo x, respectivamente. Os parâmetros fenomeno-lógicos utilizados nos cálculos foram $\gamma = 16,7$ GHz/kOe e $4\pi M_{EF} = 9,65$ kG. Esta última grandeza foi obtida pela análise dos resultados experimentais da dependência angular do campo de ressonância no plano do filme ($H_R \times \phi_H$) para um filmes simples de permalloy crescido por deposição oblíqua, inclinado 50° em relação às magnetrons. Foi aplicado um campo magnético durante o crescimento (*in situ*) paralelo ao eixo x ($\phi_0 = 0^\circ$).



Figura 4.2: Dependência angular no plano para o campo de ressonância ferromagnética (H_R) para bicamadas FM/AF (Py(12 nm)/IrMn (12 nm)) para diferentes ângulos de inclinação ϕ_0 . Os pontos correspondem aos resultados experimentais e as linhas vermelhas ao ajuste numérico.

Os resultados obtidos para amostras fabricadas com $\phi_0 = 0^\circ$ são mostrados na Figura 4.2.(a). Esta amostra apresentou o comportamento esperado para bicamadas FM/AF com $H_U < H_E$, dois máximos para $\phi_H = 90^0$ e $\phi_H = 270^0$, simétricos com respeito ao mínimo local ($\phi_H = 180^\circ$). Os valores extraídos pelo ajuste numérico para os ângulos $\eta = -8^\circ$ e $\beta = -8^\circ$, indicam a colinearidade entre os eixos uniaxial e unidirecional, pois estes foram alinhados pelo processo de crescimento ($\phi_0 = 0^\circ$, ou seja, \vec{H}_0 é paralelo ao eixo x). Porém, quando \vec{H}_0 é aplicado não paralelamente ao eixo x e com inclinações dadas por $\phi_0 = 30^\circ$, 60° e 90° (Figuras 4.2.(b) - 4.2.(d)), a dependência angular para H_R torna-se assimétrica, indicando a forte dependência unidirecional com a direção do campo \vec{H}_0 aplicado e consequentemente a não colinearidade entre este eixo e o de anisotropia uniaxial. Este último é induzido pela deposição oblíqua. À medida que ϕ_0 aumenta, o máximo relativo, ou seja o valor de H_R para $\phi_H = 180^\circ$ diminui, mostrando que o eixo unidirecional não está mais paralelo ao eixo x. Surpreendentemente, para $\phi_0 = 90^\circ$

a direção do exchange bias também está rotacionada de 90° ($\beta = 90^{\circ}$). Isto faz que $H_R(\phi_H = 0^{\circ}) \approx H_R(\phi_H = 180^{\circ})$ e no aumento do campo de ressonância para $\phi_H = 270^{\circ}$.

A Tabela 4.1 mostra os parâmetros obtidos pelo ajuste numérico das dependências angulares de $H_R \in \Delta H$ para as amostras fabricadas com $\phi_0 = 0^0$, 30^o , $60^o \in 90^o$. A medida do desvio angular para o eixo uniaxial η é praticamente independente de ϕ_0 . Isto surge devido à maior influência causada pelos efeitos da evaporação oblígua na camada ferromagnética. Por outro lado, a inclinação β para o eixo unidirecional em relação à direção x (direção induzida do eixo uniaxial da camada ferromagnética devido à evaporação por incidência oblíqua), é fortemente dependente da direção de \vec{H}_0 . Isto surge do fato de que a anisotropia do AF é ordenada em função da direção da magnetização da camada FM durante a deposição. A direção da anisotropia unidirecional é aproximadamente igual a ϕ_0 para \overrightarrow{H} paralelo e perpendicular ao eixo x ($\beta \approx \phi_0$ para $\phi_0 = 0^o$ e $\phi_0 = 90^o$). Para $\phi_0 = 30^{\circ} e \phi_0 = 60^{\circ}$, os valores de β são $21^{\circ} e 28^{\circ}$ respectivamente, indicando a possível existência de efeitos de desmagnetização devido aos grãos de ambas camadas serem alongados. Não é observada qualquer correlação entre H_{RA} e H_E e a inclinação ϕ_0 . Isto nos leva a crer que estas anisotropias estão relacionadas com outras variáveis, como por exemplo, a espessura e morfologia dos filmes. Logo, criação de grãos instáveis no material AF é independente da direção do campo externo aplicado durante sua evaporação (ϕ_0).

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados experimentais para a dependência angular da largura de linha. A linha contínua azul corresponde ao ajuste numérico obtido pela soma de todos mecanismos de relaxação presente nas amostras. A linha horizontal preta pontilhada, corresponde ao amortecimento intrínseco de Gilbert, dado pela Equação (3.80). Este amortecimento é aproximadamente constante para as quatro amostras investigadas. A presença do mecanismo de dois mágnons é representada pelas linhas pontilhadas azuis. Este mecanismo apresenta simetria semelhante à verificada em amostras com simetria uniaxial [56, 65]. A quebra de simetria corresponde à presença dos mecanismos relacionados à inomogeneidade é dada pela Equação (3.81), onde foram veri-

Tabela 4.1: Valores dos campos de anisotropia H_U , H_E , e H_{RA} e os ângulos $\eta \in \beta$ com respeito ao eixo x para a inclinação do eixo uniaxial e unidirecional respectivamente, obtidos pelo ajuste numérico para a dependência angular no plano de H_R (Figura 4.2). ΔH_E , $\Delta\beta$ e c/a são parâmetros extraídos do ajuste numérico para a dependência angular da largura de linha (Figura 4.3)

ϕ_0	H_U	H_E	H_{RA}	β	η	ΔH_E	$\Delta\beta$	c/a
(graus)	(Oe)	(Oe)	(Oe)	(graus)	(graus)	(Oe)	(graus)	
0	68	88	73	-8	-8	15	3,5	1,04
30	72	81	69	21	0	$17,\!5$	7,5	$1,\!04$
60	40	97	97	28	-7	14	7,5	1,03
90	50	63	79	90	5	16	$6,\!0$	$1,\!03$

ficadas variações para H_E na interface FM/AF (ΔH_E), e na direção do eixo de anisotropia unidirecional, representada por $\Delta\beta$. Estas variações sugerem uma não uniformidade na distribuição das formas dos grãos devido ao processo de evaporação oblíqua.



Figura 4.3: Dependência angular para a largura de linha ΔH obtida por FMR para bicamadas FM/AF compostas por Py/IrMn para $\phi_0 = 0^\circ$, 30^0 , 60° e 90° . Os círculos pretos correspondem aos dados experimentais, as linhas sólidas correspondem ao ajuste numérico obtido levando em conta os mais relevantes mecanismos de amortecimento da magnetização. As linhas pontilhadas correspondem às contribuições individuais para os mecanismos de relaxação considerados.

Em conclusão, foi possível induzir e controlar a não colinearidade entre os eixos unidirecional e uniaxial para uma bicamada FM/AF. Ao evaporar filmes por deposição oblíqua, os grãos crescem de forma alongada resultando na indução do eixo uniaxial do filme ferromagnético no plano do filme e perpendicular à direção de evaporação. Ao aplicar um campo magnético no plano da amostra, este orienta os spins do filme ferromagnético em uma direção diferente a do eixo uniaxial induzido, resultando numa componente de magnetização com uma inclinação ϕ_0 . O material AF tente a crescer com a anisotropia antiferromagnética com orientação dependente da direção de aplicação de \vec{H}_0 . As amostras foram caracterizadas por ressonância ferromagnética e foram analisadas as dependências angulares no plano para o campo de ressonância e para a largura de linha.

4.2 Indução de eixos fáceis não colineares para válvulas de spin fabricadas por deposição oblíqua.

Geralmente, os eixos fáceis das camadas ferromagnéticas $FM_1 \in FM_2$, que compõem a válvula de spin, são paralalelos. Porém, as magnetizações destas podem estar no mesmo sentido ou em sentidos apostos (acoplamento bilinear - ver Seção 2.6.2). Logo, existe uma questão a ser respondida: É possível desenvolver um método de fabricação de válvulas de spin com eixos fáceis não colineares? Nesta seção será apresentado um esquema de fabricação de amostras por *sputtering* que permite induzir os eixos uniaxiais das camadas livre e presa não paralelos. Na seção anterior (4.1), as amostras investigadas foram fabricadas por um sistema de *sputtering* que possui o suporte para substratos paralelo ao plano de evaporação. Para inclinar amostras em relação ao plano de deposição, foram fabricados porta-amostras, como por exemplo, o apresentado na Figura 4.1. Filmes ferromagnéticos fabricados por meio de evaporação oblígua apresentam altos campos de anisotropia uniaxial orientado no plano da amostra e perpendicular à direção de evaporação [48–60]. Porém, diversos sistemas de *sputtering* são projetados com magnetrons inclinadas entre si e focadas sobre o substrato. Este tipo de sistema apresenta dois ângulos importantes: i) ângulo entre a direção de evaporação e a normal ao plano do substrato (ψ) , este ângulo é responsável por induzir e acentuar a anisotropia uniaxial (deposição oblíqua); ii) ângulo entre as evaporadoras e consequentemente entre as direções de evaporação. Esta última característica (ii) permitiria, em princípio, que amostras evaporadas por alvos diferentes apresentem eixos fáceis não colineares. A Figura 4.4 corresponde ao esquema desta configuração de fabricação de amostras mencionada acima.

Válvulas de spin compostas por Py/Ru/FeCo/IrMn foram fabricadas sobre subtratos de Si(100) à temperatura ambiente com pressão base de 5×10^{-8} Torr, e utilizando um sistema de magnetron *sputtering* DC, fixando a corrente na amostra como 50 mA (módulo corrente constante). Todas as amostras foram preparadas com camadas protetora e espaçadora (*buffer layer*) compostas por Cu, com 3 nm de espessura. Os alvos utilizados foram: Ni₈₁Fe₁₉ (*permalloy* - Py), como FM₁; Co₆₀Fe₄₀ (FeCo), como FM₂; Ir₂₀Mn₈₀ (IrMn), como a camada antiferromagnética; e por fim, Rutênio como camada separadora não magnética (NM). Primeiramente, é evaporada a camada FM₁, em seguida as camadas NM, FM₂ e AF, respectivamente. Durante a deposição nenhum campo magnético externo foi aplicado sobre as amostras. A pressão de argônio utilizada foi de 4 mTorr durante todo processo de deposição. A espessura das camadas foi verificada por uma micro-balança de quartzo calibrada previamente. A geometria de distribuição dos alvos utilizados é mostrada na Figura 4.4. Note que a direção de evaporação de Py (linha pontilhada verde) e de FeCo (linha pontilha vermelha) são perpendiculares à direção dos eixos uniaxiais induzidos no plano do filme ($\hat{u}_1 \in \hat{u}_2$). Todas amostras fabricadas possuem a camada antiferromagnética composta por IrMn com espessura de 7,5 nm. As espessuras correspondentes às demais camadas foram variadas. As três amostras investigadas nesse trabalho foram nomeadas como:

- SV_1 (Si(100)/Py(10,0nm)/Ru(1,0nm)/FeCo(10,0nm)/IrMn(7,5nm)),
- SV_2 (Si(100)/Py(8,0nm)/Ru(1,5nm)FeCo(9,0nm)/IrMn(7,5nm)),
- SV_3 (Si(100)/Py(5,0nm)/ Ru(3,5nm)/FeCo(6,0nm)/IrMn(7,5nm)).



Figura 4.4: Esquema de deposição oblíqua para um *cluster flange* com 5 magnetrons *sputtering*, arranjadas de forma que o ângulo ψ de inclinação de uma com a outra seja de 72°. O ângulo entre a direção de deposição e a normal do filme (ψ) é estimado em aproximadamente 38° para todas as fontes. Os alvos de Py, FeCo, IrMn, Cu e Ru foram ordenados como mostrado na figura.

Medidas de ressonância ferromagéticas foram realizadas para caracterizar as anisotropias magnéticas presentes na válvula de spin. A análise dos resultados foi feita utilizando a energia livre magnética total do sistema (Equação (2.37)). A análise dos resultados foi realizada seguindo o esquema de Smit e Beljers [146]. Todas as equações e os comandos computacionais utilizados para ajustar numericamente a dependência angular do campo de ressonância ($H_R \times \phi_H$) foram descritos na Seção 3.3.3. Para realizar os ajustes numéricos foi preciso conhecer a magnetização efetiva de cada camada ferromagnética individualmente ($4\pi M_{EF1}$ e $4\pi M_{EF2}$). Então, foram fabricados filmes simples de Py e FeCo com as mesmas espessuras das camadas que compõem as SVs (Py: 5, 8 e 10 nm; FeCo 6, 9 e 10 nm). Estas amostras foram medidas e ajustadas numericamente utilizando a Equação (3.78) tomando $H_E = H_W = H_{RA} = 0$. A dependência angular de H_R para filmes simples de Py(10 nm) e FeCo(9 nm) é mostrada na Figura 4.5.



Figura 4.5: Dependência angular no plano do campo de ressonância ferromagnética para filmes simples de Py(10 nm) (a) e FeCo(9 nm) (b).

Os resultados experimentas obtidos por FMR para as amostras SV_1 , SV_2 e SV_3 são mostrados nas Figuras 4.6 - 4.8. Foram realizadas 36 medidas por amostras. Para cada ângulo é obtido o valor de campo de ressonância (H_R) , resultando na dependência angular de H_R no plano do filme $(H_R \times \phi_H)$. O eixo unidirecional foi escolhido paralelo ao eixo x, isso implica que o ângulo β é tomado como zero. Também foi considerado que o campo devido à formação de parede de domínio no material antiferromagnético, H_W , é muito maior que H_E e da ordem de 900 Oe. Para válvulas de spin com os eixos uniaxial e unidirecional paralelos, os valores de H_R devem ser sempre mínimos para $\phi_H = 0^{\circ}$. Sem necessidade de fazer ajustes numéricos, é possível perceber que o eixo fácil para a camada FM_1 está deslocado em torno de 70° em relação ao eixo unidirecional. Os parâmetros magnéticos H_{U1} , H_{U2} , H_E , H_{RA} , H_{BL} e os ângulos η_1 e η_2 , obtidos pelo ajuste numérico representado pelas linhas pretas nas Figuras 4.6.(b), 4.7.(b) e 4.8.(b), são mostrados na Tabela 4.2. Os efeitos induzidos pela geometria do sistema de fabricação de amostras (Figura 4.4) são bastante evidentes. Primeiramente, devido ao ângulo de inclinação ψ entre todas as magnetrons e a normal da amostra ser de aproximadamente 38°, os valores encontrados, para os campos de anisotropia uniaxial H_{U1} e H_{U2} , são semelhantes aos da literatura para filmes simples fabricados por deposição oblíqua entre 30° e 40° [50, 55, 56].

Outra característica induzida pela fabricação está relacionada aos valores de η_1 obtidos para todas amostras ser de aproximadamente 72°, aproximadamente igual ao ângulo entre as magnetrons. Isto indica que, ao evaporar a camada FM₁, seus grãos são alongados na direção \hat{u}_1 como mostrado na Figura 4.4. Posteriormente, a camada FM₂ tem seu eixo uniaxial induzido em outra direção (\hat{u}_2). A camada separadora provavelmente tem um papel importante, desacoplando a camada FM₂, dos possíveis efeitos de textura da camada FM₁. Devido à ausência de campo magnético durante a fabricação das amostras, a camada antiferromagnética cresce com sua anisotropia uniaxial orientada pela direção de eixo fácil da camada FM₂. Ou seja, os eixos de anisotropia uniaxial e unidirecional são paralelos, pois $\eta_2 \approx 0^{\circ}$ (H_{U2} e H_E são colineares), conforme o resultado dos ajustes (veja Tabela 4.2).

As válvulas de spin SV₁ e SV₂ possuem campos de anisotropia uniaxial (H_{U1} e H_{U2}) aproximadamente iguais, devido à semelhança de espessura entre essas amostras. A espessura das camadas ferromagnéticas da amostra SV₃ é da ordem da metade do valor utilizado nas demais amostras. Por ser muito mais fina, esta amostra apresenta valores de campos de anisotropias muito altos. Isto significa que os efeitos da deposição oblíqua (*self shadowing*) são mais evidentes em filmes mais finos, e provavelmente devem saturar com o aumento da espessura. Esta amostra apresenta valores de H_E e H_{RA} aproximadamente três ordens de grandeza maiores que os obtidos para SV₁ e SV₂. Como essas SV_1



Si(100)/Py(10.0 nm)/Ru(1.0 nm)/FeCo(10.0 nm)/IrMn(7.5 nm)

Figura 4.6: (a) Espectros de absorção de micro-ondas para diferentes ângulos azimutais para SV₁: Si(100)/Py(10,0nm)/Ru(1,0nm)/FeCo(10,0nm)/IrMn(7,5nm). (b) Dependências angulares de H_R (círculos verdes para FM₁ e círculos vermelho para FM₂) para SV₁. As linhas sólidas pretas correspondem aos ajustes numéricos obtidos utilizando o modelo descrito na Seção 3.3.3. Os parâmetros obtidos pelos ajustes numéricos são apresentados na Tabela 4.2.

 SV_2





Figura 4.7: (a) Espectros de absorção de micro-ondas para diferentes ângulos azimutais para SV₂: Si(100)/Py(8,0nm)/Ru(1,5nm)FeCo(9,0nm)/IrMn(7,5nm). (b)Dependências angulares de H_R (círculos verdes para FM₁ e círculos vermelhos para FM₂) para SV₂. As linhas sólidas pretas correspondem aos ajustes numéricos obtidos utilizando o modelo descrito na Seção 3.3.3. Os parâmetros obtidos pelos ajustes numéricos são apresentados na Tabela 4.2.

 SV_3



Si(100)/Py(5.0 nm)/Ru(3.5 nm)/FeCo(6.0 nm)/IrMn(7.5 nm)

Figura 4.8: Espectros de absorção de micro-ondas para diferentes ângulos azimutais para a SV₃: Si(100)/Py(5,0nm)/Ru(3,5nm)/FeCo(6,0nm)/IrMn(7,5nm). (b) Dependências angulares de H_R (círculos verdes para FM_1 e círculos vermelhos para FM_2) para SV_3 . As linhas sólidas pretas correspondem aos ajustes numéricos obtidos utilizando o modelo descrito na Seção 3.3.3. Os parâmetros obtidos pelos ajustes numéricos são apresentados na Tabela 4.2.

anisotropias surgem devido ao fenômeno de exchange bias na interace FM/AF, em amostras muito finas (SV₃), estas anisotropias tornam-se bastante relevantes. Quanto maior o valor de H_E , menor será o campo necessário para saturar a amostra no eixo fácil. Logo, o valor do campo de ressonância nessa direção será muito menor que o encontrado para um filme simples com mesma estequiometria e espessura. A anisotropia rotatória H_{RA} é responsável por um deslocamento isotrópico de H_R para valores menores. Portanto, como SV₃ apresenta essas anisotropias muito intensas, não é possível verificar a ressonância ferromagnética para a camada FM₂ para $\phi_H < 60^\circ$ e $\phi_H > 300^\circ$.

Tabela 4.2: Parâmetros calculados por ajuste numérico para $H_R \times \phi_H$ obtido para as amostras SV₁, SV₂ e SV₃: Magnetização efetiva $(4\pi M_{EF1}, 4\pi M_{EFF2})$; Campos de anisotropia $(H_{U1}, H_{U2}, H_E, H_{RA}, H_{BL})$; Ângulos entre os eixos fácil e x para as camadas FM₁ e FM₂ (η_1, η_2) (Figuras 4.6, 4.7 e 4.8).

Amostra	$4\pi M_{FF}$	$4\pi M_{FF}$	$_{2}H_{U1}$	H_{U2}	H_{F}	H_{RA}	H_{BI}	n_1	n_2
	(kG)	(kG)	(Oe)	(Oe)	(Oe)	(Oe)	(Oe)	(graus)	(graus)
SV_1	10,1	26,8	41	71	90	169	10	$74,\! 6$	-2,6
SV_2	$9,\!6$	$25,\!3$	31	73	87	113	48	$72,\!3$	-0,1
SV_3	8,7	$23,\!0$	66	301	286	421	11	$72,\!9$	-3,0

Em resumo, foram investigadas válvulas de spin compostas por Py/Ru/FeCo/IrMn fabricadas por *sputtering oblíquo*. As principais anisotropias magnéticas presentes nessas estruturas foram retiradas da análise da dependência angular do campo de ressonância ferromagnética. A geometria do sistema de deposição utilizado induziu a não colinearidade dos eixos fáceis das camadas ferromagnéticas. Como FM₁ e FM₂ foram depositadas por magnetrons adjacentes e separadas por um ângulo de 72°, esta configuração foi determinante na determinação dos eixos fáceis que são não colineares ($\eta_1 \approx 72^\circ$).

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Filmes simples, bicamadas FM/AF e válvulas de spin foram produzidos por *sputte*ring e caracterizadas por medidas da dependência angular da ressonância ferromagnética (FMR). Os resultados experimentais nos permitiram quantificar a magnetização efetiva, anisotropias magnéticas e os mecanismos de amortecimento da magnetização. Para obtenção de amostras, foram buscadas colaborações com outros grupos de pesquisa (DF/UFPE, CDTN e UFRGS).

Um resultado importante deste trabalho foi a indução de eixos fáceis ferromagnéticos não colineares para válvulas de spin (SVs) fabricadas por deposição oblíqua. Para a análise dos resultados de FMR foram feitas adaptações na teoria utilizada [28], com objetivo de inserir a liberdade de posicionamento para os eixos uniaxiais das camadas ferromagnéticas e do eixo unidirecional. Com isto foi possível interpretar e quantificar os efeitos da geometria de evaporação dos filmes, ou seja, durante a fabricação da amostra a inclinação entre as magnetrons gera uma não colinearidade entre os eixos uniaxiais. Estes resultados foram publicados recentemente na revista Applied Physics Letters (ver apêndice A.1). Esse trabalho abre um leque de possibilidades, dentre esses um estudo mais sistemático desses sistemas (SVs) deve ser realizado, pois algumas das amostras não apresentaram a tendência de inclinação entre os eixos uniaxiais de 72^{o} induzidas pelo método de fabricação. A Figura 5.1.(a) são apresentados os resultados experimentais obtidos para uma SV em que o ângulo entre os eixos fáceis das camadas ferromagnéticas é de 4° . Esse fato provavelmente está relacionado à camada separadora de Ru, que para essa amostra, tem uma espessura de 1 nm e não desacopla o efeito de textura entre as camadas de Py e FeCo. Outro fato interessante é que essa amostra apresenta menores valores de campos efetivos de anisotropias para a camada presa (FeCo) se comparados aos das amostras SV₁, SV₂ e SV₃. O próximo passo na pesquisa relacionada à válvulas de spin por FMR está ligado à investigação da dependência angular da largura de linha $(\Delta H \times \phi_H)$ que nunca foi investigada, pois existe uma enorme dificuldade em extrair os valores de ΔH devido à sobreposição dos espectros de absorção. Porém, nossas amostras permitem a obtenção da dependência angular da largura de linha, pois os campos de ressonância das camadas livre (Py) e presa (FeCo) possuem valores muito diferentes (Figura 5.1.(b)). Para realizar o ajuste numérico do comportamento de $\Delta H \times \phi_H$ será necessário desenvolver uma relação matemática para o espalhamento de 2-mágnons para uma válvula de spin, pois esta ainda não existe na literatura.



Figura 5.1: Variação angular do campo de ressonância ferromagnética (a) e largura de linha (b) de uma válvula de spin composta por Cu(3nm)/Py(8 nm)/Ru(1 nm)/Py(8 nm)Cu(3 nm)/Si(100)). Pontos vermelhos e verdes correspondem às camadas presa e livre, respectivamente.

Outro resultado interessante do presente trabalho envolve a indução e controle da não colinearidade dos eixos uniaxial e unidirecional para bicamadas FM/AF. Geralmente, os eixos unidirecional e uniaxial são paralelos para bicamadas FM/AF. Mostramos que existe a possibilidade de controlar a direção da anisotropia de *exchange* por meio da aplicação de um campo magnético no plano da amostra, durante o processo de deposição oblíqua. Através da análise de ressonância ferromagnética verificamos a não colinearidade entre a anisotropia uniaxial e a unidirecional. Também foi observado o efeito do deslocamento

da anisotropia de *exchange* na largura de linha através da separação dos diferentes mecanismos de relaxação magnética. Estes resultados foram publicados na revista *Applied Physics Letters* (Apêndice A.2).

Com o objetivo de estudar a influência da temperatura nos mecanismos de relaxação da magnetização (Gilbert, 2-mágnons e inomogeneidades) foram realizadas medidas de FMR em filmes simples (FS) e bicamadas FM/AF compostas por Py(12 nm) e Py(12 nm)/IrMn(12 nm), respectivamente. As amostras foram resfriadas até a temperatura de 10 K e medidas sucessivas da dependência angular de FMR foram feitas com passo de 20 K até à temperatura ambiente. Nas Figuras 5.2.(a) e 5.2.(b) são apresentados as dependências angulares de H_R para o FS e para a bicamada FM/AF realizadas nas temperaturas 15 K, 50 K, 110 K, 170 K, 230 K e 290 K. Foram obtidos o comportamento da largura de linha, da magnetização efetiva e dos campos efetivos de anisotropia em função da temperatura. Observou-se uma variação anômala das anisotropias magnéticas para temperaturas abaixo de 100 K. Isto pode estar relacionado a uma possível transição de reorientação de spin do *permalloy* para temperaturas abaixo de 100 K [174–176]. Porém, medidas adicionais são necessárias para verificar a reprodutividade dos resultados e também para a obtenção de parâmetros experimentais adicionais.

Dentre as perspectivas de estudo por FMR de filmes ultrafinos fabricados por epitaxia por feixe molecular (MBE), podemos citar sistemas baseados em magnetita como por exemplo Fe_3O_4/MgO e $Fe_3O_4/GaAs$. Em baixas temperaturas o Fe_3O_4 sofre uma transição onde observa-se um aumento de resistividade (cerca de duas ordens de grandeza) devido a uma mudança eletrônica e estrutural, fenômeno conhecido como transição de Verwey [177, 178]. Medidas de ressonância ferromagnética e de tensões DC geradas na amostra durante a ressonância em baixas temperaturas poderiam esclarecer a influência desse fenômeno. Ainda no estudo de sistemas epitaxiais seria muito interessante investigar bicamadas FM/AF com a camada AF monocristalina, por exemplo filmes ultra finos de FeMn [179, 180] de forma a analisar a influencia de grãos magnéticos instáveis (anisotropia rotatória) em um filme antiferromagnético monocristalino [62, 89].

Outra linha de investigação pouco explorada é o estudo da influência da rugosidade no amortecimento da magnetização em função da dependência angular da largura de linha de um filme ferromagnético [173]. Com auxilio do microscópio de tunelamento (STM) é possível analisar a topografia de um filme após induzir rugosidades pelo processo de fabricação [181–183] e relacionar tais resultados com a largura de linha em experimentos de FMR com a dependência angular.



Figura 5.2: Variação angular do campo de ressonância ferromagnética (H_R) nas temperaturas 15 K, 50 K, 110 K, 170 K, 230 K e 290 K para um filmes simples (a) e uma bicamada FM/AF (b) compostos por Cu(3 nm)/Py(12 nm)/Cu(3 nm)/Si(100) e Cu(3 nm)/Py(12 nm)/IrMn(12 nm)/Cu(3 nm)/Si(100), respectivamente. Pontos pretos correspondem aos resultados experimentais e as linhas vermelhas aos ajustes numéricos com uso da Equação (3.78).

Apêndice A

Artigos

Neste apêndice estão anexadas as primeiras páginas dos artigos publicados e submetidos.

- A.1 Artigo publicado na revista *Applied Physics Letters*, volume 104, página 242404 em 2014.
- **A.2** Artigo publicado na revista *Applied Physics Letters*, volume 100, página 242406 em 2012.
- A.3 Artigo publicado na revista *Physival Review B*, volume 83, página 224418 em 2012.
- **A.4** Artigo submetido à revista *Physical Review B*. Atualmente estamos fazendo as modificações sugeridas pelos *referees*.
- A.5 Artigo submetido à revista *Physical Review B: Rapid Comunications*.

Noncollinear ferromagnetic easy axes in Py/Ru/FeCo/IrMn spin valves induced by oblique deposition

T. E. P. Bueno,¹ D. E. Parreiras,¹ G. F. M. Gomes,¹ S. Michea,² R. L. Rodríguez-Suárez,² M. S. Araújo Filho,³ W. A. A. Macedo,³ K. Krambrock,¹ and R. Paniago¹ ¹Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

²Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados "CIEN-UC," Pontifícia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile

³Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

(Received 27 May 2014; accepted 4 June 2014; published online 16 June 2014)

We present an investigation on the magnetic properties of Py/Ru/FeCo/IrMn spin valves grown by dc magnetron sputtering. The sample fabrication setup has two important features, (i) the five magnetron sputtering sources are placed in a cluster flange 72° from each other, and (ii) each source is tilted with respect to the sample normal. In-plane angular dependence of the ferromagnetic resonance (FMR) was used to obtain the relevant magnetic anisotropies, such as uniaxial and exchange bias fields. The oblique deposition geometry employed has induced non-collinear easy axes of the two ferromagnetic (FM) layers, with high uniaxial field strengths. The symmetry shift of the angular dependence of the FMR resonances of the two FM layers gives us directly the angle between the easy axes of FM₁ (Py) and FM₂ (FeCo), which turned out to be the angle between two adjacent sputtering sources. The observations of the present study suggest that, by combining oblique deposition and appropriate angles of incidence of the deposition flux, the uniaxial (and unidirectional) axes of individual FM layers can be precisely engineered in spin valve fabrication. © 2014 AIP Publishing LLC. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4883886]

Spintronics, a new type of electronics that exploits the spin degree of freedom of the electron in addition to its charge, is believed to build up faster and more energy-saving devices, compared to traditional silicon-based ones.¹ One of the simplest devices is the spin valve (SV) composed basically of two ferromagnetic transition metal layers (FM1 and FM₂) separated by a nonmagnetic (NM) one, which in appropriate conditions (layers composition and thickness) exhibit giant magnetoresistance (GMR).² The discovery of this effect has stimulated the development of electronic sensors based on multilayers grown by sputtering techniques,^{3,4} and GMR devices have been readily applied on the recording industry, including magnetoresistive sensors in read/write heads and in magnetoresistive random access memories (MRAMs).⁵ Another typical configuration of SV structures is FM₁/NM/FM₂/antiferromagnet (AF), where the magnetization of FM₂ is pinned by an adjacent AF due to the so-called exchange bias (EB) effect,^{6,7} i.e., exchange coupling between spins at the FM₂/AF interface establishes a unidirectional anisotropy in the ferromagnetic medium. On the other hand, the magnetization of the FM₁ layer is free to rotate in response to an in-plane externally applied magnetic field. The ferromagnetic layers can interact with each other across a nonmagnetic metal layer,⁸ according to a superposition of different coupling mechanisms, like pinhole,9 Runderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY),¹⁰ and magnetostatic coupling (Néel or orange peel)^{11,12} of dipoles induced by surface roughness. This coupling can favor parallel (ferromagnetic), antiparallel (antiferromagnetic), or 90° (biquadratic) alignments, depending on the thickness and chemical nature of the spacer layer.^{8,13,14}

Some magnetic anisotropies of thin films depend on the way samples are prepared, those differences arising, e.g., by magnetic field application during deposition, field annealing, and oblique deposition. It has been observed that the technique of oblique deposition^{15,16} is an effective method to induce uniaxial magnetic anisotropy^{17–21} or unidirectional anisotropy (AF pinning direction)^{22–25} in spin valve structures.²⁶ This has been interpreted as being a consequence of the selfshadowing effect in films fabricated by this method¹⁷⁻²⁶ that produces a tilted columnar microstructure (elongated grains) perpendicular to the plane of incidence of the particles, inducing a strong uniaxial anisotropy in ferromagnetic layers. In this sense, interesting phenomena can arise from collinear (or non-collinear) interplay between unidirectional and uniaxial directions. One of the most powerful experimental techniques in the investigation of SVs is the Ferromagnetic Resonance Spectroscopy (FMR). In this technique, the absorption happens when the natural frequency of the system (determined by its magnetic properties) matches the microwave frequency. The magnetic properties include effective magnetization, anisotropy fields, interface phenomena (e.g., exchange bias), and interlayer interactions (e.g., bilinear coupling) which deter-mine the resonance field.²⁷ FMR can also provide information on relaxation mechanisms from the analysis of the linewidth.

In this work, we have studied by FMR the spin valve structure Py/Ru/FeCo/IrMn fabricated by magnetron sputtering (MS). We discuss how oblique deposition influences some of the magnetic properties such as the direction and strength of anisotropy fields, mainly determined by two angles in the sample fabrication setup: (i) between the deposition flux direction and the substrate plane (oblique deposition), which

Tunable misalignment of ferromagnetic and antiferromagnetic easy axes in exchange biased bilayers

R. L. Rodríguez-Suárez,^{1,a)} L. H. Vilela-Leão,² T. Bueno,^{2,3} J. B. S. Mendes,² P. Landeros,⁴ S. M. Rezende,² and A. Azevedo²

¹Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile
 ²Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil
 ³Departamento de Física, UFMG, Avenida Antonio Carlos, 6627, Belo Horizonte 30123-970, Brazil
 ⁴Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa Maria, Avenida España 1680, 2390123 Valparaíso, Chile

(Received 9 February 2012; accepted 26 May 2012; published online 13 June 2012)

In this paper we report experiments that show how to tune the unidirectional anisotropy field in exchange biased $Ni_{81}Fe_{19}/Ir_{20}Mn_{80}$ bilayers grown by sputtering. During growth the samples are held in an obliquely inclined stage, and simultaneously a static magnetic field is applied along an arbitrary direction in the film plane. While the direction of the ferromagnetic anisotropy field is given by the tilted columnar microstructures induced by the oblique sputtering, the direction of the unidirectional field can be tuned by the application of the *in situ* magnetic field. The magnetic properties were investigated using the ferromagnetic resonance technique. © 2012 American Institute of Physics. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4729040]

When a ferromagnet (FM) is in atomic contact to an antiferromagnetic (AF) material, the exchange coupling between FM and AF spins at the interface establishes a unidirectional anisotropy in the ferromagnetic medium. This effect, discovered 56 years ago by Meiklejohn and Bean¹ is known as exchange bias (EB) and has been widely used in read head devices.^{2–9} Thus, due to its fundamental importance in spintronic devices, there has been considerable interest by industries to engineer the magnetic behavior of EB-based devices. In this sense, it is desirable to develop schemes for controllable tuning of the magnetic properties of FM thin films and exchange biased FM/AF bilayers. Among the important parameters that can be tuned are the exchange bias field H_E (the shift of the hysteresis loop along the field axis), the coercivity (the half-width of the magnetic hysteresis loop), the relative orientation between the FM and AF easy axes, and the relaxation of the magnetization. Previous experimental studies have shown that it is possible to control the relative orientation between the FM and AF easy axes in exchange biased systems via ion irradiation¹⁰ and noncollinear field cooling.¹¹ Recently,¹² some of the present authors showed that the intensity of the in-plane uniaxial anisotropy field of Permalloy $(Py \equiv Ni_{81}Fe_{19})$ thin films, grown by oblique sputtering deposition, can be well controlled, and values as high as 280 Oe were obtained. These films have also been used to investigate the interplay between intrinsic and extrinsic magnetization relaxation mechanisms. Oblique deposition of Si has also been used to tailor spin relaxation by incorporating defects within the volume of Fe₃Si/MgO(001) epitaxial thin films.¹³

Relaxation plays a key role in the magnetization dynamics and magnetization reversal in magnetic nanostructures. Most of the quantitative information on the relaxation mechanisms can be extracted from the measurement of the ferromagnetic resonance (FMR) linewidth, giving access, for instance, to the Gilbert damping parameter as well as information about the extrinsic damping mechanisms.¹⁴ Besides giving information on the damping mechanisms, the azimuthal dependence of the FMR field of EB bilayers can also provide quantitative information about the relative orientation between noncollinear uniaxial and unidirectional anisotropies.^{15–17}

In this work we developed a suitable scheme in which the unidirectional anisotropy direction can be controlled between 0° and 90° during the growth process. By applying a static magnetic field (H_o) along an arbitrary angle direction (φ_o) in the film plane that is fixed in an oblique substrate holder (see Fig. 1(a)), we were able to fabricate EB bilayers in which the uniaxial and unidirectional anisotropy fields are noncollinear. The EB systems grown by using this technique have been shown to be prototypes for investigation of the interfacial exchange interaction as well as for designing bilayers with controllable unidirectional anisotropy direction.

A series of samples, consisting of Cu(6 nm)/Py(12 nm)/ Ir₂₀Mn₈₀(5 nm), were deposited by dc magnetron sputtering system on Si(001) substrates at an oblique angle of 50°. The base pressure was 2.2×10^{-7} Torr, and the deposition was carried out at 3.0 mTorr. A magnetic field of about 150 Oe



FIG. 1. (a) Scheme of the oblique sputtering deposition. (b) Coordinate system used in the ferromagnetic resonance analysis.

100, 242406-1 85

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rrodriguez@fis.puc.cl.

Critical thickness investigation of magnetic properties in exchange-coupled bilayers

R. L. Rodríguez-Suárez,¹ L. H. Vilela-Leão,² T. Bueno,² A. B. Oliveira,^{3,4} J. R. L. de Almeida,²

P. Landeros,⁵ S. M. Rezende,² and A. Azevedo²

¹Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile

²Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

³Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil

⁴Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil

⁵Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Avenida España 1680, 2390123 Valparaíso, Chile

(Received 7 December 2010; revised manuscript received 30 March 2011; published 24 June 2011)

We present a systematic investigation of the magnetic properties of two series of polycrystalline ferromagneticantiferromagnetic bilayers (FM-AF) of Ni₈₁Fe₁₉(10nm)/Ir₂₀Mn₈₀(t_{AF}) grown by dc magnetron sputtering. One series was grown at an oblique angle of 50° and the other one was grown at 0°. Ferromagnetic resonance (FMR) was used to measure the exchange bias field H_E , the rotatable anisotropy field H_{RA} , and the FMR linewidth ΔH as a function of the antiferromagnetic layer thickness t_{AF} . Three relaxation channels due to isotropic Gilbert damping, anisotropic two-magnon scattering, and mosaicity effects are simultaneously distinguished through the angular dependence of the FMR linewidth. In the regime of small IrMn layer thicknesses, not enough to establish the exchange bias anisotropy, the FMR linewidth shows a sharp peak due to the contribution of the two-magnon scattering mechanism. The results presented here are of general importance for understanding the dynamics of magnetization in the FM-AF structures.

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.224418

PACS number(s): 75.70.Cn, 76.50.+g, 75.30.Et

I. INTRODUCTION

Since the discovery in 1956 by Meiklejohn and Bean¹ of the exchange bias (EB) phenomenon, a complete theoretical understanding of the magnetic coupling phenomena between a ferromagnetic (FM) and an antiferromagnetic (AF) material has posed one of the most remarkable challenges in the field of magnetism. While the phenomenon is observed in a large variety of systems,^{2–4} it is in thin-film multilayers that it has found important technological applications, as a domain stabilizer of magnetoresistive heads and in spin valve design. Complete references can be found in some recent reviews published on this subject.^{2–8}

Despite the large amount of research reported on the topic, there are still several aspects of the EB mechanism at the FM-AF interface that are not well understood. For instance, the complete origin of rotatable anisotropy and the fact that different measurement techniques may yield different values for the FM-AF exchange field (H_E) between the layers still lack a satisfactory elucidation.^{9,10} In addition, the mechanism that controls the spin structure at the interface is still controversy. Néel¹¹ was the first one to realize that FM-AF coupling involves so many aspects to be well explained by a simple model such as the one initially proposed by Meiklejohn and Bean¹ from which the values of H_E predicted are typically two orders of magnitude larger than the experimental results. In order to predict reasonable values for H_E , Mauri *et al.*¹² proposed the first domain-wall model of EB. Although this model results in more reasonable values for H_E , it cannot explain features such as the enhanced coercivity H_C of the FM-AF bilayer systems, or the training effect.

A model proposed by Stiles and McMichael¹³ to describe the behavior of polycrystalline FM-AF bilayers is based on the existence of independent AF grains that are coupled to the FM film at the FM-AF interface. Some of the grains are large enough in order to stabilize the AF order and therefore are responsible for the existence of uniaxial anisotropy. On the other hand, the smaller grains, in which the AF magnetization rotates irreversibly as the FM magnetization rotates, are responsible for hysteretic behavior observed in torque curve measurements and for the overall shift of the resonance field observed in ferromagnetic resonance (FMR) measurements. These irreversible transitions set the system to lower-energy states, meaning that, on average, the easy direction of these grains goes along with the FM magnetization direction. This behavior is phenomenologically described by a rotatable field that always points along the local FM magnetization vector. This model has been successfully used to explain most of the properties measured by both FMR and dc magnetization techniques in FM-AF bilayers.

Many experimental results have shown that the exchange field H_E and coercivity H_C in FM-AF bilayers are inversely proportional to the FM layer thickness.¹⁴ On the other hand, the dependence of the magnetic properties on the AF layer thickness needs a much more elaborate analysis. For instance, there exists a critical thickness of the AF below which the EB vanishes.^{15,16} In addition to this, it has been observed that the coercivity and the rotatable anisotropy field show maximum values for different AF layer thicknesses.^{15, 17–21}

FM resonance has been shown to be one of the most successful techniques used to determine the values of the effective fields associated with the magnetic anisotropies in FM thin films and multilayers.^{22–26} In addition, FMR linewidth measurements also give accurate information about the magnetic relaxation mechanisms in these systems. Because they are very sensitive to the details of microscopic interactions and materials microstructure, the FMR linewidths can give relevant information about the magnetization dynamics of FM-AF systems. It also provides powerful insight into the nature of the FM-AF interactions that cannot be obtained by other techniques.

1098-0121/2011/83(22)/224418(8)

Graphene/Ni(111) surface structure probed by low energy electron diffraction, photoelectron diffraction and first principles calculations

D. E. Parreiras¹, E. A. Soares¹, G. J. P. Abreu¹, T. E. P. Bueno¹, W. P.

Fernandes^{1,3}, V. E. de Carvalho¹, S. S. Carara^{1,2}, H. Chacham¹, R. Paniago¹

¹Departamento de Fisica, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil

²Instituto de Fisica, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil

³Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rei, MG, Brazil

(Dated: May 14, 2014)

The structural properties of graphene/Ni(111) are investigated by a combination of low energy electron diffraction (LEED), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), angle-scanned photoelectron diffraction (PED), and first-principles calculations. XPS data indicate that graphene interacts strongly with the topmost Ni layer. LEED and PED results show that graphene is deposited commensurably with the underlying Ni surface atoms. Three different experimental sets were analyzed. Considering the relative position between the carbon and Ni atoms, our LEED data indicate a *top-fcc* structure for the first growth and a *bridge-top* structure for the second growth. The analysis of the PED experiment (third growth) suggests the *top-fcc* termination. Our first-principles calculations show that the total energies of the *top-fcc* and *bridge-top* structures are nearly degenerate, which corroborates the observed bi-stability of those phases. Moreover, by comparing the structural parameters obtained by the three methods (LEED, PED and *ab initio* calculations), excellent agreement is achieved.

I. INTRODUCTION

Graphene is a two-dimensional form of carbon, with the carbon atoms arranged in a honeycomb lattice with two atoms in the unit cell. The results of many investigations have been showing that graphene has very special mechanical, electronic, thermal and optical properties suggestive of a promissing material for technological applications [1–9]. However, the potential applications of graphene require the production of high quality and well characterized samples, and considerable effort has been put on the development of methods for fabrication of graphene layers. Several different techniques have been used for synthesis of well-ordered graphene monolayers, such as, chemical exfoliation of graphite, peeloff (mechanical) method, thermal decomposition of SiC, epitaxial growth on electrically insulating surfaces (SiC) and epitaxial chemical vapor deposition (CVD) on metal substrate [10–18]. Each of these processes presents advantages and disadvantages, but the graphene epitaxially grown on the transition metal surfaces is becoming very attractive not only for the understanding of the physics and chemistry of graphene-metal interface but also due to the graphene influence on the properties of catalytic surfaces. The graphene layers grown on metal surfaces, specially on noble and transition metals, have been motivating several works with the goal of understanding their properties with respect to the surface protection. It has been demonstrated both experimentally and by calculations, that graphene films grown on metallic substrate have the ability of protecting the surface from corrosion processes involving reactions with the environment [19– 25] This improved resistance to oxidation is potentially important, considerint that oxidized metal surfaces have no or very low catalytic activity. Although the amount of investigation on this subject is still very small, it has

been argued that inert graphene layer deposited on metal surfaces can be transformed to a very active catalyst by embedding metal clusters and individual atoms in defects in graphene [25]. From a more fundamental point of view, the nature of the bonds at the graphene-metal interface is still far from a complete understanding and only a small number of systems have been studied. The results so far obtained have shown that the interaction of graphene and a metal can be classified as "weak" or "strong" with respect to the carbon covalent bonds. For example, with Ir(111), Au(111), Cu(111), Pt(111), Al(111) and Pd(111)the interaction is weak, while with Ni(111), Co(0001), Rh(111) and Ru(0001), it is strong [12, 13, 26–30]. The nature of the interaction is a consequence of the atomic and electronic structures of the interface which determine the physical and chemical properties of the system. These properties are expected to be different from those of a free-standing graphene layer.

The graphene growth on Ni(111) has been intensively investigated in the last 20 years [26, 31–43]. Among all the transition metals, Ni(111) has the smallest lattice mismatch between the graphene and the surface unit cell vectors (about 1.2%), which allows graphene to adapt itself to the Ni(111) lattice. Due to the strong interaction between graphene- π and Ni-3d electrons, the graphene electronic structure is heavily modified if compared to the electronic structure of free-standing graphene. The most important change is the gap openning resulting from sublattice symmetry breaking. The π -band also presents a strong splitting due to the Rashba effect [34]. The structure and the morphology of graphene on Ni(111) has already been studied by low energy electron diffraction (LEED), density functional theory calculations (DFT), high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), scanning electron microscopy (STM) and low energy electron microscopy (LEEM) [31–34, 37]. The

Magnetic moment of Fe_3O_4 films with thicknesses near the unit cell size

G. F. M. Gomes¹, T. E. P. Bueno¹, D. E. Parreiras¹, G. J. P.

Abreu², A. de Siervo², J. C. Cezar³, H.-D. Pfannes¹, R. Paniago¹

¹Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

² Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-859, Campinas, SP, Brazil

³Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

(Dated: July 9, 2014)

The magnetic spin moments for ultrathin magnetite as determined experimentally by various groups present much lower values than the bulk spin moment, which is very intriguing. Another open question is what is the smallest thickness required to keep the bulk ferrimagnetic order at room temperature. We have performed a systematic study on the evolution of the magnetic spin moment (m_s) of epitaxial [100]- and [111]-magnetite with increasing thickness. The ultrathin films were characterized by low energy electron diffraction (LEED), X-ray absorption spectroscopy (XAS), and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). By employing sum rules on the XMCD spectra we have obtained $m_s=3.6\mu_B/f.u.$ for samples around 35Å. For both grown directions the moment increases similarly with thickness. The ferromagnetic behavior for each iron ion site (Fe²⁺_{octa}, Fe³⁺_{octa}, Fe³⁺_{tetra}) of Fe₃O₄ was measured by monitoring XMCD peaks. The deduced hysteresis curves (per ion, per site) exhibit a coercive field of 300 Oe.

Magnetite has attracted much interest due to applicability of its unique properties, such as half-metallicity, high Curie temperature and large spin polarization. However, the magnetic properties of ultrathin Fe₃O₄ can differ from those of the bulk, e.g. the Verwey temperature and the magnetic spin moment decrease $^{1-5}$, and superparamagnetism arises $^{6-8}$. Despite the great interest on magnetite there are only few studies dealing with the magnetic behavior of films with thickness lower than $50\text{\AA}^{1-4,6-13}$. Furthermore it is difficult to obtain Fe₃O₄ films composed of few monolayers without the formation of islands, oxygen or iron vacancies, and the formation of antiphase boundaries^{7,8,11}. These non-desired effects can change significantly the magnetic response. An important question is how the magnetic moment of Fe₃O₄ behaves near the unit cell limit. In this study we investigate the ferrimagnetic behavior of ultrathin magnetite, which has conflicting reports in the literature. While some authors report stable ferrimagnetism for films around $30\text{\AA}^{1,2,4,9,12,13}$, others observe superparamagnetism⁶⁻⁸. X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) - the difference between the X-ray absorption spectroscopy (XAS) of two opposite light helicities - is one of the most powerful techniques to investigate the magnetic behavior of nanoscale structures with element specificity. XMCD at the $L_{2,3}$ edge of transition elements is now widely used as a local probe for the site symmetry¹⁴. Moreover the spin (m_s) and orbital (m_l) magnetic moments can be calculated by using sum rules¹⁵.

By XMCD Monti et al.⁹ have shown that even a two unit cells thick Fe₃O₄(111) could have the ferrimagnetic order preserved up to 520K. Babu et al.² have investigated Fe₃O₄ (12-25Å) on BaTiO₃(100) by XMCD and observed an increase of both the dichroic signal and the magnetic spin moment with increasing film thickness. They found for the thicker film $m_s=1.45\mu_B/f.u.$ (per formula unit), far from the theoretical value $(4\mu_B/f.u.)$, and argued that a γ -Fe₂O₃ phase may have been formed, contributing together with the surface roughness to decrease the expected value. Moreover, the applied magnetic field may not have been sufficient to saturate the films. Liu et $al.^{5}$ studied an 80Å film of magnetite on MgO/GaAs(100) by XMCD and obtained $m_s=2.84\mu_B/f.u.$ Orna et al.¹ investigated magnetite on MgO(100) in a wide thickness range, obtained $m_s=1.83\mu_B/f.u.$ for an 80Å film and $m_s=3.6 \ \mu_B/f.u.$ for 580Å. Moussy et al.³ by polarized neutron reflectometry (PNR) observed an increase of the total magnetic moment (m_{tot}) with thickness, and found $m_{tot} = 3.2 \mu_B / f.u.$ for the thicker film (500Å). The fact that a number of authors fail to obtain the bulk spin moment may be correlated to the difficulty to prepare well ordered and stoichiometrically perfect films, and moreover free from additional iron oxide phases. Significant differences on XMCD results for bulk samples prepared by different methods have been reported as e.g a value of 3.90 $\mu_B/f.u.$ for the cleaved crystal¹⁴ and 1.70 $\mu_B/f.u.$ for the same crystal which was polished¹⁶. This suggests that surface defects can generate great changes in the magnetic behavior, which is more noticeable in ultrathin films^{2,9}. A summary of experimentally determined magnetic moments for magnetite is shown in table I.

Low energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) studies of iron oxide grown on Pt(100) and Pt(111)¹⁷ have shown that up to 2 monolayers the film grows as FeO(111) (paramagnetic) and at higher coverage it changes to Fe₃O₄(111). It is challenging to determine the thickness limit from which magnetite is formed and exhibits a bulk-like behavior.

This work presents a systematic study on the magnetic behavior of magnetite in the thickness range from 8Å to 45Å by XMCD. The *in-situ* experiments were performed at the PGM beam line at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brazil), using an 80% circularly polarized light beam¹⁸ ($P_c = 0.8$). We have prepared epitaxial and well ordered magnetite in the [100] and [111] crystallographic directions and have followed

Referências Bibliográficas

- [1] W. H Meiklejohn e C. P. Bean, *Phys. Rev.*, **102**, 1413 (1956).
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky e H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 2442 (1986).
- [3] S. O. Demokritov, J. Phys. D: Appl. Phys., **31**, 925 (1998).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau e F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2472 (1988).
- [5] S. M. Thompson, J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 093001 (2008).
- [6] S. S. P. Parkin, N. More e K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990).
- [7] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit e D. Mauri, *Phys. Rev. B*, 43, 1297 (1991).
- [8] J. M. Daughton, A. V. Pohm, R. T. Fayfield e C. H. Smith, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, R169 (1999).
- [9] H. Zabel, *Superlattices Microstruct.*, **46**, 541 (2009).
- [10] T. E. P. Bueno, Acoplamentos magnéticos em bicamadas e válvulas de spin: dependência com a temperatura. Dissertação de mestrado, Departamento de Física-Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [11] A. E. Mahdi, L. Panina e D. Mapps, Sens. Actuators, A, 105, 271 (2003).
- [12] P. P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso e F. Cardoso, J. Phys.: Condens. Matter., 19, 165221 (2007).
- [13] O. G. Heinonen, E. W. Singleton, B. W. Karr, Z. Gao, H. S. Cho e Y. Chen, *IEEE Trans. Magn.*, 44, 2465 (2008).
- [14] P. Ripka e M. Janosek, *IEEE Sens. J.*, **10**, 1108 (2010).

- [15] Meirelles, F. S., 25^a Pesquisa Anual do uso de TI, 2015, FGV-EASP-CIA.
- [16] J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand e T.-Y. Tseng, Nanoscale Res. Lett., 9, 256, (2014).
- [17] D. S. H. Rosenthal, D. Rosenthal, E. L. Miller, I. Adams, M. W. Storer e E. Zadok. Artigo: The Economics of Long-Term Digital Storage, livro: The Memory of the World in the Digital Age: Digitization and Preservation, (2012).
- [18] R. Weiss, R. Mattheis e G. Reiss, Meas. Sci. Technol., 24, 08200 (2013)
- [19] A. Hirohata e K. Takanashi, J. Phys. D: Appl. Phys., 47, 193001 (2014).
- [20] D. A. Hall, R. S. Gaster, T. Lin, S. J. Osterfeld, S. Han, B. Murmann e S. X. Wang, Biosens. Bioelectron., 25, 2051 (2010).
- [21] S. I. Kasatkin, N. P. Vasilèva e A. M. Muravèav, Autom. Remote Control, 71, 156 (2010).
- [22] J. Sinova, I. Zutic, Nat. Mater., 11, 368 (2012).
- [23] A. Brataas, A. D. Kent e H. Ohno, Nat. Mater., 11, 372 (2012).
- [24] T. Jungwirth, J. Wunderlich e K. Olejník, Nat. Mater., 11, 382 (2012).
- [25] G. E. W. Bauer, E. Saitoh e B. J. van Wees, *Nat. Mater.*, **11**, 391 (2012).
- [26] R. Jansen, Nat. Mater., **11**, 400 (2012).
- [27] D. Pesin e A. H. MacDonald, Nat. Mater., 11, 409 (2012).
- [28] R. L. Rodríguez-Suárez, S. M. Rezende e A. Azevedo, Phys. Rev. B, 71, 224406 (2005).
- [29] Z. Kakol, e J. M. Honig, *Phys. Rev. B* 40, 9090 (1989).
- [30] U. Ozgür, Y. Alivov, e H. Morkoç, J. Mater. Sci: Mater Electron, 20, 789 (2009).
- [31] X. Chen, D. Parker, K. P. Ong, M.-H. Du e D. J. Singh, Appl. Phys. Lett, 102, 102403 (2013).
- [32] S.O. Kasap, From Principles of Electrical Engineering Materials and Devices, Editora Mcgraw-Hill College, edição revisada (2000).
- [33] M. Getzlaff, Fundamentals of Magnetism, Editora Springer-Verlag (2008).

- [34] L. F. Yin, D. H. Wei, L.H. Zhou, C. S. Tian, G. S. Dong, X. F. Jin, L. P. Guo, Q. J. Jia, R. Q. Wu, Phys. Rev. Lett, 97, 067203 (2006).
- [35] D. Craik, Magnetism: Principles and Applications, Editora John Wiley and Sons (1995).
- [36] M. Vroubel, Y. Zhuang, B. Rejaei e J. Burghartz, J. Magn. Magn. Mat., 258–259, 167 (2003).
- [37] M. Yamaguchi, Y. Miyazawa, K. Kaminishi, H. Kikuchi, S. Yabukami, K.I. Arai e T. Suzuki, J. Magn. Magn. Mat., 268, 170 (2004).
- [38] X. Chen, Y. G. Ma e C. K. Ong, J. Appl. Phys., 104, 013921 (2008).
- [39] Y. G. Ma e C. K. Ong, J. Phys. D: Appl. Phys., 40, 3286 (2007).
- [40] N. D. Ha, M.-H. Phan, e C. O. Kim, *Nanotechnology*, **18**, 155705 (2007).
- [41] F. Xu, X. Chen, Y. Ma, N. N. Phuoc, X. Zhang e C. K. Ong, J. Appl. Phys., 104, 083915 (2008).
- [42] L. Xi, J. H. Du, J. J. Zhou, J. H. Ma, X. Y. Li, Z. Wang, Y. L. Zuo e D. S. Xue, *Thin Solid Films*, **520**, 5421 (2012).
- [43] N. N. Phuoc e C. K. Ong, J. Appl. Phys., 113, 203916 (2013).
- [44] N. N. Phuoc e C. K. Ong, Appl. Phys. Lett., 102, 212406 (2013).
- [45] Y.-H. Wang, C.-H. Lai, C.-. Chang, J.-S. Yang e C. K. Lo, J. Appl. Phys., 89, 6603 (2001).
- [46] V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov e V. I. Fedorov, *Phys. Sol. Stat*, 48, 314 (2006).
- [47] S. Li, Z. Huang, J.-G. Duh e M. Yamaguchi, Appl. Phys. Lett., 92, 092501 (2008).
- [48] G. Knorr e R. W. Hoffman, *Phys. Rev.*, **113**, 1039 (1959).
- [49] D. O. Smith, J. Appl. Phys., **30**, S264 (1959).
- [50] D. O. Smith, M. S. Cohen e G. P. Weiss, J. Appl. Phys., **31**, 1755 (1960).
- [51] J. M. Alameda, F. Carmona, F.H. Salas, L.M. Alvarez-Prado, R. Morales e G. T. Pérez, J. Magn. Magn. Mat., 153, 249 (1996).

- [52] F. Liu, M. T. Umlor, L. Shen, J. Weston, W. Eads, J. A. Barnard e G. J. Mankey, J. Appl. Phys., 85, 5486 (1999).
- [53] F. Tang, D.-L. Liu, D.-X. Ye, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang e A. Vijayaraghavan, J. Appl. Phys., 93, 4194 (2003).
- [54] M. T. Umlor, J. Appl. Phys., 87, 082505 (2005).
- [55] Nguyen N. Phuoc, Feng Xu, e C. K. Ong, J. Appl. Phys., 105, 113926 (2009).
- [56] J. B. S. Mendes, L. H. Vilela-Leo, S. Rezende e A. Azevedo, *IEEE Trans. Magn.*, 45, 2293 (2010).
- [57] C.-S. Chi, B.-Y.Wang, W.-F.Pong, T.-Y. Ho, C.-J.Tsai, F.-Y. Lo, M.-Y. Chern, e W.-C. Lin, J. Appl. Phys., 111, 123918 (2012).
- [58] G. Wang, C. Dong, W. Wang, Z. Wang, G. Chai, C. Jiang, D. Xue, F.-Y. Lo, M.-Y. Chern, e W.-C. Lin, J. Appl. Phys., **112**, 093907 (2012).
- [59] S. Komogortsev, S. Varnakov, S. Satsuk, I. Yakovlev, e S. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mat., 351, 104 (2014).
- [60] N. Chowdhury e S. Bedanta, AIP Adv., 4, 027104 (2014).
- [61] Y. Hoshi, E. Susuki e M. Naoe, J. Appl. Phys., 79, 4945 (1996).
- [62] R. D. McMichael, M. D. Stiles, P. J. Chen e W. F. Egelhoff, *Phys. Rev. B*, 58, 8605 (1998).
- [63] Y.-P. Fang, W. He, H.-L. Liu, Q.-F. Zhan, H.-F. Du, Q. Wu, H.-T. Yang, X.-Q. Zhang e Z.-H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 022507 (2010).
- [64] K. Hara, K. Itoh, M. Kamiya, H. Fujiwara, K. Okamoto e T. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 3448 (1994).
- [65] R. L. Rodríguez-Suárez, L. H. Vilela-Leão, T. Bueno, A. B. Oliveira, J. R. L. de Almeira, P. Landeiros, S. M. Rezende e A. Azevedo, *Phys. Rev. B*, 83, 224418 (2011).
- [66] R. L. Rodríguez-Suárez, L. H. Vilela-Leão, T. Bueno, J. B. S. Mendes, P. Landeros, S. M. Rezende e A. Azevedo, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 242406 (2012).
- [67] T. E. P. Bueno, D. E. Parreiras, G. F. M. Gomes, S. Michea, R. L. Rodríguez-Suárez, M. S. Araújo Filho, W. A. A. Macedo, K. Krambrock e R. Paniago, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 242404 (2014).

- [68] J. B. S. Mendes, Investigação de relaxação e anisotropias magnéticas em filmes obliquamente depositados. Dissertação de mestredo, Departamento de Física - Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [69] Louis Néel J. Phys. Radium, 15, 225 (1954).
- [70] H. J. G. Draaisma, F. J. A. den Broeder e W. J. M. de Jonge, J. Magn. Magn. Mat., 66, 351 (1987).
- [71] F. J. A. den Broeder, W. Hoving e P. J. H. Bloemen, J. Magn. Magn. Mat., 93, 562 (1991).
- [72] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **73**, 155 (1948).
- [73] T. O. Paine, L. I. Mendelsohn e F. E Luborsky, *Phys. Rev.*, **100**, 1055 (1955).
- [74] S. Bance, J. Fischbacher, T. Schrefl, I. Zins, G Rieger e C. Cassignol, J. Magn. Magn. Mat., 363, 121 (2014).
- [75] G. Seshadri, R. Thaokar e A. Mehra, J. Magn. Magn. Mat., 362, 165 (2014).
- [76] R. Wu, X. G. Chen, J. Z. Wei, Y. B. Yang, Y. H. Xia, X. B. Ma e J. B. Yang, J. Magn. Magn. Mat., 361, 107 (2014).
- [77] Y. Kachlon, N. Kurzweil e A Sharoni, J. Appl. Phys., 115, 173911 (2014).
- [78] i W. Kozowski, J. Balcerski, W. Szmaja e M. Cichomsk, Solid State Commun. 185, 1 (2014).
- [79] X.C. Liu, J. L. Gao, R. Xie, T. Tang, S.L. Tang e Y. W. Du, J. Magn. Magn. Mat. 358-359, 192 (2014).
- [80] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder e J. J. de Vries *Rep. Prog. Phys.* 59, 1409 (1996).
- [81] Kleber Daum Machado, Teoria do Eletromagnetismo, Segunda Edição, volume 2, UEPG, Ponta Grossa, (2005).
- [82] W. H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. 29, 454 (1958).
- [83] F. J. Darnell, J. Appl. Phys. 32, 186S (1961).
- [84] W. H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. 33, 1328 (1962).
- [85] H. Bi, S. Li, X. Jiang, Y. Du e C. Yanga, *Phys. Lett. A*, **307**, 69 (2003).

- [86] M. Kaur, J. S. McCloy e Y. Qiang, J. Appl. Phys., 113, 17D715 (2013).
- [87] J. Nogués e I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater., 192, 203 (1999).
- [88] A.E. Berkowitza e K. Takanob J. Magn. Magn. Mater., 200, 522 (1999).
- [89] M. D. Stiles e R. D. McMichael, *Phys. Rev. B.*, **59**, 3722 (1999).
- [90] J. R. Fermin, M. A. Lucena, A. Azevedo, F. M. de Aguiar e S. M. Rezende, J. Appl. Phys., 87, 6421 (2000).
- [91] M. Kiwi, J. Magn. Magn. Mater., 234, 584 (2001).
- [92] J. McCord, R. Schäfer, R. Mattheis e K. U. Barholz, J. Appl. Phys., 93, 5491 (2003).
- [93] J. McCord, R. Mattheis e D. Elefant, *Phys. Rev. B.*, **70**, 094420 (2004).
- [94] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.-D. Baró, *Phys. Rep.*, **422**, 65 (2005).
- [95] F. Radu e H. Zabel, Magnetic Heterostructures, primeira edição, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [96] S. Zhong, D. Jun e Z. Shin-Ming, *Chin. Phys. B*, **23**, 027503 (2014).
- [97] J. R. S. Fermin, Efeitos de Interface em Filmes Finos e Bicamadas Magnéticas. Tese de doutorado, Departamento de Física-Universidade Federal de Pernambuco, 1999.
- [98] R. L. R. Suarez, Fenômenos magneto-eletrônicos em interfaces metálicas. Tese de doutorado, Departamento de Física-Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- [99] L. Neel, Ann. Phys., 2, 3874 (1967).
- [100] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus e E. Kay, J. Appl. Phys., 62, 3047 (1987).
- [101] H. Schmid, *Cobalt*, **6**, 8 (1960).
- [102] R. J. Prosen, J. O. Holmen e B. E. Gran, J. Appl. Phys., **32**, S91 (1961).
- [103] J. M. Lommel e C. D. Graham Jr., J. Appl. Phys. 33, 1160 (1962).
- [104] J. Geshev, L. G. Pereira e J. E. Schmidt, Phys. Rev. B, 66, 134432 (2002).
- [105] A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B*, **35**, 3679 (1987).
- [106] N. C. Koon, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4865 (1997).
- [107] T. C. Schulthess e W. H. Butler, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4516 (1998).
- [108] P. Miltényi, M. Gierlings, J. Keller, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak e K. D. Usadel, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 4224 (2002).
- [109] W. Heisenberg, Zeitschrift fur Physik, **49**, 619 (1928).
- [110] P Grünberg, J. Magn. Magn. Mater., **226 -230**, 1688 (2001).
- [111] L. Neel, *Comptes Rendus*, **255**, 1545 (1962).
- [112] A. S. Edelstein, K. M. Bussmann, D. C. Turner e H. D. Chopra, J. Appl. Phys., 83, 4848 (1998).
- [113] J. C. S. Kools, W. Kula, D. Mauri e T. Lin, J. Appl. Phys., 85, 4466 (1999).
- [114] T. C. Schulthess e W. H. Butler, J. Appl. Phys., 87, 5759 (2000).
- [115] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Yu Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice e S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2373 (2000).
- [116] M. T. Kief, J. Bresowar e Q. Leng, J. Appl Phys. 79, 4766 (1996).
- [117] P. Bruno e C. Chappert, Phys. Rev. Lett., 67, 1602 (1991).
- [118] P. Bruno e C. Chappert, *Phys. Rev. B*, **46**, 261 (1992).
- [119] P. Grünberg, S. Demokritov, A. Fuss, M. Vohl, e J. A. Wolf, J. Appl. Phys., 69, 4789 (1991).
- [120] R. L. Rodríguez-Suárez, A. B. Oliveira, S. M. Rezende e A. Azevedo, J. Appl. Phys., 99, 08R506 (2006).
- [121] W. Alayo, Y. T. Xing e E. Baggio-Saitovitch, J. Appl. Phys., 106, 113903 (2009).
- [122] C. C. de A. Feitosa, Acoplamentos de Intercâmbio Bilinear e Biquadrático em Tricamadas Metálicas Magnéticas. Tese de doutorado, Departamento de Física-Universidade Federal de Pernambuco, 1997.
- [123] S. Maat e B. A. Gurney , J. Appl. Phys., 93, 7229 (2003).
- T. Freire, C. S. Gonçalves, M. A. Correa, C. G. Bezerra, A. B. Oliveira, F. Bohn, C. Chesman, *Solid State Commun.*, 151, 337 (2011).

- [125] A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff e W. Zinn, J. Magn. Magn. Mater., 140 - 144, 1 (1995).
- [126] P. Grünberg, Acta mater., 48, 239 (2000).
- [127] G. J. Pereira, Estudo *in-situ* de filmes ultrafinos de óxidos de ferro sobre Ag(100) por técnicas de superfície. Dissertação de mestredo, Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [128] G. J. Pereira, Caracterização in-situ e determinação estrutural de filmes ulta-finos de FeO/Ag(111), Fe₃O₄/Pd(111), Grafeno/Ni(111) e Au/Pd(100). Tese de doutorado, Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [129] D. E. Parreiras, E. A. Soares, G. J. P. Abreu, T. E. P. Bueno, W. P. Fernandes, V. E. de Carvalho, S. S. Carara, H. Chacham e R. Paniago, *Phys. Rev. B*, **90**, 155454 (2014).
- [130] G. F. M. Gomes, T. E. P. Bueno, D. E. Parreiras, G. J. P. Abreu, A. de Siervo, J. C. Cezar, H.-D Peannes e R. Paniago, *Phys. Rev. B*, **90**, 134422 (2014).
- [131] Z. Frait e D. Fraitova Spin-wave resonance in metals Spin Waves and Magnetic Excitations. Editora Elsevier - 1988.
- [132] B. Heinrich Ultrathin Magnetic Structures vols I and II. Editora Springer 1994.
- [133] E. du Trémolet de Lacheisserie, Phys. Rev. B, 51, 15925 (1995).
- [134] M. Farle, *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 755 (1998).
- [135] C. Kittel, *Ferromagnetic Ressonance*, Le journal de physique et le radium, **12**, 291, (1951).
- [136] V. K. Arkadyev, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 44, 165, (1912).
- [137] R. Gans e Loyarte R. G., Ann. Physik, 64, 209-249 e 250-252 (1921).
- [138] Ya. G. Dorfman., Z. Physik 17, 98 (1923).
- [139] E. K. Zavoiskii, J. Phys. USSR 10, 197 (1946).
- [140] J. H. E. Griffiths, *Nat.*, **158**, 670 (1946).
- [141] L. Landau e E. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjetunion*, 8, 153 (1935).
- [142] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**, 281 (1947).

- [143] C. Kittel, *Phys. Rev.* **73** (1948).
- [144] C. Kittel, Introduction to solid state physics, sétima edição, John Wiley & Sons (1996).
- [145] G. Caryotakis, *Phys Plasmas.*, 5, 1590 (1998).
- [146] J. Smit e H. G. Beljers, *Philips Res. Rep*, **10**, 113 (1955).
- [147] J. Geshev, L. G. Pereira e J. E. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **64**, 184411 (2001).
- [148] M. Sparks, Ferromagnetic relaxation theory, McGraw-Hill (1964).
- [149] F. Keffer, Spin Waves, in: Encyclopedia of Physics, volume 8 (1966).
- [150] Sergio M. Rezende, Materiais e Dispositivos Eletrônicos, segunda edição, Livraria da Física, São Paulo-SP (2004).
- [151] K. Lenz, H. Wende, W. Kuch, K. Baberschke, K. Nagy e A. Jánossy, *Phys. Rev. B*, 73, 144424 (2006).
- [152] J. Lindner, I. Barsukov, C. Raeder, C. Hassel, O. Posth, R. Meckenstock, P. Landeros, e D. L. Mills, *Phys. Review B*, 80, 224421 (2009).
- [153] K. Lenz, H. Wende, W. Kuch, K. Baberschke, K. Nagy, e A. Jánossy, *Phys. Rev.* B, 73, 144424 (2006).
- [154] B. Heinriche, J. A. C. Bland, Ultrathin Magnetic Structures II, Springer-Verlag, (1994).
- [155] B. Heinriche, J. A. C. Bland, Ultrathin Magnetic Structures III, Springer-Verlag, (2005).
- [156] C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hurdequint, e D. Renard, *Phys. Rev. B*, 34, 3192 (1986).
- [157] R. D. McMichael e D. J. Twisselmann, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 227601-1 (2003).
- [158] Li Sun, Yukun Wang, Mao Yang, Zhaocong Huang, Ya Zhai, Yunxia Xu, Jun Du, e Hongru Zhai, J. of Appl. Phys., 111, (2012).
- [159] Matthias Wegscheider, German Käferböck, Christian Gusenbauer, Tanveer Ashraf, Reinhold Koch e Wolfgang Jantsch, Phys. Rev. B, 84, 054461 (2011).

- [160] Kh. Zakeri, J. Lindner, I. Barsukov, R. Meckenstock, M. Farle, U. von Horsten, H. Wende e W. Keune, Phys. Rev. B, 76, 104416 (2007).
- [161] J. R. Fermin, Antonio Azevedo, F. M. de Aguiar, Biao Li, e S. M. Rezende, J. Appl. Phys., 85, 7316 (1999).
- [162] R. Arias e D. L. Mills, *Phys. Rev.* B,60, 7395 (1999).
- [163] R. Arias e D. L. Mills, J. Appl. Phys., 87, 5455 (2000).
- [164] A. Azevedo, A. B. Oliveira, F. M. de Aguiar e S. M. Rezende, Phys. Rev. B 62, 5331 (2000).
- [165] G. O. Dias, Espodumênio brasileiro natural e tratado: Um estudo dos centros de cor e coloração artificial. Tese de doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais (2002).
- [166] M. V. B. Pinheiro, Structural investigations of extrinsic defects in $Al_xGa_{1-x}As$: the tellurium DX centers and the anomalous germanium acceptor. Tese de doutorado. Departamento de Física Universidade Federal de Minas Gerrais, 1998.
- [167] K. J. Guedes, Estudo de Terras Raras e Urânio em por meio de Ressonância Paramagnética. Tese de doutorado. Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerrais, 2000.
- [168] I. Tkach, High frequency ODEPR studies on As antisite defects in GaAs. Tese de doutorado Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerrais, 2002.
- [169] F. D. Brandão. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO2. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerrais, 2008.
- [170] L. G. M. Ribeiro. Pequenos Polarons Ligados e Centros de Cor em Topázio. Dissertação de mestrado. Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerrais, 2010.
- [171] H. D. Young e R. A. Freedman, Sears & Zemansky Física II Termodinâmica e ondas, 10^a Edição, Editora Pearson.
- [172] M. Días de Sihues, P. J. Silva e J. R. Fermin, *Phys. B*, **354**, 361 (2004).
- [173] R. Arias e D. L. Mills, *Phys. Rev. B*, **60**, 7395 (1999).

- [174] M. D. de Sihues, C. A. Durante Rincón e J. R. Fermin, J. Magn. Magn. Mater., 316, e462 (2007).
- [175] J. F. Sierra, V. V. Pryadun, F. G. Aliev, S. E. Russek, M. Garcia Hernández, E. Snoeck, e V. V. Metlushko, Appl. Phys. Lett., 93, 172510 (2008).
- [176] J. F. Sierra, V. V. Pryadun, S. E. Russek, M. García Hernández, F. Mompean, R. Rozada, O. Chubykalo - Fosenko, E. Snoeck, G. X. Miao, J. S. Moodera e F. G. Aliev, J. Nanosci. Nanotechnol., 11, 7653 (2011).
- [177] E. J. W Verwey e P. W. Hayman, *Physica*, 8, 979 (1941).
- [178] F. Walz, Journal of physics: Condensed matter, 14, R285 (2002).
- [179] R. Paniago, H. D. Pfannes e J. L. Lópes, *Hyperfine Interactions*, 5, 595 (2002).
- [180] R. Paniago, M. I. N. Silva, G. J Arruda, P. E. F. Cortes, M. S. Andrade e N. L. Speziali, *Materials For Smart Systems III*, 604, 98 (2000).
- [181] S. Vysotskii, A. Dzhumaliev, G. Kazakov, G. Yu. Filimonov, e A. Tsyplin, *Technical Physics*, 45, 1063 (2000).
- [182] J. O. Rantschler, B. B. Maranville, J. J. Mallett, P. Chen, R. D. McMichael e W. F. Egelhoff Jr., *IEEE Transactions on Magnetics*, 41, 3523 (2005).
- [183] J. M. Shaw, H. T. Nembach e T. J. Silva, J. Appl. Phys., 108, 093922 (2010).