

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Tales Costa de Freitas**

**Interação de Troca Magnética em Tricamadas do tipo  
Fe/Mn/Co Crescidas por Feixe Molecular: Caracterização  
Estrutural e Magnética**

**VITÓRIA**

**2013**

**Tales Costa de Freitas**

**Interação de Troca Magnética em Tricamadas do tipo  
Fe/Mn/Co Crescidas por Feixe Molecular: Caracterização  
Estrutural e Magnética**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

**VITÓRIA**

**2013**

**Tales Costa de Freitas**

**Interação de Troca Magnética em Tricamadas do tipo Fe/Mn/Co  
Crescidas por Feixe Molecular: Caracterização Estrutural e  
Magnética**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Física

Apresentação em 12 de março de 2013

**Comissão Examinadora**

---

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

Universidade Federal do Espírito Santo

Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Helena Maria Petrilli

Universidade de São Paulo

---

Prof. Dr. Carlos Larica

Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso

Universidade Federal do Espírito Santo

## **Dedicatória**

Ao meu pai Jose Jorge Reis de Freitas e minha Mãe Claudia Costa de Souza Freitas, pelo grande incentivo aos estudos, e pela motivação em vencer os obstáculos.

## Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Passamani Caetano por me orientar neste trabalho, estando sempre presente para a discussão e esclarecimentos de dúvidas e por ter me motivado nos momentos de dificuldades.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Pelegrini pelas medidas de FMR.

Agradeço ao Grupo do Prof. Dr. A. Vantomme do *Instituut Voor Kern-en Stralingsfysica (IKS)*, da *Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven)*, na Bélgica, onde as amostras foram preparadas e parcialmente caracterizadas, pelo orientador deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento por me ajudar nas medidas de refletividade e pelos ensinamentos iniciais na utilização do programa de ajuste das curvas de refletividade.

Agradeço ao Prof. Dr. Breno Rodrigues Segatto, por me ajudar nos ajustes e na análise das medidas de VSM.

Agradeço aos Profs. Drs. Carlos Larica e Armando Yoshihaki Takeuchi pelas valiosas discussões durante os seminários do Grupo do LEMAG, principalmente aqueles que eu ministrei.

Agradeço a amiga Isabel Lins Merino por ter me auxiliado nas medidas de VSM, DRX e por todo apoio que ela ofereceu nos trabalhos do LEMAG.

Agradeço aos amigos Gustavo Vialli e Miguel Schettino pela ajuda nos programas de ajustes dos espectros de CEMS.

Agradeço a minha namorada Tatiany Rodrigues pela compreensão e pelo companheirismo nos momentos de dificuldade.

Agradeço os amigos do LEMAG, Jhone Ramsay, Tiago Berteli, pela amizade e pelas horas de descontração.

Agradeço aos amigos da Pós-Graduação em Física: Fábio L., Fernando P., Fernando E., Wendel P., Thierry e a todos os outros pela grande amizade.

Agradeço aos amigos do Curso de Graduação Jaime, Victor, Alisson e Hamilton.

Ao Sr. José Carlos Coutinho, Secretário da Pós-Graduação em Física, pelos seus serviços prestados.

Agradeço aos meus familiares por todo o apoio dedicado a mim.

À CNPq pela ajuda financeira para a Execução deste trabalho.

À FAPES, FINEP e CNPq pelo apoio financeiro aos projetos do LEMAG.

## Resumo

Crescemos epitaxialmente filmes do tipo MgO[001]/Cr/Ag/Fe/Mn/Co/Si por MBE para estudarmos os efeitos da variação da espessura da camada de Mn sobre o ângulo de acoplamento magnético das camadas de Fe-ccc e Co-ccc separadas pela fase metaestável de Mn-ccc. Investigamos o crescimento epitaxial das camadas e suas rugosidades interfaciais (estrutural e/ou química) através das técnicas de difração por reflexão de elétrons de altas energias, refletividade de raios-X (difração em baixos ângulos -  $2\theta < 10^\circ$ ) e de espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão [camada de 1nm de  $^{57}\text{Fe}$  depositada na interface Fe/Mn]. Investigamos as propriedades magnéticas volumétricas por meio da magnetometria de amostra vibrante (VSM) e da ressonância ferromagnética (FMR). Com relação aos métodos aplicados para obtenção de informações interfaciais, observamos o crescimento epitaxial de quase todas as camadas, exceto a de Co onde não conseguimos obter diretamente as informações nas amostras estudadas. Particularmente, observamos que a camada de Mn sempre cresce epitaxialmente para espessuras menores do que 1,16 nm e para espessuras maiores pode haver continuidade do crescimento epitaxial ou ocorrer uma transição de fase para a estrutura cristalina mais estável a 300 K que é a fase  $\alpha$ -Mn. Além disso, observamos que há um aumento na rugosidade com o aumento da espessura de Mn (visto por redução da intensidade do sinal de RHEED e por cálculos das curvas de refletividade). Particularmente com medidas Mössbauer, demonstramos que há duas frações: uma não afetada pela interface (com propriedades do  $\alpha$ -Fe) e outra afetada ou pela redução no número de coordenação de Fe ou pela vizinhança do Mn. Para ambas as frações, os momentos magnéticos dos átomos de Fe estão no plano do filme, medidos pela razão de intensidade  $I_{23}$  dos espectros que está próxima do valor 4 (incidência da radiação gama perpendicular ao plano do filme). Da caracterização magnética de volume (FMR e VSM), constatamos que as camadas de Fe e Co acoplam-se não colinearmente entre si e este acoplamento varia em valor à medida que a espessura da camada de Mn é aumentada. Determinamos também as anisotropias magnéticas das camadas de Fe-ccc e Co-ccc, sendo que a anisotropia magnética do Co é 10% superior a do Fe. Em geral, os resultados indicam que não houve variação substancial na rugosidade interfacial Fe/Mn, mas pouco se sabe sobre o que ocorre

na interface Mn/Co, conseqüentemente as flutuações nos ângulos de acoplamentos entre Fe e Co ainda necessitam de investigações, já que não podem ser atribuída puramente a estrutura de “mola” magnética que poderia desenvolver o Mn-ccc através do acoplamento entre as camadas de Fe e Co.



## Abstract

MgO(001)/Cr/Ag/Fe/Mn(t)/Co/Si type films were epitaxially grown by MBE to study the coupling angle behavior of the bcc-Fe and bcc-Co layers separated by the Mn-bcc metastable phase (bcc – body centered cubic). It was investigated the influence of the epitaxial growth of the layers and their interfacial roughnesses (structural and / or chemical), induced by change Mn thickness, on the exchange coupling angle using reflection high energy electron diffraction, X-ray reflectivity (diffraction on low angles -  $2\theta < 10^\circ$ ) and Mössbauer spectroscopy of conversion electrons (1nm thick layer of  $^{57}\text{Fe}$  deposited at the interface Fe/Mn). Volumetric magnetic properties, which can give us the coupling angle behavior, were studied by vibrating sample magnetometry (VSM) and ferromagnetic resonance (FMR). For the set of studied samples, it was observed that all layers were epitaxially grown, except in case of Co where we could not get the results. It was particularly found that Mn layer can grow epitaxially for thicknesses smaller than 1.16 nm. For greater Mn thicknesses, it may be continued epitaxially or a phase transition occurs (transition from Mn-bcc to  $\alpha$ -Mn phase). Furthermore, we noted that there is an enhancement of the Mn roughness with the increase of its thickness (a result seen by a reduction of RHEED signal intensity and from the fittings of the reflectivity curves). Mössbauer spectroscopy has mainly shown a presence of two fractions: one contribution which is not affected by the interface (with  $\alpha$ -Fe properties) and other one, which is directly affected by the Fe/Mn interface and measured by a reduction in Fe coordination numbers and/or Mn neighborhood. For both fractions, the Fe magnetic moments are in the film plane, as measured by the ratio of the spectra  $I_{23}$  intensity, which reach a value close to 4. From FMR and VSM data, it was found that Fe-bcc and Co-bcc layers have a non collinear coupling for all samples; an effect that is associated with changes on Mn thickness as well on interfacial roughness. It was also determined the magnetic anisotropies of the Fe-bcc and Co-bcc layers; Co anisotropy is 10% bigger than the Fe one in the studied trilayers. Overall, our results indicate that the roughness on the Fe/Mn interface is nearly constant, affecting 0.4 nm of the 1nm thick  $^{57}\text{Fe}$  layer deposited at this interface, but now specific results were obtained on the Mn/Co interfaces. Therefore, the observed coupling angle fluctuations still need further

investigations, since it cannot be purely attributed to the magnetic spring effect from the Mn antiferromagnetic phase.

# Sumário

Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
Capítulo 2.....	7
Propriedades Estruturais e Magnéticas de Fe, Co e Mn Metálicos e Características gerais Magnéticas de Acoplamento de Filmes Tipo FM/AFM/FM.....	7
2.1 Filmes de Ferro (Fe) .....	7
2.2 Filmes de Manganês (Mn) .....	9
2.3 Filmes de Cobalto (Co) .....	11
2.4 Tricamadas FM/AFM/FM .....	13
2.5 Acoplamentos Magnéticos entre Camadas Adjacentes .....	17
2.6 Anisotropias Magnéticas .....	22
2.6.1 Anisotropia Magnetocristalina.....	23
2.6.2 Anisotropia de Forma .....	25
Capítulo 3 .....	28
Técnicas Experimentais .....	28
3.1 Preparação das tricamadas: (Tr-Fe/Mn/Z) (Z= Co ou Fe).....	28
3.1.1 Epitaxia por Feixe de Moléculas .....	28
3.1.2 Escolha e Preparo do Substrato MgO.....	30
3.1.3 Deposição das tricamadas (Tr-Fe/Mn/Co) .....	32
3.2 Caracterização das Tricamadas Fe/Mn/Co .....	33
3.2.1 Caracterização Estrutural .....	33

3.2.1.1 Difração por Reflexão de Elétrons de Alta Energia (RHEED).....	33
3.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX) .....	38
3.2.1.3 Refletividade de Raios X .....	40
3.2.2 Caracterização Hiperfina .....	42
3.2.2.1 Espectroscopia Mössbauer por Conversão de Elétrons (CEMS) .....	42
3.2.3 Caracterização Magnética .....	50
3.2.3.1 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) .....	50
3.2.3.2 Ressonância Ferromagnética (FMR) .....	51
Capítulo 4 .....	56
4.1 - Caracterização Estrutural dos filmes MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co .....	56
4.1.1 - Resultados e discussões sobre as medidas de RHEED .....	56
4.1.2 - Resultados e discussões sobre as medidas de Difração de Raios-X .....	62
4.2 Caracterização Magnética dos filmes MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co .....	73
4.2.1 - Resultados e discussões sobre dados de Mössbauer.....	73
4.2.2 – Resultados e Discussões sobre os dados de Ressonância Ferromagnética (FMR – <i>ferromagnetic resonance</i> ) .....	78
4.2.3 - Resultados e discussões sobre as medidas de VSM .....	82
Capítulo 5 .....	93
Conclusões.....	93
Referências .....	97

## Lista de Figuras

- Figura 2.1 - Curva de Bethe-Slater que sugere as interações de troca entre átomos vizinhos mais próximos em metais-3d e suas ligas com diferentes estruturas cristalinas [7]..... 8
- Figura 2.2- Comportamento do parâmetro de rede versus a variação de Co na liga  $Fe_{1-x}Co_x$  [10]..... 13
- Figura 2.3 - Representação da variação de espessura na interface e acoplamento biquadrático. Nesta representação temos o caso de tricamadas (Tr) formada por duas camadas FM separadas por uma camada espaçadora AFM, com a espessura do espaçador variando periodicamente entre  $n$  e  $n+1$  camadas atômicas. As setas indicam a variação local na direção da magnetização de C1 (parte inferior) e C3 (parte superior).  $L$  corresponde a largura do terraço (parte plana).  $M$  e  $M'$  correspondem aos vetores magnetização, cuja direção flutua entre  $m_1$  e  $m_2$  respectivamente. A variação de  $j_1$  ocorre entre degraus consecutivos ( $n$  e  $n+1$ ), sendo dada por  $\Delta J$  [47].....18
- Figura 2.4 – Diagrama de fase a campo magnético externo nulo. S e AS representam respectivamente, as configurações simétricas e assimétricas. As regiões S e AS estão separadas pelas retas  $3C_- - C_+ = 0$  e  $C_- - 3C_+ = 0$ . As configurações de spins são mostradas em cada fase,  $M_1$  e  $M_2$  (no nosso caso  $M_3$ ) representam as magnetizações das camadas de Fe superior e inferior respectivamente,  $h$  e  $e$  representam os eixos de difícil (hard) e fácil (easy) magnetização, respectivamente [48]..... 21
- Figura 2.5- Dependência da magnetização com o campo magnético  $\vec{H}$ , aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do Fe e Ni. As direções fáceis de magnetização são  $[100]$  para o Fe e  $[111]$  para o Ni [49]..... 23
- Figura 2.6 - Curvas de magnetização para a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ao longo dos eixos fácil ( $\langle 1,1,1 \rangle$ ) e difícil ( $\langle 1,0,0 \rangle$ ). A área entre as duas curvas é a diferença em energia potencial magnética entre as magnetizações ao longo dos eixos fácil e difícil

e corresponde à energia de anisotropia magnetocristalina [50].....	24
Figura 2.7- Estrutura do hcp-Co com suas respectivas direção c de fácil (0001) e direção a de difícil (1010) magnetização.....	25
Figura 2.8 - Sólido magnético com forma geométrica de um elipsoide, onde a magnetização resultante faz um ângulo $\theta$ com o eixo principal (c) do sólido.....	27
Figura 3.1 – Estrutura cristalina do Cr, MgO e projeção no plano de Cr[0 0 1]/MgO[0 0 1] mostrando crescimento epitaxial entre o Cr e o MgO e o rotacionamento de 45° [51].....	31
Figura 3.2- Arranjo experimental típico de uma montagem de RHEED [56] .....	34
Figura 3.3 - Representação de um processo de difração usando a esfera de Ewald, construída a partir do vetor de onda do feixe incidente ( $k_i$ ) e requerendo que o feixe difratado também se encontre sobre a circunferência devido a conservação de energia. Assim, gera-se uma condição que é $k = k_i + \Delta k$ , onde $\Delta k$ é a diferença de fase [56].....	35
Figura 3.4- Representação da esfera de Ewald e esquematização de um processo de difração usual da geometria do RHEED [55].....	36
Figura 3.5- Descrição das oscilações RHEED em função da evolução na morfologia (rugosidade) da superfície durante o crescimento epitaxial [63].....	37
Figura 3.6- Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia d.....	39
Figura 3.7 - Reflectometria de raios-X para tricamadas Fe(6 nm)/Mn(0,99 nm)/Co(2,5 nm) de espessura nominal. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto a linha vermelha, a simulação usando-se o programa WinGixa.....	42
Figura 3.8 - Figura esquemática dos níveis de energia do núcleo de $^{57}\text{Fe}$ a fonte (a) e para o absorvedor em três situações distintas: (b) absorvedor com átomos de Fe	

tendo  $GCE = B_{hf} = 0$ , (c) absorvedor com átomos de Fe tendo  $GCE \neq 0$  e  $B_{hf} = 0$  e (d) absorvedor com átomos de Fe tendo  $GCE = 0$  e  $B_{hf} \neq 0$  [70]..... 46

Figura 3.9 - Espectros Mössbauer para o átomo sonda  $^{57}\text{Fe}$  considerando o ângulo  $\theta$  entre o feixe de raios- $\gamma$  e a magnetização da amostra, como: a)  $\theta \approx 0^\circ$ , b)  $\theta \approx 90^\circ$  e c) para um policristal magnético (magnetização isotrópica) [69]..... 49

Figura 3.10 - Precessão da magnetização da amostra devido a ação do campo magnético externo  $H_{ext}$  e do campo oscilante  $\vec{h}(t)$  [72] ..... 52

Figura 3.11 - Diagrama mostrando os subníveis de energia em um sistema de spin  $\frac{1}{2}$  (não degenerados pelo efeito Zeeman.  $E_f$  representa a energia do fóton incidente necessária para que haja ressonância..... 53

Figura 3.12- Magnetização  $M$ , campo magnético  $H$  e anisotropia uniaxial  $K$  representados em um sistema de coordenadas onde o filme encontra-se no plano  $XY$  [74]..... 55

Figura 4.1 - Padrões de RHEED do filme  $\text{MgO}/\text{Cr}(2\text{nm})/\text{Ag}(20\text{nm})/\text{Fe}(6\text{nm})/\text{Mn}(t_{nm})$  [amostra-A], com a temperatura de crescimento do Mn de  $50^\circ\text{C}$ . Em (a) padrão RHEED 2 nm de Cr; (b) 20 nm de Ag; (c) 6 nm de Fe; (d) 1,16 nm de Mn; (e) 1,8 nm de Mn e (f) 2,2 nm de Mn..... 59

Figura 4.2- Padrões de RHEED do filme  $\text{MgO}/\text{Cr}(2\text{ nm})/\text{Ag}(20\text{ nm})/\text{Fe}(6\text{ nm})/\text{Mn}(1,16\text{ nm})$  [amostra-B], com a temperatura de crescimento do Mn de  $50^\circ\text{C}$ . Em (a) 20 nm de Ag; (b) 6 nm de Fe; (c) 1,16 nm de Mn..... 59

Figura 4.3 - Padrão de Difração de raios-X para o substrato de  $\text{MgO}$  (001) tratado termicamente por 1 hora em  $600^\circ\text{C}$  (radiação  $K_\alpha\text{-Cu}$ )..... 63

Figura 4.4 -Padrões de difração de raios-X das  $\text{Tr-MgO}/\text{Cr}/\text{Ag}/\text{Fe}(6\text{nm})/\text{Mn}(t_{\text{Mn}}\text{nm})/\text{Co}(2\text{nm})$  preparadas em  $50^\circ\text{C}$  com  $t_{\text{Mn}}$  igual a 0,83; 0,99 e 1,16 nm (radiação  $K_\alpha\text{-Cu}$ )..... 65

Figura 4.5 -Padrões de difração de raios-X das Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn( $t_{Mn}$ nm)/Co(2nm) preparadas em 50 °C com $t_{Mn}$ igual a 1,33; 1,8 e 2,2 nm (radiação $K_{\alpha}$ -Cu).....	66
Figura 4.6 -Padrões de difração de raios-X das Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn( $t_{Mn}$ nm)/Co(2nm) preparadas a 50 °C onde $t_{Mn}$ varia de 0,83 a 2,2 nm (radiação $K_{\alpha}$ -Cu).....	67
Figura 4.7- Curvas de refletividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das Tr-MgO/Fe(2nm)/Ag(20nm)/Fe(6nm)/Mn( $t_{nm}$ )/Co(2nm)/Si(5nm) preparadas a 50 °C com $t_{Mn}$ nominal entre 0,83 e 1,8 nm. Valores indicados na figura para a espessura do Mn ( $t_{Mn}$ ) são os obtidos dos ajustes e não os nominais.....	72
Figura 4.8 - Espectros CEMS obtidos à temperatura ambiente para Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn( $t_{nm}$ )/Co(2nm) com $t_{nm}$ entre 0,83 e 2,2 nm. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos subespectros e ao ajuste total. No lado direito desta figura as curvas de distribuição de $B_{hf}$ . Os valores de espessuras de Mn ( $t_{Mn}$ ) estão indicados na figura.....	77
Figura 4.9 - Espectro de FMR (banda X – 9,79 GHz) tomado à temperatura ambiente e com campo magnético estático aplicado no plano da tricamada MgO/Fe(6nm)/Mn(0,83nm)/Co(2nm). $H_R^{Fe}$ e $H_R^{Co}$ são os campos de ressonância devido às camadas de Fe e Co, respectivamente.....	78
Figura 4.10 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado no plano do filme, para a bicamada MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(2.2 nm).....	79
Figura 4.11 - Dependência angular do campo de ressonância, , com o campo magnético externo aplicado no plano do filme, para a Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,83 nm)/Co(2 nm). Os pontos pretos referem-se ao comportamento relativo a camada de Co, enquanto os vermelhos são devidos a camada de Fe. A distância entre os picos desta curva é de aproximadamente 25°, que corresponde ao ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co.....	80



Figura 4.12 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado no plano do filme, para a Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,99 nm)/Co(2 nm). Os pontos pretos referem-se ao comportamento relativo a camada de Co, enquanto os vermelhos são devidos a camada de Fe. A distância entre os picos desta curva é de aproximadamente $3^\circ$ , que corresponde ao ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co.....	80
Figura 4.13 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado fora do plano do filme, para a Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,83 nm)/Co(2 nm). Os pontos pretos referem-se ao comportamento relativo a camada de Co, enquanto os vermelhos são devidos a camada de Fe.....	81
Figura 4.14 - Visão esquemática da direção do campo aplicado para as medidas de magnetização das tricamadas MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co/Si.....	82
Figura 4.15 – Laço de histerese magnética M(H) obtido a 300 K para a bicamada Fe(6nm)/Mn(2,2nm). O campo magnético é aplicado na direção [110] do MgO (001), que corresponde a direção de fácil magnetização da camada de $\alpha$ -Fe.....	83
Figura 4.16 – Ilustração do porta-amostra para medidas magnéticas pelo método de VSM, opção do sistema PPMS-evercool – I instalado no LEMAG/UFES. O eixo-y define a direção do campo magnético aplicado pelo eletroímã supercondutor do PPMSW. Mostramos ao lado do porta-amostra, um objeto quase quadrado representado as amostras que, por sua vez, pode ser rotacionada de um ângulo $\varphi$ com relação a direção do campo aplicado.....	84
Figura 4.17 - Representação dos eixos de fácil magnetização do Fe e do Co, com campo aplicado em diferentes direções $\varphi$ .....	85
Figura 4.18 - Curvas M(H) tomadas a 300 K para a tricamada Fe(6nm)/Mn(0,99nm)/Co(2nm). Obtivemos estas curvas fazendo variar a posição da amostra relativa à direção do campo magnético para ângulos ( $\Phi$ ): $0^\circ$ , $30^\circ$ , $45^\circ$ , $60^\circ$ e $90^\circ$ , conforme ilustrado na Figura 4.13.....	87

Figura 4.19 – Curvas  $M(H)$  tomadas a 300 K para as tricamadas Fe/Mn( $t_{Mn}$ )/Co com  $t_{Mn}$  entre 0,83 e 2,2 nm..... 91

Figura 4.20 – Dependência da grandeza  $M_R/M_S$  em função da espessura da camada de Mn. Valores  $M_R/M_S$  obtidos a partir das curvas mostradas na Figura 4.17..... 92

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1- Intensidades relativas de absorção para interação Zeeman nuclear em átomos de Fe [70].....	48
Tabela 4.1 – Posições angulares $2\theta$ dos picos de Bragg encontrados para o substrato MgO (001) tratado termicamente a $600^{\circ}\text{C}$ por uma hora. Nesta tabela, destacamos os picos principais (maior contribuição em área) dos secundários (menor área).....	63
Tabela 4.2 – Resultados dos ajustes das curvas de refletividade para as espessuras $t$ e para rugosidade ( $\sigma$ ) das tricamadas Tr-MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co. $t^n$ espessuras nominais, $t^{\text{cal}}$ espessuras calculadas usando o programa WINGIXA Phillips .....	71
Tabela 4.3 – Espessura nominal de Mn com respectivo percentual da fração de $\alpha$ -Fe obtida do ajuste dos espectros Mössbauer apresentados na Figura 4.8 e a espessura da camada de afetada na interface Fe/Mn calculada subtraindo a contribuição de 2 % de $^{57}\text{Fe}$ na camada de $^{\text{nat}}\text{Fe}(t_{\alpha\text{-Fe}})$ .....	76

# Capítulo 1

## Introdução

Um dos principais desafios no estudo de filmes finos magnéticos é a busca por sistemas de armazenamento e leitura de grandes volumes de informação em espaços cada vez menores [1,2]. Nas últimas décadas, portanto cientistas vêm concentrando suas investigações nas propriedades de materiais nanométricos ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ), buscando entender e controlar suas propriedades físicas. Nos sistemas nanoscópicos as propriedades físicas, principalmente as magnéticas, mostram desvios significativos em relação àquelas dos respectivos materiais volumétricos (em *bulk*). Alguns fatores são determinantes para estes distintos comportamentos. Entre eles, citamos dois: (i) o aumento relativo da razão entre o número de átomos da superfície e o de volume, (ii) as tensões de acoplamento mecânico que surgem na estrutura depositada, devido à diferença entre os parâmetros de redes do filme e do substrato, no caso dos filmes finos. Assim, o entendimento e o controle das propriedades destes sistemas são fundamentais, uma vez que dispositivos eletrônicos e mídia de armazenamento de dados alcançaram um nível em que os materiais magnéticos têm que ser adaptados à escala de tamanhos cada vez menores. Esta evolução científica tem sido possível graças aos avanços na produção e caracterização de filmes finos durante as cinco últimas décadas, ou seja, somos capazes de crescer (produzir) e estamos buscando caracterizar objetos magnéticos em escala nanométrica desde filmes finos (dimensão da camada perpendicular ao plano do substrato da ordem de nanômetros) passando pelos fios unidimensionais (duas dimensões nanométricas) até os chamados pontos quânticos (todas as dimensões da ordem de nanômetros – forma de partículas ou grãos).

Devido aos inúmeros efeitos nos filmes finos magnéticos e ainda pela facilidade de crescermos, de controlarmos e de reproduzirmos grande parte destes efeitos [3-6], as multicamadas (filmes) são de forte interesse nos dias atuais (aplicabilidade na indústria de tecnologia de gravação, de sensores, entre outras) [1,2]. Estes filmes são estruturas artificiais compostas por empilhamentos de camadas alternadas de dois ou mais materiais, com as

camadas individuais tendo dimensões da ordem de nanômetros. Particularmente, neste trabalho, focalizamos nosso estudo no acoplamento de troca entre camadas de ferro (Fe) e cobalto (Co) separadas pela fase metaestável do manganês ( $\delta$ -Mn). O Fe no estado metálico, à temperatura ambiente, possui estrutura cúbica de corpo centrado (*ccc com 2 átomos por célula*,  $\alpha$ -Fe). Como a maioria dos metais da família-*d* seu ordenamento magnético depende sensivelmente de sua estrutura cristalina. Na estrutura *ccc* ( $\alpha$ -Fe), o Fe se apresenta no estado ferromagnético (FM – integral de troca positiva), enquanto que na estrutura *cfc* (cúbica de face centrada com 4 átomos por célula,  $\gamma$ -Fe) o seu estado é antiferromagnético (AFM – integral de troca negativa) [7]. Já o Co metálico ( $\alpha$ -Co) estabiliza-se na estrutura hexagonal compacta (*hcp*) para temperaturas menores do que 425 °C, enquanto que para mais altas temperaturas a fase estabilizada é a *cfc*, ou seja,  $\beta$ -Co. Em ambas as fases cristalinas do Co, as interações FM predominam. A fase *ccc* do Co pode ser então estabilizada a temperatura ambiente, por exemplo, por crescimento de filmes por epitaxia. Por outro lado, o Mn é um dos mais complexos sólidos monoatômicos da família 3d, se não for o mais. Em outras palavras, o Mn é o único dos metais de transição interna da Tabela Periódica (família-3d) que não se cristaliza nas fases *cfc*, *ccc* e *hcp* à temperatura ambiente. De fato, existem cinco formas alotrópicas para o Mn. A primeira corresponde a fase  $\alpha$  ( $\alpha$ -Mn) encontrada em condições ambientes até 727 °C. Nesta fase, o Mn possui uma estrutura cúbica relativamente complexa com 58 átomos por célula unitária e possui estado AFM. Entre 727 e 995 °C, a fase estável é a  $\beta$  ( $\beta$ -Mn), que ainda corresponde a uma fase cúbica relativamente complexa, já que possui 20 átomos por célula unitária. Acima de 995 °C e abaixo de 1033 °C, a fase estável é a  $\gamma$  ( $\gamma$ -Mn) que, por sua vez, possui uma estrutura cristalina do tipo *cfc*. Entre 1033 e 1144 °C, o Mn transforma-se na fase  $\delta$ -Mn, que possui estrutura cristalina *ccc*. Para temperaturas superiores, o Mn passa ao estado líquido. Há também a possibilidade de que o Mn sofra uma transição de fase estrutural para uma fase epsilon ( $\epsilon$ -Mn, tipo *hcp*), quando submetido a pressões hidrostáticas da ordem de 165 GPa [8]. Assim como para o Co [10], uma das maneiras de se produzir às fases *cfc* ou *ccc* do Mn, à temperatura ambiente, é através de processos de crescimento de filmes por

epitaxia. Este processo de crescimento nada mais é do que aquele de crescimento de camadas com a forma cristalina do substrato, ou seja, com a rede cristalina e parâmetro de rede próximo ao do substrato. Um dos primeiros a investigar o crescimento de filmes de Mn, por técnica de epitaxia, foi Kim e colaboradores [9]. Entretanto, vários pontos estão ainda em aberto com relação às superestruturas contendo camadas de Mn, principalmente em sistemas que possuem as fases *cfc*-( $\gamma$ -Mn) ou *ccc*-( $\delta$ -Mn) do Mn estabilizadas à temperatura ambiente (fases metaestáveis).

Como dito acima, no caso dos filmes, similar ao Fe e ao Mn, também é possível crescer, à temperatura ambiente por epitaxia, a fase metaestável do Co *ccc* [10]. Logo, surge a questão relativa à interação magnética de troca entre as camadas de Fe e Co ferromagnéticas mediadas pelo Mn (acoplamento de troca) no caso de estabilizarmos, por epitaxia, a configuração Fe/Mn/Co, onde todas as camadas têm a estrutura cristalina do tipo *ccc*. Este problema, o acoplamento de troca entre camadas ferromagnéticas, foi primeiro reportado para multicamadas de Fe/Cr, em que um acoplamento antiferromagnético (AFM) foi observado entre as camadas de Fe separadas pelo AFM Cr [11]. Na década de 90, Parkin e colaboradores [12] demonstraram que o acoplamento de troca poderia ser observado ou para espaçadores antiferromagnéticos (AFM = ativo) ou para espaçadores não magnéticos (NM = passivo). Estes autores foram capazes de demonstrar que o acoplamento de troca entre as camadas FM de Fe oscilava entre os estados FM e AFM e a magnitude da interação de troca reduzia à medida que a espessura do espaçador, entre as camadas FM, aumentava [12]. No final da década de 90, foi demonstrada a existência de acoplamento magnético de troca não colinear (ângulo de acoplamento de  $90^\circ$ ) entre camadas FM tanto para um espaçador passivo quanto para um ativo [13, 14]. Particularmente para tricamadas do tipo Fe/Cr/Fe em forma de cunha (espessura do Cr variável -  $t_{Cr}$ ), o acoplamento de troca (ângulo de acoplamento dos filmes de Fe) segue uma sequência repetida de estados: FM,  $90^\circ$ , AFM com o aumento de  $t_{Cr}$  [13]. Por outro lado, para as tricamadas Fe/Mn/Fe, também em forma de cunha de espessura variável do espaçador Mn -  $t_{Mn}$ , o ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe muda drasticamente

com uma alteração nos valores de  $t_{Mn}$ . Para a tricamada Fe/Mn/Fe, o comportamento do ângulo de acoplamento magnético é completamente distinto daquele observado quando o espaçador é uma camada AFM de Cr, ou seja, o ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe sai de um estado quase FM ( $\theta \sim 0^\circ$ ) para um estado AFM ( $\theta \sim 180^\circ$ ) à medida que  $t_{Mn}$  aumenta ( $< 1,1$  nm ou  $\sim 7,5$  monocamadas = MC de Mn). Para valores maiores de  $t_{Mn}$  ocorre uma diminuição gradual no ângulo de acoplamento até atingir o valor de  $\theta \sim 90^\circ$  para  $t_{Mn} \geq 1,4$  nm (o ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe permanece constante e próximo de  $90^\circ$  para altos valores de  $t_{Mn}$ ) [15]. Em geral, pode-se assumir que espaçadores de Mn e Cr agem como materiais AFM, e as razões pelas quais eles se comportam de maneiras diferentes, ainda precisam ser investigadas. Assim, o acoplamento de troca magnético entre camadas ferromagnéticas ainda requer uma atenção muito grande da comunidade científica e, em particular, heteroestruturas tipo FM1/AFM/FM2 precisam ser profundamente estudadas com base em suas questões fundamentais (interação de troca, formação de domínios nos espaçadores AFM, etc) bem como sobre o seu grande potencial para aplicações tecnológicas.

Todavia, cabe reênfatizar que o Mn sólido apresenta complexidade do ponto de vista cristalográfico e magnético. Por essa razão, vários trabalhos têm sido feitos para compreender o magnetismo das estruturas ccc e cfc do Mn [15-18]. Por um lado, do ponto de vista teórico, foi recentemente relatado que aglomerados de Mn em superfícies metálica de Fe(100) podem ter estruturas magnéticas frustradas devido a competições de interações de troca positiva e negativa entre primeiros e segundos vizinhos de Fe-Mn [20]. Por outro lado, Andrieu e colaboradores [16] mostraram experimentalmente que, para os filmes de Mn descobertos, transições de fase estruturais e magnéticas são observadas entre duas e três monocamadas (2-3 MC = 0,332 - 0,498 nm) de Mn. Até 2 MC de espessura de Mn, oscilações nos espectros de absorção de raios-X (EXAFS) foram consistentes com a estrutura tetragonal de corpo centrado (*tcc*) e medidas de magnetismo circular por raios-X mostraram que o ferromagnetismo predominava entre as interações de troca magnética. Em

contradição, Tulchinsky e colaboradores [19] sugerem que algumas monocamadas de Mn depositadas sobre Fe se comportam magneticamente como um espaçador de Cr e com estado AFM.

De qualquer forma, umas das principais questões em aberto no estudo dos sistemas FM1/Mn-(*tcc* ou *ccc*)/FM2 é o estudo do acoplamento magnético de troca entre as camadas, que pode ser ainda mais interessante se for feita uma combinação de materiais FM com anisotropias magnéticas diferentes (sistema assimétrico FM1 diferente de FM2), tais como Fe e Co. Devemos mencionar que enquanto o sistema Fe/Mn/Fe está sendo estudado desde a década de 90 [15-18], apenas em 2011 resultados envolvendo acoplamento de troca em tricamadas do tipo *cfc*-Co/*cfc*-Mn/Fe foram reportados na literatura, dentro de nosso conhecimento [21]. Entretanto, não há relatos sobre a questão do crescimento e caracterização de tricamadas do tipo *ccc*-Fe/*ccc*-Mn/*ccc*-Co. Assim, um trabalho que pode contribuir para a compreensão da formação da fase  $\delta$ -Mn e o papel da região de interface no mecanismo de acoplamento entre as camadas ferromagnéticas de Fe e Co são as tricamadas Fe/Mn ( $t_{Mn}$ )/Co, onde depositaremos uma camada de  $^{57}\text{Fe}$  na interface Fe/Mn e aplicaremos a técnica de Mössbauer para obter informações da região afetada na interface Fe/Mn. De fato, usaremos um conjunto de técnicas para se obter informação acerca das propriedades volumétricas bem como das de interfaces nas tricamadas Fe/Mn ( $t_{Mn}$ )/Co.

Especificamente, a técnica experimental que nos dará suporte para entender as interfaces Fe/Mn dos filmes do ponto de vista atômico é a Espectroscopia Mössbauer (EM), já que depositamos uma camada de  $^{57}\text{Fe}$  na interface Fe/Mn. Com esta técnica, investigaremos o magnetismo do Fe nessas estruturas e suas interfaces, ou seja, pela medida de campo magnético hiperfino efetivo ( $B_{hf}^{eff}$ ) da camada de  $^{57}\text{Fe}$  deposita na interface, estudaremos a existência de ordens magnéticas do Fe, vizinhança de Fe (fração de átomos de Fe afetados pela interface, isto é, a presença de diferentes sítios de Fe devido as diferentes condições de preparação da amostra) e a direção de magnetização da amostra com relação ao plano do filme. Assim, combinando os dados da técnica de EM, que nos informa sobre os átomos de Fe afetados



pelos efeitos de interface, com um conjunto de técnicas complementares utilizadas durante e após o crescimento de camadas, obteremos informações sobre as propriedades estruturais e magnéticas tanto de volume como de interfaces das tricamadas Fe/ $\delta$ -Mn/Co, levando-nos a um melhor entendimento da interação de troca entre as camadas de Fe e Co mediada pelo Mn, assunto ainda não abordado na literatura científica. Usamos para isto as técnicas de difração de elétrons *in-situ* e raios-X *ex-situ*, ressonância ferromagnética, magnetometria de amostra vibrante para entendermos as propriedades de volume das tricamadas Fe/ $\delta$ -Mn/Co produzidas pelo método de *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) na *Katholieke Universiteit Leuven*, na Bélgica.

No Capítulo 2, apresentaremos as propriedades estruturais e magnéticas do Fe, Mn e Co, mostrando a estabilização desses elementos em fases metaestáveis através de processos de crescimento epitaxial. Além disso, apresentamos os sistemas de tricamadas FM/AFM/FM, de tal forma, que discutiremos o acoplamento de troca (J) entre duas camadas FM separadas por uma camada mediadora não FM através do modelo de magnetismo de proximidade [4]. Por fim, falaremos das anisotropias magnéticas. No capítulo 3, mostraremos os procedimentos experimentais de preparação e caracterização de nossas amostras. Os resultados e discussões, teceremos no Capítulo 4 e as conclusões no Capítulo 5.

## Capítulo 2

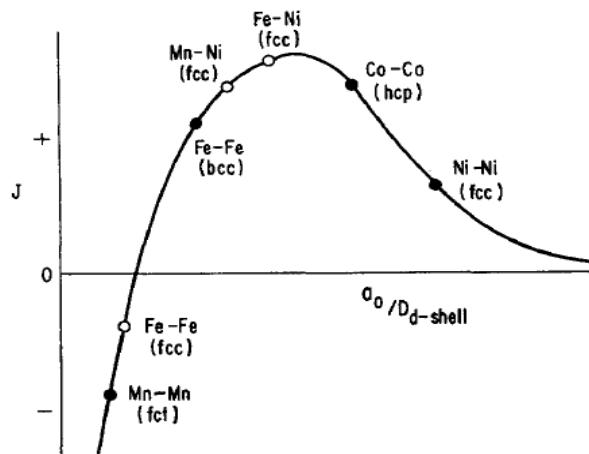
### Propriedades Estruturais e Magnéticas de Fe, Co e Mn Metálicos e Características Gerais Magnéticas de Acoplamento de Filmes Tipo FM/AFM/FM.

#### 2.1 Filmes de Ferro (Fe)

O Fe é um dos elementos da Tabela Periódica mais estudado e aplicado em tecnologias (dispositivos tecnológicos) de pontas na atualidade. Isto se deve ao fato de que este elemento é encontrado em boa porção da crosta terrestre (compostos de óxidos), é relativamente estável no estado metálico em grandes volumes, usinável e obviamente é ferromagnético à temperatura ambiente.

No estado metálico, à temperatura ambiente, o Fe possui estrutura cúbica de corpo centrado (*ccc* – 2 átomos por célula,  $\alpha$ -Fe), enquanto os seus vizinhos na Tabela Periódica, o manganês (Mn) à esquerda e o cobalto (Co) à direita, possuem estrutura cristalina cúbica complexa com 58 átomos ( $\alpha$ -Mn) e hexagonal compacta (*hcp*), respectivamente.

Como todos os metais da família-d da Tabela Periódica, seu ordenamento magnético depende sensivelmente da sua estrutura cristalina (ou melhor, das suas distâncias interatômicas), conforme sugere o comportamento da curva de Bethe-Slater apresentada na Fig. 2.1 [7]. Desta figura é notório o fato de que na estrutura *ccc* ( $\alpha$ -Fe), se apresenta no estado ferromagnético (FM – integral de troca positiva), enquanto que na estrutura *cfc* (cúbica de face centrada – 4 átomos por célula,  $\gamma$ -Fe) o seu estado é antiferromagnético (AFM – integral de troca negativa). Como seu ordenamento magnético é fortemente dependente da sua constante de rede [22], nas últimas décadas, ocorreram vários trabalhos de cálculos de estrutura eletrônica e experimentos com filmes finos epitaxiais de Fe [23-25].



**Figura 2.1 - Curva de Bethe-Slater que sugere as interações de troca entre átomos vizinhos mais próximos em metais-3d e suas ligas com diferentes estruturas cristalinas [7].**

Wang e colaboradores, usando cálculo de estrutura eletrônica, demonstraram que a redução do parâmetro de rede determina uma transição de fase magnética de estados de altos para de baixos momentos magnéticos [22]. Em seus cálculos, a minimização da energia total sugere que em estados de baixos momentos, a ordem magnética é preferencialmente AFM, enquanto que para os grandes parâmetros de rede (estados com grandes momentos) a energia mais favorável é a de um ordenamento FM. Do ponto de vista experimental, frisamos inicialmente que a fase volumétrica  $\gamma$ -Fe existe apenas em altas temperaturas ( $> 910$  °C). Todavia, existem várias técnicas experimentais que vêm sendo usadas para estabilizar a estrutura  $\gamma$ -Fe metaestável à temperatura ambiente [26]. Dentre os trabalhos reportados, citamos aqueles em que a estabilização da fase é mediada por processos de precipitação de partículas de Fe em uma matriz *cfc* de cobre (Cu-*cfc*) [25] ou através do processo de deposição de filmes de Fe por epitaxia sobre substrato de Cu-*cfc* [23]. Por exemplo, Macedo e colaboradores mostraram que os filmes de Fe (100) crescidos epitaxialmente em Cu, entre 10 e 17 monocamadas, apresentam um estado paramagnético em 295 K e forte evidencia de antiferromagnetismo a baixas temperaturas, mostrando pequenos momentos magnéticos [28].

Não só a questão das propriedades magnéticas das fases metálicas do Fe, mas também a questão do crescimento de suas fases monocristalinas têm

despertado à atenção dos pesquisadores nas últimas três décadas [29-31]. Em geral, sobre estes substratos, o crescimento epitaxial do Fe se dá na forma *ccc*. Especificamente para o caso do MgO (001) é conhecido da literatura [32] que o Fe realmente cresce epitaxial sobre o MgO (001), mas com um crescimento não uniforme da camada, ou seja, cresce em forma de grãos orientado, formando quase um mosaico. Neste trabalho [32], os autores mostraram que a melhor temperatura para crescimento das camadas de Fe sobre MgO (001) fica entre 150 e 200 °C. Por outro lado, Smith e colaboradores também mostraram a possibilidade de filmes metálicos de Fe crescidos epitaxialmente no substrato de Ag (001) [25]. Resultados reportados na literatura [25], sugerem crescimento epitaxialmente da fase Fe-*ccc* sobre superfícies de Ag com baixíssima rugosidade tanto usando MgO (001) ou GaAs (001) como substrato [32,33]. Finalmente, ressaltamos que para o crescimento da fase Fe-*ccc* sobre a Ag (001), há uma baixa discordância (*misfit*) entre seus parâmetros de redes (Fe-*ccc*  $a = 2,866 \text{ \AA}$ ) e da Ag (001) ( $a = 2,889 \text{ \AA}$ ), possibilitando um bom crescimento epitaxial da fase Fe-*ccc* [24].

## 2.2 Filmes de Manganês (Mn)

O Mn é o único dos metais de transição interna da Tabela Periódica (família-3d) que não se cristaliza nas fases *cfc*, *ccc* e *hcp*. De fato, existem cinco formas alotrópicas para o Mn metálico. A primeira corresponde a fase  $\alpha$  ( $\alpha$ -Mn) encontrada em condições ambientes até 727 °C. Nesta fase, o Mn possui uma estrutura cúbica relativamente complexa com 58 átomos por célula unitária. Entre 727 e 995 °C, a fase estável é a  $\beta$  ( $\beta$ -Mn), que ainda corresponde a uma fase cúbica relativamente complexa, já que possui 20 átomos por célula unitária. Acima de 995 °C e abaixo de 1033 °C, a fase estável é a  $\gamma$  ( $\gamma$ -Mn) que, por sua vez, possui uma estrutura cristalina do tipo *cfc*. Entre 1033 e 1144 °C, o Mn transforma-se na fase  $\delta$ -Mn, que possui estrutura cristalina *ccc*. Para temperaturas superiores, o Mn passa ao estado líquido. Há também a possibilidade de que o Mn sofra uma transição de fase

estrutural para uma fase epsilon ( $\epsilon$ -Mn, tipo *hcp*), quando submetido a pressões hidrostáticas da ordem de 165 GPa [8].

Então, uma boa maneira de se produzir às fases *ccc* ( $\delta$ -Mn) ou *fcc* ( $\gamma$ -Mn) do Mn, em condições normais de pressão e temperatura, é através de processos de crescimento de filmes por epitaxia [16, 24]. Este processo de crescimento é entendido como sendo aquele no qual as camadas são estabilizadas na estrutura cristalina do substrato, ou seja, com a rede cristalina e parâmetro de rede, próximos ao do substrato usado para crescimento do filme. Um dos trabalhos pioneiros a investigar o crescimento de filmes de Mn pela técnica de epitaxia foi o de Kim e colaboradores [9]. Entretanto, há ainda questão em aberto relativo, por exemplo, ao tipo de crescimento das camadas do Mn (modo de crescimento das camadas) nas fases *fcc* ( $\gamma$ -Mn) ou *ccc* ( $\delta$ -Mn), quando estabilizadas à temperatura ambiente (fases metaestáveis).

É importante mencionarmos que Qiu e colaboradores [17] mostraram teoricamente que fases metálicas de elementos 3d com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrada (*tcc*) possuem dois estados magnéticos (um estável e outro metaestável), dependendo das diferentes razões dos parâmetros de rede *c/a* (*a* é o parâmetro de rede no plano e *c* o parâmetro de rede fora do plano). Deste estudo, os autores concluíram que o estado estável da fase  $\delta$ -Mn deveria ser FM. Experimentalmente, Andrieu e colaboradores [16], utilizando o método de crescimento de filme por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), investigaram o crescimento de camadas de Mn sobre *wisker* monocristalino de Fe (substrato) e usaram as técnicas de absorção de raios-X EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) para estudar a estrutura cristalina e o magnetismo da fase de Mn depositada [16]. Eles mostraram que nos filmes de Mn (descobertos) há uma transição estrutural e magnética, quando duas ou três monocamadas de Mn ( $\sim 0,55$  nm) são crescidas sobre o substrato de Fe. Antes da transição estrutural, o estado magnético do Mn, crescido epitaxialmente sobre o Fe, parece ser FM. Todavia, depois desta transição, que é acompanhada de uma relaxação estrutural (após 2 monocamadas), leva ao AFM (fase  $\delta$ -Mn).

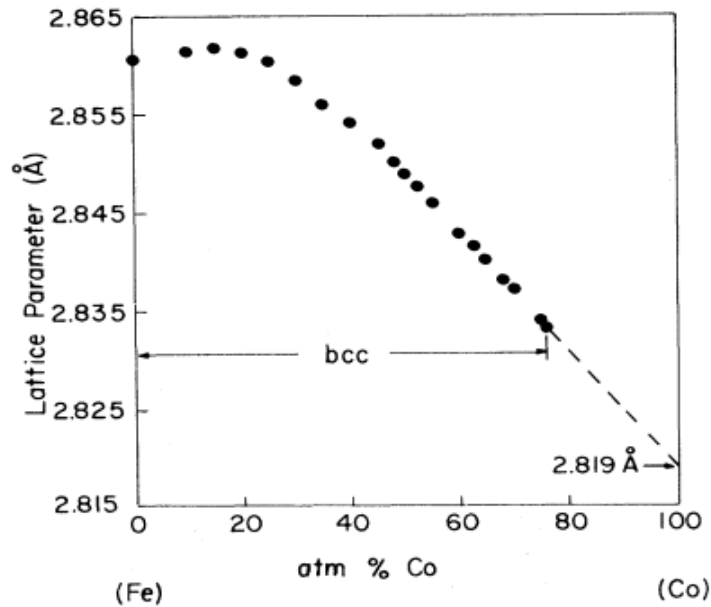
Em resumo, estudo do magnetismo de sistema contendo a fase  $\delta$ -Mn é interessante e, particularmente escasso devido às dificuldades experimentais de preparação desta fase. Conseqüentemente, há necessidade de ampliarmos os estudos sobre o estado magnético das fases metaestáveis  $\delta$ -Mn e  $\gamma$ -Mn. Adicionalmente, deve-se buscar investigar sistemas mais complexos, tipo tricamadas contendo as fases  $\delta$ -Mn ou  $\gamma$ -Mn, já que não é observado, por exemplo, em tricamadas Fe/ $\delta$ -Mn/Fe as oscilações de acoplamentos FM,  $90^\circ$  (não colinear), AFM e  $90^\circ$  que são observadas nas tricamadas Fe/*ccc*-Cr /Fe (*ccc*-Cr que é um AFM tipo onda de spins) à medida que a espessura do Cr cresce em amostra em forma de cunha (a variação da espessura de Cr, faz com que a camada se pareça com uma cunha). Além disso, é interessante investigar novos materiais tipo Fe-*ccc*/Mn-*ccc*/Co-*ccc*, já que não há relatos na literatura para este sistema.

### 2.3 Filmes de cobalto (Co)

O Co metálico é encontrado predominantemente na fase *hcp* à temperatura ambiente, mas também há ocorrência conjunta com a sua fase *fcc*. No caso dos filmes, similar ao Fe e ao Mn, também é possível crescer à temperatura ambiente as fases metaestáveis do Co tipo *fcc* e *ccc* [10,34]. Alguns dos resultados da literatura então reportam que: (i) o crescimento do Co sobre substrato monocristalino de Cu (001) se dá com a estabilização da estrutura tetragonal de face centrada (*tfc*), com um crescimento tipo camada por camada com alta qualidade até grandes espessuras (10 MC = *monocamadas*) de Co, devido ao pequeno *misfit* nas redes (- 2,0%) [34 - 37]. Para espessuras abaixo de 10 MC, o filme de Co tem o parâmetro de rede similar ao do substrato. Cabe frisarmos que no regime de crescimento pseudomórfico há também ocorrência de relaxação estrutural, entretanto somente nas camadas superficiais incompletas. Em outras palavras, somente a rede superficial, em geral, pode aliviar a tensão pela relaxação das posições atômicas nas bordas das ilhas [38, 39], sendo os átomos mais próximos daqueles do substrato sujeito as tensões de acoplamento. Para filmes com

espessuras acima de valor crítico (10 MC), a tensão induzida pelo *misfit*, mesmo que pequena, é aliviada pela criação de deslocamentos interfaciais. Este efeito induz, em geral, modificações nas anisotropias magnéticas do material [40]. Cabe dizermos que nos filmes FM's essa tensão de acoplamento interfacial dá origem a uma contribuição na anisotropia magnética do sistema, gerando uma contribuição adicional ao termo de energia magneto-elástica do sistema [36].

Particularmente falando da fase Co-ccc, temos que tomar em conta o trabalho de Prinz [10], que mostrou que as fases metaestáveis de Co (tipo a ccc) podem ser sintetizadas pelo uso do MBE. Por exemplo, filmes de Co crescidos em um substrato de GaAs(110) possuem parâmetro de rede de  $a_0=2,827 \text{ \AA}$ , fato que levou a possuir propriedades eletrônicas e magnéticas similares as encontradas na fase  $\alpha$ -Fe [10]. A busca pela fase ccc do Co se deu para melhor entender as propriedades das ligas  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ , que possuem grande potencial de aplicação tecnológica devido ao seu alto valor de momento magnético [10]. Como vemos na Figura (2.2), o sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  tem estrutura ccc no intervalo de  $0,25 < x \leq 1$ . Para  $x < 0,25$  há progressivamente uma mistura de fases ccc ( $\alpha$ ) com cfc ( $\gamma$ ), ( $\gamma$ ) pura,  $\gamma$  com hcp ( $\epsilon$ ) e por fim a fase  $\epsilon$  pura. Por uma simples extrapolação linear da constante de rede da fase ccc, foi obtido um valor do parâmetro de rede do Co ccc de  $2,819 \text{ \AA}$  que, por sua vez, é apenas 0,2% menor que aquele obtido pela estabilização da fase ccc do Co por epitaxia usando substrato de GaAs [10].



**Figura 2.2- Comportamento do parâmetro de rede versus a variação de Co na liga  $Fe_{1-x}Co_x$  [10].**

Adiantamos que preparamos, por epitaxia via MBE, tricamadas do tipo Fe-ccc/Mn-ccc/Co-ccc. Portanto, a estabilização e a caracterização da fase metaestável Co-ccc é importante para este trabalho, já que um dos objetivos é estudar o acoplamento entre as camadas ferromagnéticas separadas pela fase  $\delta$ -Mn.

## 2.4 Tricamadas FM/AFM/FM

O acoplamento magnético (J) de troca entre duas camadas FM com constantes de anisotropias magnéticas  $K_1$ ,  $K_2$  separadas (i) ou por uma camada FM com  $K_3 > K_1$  e  $K_2$ , (ii) ou por uma camada não ordenada magneticamente (iii) ou ainda por uma fase AFM tem atraído considerável atenção nas décadas recentes, devido seu potencial em aplicações tecnológicas, por exemplo, em dispositivos de gravação magnética [5, 41, 42].

Por um lado, é importante mencionarmos que o acoplamento de troca (J) entre duas camadas FM's separadas por uma camada mediadora não FM, oscila e tem sua intensidade decaindo com o aumento da espessura da camada mediadora [42, 43]. Esta observação experimental foi explicada a partir



de 1990 por Stuart Parkin [12], tomando em conta que em sistemas metálicos a interação magnética de troca é propagada por elétrons itinerantes, conseqüentemente um acoplamento que ocorre por distâncias relativamente longas através da interação de troca oscilante conhecida por RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [43].

Por outro lado, para o caso do acoplamento magnético entre duas camadas FM's  $K_1$  e  $K_2$  adjacentes separadas por uma camada AFM é esperado que o acoplamento magnético de troca ocorra tomando em conta os acoplamentos entre os átomos das interfaces  $K_1$ /AFM e  $K_2$ /AFM e levando em conta que a estrutura de spin da fase AFM, que por sua vez, funciona como uma mola magnética. Portanto dependendo do número de MC depositadas haverá uma rotação relativa dos spins do AFM, provocando assim uma orientação relativa entre as magnetizações líquidas das camadas  $FM_1$  e  $FM_2$ . Por se tratar de acoplamento entre fases FM e AFM, não podemos deixar de mencionar a possibilidade da ocorrência de uma anisotropia uniaxial, que levará a um realce da coercividade nas camadas FM's, por exemplo. Adicionalmente, considerando a fase AFM poderemos, por exemplo, tentar checar, através de medidas magnéticas em processo de resfriamento da amostra na presença de um campo magnético (FC - *Field Cooling*), a ocorrência da anisotropia unidirecional. Se houver este efeito, haverá um deslocamento para o laço (*loop*) de histerese magnética ao longo do eixo dos campos aplicados, conforme prevê o fenômeno de *Exchange Bias*, ou polarização magnética de troca [3,21]. Para observação do efeito, o resfriamento da amostra deve ser feito na presença de campos magnéticos a partir de temperaturas acima da de Néel do AFM ( $T > T_N$ ) e abaixo da temperatura de Curie ( $T < T_C$ ) da fase FM e também tem que satisfazer a condição de que a anisotropia magnética do AFM ( $K_{AFM}$ ) seja maior do que a das fases FM's acopladas com ela. Atualmente, muitos estudos concentram-se no estudo de sistemas tipo FM/AFM/FM [13,45], já que há possibilidade de combinação de acoplamento de *Exchange bias* e o acoplamento de troca, gerando o fenômeno de mola magnética (*Exchange-Spring*).

Voltando a questão da interação de troca entre camadas FM's, em diversos sistemas reportados na literatura (ex: Fe/Al/Fe, Fe/Cr/Fe, Fe/Mn/Fe, etc [13, 14, 42, 43]) foi experimentalmente observado que além dos acoplamentos de troca colineares (paralelo – FM, antiparalelo – AFM) há ocorrência de alinhamentos não colineares das direções de magnetização líquidas das camadas FM's. Do ponto de vista teórico, no modelo de Heisenberg (energia de troca bilinear entre spins  $\mathbf{M}_1$  e  $\mathbf{M}_2$  dada por  $-J_{12} \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2$ , onde  $J_{12}$  é a integral de troca entre os spin da camada FM1 e os elétrons de condução na posição da camada FM2) a condição de mínima energia produz ou acoplamentos paralelos ( $J_{12} > 0$  - FM) ou antiparalelos ( $J_{12} < 0$ ). Este modelo não consegue descrever acoplamentos não colineares observados, por exemplo, no sistema Fe/Al/Fe [14,43]. Uma proposta de modificar o modelo de Heisenberg foi feita por Slonczewski [4]. No modelo de Heisenberg modificado, o autor sugeriu a expansão da energia magnética de troca em ordens superiores de acoplamentos dos spins. Especificamente, o autor sugeriu a adição do termo biquadrático  $[-J'_{12} (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2)^2]$ , onde  $J'_{12}$  é, em geral, menor do que  $J_{12}$ . Então, como veremos abaixo, dependendo das magnitudes de  $J_{12}$  e  $J'_{12}$ , acoplamentos não colineares entre as camadas FM's podem ocorrer. Cabe dizer que a adição deste termo na energia magnética de troca se deve ao fato de que não há interfaces perfeitas em multicamadas e há sempre rugosidades interfaciais locais que fazem variar as espessuras de ponto a ponto ao longo da interface. Desta variação na espessura, gera-se uma redução nas interações de troca devido às competições de regiões com acoplamentos FM e AFM em regiões próximas da interface. O efeito geral é o de levar a uma orientação relativa não colinear entre as magnetizações das camadas FM's acopladas via os elétrons de condução, devido ao valor não nulo de  $J'_{12}$ .

Temos que mencionar também que vários modelos têm sido propostos para explorar esse termo biquadrático [44] nos diversos tipos de espaçadores passivos (camada não magnética tipo o Al no sistema Fe/Al/Fe) ou ativos (tipo o Cr AFM). Por tratarmos nesta dissertação de um espaçador AFM, vamos focar nossa atenção no modelo proposto para o espaçador ativo, lembrando

que neste caso o acoplamento de troca entre camadas FM's depende da estrutura de spin da camada AFM e não do acoplamento destas camadas via elétrons de condução como no caso do espaçador passivo. Em outras palavras, o espaçador ativo AFM desempenha um papel distinto e favorece acoplamento com ângulos distintos de zero (FM),  $90^\circ$  e  $180^\circ$  (AFM) entre as camadas FM's como ocorre para o caso do espaçador passivo [4, 18, 45].

Como comentamos acima, não há interface perfeita e, portanto sempre haverá flutuações lateralmente nas espessuras favorecendo, no caso do espaçador ativo, estruturas espirais distintas de spins ao longo da camada (devido rugosidade interfacial local). Este efeito resulta também em ângulos de acoplamento das magnetizações das camadas FM's distintos. Então, não só a estrutura de spin tipo mola (tipo hélice) do AFM acoplado com as fases FM's, mas também a rugosidade interfacial levam as magnetizações a acoplamentos não colineares e, portanto é um assunto que necessita ser investigado [13, 42].

Para melhor entendermos a questão dos acoplamentos não colineares do ponto de vista dos modelos teóricos presentes, vamos a partir de agora, fazer uma discussão tomando a seguinte multicamada: Substrato(S)/camada *Buffer* (B)/camada FM (C1)/camada AFM (C2)/camada FM (C3). Ou melhor, analisaremos as tricamadas (Tr) compostas pelas seguintes interfaces S/B; B/C1; C1/C2; C2/C3 e C3/ar (ou C3/C-protetora). As interfaces B/C1 e C3/ar (C3/C-protetora) são geralmente escolhidas de modo a não influenciar no caráter magnético das Tr's que se deseja estudar, restando então somente às interfaces C1/C2 e C2/C3 como aquelas que governam o magnetismo do sistema. Além disso, como principais características, B e C são camadas não magnéticas, monoatômicas (ou uma liga) e imiscíveis com átomos das camadas C1 e C3. B é um material que serve como camada semente para crescimento do filme que se deseja estudar (em nosso caso, B = Ag). Esta camada objetiva reduzir as tensões e/ou rugosidade para melhor crescimento do filme. C é uma camada, em geral, para proteção do filme contra oxidação (em nosso caso, C = Si).

As camadas C1 e C2 podem ter ou não as mesmas anisotropias magnéticas e são, em nosso estudo, materiais FM's com diferentes anisotropias. A camada C2 (espaçador) pode ter ou não ordem magnética. Quando a camada C2 for não-magnética (espaçador passivo do ponto de vista do magnetismo), são os elétrons de condução que são polarizados levando a informação de uma camada magnética para a outra através das interfaces C1/C2 e C2/C3 (C2 não modifica a polarização de spins das camadas C1 e C3). Neste caso, como dito acima, o modelo aceitável para descrever o mecanismo de interação magnética entre as camadas C1 e C3 é o modelo de Heisenberg modificado, ou seja, é o modelo que leva em conta os termos superiores da interação de troca de spin das C1 e C3 [4].

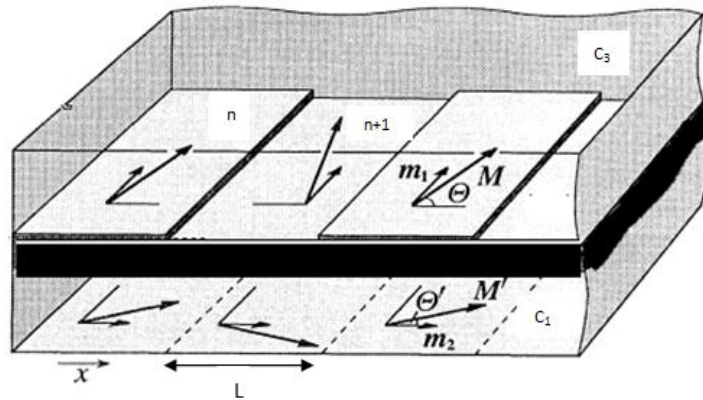
Quando o espaçador é um material ordenado magneticamente, este, por sua vez, é ativo e temos que tomar em conta as interações de trocas entre os átomos magnéticos nas interfaces. Neste caso, as polarizações dos elétrons de C1 e C3 são modificadas pelos spins da C2. Para descreve o acoplamento através de um espaçador ativo, assume-se uma estrutura espiral para os spins da fase AFM e\ou leva em conta flutuações as espessuras laterais, proporcionando os mais distintos ângulos de acoplamentos, como veremos abaixo [4, 19, 46 e 47].

## **2.5 Acoplamentos Magnéticos entre Camadas Adjacentes**

Primeiramente, supomos nosso sistema como sendo a Tr descrita acima, mas agora com as interfaces não sendo perfeitamente planas, ou seja, consideramos interfaces com rugosidade em forma de degraus (Fig. 2.3), representando pequenas flutuações de espessuras nas regiões das interfaces. O hamiltoniano de interação magnético (supondo campo magnético externo nulo) para este sistema de camadas C1 e C3, considerando um espaçador passivo (não-magnético), é aproximado pelo de Heisenberg modificado (Eq. 2.1) com magnetização líquida ( $M_i$ ) das camadas C1 e C3. Neste hamiltoniano, estão presentes os termos quadráticos e biquadráticos entre  $M_i$  (magnetização da camada i) relativos às camadas C1 e C3 [4]:

$$E = -j_1 \cos\theta + j_2 (\cos\theta)^2 \quad (2.1)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre os vetores magnetização de duas camadas FM's. O parâmetro  $j_1$  representa o acoplamento bilinear (quadrático), que alinha os momentos magnéticos líquidos das camadas  $C_1$  e  $C_3$  paralelamente se  $j_1 > 0$  ( $\theta = 0$ , ferromagnetismo) e antiparalelamente se  $j_1 < 0$  ( $\theta = \pi$ , antiferromagnetismo). O termo  $j_2$  descreve a interação biquadrática entre as camadas FM's e pode gerar um alinhamento perpendicular dos momentos magnéticos para  $j_2 < 0$ . Então, ao adicionamos o termo  $j_2$  às contribuições de energia magnética, visto que  $j_2$  é um termo que leva em conta a rugosidade interfacial (frustração de spins nas interfaces), é possível esperar que o ângulo de acoplamento entre  $C_1$  e  $C_3$  esteja entre zero e  $\pi$ . Segundo Slonczewski [47]  $j_2$  será proporcional à  $\frac{(\Delta J)^2 X L}{A_{ex}}$  de tal forma que  $\Delta J$  corresponde à amplitude de oscilação entre terraços consecutivos como ilustrado na Fig. 2.3 onde,  $L$  é o tamanho médio dos terraços e  $A_{ex}$  é a constante de rigidez do espaçador. Logo, é factível de se observar e, portanto explicar fisicamente acoplamentos de  $90^\circ$  entre camadas FM's, bastando que haja flutuação na espessura da camada mediadora (ordenada ou não magneticamente).



**Figura 2.3 - Representação da variação de espessura na interface e acoplamento biquadrático. Nesta representação temos o caso de tricamadas (Tr) formada por duas camadas FM separadas por uma camada espaçadora AFM, com a espessura do espaçador variando periodicamente entre  $n$  e  $n+1$  camadas atômicas. As setas indicam a variação local na direção da magnetização de  $C_1$  (parte inferior) e  $C_3$  (parte superior).  $L$  corresponde a largura do terraço (parte plana).  $M$  e  $M'$  correspondem aos vetores**

**magnetização, cuja direção flutua entre  $m_1$  e  $m_2$  respectivamente. A variação de  $j_1$  ocorre entre degraus consecutivos ( $n$  e  $n+1$ ), sendo dada por  $\Delta J$  [47].**

Como dito acima, acoplamentos não colineares têm sido observados em sistema de Tr tanto para espaçador com estrutura de spin magnética como não magneticamente ordenada. Para o caso do espaçador ativo (ex: AFM), Slonczewski sugeriu substituição dos termos  $j_1$  e  $j_2$  do modelo de Heisenberg modificado para  $C_+$  e  $C_-$  (coeficientes de acoplamentos). De fato, estes dois novos termos estão baseados no modelo de magnetismo de proximidade, que é baseado em um arranjo quase helicoidal da camada AFM (camada C2). Particularmente, estes dois termos foram propostos assumindo também flutuações nas espessuras de  $C_2$  (AFM) devido a rugosidades interfaciais. Desta forma, escreveu-se que a energia do acoplamento de troca por unidade de área é dada por [47]:

$$E_c = C_+(\theta)^2 + C_-(\theta - \pi)^2 \quad (2.2)$$

Onde  $C_+ \geq 0$ ,  $C_- \geq 0$  e  $0 \leq \theta \leq \pi$  e  $\theta$  corresponde ao ângulo entre os vetores magnetização das duas camadas FM's. Então, para uma Tr FM/AFM/FM submetida a campos externos, escrevemos a energia magnética total por unidade de área com três termos: um devido à energia de anisotropia cúbica do FM ( $E_a$ ), o outro devido a energia Zeeman ( $E_h$ ) e a energia de acoplamento de troca ( $E_c$ ) na forma da Equação 2.2 [48]:

$$\begin{aligned} E &= E_a + E_h + E_c \\ E_a &= Kt[(\text{sen}2\Phi_1)^2 + (\text{sen}2\Phi_2)^2]/4 \\ E_h &= -HMt(\cos\Phi_1 + \cos\Phi_2) \\ E_c &= C_+(|\Phi_1 - \Phi_2|)^2 + C_-(|\Phi_1 - \Phi_2| - \pi)^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Nesta equação,  $t$ ,  $M$ ,  $K$  e  $H$  são, respectivamente, as espessuras das camadas FM e sua magnetização de saturação, a anisotropia cúbica de primeira ordem e o campo externo aplicado.  $\Phi_1$  (ou  $\Phi_2$ ) é o ângulo entre o vetor magnetização da primeira (ou segunda) camada FM e a direção do campo magnético aplicado.  $|\Phi_1 - \Phi_2| = \theta$  ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ) é o ângulo entre os dois vetores

de magnetização das camadas FM's para um dado valor de campo magnético externo (chamado ângulo de acoplamento). É importante dizermos que este foi o modelo usado por Yan e colaboradores [48] para analisar curvas de magnetização de Tr Fe/Mn/Fe crescidas por MBE. Ao buscarmos minimizar a energia magnética total, devemos satisfazer a seguinte condição simultaneamente  $\partial E / \partial \Phi_i = 0$  para  $i = 1$  e  $2$ . Logo, temos que:

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi_1} = 2C_+(\Phi_1 - \Phi_2) + C_-(\Phi_1 - \Phi_2 - \pi) + \frac{Kt}{2} \text{sen}(4\Phi_1) + HMt \text{sen}\Phi_1 = 0 \quad (2.4a)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi_2} = -2C_+(\Phi_1 - \Phi_2) - C_-(\Phi_1 - \Phi_2 - \pi) + \frac{Kt}{2} \text{sen}(4\Phi_2) + HMt \text{sen}\Phi_2 = 0 \quad (2.4b)$$

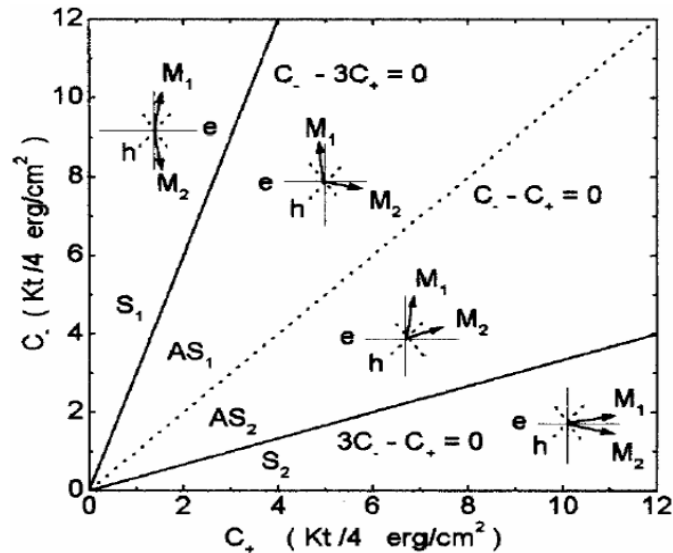
Levando em consideração que todos os autovalores da matriz M, definida por  $M_{ij} = \partial^2 E / \partial \Phi_i \partial \Phi_j$ , deverão ser positivos, pois segundo o teste da segunda derivada para  $M > 0$  e  $\partial^2 E / \partial \varphi_i^2 > 0$ , assim E será um mínimo local, quando:

$$M = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_1 \partial \Phi_2} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_2 \partial \Phi_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_2^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (2.5)$$

Logo, calculando o determinante da matriz encontramos que,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_1^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_2^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \Phi_1 \partial \Phi_2} \right)^2 = (2C_+ + 2C_- + 2Kt \cos(4\Phi_1) + HMt \cos\Phi_1) \\ & \times (2C_+ + 2C_- + 2Kt \cos(4\Phi_2) + HMt \cos\Phi_2) - (2C_+ + 2C_-) > 0 \quad (2.6) \end{aligned}$$

Então do processo de minimização da energia total, encontramos as seguintes condições para os autores: (i) um para a solução dita simétrica S ( $\Phi_1 = -\Phi_2$ ), onde os dois vetores magnetização das camadas FM são simétricos com relação ao campo aplicado e (ii) uma solução chamada de assimétrica AS ( $\Phi_1 \neq -\Phi_2$ ), onde os vetores magnetização das camadas FM são assimétricos com relação ao campo aplicado, conforme diagrama de fase magnético  $C_-$  versus  $C_+$  a campo magnético externo nulo (Fig. 2.4) proposto por Yan e colaboradores [48] (para campos magnéticos não nulos não é possível uma solução analítica, apenas uma solução numérica).



**Figura 2.4 – Diagrama de fase a campo magnético externo nulo. S e AS representam respectivamente, as configurações simétricas e assimétricas. As regiões S e AS estão separadas pelas retas  $3C_- - C_+ = 0$  e  $C_- - 3C_+ = 0$ . As configurações de spins são mostradas em cada fase,  $M_1$  e  $M_2$  (no nosso caso  $M_3$ ) representam as magnetizações das camadas de Fe superior e inferior respectivamente,  $h$  e  $e$  representam os eixos de difícil (hard) e fácil (easy) magnetização, respectivamente [48].**

As regiões simétricas (S) e assimétricas (AS) são separadas pelas retas  $3C_- - C_+ = 0$  e  $C_- - 3C_+ = 0$ , respectivamente. A fase S pode ser dividida em duas subfases  $S_1$  e  $S_2$ , conforme sugere a Figura 2.4. Na região  $S_1$  ( $C_- - 3C_+ > 0$ ), a configuração de spin das duas magnetizações é simétrica com relação ao eixo fácil, e o ângulo  $\theta$  entre os vetores magnetização fica no intervalo  $3\pi/4 < \theta \leq \pi$ . Apenas quando  $C_+ = 0$  e  $C_- > 0$ , o alinhamento dos dois vetores magnetização será antiparalelo (acoplamento AFM). Na região  $S_2$  ( $3C_- - C_+ < 0$ ), a configuração de spin é simétrica (S) e o ângulo  $\theta$  está no intervalo  $0 \leq \theta < \pi/4$ . Dessa forma, os dois vetores magnetização terão alinhamento paralelo (acoplamento FM) apenas quando  $C_- = 0$  e  $C_+ > 0$ . Assim como em S, a fase AS também pode ser dividida em duas subfases  $AS_1$  e  $AS_2$ , conforme mostradas na Figura 2.4. Na região  $AS_1$  compreendida entre os intervalos  $C_- - 3C_+ < 0$  e  $C_- - C_+ \geq 0$ , a configuração de spin é assimétrica com relação ao eixo de fácil magnetização (mas simétrica com relação ao eixo de difícil magnetização) e o ângulo  $\theta$  está no intervalo de  $\pi/2 \leq \theta < 3\pi/4$ . O



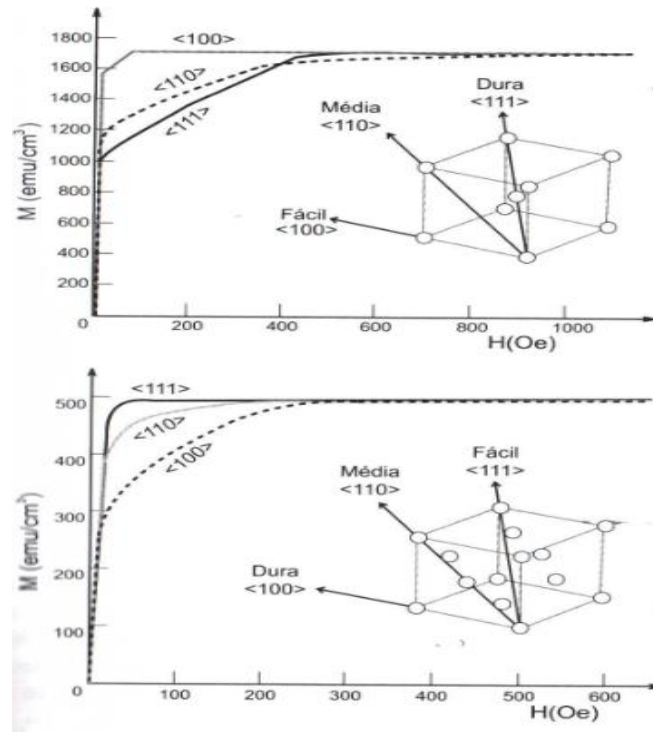
alinhamento dos dois vetores magnetização será perpendicular (acoplamento  $90^\circ$ ), apenas quando  $C_+ = C_- > 0$ . Na região  $AS_2$ , compreendida no intervalo  $3C_- - C_+ > 0$  e  $C_- - C_+ \leq 0$ , a configuração de spin é assimétrica (mas simétrica com relação ao eixo de difícil magnetização), e o ângulo  $\theta$  está no intervalo de  $\pi/4 < \theta \leq \pi/2$ .

Em resumo, este diagrama de fase obtido em campo magnético nulo mostra a riqueza de fases magnéticas que um sistema FM/AFM/FM pode ter. Isto não vale só para o sistema Fe/Mn/Fe, mas para qualquer Tr do  $FM_1/AFM/FM_2$ . A complexidade do diagrama de fase pode ser aumentada, bastando modificar a anisotropia magnética das fases FM e AFM envolvidas no sistema, por exemplo. É importante destacar que este diagrama foi determinado levando em consideração somente uma rugosidade formada por degraus. Portanto, efeitos reais de interfaces (rugosidade química/ interdifusão atômica etc) provocam mudanças nos estados magnéticos propostos, complicando ainda mais este rico problema das Tr FM/AFM/FM e, portanto requerendo ainda considerável atenção da comunidade científica para um melhor entendimento da problemática da interface sobre as propriedades volumétricas das multicamadas. Então, nesta dissertação, vamos buscar trabalhar com a rugosidade interfacial, fazendo variar a espessura da camada de Mn e também mudando uma das anisotropias das camadas FM's de tal modo que trabalharemos com o sistema Fe/Mn-ccc/Co.

## 2.6 Anisotropias Magnéticas

A forma da curva de magnetização versus o campo aplicado  $\vec{H}$  em monocristais FM depende da direção de aplicação de  $\vec{H}$  (Fig. 2.5). A Aplicação de um campo magnético ao longo da direção de fácil magnetização, [100] para o Fe e [111] para o Ni (Fig. 2.5), possibilita que a saturação dos momentos magnéticos seja alcançada em campos magnéticos relativamente baixos. A origem desse efeito está no fato de que os momentos magnéticos no interior do material magnético não apontam indiferentemente para qualquer direção em relação aos eixos cristalinos, mais sim para uma direção preferencial conhecida

como direção de fácil magnetização. A anisotropia magnética possui varias contribuições, como exemplo, temos a anisotropia magnetocristalina (contribuição intrínseca) e a anisotropia de forma (contribuição extrínseca).



**Figura 2.5-** Dependência da magnetização com o campo magnético  $\vec{H}$ , aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do Fe e Ni. As direções fáceis de magnetização são [100] para o Fe e [111] para o Ni [49].

## 2.6.1 Anisotropia Magnetocristalina

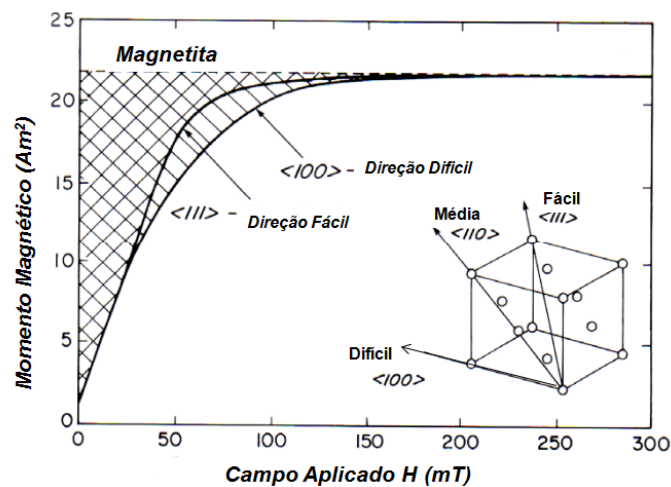
Devido ao fato das funções de onda atômicas dos íons magnéticos muitas vezes não serem esféricas (orbital-d nos metais de transição e principalmente f nas terras raras), estas procuram se acomodar segundo o campo elétrico cristalino no sítio em que se encontra. Como decorrência disto, existem eixos preferências ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham, que chamamos de eixos de fácil magnetização. Outras direções em que os momentos magnéticos atômicos não gostam de apontar, pois custa muita energia, são chamados de eixos de difícil magnetização. Os spins eletrônicos sentem esta anisotropia através da interação Spin-órbita. A energia associada é chamada de magnetocristalina  $E_c$ . A energia potencial magnética

relacionada com um campo magnético  $\vec{H}$  induzindo uma magnetização  $\vec{M}$  em um material inicialmente desmagnetizado é descrita pela Equação (2.7).

$$\int \vec{H} \cdot d\vec{B} = \int \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{H} + \int \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 + \mu_0 \int \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (2.7)$$

Onde  $d\vec{B} = \mu_0(d\vec{H} + d\vec{M})$

O primeiro termo da segunda parte da igualdade na Equação (2.7) existe em todo o espaço, enquanto o segundo termo é específico do material. Este termo corresponde à área entre a curva de magnetização e o eixo das ordenadas (momento magnético) como mostrado na Figura 2.6 para a magnetita (área hachurada). Note que esta energia é claramente maior para a magnetização ao longo do eixo difícil ( $\langle 1,0,0 \rangle$ ) quando comparada com a energia associada a magnetização ao longo do eixo fácil ( $\langle 1,1,1 \rangle$ ). A diferença entre as duas energias (área entre as curvas) é uma medida da anisotropia magnetocristalina ( $E_c$ ).



**Figura 2.6 - Curvas de magnetização para a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ao longo dos eixos fácil ( $\langle 1,1,1 \rangle$ ) e difícil ( $\langle 1,0,0 \rangle$ ). A área entre as duas curvas é a diferença em energia potencial magnética entre as magnetizações ao longo dos eixos fácil e difícil e corresponde à energia de anisotropia magnetocristalina [50].**

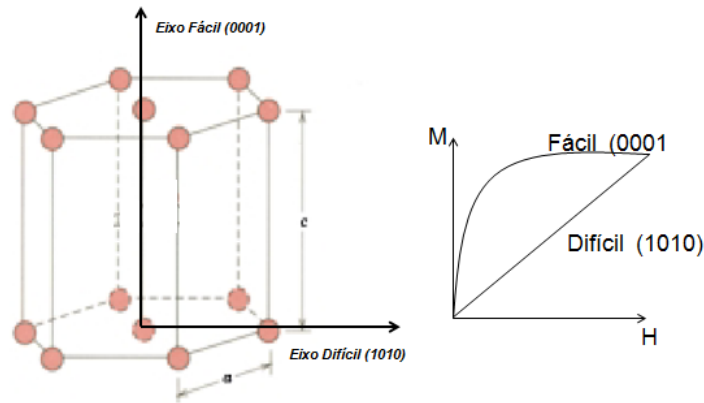
A energia de anisotropia magnetocristalina ( $E_c$ ) é normalmente muito menor do que o seu valor máximo, pois a magnetização espontânea está orientada ao longo de um eixo fácil. Em um cristal cúbico,  $E_c$  pode ser representado pela Equação (2.8):

$$E_c = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 V \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (2.8)$$

Onde  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia,  $V$  é o volume e  $\alpha_{is}$  são os cossenos diretores que a magnetização faz com os eixos cristalinos.

Por outro lado materiais apresentam anisotropia uniaxial, como por exemplo, o Co-hcp (Fig. 2.7). Assim, a energia de anisotropia é usualmente escrita em termos do seno do ângulo  $\theta$ , entre o eixo  $c$  e a direção de magnetização (Eq. 2.9).

$$E_c = K_1 \text{sen}^2 \theta \quad (2.9)$$



**Figura 2.7- Estrutura do hcp-Co com suas respectivas direção  $c$  de fácil (0001) e direção  $a$  de difícil (1010) magnetização.**

## 2.6.2 Anisotropia de Forma

A atuação de um campo magnético externo ( $H_{ex}$ ) sobre um material magnético impõe uma tendência ao alinhamento dos momentos magnéticos elementares. Este alinhamento produz uma magnetização interna culminando em pólos magnéticos nas extremidades do espécime. O resultado deste fato é o aparecimento de um campo de desmagnetização ( $H_d$ ) sempre contrário ao campo externo aplicado. Conclui-se que o campo de desmagnetização age de forma a diminuir o campo efetivo sentido pelo material magneticamente ordenado. A intensidade de  $H_d$  entre os pólos é, como se pode intuir,

inversamente proporcional à distância entre os pólos (distância média em espécimes com forma irregular). Assim, a magnetização de saturação é atingida de forma diferente dependendo da distância média entre os pólos, ou seja, da forma do material e da direção de aplicação do campo externo. A esta anisotropia denomina-se anisotropia magnética de forma.

Uma análise quantitativa da anisotropia de forma pode ser feita através da energia magnetostática (Eq. 2.10).

$$E_F = -\frac{1}{2} \vec{H}_d \cdot \vec{M} \quad (2.10)$$

Sendo  $H_d$  antiparalelo a  $M_s$ . É possível demonstrar da eletrodinâmica clássica que  $H_d = -N_d M$ , onde  $N_d$  (fator de desmagnetização) pode ser um tensor. Assim, temos:

$$E_F = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (2.11)$$

Onde  $N_d$  é uma constante que depende apenas da geometria do espécime.

Como exemplo, utiliza-se um sólido possuindo um formato de elipsóide (Figura 2.8), com magnetização resultante fazendo um ângulo  $\theta$  relativo ao eixo principal do sólido. Assim, reescreve-se (2.11) como:

$$E_F = \frac{1}{2} [(M \cos \theta)^2 N_c + (M \sin \theta)^2 N_a] \quad (2.12)$$

Sendo  $N_a$  e  $N_c$ , os coeficientes de desmagnetização em suas respectivas direções. Temos então que:

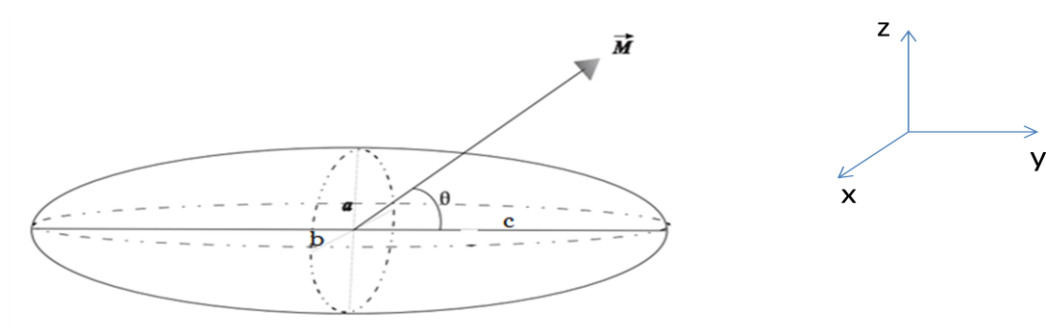
$$E_F = \frac{1}{2} [M^2 N_c + (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta] \quad (2.13)$$

O segundo termo de (2.13) possui dependência angular modulada por:

$$K_s = \frac{1}{2} (N_a - N_c) M^2 \quad (2.14)$$

A expressão (2.14) deixa clara a influência geométrica do espécime. A energia necessária para magnetizar totalmente a amostra (alinhar os momentos com o campo externo) depende de  $\theta$ . Para o caso  $N_a = N_c$  (esfera),

tem-se que  $K_s = 0$  e a amostra, como esperado, não apresenta anisotropia de forma.



**Figura 2.8 - Sólido magnético com forma geométrica de um elipsoide, onde a magnetização resultante faz um ângulo  $\theta$  com o eixo principal (c) do sólido.**

Para o caso dos filmes ferromagnéticos,  $N_a = 0$  e portanto  $E_F = \frac{1}{2}M^2N_c[1 - \text{sen}^2\theta] = \frac{1}{2}N_cM^2\text{cos}^2\theta$ . Assim, se a magnetização estiver no plano do filme  $N_c=0$ , mas se tiver perpendicular  $N_c=1$  e temos um gasto de energia. Em resumo, a anisotropia de forma favorece que a magnetização dos filmes fique no seu plano.

## Capítulo 3

### Técnicas Experimentais

Neste trabalho, utilizamos a Epitaxia por Feixe de Moléculas (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) para o crescimento das Tr- Fe-ccc/ $\delta$ -Mn/Co-ccc sobre substratos monocristalinos orientados de MgO (001) com tamanho de 2 cm de comprimento por 1cm de largura. Crescemos (Prof. Edson Passamani Caetano) as tricamadas (Tr) por MBE no Instituut Voor Kern–en Stralingsfysica (IKS), da *Katholieke Universiteit Leuven* (KULeuven), na Bélgica. Para as caracterizações estruturais dos filmes, utilizamos basicamente as seguintes técnicas experimentais: (i) a Difração por Reflexão de Elétrons de Alta Energia (RHEED – *Reflection high-energy electron diffraction*), disponível no MBE-KULeuven, que visou estudar, *in-situ*, o crescimento epitaxial no plano das camadas individuais crescidas (camada por camada), (ii) a Difração de Raios-X (DRX), para verificar o crescimento epitaxial fora do plano do filme das fases presentes, (iii) a Refletividade por Raios-X, para análise da rugosidade interfacial, sendo que os dois últimos experimentos foram realizados *ex-situ* no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (LEMAG) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Estudamos, ainda no LEMAG-UFES *ex-situ*, as propriedades magnéticas e hiperfinas através das técnicas experimentais (i) Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM – acoplado ao PPMS), Ressonância Ferromagnética (FMR) (Instituto de Física da UFG) realizadas pelo professor Fernando Pelegrine e (ii) Espectroscopia Mössbauer por Conversão de Elétrons (CEMS).

### 3.1 Preparação das tricamadas: Tr-Fe/Mn/Co-

#### 3.1.1 Epitaxia por Feixe de Moléculas

O processo de epitaxia por feixe molecular (MBE) inicia-se com a formação do feixe molecular gerado em um ambiente de ultra-alto vácuo (UAV, melhor do que  $2 \times 10^{-10}$  Torr). Por se tratar de um processo por MBE é

necessário que o vácuo seja o melhor possível, pois as taxas de deposição são de décimos ou centésimos de angstrons por segundos ou monocamadas (MC = monocamadas) por minutos. O feixe molecular do material alvo que se deseja depositar pode ser gerado ou por atuação de um canhão de elétrons sobre o alvo ou por meio de uma célula de efusão térmica (conhecida como célula de Knudsen) contendo o material que se deseja forma o filme. A temperatura no interior da célula é rigorosamente controlada e uniformemente distribuída e esta, por sua vez, funciona como se fosse um corpo negro em equilíbrio termodinâmico. Assim, os átomos (ou moléculas), ao chegarem ao substrato, formam uma camada que tem (se controlados corretamente) parâmetro de rede e estrutura cristalina semelhante as do substrato monocristalino; por isso crescimento epitaxial (epi = mesma forma e taxia =sobre algo). Ao contrário da técnica de deposição por *Sputtering*, onde os átomos são arrancados do alvo por transferência de momentum do feixe de íons criado pelo gás de trabalho (ex. argônio), na técnica de MBE os átomos dos vapores a serem depositados são obtidos pelo aquecimento dos alvos até suas respectivas temperaturas de evaporação (pressão de vapor positiva = número de átomos por unidade de área por unidade de tempo). Tais temperaturas (pressões de vapores) podem ser atingidas por: (a) um sistema resistivo nas chamadas células de Knudsen (um filamento de tântalo é aquecido por uma corrente em uma câmara de evaporação, onde toda a câmara/célula encontra-se termicamente a mesma temperatura em todos os pontos  $\equiv$  corpo negro) ou por (b) feixes/canhão de elétrons (*electron-gun*), ou seja, incidência de um feixe de elétrons (emitidos de um filamento de tungstênio aquecido e guiado, por campos magnéticos) sobre o alvo que se deseja produzir o vapor a ser depositado. Em ambos os casos ((a) e (b)), as taxas de evaporação (número de átomos por segundo) são da ordem de décimos, centésimos ou até milésimos de  $\text{\AA}/\text{s}$ , enquanto no método de *Sputtering* as taxas são, em geral, da ordem da unidade de  $\text{\AA}/\text{s}$ .

Neste trabalho, o equipamento que utilizamos para preparar as tricamadas foi um Riber SDS32 BEM instalado na *Katholieke Universiteit Leuven/Bélgica*. Este sistema é equipado com dois (2) canhões de elétrons

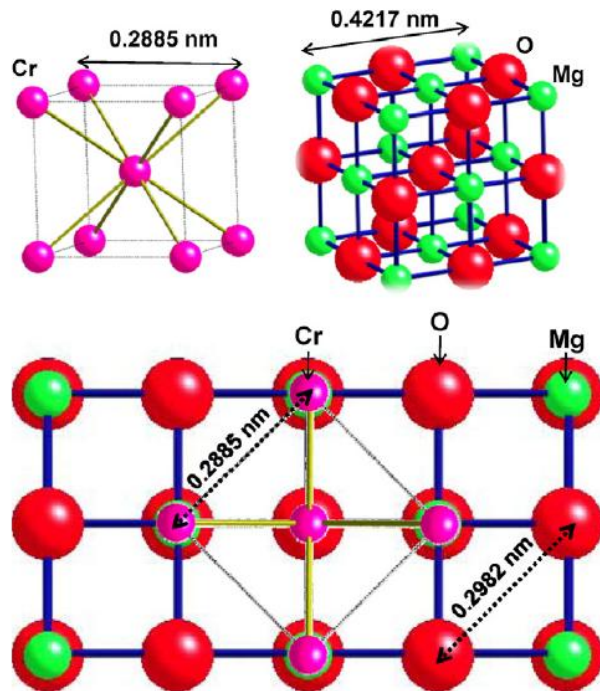


(cada um contendo 4 cadinhos) e 6 células de Knudsen para evaporar uma vasta variedade de materiais (principalmente metais 3d, Si e metais nobres). Usamos tanto a evaporação por canhão de elétrons (Si, Cr, Ag, Co e Fe natural =  $^{nat}\text{Fe}$ ) quanto a deposição com células de efusão térmica ( $^{57}\text{Fe}$  e Mn) para a preparação das Tr-Fe/Mn/Co. A taxa de vaporização é medida por um cristal de quartzo calibrado, enquanto a estabilidade da taxa é controlada pela estabilização da temperatura, no caso das células de Knudsen, e por um espectrômetro quadrupolo de massa no caso dos canhões de elétrons. A pressão de base típica no sistema é de  $5 \times 10^{-11}$  Torr, mas durante a deposição seu valor é de aproximadamente  $4 \times 10^{-10}$  Torr. Para a deposição dos filmes, usamos substratos orientados de MgO (001) cujo tamanho era de 2 cm x 1 cm ( $2 \text{ cm}^2$ ) que teve sua temperatura controlada diferentemente para cada camada depositada. Os substratos MgO são fabricados pela empresa Tateho Chemical Industries Co., Ltd. e tem como principal característica uma superfície com baixa rugosidade superficial (algumas monocamadas). Isto favorece um crescimento epitaxial e com baixas tensões internas geradas pelas rugosidades. Os substratos de MgO são montados sobre um suporte que permanece girando durante todo o tempo de deposição, produzindo assim uma minimização na anisotropia de espessura que pode ser induzida artificialmente durante o processo de deposição (melhoria na homogeneização da espessura). Para finalizar, deixamos claro que as Tr de Fe/Mn/Co, deste trabalho, foram preparados na *Katholieke Universiteit Leuven (Instituut voor Kern – en Stralingsfysica)*, pelo Prof. Edson Passamani, em 2011 dentro do projeto Bilateral Brasil-Bélgica aprovado pelo CNPq.

### **3.1.2 Escolha e Preparo do Substrato MgO**

Crescemos as Tr-Fe/Mn/Co sobre substratos de MgO(001) previamente polido. Escolhemos o substrato de MgO(001), pois (i) ele é encontrado comercialmente com baixa rugosidade superficial e (ii) apresenta pequena diferença com os parâmetros de de metais ccc 3d tipo Cr. Pelo último motivo, monocristais de MgO têm sido amplamente utilizados para crescer

epitaxialmente Cr [51]. Entretanto, cabe dizer que os átomos de Cr se situam sobre os íons de  $O^{2-}$ , minimizando a diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme a ser crescido [51]. Assim, a célula cristalina do Cr é rotacionada no plano de  $45^\circ$ , em relação à direção [100] da rede do substrato MgO (vide Figura 3.1). A camada de Cr crescida sobre o MgO possui um *misfit* (desajuste), no seu parâmetro de rede (no plano) à temperatura ambiente, de aproximadamente  $-3,25\%$  [51].



**Figura 3.1 – Estrutura cristalina do Cr, MgO e projeção no plano de  $Cr[0\ 0\ 1]/MgO[0\ 0\ 1]$  mostrando crescimento epitaxial entre o Cr e o MgO e o rotacionamento de  $45^\circ$  [51].**

Em geral, a superfície do substrato de MgO é contaminada por água e por carbono [52]. Assim, antes de colocarmos na câmara de UAV para a deposição dos filmes, o substrato de MgO é fixado no porta-substrato e um fluxo constante de nitrogênio é direcionado sobre sua superfície para remoção de possíveis impurezas adsorvidas. Após esse processo, o substrato é colocado em uma câmara particular de UAV para tratamento térmico. Nesta câmara, acoplada a câmara principal do MBE, o vácuo é da ordem de  $10^{-10}$  Torr antes do aquecimento. Então, o substrato é aquecido, por

aproximadamente 60 minutos, a uma temperatura de 600 °C. Com isso, garantimos que a superfície do cristal esteja limpa e sem água ou moléculas de hidroxila. Entretanto, tratamentos a altas temperaturas com o MgO em vácuo (ou em uma atmosfera de oxigênio) não garantem uma superfície livre de carbono. Contaminações variando de 17% de uma monocamada [53] a 6% de uma monocamada [2] vêm sendo reportadas.

### 3.1.3 Deposição das tricamadas Tr-Fe/Mn/Co

Como dito anteriormente, depositamos as tricamadas Tr-Fe/Mn/Co pelo método de MBE. Escolhemos esta técnica ao invés da de *Sputtering* (dominante comercialmente para a fabricação de multicamadas metálicas) pelo fato de que a fase ccc do Mn ( $\delta$ -Mn) não é estabilizada pela técnica de *Sputtering*. Durante a deposição das camadas, as amostras permaneciam girando para garantir uniformidade lateral nas espessuras dos filmes. Preparamos as Tr-Fe/Mn/Co sobre MgO(001) orientado através da deposição de Fe natural ( $^{nat}\text{Fe}$  contendo aproximadamente 2% de  $^{57}\text{Fe}$ ), na interface usamos  $^{57}\text{Fe}$  (95% enriquecido) e Co. Depositamos o  $^{nat}\text{Fe}$  e Co através de uma fonte de canhão de elétrons, enquanto evaporamos as camadas de  $^{57}\text{Fe}$  e Mn por células de Knudsen. Controlamos o crescimento das camadas por um cristal de quartzo (independentemente para o  $^{nat}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ , Co e o Mn). Monitoramos, com medidas *in-situ* de RHEED, o crescimento epitaxial no plano para cada camada. Cobrimos a Tr-Fe/Mn/Co com 5 nm de Si, que se amorfizou (a-Si, verificado pelo RHEED = perda de sinal). Esta camada de Si é para prevenir oxidação da camada superior de Co. Depositamos a camada de Si a temperaturas menores ou iguais a 25 °C, para evitar a interdifusão entre o Si e a camada superior de Co. Nenhuma fase entre Co-Si e Fe-Si foi observada por quaisquer técnicas de caracterização aqui utilizadas, o que garante que a cobertura de Si não afetou nossos resultados. Em média, tivemos as taxas de deposição do  $^{nat}\text{Fe}$ ;  $^{57}\text{Fe}$ ; Mn e Co de 0,040, 0,029, 0,014 e 0,091 Å/s respectivamente. Optamos particularmente para a taxa do  $^{nat}\text{Fe}$  de 0,040 Å/s, após verificarmos o valor usado para crescimento epitaxial do Fe sobre o MgO

no livro de preparação dos filmes do laboratório. As demais taxas do  $^{57}\text{Fe}$ , Mn e Co escolhemos após um estudo sistemático e análise de RHEED. A pressão na câmara durante a deposição foi sempre da ordem de  $4 \times 10^{-10}$  Torr. Particularmente, neste trabalho de dissertação, estamos interessados em investigar o efeito da interface Fe-Mn e da espessura do Mn sobre o ângulo de acoplamento magnético das camadas de Fe e Co (C1 e C3, respectivamente) separadas por uma camada de Mn (C2) de espessura variável. Para finalizar, enfatizamos que depositamos uma camada de Ag de 200 nm (*buffer*) sobre o Cr, pois esta produz uma rugosidade interfacial de uma monocamada atômica e propicia o crescimento epitaxial da fase  $\alpha\text{-Fe}$  [52].

## 3.2 Caracterização das Tricamadas Tr-Fe/Mn/Co

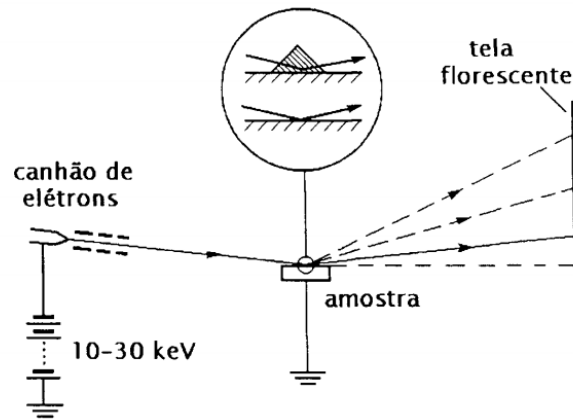
### 3.2.1 Caracterização Estrutural

#### 3.2.1.1 Difração por Reflexão de Elétrons de Altas Energias (RHEED)

Na difração por reflexão de elétrons de altas energias (RHEED), um feixe monoenergético de elétrons de alta energia ( $\sim 10$  keV) incide em ângulos rasantes com a superfície do substrato ( $1^\circ$ -  $3^\circ$ ) em UAV [54]. O feixe difratado forma um padrão de difração na tela fluorescente, montada diametralmente oposta ao canhão emissor de elétrons (Fig. 3.2). A imagem da tela é capturada por uma câmera digital e os dados (imagens) gravados em um computador.

Devido à incidência rasante, a informação estrutural contida no padrão RHEED é relativa às primeiras camadas da superfície. O alargamento (ou estreitamento) das linhas de RHEED têm relação direta com as imperfeições (perfeições) cristalinas das monocamadas em crescimento, ou seja, quanto melhor a superfície, mais estreitas serão as linhas difratadas. O espaçamento entre as linhas adjacentes do padrão de difração é inversamente proporcional ao espaçamento interatômico da superfície do cristal ( $G_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$ , onde  $G_{hkl}$  é o vetor da rede recíproca e  $d_{hkl}$  é a distância interplanar). Desta forma,

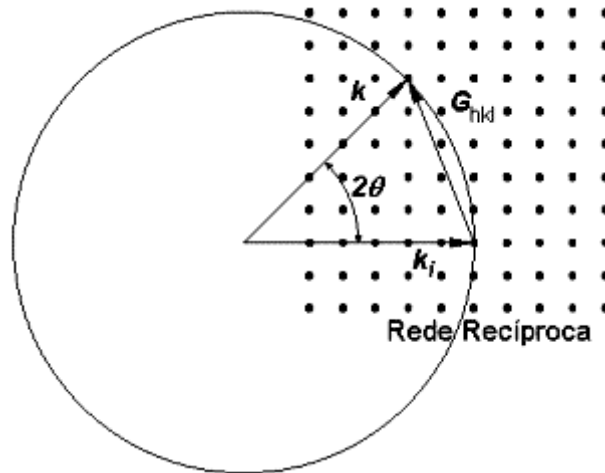
os padrões de RHEED são usados para estudar a orientação da superfície, o parâmetro de rede das camadas, a epitaxia das camadas e rugosidades e também a periodicidade de superfícies reconstruídas [55].



**Figura 3.2-** Arranjo experimental típico de uma montagem de RHEED [56].

A interpretação do padrão de difração fica bastante facilitada utilizando-se a construção de Ewald no espaço recíproco de uma rede cristalina [56]. Esta interpretação ocorre naturalmente admitindo-se que não ocorram espalhamentos múltiplos ou ressonâncias. Nesta aproximação, os elétrons incidentes na forma de uma onda plana são elasticamente espalhados pelo potencial elétrico periódico da rede cristalina. O vetor de onda  $k_i$  atinge diferentes pontos  $r$  da amostra, em diferentes fases. Como o espalhamento é elástico, as ondas espalhadas pelos diferentes pontos  $r$  com diferentes fases têm a forma similar a de uma onda plana. Analiticamente, esta aproximação é tratada pelo formalismo de séries e integrais de Fourier no espaço recíproco. Entretanto, do ponto de vista prático, a interpretação geométrica é mais útil no contexto deste trabalho. A construção de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia durante o espalhamento elástico, ou seja,  $|k_i|^2 = |k|^2$  ou  $|k_i| = |k|$ , onde  $k_i$  e  $k$  são os vetores de onda dos elétrons incidentes e difratados, respectivamente. Por outro lado, o momento também deve ser conservado, resultando na condição de difração de Bragg,  $k = k_i + \Delta k = k_i + G_{hkl}$ ; isto é, a diferença de fase entre o feixe incidente e o feixe espalhado,  $\Delta k$ , deve ser igual a um vetor da rede recíproca ( $G_{hkl}$ ). Além disto,

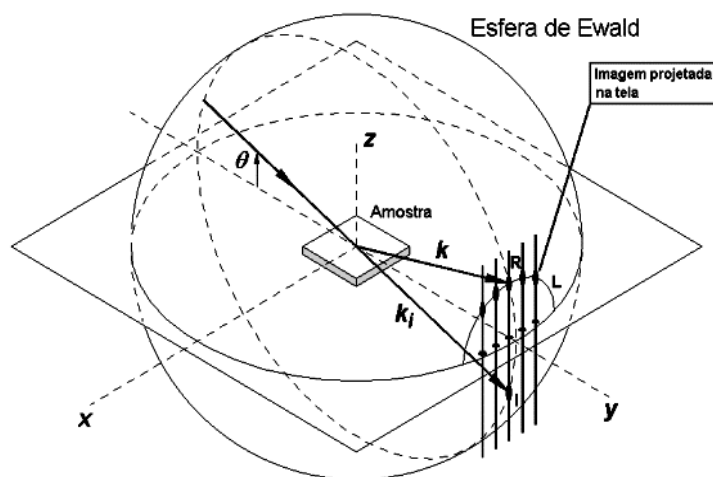
a conservação de energia implica que tanto a onda incidente como a onda espalhada têm os extremos de seus vetores de ondas  $|\mathbf{k}_i|$  sobre uma esfera de raio chamada esfera de Ewald (Figura 3.3).



**Figura 3.3 - Representação de um processo de difração usando a esfera de Ewald, construída a partir do vetor de onda do feixe incidente ( $k_i$ ) e requerendo que o feixe difratado também se encontre sobre a circunferência devido a conservação de energia. Assim, gera-se uma condição que é  $k = k_i + \Delta k$ , onde  $\Delta k$  é a diferença de fase [56].**

No RHEED, o feixe de elétrons incidente na amostra atinge apenas as camadas da superfície ( $\approx$  monocamada), o espalhamento ocorre em boa aproximação numa rede bidimensional, em geral. Assim, como uma rede bidimensional é descrita por apenas dois vetores de base (o terceiro vetor normal à superfície é nulo), o espaçamento entre os pontos da rede recíproca na direção normal é nulo. Este fato acarreta uma degenerescência dos pontos da rede em linhas perpendiculares à superfície. Com isto, o vetor da rede recíproca da superfície, representando uma rede bidimensional de linhas normais a esta superfície, pode ser escrito como  $G_{hk} = hA^* + kB^*$ , onde  $A^*$  e  $B^*$  são vetores da rede recíproca e, os números  $h$  e  $k$  são índices de Miller. Mostramos na Figura 3.4 a construção de Ewald, ilustrando o tipo de imagem vista na tela fluorescente do RHEED. Notamos que os pontos observados na tela fluorescente correspondem à intersecção das linhas da rede recíproca com

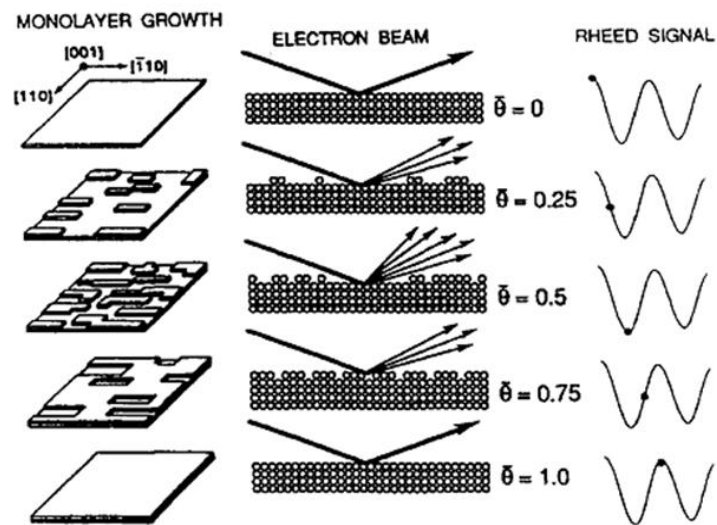
a esfera de Ewald. Esta intersecção define uma zona de Laue da difração, indicada na Figura 3.4 pelo semicírculo L. Evidentemente, do ponto de vista geométrico, a rede recíproca e a esfera de Ewald se interceptam duas vezes, mas fisicamente a interação elétron-superfície (consequente observação do padrão de RHEED) só é possível no semi-espaço acima do plano da amostra. Na prática, o padrão de difração do RHEED observado na tela não é, em geral, de pontos bem definidos. Ocorre um alongamento dos pontos na direção das linhas da rede recíproca (devido a degenerescência acima mencionada), formando listras (*streaks*) [57, 58].



**Figura 3.4 - Representação da esfera de Ewald e esquematização de um processo de difração usual da geometria do RHEED [55].**

Além de fornecer valiosas informações sobre a morfologia e a estrutura de superfícies, o RHEED é também uma ferramenta importante no estudo da dinâmica do crescimento epitaxial. No início da década de 80, verificou-se que a intensidade das linhas de difração e, em especial, a intensidade do feixe especular oscila periodicamente durante o crescimento epitaxial de um filme [59 - 62]. De um modo geral, essas oscilações na intensidade do padrão de difração RHEED, chamadas genericamente de oscilações RHEED, estão relacionadas ao crescimento epitaxial camada por camada do filme (modo de crescimento do Frank van der Merwe), onde o período de oscilação corresponde à deposição de uma monocamada completa. Diversos aspectos relativos ao crescimento e às condições de deposição podem influenciar nas

oscilações, como, por exemplo, a taxa de deposição, a temperatura do substrato, o coeficiente de difusão e, evidentemente, o modo de crescimento. Na Figura 3.5, há uma representação gráfica idealizada, no espaço real, da evolução na morfologia de uma superfície durante o crescimento epitaxial de uma monocamada, onde  $\theta$  é a cobertura fracionária de cada camada. Ao lado, estão indicadas as curvas de intensidade RHEED em função do tempo (cobertura da camada).



**Figura 3.5- Descrição das oscilações RHEED em função da evolução na morfologia (rugosidade) da superfície durante o crescimento epitaxial [63].**

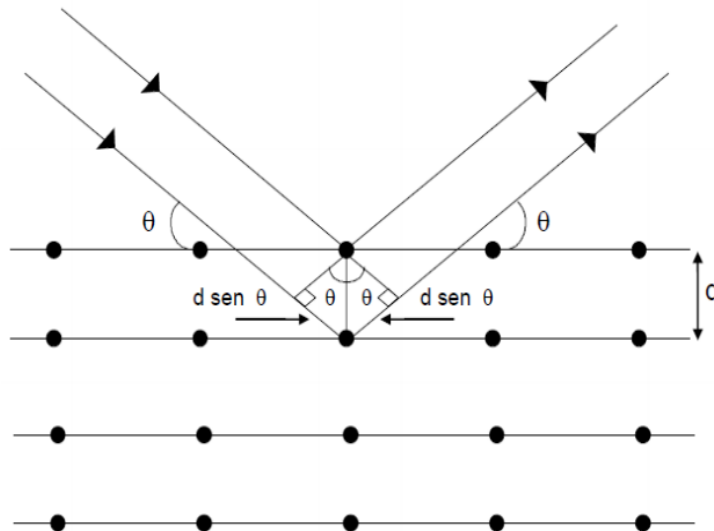
Segundo esse modelo, as oscilações RHEED são causadas pela mudança periódica na coerência do espalhamento de feixe de elétrons, devido às alterações na morfologia da superfície, isto é, na rugosidade da superfície durante o crescimento epitaxial. Baseado nessa interpretação fica claro a origem da correlação entre o período das oscilações RHEED e a cobertura fracionária de uma monocamada. Apesar de levar em conta apenas os aspectos fenomenológicos, esse modelo permite uma visualização da origem dessas oscilações RHEED. Neste trabalho, usamos a técnica de RHEED para acompanhar o crescimento epitaxial das camadas individuais das Tr Fe/Mn/Co, portanto só realizamos medidas RHEED no final da deposição das camadas de Fe, Mn e Co; isto por que durante a preparação dos filmes o substrato ficava



rodando para melhor homogeneidade da espessura das camadas. Então, marcamos no goniômetro do porta-substrato uma posição angular de referência que, por sua vez, produzia um forte sinal RHEED na tela fluorescente. Em geral, tomávamos a referência a camada de Ag crescida epitaxialmente sobre o substrato de MgO, que possui baixo sinal de RHEED. Após a deposição de cada camada, observávamos o seu sinal RHEED e comparávamos com o anterior para confirmar ou não o crescimento epitaxial. Com esta técnica observamos, por exemplo, a espessura crítica para a preparação da fase  $\delta$ -Mn (espessura acima da qual o Mn se transforma na sua fase  $\alpha$ -Mn estável a 300 K).

### **3.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX)**

A difratometria de raios-X é uma técnica amplamente usada para a determinação das fases cristalinas e propriedades estruturais de um modo geral. Simplificadamente, o fenômeno de difração de raios-X ocorre quando um feixe de raios-X, que incide sobre uma amostra, interage com os elétrons dos átomos presentes no material. Como os planos cristalinos, formados pelos átomos, são considerados paralelos, com distância interplanar  $d$  constante, os raios-X espalhados têm um padrão de intensidade que depende da interferência das ondas espalhadas por cada átomo do cristal. Isto é, em dois planos adjacentes, se a diferença entre seus caminhos óticos apresenta superposição construtiva (ondas numa mesma fase), um sinal mais intenso do feixe de raios-X será observado.



**Figura 3.6- Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia d.**

Caso contrário, haverá superposição destrutiva (ondas fora de fase), e o sinal é drasticamente reduzido no detector; posicionado em um ângulo  $2\theta$  com relação a incidência  $\theta$  dos raios-X (Fig. 3.6). Especificamente, as ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um raio em relação ao outro for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, o qual é a condição de interferência construtiva. Esta condição é dada por [64]:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $h,k,l$  (índices de Miller) da estrutura cristalina,  $\theta$  é o ângulo de difração chamado de ângulo de Bragg,  $n$  é um número inteiro que indica a ordem da difração (em geral,  $n=1$ ), e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. A Eq. (3.1) é conhecida como a Lei de Bragg obtida assumindo reflexão especular da radiação-X por planos cristalinos adjacentes [64].

As posições das reflexões nos difratogramas de raios-X são definidas pela relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede. Assim, em um cristal cúbico o espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede  $a$  da célula unitária e dos índices de Miller da seguinte forma [65]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.2)$$

Combinando-se as Eqs. (3.1) e (3.2) obtém-se:

$$\text{sen}\theta^2 = \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4a^2} \quad (3.3)$$

Assim, tomando de um difratograma de raios-X (DRX) um conjunto de picos de Bragg associados (posição angular e índices h, k, l), calculamos o parâmetro de rede desta estrutura cristalina cúbica em análise.

Realizamos as medidas de difração de raios - X em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com uma lâmpada de Cu de potência máxima de 2 kW (potência máxima de 50 W - 40 mA). Usamos a componente  $K_{\alpha}$  do Cu (Cu-  $K_{\alpha}$ ), a qual é gerada pela transição de elétrons da camada L para K e, em geral, consiste de dois comprimentos de onda característicos chamados  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , cujo os valores são 1,54059 Å e 1,54444 Å, respectivamente. Entretanto, utilizamos o comprimento de onda médio da radiação Cu- $K_{\alpha}$ , cujo valor é 1,5418 Å. Tomamos as medidas de difratometria de raios- X em uma faixa angular de varredura entre 20° e 100°, com passos de 0,03° e com um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

### 3.2.1.3 Refletividade de Raios X

Medidas de refletividade de raios-X (RRX) servem para determinar a espessura, a rugosidade em amostras em forma de filmes finos, por exemplo. O princípio básico deste método é que em difrações com pequenos ângulos de incidência, os efeitos de refração tornam-se significativos. Então, o feixe de raios-X passa inicialmente paralelo ao plano da amostra ( $\theta_i \approx 0$ ) e à medida que este ângulo aumenta, haverá um ângulo crítico para o qual a intensidade do feixe refletido diminui rapidamente. Em outras palavras, o ângulo em que os raios-X se propagam dentro da amostra é chamado de ângulo crítico ( $\theta_c$ ) e está relacionado com a densidade eletrônica do material [66]. Para ângulos cada vez maiores, teremos interferências entre os raios-X espalhados pelos átomos de superfície e por aqueles em camadas mais internas do material quando há

mudança de densidade atômica (interfaces de materiais), formando franjas de interferência que, dependendo das propriedades do material, podem ser observadas para ângulos  $2\theta$ , até  $10^\circ$ .

A distância entre as franjas de interferência fornece, em primeira aproximação, informação sobre a espessura do material estudado, enquanto a intensidade (número de contagens no detector de raios-X) relativa entre as franjas fornece informação sobre a rugosidade [66]. Outra característica desta técnica é que ela não é sensível à estrutura cristalina, deslocamentos e defeitos, uma vez que o sinal depende apenas da densidade atômica do material estudado, tornando a técnica aplicável desde monocristais até líquidos. O ponto negativo desta técnica é que não se pode distinguir entre rugosidade, interdifusão, entre outras características que surgem em interfaces de multicamadas, por exemplo [67]. Usamos esse método para determinar inicialmente as taxas de deposições de Ag, Fe, Mn, Co e Si a partir de preparação de filmes monoatômicos destes materiais.

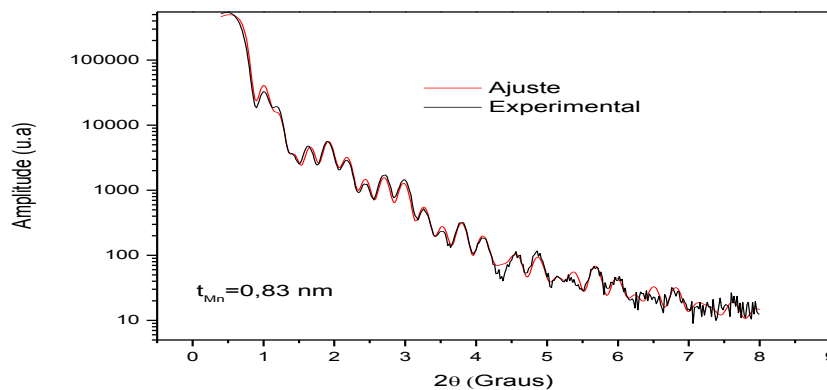
Para se determinar a espessura de um filme de densidade uniforme, a partir dos dados de RRX, utiliza-se a lei de Bragg modificada, na forma [66]:

$$\text{sen}^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n^2 + 2m\left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n + \left[m^2\left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 + 2\delta\right] \quad (3.4)$$

onde  $t$  é a espessura do filme,  $n$  é a ordem da reflexão,  $m$  é o erro associado a  $n$ , e  $\delta$  é a densidade atômica do material.

A espessura do filme é obtida ajustando um polinômio do segundo grau que, por sua vez, nos fornece:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (3.5)$$



**Figura 3.7 - Reflectometria de raios-X para tricatadas Fe(6 nm)/Mn(0,99 nm)/Co(2,5 nm) de espessura nominal. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto a linha vermelha, a simulação usando-se o programa WinGixa.**

Atualmente, existem vários programas de computadores que propiciam simular curvas de RRX, obtendo resultados como espessuras e rugosidades médias individuais de camadas em multicamadas. Como exemplo, apresentamos na Figura 3.7 dados de RRX para a tricatada Fe (6,0 nm)/Mn (0,83 nm)/Co (2,0 nm) e a respectiva simulação teórica usando o programa WinGixa. Temos ainda que ressaltar que esse método tem certas dificuldades intrínsecas, pois há sempre efeitos de interdifusão, entre outros, em multicamadas, além do fato de que as rugosidades interfaciais variam, dificultando uma análise mais precisa [68].

## 3.2.2 Caracterização Hiperfina

### 3.2.2.1 Espectroscopia Mössbauer por Conversão de Elétrons (CEMS)

O efeito Mössbauer foi descoberto em 1957, pelo pesquisador Rudolf L. Mössbauer, quando realizava seu trabalho de doutoramento em amostra sólida de  $^{191}\text{Ir}$ . Desde então se firmou como uma poderosa técnica para análise e caracterização de materiais. A espectroscopia Mössbauer (EM) trata-se de um processo nuclear que permite a emissão e absorção ressonante de raios- $\gamma$

(dezenas de keV) sem a criação/aniquilação de fônons nas redes cristalinas da fonte e do absorvedor. Este método permite obter parâmetros característicos da interação do núcleo atômico com sua vizinhança química, o que a coloca como uma técnica local de informações. A configuração da vizinhança de um núcleo sonda Mössbauer possui dependência com fatores externos, tais como: temperatura, pressão, tensão, forma de preparo, aplicação de campo, etc.

A técnica de EM está intimamente ligada ao fato de que a maioria dos decaimentos radioativos produz os chamados núcleos filhos em um estado excitado. Este núcleo filho decai para um estado fundamental emitindo quanta de raios- $\gamma$ . Em um átomo livre ocorre um recuo devido à conservação do momento linear, resultando na emissão de um fóton de energia menor do que a energia de transição nuclear. O mesmo ocorre na absorção, quando o núcleo livre absorvedor recua, significando que a energia do fóton a ser absorvido deva ser maior do que a transição nuclear. Assim, sob essas circunstâncias (emissão e absorção ressonantes em átomos livres) processos de transições nucleares não ocorrem, pois há energia de recuo é muito maior do que o alargamento natural (e/ou Doppler térmico) das linhas de emissão e absorção da radiação gama (não há superposição destas linhas). Por outro lado, ao fixar o núcleo em uma rede cristalina, onde a energia de recuo pode ser comparada em magnitude com a energia vibracional dos fônons da rede, pode favorecer a superposição das linhas de emissão e absorção (ressonância) desde que não haja mudança nos estados vibracionais das redes cristalinas dos átomos na fonte e no absorvedor/amostra.

Em outras palavras, se um núcleo em um estado excitado com tempo de meia vida  $\tau_N$  (141 ns para o  $^{57}\text{Fe}$ ) emite radiação  $\gamma$ , a distribuição de energia segue a lei de Breit-Wigner (lorentziana) [69]:

$$I(E) = I_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.6)$$

Onde  $E_0$  é a energia da transição e  $\Gamma_N = \frac{\hbar}{\tau_N}$  é largura de linha ressonante, ( $E_0 = 14,4$  keV e  $\Gamma = 4,7$  neV para o  $^{57}\text{Fe}$ ). Um átomo livre emitindo um fóton de energia gama ( $\gamma$ ) irá recuar com uma energia  $E_r = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$

( $E_r = 2$  meV para o  $^{57}\text{Fe}$ ). A energia de recuo é muito maior do que a largura natural de linha  $\Gamma$  se o átomo estiver livre. Se o núcleo emissor estiver em um sólido, toda a matriz absorverá o recuo, já que existe a possibilidade de não haver mudança nos estados vibracionais das redes onde se encontram os átomos emissores (fonte) e absorvedores (amostra). Como a massa do sólido é da ordem  $10^{20}$  vezes maior do que a massa do núcleo livre, a energia de recuo ( $E_r = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ ) torna-se praticamente desprezível na fonte e no absorvedor. Isto permite a emissão e a absorção nuclear ressonante. Assim, a probabilidade para que emissão ocorra sem induzir nenhum fônon é definida pelo fator de Debye-Waller, cujo valor para o  $^{57}\text{Fe}$  à temperatura ambiente é de aproximadamente 0,76 [69].

De um modo geral, a técnica de EM permite medir diretamente as interações hiperfinas, que surgem das interações de carga e spin nuclear com as distribuições de carga e spins eletrônicos. As primeiras já estão bem definidas (não mudam devido à vizinha), mas as distribuições eletrônicas dos átomos dependem da vizinhança onde se encontram os átomos em estudo. Cabe dizer que as correções nas energias do núcleo devido as interação hiperfinas são da ordem de  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  eV, onde os estados nucleares têm energias da ordem de dezenas de keV. Como, em geral, os ambientes químicos na fonte e no absorvedor/amostra são diferentes, há necessidade de que os fótons monocromáticos da fonte (ex: 14 keV do  $^{57}\text{Fe}$ ) tenham sua energia alterada para que haja o processo de ressonância. Ou seja, as interações hiperfinas geradas pelos diferentes ambientes das amostras podem ser compensadas através de uma modulação Doppler na energia do fóton gama proveniente da fonte dada por [69]:

$$E(\nu) = E_0 \cdot \left(1 + \frac{\nu}{c}\right) \quad (3.7)$$

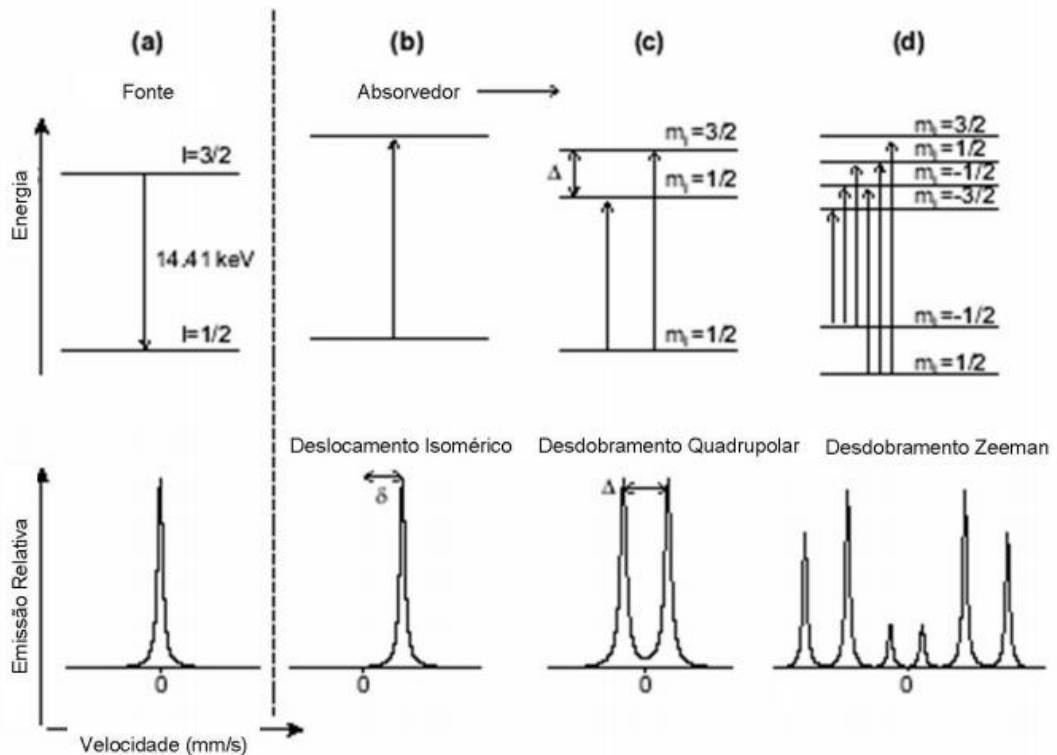
Então, para “sondar” os níveis de energia do núcleo em diferentes ambientes, temos que encaixar a energia dos raios- $\gamma$  emitida pela fonte com a energia do núcleo do absorvedor; isto é, temos que mover a fonte em relação ao absorvedor, ou vice-versa. O efeito Doppler associado produz um deslocamento na energia dos raios- $\gamma$  emitido pela fonte, permitindo que estes

fótons sejam absorvidos ressonantemente por núcleos semelhantes no absorvedor. Conseqüentemente, um espectro Mössbauer típico representa o número de raios- $\gamma$  absorvidos em função da velocidade relativa da fonte em relação ao absorvedor (modo de transmissão) ou pelo número de elétrons (ou raios – X ou próprio raios- $\gamma$  emitido), provenientes da absorção nuclear do fóton incidente, emitidos em função da velocidade da fonte emissora (modo de emissão). No primeiro caso, temos espectros contendo depressões com relação à linha de base (redução de fótons no detector), enquanto no segundo caso temos aumento da intensidade com relação à linha de base. O método de emissão de elétrons para a EM do  $^{57}\text{Fe}$  tem eficácia por causa da alta probabilidade de conversão interna (fóton produzir elétron de conversão interna) que ocorre no processo nuclear dos átomos de  $^{57}\text{Fe}$ . Além disto, por se tratar de elétrons e estes possuírem livre caminho médio nos sólidos da ordem de 100 nm, este método é amplamente usado para estudo de filmes finos, que é o nosso caso.

Simplificadamente, dizemos que as interações hiperfinas deslocam os níveis de energia nuclear ou levantam suas degenerescências devido à interação com o ambiente químico, onde se encontra o átomo sonda. Podemos então obter informação estrutural e magnética local de átomos Mössbauer sondas em um dado sistema investigado. Três são os principais parâmetros hiperfinos que podem ser obtidos diretamente de uma medida Mössbauer [Figura 3.8 ( $^{57}\text{Fe}$ )]. Primeiramente, há um deslocamento da linha de ressonância do zero de velocidade devido a diferenças na interação entre as densidades de cargas dos estados excitado e fundamental com a densidade de elétrons na região nuclear [diferença entre os raios quadráticos do núcleo nos estados excitado e fundamental conjuntamente com o fato de que os átomos (emissor e absorvedor) estão em ambiente químicos distintos]. Este deslocamento é conhecido como deslocamento isomérico e é denotado por  $\delta$  [Figura 3.8 (b) – medido pelo centro de gravidade do espectro com respeito a velocidade nula]. A interação quadrupolar elétrica é causada pela interação entre o momento quadrupolo nuclear (no caso do Fe, somente o estado excitado tem momento de quadrupolo) e o tensor de gradiente elétrico (GCE)



causado por uma assimetria na distribuição de carga na vizinhança dos átomos da amostra (a fonte radiativa é confeccionada com átomos emissores em ambiente com gradiente de campo elétrico e campo magnético nulos, de modo que toda mudança da energia do fóton de 14,4 keV venha do efeito Doppler). A interação quadrupolar levanta parcialmente a degenerescência do estado excitado em duas linhas, pois os autovalores de energia desta interação são quadráticos em relação aos valores de  $m_I$  (projeção do momento angular de spin do núcleo na direção de quantização). O espectro Mössbauer no modo de emissão para uma interação quadrupolar não nula é um dubleto, onde o desdobramento das linhas é denotado por  $\Delta$ , e é chamado de desdobramento quadrupolar [Figura 3.8 (c)]. A última interação é a dipolar magnética, dada pela interação entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético hiperfino, conhecida como interação Zeeman nuclear. O desdobramento Zeeman dos estados excitado e fundamental exhibe seis linhas espectrais para o  $\alpha$ -Fe (sexteto) devido à transição ser do tipo dipolar elétrica ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ) [Figura 3.8 (d)]. Pode ocorrer o caso onde as interações quadrupolar elétrica e magnética estão presentes, complicando a forma do espectro (espectro de seis linhas, se o campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  for superior a  $\Delta$ , com espaçamentos não simétricos) [52].



**Figura 3.8 - Figura esquemática dos níveis de energia do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  a fonte (a) e para o absorvedor em três situações distintas: (b) absorvedor com átomos de Fe tendo  $GCE = B_{hf} = 0$ , (c) absorvedor com átomos de Fe tendo  $GCE \neq 0$  e  $B_{hf} = 0$  e (d) absorvedor com átomos de Fe tendo  $GCE = 0$  e  $B_{hf} \neq 0$  [70].**

Uma maneira de medir o número de fótons absorvidos é colocar o detector de fótons atrás do absorvedor e contar o número de fótons transmitidos. Essa técnica é chamada de espectroscopia Mössbauer de transmissão. Entretanto, quando o absorvedor é posicionado no topo de um substrato espesso que impossibilita a passagem da radiação gama, um método alternativo é a Espectroscopia Mössbauer por Conversão de Elétrons (CEMS). Quando um núcleo no absorvedor, que foi excitado ressonantemente, decai para o estado fundamental, essa energia pode ser transferida por elétrons das camadas mais internas. O processo mais provável, com 80 a 90% de probabilidade de ocorrer, é a emissão de um elétron de conversão da camada K com energia de 7,3 keV. Este elétron de conversão escapa da camada superior (aproximadamente 100 nm) da amostra, conseqüentemente nos fornecendo informações a respeito da superfície do material. Outra informação

importante a ser considerada para este trabalho é a relação entre as intensidades das linhas 2(5)/3(4) do espectro Mössbauer de uma amostra de Fe magnética (sexteto). Os coeficientes de Clebsch-Gordan dão a probabilidade de transição entre dois níveis de spins nucleares. Os coeficientes de Clebsch-Gordan não possuem dependência angular e, basicamente representam uma intensidade de emissão/absorção através do ângulo sólido que envolve o núcleo. Porém, pode existir uma situação onde a distribuição de radiação gama é não uniforme em um ângulo sólido. Assim, os coeficientes de Clebsch-Gordan podem ser modulados por uma função  $f(\theta)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o raio gama incidente e o campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  (pode também haver dependência com o gradiente de campo elétrico). Na Tabela 3.1 [70], mostramos os valores dos coeficientes de Clebsch-Gordan calculados para uma transição do tipo dipolar magnética. Vemos claramente que para  $\theta=0^\circ$  ( $\theta=90^\circ$ ) a relação entre as intensidades relativas dos três primeiros picos de absorção ressonante de um espectro magnético (sexteto) obedecem a razão 3:0:1 (3:4:1). A Figura 3.9 mostra alguns espectros Mössbauer na geometria de transmissão, evidenciando as relações entre a intensidade dos picos dos de absorção ressonante para incidência do feixe de fótons gama, fazendo um ângulo ( $\theta$ ) com a direção da magnetização da amostra. Assim, como em nosso caso a radiação gama sempre incide perpendicular ao plano do filme, ao medirmos as interações hiperfinas de  $^{57}\text{Fe}$  propositalmente depositado na interface das tricamadas Fe/Mn/Co, estaremos medindo: (i) a fração de átomos de  $^{57}\text{Fe}$  afetados pela interface (haverá uma fração que permanecerá com parâmetros hiperfinos do  $\alpha\text{-Fe}$  e outra modificada), (ii) o ambiente químico e ordem cristalina destas frações (afetada e não afetada), (iii) o estado magnético das frações afetadas e não afetada e (iv) a direção da magnetização com relação ao plano do filme.

Tabela 3.1- Intensidades relativas de absorção para interação Zeeman nuclear em átomos de Fe[70].

$M_2$	$m_1$	$\Delta m$	$C^2$	$f(\theta)$	$\theta=90^\circ$	$\theta=0^\circ$
+3/2	+1/2	+1	3	$1 + \cos^2(\theta)$	3	6
+1/2	+1/2	0	2	$2\text{sen}^2(\theta)$	4	0
-1/2	+1/2	-1	1	$1 + \cos^2(\theta)$	1	2
-3/2	+1/2	-2	0	0	0	0
+3/2	-1/2	+2	0	0	0	0
+1/2	-1/2	+1	1	$1 + \cos^2(\theta)$	1	2
-1/2	-1/2	0	2	$2\text{sen}^2(\theta)$	4	0
-3/2	-1/2	-1	3	$1 + \cos^2(\theta)$	3	6

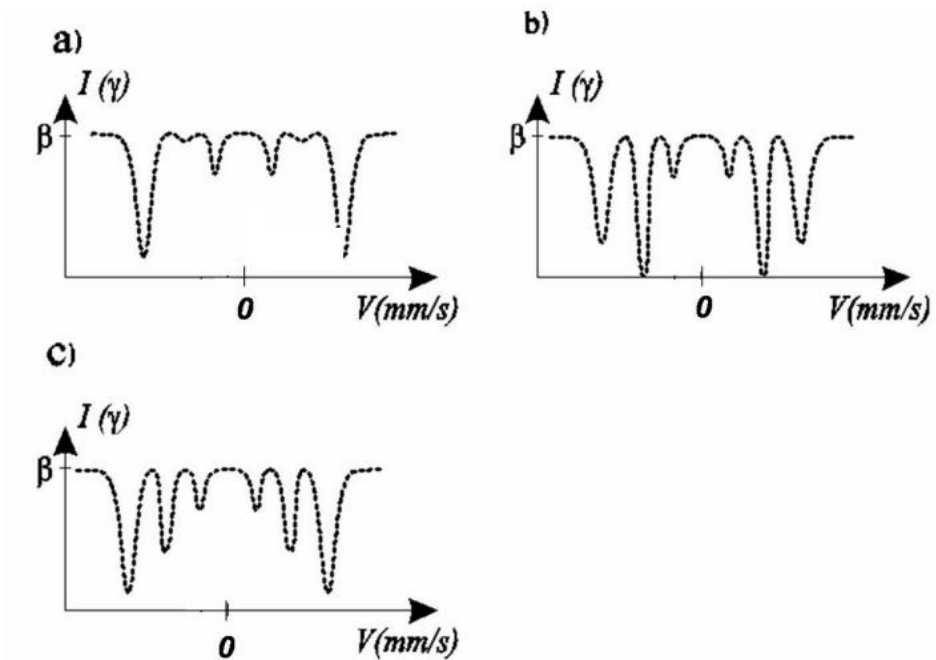


Figura 3.9 - Espectros Mössbauer para o átomo sonda  $^{57}\text{Fe}$  considerando o ângulo  $\theta$  entre o feixe de raios- $\gamma$  e a magnetização da amostra, como: a)  $\theta \approx 0^\circ$ , b)  $\theta \approx 90^\circ$  e c) para um policristal magnético (magnetização isotrópica [69]).

### 3.2.3 Caracterização Magnética

#### 3.2.3.1 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A magnetometria de amostra vibrante (VSM) é uma das técnicas mais utilizada para medir propriedades magnéticas de amostras de um modo geral. O princípio por trás do método de VSM está na lei de indução magnética de Faraday, ou seja, se um magneto (neste caso a amostra magnética) é movido através de uma bobina, a variação de fluxo magnético através da bobina induz uma força eletromotriz (voltagem) na mesma.

Na técnica de VSM, a amostra vibra a uma frequência fixa (~ 80 Hz) próxima do conjunto de bobinas coletoras, induzindo um sinal de voltagem AC que é medido por um amplificador *lock-in* (eletrônica capaz de captar e amplificar o sinal induzido nas bobinas coletoras). Para converter a voltagem medida em momento magnético, uma amostra de níquel (padrão) é medida em seu estado saturado [71]. O fator de calibração é então aplicado para a amostra de interesse. Usamos, neste trabalho, o VSM do PPMS/*Evercool tipo-I* (*Physical Properties Measurement System*) da empresa *Quantum Design*, instalado no LEMAG/UFES. O PPMS/LEMAG tem uma bobina supercondutora que propicia campos magnéticos máximos de até 9 T para medidas magnéticas e de transportes. Ele pode operar, no caso de medidas de VSM, num intervalo de temperatura 1,8 K até 1000 K, mas em geral, medimos em temperaturas acima da temperatura ambiente no caso das amostras de Fe/Mn/Co deste trabalho. Então, dois tipos de curvas podem ser obtidas (i) fixando a temperatura e variando o campo magnético, dando origem as curvas M(H) ou (ii) fixando o campo e variando a temperatura, gerando as curvas de M(T). Em nosso trabalho, obtivemos curvas de M(H) para temperatura de 300 K. Medimos todas as amostras nos seus respectivos estados de saturação, com o campo magnético sendo aplicado paralelo ao plano do filme e a amostra posicionada formando um ângulo de 45° e 90° com relação ao eixo cristalino do substrato de MgO (001). Em um caso particular, medimos as curvas de M(H) para a amostra Fe/Mn(0,99 nm)/Co, aplicando o campo com relação aos seguintes ângulos relativamente ao substrato MgO(001): 0°, 30°, 45°, 60° e 90°.

### 3.2.3.2 Ressonância Ferromagnética (FMR)

#### A) Conceitos fundamentais

A técnica de ressonância ferromagnética (FMR) consiste na absorção ressonante da radiação eletromagnética (dezenas de GHz) por uma amostra magnética, quando esta se encontra submetida a um campo magnético externo estático.

Nos materiais ferromagnéticos, o campo magnético não é puramente o aplicado, mas um campo efetivo ( $\vec{H}_{ef}$ ) que é dado pela soma dos campos externo ( $\vec{H}_{ext}$ ) e interno ( $\vec{H}_{int}$ ). Este último campo contém várias contribuições, por exemplo, os campos de desmagnetização, de anisotropia cristalina, de troca, etc. Assim, na presença do campo efetivo, a equação que rege a dinâmica da magnetização total da amostra, no estado de saturação, num meio não dissipativo é dada por:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{H}_{ef}] \quad (3.8)$$

onde  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  é a razão giromagnética, g o fator giromagnético do material e  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  J/T).

Se além dos campos estáticos ( $\vec{H}_{ef}$ ), estiver superposto um campo magnético oscilante no tempo ( $h(t)$ ) de alta frequência ( $\sim$  GHz) e com magnitude muito inferior a do campo estático, esta radiação eletromagnética ( $h(t)$ ) pode ser absorvida pela amostra. Ilustramos, na Figura 3.10, como ocorre a precessão da magnetização, quando os campos estático e oscilante estão presentes na amostra.

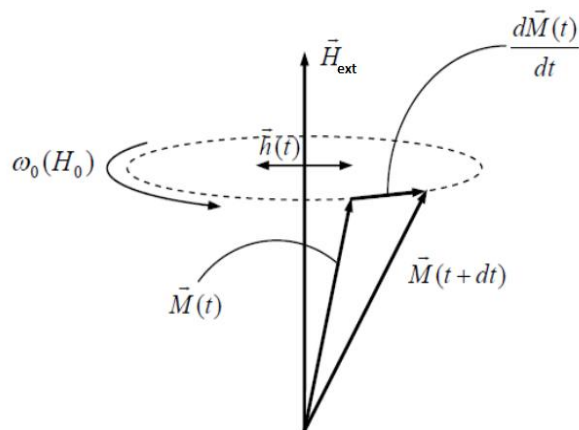


Figura 3.10 - Precessão da magnetização da amostra devido a ação do campo magnético externo  $H_{\text{ext}}$  e do campo oscilante  $\vec{h}(t)$  [72].

Para simplificar a descrição do processo de ressonância, vamos supor que  $\vec{h}(t) \ll \vec{H}_{\text{ef}}$  e  $\vec{H}_{\text{ef}} = H_{\text{ef}} \hat{k}$  para um sistema de átomos com spin  $1/2$ . Temos assim que a energia Zeeman dos subníveis adjacentes, não degenerados pela ação do campo efetivo, é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{\text{ef}} = \gamma \vec{S} \cdot \vec{H}_{\text{ef}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} S_z H_{\text{ef}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} (m_s \hbar) H_{\text{ef}} = g\mu_B m_s H_{\text{ef}} \quad (3.9)$$

Com  $S=1/2$ , teremos preferencialmente transições entre os níveis  $\pm 1/2$  não degenerados pela ação do campo efetivo. Por outro lado, a ressonância ocorrerá quando radiação eletromagnética incidente ( $E_f$ ) possuir energia igual à separação  $\Delta E$  entre os subníveis adjacentes da amostra investigada (vide Figura 3.11). Estatisticamente falando, a maior fração de spins está na direção do campo aplicado (efetivo), pois essa é a configuração de menor energia magnética do sistema. Entretanto, quando a radiação de micro-ondas incide ressonantemente (energia do fóton igual a da lacuna entre os estados de spins  $\pm 1/2$ ) sobre o material, podemos pensar classicamente que os spins do material, no estado de menor energia, absorvem esta radiação. Conseqüentemente modificam sua freqüência de rotação e portanto são excitados para o estado de maior energia, que é contrário ao campo aplicado. Dessa forma, em tempo posterior a magnetização do sistema busca novamente o equilíbrio, liberando energia através da interação com a rede cristalina (spin-rede) e/ou com os

demais spins do cristal (spin-spin), o que produz relevantes informações sobre as propriedades do material estudado.

$$E_f = \hbar\omega = \Delta E = 2\mu_B H_{ef} \quad (3.10)$$

Em resumo, para que a ressonância atômica ocorra devemos satisfazer a condição de energia (3.10), ou seja, ou variamos a frequência da radiação incidente para um valor fixo de campo estático ou fixamos a frequência da micro-onda e variamos a intensidade do campo magnético aplicado de modo a alcançar a ressonância. O segundo método é o mais usual, pois cada cavidade ressonante tem uma micro-onda bem definida e portanto a variação da corrente (campo) no eletroímã é mais fácil de se realizar e a ressonância ser alcançada.

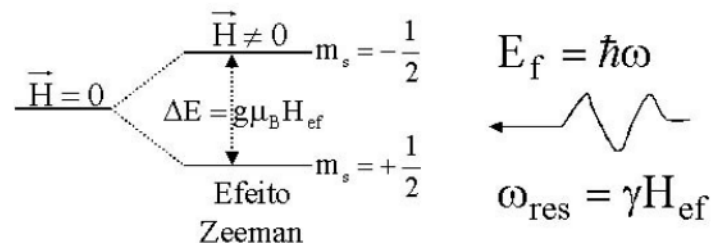


Figura 3.11 - Diagrama mostrando os subníveis de energia em um sistema de spin  $\frac{1}{2}$  (não degenerados pelo efeito Zeeman).  $E_f$  representa a energia do fóton incidente necessária para que haja ressonância.

## B) Aspectos relevantes da Ressonância ferromagnética em filmes finos magnéticos.

Em sistemas magnéticos, os spins estão acoplados por uma interação de troca direta ou indireta. Com isso, excitações do sistema de spins correspondem às precessões em torno das posições de equilíbrios. Para sistemas ferromagnéticos podem ocorrer dois tipos de modos, conhecidos como modos acústico e óptico. Tais modos aparecem nos ferromagnetos, quando seus spins precessionam em fase e fora de fase, dependendo da configuração adotada, isto é, se a radiação eletromagnética incide perpendicular ou paralelo ao campo externo estático.

Para estudarmos o processo de ressonância em filmes temos que supor que estes são sólidos planares (plano XY), com uma anisotropia na direção unitária  $\hat{K}$  (plano XZ) que, por sua vez, forma um ângulo  $\alpha$  com o eixo z (Figura



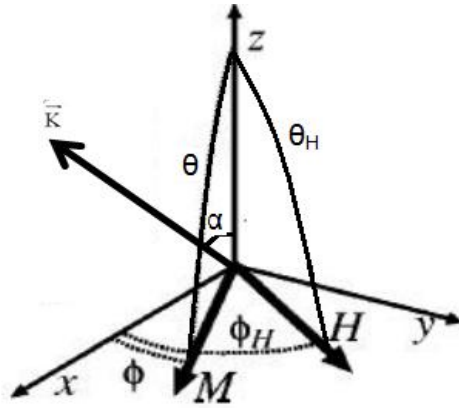
3.12). Os ângulos  $\theta_H$  e  $\phi_H$  definem a orientação do campo magnético ( $H_{ext}$ ), nos ângulos polar e azimutal, respectivamente. Os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  definem a orientação da magnetização  $M$ , nos mesmos ângulos do campo estático. Assim, consideramos basicamente três contribuições para a energia magnética do filme; a Zeeman, a de anisotropia e a de demagnetização. Particularmente a energia anisotrópica tem várias contribuições, tais como (i) a magnetocristalina; (ii) a de forma da amostra; (iii) a de volume e de superfície no caso de materiais nanoscópicos, (iv) a uniaxial, entre outras; mas vamos considerá-la como sendo uma anisotropia  $\vec{K}$  (vide Figura 3.12).

Portanto, ao considerarmos que o filme está no estado de magnetização saturada, podemos escrever a energia livre magnética total de uma camada magnética como sendo [73 e 74]:

$$\hbar\omega = \Delta E = K \left[ \sin^2\theta (\cos 2\alpha + \sin^2\alpha \sin^2\phi) - \frac{1}{2} \sin 2\theta \sin 2\alpha \cos\phi \right] \quad (3.11)$$

$$- M \cdot H [\cos\theta \cos\theta_H + \sin\theta \sin\theta_H \cos(\phi - \phi_H)] - 2\pi M^2 \sin^2\theta$$

O primeiro termo da equação (3.11) corresponde à energia de anisotropia, onde a constante  $K$  é a constante de anisotropia por unidade de volume. O segundo termo é a energia Zeeman, enquanto o último termo é devido ao campo de desmagnetização [73 e 74]. Assim, ao medirmos os campos de ressonâncias ( $H_R$ ) de um material ferromagnético, estamos, indiretamente, obtendo informações sobre as contribuições acima descritas. Por um lado, podemos determinar suas anisotropias, através da varredura no plano e fora do plano da amostra. Por outro lado, por exemplo em tricamadas [72], podemos obter informações do tipo acoplamento magnético de camadas FM adjacentes [75].



**Figura 3.12- Magnetização  $M$ , campo magnético  $H$  e anisotropia uniaxial  $k$  representados em um sistema de coordenadas onde o filme encontra-se no plano  $XY$  [74].**

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

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\perp} - 4\pi M + \frac{2K}{M} \quad (3.12)$$

Em resumo, através de medidas de FMR em função da orientação do campo magnético aplicado ( $\vec{H}_{ext}$ ) no plano ou fora do plano do filme, estimamos as anisotropias planar e perpendicular, além de obtermos informações a respeito do acoplamento de camadas FM separadas por uma outra camada AFM, entre outras. Neste trabalho, utilizamos o espectrômetro modelo ESP300C, marca Bruker em banda-X (9,59 GHz) do Instituto de Física da UFG, coordenado pelo Prof. Fernando Pelegrini. Usamos um valor máximo de campo de 20 kOe. No experimento, fizemos algumas medidas com a direção do campo estático paralelo aos planos das amostras Fe(6nm)/Mn(0,83nm)/Co(2nm) e Fe(6nm)/Mn(0,99nm)/Co(2nm) (giramos, relativo à direção do campo aplicado, a amostra no seu plano) e perpendicular ao plano da amostra (giramos, relativo à direção do campo aplicado, a amostra para fora do plano). Outras amostras não foram analisadas via FMR.

## Capítulo 4

### 4.1 - Caracterização Estrutural dos filmes MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co

#### 4.1.1 - Resultados e discussões sobre as medidas de RHEED

Antes de iniciarmos a apresentação dos resultados de RHEED, camada por camada depositadas de nossas amostras, é interessante que façamos algumas ponderações da necessidade do uso das camadas de Cr e Ag sobre o MgO (001). Em primeiro lugar, a deposição de camadas de Fe (algumas dezenas de nanômetros - nm) sobre substratos monocristalinos de MgO (001) favorece o crescimento de grãos monocristalinos e não de uma superfície plana homogênea e contínua, mesmo tendo o substrato de MgO (001), tratado termicamente a 600 °C, uma baixíssima rugosidade superficial [1]. Em segundo lugar, é conhecido da literatura que a deposição de uma camada de Ag diretamente sobre o MgO provoca um aumento da energia livre superficial, conseqüentemente a deposição de Ag sobre o MgO pode propiciar a formação de ilhas ao invés de uma camada contínua de Ag. A formação de ilhas não é desejada para crescimentos epitaxiais, pois leva a tensões internas que desestabilizam a estrutura cristalina, caso a camada que está sendo formada não estiver em sua estrutura de equilíbrio. Então, o que se faz é o crescimento de uma camada “semente” de um metal 3d (no caso, usamos Cr, pois não possui sinal magnético) de 1-5 nm, que provoca um aumento considerável na energia de superfície MgO/Cr (2400 mJ/m<sup>2</sup>) e esta energia superficial/interfacial é significativamente reduzida com a deposição da camada de Ag (1250 mJ/m<sup>2</sup>) sobre o Cr [76]. Em outras palavras, a interface MgO/Ag tem energia livre superficial superior a interface MgO/Cr/Ag, sendo que a última interface favorece melhor crescimento da camada de Ag mais contínua, baixa rugosidade e homogeneidade [76]. De fato, é conhecido da literatura que o procedimento da deposição de Cr seguido do crescimento por Ag sobre MgO leva, em certas condições de tratamento térmico (1 hora em 200 °C em UAV) , a uma superfície com rugosidade de alguns décimos de nm para a camada de Ag [51]. Além disso, como discutido no capítulo de métodos experimentais, ao depositarmos Cr sobre MgO, o seu plano (100) é girado de 45° com relação ao

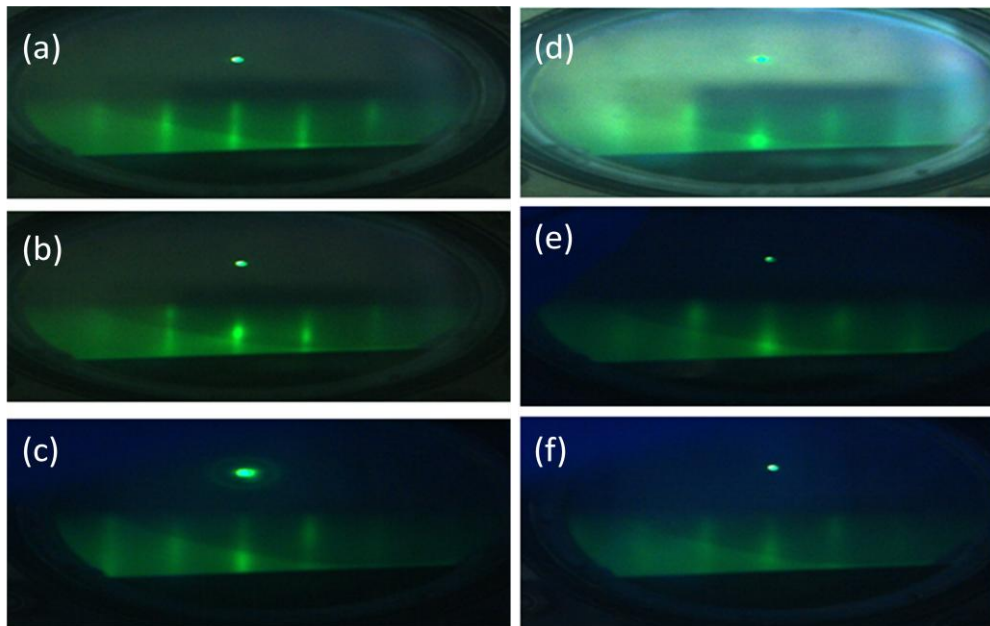
(100) do MgO. E quando uma camada de Ag for depositada sobre um metal 3d, está também rotacionará de  $45^\circ$  com relação ao plano (100) do metal 3d, ou seja, a direção do plano (100) da Ag se torna paralelo a direção do plano (100) do MgO. Finalmente, o crescimento de um metal 3d (ex: Fe) sobre uma superfície de Ag (100) levará a uma rotação de  $45^\circ$  desta camada, ficando a camada de Fe (100) com direção paralela ao da camada de Cr (100) crescido sobre o MgO (110).

Para acompanharmos este processo de epitaxia dos filmes, realizamos medidas *in-situ* de difração por reflexão de elétrons de altas energias (RHEED – *reflection high energy electron diffraction*) em camadas do sistema Fe/Mn. Vale ressaltarmos que como as seis amostras do sistema Tr-Fe/Mn/Co foram preparadas em duas rodadas/deposições distintas, ou seja, no porta-substrato eram montados três substratos de MgO ( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ) separados entre si de três centímetros (objetivo era evitarmos mudanças demasiadas nas condições de preparação), não conseguimos sinais de RHEED das Tr-Fe/Mn/Co, pois não conseguimos posicionar as amostras relativamente ao feixe de elétrons do canhão de RHEED. Todavia, como os resultados que estamos apresentando são reprodutíveis para os sistemas similares Tr-Fe/Mn/Z (Z = vácuo, Fe ou Co) [77], faremos apresentação dos dados das bicamadas Fe/Mn/Z (Z=vácuo) sem perdas de generalidade.

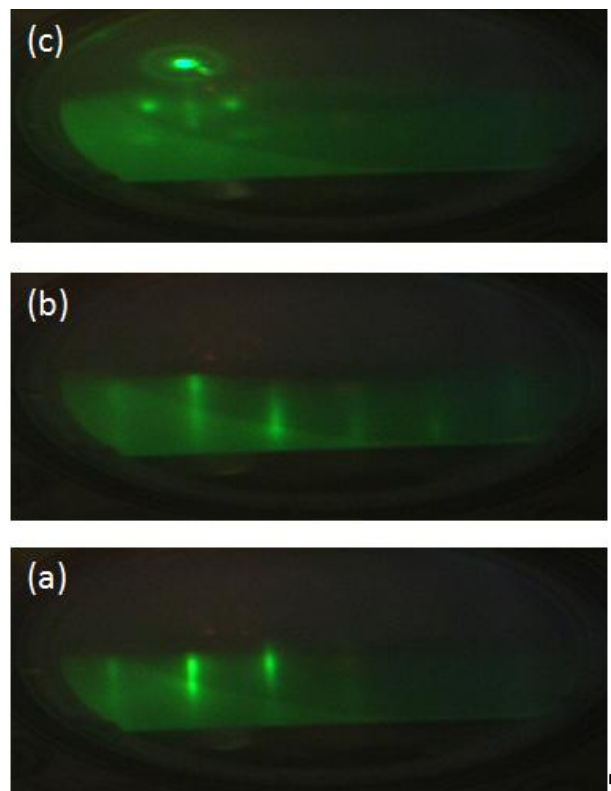
Para isto, escolhemos duas amostras típicas, em forma de bicamadas Fe/Mn sobre a camada “semente” MgO/Cr/Ag, que representam os comportamentos observados nos vários filmes preparados neste trabalho e nos da Refs. [78]. Particularmente, apresentamos os dados de RHEED nas Figuras 4.1 e 4.2 para as **amostra-A** [MgO/Cr(2nm)/Ag(20 nm)/Fe(6nm)/Mn(tnm)] e **amostra-B** [MgO/Cr(2nm)/Ag(20nm)/Fe(6 nm)/Mn(1,16 nm)], respectivamente. O padrão RHEED do Cr (Fig. 4.1a), após o crescimento de 2nm sobre o MgO, consiste de raias intensas (*streaks*), que correspondem ao seu crescimento epitaxial sobre o MgO (001). Ou seja, conforme já reportado na literatura [51], essas raias indicam que a camada de Cr possui estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e que existe uma tensão residual (deformação) de aproximadamente -3,25 %. A camada de Ag também cresce epitaxialmente

sobre o substrato de MgO/Cr, conforme constatado com as medidas mostradas na Fig. 4.1b. Além disso, é esperado que a camada de Ag tenha baixa rugosidade superficial, o que favorece um melhor crescimento epitaxial da fase  $\alpha$ -Fe [22]. O Crescimento epitaxial do Fe sobre o substrato MgO/Cr/Ag pode ser constatado no padrão RHEED de 6 nm de Fe (Fig. 4.1c), que mostra que não há mudanças significativas na forma e na intensidade das raias relativamente ao padrão obtido para o conjunto MgO/Cr/Ag. O comportamento discutido acima para o crescimento das camadas de Cr, Ag e Fe da bicamada é reproduzido, guardadas pequenas diferenças nas intensidades das raias dos padrões de RHEED, para a amostra-B (Fig. 4.2).

Discutiremos agora o crescimento epitaxial ou não das camadas de Mn ( $\delta$ -Mn), que se mostraram bastante sensíveis e dependentes da rugosidade e tensões das superfícies de Fe crescidas sobre MgO/Cr/Ag. Em geral, observamos sempre que os padrões RHEED da camada de Mn sofrem uma redução nas intensidades das raias à medida que a espessura do Mn ( $t_{Mn}$ ) aumenta. Em alguns casos, há também mudanças nas distâncias entre as raias, indicando mudança de estrutura cristalina para altos valores de  $t_{Mn}$ . Estes fenômenos, que ocorrem no crescimento das camadas de Mn, exemplificaremos tomando os respectivos padrões RHEED do Mn para as **amostras-A** e **-B** mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Para o caso em que conseguimos observar a epitaxia do Mn para altos valores de  $t_{Mn}$  (amostra-A), constatamos que: em 1,16 nm, por exemplo, a camada de Mn cresce epitaxialmente sobre a camada de Fe, com parâmetro de rede (no plano) similar ao da camada de Fe (Fig.4.1d). No entanto, à medida que a espessura da camada de Mn aumenta, por exemplo, 2,2 nm (Fig. 4.1e) há uma redução significativa na intensidade relativa das raias dos padrões de RHEED. Enfatizamos também que os padrões de RHEED de todas as espessuras de Mn não sofrem mudanças entre as distâncias das raias para a **amostra-A**, somente uma redução na intensidade, sugerindo que: (i) há possibilidade de um crescimento epitaxial do Mn na fase  $\delta$ -Mn para altos valores de  $t_{Mn}$  e (ii) o aumento no valor de  $t_{Mn}$  sempre provoca um aumento na rugosidade superficial da camada de Mn.



**Figura 4.1 - Padrões de RHEED do filme  $MgO/Cr(2nm)/Ag(20nm)/Fe(6nm)/Mn(t_{nm})$  [amostra-A], com a temperatura de crescimento do Mn de  $50^{\circ}C$ . Em (a) padrão RHEED 2 nm de Cr; (b) 20 nm de Ag; (c) 6 nm de Fe; (d) 1,16 nm de Mn; (e) 1,8 nm de Mn e (f) 2,2 nm de Mn.**



**Figura 4.2- Padrões de RHEED do filme  $MgO/Cr(2\text{ nm})/Ag(20\text{ nm})/Fe(6\text{ nm})/Mn(1,16\text{ nm})$  [amostra-B], com a temperatura de crescimento do Mn de  $50^{\circ}C$ . Em (a) 20 nm de Ag; (b) 6 nm de Fe; (c) 1,16 nm de Mn.**

No caso da **amostra-B**, para  $t_{Mn} = 1,16$  nm, notamos que: (i) há uma mudança nas distâncias entre duas raias consecutivas do padrão de RHEED da camada de Mn, indicando uma mudança no parâmetro de rede e estrutura cristalina, possivelmente para a fase estável  $\alpha$ -Mn e (ii) o crescimento parece ter mudado de 2D (raias) para 3D (pontos), já que aparentemente aparecem pontos ao invés de raias contínuas no padrão RHEED (Fig. 4.2c). A falta de estabilidade da fase  $\delta$ -Mn observada na **amostra-B** talvez possa ser explicada se tomarmos o fato de que a intensidade de corrente de elétrons do RHEED não se alterou e levamos em conta que há uma redução na intensidade das raias do padrão de RHEED de Fe relativamente ao de Ag. Esta redução pode estar associada a um aumento na rugosidade durante o crescimento do Fe que, por sua vez, proporciona maior tensão interna no Mn durante seu crescimento, conseqüentemente leva a uma desestabilização da estrutura Co-Mn (Fig.4.2c). Em geral, observamos para todos os filmes que trabalhamos que a questão da estabilização da fase  $\delta$ -Mn pode ser sempre garantida para espessuras menores iguais a 1 nm de Mn (6 monocamadas). Para espessuras maiores, há um grande comprometimento do crescimento da camada de Mn com relação às condições experimentais do substrato principalmente, mas podendo também depender da atmosfera residual do equipamento MBE que pode alterar ao longo do tempo (um problema complexo que não controlamos).

Portanto, dependendo da evolução na morfologia dos filmes durante o crescimento, os processos epitaxiais podem ser classificados em três modos principais: (i) crescimento camada por camada (C-C), (ii) crescimento por ilhas e camadas (I-C) e (iii) crescimento por ilhas (I) [79]. O modo de crescimento C-C, chamado Modo Franck van der Merwe (FV), é caracterizado pela formação de monocamadas (MC) completas do filme sobre o substrato, onde neste caso os átomos do material a ser depositado tem uma energia de coesão mais negativa com os átomos do substrato do que entre si. Em particular, este modo se deve à formação de ilhas bidimensionais (ilhas 2D) sobre o substrato, que crescem lateralmente até a coalescência à medida que o material evaporado se deposita sobre a superfície. No caso do crescimento do Modo I, os átomos que atingem a superfície do substrato tendem a se agregar com outros de

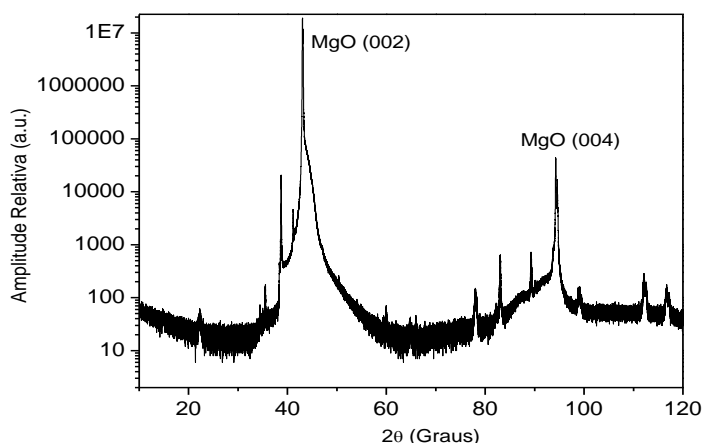
mesma espécie, formando ilhas que evoluem tridimensionalmente (átomos do vapor tem maior energia de coesão entre si do que com os átomos do substrato). Este modo de crescimento é chamado Modo Vollmer-Weber (VW) [79]. Já o modo de crescimento Stranski-Krastonov [79] (SK) é considerado como um modo de crescimento intermediário entre os modos FV e VW e é causada principalmente por uma significativa discordância (*misfit*) entre os parâmetros de rede do filme e do substrato [80]. A diferença entre os parâmetros de redes do substrato e do filme cria uma deformação no filme como uma consequência do aumento de energia elástica causada pelo aumento da espessura da camada. As primeiras camadas depositadas completas podem ser consideradas atômica e lisas (modo de crescimento FV); porém a tensão mecânica, devido a esta discordância, favorece a relaxação estrutural das camadas seguintes dando origem a uma espessura crítica ( $t_{cr}$ ) do filme. Assim, quando a espessura do filme atinge valores superiores a  $t_{cr}$ , ocorre a transição de fase para o crescimento de ilhas e rapidamente toma lugar o modo de crescimento VW. Neste caso particular, se a fase epitaxial for metastável, pode ocorrer que o material faça esta transição estrutural para o estado de equilíbrio. Em resumo, no modo crescimento SK, uma ou mais camadas são crescidas seguida da formação de ilhas 3D. Portanto, usando os dados de RHEED obtidos, em nosso trabalho, inferimos que os crescimentos das camadas de Fe são do tipo C-C, mas devido aos diferentes parâmetros de rede entre Fe e Ag há tensões internas [22,23] que podem favorecer ou não o crescimento da camada de Mn nos modos C-C ou C-I, conforme observamos acima. Não existe uma explicação física, porque em alguns casos os filmes de Mn crescem no modo C-C e em outros C-I, em geral, o vácuo na câmara no equipamento MBE da *Katholieke Universiteit Leuven* esteve sempre em torno de  $3 \times 10^{-10}$  Torr e os substratos usados foram de um mesmo conjunto (ou seja, procuramos sempre manter condições experimentais similares para preparação dos filmes em geral). Em resumo, nossa observação experimental, com medidas de RHEED, sugere que a espessura crítica ( $t_{cr}$ ) para a fase  $\delta$ -Mn é fortemente dependente do grau de rugosidade e/ou tensão interna da camada de Mn que está sendo crescida. Isto dependerá fortemente de como foi o crescimento da camada de Fe sobre a Ag (se há tensões



internas adicionais além daquela causada pela discordância dos parâmetros de rede). Estas tensões internas intrínsecas podem ser transmitidas para a camada de Mn, que também é crescida epitaxialmente fazendo com que o sistema busque um estado de menor energia estrutural (relaxação estrutural), conseqüentemente busque a fase  $\alpha$ -Mn, conforme aparentemente indica os dados de RHEED mostrados na Fig. 4.2c para a amostra -B.

#### **4.1.2 - Resultados e discussões sobre as medidas de Difração de Raios-X**

Apresentaremos os resultados de difração de raios-X em duas partes: (i) região de baixos ângulos, com objetivo de determinar as espessuras e rugosidades interfaciais entre as camadas do sistema MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co e (ii) região de altos ângulos de difração, onde estudaremos basicamente a epitaxia fora do plano das camadas crescidas. Em alguns casos, usaremos resultados da literatura para os parâmetros de rede do Fe, Mn e Co na estrutura ccc para encontrar as posições angulares  $2\theta$ . Apresentaremos primeiramente os dados referentes à região de altos ângulos com o intuito de discutirmos o crescimento e estruturas cristalinas das camadas para depois, falarmos sobre a questão das rugosidades obtidas por difração de raios-X em baixos ângulos (refletividade de raios-X). Antes de iniciarmos a discussão dos resultados das Tr-Fe/Mn/Co, na Figura 4.3, apresentamos o padrão de difração de raios-X do substrato de MgO (001) tratado termicamente a 600 °C por uma hora em UAV. Ressaltamos que aparentemente este padrão apresenta vários picos de Bragg, sendo uma grande maioria bastante estreito e de baixa intensidade relativamente aos dois principais picos de Bragg do substrato MgO monocristalino centrados em  $2\theta \sim 43^\circ$  e  $94^\circ$ , respectivamente. Estes vários picos de Bragg (posições angulares dada na Tabela 4.1), podem ser atribuídos a uma fase sem textura do MgO com baixa contribuição em volume (área dos picos pequena) relativamente a fase monocristalina do MgO com textura (002) e (004). É importante dizer que nos monocristais, independente de ser Si, MgO, AsGa, etc sempre terá presente fases de menores frações [81].



**Figura 4.3 - Padrão de Difração de raios-X para o substrato de MgO (001) tratado termicamente por 1 hora em 600 °C (radiação  $K_{\alpha}$ -Cu).**

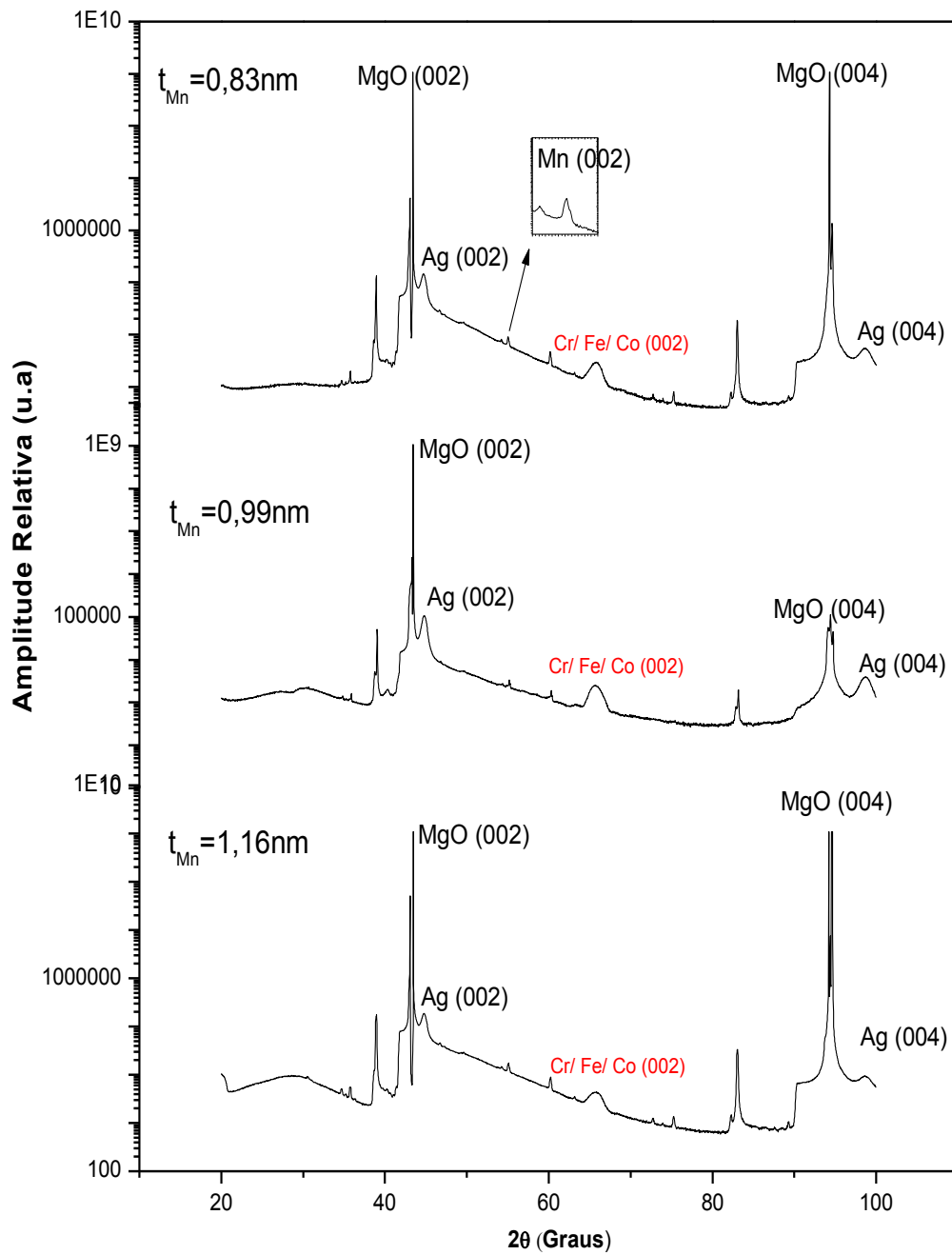
**Tabela 4.1 – Posições angulares  $2\theta$  dos picos de Bragg encontrados para o substrato MgO (001) tratado termicamente a 600°C por uma hora. Nesta tabela, destacamos os picos principais (maior contribuição em área) dos secundários (menor área).**

( $2\theta$ )	( $2\theta$ )
35,7°	83,1°
38,6°	89,3°
41,1°	94,4°
43,3°	99,1°
77,9°	112,3°

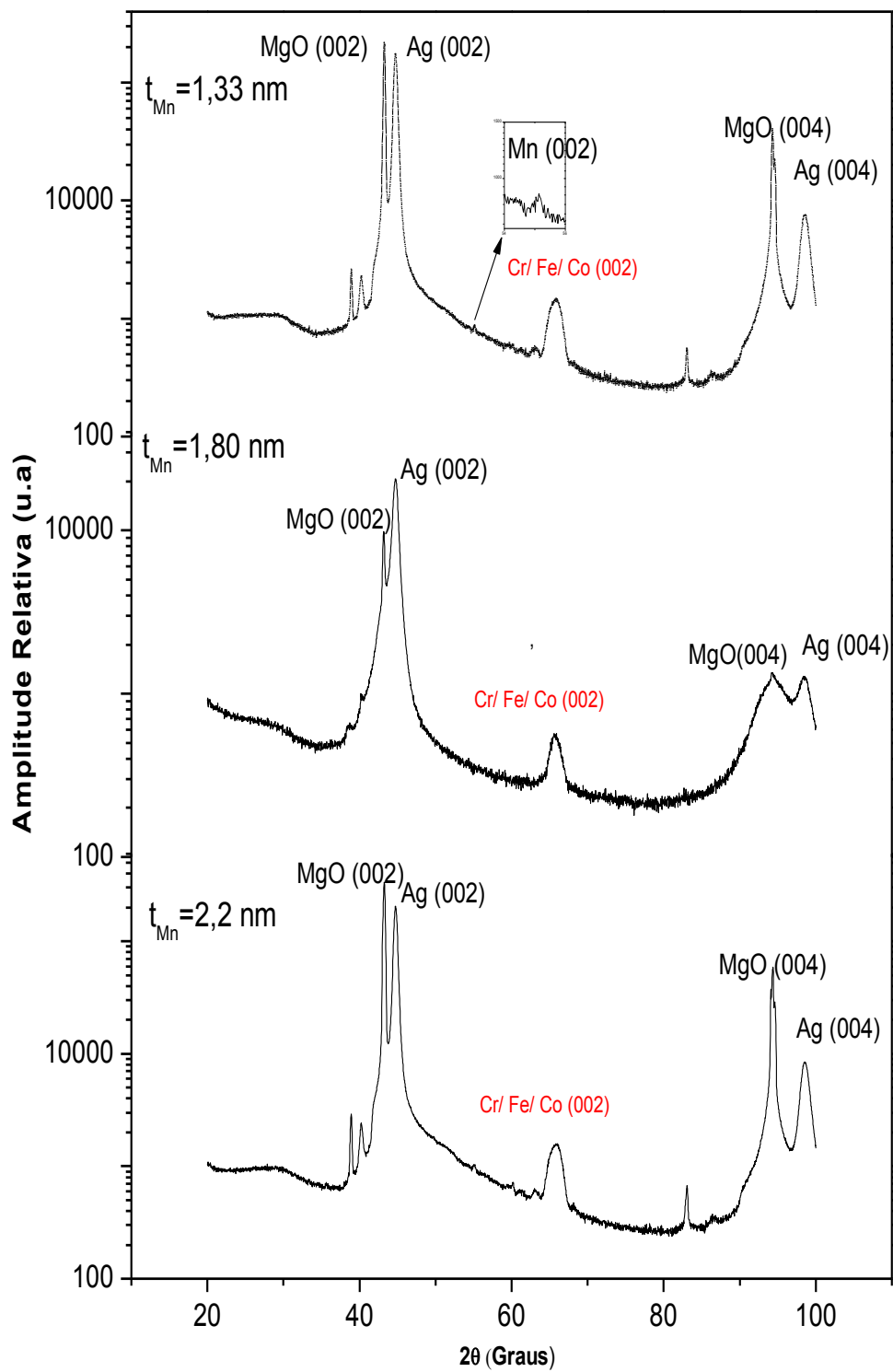
Mostramos nas Figuras 4.4 e 4.5 os padrões de difração de raios-X das Tr-Cr(2nm)/Ag(20nm)/Fe(6nm)/Mn( $t_{Mn}$  nm)/Co(2nm) crescidas sobre o MgO (001), onde variamos  $t_{Mn}$  entre 0,83 e 2,2. Gostaríamos de ressaltar dois pontos: (i) montamos as Figuras 4.4 e 4.5, pois preparamos as amostras de cada figura em uma mesma rodada de evaporação, então estariam sob condições experimentais idênticas, (ii) escolhemos este intervalo de espessura do Mn, pois ele contempla uma vasta gama de ângulos de acoplamento entre camadas de Fe para o sistema Tr-Fe/Mn/Fe. Assumindo que o Mn cresça *tcc* (tetragonal de corpo centrado) conforme a literatura reporta [17], no plano do filme o parâmetro de rede é similar ao do Fe ( $a = 0,2866$  nm), enquanto que fora do plano ( $c$ ) o valor é de 0,327 nm, tal que uma monocamada valha 0,1635

nm, com isto 0,83 corresponde a 5 monocamadas (MC) de Mn e 2,2 nm aproximadamente 13 MC.

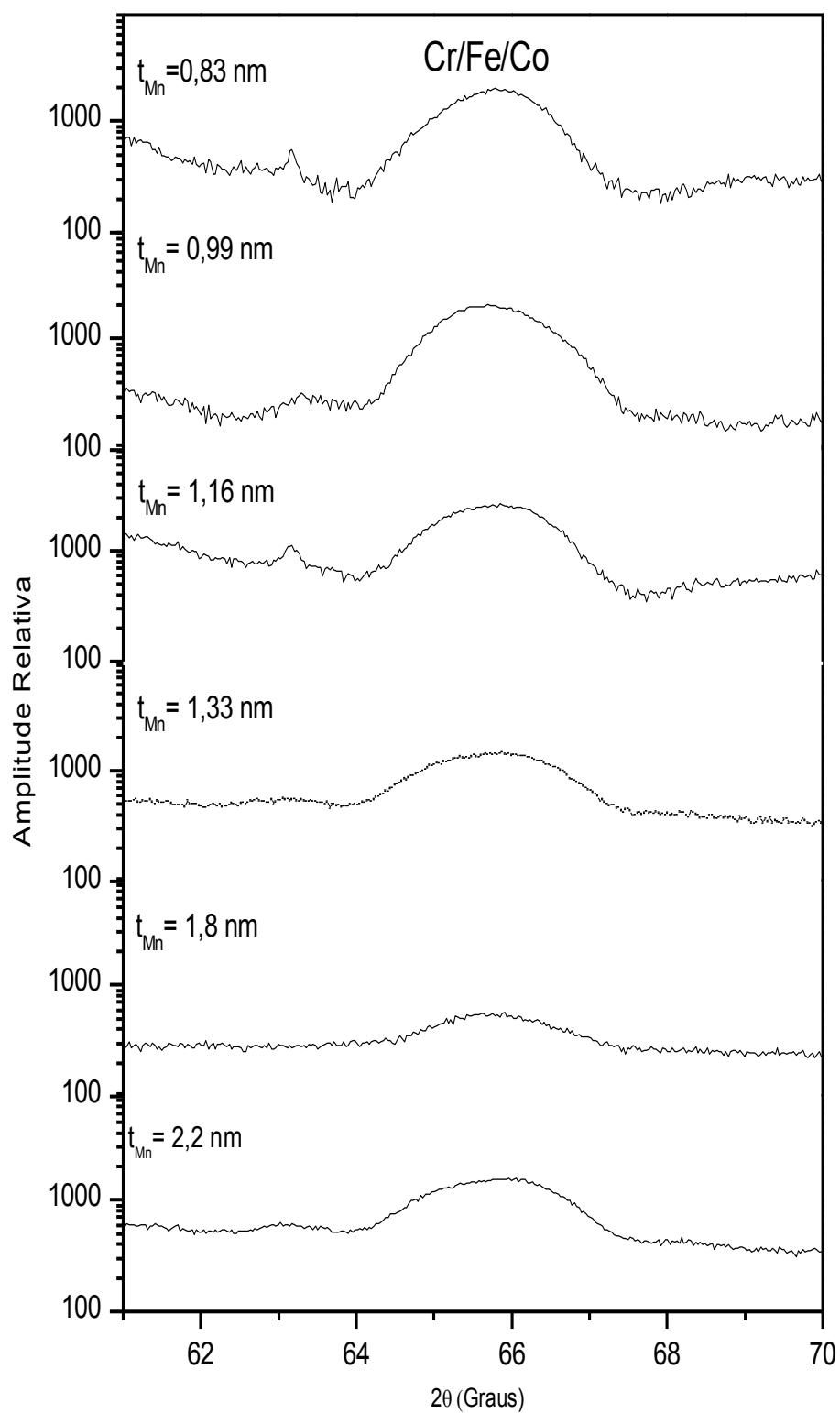
Voltando a discussão dos dados de DRX, então de uma avaliação comparativa com o padrão do MgO puro (Fig. 4.3), observamos o aparecimento de, pelo menos, três picos principais adicionais para o caso das tricamadas. O primeiro conjunto de picos se deve a camada de Ag de 20 nm e se encontra em posições angulares  $2\theta \sim 44,6^\circ$  e  $98,6^\circ$ . Isto significa que a camada de Ag também tem textura (001) e levando-nos a inferir que a camada de Ag também cresceu epitaxialmente fora do plano. O outro pico relevante é o observado em posição angular  $2\theta \sim 65,6^\circ$  (melhor visto na Figura 4.6). Este pico é bastante alargado e possui uma boa intensidade relativa. Primeiramente, a camada de Fe tem espessura nominal de 6 nm, as camadas de Cr e Co de 2 nm cada. Como Cr também é ccc e possui parâmetro de rede ( $a = 0,2868$  nm) próximo ao do Fe ( $a = 0,2866$  nm), esperamos que tenhamos os picos de Bragg do Fe e Cr praticamente superpostos. Adicionalmente, resultados da literatura reportam [76, 77] que o Co ccc apresenta parâmetro de rede (0,283 nm) também próximo aos do Fe e do Cr, conseqüentemente os três picos de Bragg das fases ccc do Fe, Cr e Co, devem estar superpostos. Assim o alargamento do pico  $2\theta \sim 65,6^\circ$  pode estar associado a presença destas fases. Como a espessura da camada de Fe (6 nm) é maior do que a soma das espessuras das camadas de Cr e Co (4 nm), observaríamos esta assimetria no formato do pico devido esta diferença, fato que é visto em alguns casos. Todavia, o alargamento de picos de Bragg, em crescimentos epitaxiais, pode ter outras causas, como por exemplo, efeito de tensões internas no crescimento da camada de Fe sobre a Ag ou até mesmo efeito de tamanho de grãos cristalinos. Finalmente, usando a ampliação indicada (*inset* nas Figs. 4.4 e 4.5), há um novo pico de Bragg em posição angular  $2\theta \sim 55,1^\circ$  que poderia estar associado ao crescimento do Mn tetragonal de corpo centrado (*tcc*) reportado na literatura, por Purcell e colaboradores [42], como tendo para a textura (001) os seguintes valores para o parâmetro de rede  $a = 0,287$  nm e  $c = 0,327$  nm para o Mn crescido sobre a fase  $\alpha$ -Fe (ccc) entre 15 e 25 monocamadas.



**Figura 4.4 - Padrões de difração de raios-X das Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn( $t_{Mn}$ ,nm)/Co(2nm) preparadas em  $50^\circ\text{C}$  com  $t_{Mn}$  igual a 0,83; 0,99 e 1,16 nm (radiação  $K_\alpha\text{-Cu}$ ).**



**Figura 4.5 - Padrões de difração de raios-X das  $Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn(t_{Mn},nm)/Co(2nm)$  preparadas em  $50^\circ C$  com  $t_{Mn}$  igual a 1,33; 1,8 e 2,2 nm (radiação  $K_\alpha-Cu$ ).**



**Figura 4.6**—Padrões de difração de raios-X das *Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn( $t_{Mn}$ ,nm)/Co(2nm)* preparadas a 50 °C onde  $t_{Mn}$  varia de 0,83 a 2,2 nm (radiação  $K_{\alpha}$ -Cu).

Em resumo, com as medidas de RHEED e DRX (difração de raios-X) inferimos que as camadas de Ag, Fe, Mn e Co crescem com boa epitaxia no plano (dados RHEED que mostraram que não há mudanças significativas nas raias (*streaks*) para as diferentes camadas crescidas) e fora do plano, onde medidas de DRX sugerem que as camadas de Cr, Ag, Fe, Mn e Co apresentam textura (001).

Demonstrado o crescimento epitaxial das camadas de Fe, Mn e Co, partiremos para o estudo da caracterização estrutural interfacial primeiramente através das medidas de difração de raios-X em baixos ângulos ( $2\theta < 8^\circ$ ), que denominaremos de medidas de refletividade. Como dito anteriormente, estas medidas trazem informações sobre as espessuras individuais das camadas e também das rugosidades interfaciais. Estas informações, obtivemos através dos ajustes das curvas de refletividade usando o programa WinGixa *Phillips* [82]. Na Figura 4.7, apresentamos as curvas experimentais ajustadas das Tr-Cr(2nm)/Ag(20nm)/Fe(6nm)/Mn( $t_{Mn}$  nm)/Co(2nm) com  $t_{Mn}$  entre 0,83 e 1,8. Os resultados destes ajustes, colocamos na Tabela 4.2, onde são dados os valores de espessuras das camadas individuais e as rugosidades  $\sigma$  de cada interface particular. Estimamos a incerteza nas medidas de refletividade ( $R$ ) através do cálculo de mínimos quadrados utilizando a relação:  $R (\%) =$

$$\sqrt{\frac{\sum[\log(I_{cal}) - \log(I_{exp})]^2}{\sum[\log(I_{exp})]^2}} \times 100, \text{ onde } I_{cal} \text{ e } I_{exp} \text{ são, respectivamente, as}$$

intensidades das curvas de refletividade calculada e experimental, tomadas em cada ponto do difratograma. Nos resultados de refletividade, desta dissertação, a incerteza variou entre 2,9 % e 3,5 %, indicando que os ajustes são bastante satisfatórios e aceitáveis.

Dos resultados de refletividade, verificamos que particularmente as espessuras das camadas de Fe e Co, obtidas pelo ajuste, são ligeiramente superiores às nominais ( $< 10\%$ ), indicando que as taxas de deposição foram sobre-estimadas para o Fe e para o Co, no entanto, os valores de espessuras calculados para as camadas de Mn são similares aos nominais. Portanto, considerando que as deposições de  $^{57}\text{Fe}$  e Mn foram realizadas por células de Knudse, enquanto que  $^{nat}\text{Fe}$  e Co foram evaporados via canhão de elétrons

(este último processo depende do posicionamento do feixe de elétrons relativo a superfície ou do Fe ou do Co). Assim, podemos dizer que a camada de  $^{57}\text{Fe}$  tem um valor próximo de 1 nm e a flutuação na espessura de Fe se deve a camada de  $^{\text{nat}}\text{Fe}$ . Por outro lado, nota-se claramente, através dos resultados obtidos para as interfaces destacadas em vermelho na Tabela 4.2, que o valor de  $\sigma$  da superfície exposta (camada de Si) à atmosfera ambiente é superior àquela obtida quando a respectiva interface está enterrada. Este fenômeno está associado ao fato de que o Si se oxida ao ambiente, provocando uma camada adicional que não foi tomada em conta no ajuste (esta camada não é relevante para nosso estudo de magnetismo). Esta afirmação está de acordo com os resultados obtidos por Kojima e colaboradores [83] para as multicamadas  $\text{SiO}_3/\text{Si}$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , onde foi verificado que o valor de  $\sigma$  da camada superficial é superior aos correspondentes às interfaces enterradas, devido a um efeito de oxidação que ocorre na camada superficial.

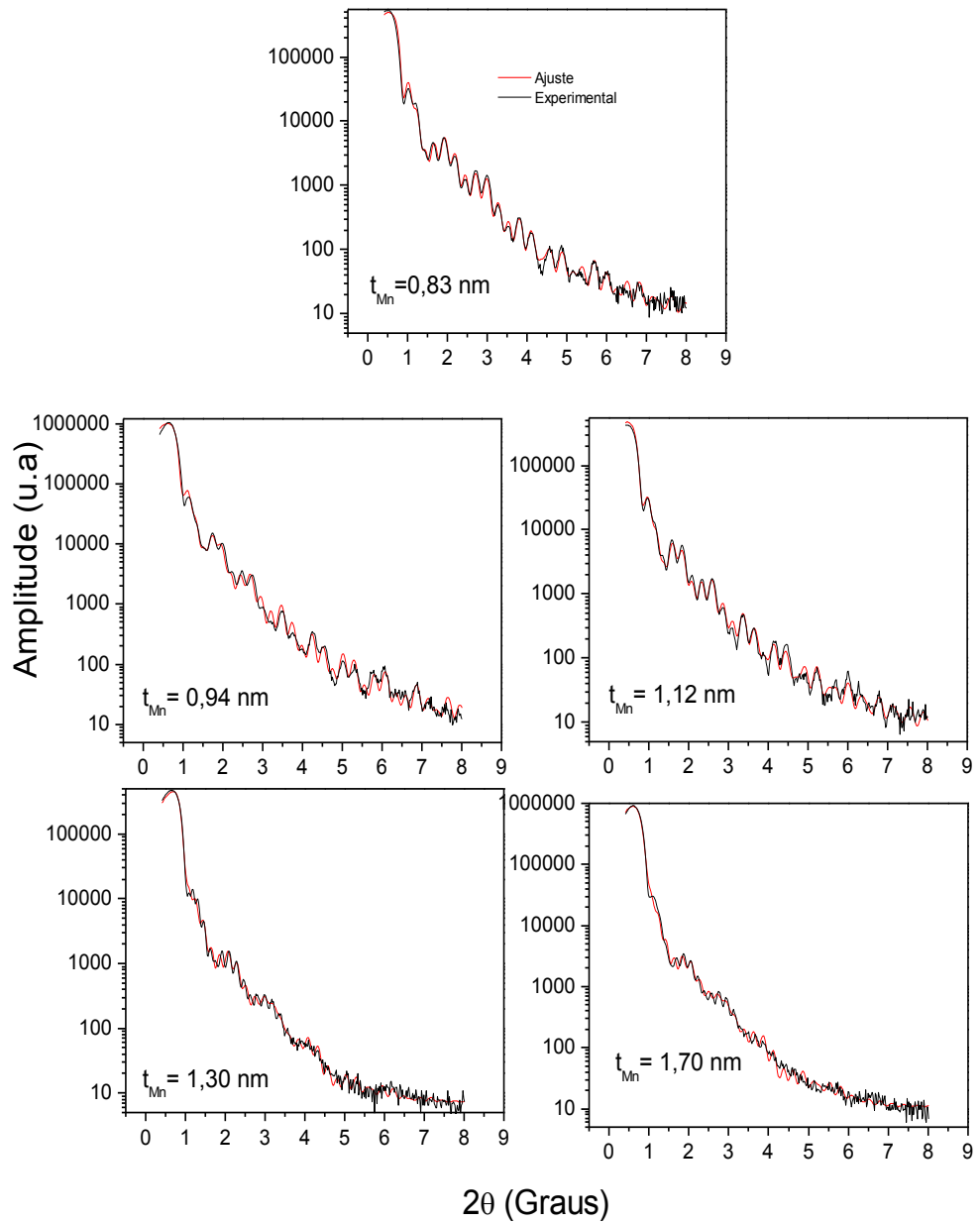
Além disso, nossos resultados indiretamente dão indicação da necessidade do crescimento da camada de Ag sobre o MgO. Se tomarmos o fato de que o crescimento do Cr sobre o MgO tem uma rugosidade interfacial elevada (formação de grãos ao invés de camadas uniformes) e considerando que Fe e Cr têm crescimentos parecidos sobre o MgO, então ao crescermos a Ag sobre o Cr, observamos uma redução significativa na rugosidade, o que favorece um crescimento da camada de Fe mais uniforme. Com respeito às interfaces Fe/Mn e Mn/Co, que são as de nosso interesse, observamos que seus valores de  $\sigma$  são relativamente pequenos e variam entre 0,2 e 0,5 nm, no máximo. Entretanto, devemos destacar o efeito acumulativo das rugosidades das camadas de Fe, Mn e Co crescidas sucessivamente sobre Ag, ou seja, há um indicativo de aumento da rugosidade quando se passa de uma camada depositada para a outra; mas enfatizamos que os valores de  $\sigma$  não crescem tão significativamente para uma mesma amostra. Ainda tomando os dados da Tabela 4.2 para diferentes espessuras de Mn, assumindo que as variações nas espessuras das camadas de Fe não são significativas para influenciar na rugosidade do Mn, inferimos que o aumento no valor de  $t_{\text{Mn}}$  induz um crescimento nas rugosidades interfaciais Fe/Mn e Mn/Co. Então, este aumento



nos valores de  $\sigma$  para altos valores de  $t_{Mn}$  pode ser uma das principais fontes para a relaxação estrutural que provoca a transição da fase  $\delta$ -Mn para a  $\alpha$ -Mn, observada por RHEED para altos valores de  $t_{Mn}$ . Infelizmente, no caso da Tr-MgO/Cr/Ag/Fe/Mn ( $t_{Mn}$ )/Co não tivemos como avaliar se a estrutura do Mn havia mudado para as amostras com  $t_{Mn} > 1,16$  nm. Todavia, como o comportamento relativo a estabilidade da fase  $\delta$ -Mn é reproduzível, talvez podemos assumir que para espessuras  $t_{Mn}$  maiores que 1,16 nm estamos com as camadas próximo ao Co na fase  $\alpha$ -Mn (fase formada pelo aumento na rugosidade).

**Tabela 4.2 – Resultados dos ajustes das curvas de refletividade para as espessuras  $t$  e para rugosidade ( $\sigma$ ) das tricamadas Tr-MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co.  $t^n$  espessuras nominais,  $t^{cal}$  espessuras calculadas usando o programa WINGIXA Phillips**

$t_{Mn}=0,83$ nm				
Camada	Elemento	$t^n$ (nm)	$t^{Cal}$ (nm) ( $\pm 0,2$ )	Rugosidade ( $\sigma$ ) (nm)
Substrato	MgO			0,1
1	Cr	2,0	2,0	0,6
2	Ag	20,0	20,7	0,0
3	Fe <sup>nat</sup> /Fe <sup>57</sup>	6,0	6,5	0,2
4	Mn	0,83	0,83	0,2
5	Co	2,0	2,0	0,3
6	Si	5,0	3,5	1,2
$t_{Mn}=0,99$ nm				
Camada	Elemento	$t^n$ (nm)	$t^{Cal}$ (nm) ( $\pm 0,2$ )	Rugosidade ( $\sigma$ ) (nm)
Substrato	MgO			0,0
1	Cr	2,0	2,0	0,3
2	Ag	20,0	21,0	0,0
3	Fe <sup>nat</sup> /Fe <sup>57</sup>	6,0	7,0	0,1
4	Mn	0,99	0,99	0,3
5	Co	2,0	2,3	0,3
6	Si	5,0	5,0	1,5
$t_{Mn}=1,16$ nm				
Camada	Elemento	$t^n$ (nm)	$t^{Cal}$ (nm) ( $\pm 0,2$ )	Rugosidade ( $\sigma$ ) (nm)
Substrato	MgO			0,0
1	Cr	2,0	2,0	0,6
2	Ag	20,0	20,7	0,0
3	Fe <sup>nat</sup> /Fe <sup>57</sup>	6,0	7,1	0,2
4	Mn	1,16	1,12	0,3
5	Co	2,0	1,7	0,4
6	Si	5,0	4,5	1,7
$t_{Mn}=1,33$ nm				
Camada	Elemento	$t^n$ (nm)	$t^{Cal}$ (nm) ( $\pm 0,2$ )	Rugosidade ( $\sigma$ ) (nm)
Substrato	MgO			0,0
1	Cr	2,00	2,0	0,3
2	Ag	20,0	26,5	0,0
3	Fe <sup>nat</sup> /Fe <sup>57</sup>	6,0	6,0	0,2
4	Mn	1,33	1,30	0,4
5	Co	2,0	1,7	0,4
6	Si	5,0	4,5	1,1
$t_{Mn}=1,80$ nm				
Camada	Elemento	$t^n$ (nm)	$t^{Cal}$ (nm) ( $\pm 0,2$ )	Rugosidade ( $\sigma$ ) (nm)
Substrato	MgO			0,0
1	Cr	2,0	2,0	0,3
2	Ag	20,0	25,0	0,0
3	Fe <sup>nat</sup> /Fe <sup>57</sup>	6,0	6,1	0,2
4	Mn	1,80	1,70	0,5
5	Co	2,0	1,6	0,5
6	Si	5,0	4,4	1,1



**Figura 4.7- Curvas de refletividade, teórica (linha preta) e experimental (linha vermelha), das  $Tr-MgO/Fe(2nm)/Ag(20nm)/Fe(6nm)/Mn(t_{nm})/Co(2nm)/Si(5nm)$  preparadas a  $50\text{ }^{\circ}C$  com  $t_{Mn}$  nominal entre 0,83 e 1,8 nm. Valores indicados na figura para a espessura do Mn ( $t_{Mn}$ ) são os obtidos dos ajustes e não os nominais.**

## 4.2 Caracterização Magnética dos filmes MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co

### 4.2.1 - Resultados e discussões sobre dados de Mössbauer

Antes de apresentarmos e discutirmos os dados Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , teceremos também algumas considerações iniciais. Em primeiro lugar, dos 6nm de Fe que depositamos, 1 nm é de  $^{57}\text{Fe}$ . Como a célula térmica usada para deposição do  $^{57}\text{Fe}$  (95% enriquecido) é bastante estável quando a sua taxa de deposição, as flutuações na espessura de Fe observadas por medidas de refletividade de raios-X podem ser consideradas proveniente da deposição da camada de Fe natural ( $^{\text{nat}}\text{Fe}$ ) realizada pelo canhão de elétron que teve que ser mudado de posição devido a necessidade inicial da deposição do Cr que estava no mesmo canhão (o canhão tem possibilidade de 4 alvos distintos). Assim, mesmo calibrando inicialmente as taxas devido à mudança de um alvo para o outro, pode haver a mudança no posicionalmente do canhão relativo à superfície do alvo; conseqüentemente alterando a taxa de deposição do Fe (o mesmo acontece com o Co). Enfatizamos, em segundo lugar, que esta variação não é tão significativa e pode ser calculada (subtraída) do espectro sem problemas, como faremos adiante. Além disso, como mostramos com os dados de DRX, as camadas de Fe crescem com estrutura ccc e, portanto, esperamos uma componente magnética no espectro Mössbauer com parâmetros hiperfinos próximos ao do Fe ccc. Mostramos então na Figura 4.8, os espectros Mössbauer de emissão (CEMS – *conversion electron Mössbauer spectroscopy*) obtidos à temperatura ambiente para a Tr-MgO/Cr/Ag/Fe/Mn( $t_{\text{Mn}}$ )/Co/Si com diferentes espessuras de Mn. Os espectros são compostos por seis linhas de emissão (sexteto), sugerindo que todos os átomos de Fe estão sujeitos a uma interação Zeeman nuclear, principalmente aqueles na interface Fe/Mn (como usamos  $^{\text{nat}}\text{Fe}$  na interface Ag/Fe fica difícil concluirmos algo a respeito desta contribuição, ou seja, se há uma redução no campo magnético hiperfino –  $B_{\text{hf}}$  – ou não). As larguras de linha dos espectros não são tão estreitas quanto àquelas de um filme de Fe puro, com a mesma espessura (amostra de calibração). De fato, as larguras de linha de emissão dos espectros CEMS são relativamente alargadas, sugerindo que uma boa fração dos átomos de Fe encontra-se submetido a uma distribuição  $B_{\text{hf}}$ . Desta

forma, nosso modelo prevê duas componentes: uma para os átomos de Fe com parâmetros hiperfinos próximos ao da fase ccc do Fe, indicando que estes átomos não estão afetados por vizinhanças diferentes daquelas do Fe e uma segunda componente, devido ao alargamento próximo a linha de base do espectro, associada aos átomos de Fe que sofrem influência direta de outras vizinhanças. Assim, realizamos os ajustes dos espectros da figura 4.8 com um sexteto (subespectro vermelho) com parâmetros hiperfinos similares ao da fase  $\alpha$ -Fe [ $IS = 0,01(2)$ mm/s relativo ao  $\alpha$ -Fe tomado à temperatura ambiente e  $B_{hf} = 33$  T], enquanto a segunda componente consiste de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (DCMH), devido à presença de átomos Mn próximos ao de Fe e/ou devido ao número reduzido da coordenação dos átomos de Fe (subespectro azul). As curvas de DCMH (mostradas no lado direito dos espectros da Figura 4.8) possuem em comum dois picos, um em torno de 31 T, e outro menor em torno de 24 T. Wu e Freeman [84] reportaram que átomos de Fe na interface exibem uma redução em seus momentos magnéticos devida à influência dos átomos de Mn na vizinhança do Fe. Esta redução nos momentos magnéticos do Fe resulta em uma diminuição nos valores de campo magnético hiperfino efetivo ( $B_{hf}^{ef}$ ) nos sítios dos átomos de  $^{57}\text{Fe}$ , os quais, em princípio, podem ser descritos como uma soma de dois principais termos:  $B_{hf}^{core} + B_{hf}^{CEP}$ . A primeira contribuição ( $B_{hf}^{core}$ ) é devida principalmente aos momentos magnéticos do Fe, enquanto a segunda ( $B_{hf}^{CEP}$ ) leva em consideração a polarização dos elétrons de condução (CEP) devido à presença de átomos de Mn e/ou ao número reduzido de átomos de Fe na interface [77]. Em outras palavras, para uma interface plana e uniforme (*flat*), esperaríamos que um espectro CEMS pudesse ser basicamente composto por (i) uma interface ideal de  $^{57}\text{Fe}/\text{Mn}$  e (ii) contribuição de Fe massivo ccc (camadas de Fe fora da interface). Para uma interface rugosa, entretanto, existem várias configurações não equivalentes para os átomos de  $^{57}\text{Fe}$ , ou seja, configurações em que os átomos de  $^{57}\text{Fe}$  se encontram nas quinas, nos degraus, nas bordas e nas regiões planas da interface, resultando portanto em uma vasta faixa de valores de ( $B_{hf}^{ef}$ ) devida à variação do termo relativo aos elétrons de condução (CEP). Existe também a possibilidade de formação de

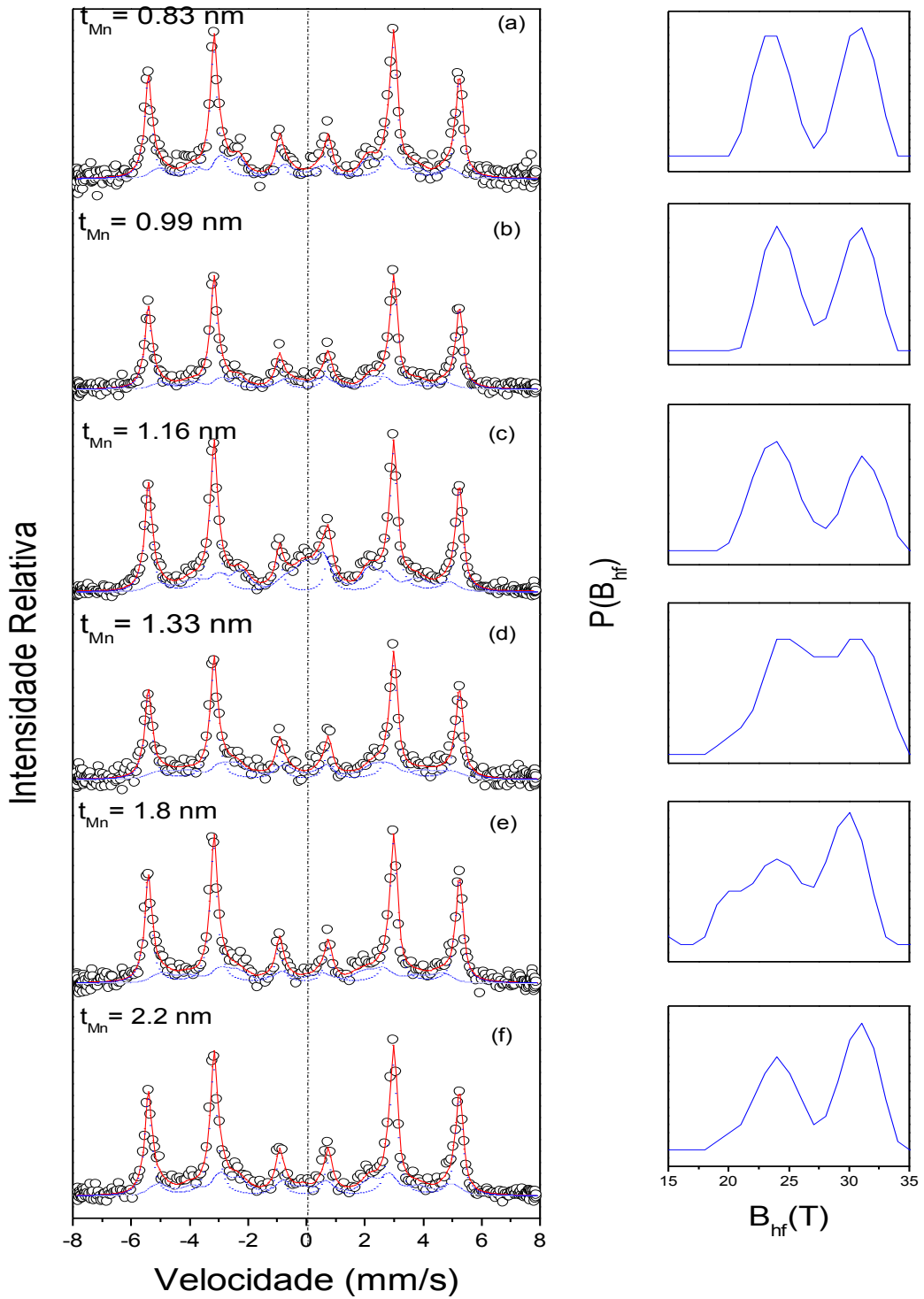
uma liga propriamente dita entre os átomos localizados na interface, resultando em uma distribuição (magnética ou elétrica) ao invés de sítios de Fe bem definidos. A distinção entre as possibilidades A (rugosidade, degraus, etc) da B (liga) é relativamente difícil de ser separada via Mössbauer, entretanto os deslocamentos isoméricos ( $\delta \sim 0,0\text{mm/s}$  em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$  à temperatura ambiente) da distribuição são próximos ao do  $\alpha\text{-Fe}$ , sugerindo que aparentemente não há formação de uma liga Fe/Mn conhecidas [85]. O valor de  $B_{\text{hf}} \sim 24\text{ T}$  podem estar sugerindo um grande número de vizinhos de Mn (centro da camada de Mn), enquanto  $31\text{ T}$  seriam devido aos átomos de Fe com vizinhos de Mn nas interfaces. Adicionalmente, os valores de  $I_{23}$  ( $I_{45}$ ) para as duas componentes ficam próximos de 4 e como a radiação  $\gamma$  de  $14,4\text{ keV}$  incide perpendicularmente ao plano da amostra, constatamos que a magnetização dos átomos de Fe está no plano do filme para ambas as componentes

Em resumo, o sexteto (subespectro vermelho) está diretamente relacionado com os átomos de Fe tendo somente Fe como primeiros, segundos, terceiros vizinhos (fase ccc do Fe). Já a DCMH nos fornece a fração de átomos afetados por efeitos da interface Fe/Mn. Logo, a área de DCMH nos dá informações a respeito da rugosidade interfaciais medidas por Espectroscopia Mössbauer. Para todas as  $\text{Tr-MgO/Cr/Ag/Fe/Mn}(t_{\text{Mn}})/\text{Co}$ , com  $t_{\text{Mn}}$  variando entre  $0,83$  a  $2,2\text{ nm}$ , as frações relativas aos átomos de Fe com propriedades ccc variam entre  $59\%$  e  $71\%$ , indicando que a maior parte dos átomos de Fe de  $1\text{ nm}$  de  $^{57}\text{Fe}$  depositados na interface, continua possuindo propriedades similares ao da fase  $\alpha\text{-Fe}$ . Em outras palavras, considerando que (i)  $1\text{ nm}$  de  $^{57}\text{Fe}$  da interface Fe/Mn representa a maior fração da área total do espectro Mössbauer e (ii) existe aproximadamente  $2\%$  de  $^{57}\text{Fe}$  na camada de  $^{\text{nat}}\text{Fe}$  depositada também contribui para o espectro com o sexteto, apresentamos na Tabela 4.3 (consideramos os valores de espessuras para o Fe calculadas por DRX) a espessura, em nm, da camada de  $\alpha\text{-Fe}$  afetada na interface Fe/Mn. Destes dados inferimos que não há uma grande variação da camada de  $\alpha\text{-Fe}$  afetada com o aumento da espessura de Mn para a interface inferior Fe/Mn e que as diferentes amostras apresentam, mesmo sendo

preparadas separadas, interfaces Fe/Mn relativamente similares. Os resultados obtidos por Mössbauer aparentemente são ligeiramente diferentes daqueles obtidos por análise quantitativa das medidas de refletividade. Esta aparente discrepância está associada ao comprimento de correlação que cada técnica pode medir, mas a ordem de grandeza está em acordo.

**Tabela 4.3 – Percentual da fração de  $\alpha$ -Fe obtida do ajuste dos espectros Mössbauer apresentados na Figura 4.8 e a espessura da camada afetada na interface Fe/Mn, calculada subtraindo a contribuição de 2 % de  $^{57}\text{Fe}$  na camada de  $^{\text{nat}}\text{Fe}(t_{\alpha\text{-Fe}})$ .**

$t_{\text{Mn}}$ (nm)	(%) $\alpha$ -Fe	$t_{\alpha\text{-Fe}}$ (nm) ( $\pm 0,2$ )
0,83	65	0,4
0,99	70	0,3
1,16	59	0,5
1,33	64	0,4
1,80	71	0,3
2,20	64	**

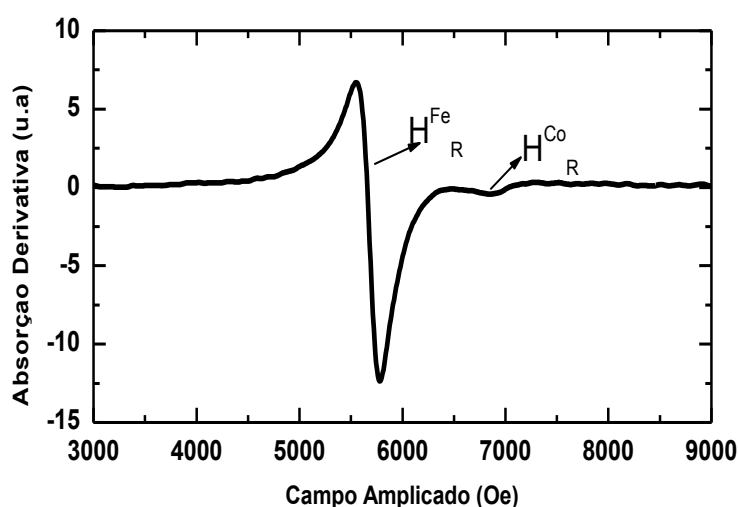


**Figura 4.8 - Espectros CEMS obtidos à temperatura ambiente para  $Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6nm)/Mn(t_{nm})/Co(2nm)$  com  $t_{nm}$  entre 0,83 e 2,2 nm. Os pontos são dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos subspectros e ao ajuste total. No lado direito desta figura as curvas de distribuição de  $B_{hf}$ . Os valores de espessuras de Mn ( $t_{Mn}$ ) estão indicados na figura.**



#### 4.2.2 – Resultados e Discussões sobre os dados de Ressonância Ferromagnética (FMR – *ferromagnetic resonance*)

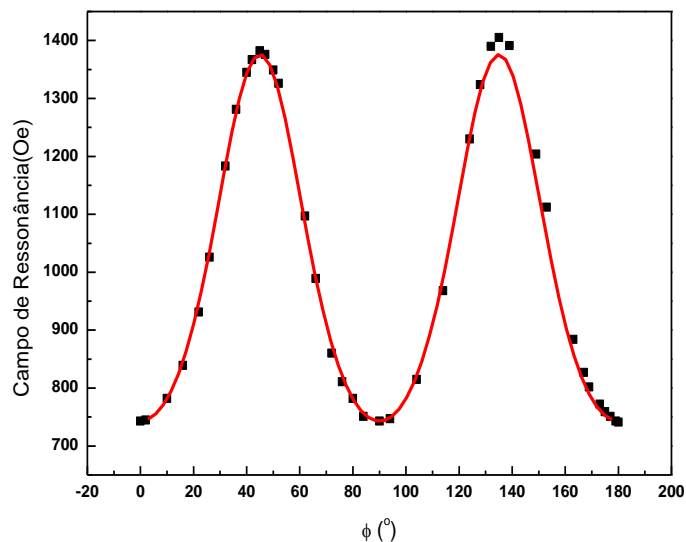
Na Figura 4.9 apresentamos o espectro de FMR da tricamada Fe(6nm)/Mn(0,83 nm)/Co(2nm) na banda X (9,79 GHz). É nítido na figura a presença de dois campos de ressonância, um devido a camada de Fe e o outro devido a camada de Co. Assim, através da varredura em todo o plano ( $0^\circ$  até  $360^\circ$ ), encontramos a dependência angular do campo de ressonância com o ângulo de ressonância.



**Figura 4.9 - Espectro de FMR (banda X – 9,79 GHz) tomado à temperatura ambiente e com campo magnético estático aplicado no plano da tricamada MgO/Fe(6nm)/Mn(0,83nm)/Co(2nm).  $H_R^{Fe}$  e  $H_R^{Co}$  são os campos de ressonância devido às camadas de Fe e Co, respectivamente.**

Inicialmente apresentaremos os resultados de medidas de FMR de uma das bicamadas discutidas na Seção 4.1.1 (**amostra-A**). O espectro de ressonância ferromagnética (não mostrado) obtido em banda X (9,79 GHz) para esta amostra possui somente uma linha de absorção (um único campo de ressonância), obviamente proveniente da fase ccc do Fe. Na Figura 4.10 apresentamos então a dependência angular do campo de ressonância ( $H_R$ ) em relação ao plano do filme, para a bicamada MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(2,2 nm). Observamos que o campo  $H_R$  muda com a variação do ângulo azimutal  $\Phi_H$ , (que determina a orientação do campo magnético externo aplicado no plano do

filme). Esta mudança apresenta um comportamento de simetria biaxial, caracterizada pelo período de  $90^\circ$ , conforme mostrado na Fig. 4.10. Tal simetria é típica de sistemas cúbicos do Fe, corroborando com nossos resultados de RHEED (Figura 4.1).



**Figura 4.10 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado no plano do filme, para a bicamada MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(2.2 nm).**

Como mencionamos no capítulo 3, realizamos medidas de FMR para a amostra MgO/Cr/Ag/Fe/Mn(0,83nm)/Co/Si e MgO/Cr/Ag/Fe/Mn(0,99nm)/Co/Si, que definimos como amostra-C e amostra-D. Diferentemente do caso da bicamada discutido anteriormente, os espectros de FMR da amostra-C e amostra-D possuem uma nova linha de absorção/ressonância, que é atribuída a camada de Co devido (i) menor área e (ii) valor do campo de ressonância  $H_R^{Co}$  maior do que aquele atribuído a camada de Fe  $H_R^{Fe}$ . Na Figura 4.11 e 4.12 mostramos a dependência angular (no plano) dos campos de ressonâncias  $H_R^{Fe}$  e  $H_R^{Co}$  para a amostra-C e amostra-D, respectivamente. Notamos que a simetria biaxial é mantida tanto para a camada de Fe quanto para a de Co, indicando que ambas possuem simetria cúbica. Os resultados permitem claramente identificar um acoplamento não colinear entre as magnetizações das camadas

individuais de Fe e Co, pois é notório um ângulo de acoplamento de aproximadamente  $25^\circ$  para amostra-C e  $3^\circ$  para amostra-D.

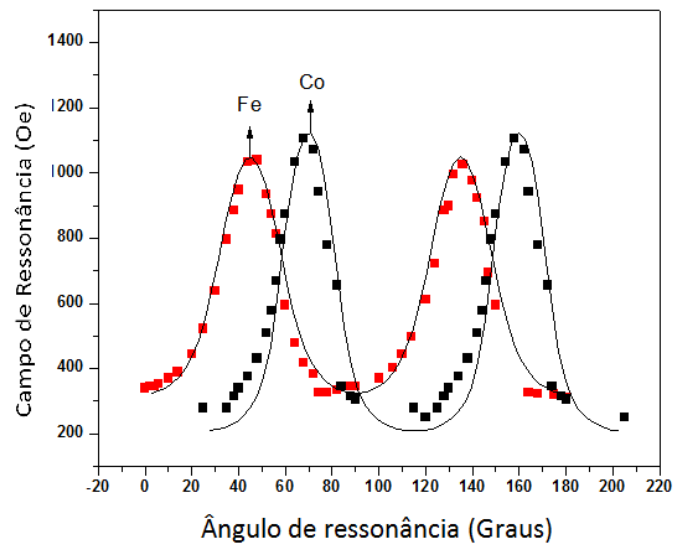


Figura 4.11 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado no plano do filme, para a Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,83 nm)/Co(2 nm). Os pontos pretos referem-se ao comportamento relativo a camada de Co, enquanto os vermelhos são devidos a camada de Fe. A distância entre os picos desta curva é de aproximadamente  $25^\circ$ , que corresponde ao ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co.

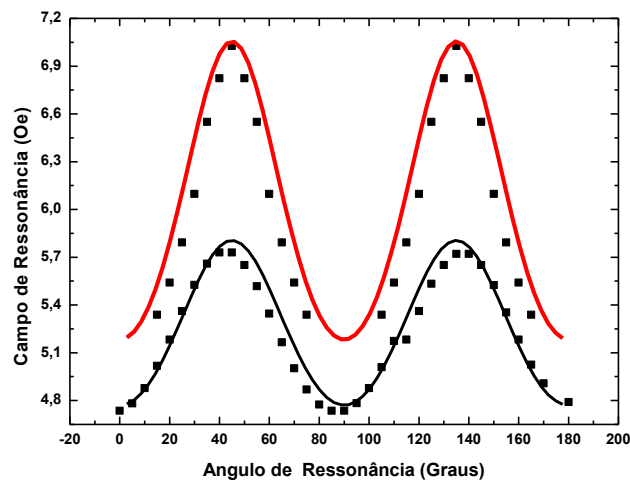
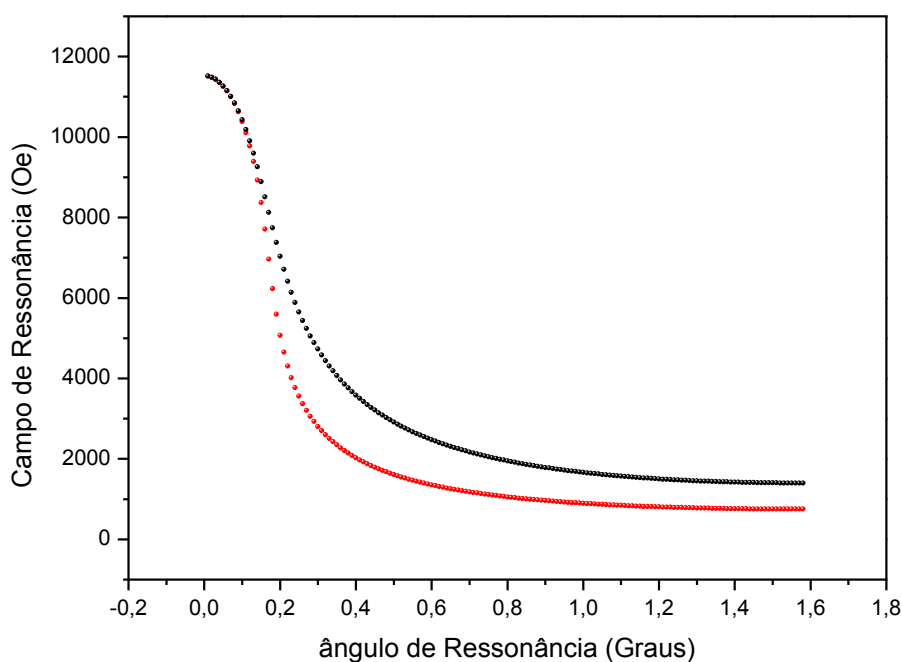


Figura 4.12 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado no plano do filme, para a Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,99 nm)/Co(2 nm). Os pontos pretos referem-se ao comportamento relativo a camada de Co, enquanto os vermelhos são devidos a camada de Fe. A distância entre os picos desta curva é de aproximadamente  $3^\circ$ , que corresponde ao ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co.

Das medidas de FMR, com o campo aplicado fora do plano do filme (Fig. 4.13), permitiram encontrar anisotropias magnéticas para as camadas de Fe e Co da amostra-C. Através dos ajustes dos resultados experimentais encontramos os seguintes parâmetros:  $g=2,06$ ;  $M=1140$  G;  $H_k=350$  G para o Fe e  $g=2,2$ ;  $M=1005$  G;  $H_k=438$  G para o Co. Através da Equação 3.12 encontramos que as anisotropias do Fe e do Co são de  $K_{Fe}=2.0 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $K_{Co}=2.2 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

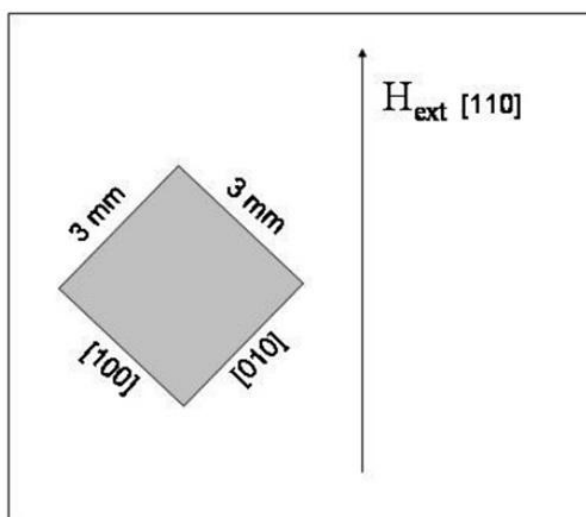


**Figura 4.13 - Dependência angular do campo de ressonância, com o campo magnético externo aplicado fora do plano do filme, para a *Tr-MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,83 nm)/Co(2 nm)*. Os pontos pretos referem-se ao comportamento relativo a camada de Co, enquanto os vermelhos são devidos a camada de Fe.**

Em primeiro lugar, podemos então dizer que as anisotropias de Fe e Co, são da mesma ordem e a do Co é 10% superior aquela do Fe para a amostra-C. Infelizmente, não conseguimos realizar medidas de FMR nas demais amostras. Em resumo com as medidas de FMR, concluímos que a anisotropia da camada de Co é maior que a do Fe, e as camadas de Fe e Co estão acopladas e são não colineares.

### 4.2.3 - Resultados e discussões sobre as medidas de VSM

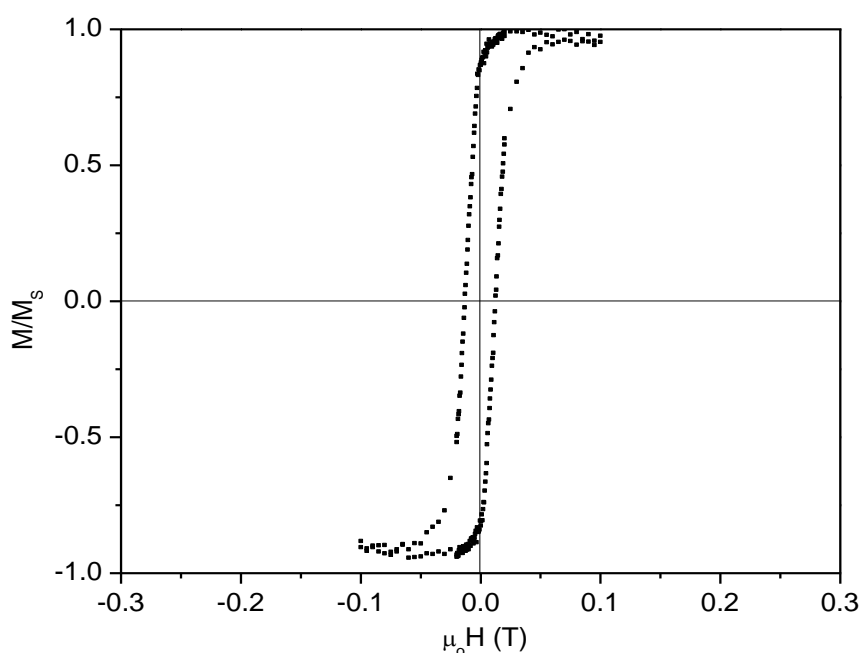
Investigamos as propriedades magnéticas volumétricas das tricamadas Fe/Mn/Co através de medidas de magnetização em função do campo aplicado [curvas  $M(H)$ ] tomadas em 300 K. Em todos os casos, a intensidade do campo magnético aplicado satisfaz a condição de saturação de magnetização das amostras. O campo externo teve sua direção ao longo do eixo de fácil magnetização da fase de  $\alpha$ -Fe, que é a direção [100], ou seja, ao longo da direção [110] do substrato MgO, conforme ilustrado na Figura 4.14. Como a espessura da camada  $\alpha$ -Fe é três vezes a da camada de Co, a sua energia magnética é bastante superior e podendo definir o eixo de fácil magnetização do sistema na presença de campos magnéticos externos.



**Figura 4.14 - Visão esquemática da direção do campo aplicado para as medidas de magnetização das tricamadas MgO/Cr/Ag/Fe/Mn/Co/Si.**

Iniciamos nossa discussão, apresentando as curvas  $M(H)$  Figura 4.15, para a bicamada Fe (6 nm)/Mn(2,2 nm). Observamos que o laço de histerese magnética (normalizado ao valor máximo da magnetização  $M_S$ ) tem uma forma praticamente quadrada, com baixo valor de campo coercivo e com a saturação da magnetização sendo obtida para campos de 0,1 T. Essas são características de materiais magnetomoles, ou seja, materiais com baixa anisotropia, onde os momentos dos átomos de Fe são facilmente orientados

pelo campo. Com esta medida na bicamada, confirmamos nossa suposição de que o eixo de fácil magnetização da camada de Fe é realmente a da direção [110] do substrato de MgO (001). Fora desta direção, figura não mostrada, a curva fica mais inclinada, ou seja, a saturação da magnetização da camada de Fe é atingida para campos magnéticos mais intensos. Estes resultados de magnetização são similares aos reportados na literatura para Fe/MgO [15, 26, 86]

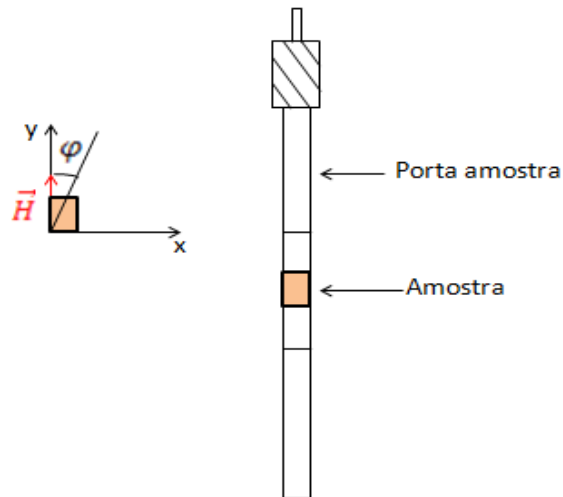


**Figura 4.15 – Laço de histerese magnética  $M(H)$  obtido a 300 K para a bicamada Fe(6nm)/Mn(2,2nm). O campo magnético é aplicado na direção [110] do MgO (001), que corresponde a direção de fácil magnetização da camada de  $\alpha$ -Fe.**

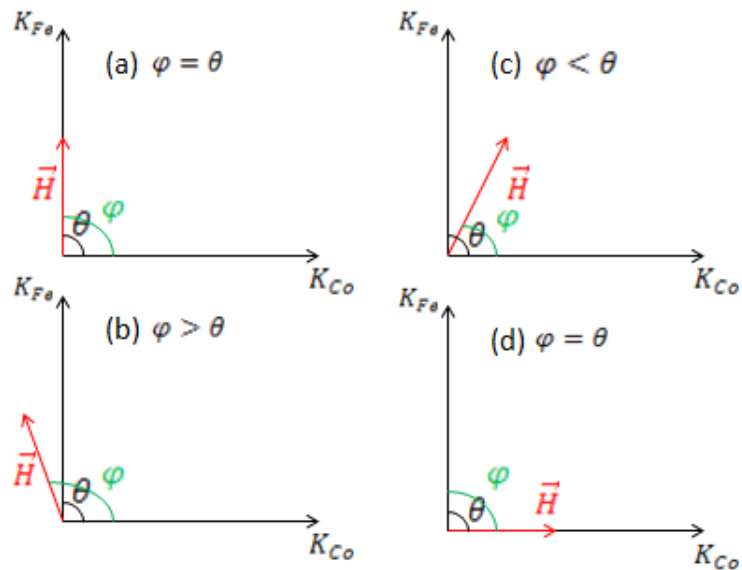
Retornando a questão das tricamadas Fe/Mn/Co, temos que recordar primeiramente que a anisotropia do Fe é ligeiramente menor que a do Co, conforme sugerem os resultados de FMR. Portanto, por ter uma espessura maior e menor anisotropia magnética, tomamos o seu eixo de fácil magnetização como àquele de fácil magnetização da tricamada. Assim, fixamos as amostras, no porta-amostra (Figura 4.16), tal forma que a direção do campo aplicado seja a de fácil magnetização do  $\alpha$ -Fe. Esse procedimento

pode reduzir as dificuldades de análise do ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co, conforme discutiremos abaixo usando a Figura 4.17.

Fixamos o eixo de fácil para o Fe por que dessa forma, ao estudarmos o ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co, estaremos analisando apenas a anisotropia do Co.



**Figura 4.16 – Ilustração do porta-amostra para medidas magnéticas pelo método de VSM, opção do sistema PPMS-evercool – I instalado no LEMAG/UFES. O eixo-y define a direção do campo magnético aplicado pelo eletroímã supercondutor do PPMS. Mostramos ao lado do porta-amostra, um objeto quase quadrado representado a amostra que, por sua vez, pode ser rotacionada de um ângulo  $\varphi$  com relação a direção do campo aplicado.**



**Figura 4.17 - Representação dos eixos de fácil magnetização do Fe e do Co, com campo aplicando em diferentes direções  $\varphi$ .**

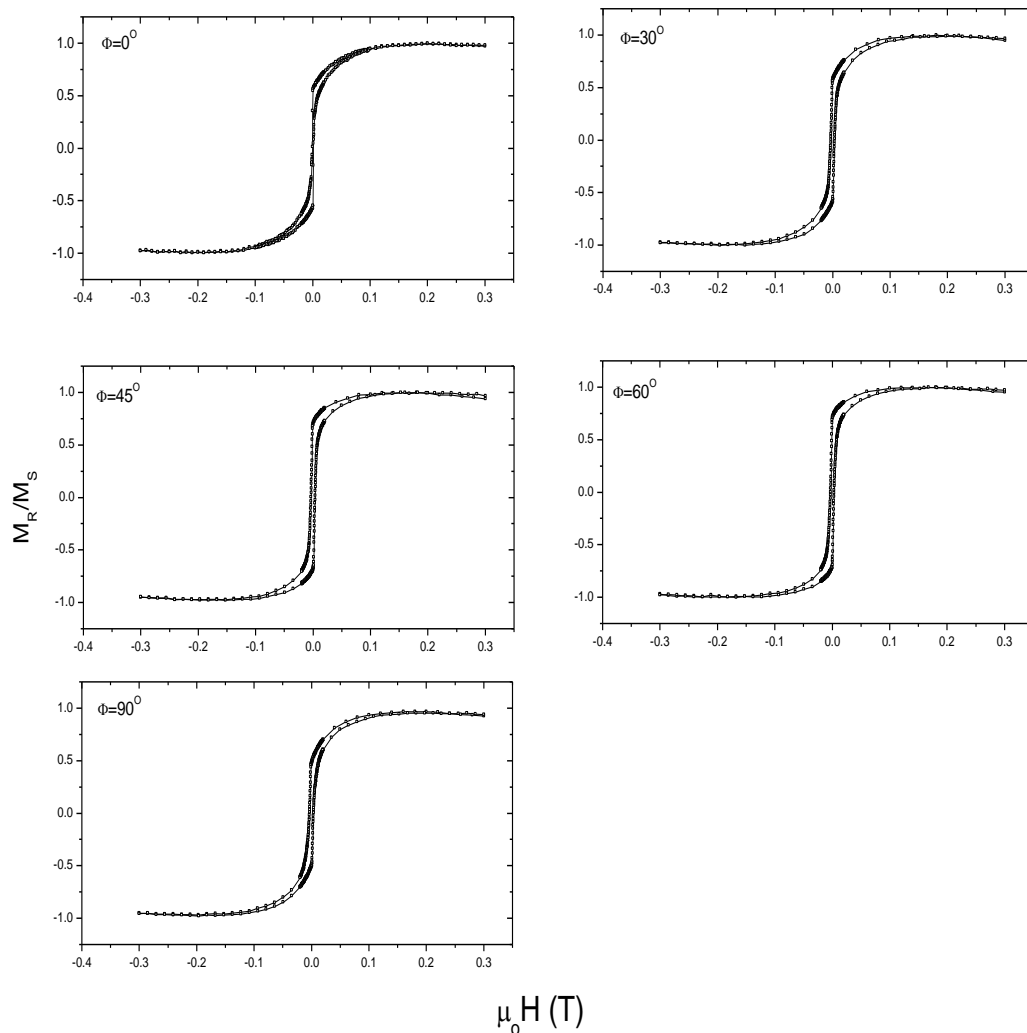
Primeiramente, vamos fazer uma breve discussão da questão das anisotropias das camadas ferromagnéticas em relação ao campo aplicado, já que podemos tomar medidas de  $M(H)$  rodando o plano da amostra (filme quadrado) de um ângulo  $\varphi$  com relação ao eixo  $y$  (Fig. 4.16) entre  $0^\circ$  a  $90^\circ$  para o caso de simetria cúbica (nosso sistema de estudo). A rotação da amostra relativa à direção do campo aplicado pode gerar, pelo menos, quatro situações distintas que ilustramos na Figura 4.17.

No caso (Fig. 4.17a), o campo aplicado está ao longo da direção de fácil magnetização do Fe e na direção de difícil do Co (assumimos a direção de difícil do Co, fazendo um ângulo  $\theta$  com a camada de Fe). Portanto,  $\varphi$  corresponde ao ângulo entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização do Co, que está, neste caso, a um ângulo  $\varphi$  da direção do campo aplicado. Assumindo saturação das camadas ferromagnéticas, a energia Zeeman gerada pelo campo magnético aplicado competirá e terá que vencer basicamente a energia de anisotropia magnetocristalina da camada de Co. Assim, a superposição dos laços ferromagnéticos das camadas de Fe e de Co, gerará um laço similar ao de um sistema com campo aplicado na direção de difícil magnetização, exceto pelos valores de magnetização remanente, campo para saturação, etc, conforme discutiremos abaixo. Neste caso,



particular (Fig. 4.17a), o ângulo de acoplamento  $\theta$  entre os filmes de Fe e Co é o ângulo entre o campo aplicado e a direção de magnetização da camada ferromagnética de Co, pois ( $\varphi_{Fe} - \varphi_{Co} = \theta$ ). No caso ilustrado na Fig. 4.17b, o campo aplicado está em uma direção que terá que gastar energia para rodar os momentos magnéticos dos átomos de Fe e Co simultaneamente a partir de seus estados de saturação. Nesta configuração, a direção do campo magnético prevê um ângulo maior para a camada de Co relativamente ao caso Fig. 4.17a. Portanto, o ângulo  $\varphi$  será maior que  $\theta$  entre as camadas ferromagnéticas de Fe e Co. No caso esquematizado na Fig. 4.17c, o campo aplicado está em uma direção intermediária entre as anisotropias das duas direções de fácil magnetização das camadas ferromagnéticas de Fe e Co, sugerindo então que o ângulo medido  $\varphi$  seja menor do que o ângulo entre as magnetizações de Fe e Co, ou seja,  $\varphi < \theta$  (Fig. 4.17c). Nos casos 4.17b e 4.17c terão curvas M(H) completamente diferentes e a configuração 4.17c favorece um laço de histerese mais quadrado se comparado com o caso 4.17a, por exemplo. Finalmente, no caso Fig. 4.17d, a direção do campo aplicado encontra-se na direção de fácil do Co, conseqüentemente na direção de difícil magnetização da camada de Fe forma um ângulo  $\varphi$  (oposto ao caso mostrado Fig. 4.17a). Nessa situação, encontramos também que  $\varphi = \theta$  (Fig. 4.17 d), porém, estamos agora analisando  $\varphi$  com relação ao eixo de fácil do Co. Vemos então que tanto na situação (a) quanto na (d) que  $\varphi = \theta$ . Entretanto, devemos salientar que as curvas M(H) para os dois casos devem ser diferentes, pois as anisotropias e as espessuras das camadas de nosso sistema são diferentes. Em resumo, os laços de histereses magnéticas são diferentes se tomarmos diferentes direções para aplicação do campo magnético relativamente aos eixos de fácil magnetização do Fe e do Co. A dependência angular ( $\varphi$ ) discutida acima é representada em nosso estudo com as curvas de M(H) tomados em 300 K (Figura 4.18) para a amostra MgO/Cr/Ag/Fe(6 nm)/Mn(0,99 nm)/Co(2 nm), onde  $\varphi$  variou de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$ . Notamos, desta figura, que a direção que fornece a curva com formato mais quadrado é aquela para a direção em que  $\varphi$  faz um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo y, definido na Fig. 4.16. Neste caso,  $M_R/M_S$  é da ordem de 0,72. Concluímos assim que podemos definir a posição angular entre o campo aplicado e a direção do eixo de fácil do Fe através de

duas formas distintas, ou seja, ou por uma análise visual da forma das curvas  $M(H)$  e/ou calculando a relação  $M_R/M_S$ , já que a camada de Fe possui maior espessura e magnetização de saturação.



**Figura 4.18 - Curvas  $M(H)$  tomadas a 300 K para a trcamada Fe(6nm)/Mn(0,99nm)/Co(2nm). Obtivemos estas curvas fazendo variar a posição da amostra relativa à direção do campo magnético para ângulos ( $\Phi$ ):  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$ , conforme ilustrado na Figura 4.16.**

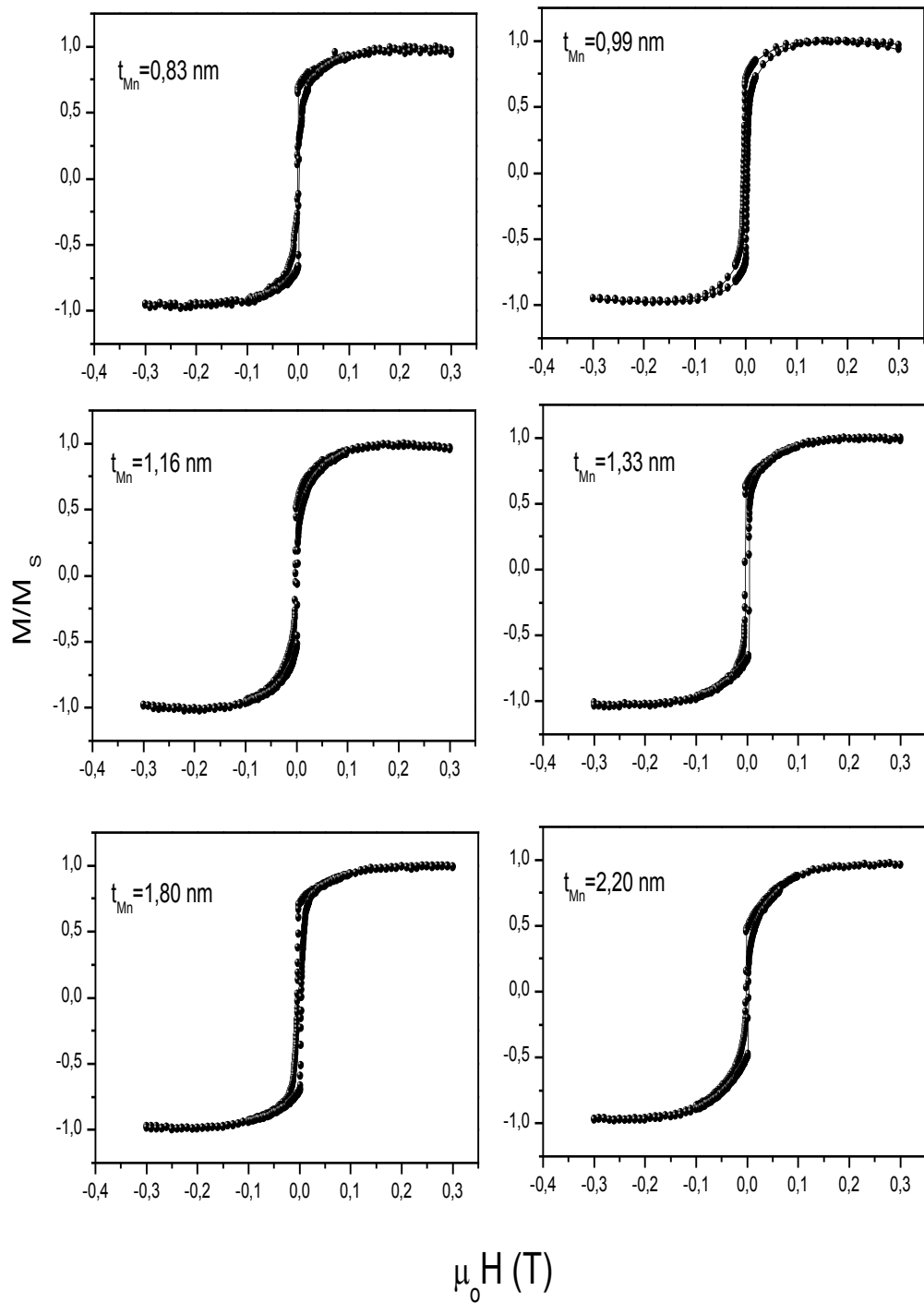
Vamos agora discutir a questão do ângulo de acoplamento entre as camadas de Fe e Co mediadas pela camada AFM do Mn, assumindo o eixo de fácil magnetização da trcamada definida a partir da camada de Fe. Esperamos, então uma forma quadrada das curvas  $M(H)$  quando o ângulo de

acoplamento entre as camadas de Fe e Co for tipo ferromagnético ( $\theta = 0^\circ$ ). Uma redução significativa no valor total da magnetização de remanência ocorrerá para o caso onde o acoplamento entre as camadas for antiferromagnético ( $\theta = 180^\circ$ ). No entanto, qualquer valor de ângulo  $\theta$ , diferente destes, leva há um acoplamento do tipo não colinear no plano do filme. No caso do acoplamento não colinear enfatizamos que também haverá uma queda da magnetização remanente do sistema, devido principalmente a contribuição do Co (campo aplicado fora do eixo de fácil magnetização, já que a direção [110] do MgO é a de fácil magnetização do Fe). Temos que ter em mente que as curvas  $M(H)$ , para as tricamadas Fe/Mn/Co, são na verdade uma sobreposição das curvas  $M(H)$  das camadas de Fe e de Co, como discutido acima. Além disso, como discutido no Capítulo 2, haverá um ângulo de acoplamento que dependerá da estrutura de spin da camada AFM do Mn. De qualquer forma, a magnetização resultante, em módulo, é a soma de três termos: dois termos relativos às magnetizações de cada camada, que dependem de suas espessuras e valores de magnetização volumétrica e um terceiro termo que acopla as magnetizações das camadas de Fe e Co. Este último, por sua vez, tem uma dependência com cosseno do ângulo de acoplamento  $\theta$  das camadas ferromagnéticas, tal que  $M_R \sim [M_1^2 + M_2^2 + 2 \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2]^{1/2}$  (negrito representa vetor). Por isto, quanto mais próximo da unidade estiver o valor de  $M_R/M_S$ , mais fácil é alinhar os momentos magnéticos individuais das camadas, conseqüentemente mais próximo de  $\theta = 0^\circ$  é o acoplamento (acoplamento ferromagnético). Curvas  $M(H)$  para as tricamadas Fe/Mn( $t_{Mn}$ )/Co, com  $t_{Mn}$  entre 0,83 e 2,2 nm apresentamos na Fig. 4.19. Variamos a espessura da camada AFM do Mn para estudarmos a variação do o ângulo de acoplamento entre as camadas ferromagnéticas de Fe e Co separadas pelo espaçador AFM Mn. Da análise da grandeza física definida como  $M_R/M_S$ , encontramos acoplamentos não colineares para essas amostras já que nenhuma delas apresentou  $M/M_R \sim 1$ . Estes resultados são similares aos reportados por Yan e colaboradores para o sistema Fe/Mn/Fe, exceto pela dependência angular que é diferente [15].

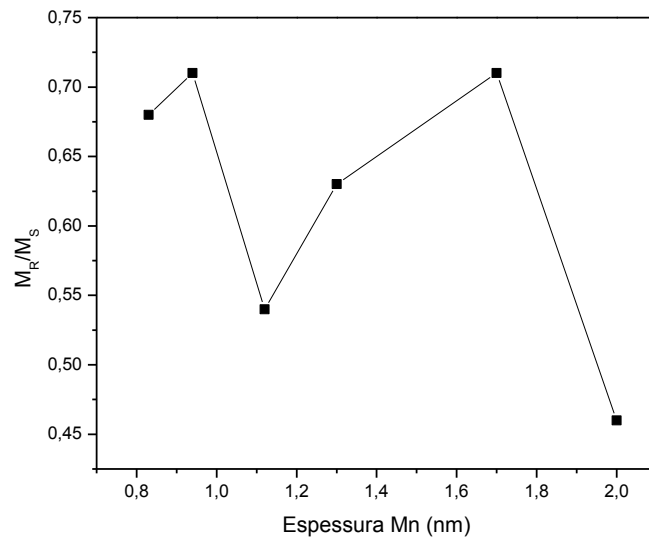
Algumas características que devemos destacar para as curvas de  $M(H)$  mostradas na figura 4.19: Os estados magnéticos não colineares são facilmente modificados pela ação do campo magnético externo, ou seja, facilmente a magnetização das tricamadas é levada para um estado de saturação com relação a direção do campo externo. Em geral, o valor de saturação está ligeiramente acima de volta de 0,1 T (Fig. 4.19). Além disso, observamos que as curvas tomadas entre +0,3 até -0,3 são ligeiramente diferentes daquelas obtidas entre -0,3 até +0,3 T, ou seja, há uma certa assimetria nos laços. De fato, observamos que aparentemente há um gasto maior de energia para o processo inverso (-0,3 até +0,3 T), indicando que esta parte do laço não está somente vinculada a rotação da magnetização, mas sim, talvez, a processo de nucleação de domínios, possivelmente devido a regiões de interfaces (ou estados de magnéticos frustrados, conforme reportado na literatura para interfaces Fe/Mn [20]). Este efeito de assimetria ainda não está claro e merece maior atenção para o seu entendimento. Entretanto, devemos ressaltar que a nucleação de domínios magnéticos ocorre de forma diferente nos ramos superior e inferior de cada curva. Ou seja, enquanto que no ramo superior, temos o surgimento de domínios e rotação dos momentos, no ramo inferior, à medida que o campo diminuía para valores negativos (até - 0.1 T) observamos uma dificuldade maior para magnetizar o material. Em princípio, associamos esse fato a um possível surgimento de novos domínios em regiões de baixos campos. Esses novos domínios podem estar associados com as diferentes anisotropias observadas para os filmes de Fe e Co, uma vez que a rotação dos momentos magnéticos e o deslocamento das paredes de domínio vão ocorrer de formas diferentes para cada filme.

Na Figura 4.20, observamos uma flutuação da grandeza  $M_R/M_S$  com o aumento da espessura de Mn ( $t_{Mn}$ ). Tomando em conta a medida de FMR para a tricamada Fe/Mn(0,83 nm)/Co que mostra um acoplamento não colinear de  $25^\circ$  entre as camadas ferromagnéticas de Fe e Co e associando a grandeza  $M_R/M_S$  com este acoplamento, podemos inferir que o acoplamento entre as camadas ferromagnéticas de Fe e Co varia com o aumento da camada de Mn. Este aumento não é sistemático, pois há uma flutuação da grandeza  $M_R/M_S$ ,

indicando flutuação também no ângulo de acoplamento  $\theta$ . Assim considerando que (i) quando mais próximo da unidade estiver a relação  $M_R/M_S$  menor será o ângulo de acoplamento e (ii) a rugosidade interfacial Fe/Mn não mudou significativamente para a camada de Fe (resultados CEMS), esta flutuação da grandeza  $M_R/M_S$  deve estar intimamente relacionada ou com uma variação da espessura da camada AFM do Mn (variação da estrutura de spin do AFM) ou devido a uma flutuação da rugosidade da interface Mn/Co que não pôde ser medida, mas que indiretamente esta presente se tomarmos as medidas de RHEED que sugerem um aumento da rugosidade Mn (redução da intensidade) com aumento da sua espessura. Em resumo, como a rugosidade na interface Fe/Mn é assumida constante pelos dados de CEMS e há uma variação na espessura do Mn, podemos associar essa flutuação no ângulo de acoplamento  $\theta$  primeiramente com o aumento da espessura de Mn. Todavia, ressaltamos que não houve um estudo da interdifusão na interface Mn/Co, que poderia contribuir para esta flutuação no ângulo de acoplamento também. Este ponto requer futuras investigações. De qualquer forma, podemos concluir que há acoplamentos não colineares entre as camadas de Fe e Co. este ângulo de acoplamento depende de dois fatores: (i) estrutura de spin do AFM Mn e (ii) diferentes rugosidades interfaciais, principalmente da interface Mn/Co devido ao aumento da rugosidade da camada de Mn à medida que sua espessura cresce. Finalmente, esta flutuação também pode ter contribuição da fase  $\alpha$ -Mn que, em geral, é estabilizada para altos valores de  $t_{Mn}$ .



**Figura 4.19 – Curvas  $M(H)$  tomadas a 300 K para as tricamadas Fe/Mn( $t_{Mn}$ )/Co com  $t_{Mn}$  entre 0,83 e 2,2 nm.**



**Figura 4.20 – Dependência da grandeza  $M_R/M_S$  em função da espessura da camada de Mn. Valores  $M_R/M_S$  obtidos a partir das curvas mostradas na Figura 4.19.**

## Capítulo 5

### Conclusões

Nesta dissertação de mestrado, investigamos propriedades estruturais e magnéticas de superestruturas do tipo MgO(001)/Cr/Ag/Fe/Mn/Co/Si, com variação da espessura de Mn ( $t_{Mn}$ ) entre 0,83 – 2,2 nm. Usamos as camadas de Cr e Ag crescidas sequencialmente sobre substratos orientados de MgO (001) para propiciar um crescimento melhor das camadas de Fe, já que o crescimento do Fe sobre o MgO era do tipo grãos ao invés de crescimento em forma de camada homogênea e contínua. Escolhemos espessura da camada de Fe superior a do Co devido seu valor diferente de anisotropia magnética (anisotropia do Co maior do que a do Fe), ou seja, se a camada do Co fosse da mesma ordem daquela do Fe, o primeiro dominaria os laços magnéticos e o magnetismo do material. Portanto, como desejamos estudar os acoplamentos entre as camadas de Fe e Co, tivemos que tomar esta diferença de 3 para 1 entre as espessuras de Fe e Co, respectivamente.

Caracterizamos as propriedades estruturais das multicamadas MgO/Cr/Ag/Fe/Mn( $t_{Mn}$ )/Co/Si através de medidas de difração *in-situ* e *ex-situ*. Usamos a difração por reflexão de elétrons de altas energias (RHEED) para determinarmos o crescimento epitaxial no plano das camadas individuais das multicamadas MgO/Cr/Ag/Fe/Mn( $t_{Mn}$ )/Co/Si. Fizemos esta análise por comparação entre padrões de RHEED das camadas individuais, ou seja, conhecido a epitaxia do Cr sobre o MgO(001), tomamos como referência e depois acompanhamos se o padrão mudava ou não. Por meio de medidas *ex-situ* de difração de raios-X em baixos ( $2\theta < 10^\circ$ ) e altos ângulos ( $2\theta > 20^\circ$ ), determinamos a epitaxia das camadas fora do plano do filme, as estruturas cristalinas estabilizadas e a rugosidade interfacial. Estudamos as propriedades magnéticas de interface e de volume, principalmente das tricamadas Fe/Mn( $t_{Mn}$ )/Co (sistema de interesse) com as técnicas espectroscopia Mossbauer de elétrons de conversão (CEMS), ressonância ferromagnética (FMR) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).



Particularmente, mostramos que a epitaxia para as camadas de Cr, Ag e Fe sobre o MgO (001) se dá com certa facilidade. Verificamos ainda que a utilização das camadas de Cr sobre o MgO e a Ag sobre o Cr favorece melhor crescimento das camadas de Fe, já que medidas de refletividade de raios-X (em baixos -  $2\theta < 10^\circ$ ) sugerem que a rugosidade diminui quando se procede o protocolo do crescimento MgO/Cr/Ag/Fe. Por outro lado, conseguimos observar que a camada de Mn apresentava, pelo menos, três efeitos distintos (i) sempre para valores melhores do que 1,16 nm o crescimento se dava epitaxialmente no plano, (ii) em alguns casos o crescimento epitaxial acontecia para altas espessuras de Mn (altos valores de  $t_{Mn}$ ) como demonstramos para a amostra denominada de **amostra-A** no texto do Capítulo 4. Em outros casos, havia uma transição de fase estrutural e também mudança no modo de crescimento das camadas que passava do modo camada-camada para camada-ilha (padrão RHEED mostrando pontos ao invés de *streaks*/listras) e (iii) finalmente a rugosidade da camada superficial de Mn aumentava à medida que sua espessura crescia, visto por redução da intensidade do feixe na tela do RHEED e pelas medidas de difração de raios-X em baixos ângulos. Adicionalmente, os resultados de difração de raios-X (altos ângulos,  $2\theta > 20^\circ$ ) indicam que os filmes de Fe, Mn e Co cresceram com a mesma textura (002), reforçando o processo de epitaxia fora do plano.

Na caracterização hiperfina, conseqüentemente do magnetismo de interface, os resultados de CEMS forneceram informações da interface Fe/Mn, onde depositamos 1 nm de  $^{57}\text{Fe}$  nesta interface. Conseguimos distinguir duas componentes: uma associada aos átomos de Fe com parâmetros hiperfinos próximos ao da fase  $\alpha\text{-Fe}$ , conseqüentemente atribuímos esta fração aos átomos de Fe fora da região de interface (fração não afetada pela interface) e uma segunda componente atribuída aos átomos de Fe na região de interface com o Mn, portanto afetada por esta região, quer por redução no número de vizinhos de Fe, quer por presença do Mn entre outros fatores. Em ambas componentes, determinamos (através dos ajustes dos espectros Mössbauer) que as razões das intensidades das linhas 2 e 3 -  $I_{23}$  (ou 5 e 4 -  $I_{54}$ ) têm valores próximos de 4, indicando que os momentos magnéticos dos átomos de

Fe de ambas as componentes se encontram no plano do filme. Além disso, das áreas relativas destas duas componentes, conseguimos estimar que (i) não houve uma grande variação da fração de Fe afetada pelas interfaces com o aumento da espessura de Mn e (ii) as diferentes amostras apresentam interfaces Fe/Mn bastante similares, já que tem uma fração afetada de aproximadamente 0,4 nm da espessura de 1 nm de  $^{57}\text{Fe}$  depositada.

Para a caracterização volumétrica, observamos primeiramente que medidas de FMR para as tricamadas Fe/Mn(0,83 nm)/Co e Fe/Mn(0,99 nm)/Co apresentam ângulos de acoplamentos entre as camadas ferromagnéticas de Fe e Co não-colineares de  $25^\circ$  e  $3^\circ$  respectivamente. Com esta medida obtivemos ainda as constantes de anisotropias magnéticas das camadas de Fe e Co independentemente. Ambas tem a mesma ordem de grandeza, diferenciando pelo fato de que a anisotropia magnética da camada de Co de 2 nm é aproximadamente 10% superior a do Fe (7 nm). É importante frisarmos que pouco se conhece sobre a fase cúbica de corpo centrado do Co, e como vemos sua anisotropia é bastante parecida aquela do  $\alpha$ -Fe que tem estrutura cristalina similar. Com as medidas de magnetometria (curvas  $M(H)$  tomadas a 300 K) não conseguimos realizar os ajustes tomando a energia magnética do sistema composta pelos termos discutidos no Capítulo 2 (Equação 2.3). Entretanto, definimos uma grandeza física, que relaciona a razão entre as magnetizações remanente e de saturação ( $M_R/M_S$ ), com o ângulo de acoplamento entre as camadas. Esta relação foi corroborada com os dados de FMR para as tricamadas Fe/Mn(0,83 nm)/Co e Fe/Mn(0,99 nm)/Co, onde seus ângulos foram diretamente medidas através da análise do campo de ressonância com a variação planar da direção da amostra relativa ao campo aplicado. Então, tomando os resultados do comportamento da razão  $M_R/M_S$  com a espessura da camada de Mn ( $t_{Mn}$ ), inferimos que há uma flutuação no ângulo de acoplamento entre os filmes de Fe e Co ferromagnéticos. Logo, esta flutuação nos ângulos de acoplamentos pode está associada a dois efeitos distintos (i) a uma variação nos valores de  $t_{Mn}$  que, por sua vez, depende da estrutura magnética de spin do espaçador antiferromagnético ccc-Mn ou/e (ii) devido ao aumento da rugosidade interfacial que ocorre, possivelmente na

interface Mn/Co (dados Mössbauer mostram que a interface Fe/Mn não é modificada substancialmente), já que a rugosidade vista por RHEED (redução da intensidade de sinal) aumenta com a espessura da camada de Mn. Esta interface Mn/Co requer maiores estudos, por exemplo, para definir o seu grau de interdifusão. Portanto, o acoplamento não-colinear observado em sistemas do tipo ccc-Fe/ $\delta$ -Mn/ccc-Z (Z = Fe e Co) ainda requer bastante estudo para o entendimento de sua origem física.

## Referências:

- [1] R. Moons, S. Blasser, J. Dekoster, A. Vantomme, J. De Wachter and G. Langouche, *Thin Solid Films* **324** (1998) 129.
- [2] S.M. Jordan, J. F. Lawler, R. Schad and H. van Kempen, *J. Appl.Phys.* **84** (1998) 1499.
- [3] J. Nogués and I. K. Schuller, *J. Magn. and Magn. Mat.*, **192** (1999) 203.
- [4] J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.***150** (1995) 13.
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys.Rev.Lett.*, **61** (1988) 2472.
- [6] J. Mennig, F. Matthes, D. E. Bürgler, and C. M. Schneider, *J. Appl. Phys*, **111** (2012) 07c504.
- [7] J. S. Kouvel and R. H. Wilson, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 435.
- [8] H. Fujihisa and K. Takemura, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 13257.
- [9] S. K. Kim, Y. Tian, M. Montesano, F. Jona and P.M. Marcus, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 5081.
- [10] G. A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1051.
- [11] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 2442.
- [12] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 2304.
- [13] S. T. Purcell, W. Folkerts, M. T. Johnson, N. W. E. McGee, K. Jager, J. van de Stegge, W. B. Zeper, W. Hoving, and P. Grünberg, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 903.
- [14] B. K. Kuanr, M. Buchmeier, D E. Bürgler and P. Grünberg, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 7209.
- [15] S. Yan, P. Grünberg and R. Schäfer, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 5765.
- [16] S. Andrieu, M. Finazzi, Ph. Bauer, H. Fischer, P. Lefevre, A. Traverse, K. Hricovini, G. Krill and M. Pieucuch, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1985.
- [17] S. L. Qiu and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 14533.

- [18] J. Camarero, Y. Pennec, J. Vogel, M. Bonfim, S. Pizzini, F. Ernult, F. Fetta, F. Garcia, F. Lancon, L. Billard and B. Dieny, Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 27201.
- [19] D. A. Tulchinsky, J. Unguris and R.J. Celotta, J. Magn. Magn. Mater. **212** (2000) 91.
- [20] R. N. Igarashi, A. B. Klautau, R. B. Muniz and H. M. Petrilli, Phys. Rev. B, **85** (2012) 014436.
- [21] C. Wang, Y. Huang and W. Lin, J. Appl. Phys., **109** (2011) 103908.
- [22] C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 1852.
- [23] D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu, and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett., **72** (1994) 3112.
- [24] H. Li, Y.S. Li, J. Quinn, and D. Tian, J. Sokolov, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B, **42** (1990) 9195.
- [25] G. C. Smith, H. A. Padmore and C. Norris, Surf. Sci., **119** (1982) L287.
- [26] T. Fukuda and H. J. Scheel, Crystal Growth Technology. Wiley, New York, (2003).
- [27] S. Miiller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen and M. Wuttig, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 765.
- [28] W. A. A. Macedo and W. Keune, Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 475.
- [29] K. Kim, H. Kim, J. Ahn, S. Lee, S. Ok Won, J. Appl. Phys. **110** (2011) 114910.
- [30] B. Kardasz, S. P. Watkins, E. A. Montoya, C. Burrowes, E. Girt., J. Appl. Phys., **111** (2012) 07C115.
- [31] K. K. Meng, J. Lu, S. L. Wang, H. J. Meng and J. H. Zhao J. Appl. Phys., **110** (2011) 114910.
- [32] C. M. Boubeta, J. L. Costa-Krämer and A. Cebollada, J. Phys. Cond. Matt., **15** (2003) R1123.
- [33] G. A. Prinz and J.J. Krebs, Appl. Phys. Lett., **39** (1981) 397.
- [34] A. K. Schmid and J. Kirschner, Ultramicroscopy, **42** (1992) 483.
- [35] E. Navas, P. Schuster, C. M. Schneider, J. Kirschner, A. Cebollada, C. Ocal, R. Miranda, J. Cerdá and P. de Andrés, J. Magn. Magn. Mater., **121** (1993) 65.

- [36] W. Weber, A. Bischof, R. Allenspach, C. H. Back, J. Fassbender, U. May, B. Schirmer, R. M. Jungblut, G. Güntherodt and B. Hillebrands, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 4075.
- [37] E. A. M. van Alphen, A. H. J. Colaris, S. K. J. Lenczowski, H. de Gronckel, C. Schönenberger and W. J. M. de Jonge, *J. Magn. Magn. Mater.* **156** (1996) 29.
- [38] J. Massies and N. Grandjean, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1411.
- [39] J. Fassbender, U. May, B. Schirmer, R. M. Jungblut, B. Hillebrands and G. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 4476.
- [40] C. Chappert and P. Bruno, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5736.
- [41] P. Bruno and C. Chappert, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 1602.
- [42] S. T. Purcell, M. T. Johnson, N. W. E. McGee, R. Coehoorn and W. Hoving, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13064.
- [43] B. K. Kuanr, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7232.
- [44] S. O. Demokritov, *J. Phys. D*, **31** (1998) 925.
- [45] H. Xi and R. M. White, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 3933.
- [46] J. C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 5957.
- [47] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 3172.
- [48] S. Yan, P. Grünberg and Liang-mo Mei, *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 983.
- [49] G. F. P. Alberto, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, (2009).
- [50] [http://www.iag.usp.br/~agg110/moddata//GEOMAGNETISMO/Anisotropia\\_magnetica.pdf](http://www.iag.usp.br/~agg110/moddata//GEOMAGNETISMO/Anisotropia_magnetica.pdf), acesso: Fevereiro de 2012.
- [51] C. Wang, T. C. Kaspar, V. Shutthanandan, A. G. Joly and R. J. Kurtz, *A. Materialia*, **59** (2011) 4274.
- [52] B. Croonenborghs, *Tese de Doutorado, Magnetic Coupling Mediated by Metastable FeSi*, IKS, UK Leuven, (2004).
- [53] M. Rickart, B.F.P. Roos, T. Mewes, J. Jorzick, S. O. Demokritov and B. Hillebrands, *Surf. Sci.*, **68** (2001) 495.
- [54] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Verlag, Berlin (1996).

- [55] <http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>, acesso: julho de 2012.
- [56] C. Kittel. Introdução à Física do Estado Sólido. Editora Guanabara Dois S.A. Rio de Janeiro, RJ, 5a edição, (1978).
- [57] G. Springholz. Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High-Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures. PhD Dissertation, Johannes Kepler Universität Linz, A-4045 Linz-Auhof, (1994).
- [58] M. A. Herman and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, volume 7 of Springer Series In Materials Science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1989).
- [59] J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, Surf. Sci., **103** (1981) L90.
- [60] C. E. C. Wood, Surf. Sci., **108** (1981) L441.
- [61] J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. I. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. B **1** (1983) 741.
- [62] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, Appl. Phys. A, **31** (1983).
- [63] M. Ohring, The Material Science of Thin Films, Academic Press, 1992.
- [64] N. D. Mermin and N. W. Ashcroft. Solid State Physics. 1976. [cited at p. 34, 35].
- [65] B. D. Cullity and S. R. Stock Elements of X-Ray Diffraction. Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 2nd edition, 1977.[cited at p. 35, 36, 38, 39].
- [66] Elements of Modern X-ray Physics, 2nd ed. J. Als-Nielsen, (Wiley, 2011) BBS.
- [67] K. Stoev and K. Sakurai, recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry. The Rigaku Journal, Tokyo, v. 14, n. 2, p. 22-37, (1997).
- [68] J. Langer, R. Mattheis, B. Ocker, W. Maab and S. Senz, J. Appl. Phys., **90** (2001) 5126.
- [69] Mössbauer Spectroscopy, N.N. Greenwood and T.C. Gibb, Chapman and Hall Ltd. London, (1971).
- [70] M.A. Herman and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, Springer Verlag, Berlin, (1996).
- [71] A. Yoshihaki Takeuchi, Técnicas de Medidas magnéticas, 1ª edição , Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (2010).

- [72] M. S. Pessoa, Dissertação de Mestrado: Anisotropia Magnética em Tricamadas Epitaxiais Fe/Mn/Fe, Universidade Federal de Goiás, (2010).
- [73] D. R. de Jesus, Dissertação de Mestrado: Ressonância Ferromagnética em Filmes Finos de Níquel, Universidade Federal de Goiás, (1998).
- [74] A. Martins, Dissertação de Mestrado: Ressonância Ferromagnética de Filmes Finos de FePt, Universidade Federal de Goiás, (1999).
- [75] V. P. Nascimento, Tese de Doutorado: Estudo das Interfaces nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, (2005).
- [76] F. Chemam, K. Lenz and W. Kuch, Appl. Phys. A, **92** (2008) 381.
- [77] B. Segatto, Origem do Acoplamento Não-Colinear nas Superestruturas tipo Fe/Mn/Fe Crescidas por Molecular Beam Epitaxy, Dissertação, Universidade federal do espírito Santo (UFES), 2007.
- [78] E. C. Passamani, B. Croonenborghs, B. Degroote and A. Vantomme, Physical Review b, **67** (2003) 174424.
- [79] F. L. Stavale Junior, Tese, crescimento e morfologia de filmes ultrafinos de cobalto no sistema CoO / Co / CoxSiy/Si(111), universidade federal do rio de janeiro, (2005).
- [80] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films , Academic Press, London(1991).
- [81] V. P. Nascimento, E. C. Passamani, A. D. Alvarenga, F. Pelegriani, A. Biondo and E. B. Saitovitch, J. Mag. and Mag. Mat., **320** (2008) e272.
- [82]<http://www.stanford.edu/group/glam/xlab/PhilipsLit/WinGIXA.pdf>., acesso: Fevereiro de 2013.
- [83] I. Kojima, B. Li and T. Fujimoto, Thin Solid Films 385 (1999) 355.
- [84] R. Q. Wu and A. J. Freeman, Phys. Rev. B., **51** (1995) 17131.
- [85] S. K. Xia, E. B. Saitovitch and C. Larica, Hyp. Interact., **92** (1994) 1281.
- [86] R. Steven, D. Jennifer, T. Runzhe, F. Robert and E. Samuel, J. Appl. Phys., **112** (2012) 013905.