

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Anisotropia Unidirecional anômala induzida em bicamadas NiFe/IrMn

ALISSON CARLOS KROHLING

VITÓRIA-ES

2015

ALISSON CARLOS KROHLING

Anisotropia Unidirecional anômala induzida em bicamadas NiFe/IrMn

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 título em Mestre em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Valberto Pedruzzi
Nascimento

VITÓRIA-ES

2015

A meu Pai José e minha Mãe Luciana,
pelo amor e incentivo.

Agradecimentos

Várias pessoas foram responsáveis para realização desta dissertação, gostaria de deixar aqui um breve relato destas importantes contribuições.

Primeiramente agradeço a minha família pelo apoio e dedicação que tiveram comigo desde pequeno, e pelo incentivo que sempre persistiu durante a minha formação acadêmica.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento, pela iniciação na pesquisa científica, pela orientação e o apoio recebido durante a realização e elaboração desta dissertação de mestrado.

Agradeço ao professor Edson Passamani Caetano pela discussão sobre tópicos relacionados a meu trabalho e a colaboração na elaboração da dissertação. Ao professor Armando Yoshihaki Takeuchi pela ajuda e discussão das técnicas de medidas magnéticas.

Ao Prof. Dr. Carlos Larica pelas discussões relacionadas de temas sobre o trabalho. Ao Prof. Dr. Jorge Luis pela colaboração na parte inicial deste trabalho.

Aos pesquisadores Eric Mossang e Farid Fettar do Institut Néel/CNRS/França pelas medidas de difração e refletividade por raios-X.

Agradeço aos meus colegas de laboratório: Tales, Jhone, Gustavo, Tiago, Hamilton, Carlos e Rafael pelas discussões e entretenimento inestimáveis durante as atividades realizadas no laboratório.

Agradeço aos vários colegas do tempo de graduação e também da pós-graduação pelo companheirismo e pelas memoráveis brincadeiras que passamos juntos.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFES pela qualificação acadêmica.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

Resumo

Nesta dissertação de mestrado a anisotropia unidirecional anômala e o efeito de *Exchange Bias* foram estudada na multicamada Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm), depositada por *sputtering* DC, sistematicamente por difração de raios-X e medidas de magnetometria. Em particular, as amostras como-preparada e a aquecida a 600 K foram investigadas por difração de raios-X com as geometrias para baixo ângulo (refletividade) e alto ângulo (convencional) para caracterizar as propriedades estruturais e interfaciais do filme.

Medidas de magnetização foram realizadas em uma ampla gama de temperatura (300 600 K), para estudar as propriedades magnéticas destas duas amostras (como-preparada e aquecida). As curvas de M(H) em temperatura ambiente tem mostrado um deslocamento horizontal do laço de histerese para a amostra como-preparada. Este efeito foi associado a uma anisotropia unidirecional anômala induzida durante a procedimento de preparação da amostra (propriedades intrínsecas), ou seja, um efeito que estava presente antes da realização do processo de *field cooling* necessário para induzir o efeito de Exchange Bias.

Este comportamento anômalo, observado no filme da amostra como-preparada Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm), pode ser explicado assumindo um efeito de interdifusão na interface Ta/NiFe sem a mudança estrutural. Este efeito de interdifusão que ocorre durante a preparação da amostra é devido a fase NiFeTa ser magneticamente dura (quando comparada com a fase do NiFe), conseqüentemente na amostra como preparada há duas contribuição magnéticas: (i) uma fase mole NiFe, magneticamente acoplada ao camada do IrMn, que é responsável pela visualização do deslocamento do laço horizontalmente (anisotropia unidirecional anômala) e (ii) uma fase NiFeTa dura que não influencia a anisotropia unidirecional anômala, mas que tem seus momentos magnéticos rotacionados incoerentemente com os spins da camada NiFe.

A combinação das medidas em baixas e altas temperaturas e os dados estruturais indicam que é possível remover esta anisotropia anômala quando a amostra é aquecida em um intervalo de 520-570 K, que é o intervalo da temperatura de bloqueio deste efeito.

Portanto os dados de medidas em altas temperaturas sugerem um aumento das interdifusões interfaciais atômicas do Ta/NiFe e NiFe/IrMn, levando a degradação da amostra assim como a formação de uma fase NiFeIrMnTa, com um completo desaparecimento da contribuição da camada NiFe

Palavras-chave: *Exchange Bias*, anisotropia unidirecional anômala.

Abstract

In this Master dissertation, anomalous unidirectional anisotropy and Exchange Bias effect on multilayer Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm), prepared at room temperature by DC *Sputtering*, were systematically studied by X-ray diffraction and magnetization measurements. In particular, as-prepared and heat at 600 K samples were investigated by X-ray diffraction in low (reflectivity) and high (conventional) angle geometries to characterize the bulk and interface film structural properties.

Magnetization measurements, performed in a broad temperature range (300 - 600 K), were done to study magnetic properties of these two samples (as-prepared and annealed). Room temperature M(H) curves have shown a horizontal loop shift effect for the as-prepared sample. This effect was here associated with an anomalous unidirectional anisotropy induced during the sample preparation procedure (intrinsic properties), i. e., an effect that is present before the *field cooling* process needed to induce the Exchange bias effect. This anomalous behavior, observed in as-prepared Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm) film, may be explained assuming an interface interdiffusion effect without structural change at the Ta/NiFe interface.

This interdiffusion effect, that occurs during the sample preparation, favors a magnetically harder NiFeTa phase (when compared with the NiFe phase); consequently there will be for the as-prepared film two magnetic contributions: (i) a soft NiFe phase magnetically coupled to the IrMn layer and that will be responsible for the observed horizontal loop shift effect (anomalous unidirectional anisotropy) and (ii) a harder NiFeTa phase, which is not influenced by the anomalous unidirectional anisotropy, but that have their magnetic moments rotated incoherently with those spins of the NiFe layer.

The combination of low and high temperatures magnetic and structural data indicates that it is possible to remove this anomalous anisotropy when the sample is heated around the interval 520-570 K, which is the blocking temperature range of this effect. However, the high temperature data suggest an enhancement of the interface atomic interdiffusions Ta/NiFe and NiFe/IrMn, leading to a sample degradation as well

as formation of a NiFeIrMnTa phase, with a completely disappearance of the NiFe contribution.

Keywords: Exchange Bias, unidirectional anisotropy anomalous.

Lista de Abreviações e Siglas

μ	Momento(s) magnético(s)
μ_S	Momento magnético de spin
μ_L	Momento magnético orbital
FM	Ferromagnético/ferromagneto
AF	Antiferromagnético/antiferromagneto
PM	Paramagnético/paramagneto
M	Magnetização
M_S	Magnetização de saturação
M_R	Magnetização de remanência
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
T_B	Temperatura de Bloqueio
H	Campo Magnético
EB	<i>Exchange Bias</i>
H_C	Campo Coercivo
H_{EB}	Campo de <i>Exchange Bias</i>
K_{AF}	Anisotropia do Antiferromagneto
t_{AF}, t_{FM}	Espessura do Antiferromagneto e do ferromagneto
J_{INT}	Constante de troca da interface
AUA	Anisotropia unidirecional anômala
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i> (Magnetometro de amostra vibrante)
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
DC	Direct Current (Corrente Contínua)
RF	Rádio Frequência
FC	Field Cooling (resfriamento com campo)

Sumário

RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS	IX
SUMÁRIO.....	X
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO TEÓRICA.....	4
2.1 ORDENAMENTO MAGNÉTICO	4
2.2 ANISOTROPIA	6
2.2.1 <i>Anisotropia Magnetocristalina</i>	7
2.2.2 <i>Anisotropia Magnetoelástica</i>	10
2.2.3 <i>Anisotropia de Forma</i>	12
2.2.4 <i>Anisotropia Unidirecional (Exchange Bias)</i>	13
2.3 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A <i>EXCHANGE BIAS</i>	17
2.3.1 <i>Temperatura de Bloqueio</i>	17
2.3.2 <i>Dependência da espessura do ferromagnético</i>	19
2.3.3 <i>Espessura da camada AF</i>	19
2.3.4 <i>Rugosidade</i>	21
2.3.5 <i>Cristalinidade</i>	22
2.3.6 <i>Tamanho de grão</i>	22
2.3.7 <i>Anisotropia Magnética do AF</i>	23
2.3.8 <i>Efeito de “treinamento” (training effect)</i>	23
2.3.9 <i>Influência da intensidade do campo de resfriamento H_{FC} sobre o H_{EB}</i> .24	
2.3.10 <i>Acoplamento Perpendicular</i>	25
2.3.11 <i>Influência na ordem de deposição e textura</i>	25
2.3.12 <i>Estrutura de spins do AF do IrMn</i>	27

2.4	MODELOS DE EXCHANGE BIAS	30
3.	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	33
3.1	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO POR <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	33
3.1.1	<i>Detalhes da preparação e deposição das amostras por Magnetron Sputtering</i>	39
3.1.2	<i>Preparação para deposição</i>	40
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	43
3.2.1	<i>Difração Convencional</i>	43
3.2.2	<i>Refletividade de Raios-X (XRR)</i>	46
3.3	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DOS FILMES FINOS.....	47
3.3.1	<i>Magnetometro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)</i> 47	
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	50
4.1	ANÁLISE MAGNÉTICA DOS FILMES	50
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	63
4.3	REFLETIVIDADE DE RAIOS-X E MAGNETISMO DO FILME FINO.....	66
5.	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação de um estado ferromagnético - FM (a) e um estado antiferromagnético -AF (b), onde as setas indicam as direções dos momentos magnéticos e as cores buscam representar sub-redes distintas no caso do AF	4
Figura 2.2 - Magnetização de saturação em função da temperatura para o Fe, Co e o Ni [2].	5
Figura 2.3 - Curvas de magnetização para monocristais de ferro, níquel e cobalto e representação de suas respectivas redes cristalinas [3].	8
Figura 2.4 - Campo magnético, H , produzido pelos pólos de uma barra magnetizada [3].....	12
Figura 2.5 Diagrama esquemático da configuração dos spins nas camadas FM e AFM [11].....	15
Figura 2.6 - Representações das interfaces (a) não-compensada e (b) compensada em bicamadas FM-AFM [8].	16
Figura 2.7 - Representação apresentando dois exemplos de configurações não colineares (ângulo de 90° em bicamadas FM-AF [8].	17
Figura 2.8 - Dependência do <i>exchange bias</i> H_{EB} , e coercividade H_c com a espessura da camada FM para Ni ₂₀ Fe ₈₀ /FeMn em uma fixa $t_{AF} = 50$ nm [10].	19
Figura 2.9 - Dependência do <i>exchange bias</i> H_{EB} , e coercividade H_c com a espessura da camada AFM para Ni ₂₀ Fe ₈₀ /FeMn em uma fixa $t_{FM} = 7$ nm [28].	20
Figura 2.10 - Difratoograma de Raios-X para a bicamada NiFe/IrMn para vários materiais como camada semente e dois tipos de empilhamento [9].	27
Figura 2.11 - Configurações da estrutura magnética para 1Q, 2Q e 3Q respectivamente.....	28

Figura 2.12 - Estrutura cristalina e magnética da fase L12 bulk do IrMn3 [10]	29
Figura 3.1 - Esquema de uma fonte <i>magnetron sputtering</i> , onde destacam-se o alvo do material do qual se deseja formar o filme, o substrato, átomos iniciando a deposição, e os ímãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo <i>sputtering</i> do alvo.....	34
Figura 3.2- <i>Magnetron sputtering</i> instalado no LEMAG [38].	35
Figura 3.3 - Representação esquemática do <i>Magnetron sputtering</i> instalado no LEMAG [41].	37
Figura 3.4 - Esquema da difração de raios-x representando a lei de Bragg [34].	44
Figura 3.5 - Esboço do magnetômetro SQUID [2].....	49
Figura 4.1 - Esquema da posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado.	50
Figura 4.2 - Curvas de histerese da multicamada P, à temperatura de 300 K. A direção de H faz diferentes ângulos (0°,30°, 45° e 70°) com a direção [110] do Si.	52
Figura 4.3 - Curvas de histerese multicamada P, obtidas à temperatura ambiente, após aplicação do protocolo 1, sob um H _{FC} de + 500 Oe aplicado em 0°,30°, 45° e 70° com relação à direção [110] do substrato de Si(100).	53
Figura 4.4 - Parâmetros relevantes a serem extraídos do laço de histerese.	54
Figura 4.5 - Curva medida em 70° com relação a direção [110] do Si, onde evidencia-se o efeito da aplicação do protocolo 1, sob um H = + 500 Oe, na amostra P.	55
Figura 4.6- Dependência térmica da magnetização de remanência para o processo de ZFH (vermelha) e ZFC (preta) da amostra P.....	56
Figura 4.7 - Curvas M(H) à temperatura de 300 K (recém preparada), 600 K (após protocolo 2) e 300 K (após protocolo 3) para a amostra P.	57
Figura 4.8 - Laços de histerese da amostra P nas temperaturas T = 300 K (círculo preto), T = 460K após etapa (a) (triângulo vermelho), em T = 300 K após etapa (b)	

(triângulo magenta), T = 300 K após etapa (c) (losango verde) e T = 300 K após etapa (c) (seta azul) do primeiro estágio. 59

Figura 4.9 - Variação da magnetização da amostra P durante as etapas (a) (quadrado vermelho), (b) (círculo preto), (c) (triângulo verde) e (d) (triângulo azul) do primeiro estágio. 59

Figura 4.10 - Dependência térmica da magnetização da amostra P nas etapas (a) e (b) do segundo estágio. 60

Figura 4.11 - Laços de histerese da amostra P nas temperaturas T = 520K após etapa (a) (círculo vermelho) e T = 300 K após etapa (b) (círculo preto) do segundo estágio. 61

Figura 4.12 - Variação da magnetização da amostra P durante as etapas (a) (círculo vermelho), (b) (triângulo preto), (c) (triângulo verde) e (d) (losango azul) do terceiro. 62

Figura 4.13 - Laços de histerese da amostra P nas temperaturas T = 570K após etapa (a) (círculo vermelho), em T = 300 K após etapa (b) (triângulo preto), T = 300 K após etapa (c) (triângulo verde) e T = 300 K após etapa (d) (losango azul) do terceiro estágio. 62

Figura 4.14 - DRX da amostra como preparada (300 K) (a) e da amostra aquecida a 600 K (b) 64

Figura 4.15 - Curvas de refletividade de raios-x e com seus respectivos ajustes obtidos a partir do programa Dyna [38], para amostrada como preparada e aquecida a 600K. 66

Figura 4.16 - sistema Si(100)/Ta(10nm)NiFe(20nm)/ /Ta(5nm) depositada com campo 68

Figura 4.17 - Efeito da orientação da amostra em relação ao campo magnético durante a medida. 69

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Resumos das anisotropias [3].	13
Tabela 2.2 - Resultados da difração de Nêutrons e os parâmetros obtidos na análise. Onde μ_0 é o momento magnético médio por átomo de Mn obtido a $T = 0 K$ e T_N a temperatura de Néel, para as composições $x=0,128$; $0,170$; $0,204$ e $0,256$ da fase- γ do Ir_xMn_{1-x} [42].	28
Tabela 2.3 - Estrutura magnética, energia total calculada (ΔE em mRy/atom), momento magnético (M em μ_B), constante efetiva de troca (J_0 em MeV), e temperatura de Néel estimada de $2J_0/3k_B$ [12] para a fase ordenada (O) $L1_2$ e fase desordenada (DO) γ -IrMn. [43]	29
Tabela 2.4 - Quadro de modelos da <i>exchange bias</i> baseado em [7].....	32
Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes	41
Tabela 3.2 - Taxas de deposição dos alvos utilizadas na preparação dos filmes	42
Tabela 4.1 - Parâmetros H_{EB} , H_d e H_c , extraídos das figuras 4.2 e 4.3	54
Tabela 4.2 - propriedades das estruturas cristalinas de cada material integrante do filme fino.	63
Tabela 4.3 - Dados obtidos dos ajustes das medidas de refletividade.	67

1. Introdução

Já existe uma grande variedade de resultados experimentais que demonstra que a matéria se comporta de forma significativamente diferente quando as escalas de comprimento de interesse estão no intervalo entre 1 e 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [1–3], devido a uma maior razão superfície/volume. Nessa dimensão, os efeitos vêm do fato de que cada cristal tem fronteiras bem definidas e que, por sua vez, levam a uma quebra de simetria translacional [1]. Em sólidos de tamanhos manométricos uma proporção significativa dos átomos está bem perto destas fronteiras, os quais, conseqüentemente, não apresentam simetria de translação, levando a conseqüências importantes para as propriedades físicas dos sistemas manométricos (nanoestruturas), como por exemplo, propriedades de transportes, ópticas, magnética, elétricas, eletrônicas, supercondutoras, entre outras).

Em geral, a estrutura eletrônica da configuração atômica, com um menor número de coordenação, é diferente daquela encontrada no volume (*bulk* = efeitos de bordas são desprezados), ou seja, átomos localizados nas interfaces têm suas simetrias de seus sítios reduzidas; um efeito que provoca uma modificação direta da magnitude dos momentos magnéticos atômicos [1]. Um único átomo de Co depositado sobre Pt(111) possui uma energia anisotrópica de $9 \times 10^{-3} \text{ eV/átomo}$ e um momento magnético orbital de $1,1 \mu_B/\text{átomo}$ [4], um valor muito alto quando comparado com o valor de *bulk* [5]. Em filmes finos de Fe em contato com Cu, Pd, e Ag, os átomos de ferro apresentam um aumento nos momentos magnéticos [1]. Além disso, cabe dizer que as propriedades magnéticas dos átomos em interfaces são também afetadas pela presença de defeitos e impurezas adsorvidas e/ou devido a efeitos de tensões internas inerentes ao processo de preparação das nanoestruturas. Além disso, os domínios magnéticos confinados em duas dimensões (no caso do filme-plano) não possuem as mesmas características de domínios volumétricos [1]. Outro exemplo é o de um material antiferromagnético (AF) que pode ser completamente compensado no estado de *bulk* (volumétrico), resultando em uma magnetização nula, mas que no caso de filmes finos nanométricos, pode conter uma resposta magnética devido à formação de momentos não compensados dos momentos próximos a superfície e interfaces [6].

Os filmes finos magnéticos estão no cerne de muitos dispositivos magnéticos modernos [1,7]. Particularmente as multicamadas, obtidas por empilhamentos alternados de camadas de espessuras manométricas de diferentes materiais, são usadas, por exemplo, como válvulas de spin que operam em cabeças leitoras de alta sensibilidade. Um dos fenômenos mais importantes presentes em uma válvula de spins é a *exchange bias* (anisotropia unidirecional) [8–12], caracterizado pelo deslocamento do ciclo de histerese magnético ao longo do eixo do campo magnético. Este fenômeno surge de uma anisotropia unidirecional induzida em uma interface do tipo ferromagnética/antiferromagnética, através de um acoplamento magnético de troca entre os spins interfaciais ferromagnéticos/antiferromagnéticos estabelecido por um resfriamento na presença de um campo magnético externo, desde temperaturas acima da temperatura de Néel do antiferromagneto, atravessando essa temperatura de transição (maiores detalhes serão dados no capítulo 2). Este é um efeito governado por propriedades de interface, conseqüentemente complexo devido as diferentes possibilidades de arranjos atômicos, rugosidade interfacial, distribuição de spins das fases FM e AF, interdifusão entre outros.

Camadas de NiFe e IrMn, com espessura suficientemente pequenas, têm sido vastamente utilizadas em diversos sistemas de multicamadas, que apresentem efeitos de *exchange bias* e magneto resistivos [1].

Yoon e colaboradores reportaram na literatura [13] a importância da ordem da deposição do NiFe e do IrMn sobre o substrato de silício, mostra-se também a importância do crescimento epitaxial (111) do IrMn. Assim como Yuan Tsung Chen e colaboradores [14] observa que as propriedades magnéticas estão intimamente relacionadas a textura cristalina (111) do IrMn. Devasahayam e colaboradores [15] verificaram que o IrMn tem propriedades térmicas e de *exchange bias* melhores quando comparadas ao FeMn (material este também utilizado como AF em filmes) e o IrMn apresenta melhor resistência a corrosão do que o FeMn. A dependência da rugosidade interfacial FM/AF no valor de campo H_{EB} é apresentada por Nascimento e colaboradores [16–19] e Shanova e colaboradores [20]. Morales e colaboradores [21] relata como a configurações dos spins da camada ferromagnética (NiFe) afeta o valor de H_{EB} .

Neste trabalho, realiza-se um estudo de uma anisotropia unidirecional anômala e do efeito de EB na bicamada NiFe (Py)/IrMn depositada por Sputtering DC, à

temperatura ambiente, sobre uma camada semente de Ta crescida no substrato orientado de Si (100). O principal objetivo é entender porque regiões dos ciclos de histerese da amostra recém preparada possuem deslocamentos geralmente somente encontrados quando este tipo de sistema é resfriado sob campo magnético desde temperaturas acima da temperatura de Néel ou depositados sob ação de campos magnéticos externos. É aplicado um procedimento envolvendo aquecimentos e resfriamentos com e sem campo magnético externos para tentar entender a origem da AUA, sua estabilidade térmica, se é possível eliminá-la e quais as consequências do processo. Para este estudo a amostra foi caracterizada por refletividade de raios-X (difração em ângulos rasantes), difração convencional de raios-X e magnetometria em função do campo magnético e da temperatura, desde 300 K até 600 K (acima temperatura de bloqueio do EB ~ 570 K). Nos capítulos seguintes apresenta-se: (i) breve revisão teórica sobre magnetismo e, em especial, o efeito de EB propriamente dito (Capítulo 2), (ii) métodos experimentais usados para preparação e caracterização da bicamada Py/IrMn (Capítulo 3), (iii) resultados e discussões das medidas de difração de raios-X e das caracterizações magnéticas dos filmes produzidos (Capítulo 4) e as (iv) conclusões (Capítulo 5).

2. Revisão Teórica

2.1 Ordenamento Magnético

As propriedades magnéticas da matéria se originam essencialmente dos momentos magnéticos atômicos μ e das interações de troca dos elétrons que produzem valores não nulos de μ . Os momentos magnéticos μ provêm fundamentalmente das camadas eletrônicas incompletas, estando seus valores diretamente correlacionados ao número de ocupação eletrônica, previsto teoricamente pela teoria de bandas e cálculos de primeiros princípios [2,3,22]. Nos cálculos de estrutura de banda (densidade de estados eletrônicos), tanto a contribuição de spin (μ_S) quanto a orbital (μ_L) dos elétrons das bandas incompletas produzem o momento magnético total (μ_T) do átomo [2,3,22].

Os materiais magnéticos são aqueles que apresentam momentos magnéticos permanentes, com ordem espontânea de longo alcance. Esse ordenamento é devido a uma interação de origem eletrostática e natureza quântica (força de troca). A interação de troca entre os momentos magnéticos atômicos μ vizinhos pode ser descrita pela hamiltoniana de Heisenberg [22] (**Equação 2.1**):

$$E = -J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

Onde J é a constante de interação de troca entre dois *spins* \vec{S}_i e \vec{S}_j de elétrons de átomos vizinhos pertencentes a uma dada banda. Esses *spins* podem interagir diretamente (interação de troca direta - superposição das funções de onda dos elétrons envolvidos na interação) ou indiretamente (interação de troca indireta - via elétrons de condução ou átomos ligantes). No caso da interação indireta, um termo de interação do spin do elétron localizado do caroço com o spin do elétron de condução (interação RKKY) ou com o elétron do ligante (supertroca ou dupla-troca) deve ser incluído na hamiltoniana.

Em princípio considerando os elétrons no espaço livre, duas orientações são possíveis para os momentos angulares \vec{S}_i e \vec{S}_j , e conseqüentemente para os

momentos magnéticos: paralela (acoplamento ferromagnético - FM) ou antiparalela (acoplamento antiferromagnético - AF). Entretanto, num sólido há uma variedade de acoplamentos entre os spins, levando aos mais variados tipos de magnetismo.

Nesta dissertação discute-se apenas os estados magnéticos mais convencionais, onde os momentos μ dos átomos estão acoplados, dando origem aos estados FM (spins paralelos) e AF (spins antiparalelos). Há um caso especial definido como estado paramagnético (PM), onde a interação de troca J ou é nula ou pequena se comparada com a energia térmica ($k_B T$, k_B constante de Boltzmann) do reservatório de calor em que o material está submetido [2], resultando em uma resposta macroscópica nula dos momentos, quando não há aplicação de um campo magnético.

Assim, considerando o modelo de Heisenberg, via **Equação 2.1**, se $J > 0$ o mínimo de energia acontece quando os spins se alinham formando o estado FM **Figura 2.1(a)**, enquanto o estado AF é atingido quando $J < 0$, pois também provoca mínima energia **Figura 2.1(b)**.

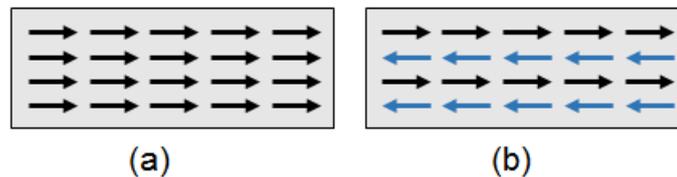


Figura 2.1 - Representação de um estado ferromagnético - FM (a) e um estado antiferromagnético - AF (b), onde as setas indicam as direções dos momentos magnéticos e as cores buscam representar sub-redes distintas no caso do AF

Se a energia da interação coletiva entre os momentos μ for superior a energia térmica do reservatório de calor em que o material está submetido, pode surgir um momento magnético macroscópico líquido não nulo, resultante da soma vetorial de todos os momentos magnéticos. A medida desse momento magnético global (macroscópico) por unidade de volume é a magnetização M de um corpo. Em um material AF perfeito (efeitos de fronteiras são desconsiderados), os spins são totalmente compensados, resultando em um valor de M nulo, assim como no estado PM. A maneira convencional de um material AF apresentar uma M resultante é quebrando a compensação do estado AF, condição que pode ser obtida (i) pela indução de momentos μ nas fronteiras por materiais FM adjacentes [16], (ii) pelas interações na interface como o efeito de *exchange bias* [18], (iii) por um termo-

remanência por indução de deformação cristalográfica [23]. E finalmente alinhamento paralelo dos spins (efeito chamado de *spin-flip*) pela ação de campos magnéticos muito fortes (geralmente previstos teoricamente para campos > 30 T) [24], provocando então magnetização não nula no volume do material (tipo ao estado FM).

De fato, os sólidos magnéticos têm suas propriedades magnéticas fortemente dependentes tanto da natureza dos átomos integrantes da amostra (valores de μ_T) quanto das condições do ambiente ao qual estão submetidos (temperatura- T , pressão- P , campos magnéticos- H , entre outros). Para um material FM, a M com o crescimento do valor de H até atingir um M de saturação (M_S) em um H de saturação (H_S). Em materiais com volume acima de um valor crítico (materiais *bulk*), para $H < H_S$, os momentos μ_T tendem a se rearranjar para minimizar a energia magnetostática, formando domínios magnéticos separados por paredes de domínio

Os domínios podem possuir tamanhos variados, dependendo da anisotropia e da dureza magnética dos materiais e a formação das paredes de domínio surge da competição entre a energia de troca e a anisotropia magnetocristalina [2]. Para $H > H_S$, a M permanece constante em um valor M_S , e os momentos atômicos μ_T ficam todos alinhados paralelamente, de forma que pode escrever $M_S = n\mu_T/volume$. Por isto, aplica-se $H > H_S$, quando se quer medir o valor do momento μ do átomo (mede-se a magnetização e calcula-se o valor de μ_T , desde que o volume da amostra seja conhecido). Comportamento da M_S versus T são mostrados na **Figura 2.2** para sólidos FM monoatômicos de ferro, de cobalto e de níquel.

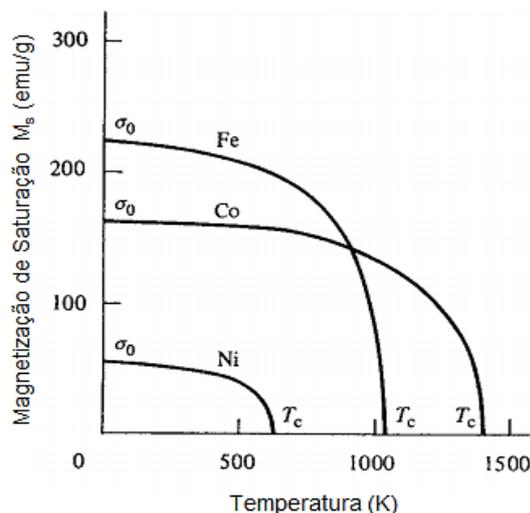


Figura 2.2 - Magnetização de saturação em função da temperatura para o Fe, Co e o Ni [2].

Com o aumento da temperatura, o valor da M_s diminui segundo a função de Brillouin [2,22] até atingir um valor nulo. A temperatura na qual a magnetização se anula é denominada de temperatura crítica de transição. No caso da transição do estado FM para o PM, ela é conhecida como temperatura de Curie (T_C). Logo, para $T > T_C$, o material entra no estado PM.

Mais especificamente, o estado PM é caracterizado por uma suscetibilidade magnética ($\chi = \partial M / \partial H$) positiva, cujo inverso varia linearmente com T [2,22]. A queda da suscetibilidade com a temperatura é devida a redução acentuada entre as energias de troca e térmica ($J/k_B T$), mesmo na presença de um campo H . Assim, a temperatura crítica T_C de um material FM é aquela acima da qual a energia térmica supera a energia de troca e sua M se anula devido a aleatoriedade dos momentos magnéticos. Da mesma forma, um material AF também apresenta uma temperatura crítica das sub-redes atômicas **Figura 2.1(b)**, definida como temperatura de Néel (T_N). Para $T > T_N$, o material AF também entra no estado PM. A primeira evidência da existência da ordem AF foi uma variação peculiar da susceptibilidade χ com a T [2]. Inicialmente, pela ausência de uma magnetização líquida, se pensou que poderia tratar-se de um PM anômalo [2]. Entretanto, um estudo mais minucioso do material via difração de nêutrons, por exemplo, revelou a estrutura magnética do sugerida pela **Figura 2.1(b)**.

2.2 Anisotropia

Anisotropia é uma propriedade que indica que uma dada direção de um material apresenta propriedades distintas das outras direções. Particularmente, a anisotropia magnética está vinculada ao fato de que há uma orientação preferencial da magnetização espontânea de um dado sólido magnético. Existem várias fontes de anisotropias magnéticas nos sólidos; as mais relevantes para o presente trabalho, que será discutido rapidamente a seguir.

2.2.1 Anisotropia Magnetocristalina

Em materiais cristalinos, os momentos magnéticos orbitais estão fortemente ligados à rede cristalina através do campo cristalino [2], de maneira que suas orientações são bem definidas, e mesmo campos magnéticos H intensos não são capazes de reorientá-los totalmente.

Quando um campo magnético é aplicado ao longo de uma orientação arbitrária no cristal, a energia magnética orientacional do campo H ($\mu \cdot H$) compete com a forte energia eletrostática existente entre o orbital incompleto (responsável pelo μ_L) e o potencial eletrostático da rede cristalina. Devido ao forte acoplamento órbita-rede nos sólidos e levando em conta o fato de que há também uma forte interação spin-órbita na camada incompleta, o campo H , em muitos casos, deve ser intenso para rotacionar os orbitais quando não aplicados em uma direção específica do sólido (enquanto a direção de fácil magnetização requer uma mínima energia magnética rotacional). Esta anisotropia é dita magnetocristalina, pois acopla a parte orbital da camada incompleta com o potencial eletrostático da rede cristalina, provocando direções preferenciais para o momento magnético total do átomo, já que está também presente a interação spin-órbita [2,22].

Assim, ao aplicar H em outra direção diferente da direção de mínima energia magnética do sistema há um gasto de energia magnética de H para distorcer os orbitais eletrônicos. Este gasto de energia depende da simetria do cristal (potencial cristalino). Se o acoplamento spin-órbita for quebrado, por exemplo, a energia magnética dominante será a de H e somente a contribuição de spin (μ_S) do sólido se torna relevante para a magnetização quando o campo é aplicado em uma dada direção diferente daquela de fácil magnetização. Esta condição leva ao chamado efeito de *quenching* total ou parcial do momento magnético [2]

Com isto, quando não há campo magnético H aplicado, os spins ficam orientados ao longo de uma determinada direção do cristal, tal que minimize a energia orbital-rede e conseqüentemente a interação spin-órbita do átomo. Se o campo H é aplicado nesta direção (direção de magnetização fácil), atinge-se rapidamente (para baixos valores de H) a magnetização de saturação (M_S). Agora, quando H é aplicado em outra direção qualquer, a interação spin-órbita tentará se opor a reorientação dos spins, e a saturação só será atingida para campos H intensos, onde a ação da

interação spin-órbita é vencida. Em determinados eixos esta oposição é máxima, e define-se direção como de difícil (ou dura) magnetização [2].

A energia magnetocristalina pode ser experimentalmente observada em material monocristalinos FM medindo-se laços de histereses [curvas $M(H)$] e observando o formato das curvas $M(H)$, conforme ilustrado na **Figura 2.3**. Para o ferro, cuja estrutura é cúbica de corpo centrado (BCC), os eixos fáceis estão ao longo das arestas do cubo, direção $\langle 100 \rangle$, e eixo difícil ao longo de sua diagonal, direção $\langle 111 \rangle$ [2]. Por outro lado, o níquel que também se cristaliza numa estrutura cúbica, porém de face centrada (FCC) o eixo fácil se encontra na diagonal, direção $\langle 111 \rangle$ [2], enquanto o eixo difícil ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. No cobalto HCP (hexagonal compacta) é nítida a questão da anisotropia, pois para a direção $\langle 100 \rangle$ não há saturação da magnetização, mas para a direção $\langle 001 \rangle$ (ao longo do eixo c) campos H baixíssimos levam ao estado saturado de magnetização.

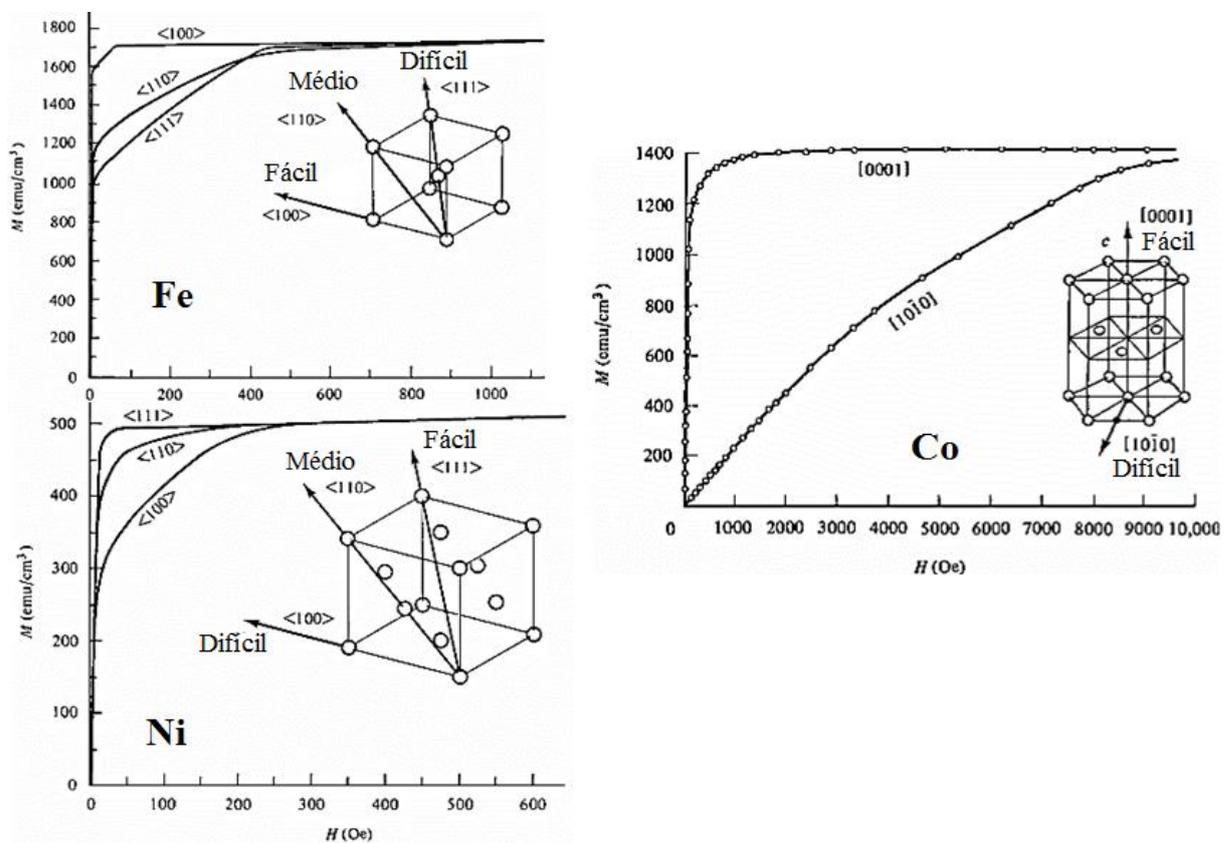


Figura 2.3 - Curvas de magnetização para monocristais de ferro, níquel e cobalto e representação de suas respectivas redes cristalinas [3].

Não há um modelo físico completo para explicar anisotropia magnética dos sólidos, mas empiricamente assume-se que ao submeter um cristal à ação de um

campo H , este exercerá trabalho para reorientar os spins dos átomos da rede e buscará retirá-los de sua posição de equilíbrio. Desta forma, o cristal armazena certa quantidade de energia, chamada de energia de anisotropia. Para o caso de um cristal cúbico (Fe e Ni), a expressão mais aceita para a energia magnetocristalina é escrita em termos das potências dos cossenos diretores da simetria cúbica e expressa pela **Equação 2.2** da seguinte forma [2]:

$$E_{cub} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.2)$$

Onde K_0 , K_1 e K_2 são constantes particulares de cada material, com dimensão de energia por volume. Os α_i são os cossenos dos ângulos entre M_S e cada um dos eixos do cubo. Potências mais altas dos α_i geralmente não são necessárias em alguns casos como o do Fe (a temperatura ambiente), K_2 é tão pequeno que o seu termo pode ser ignorado, como é o caso para o ferro, enquanto em outros, como o caso do Co-fcc, onde ($|K_2| > |K_1|$), ele possui forte influência.

A determinação das direções de fácil e de difícil magnetização depende da relação entre os valores das constantes K_1 e K_2 . O termo K_0 é geralmente ignorado, pois é um termo independente do ângulo entre M e H.

Para cristais uniaxiais a descrição é simplificada, especificamente, para cristais hexagonais a energia de anisotropia é usualmente escrita em termos do seno do ângulo θ entre o eixo c , e a direção de magnetização descrito pela **Equação 2.3** [2]:

$$E_{HEX} = K'_0 + K'_1 \sin^2 \theta + K'_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.3)$$

Na **Equação 2.3**, novamente K'_0 , K'_1 e K'_2 são constantes que dependem do material, e mais uma vez, a relação entre elas determinará quais são os eixos fáceis. Para o Co-hcp $K'_1 > 0$ e $K'_2 > -K'_1$ o mínimo de energia é atingido para $\theta = 0$. Apenas o eixo hexagonal c é de fácil magnetização, e qualquer direção no plano da base é igualmente de difícil magnetização. Quando um cristal apresenta apenas um eixo de fácil magnetização, como o cobalto, este possui uma anisotropia uniaxial. Quando em forma de filme fino, entretanto, o Co pode apresentar-se com uma das formas cúbicas, ou seja, BCC ou FCC.

2.2.2 Anisotropia Magnetoelástica

A magnetostricção é a variação da dimensão de uma amostra magnética sob aplicação de um H . O coeficiente de magnetostricção λ em uma dada direção cristalográfica é medido como a variação relativa do comprimento l nessa direção da amostra sob a aplicação de H . Existe a magnetostricção espontânea, porém o efeito é geralmente medido desde o estado desmagnetizado até o estado de saturação e é dado pela relação: $\lambda_s = \Delta l/l$ [2]. Este valor é o que usualmente se observa em tabelas fornecidas nas fontes bibliográficas, que por simplicidade usam apenas o símbolo λ . Em um material com λ positivo, por exemplo, ao se aplicar o campo H , agregado com o aumento da M , existe uma alongação do material. Todos os materiais sofrem magnetostricção, no entanto, muitas vezes é imensurável dependendo do material. A origem da magnetostricção reside também no acoplamento órbita-rede. Por exemplo, imaginem que por ação da anisotropia magnetocristalina os momentos μ_T de uma rede possuam uma orientação cristalográfica preferencial, ao se aplicar um H_s transversal (H o plano e perpendicular à direção fácil), se a interação spin-órbita for forte o suficiente, haverá uma reorientação da magnetização e do comprimento da amostra devido à um esforço exercido pelo processo nos sítios da rede para distorcer os orbitais.

Existe também um efeito magnetostrictivo inverso [2], ou seja, quando um sólido magnético está sujeito a esforços de tensão σ (tração, compressão ou mesmo de cisalhamento), para valores dentro do limite elástico, há uma modificação na posição atômica de equilíbrio (sólido sem esforço), pois há uma realização de trabalho para a distorção/distensão do cristal. No geral, há uma mudança nas distâncias interatômicas da rede cristalina que, por sua vez, provoca modificações no valor do campo cristalino da rede que age sobre a órbita dos elétrons responsáveis por μ (alterando o acoplamento órbita-rede acima discutido). O efeito geral da aplicação do esforço, nas mudanças nas distâncias interatômicas, é a variação da magnetização do corpo e a modificação da direção preferencial da magnetização do cristal pela ação do esforço externo.

Considerando que o coeficiente de magnetostricção λ , seja isotrópico, é possível obter uma equação simples **Equação 2.4** para a energia associada à anisotropia magnetoelástica por unidade de volume [2]

$$E = \frac{3}{2} \lambda \sigma \sin^2 \beta = K_u \sin^2 \beta \quad (2.4)$$

Onde σ é a tensão sobre o material, β é o ângulo entre a tensão e a magnetização, e $K_u = 3/2 \lambda \sigma$ é a constante de anisotropia magnetoelástica e λ o coeficiente de magnetostricção.

Então, fica claro que a origem microscópica da anisotropia magnetoelástica é devida à interação dos momentos atômicos orbitais com as cargas elétricas na rede cristalina (campo cristalino), mesma origem da anisotropia magnetocristalina. Geralmente a anisotropia magnetoelástica é menor do que a contribuição magnetocristalina. Por exemplo, para a liga $\text{Ni}_{68}\text{Fe}_{32}$, seria necessária uma tensão de 4500 Mpa para igualar as contribuições magnetocristalina e magnetoelástica, o que é muitas vezes a tensão de ruptura do material, mostrando que nesse caso a contribuição magnetoelástica é muito pequena. No entanto, em materiais com anisotropia magnetocristalina baixa o efeito magnetoelástico pode ser majoritário.

A presença desta anisotropia em filmes finos deve-se ao efeito termoelástico ou o descasamento entre os parâmetros de redes que podem ocorrer nas interfaces. Este descasamento causa uma deformação que pode ser relacionada pela **Equação (2.5)**:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{sup} - a_{inf}}{a_{sup}} \quad (2.5)$$

Onde a_{sup} é o parâmetro de rede da camada superior e a_{inf} da inferior. Devido a esta deformação relativa há o aparecimento de uma tensão interna na interface entre as camadas crescidas (filmes e substratos ou entre camadas subsequentes de diferentes materiais) e que pode ser escrita por $\sigma = E(\Delta a / a)$, onde E é o módulo de Young.

O efeito dos parâmetros de redes acima mencionado pode ser dividido em dois regimes: coerente e incoerente. O regime coerente é entendido quando a diferença entre os parâmetros de redes é pequena, e o que se observa experimentalmente é

que até certa espessura crítica t_c , um dos materiais sofre esforço de tração, enquanto o outro sofre de compressão. Desta forma, ambos atingem um mesmo parâmetro de rede. O regime incoerente acontece quando a espessura de uma das camadas excede o valor de t_c . O aumento da espessura t causa um acréscimo na energia causa interna do sistema, provocando o surgimento de discordâncias, com a finalidade de diminuir a tensão no volume do material (redução de energia interna do material).

2.2.3 Anisotropia de Forma

Ao magnetizar uma amostra, observa-se o surgimento de polos magnéticos. Estes polos são capazes de produzir um campo magnético, H , cujas linhas sempre partem do pólo norte e chegam no pólo sul. Isto vale tanto para o exterior quanto para o interior da amostra, como mostra a **Figura 2.4**. Em amostras finitas, a formação de polos magnéticos (dipolos que perdem sua compensação pela quebra de simetria), induzidos na superfície do material magnético, provoca o aparecimento de um campo interno resultante e este tende a se orientar no sentido oposto ao da magnetização que o cria, sendo chamado de campo desmagnetizante, H_d [2,22]

Então a resposta magnética dos materiais é dependente da sua forma. As dimensões da amostra induzem uma anisotropia que favorece a magnetização ao longo do eixo mais longo (redução da energia magnetostática). A esta anisotropia é chamada de anisotropia de forma e é devida ao campo desmagnetizante (H_d).

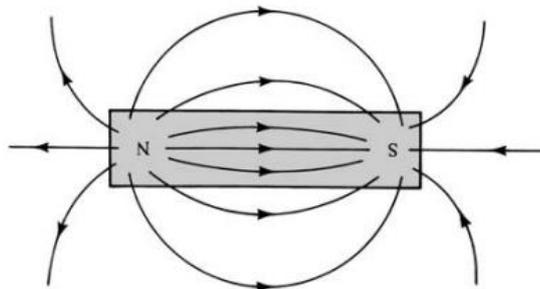


Figura 2.4 - Campo magnético, H , produzido pelos pólos de uma barra magnetizada [3].

O campo desmagnetizante é expresso por $H_d = -NM$ onde N é o tensor desmagnetizante. Em filmes finos, onde uma das dimensões pode ser desprezada em relação às outras duas, a anisotropia de forma tende a manter a magnetização no

plano do filme, visto que todos os elementos de N são nulos em qualquer direção planar, enquanto que equivale a 1 para a direção normal ao plano do filme. A energia por unidade de volume do campo desmagnetizante para um filme fino pode ser escrita pela **Equação 2.6**.

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta \quad (2.6)$$

Onde θ é o ângulo formado entre a normal ao plano do filme e a M_s .

Para ressaltar as ordens de grandezas das anisotropias expostas aqui, é mostrada a **Tabela 2.1** com os correspondentes valores.

Tabela 2.1 – Resumos das anisotropias [3].

Anisotropia	Energia	Ku	kJ m^{-3}
Magnetocristalina	Campo cristalino Dipolo Magnético	K_1	1 - 10^4
Forma	Magnetoestática (dipolo magnético)	$\frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 (3\eta - 1)$	1 - 500
Magnetoelástica	Tensão Compressão	$3\lambda\sigma/2$	0 - 100

10^3 kJm^{-3} é cerca de 1 K ou 0,1 meV/átomo

Observa-se que a anisotropia magnetocristalina predominante em todos os sistemas é a que apresenta maior ordem de grandeza quando comparadas as outras.

2.2.4 Anisotropia Unidirecional (*Exchange Bias*)

Em 1956 Meiklejohn e Bean descobriram uma nova fonte de anisotropia magnética em partículas de Co cujas superfícies foram oxidadas naturalmente [8–10] formando uma interface Co(FM)/CoO(AF). Esta anisotropia foi detectada ao se observar um deslocamento das curvas $M(H)$ ao longo do eixo de H após a amostra Co/CoO ser resfriada de 300 K até 77 K, na presença de um H suficiente para saturar magneticamente a amostra.

Meiklejohn e Bean descreveram que as partículas de Co exerciam uma interação de troca através da interface Co (FM) e o CoO (AF). Esta interação provocava uma anisotropia de caráter unidirecional e como era induzida pela presença de H , foi designada por *Exchange Bias* (polarização de troca). Mais tarde, se demonstrou experimentalmente que não somente nas interfaces AF/FM surgem esta anisotropia, mas também em interfaces de materiais de outras ordens magnéticas (ferrimagnéticos, vidro de spin) desde que as camadas justapostas possuam temperaturas críticas diferentes. O fenômeno da polarização de troca tem se tornado a base para muitas aplicações na área tecnológica de armazenamento de informação [7].

Em princípio, este fenômeno de polarização de troca tem sido explicado assumindo um acoplamento de troca na interface FM/AF. O modo com que este acoplamento se converte em EB é mais controverso, e muitos modelos foram propostos, alguns deles serão descritos nas seções seguintes, vide **Tabela 2.3**.

Contudo, é possível explicar o fenômeno de maneira ilustrativa, baseada no modelo de Meiklejohn e Bean [8–10], que foi descrita por Nogués e Schuller [11] para uma bicamada de filmes finos compostas de materiais FM/AF.

Neste modelo supõe-se uma bicamada FM/AF de filmes finos crescida sem campo magnético aplicado ($H = 0$). Supondo que a temperatura do sistema T é mantida tal que $T_N < T < T_C$, quando se aplica um campo magnético externo, os momentos do FM alinham-se com o campo, enquanto os momentos da camada AF ficam desorientados, pois estão no estado paramagnético (PM) **Figura 2.5(a)**. Um laço $M(H)$ obtido nestas condições ($T_N < T < T_C$ e H saturando a magnetização do FM) resulta em uma curva $M(H)$ convencional (centrada na origem = sem deslocamento ao longo do eixo dos campos).

Então, resfria-se o sistema, com campo magnético aplicado H_{FC} (onde FC indica *field cooling*), quando $T < T_N$, os momentos da camada AF próximos à interface se alinham paralelamente aos momentos da camada FM **Figura 2.5(b)**. Esta não é a única configuração possível (mostrará mais algumas na **Figura 2.6**, mas para uma explicação elucidativa é conveniente utilizá-la.

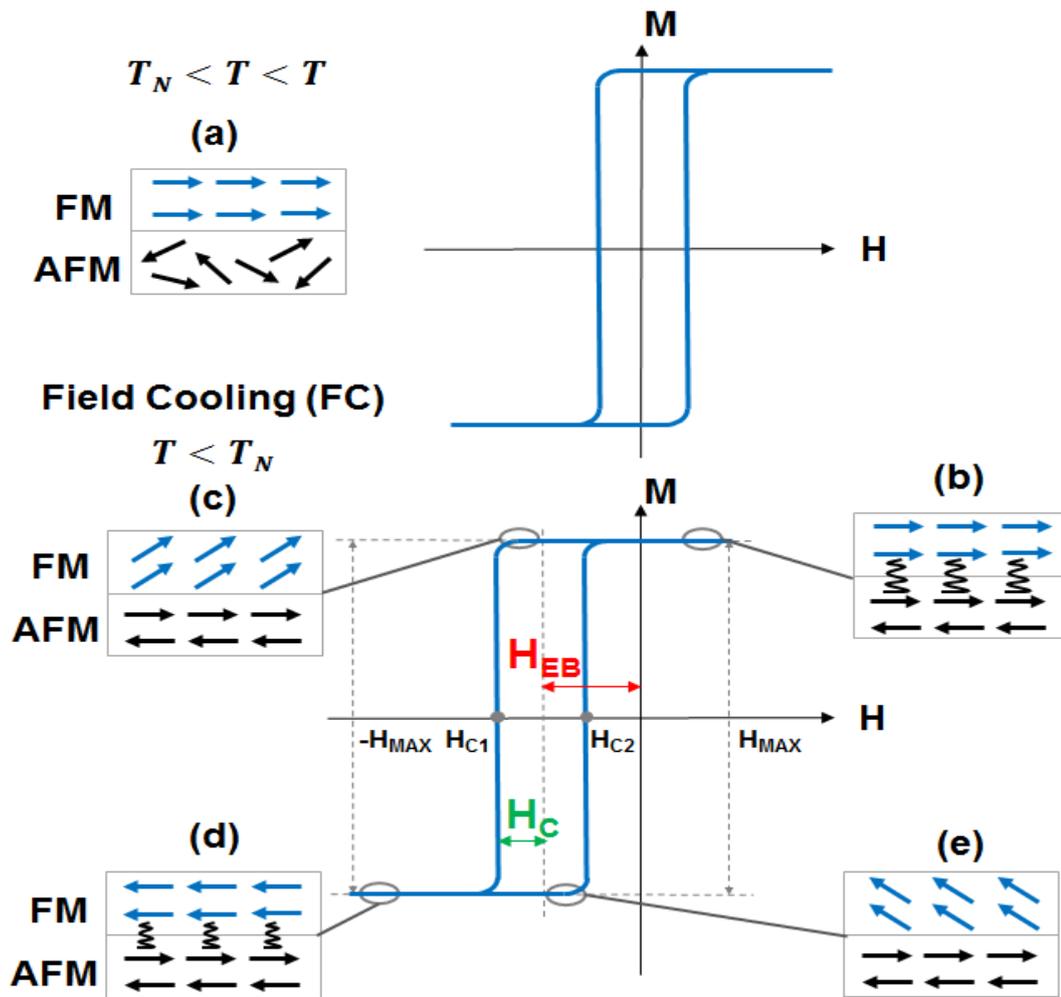


Figura 2.5 Diagrama esquemático da configuração dos spins nas camadas FM e AFM [11].

Em princípio, os spins da camada AF estão configurados de uma forma que a magnetização líquida total é zero. Quando o campo magnético, H é invertido (campos negativos), os spins da camada FM tendem a girar, enquanto os da camada AF mantêm-se acoplados devido à forte anisotropia da camada AF, que é bem maior do que a da camada FM. Assim, os spins interfaciais da camada AF exercem um torque sobre os spins da camada FM, tentando mantê-los na posição original **Figura 2.5(c)**.

Aumentando-se ainda mais a magnitude do campo magnético H no sentido inverso ao do resfriamento, consegue-se vencer o torque exercido pelos spins interfaciais da camada AF e os spins da camada FM giram até ser obtida a situação de saturação **Figura 2.5(d)**.

Reduzindo-se o campo H do ponto de saturação para campos negativos (sentido contrário ao do campo de resfriamento), os spins da camada FM giram,

coerentemente, mesmo antes de haver a reversão completa do campo H (campos H positivos), pois agora os spins do AF exercem um torque no mesmo sentido do campo H , **Figura 2.5(e)**.

As configurações mostradas na **Figura 2.5** revelam uma característica unidirecional do efeito de *exchange bias* (EB) porque há somente um sentido preferencial de acoplamento, aquele no qual os spins interfaciais estão alinhados paralelamente no sentido do campo aplicado durante o resfriamento. Uma expressão fenomenológica para a energia da anisotropia de troca (*exchange anisotropy*) pode ser escrita da seguinte **Equação 2.7** [10]:

$$E = -K \cos \theta \quad (2.7)$$

Onde K é a constante de anisotropia θ é o ângulo entre a magnetização de saturação M_s e a direção do campo de resfriamento H_{FC} .

Como os materiais FM ou AF possuem valores de T_C e T_N , respectivamente devido as interações de trocas entre os átomos do cristal, o efeito de EB provoca uma nova interação de troca na interface FM/AF (J_{INT}) e, portanto, terá uma nova temperatura crítica, designada por temperatura de bloqueio T_B , que define o efeito de EB. O valor de T_B geralmente é inferior ao T_N ($T_B < T_N$) [11]. Mais detalhes sobre valores e origens dos diferentes valores de T_B serão abordados nas seções seguintes (seção 2.3.1).

Na **Figura 2.6 (a)** e **(b)** são mostradas as configurações de momentos colineares de interface compensada (quando os spins da camada AF na interface não possuem contribuição magnética) e de interface não-compensada (os spins da camada AF possuem magnetização não-nula na interface), respectivamente.

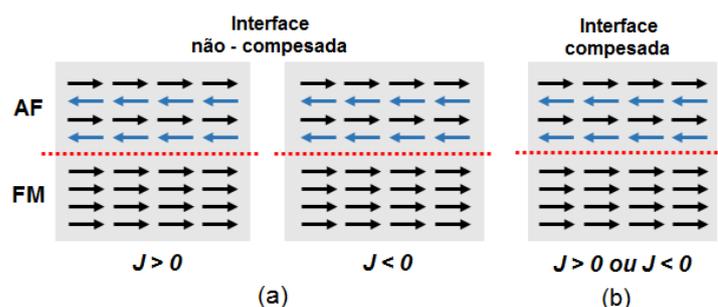


Figura 2.6 - Representações das interfaces (a) não-compensada e (b) compensada em bicamadas FM-AFM [8].

O efeito de EB também tem sido observado em sistema com outras configurações dos spins interfaciais para as camadas FM e AF, respectivamente. Em geral, as configurações são dos tipos não colineares [25], conforme exemplos da **Figura 2.7**. Nestes casos particulares, os spins (domínios) da camada AF estão perpendiculares aos spins da camada FM.

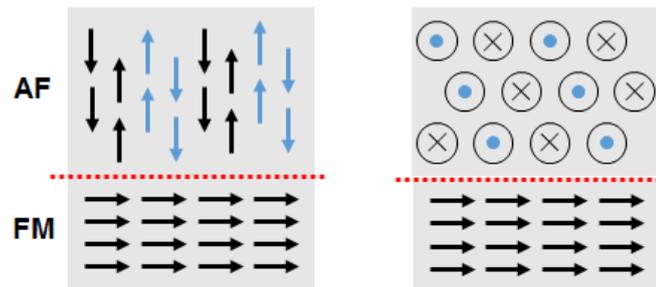


Figura 2.7 - Representação apresentando dois exemplos de configurações não colineares (ângulo de 90° em bicamadas FM-AF [8]).

O modelo intuitivo de Nogués e Schuller [11] apresenta apenas uma visão qualitativa do fenômeno, desprezando diversos efeitos e parâmetros envolvidos que têm se mostrado importantes nas medidas das grandezas físicas que definem o efeito de EB. Entre estes parâmetros resalta-se: a influência da espessura das camadas FM e AF, a rugosidade interfacial, a cristalinidade, tamanho de grãos, a temperatura de bloqueio entre outros. Portanto, alguns deles são apresentados a seguir.

2.3 Parâmetros que influenciam a *Exchange Bias*

2.3.1 Temperatura de Bloqueio

A polarização troca (*Exchange Bias* - *EB*) desaparece acima de uma temperatura, frequentemente denotada como a temperatura de bloqueio T_B que por sua vez, está intimamente ligada a interação de troca entre os átomos da interface AF/FM. Em alguns casos T_B é muito menor do que o valor T_N do AF no bulk. No entanto, em outros casos $T_N \sim T_B$. Na literatura [11], tem sido reportado que o valor de

T_B é dependente, em parte, do tamanho dos grãos interfaciais e/ou da espessura da camada AF (t_{AF}), através de efeitos de tamanho finito. Em outras palavras, se o tamanho de grão (ou a espessura da camada) é menor (mais fina) do que a dimensão crítica de estabilidade do estado AF, o valor de T_N do grão (camada) do material AF reduz substancialmente, provocando inclusive redução na anisotropia do AF, conseqüentemente redução no efeito de EB, medido pelo campo de troca H_{EB} [valor do campo de deslocamento do laço $M(H)$]. Esta suposição está baseada no fato de que sistemas contendo um monocristal AF e filmes AF espessos com grandes grãos tendem a ter $T_N \approx T_B$, enquanto sistemas com filmes muito finos têm $T_B < T_N$ [11,26].

Outros efeitos de tamanho finitos são causados pelo fato de que a anisotropia da AF depende das suas dimensões e que a condição $K_{AF}t_{AF} > J_{INT}$ deve ser satisfeita [10], onde K_{AF} , t_{AF} é anisotropia e espessura do AF e J_{INT} é a constante de troca da interface. Embora o efeito do tamanho de grão (camada) sobre a anisotropia da fase AF não tenha sido cuidadosamente estudado, se assumirmos que a anisotropia da camada AF diminui à medida que o seu tamanho é reduzido, uma redução do T_B deveria ser esperado. A redução da anisotropia implica em uma diminuição do valor de H_{EB} , e portanto, $T_B < T_N$. Outros fatores que influenciam a T_B incluem a estequiometria ou a presença de múltiplas fases em certos sistemas de filmes finos [11,12].

Até agora, a discussão foi feita assumindo a existência de um único valor de T_B . No entanto, no caso real, em filmes, tanto na interface como no grão podem surgir desordens atômicas no grão ou até mesmo a rugosidade interfacial provocando uma distribuição de tamanhos de grãos em uma camada que, por sua vez, gera uma distribuição de valor de T_B ; esta distribuição de T_B pode ser estudada aquecendo a amostra na seguinte condição: $T < T_B$ (ou T_N) e, em seguida, arrefecendo-a na presença de um campo H_{FC} oposto ao campo inicial de indução da EB. A mudança nos valores de H_{EB} , causada por estes campos de resfriamentos em diferentes temperaturas T ($T < T_B$), traz informação sobre largura da distribuição de T_B .

Além da questão do valor de T_B (maior ou menor do que T_N) e sua distribuição, há muitos outros aspectos experimentais sobre o efeito de EB, que não foram estudadas em detalhe, ou ainda são controversos ou não resolvidos, como será apresentado nas seções seguintes.

2.3.2 Dependência da espessura do ferromagnético

Tem sido demonstrado experimentalmente e conforme proposto pelo modelo Meiklejohn e Bean [3-5], que o valor de H_{EB} é inversamente proporcional à espessura da camada FM (t_{FM}), ou seja, $H_{EB} \propto 1/t_{FM}$, conforme ilustrado na **Figura 2.8**; fato que sugere que o fenômeno de EB é realmente interfacial [11,27].

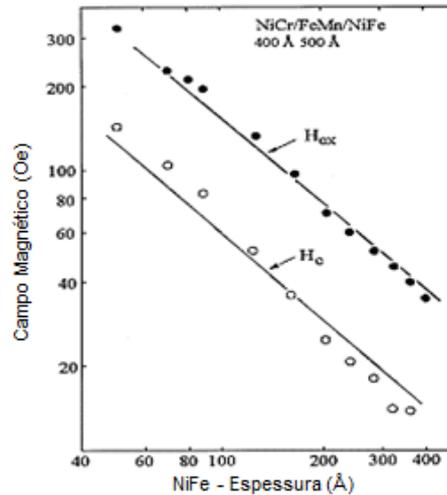


Figura 2.8 - Dependência do *exchange bias* H_{EB} , e coercividade H_c com a espessura da camada FM para Ni₂₀Fe₈₀/FeMn em uma fixa $t_{AF} = 50$ nm [10].

Essa relação vale para camadas FM espessas (várias centenas de nanômetros), ou seja, no caso em que a parede de domínio magnética do FM é estabilizada dentro da camada (grão). Para valores muito pequenos de t_{FM} perde-se a coerência da ordem de longo alcance e o estado FM saturado não é obtido. Esta espessura crítica do FM (da ordem de alguns nanômetros) varia de sistema para sistema e depende da microestrutura e o crescimento da camada de FM propriamente dito [11].

2.3.3 Espessura da camada AF

A dependência do H_{EB} com a espessura AF (t_{AF}) não é descrita com uma expressão matemática e, em geral, é bastante mais complicada do que no caso do

comportamento com t_{FM} . A tendência geral é que, para camadas AF grossas (≥ 20 nm) H_{EB} é independente da espessura da camada AF [28]. Quando t_{AF} é reduzida, H_{EB} diminui abruptamente, atingindo valor nulo para t_{AF} de alguns nanômetros, conforme sugerem os dados da **Figura 2.9**.

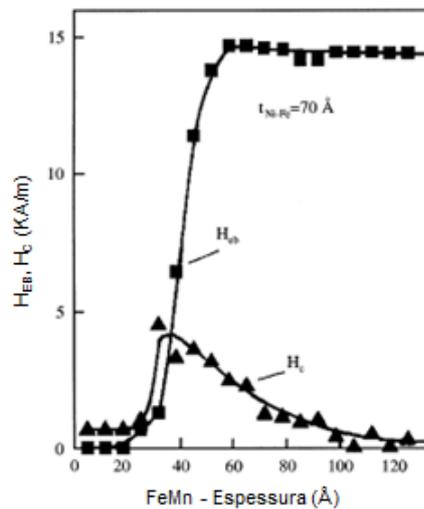


Figura 2.9 - Dependência do *exchange bias* H_{EB} , e coercividade H_c com a espessura da camada AFM para Ni20Fe80/FeMn em uma fixa $t_{FM} = 7$ nm [28].

A espessura exata em cada um dos diferentes estágios neste processo depende do sistema específico, da sua microestrutura e da temperatura de medida [11,28]. O fenômeno *exchange bias* exige a condição de que a condição $K_{AF}t_{AF} > J_{INT}$ seja cumprida [10]. Como o valor t_{AF} é reduzido esta condição é violada, além disso, a dependência de K_{AF} com a t_{AF} , também pode influenciar no valor de H_{EB} [28]. Um fator importante é a dependência da espessura t_{AF} no valor de T_N , e assim, no valor de T_B , como discutida acima. Portanto, para camadas AF finas a temperatura reduzida, T/T_B , varia com o valor de t_{AF} . Outro fator relevante na estabilização das propriedades magnéticas da camada AF é a questão da estrutura do domínio do AF que também afeta o H_{EB} , se t_{AF} for da ordem do tamanho da parede de domínio AF [11]. Por fim, diminuindo t_{AF} altera-se o tamanho do grão da camada AF que por sua vez influencia a espessura crítica na qual $H_{EB} = 0$.

Existem duas principais discrepâncias no comportamento geral descrito acima. Em primeiro lugar, em alguns casos, parece haver uma diminuição no H_{EB} para grandes espessuras, depois H_{EB} se estabiliza conforme mostrado na **Figura 2.9**. Este

efeito é, provavelmente, devido a alterações microestruturais na camada de AF devido ao valor de t_{AF} , o que provoca, por exemplo, um tipo de fase ou uma orientação que não é estável acima de determinadas espessuras t_{AF} . Em segundo lugar, em alguns sistemas, quando a espessura da camada AF é reduzida há um pico no H_{EB} antes da principal diminuição. Este comportamento foi previsto teoricamente considerando uma alteração na estrutura do domínio do AF com a diminuição da espessura [29]. No entanto, alguns autores afirmam este efeito pode ser meramente estrutural [30].

2.3.4 Rugosidade

Grande parte dos resultados reportados na literatura que relaciona o papel de rugosidade interfacial em filmes texturizados que apresentam o fenômeno de *Exchange Bias* parece concordar que a magnitude de H_{EB} diminui com o aumento da rugosidade [31,32], embora alguns sistemas parecem ser menos sensível a rugosidade ou se comportam de maneira oposta [11,17]. Este comportamento parece ser independente da estrutura de spin da interface, ou seja, compensada, descompensada ou fora do plano.

O efeito de aumento no valor de H_{EB} com a rugosidade interfacial foi observado em camadas FMs depositadas sobre monocristais AF (com ambas as superfícies compensadas e não compensadas) e que a microestrutura desempenha um papel importante. Vale ressaltar que H_{EB} para amostras com camadas policristalinas AF parecem ser menos sensível a rugosidade [11]. Modelos mais sofisticados assumem que rugosidade afeta o acoplamento de interface, J_{INT} , e conseqüentemente, a magnitude do H_{EB} . Finalmente, a rugosidade pode afetar a formação de domínios (por exemplo, fixando) na camada de AF ou afetar a quantidade de spins de superfície não compensados e, assim, influenciar diretamente o valor de H_{EB} [29,33].

2.3.5 Cristalinidade

Muitas vezes, em bicamadas de filmes finos, as camadas de AF são texturizadas e o seu grau de textura pode afetar os valores de H_{EB} . A textura pode ser determinada utilizando difração de raios-X a partir da largura total à meia altura (FWHM) da curva de *rocking curve*. Se a amostra tem uma *rocking curve* mais ampla, os diferentes grãos terão uma ampla gama de ângulos de acoplamento FM/AFM, assim reduzindo H_{EB} . Teoricamente, prevê-se que um monocristal perfeito tenha uma $FWHM = 0,003^\circ$ mas, na prática, ocorrem valores 10 a 100 vezes maiores [34]. Outro efeito é que, para as amostras menos cristalinas, as propriedades magnéticas oriundas das interações de longo alcance no material AF (formação de domínios, anisotropia magnética) mudam, influenciando diretamente nos valores de H_{EB} . Estas orientações dos grãos cristalinos da camada podem também ser obtidas de medidas convencionais com varreduras θ - 2θ ou através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Um estudo sistemático do comportamento da FWHM da *rocking curve* para camadas AF raramente é relatado [11].

O que se sabe (espera) é que se a camada AF é texturizada (os grãos crescem com uma única orientação cristalina), o valor de H_{EB} geralmente aumenta com o aumento da textura (maior fração interfacial com mesma configuração de spins responsáveis pelo efeito de EB), embora, existem algumas exceções a esta tendência [11]. Por outro lado, se outras orientações cristalográficas surgem durante o crescimento da camada AF há modificações na configuração de spins interfaciais, o que acarretará mudanças no valor de H_{EB} . Ou seja, o valor de H_{EB} está, em parte, relacionado com os ângulos entre os spins interfaciais AF/FM.

2.3.6 Tamanho de grão

O papel do tamanho de grão (ou comprimento de coerência AF) no fenômeno de *Exchange Bias* ainda não está claro. Alguns dos efeitos do tamanho de grãos de AF se espera que sejam semelhantes aos efeitos da espessura discutidos na Seção 2.3.2, ou seja, H_{EB} e T_B devem diminuir com a redução de tamanho de grão da AF. Os resultados de diferentes estudos parecem depender do sistema e suas propriedades

intrínsecas [35], provavelmente porque, o tamanho do grão muda outros parâmetros que também são substancialmente afetados. Enquanto H_{EB} é relatado que aumenta com o crescimento do tamanho de grão para alguns sistemas; para outros (ou os mesmos sistemas) H_{EB} diminui para maiores tamanhos de grãos, mostrando que este é um fenômeno complexo e ainda não bem especificado/determinado. De uma rápida análise de resultados reportados na literatura, parece que o papel do tamanho do grão está relacionada não só com a alteração da sua dimensão, mas também ao grau de textura, a estrutura de spin e a anisotropia AF [11].

2.3.7 Anisotropia Magnética do AF

Os modelos intuitivos mais simples e as teorias mais sofisticados parecem concordar que o fenômeno EB deve ser maior para anisotropias AF maiores [11]. Todas as investigações relacionadas com o papel da anisotropia parecem estar de acordo com as teorias. No entanto, é difícil extrair conclusões quantitativas a partir deles. A principal dificuldade na análise destes resultados se eleva a partir do fato de que eles envolvem misturas de diluição ou de materiais de AF por consequência, o valor absoluto da anisotropia é geralmente desconhecido.

Além disso, é importante considerar que os diferentes materiais têm diferentes temperaturas de bloqueio, assim, H_{EB} deve ser comparado à mesma temperatura reduzida T/T_B . No entanto, as comparações de H_{EB} entre materiais similares com diferentes anisotropias (por exemplo, Co-NiO, FeF₂-MnF₂) parecem diferir um pouco do $H_{EB} \propto \sqrt{K_{AF}}$ das previsões de algumas teorias [29,33,36]. No entanto, uma vez que a anisotropia do material AF e H_{EB} dependem da microestrutura da camada do AF, uma exata análise quantitativa é difícil.

2.3.8 Efeito de “treinamento” (*training effect*)

É conhecido que, em muitos sistemas de filmes com *Exchange Bias*, o valor de H_{EB} depende do número de medições sucessivas que se realiza no material, por

exemplo, o número de laços $M(H)$ obtidos consecutivamente após o efeito de EB ter sido induzido na amostra [11].

Em geral, há um deslocamento do laço $M(H)$ para campos menores (conseqüentemente a redução no valor de H_{EB}) com o aumento no número consecutivo de laços $M(H)$ obtidos. Esta mudança no valor de H_{EB} com o número de ciclos de histereses é frequentemente chamado de efeito de treinamento (*training effect*).

2.3.9 Influência da intensidade do campo de resfriamento H_{FC} sobre o H_{EB}

Os efeitos da amplitude do campo resfriamento H_{FC} (ou o campo aplicado durante o crescimento em alguns sistemas – deposição com campo H aplicado) são raramente relatados [11]. Talvez, devido ao fato de que H_{EB} , em princípio não varia com H_{FC} . Por exemplo, para o sistema $FeMn/Fe_{20}Ni_{80}$, H_{EB} é reduzido em cerca de 10% quando resfriado em 50 kOe em vez de 300 Oe [37]. No entanto, estudos em sistema de camadas de Fe depositadas sobre monocristais de fluoreto (manganês MnF_2 ou de ferro FeF_2) revelaram um comportamento não usual para o campo H_{EB} .

O resultado mais surpreendente é que para as bicamadas Fe/XF_2 ($X = Fe$ ou Mn) resfriadas com $H_{FC} \sim 50$ kOe, os laços $M(H)$ em vez de deslocar-se no sentido de campos negativos ($H_{EB} < 0$ para um campo $H_{FC} > 0$), os deslocamentos se davam em campos positivos, ou seja, $H_{EB} > 0$ para um campo $H_{FC} > 0$, contrariando o comportamento usual observado neste sistema quando H_{FC} da ordem de alguns Oe.

Este efeito é muitas vezes chamado *Exchange Bias* positiva [37]. A magnitude do campo de resfriamento necessário para se obter uma mudança positiva depende fortemente da microestrutura da amostra, e, assim, o acoplamento na interface.

2.3.10 Acoplamento Perpendicular

Na Seção 2.4, será mostrado que a maioria dos modelos assumem spins colineares na interface AF/FM. No entanto, verifica-se experimentalmente que isto nem sempre é verdade. Vários sistemas exibem um acoplamento perpendicular na interface entre os spins do AF/FM: bicamadas FeMn/Fe₂₀Ni₈₀ [28], multicamadas CoO/Fe₃O₄, monocristais CoO cobertos por uma filme de Fe₂₀Ni₈₀; monocristais FeF₂(110) e FeF₂ (100) coberto por filmes de Fe.

De um modo geral, o acoplamento perpendicular foi observado em superfícies AF compensadas e nas descompensada [38–40]. Que por sua vez, foi descrito teoricamente assumindo uma baixa anisotropia para a camada FM do sistema FM/AF. Além disso, um certo grau de acoplamento não colinear tem sido observado em outros sistemas por magnetometria de torque e observação domínio[11]

A dependência do H_{EB} com temperatura no sistema FeF₂/Fe mostra que o eixo fácil da camada FM gira 90° quando a temperatura muda de 300 para 10 K, começando com a rotação em torno de T_N do FeF₂ [38,39]. Em outro sistema, multicamadas CoO/Fe₃O₄ o que se observa é que são os spins da camada AF do CoO que parecem se arranjar perpendicularmente aos spins ferrimagnéticos da fase Fe₃O₄. Isto indica que a ordem AF é energeticamente favorável quando os spins da interface FM/AF apontam em direções perpendiculares.

Intuitivamente, a configuração de mais baixa energia para uma superfície compensada é com a FM orientada perpendicularmente às duas sub-redes AF. Este raciocínio pode ser estendido para superfícies não compensadas devido a flutuações. Por exemplo, a rugosidade e a formação de domínio favorecem que os spins da camada AF se organizem antiparalelos na interface.

2.3.11 Influência na ordem de deposição e textura

Normalmente, o deslocamento do laço de histerese M(H) varia dependendo da ordem de deposição das camadas FM e AF. Estruturas onde o AF está depositado por último sobre o substrato (Substrato/Buffer/FM/AF, ou *top-pinned*) exibem um H_{EB}

maior que as estruturas onde o AF fora depositado primeiro (AF/FM, *bottom-pinned*) [13]. Esta diferença acontece porque, na configuração AF/FM, o arranjo aleatório dos domínios magnéticos da camada AF, formada durante o crescimento do filme não é adequado para orientar os momentos FM para um sentido preferencial. Na estrutura FM/AF crescida por *Sputtering*, o crescimento magneticamente orientado da camada FM (deposição assistida por um campo H_{FC} externo ou o campo H_M do próprio *Magnetron Sputtering* - responsável pelo confinamento eletrônico do plasma) pode ser suficiente para alinhar os spins AF na interface, gerando um valor de H_{EB} não nulo. Em geral, os campos H_M não induzem H_{EB} , pois estão distantes da posição da amostra e sua intensidade cai com o quadrado da distância. Entretanto é uma grandeza que não pode ser desprezada em alguns casos, como será mostrado neste trabalho.

No caso particular do sistema Py/IrMn (Py = Ni₈₀Fe₂₀) deste trabalho, outra possível razão para a discrepância dos valores de H_{EB} entre as configurações *top* e *bottom pinned* da camada FM é no primeiro caso o grau da textura (111) da camada AF do IrMn, ou seja, o valor de H_{EB} é maior quando maior for a textura (111) da fase AF IrMn [13,41]. O efeito da textura [111] da camada AF do IrMn foi estudado por Yoon e colaboradores [13], utilizando diferentes camadas sementes (*buffers*) antes do crescimento do sistema formado pelas camadas Py:Ni₈₁Fe₁₉(10nm) e Ir₁₉Mn₈₁(20nm), ou melhor, nas configurações de empilhamento: Py/IrMn ou IrMn/Py. Entre as camadas sementes escolhidas cita-se as seguintes: Ta, Cr (BCC), Ti, Zr (HCP), Cu, Ag (FCC), com espessuras de 5 nm e que foram inicialmente crescidas à temperatura ambiente sobre substratos orientados de Si(100) por *Magnetron Sputtering*. Para induzir uma anisotropia magnética uniaxial na camada de Py, foi usado um H_{FC} de 100 Oe durante o processo de deposição.

Resultados de difração de raios-X, da literatura são apresentados na **Figura 2.8**. Há diferenças significativas na textura [111] tanto da camada IrMn [111] quanto da camada do Py [111] para as diferentes camadas sementes e para a ordem de deposição sobre uma camada semente em particular, ou seja, Py/IrMn ou IrMn/Py. As camadas sementes X = Ti, Zr e Ta foram as que apresentaram melhor crescimento na direção [111], indicando que os planos (111) tanto do Py quando do IrMn crescem coerentemente na configuração Si/X/Ppy/IrMn.

Como resultado, os autores observaram um valor grande para o campo H_{EB} e menor H_C se comparadas com as outras camadas que não mostram um pico de Bragg

para o plano (111) significativo. Além disto, ficou nítido neste trabalho reportado da literatura [13] que a melhor cristalinidade e textura ocorreu para a Si/X/Py/IrMn, já que a configuração Si/X/IrMn/Py sugere que as camadas são tipo amorfas.

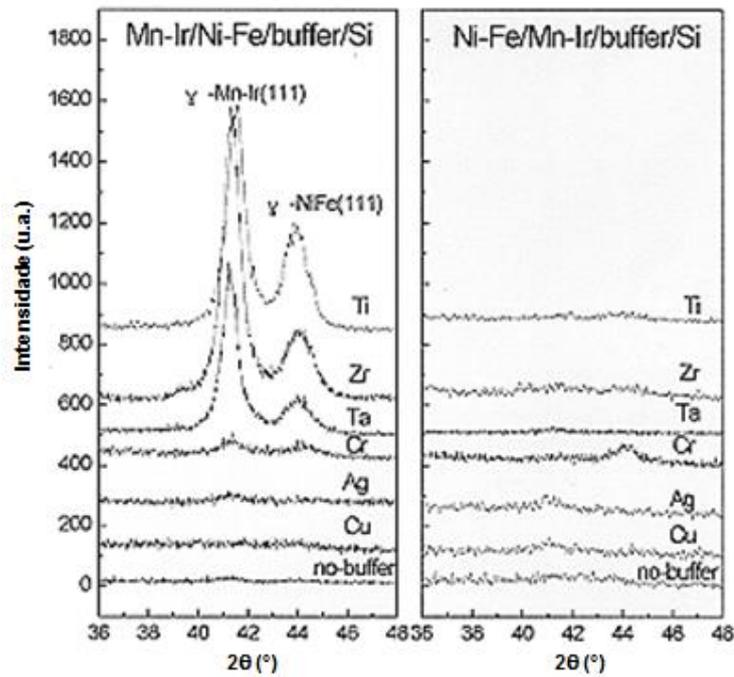


Figura 2.10 - Difratoograma de Raios-X para a bicamada NiFe/IrMn para vários materiais como camada semente e dois tipos de empilhamento [9].

2.3.12 Estrutura de spins do AF do IrMn

Com base em estudos de difração de nêutrons, Yamaoka e colaboradores em 1973 sugeriram para fase γ volumétrica (bulk) desordenada do $\text{Ir}_x\text{Mn}_{1-x}$, com x variando de ($x=0,128; 0,170; 0,204$ e $0,256$) teria as seguintes estruturas magnéticas 1Q ($\phi = 45^\circ$ e $\theta = 0$), 2Q ($\phi = 45^\circ$ e $\theta = 90^\circ$) e 3Q ($\phi = 45^\circ$ e $\theta = 54,7^\circ$) mostradas na **Figura 2.9**. A configuração de spins que apresenta a menor energia encontrada foi a 1Q tem a direção [001] [42].

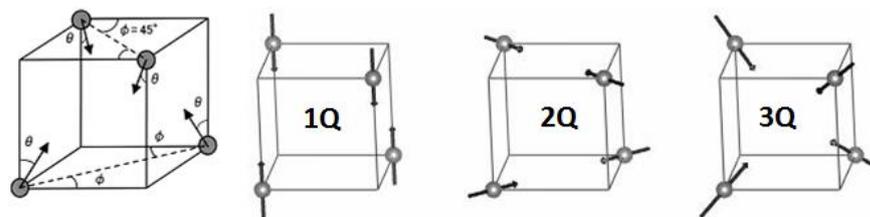


Figura 2.11 - Configurações da estrutura magnética para 1Q, 2Q e 3Q respectivamente

Tabela 2.2 - Resultados da difração de Nêutrons e os parâmetros obtidos na análise. Onde μ_0 é o momento magnético médio por átomo de Mn obtido a $T = 0\text{ K}$ e T_N a temperatura de Néel, para as composições $x=0,128$; $0,170$; $0,204$ e $0,256$ da fase- γ do $\text{Ir}_x\text{Mn}_{1-x}$ [42].

Composição em x	0,128	0,170	0,204	0,256
μ_0 (μ_B)	$2,3 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$0,8 \pm 1,5$
T_N (K)	618 ± 4	648 ± 4	682 ± 4	780

Em se falando das propriedades magnéticas da fase AF do IrMn, os resultados de Yamaoka e colaboradores [42] sugerem que há um aumento de T_N com a redução da concentração de Mn. O valor mínimo do momento magnético da liga ocorre quando $x = 0,256$, ou seja, a fase $\gamma\text{-Ir}_{25}\text{Mn}_{75}$, concentração mais próxima daquela do alvo da fase- γ do IrMn deste trabalho de dissertação (alvo de 2" de diâmetro na composição $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$).

Adicionalmente, os cálculos de primeiros princípios de Sakuma e colaboradores sugerem que a configuração 3Q é a mais energeticamente favorável para a fase $\gamma\text{-IrMn}_3$, seguindo da configuração 2Q e, finalmente, 1Q, assumindo parâmetros da rede do *bulk* sem tensão [43].

Tabela 2.3 - Estrutura magnética, energia total calculada (ΔE em mRy/atom), momento magnético (M em μ_B), constante efetiva de troca (J_0 em MeV), e temperatura de Néel estimada de $2J_0/3k_B$ [12] para a fase ordenada (O) $L1_2$ e fase desordenada (DO) γ -IrMn. [43]

Fase	Estrutura Magnética	ΔE	M_{Mn}	M_{Ir}	J_0	T_N^{calc}	T_N^{exper}
Tipo $L1_2$	T1	0	2,62	0,00	162	1253	960
(O)	PM	5,7	2,20	0,00			
Fase - γ	1Q	6,9	2,46	0,09	41	317	730
(DO)	2Q	6,0	2,47	0,11	85	66	
	3Q	5,6	2,51	0,12	95	0	
	PM	14,8	2,27	0,00		735	

A estrutura magnética da fase volumétrica ordenada $L1_2$ -IrMn₃, é chamada de triangular, T1, estrutura esta em que os momentos do Mn são paralelos a plano (111) e alinhado na direção [112] como visto na **Figura 2.10**. Os cálculos mostrados por Sakuma são apresentados na **Tabela 2.2**, mostram que as interações de troca que atuam nos momentos magnéticos do Mn na fase ordenada $L1_2$ -IrMn₃, são significativamente mais fortes do que na fase desordenada γ -IrMn₃, por isso a fase $L1_2$ possui uma T_N maior. Este aumento pode provocar um grande aumento do campo H_{EB} quando um ferromagneto, tipo NiFe, estiver acoplado a fase γ -IrMn₃.

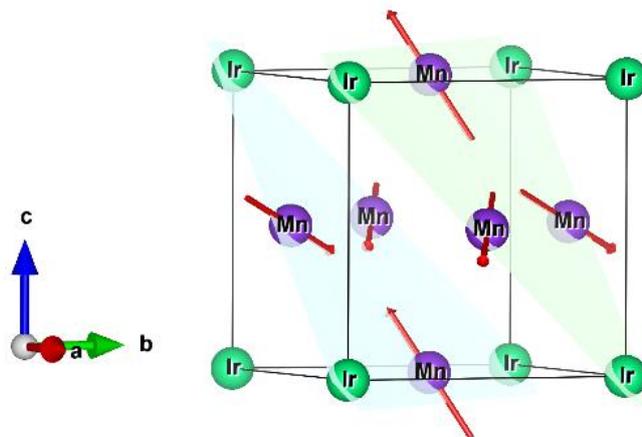


Figura 2.12 - Estrutura cristalina e magnética da fase $L1_2$ bulk do IrMn₃ [10]

Kohn e colaboradores [44] estudaram a influência da estrutura de spins sobre as grandezas que definem o efeito de *Exchange Bias* (H_{EB} e H_C). Verificaram que o IrMn_3 pode apresentar duas estruturas: $\gamma\text{-IrMn}_3$ e $L1_2\text{-IrMn}_3$. A fase $\gamma\text{-IrMn}_3$ tem uma estrutura cúbica de face centrada (FCC, grupo espacial 225, parâmetro de rede $a = 0.378 \text{ nm}$ na qual átomos de Ir e Mn não têm preferências específicas nos sítios da rede cristalina).

Com tratamento térmico acima de 700 K, o arranjo atômico $\gamma\text{-IrMn}_3$ pode ser modificado gerando o de ordenação $L1_2$ (grupo espacial 221, com $a = 0.3772 \text{ nm}$, com a mudança insignificante de parâmetro de rede, onde os átomos de Mn ocupam locais específicos nas faces).

Kohn e colaboradores ainda chama atenção para o fato de que o valor da T_N modifica significativamente para a liga IrMn_3 , ou seja, aproximadamente 730 K e 1000 K para as fases γ e $L1_2$, respectivamente [44]. As ligas quimicamente desordenadas $\text{Ir}_x\text{Mn}_{1-x}$ ($0,15 < x < 0,25$) são de grande importância tecnológica, amplamente utilizadas em dispositivos de armazenamento de dados, devido a um grande campo H_{EB} e H_C , bem como sua estabilidade química (baixa oxidação) e térmica, quando comparadas com outras fases AF, por exemplo, FeMn .

2.4 Modelos de exchange bias

Baseado em resultados experimentais, teorias, parâmetros que influenciam a polarização de troca entre outras características intrínsecas: diferentes modelos tem sido propostos na literatura para descrever o efeito de polarização de troca (EB). O primeiro modelo foi descrito por Meiklejohn e Bean em 1962 [10], este modelo prevê o deslocamento de ciclo de histerese mas falha na obtenção do valor de H_{EB} compatíveis com as evidências experimentais. Em 1967, Néel propõe um modelo com parede de domínio no AFM [45]. Fulcomer e Charap em 1972 [46] propuseram um modelo para definir o valor de T_B no efeito EB..

Posteriormente surgiram alguns modelos focados em descrever o efeito em si [29,33,36,47,48] e outros buscavam em prever o valor de H_{EB} [10,27,45,47–49].

Mais recentemente, outros modelos foram desenvolvidos, tais como o modelo de spin interfacial proposto por Kiwi [50,51] em 1999, que explica o EB positivo ($H_{EB} > 0$), e o modelo de variação de campo local proposto por Stiles e McMichael [52,53] em 1999 que se baseia na interação entre átomos individuais ou entre momentos magnéticos via interação dipolar.

O modelo de estado de domínio (*Domain state model*) foi sugerido por Nowak e colaboradores em 2002 [48], onde é assumido um material AF diluído, com defeitos, (representados por átomos não magnéticos), tanto em sua interface quanto no seu interior. Neste modelo o EB aparece através de um estado de domínio criado no AF durante o processo de resfriamento em campo (Field Cooling - FC). Este estado é metaestável, mas acaba sendo favorecido durante o processo de FC. A existência de defeitos não magnéticos facilita a criação de uma parede de domínio através destes sítios, diminuindo a energia necessária para formá-la. O modelo é capaz de reproduzir muito bem alguns dos resultados experimentais obtidos para materiais AF cuidadosamente dopados com impurezas não-magnéticas.

De fato, a maioria dos novos modelos são na sua maioria um aperfeiçoamento ou uma combinação dos modelos já propostos por outros autores.

Na **Tabela 2.4** apresenta-se os principais modelos desenvolvidos até os dias de hoje.

Tabela 2.4 - Quadro de modelos da *exchange bias* baseado em [7]

Teoria	Principais características	Estrutura magnética da interface	Principais resultados
Primeiro trabalho (Meiklejohn e Bean) 1962 [8,9,54]	Rotação coerente das magnetizações FM e AFM	Camada AFM da interface $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{m}_{AFM}$ e não-compensada AFM (m: magnetização bulk)	H_{EB} muito maior do que observado experimentalmente
Modelo de Néel 1967 [45]	Aproximação contínua	Camada AFM da interface não-compensada, $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{m}_{AFM}$	Parede de domínio na AFM, requer que a camada FM seja espessa
Modelo de Fulcomer e Charap 1972 [46]	Camada AFM formada por partículas	-	Define a temperatura de bloqueio
Primeiro modelo de interface aleatória (Malozemoff) 1987 [29,36]	Defeitos aleatórios criam campos aleatórios	Interface da Camada AFM não-compensada, $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{m}_{AFM}$	Razoável valor H_{EB} o qual depende da concentração de defeitos
Modelo de paredes de domínio AFM (Mauri) 1987 [27]	Acoplamento na interface FM	Camada AFM da interface não-compensada, $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{m}_{AFM}$	Razoável valor de H_{EB}
Magnetização ortogonal de FM e AFM (Koon) 1997 [47]	Spins oblíquos na interface AFM	Camada AFM da interface compensada, $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{m}_{AFM}$ e $\vec{m}_{FM} \perp \vec{m}_{AFM}$	Estrutura de interface magnética realística
Interface distribuída aleatoriamente (Schulthes e Butler) 1998 [49,55]	Rugosidade na interface; interação dipolar é incorporada	Interface AFM compensada $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{m}_{AFM}$ e $\vec{m}_{FM} \perp \vec{m}_{AFM}$	Razoável valor H_{EB} coercividade finita, dependente da concentração de defeitos
Estado de Domínio (Nowak e Usadel) 2002 [48]	Formação de domínio na camada AFM	-	Razoável valor de H_{EB}

3. Métodos de Preparação e Caracterização

3.1 Técnicas de deposição por *Magnetron sputtering*

Sputtering, cuja tradução para o português significa “pulverização catódica” é um dos principais métodos de preparação de filmes finos (novos materiais de tamanho de alguns nanômetros de espessura) tanto na área de pesquisa quanto na indústria de alta tecnologia. O processo de *sputtering* consiste na emissão de partículas de um alvo sólido (do inglês, *target*), que por sua vez são ejetadas do alvo devido ao bombardeamento por íons de um plasma. O gás constituinte do plasma deve ser do tipo inerte, quando da preparação de filmes metálicos [usou-se o argônio (Ar) neste trabalho] ou reativo (oxigênio, nitrogênio ou mistura), quando se deseja preparar óxidos, nitretos, etc. Entre os gases inertes monoatômicos, o argônio é escolhido para agir como o meio para *sputtering* devido sua abundância, baixo potencial de ionização e custo comercial. Além disso, sua natureza inerte ajuda a inibir a oxidação da superfície alvo.

Cabe dizer que os átomos são neutros como um todo e os seus gases são maus condutores de eletricidade. Todavia, o balanço das cargas positivas e negativas nos átomos dos gases pode ser modificado através de processos de ionizações dos átomos. É necessário não somente o processo de ionização de alguns átomos, mas sim da formação de um estado estável com uma alta densidade de íons (Ar^+) e elétrons (e^-) coexistindo numa mesma região espacial; estado este chamado de plasma. Este estado ocorre quando alguns elétrons são inicialmente ejetados de átomos do gás e depois acelerados até que haja um grande número de colisões com os átomos neutros de argônio, produzindo assim uma avalanche de íons Ar^+ , e gerando simultaneamente elétrons livres (e^-).

Este processo gera uma alta densidade de cargas positivas (Ar^+) e negativas (e^-) simultaneamente; estado este que felizmente não interage com o material do alvo. A estabilidade do estado de plasma se dá com um campo elétrico aplicado entre dois

eletrodos, o cátodo (alvo) e o ânodo (chaminé do *Magnetron*); esta última alimentada com um fluxo constante de argônio (20 sccm (*standard cubic centimeters per minute*))

Durante a interação dos íons do plasma com a superfície do alvo vários fenômenos ocorrem e serão enumerados abaixo. Por sua vez, os fenômenos estão associados com a energia adquirida pelo íon até o momento da colisão com o material do alvo, ou seja, os íons de Ar^+ podem: (i) ser retroespalhados/reflexão; (ii) provocar a ejeção de elétrons secundários dos átomos do alvo; (iii) implantar-se no alvo, criando defeitos no mesmo; (iv) ou ainda ejetar átomos do alvo (*sputtering*), sendo este último o nosso processo de interesse. Alguns desses processos são ilustrados na **Figura 3.1**.

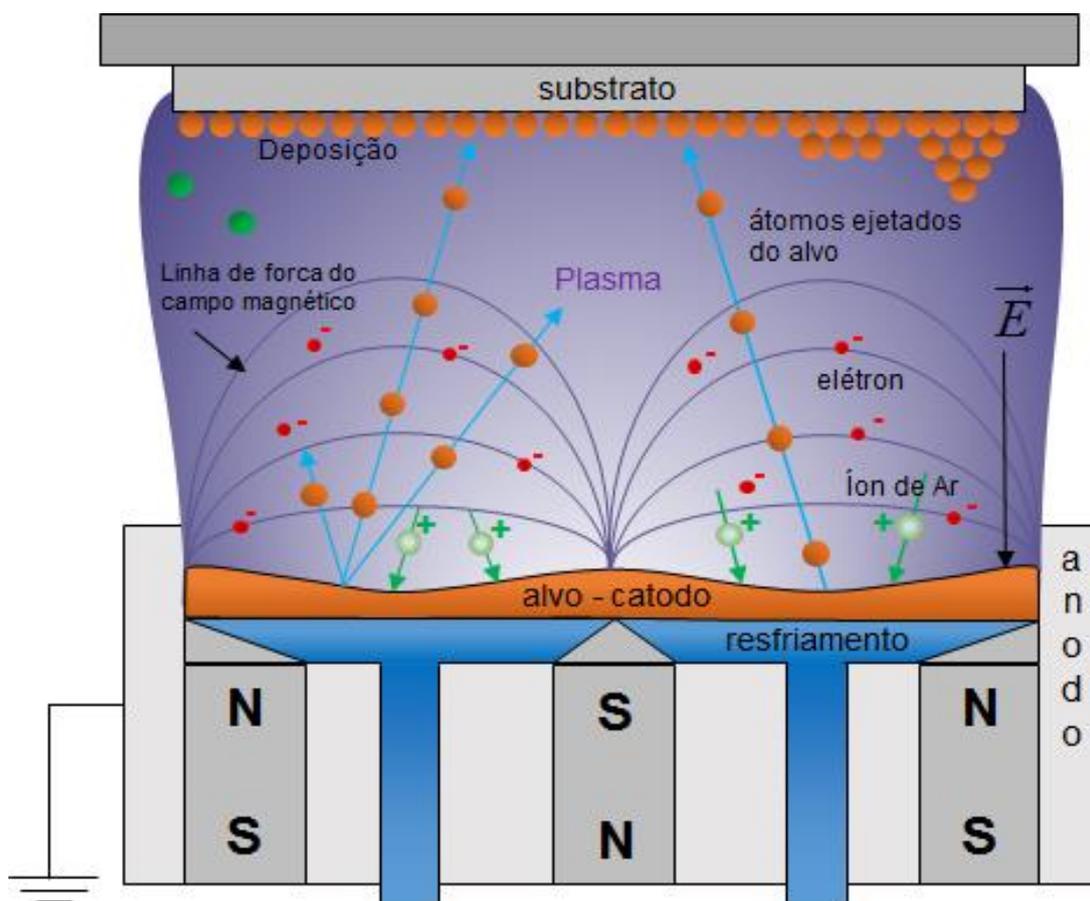


Figura 3.1 - Esquema de uma fonte *magnetron sputtering*, onde destacam-se o alvo do material do qual se deseja formar o filme, o substrato, átomos iniciando a deposição, e os imãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo *sputtering* do alvo.

O processo de *sputtering* (pulverização catódica) é favorecido quando a energia cinética adquirida pelos íons de Ar^+ for da ordem de 4 vezes a entalpia de formação do material do alvo [56]. Por outro lado, se um “substrato”, tal como uma lâmina de

silício (geralmente de dimensão 10x10x0.5mm), estiver colocado no caminho das partículas ejetadas do alvo haverá uma condensação do feixe de átomos ejetados e um revestimento do substrato formando assim um filme fino da ordem de alguns angstroms até a espessura desejada. Os materiais assim preparados serão ditos filmes finos quando sua espessura for inferior a 100 nm e espessos acima desta dimensão.

Há, pelo menos, dois importantes tipos de *sputtering* comumente usados para a preparação de filmes finos: o diodo convencional e o *magnetron*. Sendo que o *magnetron* tem sido o mais usado devido ao fato de que o sistema *sputtering* diodo convencional necessita de alta pressão de gás (> 30 mTorr leva a filmes menos homogêneos e mais rugosos), além do processo de degradação acentuada dos eletrodos.

Nesta dissertação, utilizou-se o sistema *magnetron sputtering* modelo ATC ORION da empresa *AJA International* **Figura 3.2**, que é capaz de depositar camadas bastante homogêneas e menos rugosas, pois a pressão de trabalho de argônio pode ser controlada com baixos valores, ou seja, em 2 mTorr. Este equipamento está instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (Lemag) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Neste processo, pode-se trabalhar com pressões menores e com um maior controle na taxa de deposição.

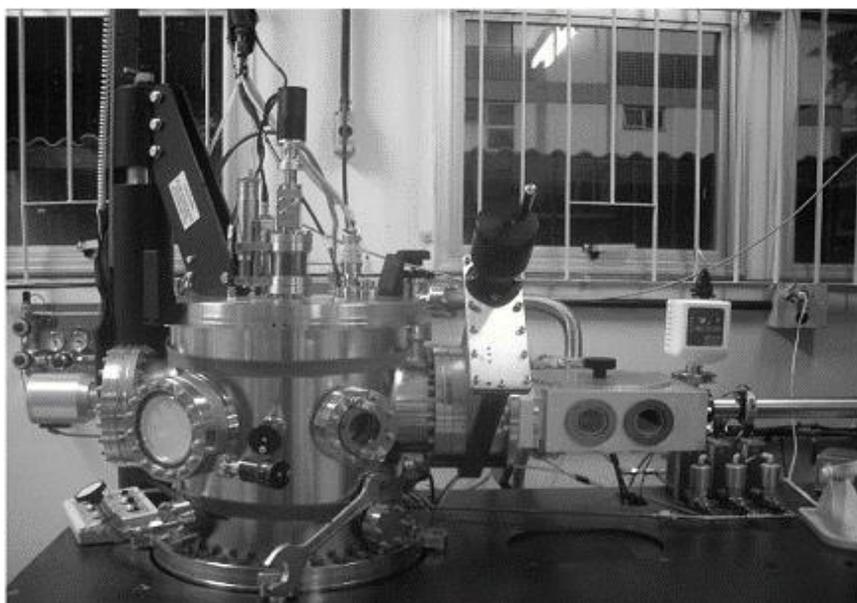


Figura 3.2- *Magnetron sputtering* instalado no LEMAG [38].

O sistema *magnetron sputtering* modelo ATC ORION, por ser completamente automatizado, possui facilidade de operação, rapidez na preparação dos filmes e excelente reprodutibilidade. Em sua câmara principal, também chamada de câmara de deposição, estão dispostos os sete *magnetrons* (canhões) que são envoltos por uma casca cilíndrica de aço inox chamada *shield*, que concentra o plasma em regiões do alvo (evita dispersão do plasma). Sobre os *magnetrons* canhões estes estão dispostos os materiais/alvo com dimensões e espessuras fornecidas pelos fabricantes (diâmetro e espessura de 2" x 0,25" (ou 0,125")). Para criar o plasma nos *magnetrons*, fontes de potência DC (alvos metálicos) ou RF (alvos isolantes) são usadas. Às vezes é necessário utilizar um anel (alumínio) de suporte para fixar o alvo no *magnetron*, devido a espessura do alvo ser menor do que a 0,25" (padrão nesse equipamento). Para alvos magnéticos, é necessário o uso de uma chapa de alguns milímetros de cobre (Cu) para evitar o contato direto com os ímãs (vide **Figura 3.3**).

No *sputtering*/Lemag estão instalados sete *magnetrons* indicado na **Figura 3.3**, que conseqüentemente possibilitam a deposição de 7 materiais diferentes simultaneamente. Em particular, o sistema Orion 8 do Lemag tem três fontes de alimentação de corrente contínua (DC) e outras três fontes de alimentação de rádio frequência (RF). As fontes DC são da Série DCXS-750-4 *Multiple Sputter Source DC Power Supply* da AJA International e, possuem quatro saídas não simultâneas cada uma delas. A voltagem no alvo determina a energia com que os íons de Ar⁺ chegam ao alvo, de modo que esta voltagem está intimamente ligada a taxa de deposição [41]. Duas das três fontes RF instaladas no *sputtering*/Lemag são da Série MC2-*Automatic Matching Network Controller* da AJA International, enquanto a terceira fonte só opera manualmente e é da Série MM3X. Esta última fonte RF é usada tanto para a deposição de filmes como para gerar uma tensão de bias (polarização) no substrato, por exemplo, para a limpeza de camadas de óxidos.

Além dos sete *magnetrons*, uma célula resistiva encontra-se instalada na parte central da base entre os *magnetrons*. Esta célula de evaporação térmica serve para a deposição de materiais em forma de ligas metálicas não comerciais e metais enriquecidos com isótopos, por exemplo ⁵⁷Fe. O sistema instalado no Lemag, mantém os *magnetrons* montados na configuração co-focal, apontado ao centro de um porta-substrato giratório que se encontra na parte superior da câmara principal **Figura 3.3**. O porta-substrato está conectado a um motor de passo que gira com uma velocidade

constante de 0 a 40 rpm (utilizou-se 30 rpm neste trabalho), durante o processo de deposição. Esta rotação é necessária para manter a homogeneidade lateral na espessura no filme.

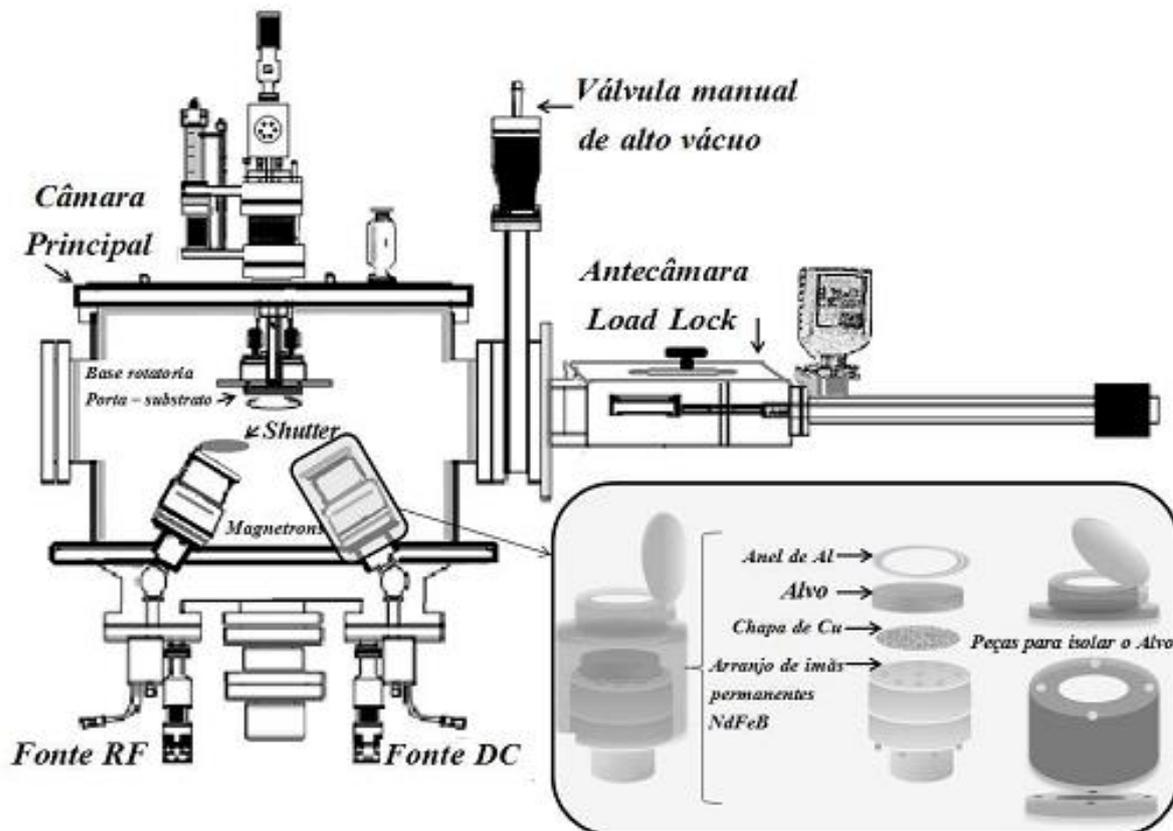


Figura 3.3 - Representação esquemática do Magnetron sputtering instalado no LEMAG [41].

Manteve-se a distância do alvo ao substrato, sugerido pelos fabricantes do sputtering, de 38 cm para todas as deposições. Faz parte do porta-substrato um aquecedor resistivo PID-*Proportional Integral Differential Heater Controller* (SHQ-15A) da AJA, que permite que o substrato seja aquecido à temperatura desejada, pode-se atingir até 850°C.

A câmara de deposição tem uma bomba turbo-molecular de ultra-alto vácuo (UHV, do inglês, *Ultra-high vacuum*) da marca Pfeiffer Vacuum TMU521P, que está conectada a uma bomba mecânica (Adixen Série ACP15) que, por sua vez, é responsável pelo pré-vácuo. O vácuo da câmara principal atinge pressão da ordem de $2 \cdot 10^{-8}$ Torr (chamada de pressão de base) mas a deposição só é realizada quando o vácuo atinge o valor de $4 \cdot 10^{-8}$ Torr (ou melhor). O conhecimento e a qualidade da pressão de base, que é a pressão interna da câmara antes da deposição, são de

grande importância para a obtenção de filmes de boa qualidade. Substâncias da atmosfera residual tais como: N₂, H₂O, CO₂, entre outras podem estar presentes, dependendo das características de bombeamento da linha de vácuo, e influenciam diretamente nas propriedades dos filmes. Suas existências, na atmosfera residual do equipamento *sputtering*/Lemag, pode ser analisada pelo RGA (*Residual Gas Analyzer*), da marca *Horibastec*, que se encontra instalado na câmara principal. O problema da qualidade e conhecimento no gás residual pode ser minimizado através de uma linha de vácuo controlada, e com o aquecimento das paredes da câmara durante a obtenção do vácuo. Para isto o sistema conta com uma cinta resistiva (*Heating Tape & Percentage Control*) da marca *Omegalux*, que ajuda a melhorar o vácuo durante o processo inicial de bombeamento (chamado de *baking*). Esta fita resistiva, em geral, fica energizada durante a abertura rápida da câmara de deposição. Além disso, tem uma linha de gás que ajuda a manter a mesma atmosfera quando há necessidade da quebra de vácuo da câmara de evaporação.

O *sputtering*/Lemag conta com 3 controladores de fluxo de gás (2 de Argônio e 1 de Oxigênio) na faixa de 0 a 100 sccm (*standard cubic centimeters per minute*). Como existe um aquecimento considerável durante o processo de *sputtering* no porta-substrato, e nos alvos (*magnetrons*), causado pelo choque contínuo de elétrons e íons energéticos, o sistema possui um sistema de refrigeração a água controlado por um *chiller* com temperatura média de 19 °C.

A antecâmara, também chamada câmara de pré-vácuo (*Load Lock Chamber - LLC*, em inglês), está acoplada à câmara principal por uma válvula manual de UHV, que permite colocar e retirar o porta-substrato com o substrato de silício devidamente preparado, da câmara principal sem quebrar o vácuo da câmara principal. A antecâmara tem bombeamento independente da câmara principal, e o seu vácuo atinge até $2 \cdot 10^{-7}$ Torr em poucas horas. Controla-se a deposição dos materiais por um computador através do sistema de controle *Phase II-J*. Este sistema permite ao usuário operar manualmente ou, no modo de processo automático. Neste último, o usuário consegue detalhar os parâmetros a serem utilizados durante a deposição, permitindo variar o tempo da deposição de cada camada, o acionamento da abertura e fechamento dos obturadores (*shutters*), o controle da pressão de trabalho através da inserção constante do gás (Ar), o controle do motor de passo, a temperatura do substrato e acionamento do plasma por meio dos *magnetrons*, que estão ligados por

meio das fontes DC e/ou RF. Este processo de operação do sistema é feito com a montagem de um arquivo denominado de sequência de operação, que é executada via o *notebook* de controle do equipamento *sputtering*. As sequências podem ser modificadas de acordo com as espessuras (estimadas pela taxa de deposição previamente determinada por difração de raios-X) e, o número de repetições das multicamadas, entre outras características que se deseja durante a preparação dos filmes. O processo é abortado se o plasma não é detectado. O controle de posicionamento do porta-substrato é feito manualmente.

3.1.1 Detalhes da preparação e deposição das amostras por *Magnetron Sputtering*

A escolha e a limpeza dos substratos são etapas decisivas nos processos de crescimentos de filmes. Escolhe-se o substrato de Si, pois além de sua abundancia, alta cristalinidade e facilidade de obtenção em várias orientações, é a base dos dispositivos eletrônicos atuais. Por outro lado, a limpeza exige que se busque reduzir, ao máximo, a presença de contaminantes nas superfícies dos substratos; fato que provocam uma baixa adesão da camada depositada, difusão de impurezas pela superfície e pelo interior da amostra e entre outros problemas que prejudicam a qualidade do filme crescido.

Usou-se, neste trabalho, um procedimento dominado pelos pesquisadores do Lemag e que vem dando bons resultados nos últimos 20 anos. Este processo consiste na limpeza com solventes orgânicos na seguinte sequência:

- Cortam-se os substratos de um disco de Si(100) de diâmetro 10 cm em pedaços de dimensões adequadas ($\sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$) para realizar as medidas de caracterização (marca-se em cada pedaço a orientação inicial do disco de Si),
- Para limpeza inicial, inserem-se os substratos num becker preenchido com detergente neutro e água destilada. Então, submetem-se, durante 10 minutos ao um ultrassom, os substratos dispostos na solução acima com o intuito de retirar eventuais gorduras ou óleos superficiais do substrato. Após, este tempo, enxaguam-se os pedaços do substrato de Si com água destilada até a retirada total do detergente;

- Em seguida, submerge-se os substratos em acetona P.A. e novamente submetem-se ao ultrassom por mais 10 minutos. Em seguida, retira-se a acetona;
- Do mesmo modo, faz-se a imersão dos pedaços de Si em álcool isopropílico P.A. nas mesmas condições por mais 10 minutos;
- Depois, troca-se o álcool isopropílico P.A. do becker e deixam-se imersos os pedaços de Si.

A secagem dos substratos se faz com um bico de nitrogênio ionizado da marca *Ion Tech* com a tecnologia *shockless* (sem choque) com quatro pontos de ionização (agulhas), para neutralização e limpeza de cargas simultaneamente (usa-se a pressão de trabalho de 100 psi). Utiliza-se esse procedimento para evitar a contaminação por poeira do ambiente sobre o substrato de Si.

3.1.2 Preparação para deposição

Os alvos utilizados para a preparação das amostras têm acima de 99,95% de pureza. Estes são inseridos na câmara principal com o devido cuidado de que alvos magnéticos sejam colocados em *magnetrons* com configuração para alvos magnéticos. Os substratos, por sua vez, são inseridos ou retirados pela antecâmara, sem quebrar o vácuo da câmara principal, conforme discutido acima.

Antes de iniciar a deposição, faz-se necessário realizar uma limpeza na superfície do alvo, de forma a remover suas primeiras camadas atômicas, as quais encontram-se contaminadas por impurezas nelas absorvidas ou óxidos. Como os óxidos diminuem a condutividade do material, a limpeza dos alvos é geralmente efetuada, utilizando a fonte RF. Este procedimento é conhecido como *pré-sputtering*. Durante esta limpeza, o substrato deve estar protegido para evitar que estas partículas contaminantes, como óxidos, se depositem em sua superfície (ou usa-se os obturadores dos *magnetrons* ou mantem-se os substratos na antecâmara). O obturador (*shutter*) é uma placa delgada de aço inox com a forma de um setor de circunferência que se interpõe entre o alvo e o substrato, o qual possibilita que as partículas ejetadas do alvo se depositem ou não sobre o substrato.

Com ambiente de UHV na ordem de 10^{-8} Torr, a câmara principal é preenchida com gás de Argônio (Ar) ultrapuro (99,999% - 5N) a uma pressão de 2 mTorr, chamada de pressão de trabalho (P_T). Através do controle do fluxo de Ar e da abertura da válvula gaveta semiautomática, obtém-se a pressão de trabalho desejada. A pressão de trabalho do gás de Ar é controlada de acordo com a taxa de deposição desejada; taxa que também depende do material do alvo. Com o aumento da pressão, aumenta-se também a taxa de deposição até certo limite; a partir deste, tem-se uma queda abrupta devido ao espalhamento do material ejetado de volta ao alvo e outros fatores [18]. Neste trabalho, usou-se a pressão de gás de Ar de 2 mTorr; já que nesta pressão a interdifusão nas interfaces é baixa [24].

Os principais parâmetros do *magnetron sputtering* para a preparação do filme são mostradas na **Tabela 3.1** abaixo.

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes

Pressão de Trabalho	$P_T = 2,0 \cdot 10^{-3}$ Torr
Pressão de Base	$P_B = 2,0 \cdot 10^{-7}$ - $4,0 \cdot 10^{-8}$ Torr
Rotação	R = 30 rpm
Distância alvo-substrato	d = 38 cm

Para determinar com precisão a espessura do filme, a taxa de deposição é de crucial importância para o processo de crescimento de bons filmes. Para um dado material, a taxa de deposição e a homogeneidade são influenciadas pelos seguintes fatores:

- A geometria - a distância do alvo ao substrato, ou tamanho do alvo para um sistema de geometria fixa;
- O gás de *sputtering* - influência nas taxas de deposição da mesma maneira em que afeta o rendimento do *sputtering*;
- A potência - As taxas são linearmente proporcionais à potência e, diminui com o aumento da separação alvo-substrato;
- A pressão de trabalho do gás;
- A voltagem, entre outros.

Em princípio, a taxa de sputtering é diretamente proporcional a corrente de descarga no alvo. Altas correntes de descarga só podem ser ativadas em pressões suficientemente altas (> 10 mTorr). Por outro lado, o uso de pressão muito alta causa a diminuição do livre caminho médio de partículas, e isto leva a redução no número de partículas ejetadas chegando ao substrato, por causa das colisões mais frequentes com as moléculas gasosas.

Como material ferromagnético (FM), usou-se o composto $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, que é conhecido como *permalloy* (Py). O Py é uma família de ligas metálicas com 70%-90% de Ni e o restante principalmente de Fe, contendo pequenos teores de outros elementos como Cu, Cr e Mo. Esta família de liga é amplamente usada na indústria de tecnologia que necessita de um ferromagneto macio e com alta temperatura de Curie ($T_C = 843$ K) [3].

Por outro lado, o material antiferromagneto (AF) usado no trabalho foi o composto $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$, na composição próxima a da fase $\gamma\text{-IrMn}_3$ discutida no Capítulo 2, que possui uma temperatura de Néel acima da ambiente ($T_N = 690$ K), devido ao uso em aplicação tecnológica, como da interface Py/IrMn em válvulas de spins

Apresentam-se na **Tabela 3.2** as taxas de deposição, assim como a potência, tensão e a corrente no *magnetron* empregadas no crescimento dos filmes.

Tabela 3.2 - Taxas de deposição dos alvos utilizadas na preparação dos filmes

Alvos	Pureza (%)	Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Taxa (Å/s)
Ta	99,99	99	355	304	0,72
$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	99,95	120	403	301	0,78
$\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$	99,95	74	360	208	0,77

Para uma estimativa prévia da taxa de deposição a ser usada na preparação dos filmes, usou-se o cristal de quartzo, que funciona por efeito piezoelétrico, instalado na câmara principal. Este componente (usado para determinar a taxa de deposição pela mudança de sua frequência de ressonância) está posicionado na região próxima do porta-substrato, permitindo assim obter uma boa estimativa da taxa de deposição do material. Como o cristal de quartzo é instalado em um braço móvel, ele pode ser usado, após calibração, para acompanhar o processo de deposição dos filmes (checagens intermediárias durante as deposições). O monitor do cristal de quartzo McVac modelo MCM-160 mede espessuras de cerca de uma única camada atômica

com uma precisão relativamente alta. O programa do McVac precisa dos parâmetros de densidade, *Z-ratio* e *tooling-factor* do material, valores estas tabelas e\ou já determinados experimentalmente. A vida útil do cristal de quartzo depende da quantidade total de material depositado sobre ele e, portanto, deve ser substituído de tempo em tempo.

Determinado a taxa pelo cristal de quartzo, prepararam-se filmes de monocamadas dos materiais (50 nm de espessura) e verificaram-se suas espessuras. Uma técnica amplamente usada para o cálculo da espessura é a difração de raios-X em baixos ângulos, chamada também de refletividade de raios-X, discutida a seguir na Seção 3.2.2. Com as medidas de refletividade, pode-se aferir o valor da taxa de deposição determinada pelo cristal. Num segundo momento (após a definição das taxas), procedeu-se com a preparação de filmes Py\IrMn.

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

3.2.1 Difração Convencional

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética com comprimentos de onda (λ) na faixa entre 0,5 e 2,5 Å, ou seja, uma radiação que possui a mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em sólidos. Com isto, os raios-X são frequentemente usados para estudar a estrutura cristalina dos materiais (arranjo atômico da matéria) [34].

O processo de difração pode ser esquematizado na **Figura 3.4** assumindo o espalhamento de um feixe de raios-X quando este incide sobre um cristal específico, tal que os átomos da rede cristalina do cristal servem como rede de difração convencional devido ao fato de que as distâncias interatômicas são da ordem dos comprimentos de onda λ dos raios-X. O processo ocorre com a difração do feixe em todas as direções do cristal, mas há um aumento da intensidade relativa do feixe difratado quando interferências construtivas acontecem (quando a diferença de caminho percorrido por feixes difratados consecutivos for um número inteiro do comprimento de onda usado).

As condições de interferência construtiva podem ser deduzidas assumindo que os planos consecutivos de átomos difratam specularmente (**Figura 3.4**). Então, demonstra-se que um feixe de raios-X, de comprimento de onda λ , incidente no cristal com um ângulo θ em relação aos planos equidistantes (hkl) [onde hkl são os respectivos índices de Miller com uma distância interplanar d_{hkl}] é dada pela **Equação 3.1**.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Onde $\lambda = 0,15418$ número (em nosso caso), θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano da amostra e d é a distância interplanar entre os planos cristalinos. Os valores de d dependem da orientação dos planos cristalinos da amostra identificadas pelos índices (hkl) e por isto d_{hkl} e n é a ordem da difração. Somente os planos cristalinos paralelos ao plano da amostra são observados, no caso dos filmes planos paralelos ao do substrato. A Lei de difração de Bragg só é satisfeita para a condição $\lambda \leq 2d$.

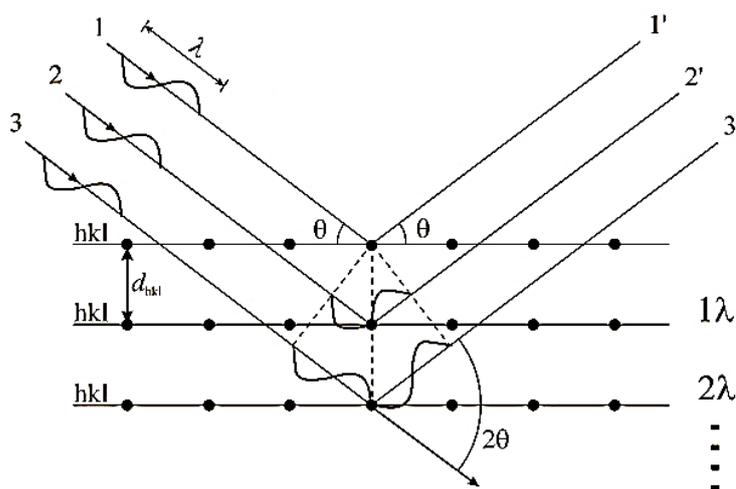


Figura 3.4 - Esquema da difração de raios-x representando a lei de Bragg [34].

A determinação da distância interplanar, com uma medição θ - 2θ não só permite identificar as fases presentes na amostra, como em estudos de filmes finos em particular, este tipo de análise é usado para determinar a deformação e a tensão de camadas crescidas com certo grau de epitaxia. Deformação e, ou tensão interna é um resultado do desvio das distâncias interplanares que ocorrem nos filmes relativamente

ao do substrato e/ou de um filme do mesmo material não tensionado. Esta tensão pode ser induzida pela presença de impurezas implantadas, pelo fato do filme fino ser crescido sobre um substrato, com parâmetros de redes ligeiramente diferentes e/ou devido também aos diferentes coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato. Não só a posição do pico em uma medida de difração de Bragg θ - 2θ , contém informações valiosas sobre as propriedades do filme crescido (qualidade do cristal, tensões, etc), como a largura total à meia altura (FWHM) do pico de difração contém também informações sobre o grão. No caso de um cristal perfeito, a largura do pico de interferência (como uma função de θ) é inversamente proporcional à espessura da camada cristalina. A FWHM do pico difratado é dada pela fórmula de Scherrer [34] **Equação 3.2**, que possibilita calcular o tamanho de grão de uma dada orientação do cristal.

$$L_{\text{grão}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.2)$$

com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ para o raios-X de Cu, K é o fator de forma (assume-se $K = 0,9$ para grãos cilindros), β =(FWHM) é largura meia altura do pico, dado em radianos e θ_B é o ângulo de Bragg do pico difratado. No caso da existência de mais de um pico para a fase, recomenda-se usar o método de Williamsom-Hall [57]. A equação de Scherrer tem como limite máximo o tamanho de grão 1000 \AA [34].

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas, à temperatura ambiente, no difratômetro da *Bruker* modelo *D8 Discover* do Institut Néel/CNRS/França. Este equipamento possui um goniômetro horizontal, um detector para medida da intensidade dos raios-X, um tubo de Raios-X, que possui um anodo de cobre (Cu), que opera com a linha $K\alpha$ com $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$. A radiação $K\beta$ do tubo de cobre é absorvida usando um filtro de níquel. Consegue-se fazer uma varredura angular na faixa de $-6^\circ \leq \theta \leq 179^\circ$. O *D8 Discover* tem a opção de acessório para medir em baixa e em altas temperaturas, variando de $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ até a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2 Refletividade de Raios-X (XRR)

A difratometria de Raios-X de ângulos rasantes, (tipicamente $2\theta \leq 15^\circ$) é chamada de Refletividade de Raios-X (XRR, do inglês *X-Ray Reflectivity*). Esta técnica foi usada para calcular as espessuras das camadas individuais, verificar a rugosidade e o grau de interdifusão atômica nas interfaces das multicamadas, por exemplo quando as amostras são aquecidas.

Quando um filme de densidade uniforme é depositado sobre um substrato, a refletividade normal de Fresnel do substrato torna-se modulada por oscilações, devido às interferências entre as ondas refletidas na interface ar/superfície do filme e as ondas refletidas na interface do filme/substrato. Estas oscilações são chamadas de franjas de *Kiessig* [56]. O período das franjas é aproximadamente inversamente proporcional à espessura da camada: quanto mais grosso o filme, menor é o período de oscilação, e vice-versa.

O ângulo que o raio incidente faz com o substrato do filme não é mais simplesmente θ e sim um ângulo de incidência corrigido θ_c , que sofreu refração ao passar do ar para o filme e pode ser obtido através da lei de Snell **Equação 3.3**:

$$n \cos(\theta_c) = \cos(\theta) \quad (3.3)$$

Onde n é o índice de refração do filme dado pela relação $n = 1 - \delta - i\beta$. δ e β representam os coeficientes de espalhamento e absorção do material, respetivamente. A lei de Bragg modificada é escrita como **Equação 3.4** [56]:

$$n\lambda = 2t \sin(\theta_c) \quad (3.4)$$

Onde t é a espessura do filme, k é a ordem da reflexão. Considerando só a parte real de n , mostrada na **Equação 3.5**:

$$\sin^2 \theta = (n\lambda / 2t)^2 + 2\delta \quad (3.5)$$

Para $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, os valores típicos de δ ($3 \cdot 10^{-5}$) somente causam variações significativas no valor de t para ângulos 2θ . A partir da construção de um gráfico de $\sin^2(\theta)$ contra n , obtém-se uma curva com característica de parábola que, por sua vez, quando ajustada se extrai o coeficiente angular a , definido na **Equação 3.6**:

$$a = \left(\frac{\lambda}{2t} \right)^2 \quad (3.6)$$

Finalmente, se obtém o valor da espessura t da camada individual pela expressão da **Equação 3.7**:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (3.7)$$

Portanto, para estimar as espessuras das camadas depositadas, bem como suas rugosidades, curvas de refletividade foram obtidas no difratômetro *Ultima IV* da marca Rigaku do LEMAG difração de raios-X, utilizando a geometria de feixe paralelo (*Parallel Beam*) para $\lambda = 0,15418$ nm. O *Ultima IV* inclui a tecnologia CBO (*Cross Beam Optics*), patenteada pela RIGAKU, que utiliza uma montagem de componentes óticos alinhados simultaneamente para geometrias de feixe divergente (Bragg-Brentano) e de feixe paralelo (*Parallel Beam*). E também realizadas medidas no difratômetro da *Bruker* modelo *D8 Discover* do Institut Néel/CNRS/França (já mencionado), na geometria Bragg-Brentano.

A utilização do gráfico de $\sin^2(\theta)$ contra n , mencionado acima, é eficaz para se obter a espessuras de camadas únicas, como aquelas necessárias para se fazer as calibrações das taxas de deposição. Entretanto, não pode ser usado para multicamadas, principalmente se elas forem não periódicas. Para o ajuste das curvas de refletividade da multicamada estudada nessa dissertação, utilizou-se o programa *Dyna* [58], operando com formalismo de *Parratt* [56]

3.3 Caracterização Magnética dos filmes finos

3.3.1 Magnetometro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)

Para a realização de medidas de magnetometria usou-se um magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference device*), da marca *Quantum Design*, e modelo MPMS 5XL, capaz de operar, desde a temperatura de 1.8 K até 400 K e com campos magnéticos de até 50 kG (5 T) com o modulo VSM (vide descrição abaixo). Este sistema também opera no regime de altas temperaturas (até 1000 K) usando um

forno acoplado ao VSM. Todas as medidas magnéticas foram realizadas na Universidade Joseph Fourier/Grenoble/França.

O dispositivo SQUID baseia-se no tunelamento dos elétrons supercondutores através de uma abertura isolante muito fina, chamada uma junção de Josephson, entre dois supercondutores [2]. Um esboço do dispositivo na sua forma usual é mostrado na **Figura 3.5**. Um supercondutor mede o fluxo de corrente que flui através do anel, dividindo as correntes em cada uma das duas junções Josephson de modo equivalente. Um fluxo magnético variável através do anel gera uma tensão e uma corrente no anel, de acordo com a Lei de Faraday. Esta corrente induzida adiciona à corrente de medição de uma junção, e subtrai para a outra. Por causa da natureza da onda da corrente do supercondutor, o resultado é um aparecimento periódico de uma resistência no circuito supercondutor, e o aparecimento de uma tensão entre os pontos A e B. Cada passo de tensão corresponde à passagem de um único quantum de fluxo através do limite do anel. Então a medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo magnético que atravessa o dispositivo. A existência de um quantum de fluxo foi demonstrada em experiências semelhantes em anéis supercondutores; seu valor é $h/2e = 2.07 \times 10^{-5}$ weber (Tm^2), ou 2.07×10^{-7} maxwell (Gauss cm^2) [34].

De fato, a sensibilidade de um magnetômetro SQUID é geralmente da ordem 10^{-7} emu (10^{-10} Am^2), ou seja, duas ordens de grandeza superior aos melhores valores obtidos com bobinas com enrolamento de cobre (no caso do módulo VSM, 10^{-5} emu).

Além disso, uma vez que este dispositivo funciona com a junção tipo Josephson (supercondutor-isolante-supercondutor) e, portanto, requer operação em baixas temperaturas (estado supercondutor do seu constituinte) na faixa da temperatura do hélio líquido cerca 4,2 K, ele é geralmente utilizado em conjunto com um solenoide supercondutor capaz de gerar altos campos para magnetizar a amostra. Nesta forma, ele é chamado de magnetômetro SQUID. Há dois tipos de SQUID o DC e o RF, sendo que o DC oferece o melhor sinal/ruído. A principal diferença entre os dois é o número de junções Josephson, enquanto o SQUID DC apresenta duas junções, o RF tem uma única junção. O mais utilizado é o SQUID DC atualmente. SQUIDs de baixas temperatura utilizam nióbio (Nb) como material supercondutor, e AlO_x como material para a barreira isolante [59].

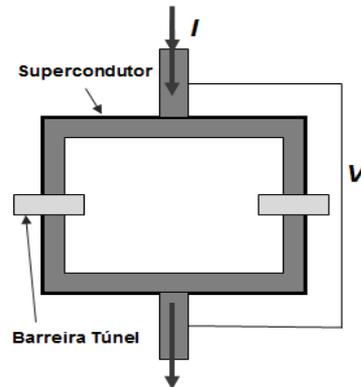


Figura 3.5 - Esboço do magnetômetro SQUID [2]

Extraíram-se medidas de magnetização em função do campo magnético $[M(H)]$ e da temperatura $[M(T)]$ deste equipamento. Como o SQUID possui uma ótima sensibilidade, neste trabalho realizaram-se medidas $M(H)$ em um amplo intervalo de temperatura 300 – 600 K.

Para caracterização magnética, também utilizou-se o módulo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) acoplado ao magnetômetro SQUID diferente, da mesma marca *Quantum Design* e modelo *Magnetic Property Measurement System 3* (MPMS3). O VSM instrumento criado por Foner por volta de 1955, é baseado na lei de indução de Faraday a qual estabelece que uma mudança no fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz (fem) quando uma amostra está vibrando perto de uma bobina [2]. Esta amostra geralmente é um pequeno pedaço de um filme fino (com área aproximada de 9mm^2) fixada em um porta-amostra de quartzo diamagnético. Este porta-amostra está preso em uma haste não magnética (fibra de carbono) que está presa a um transdutor eletromecânico.

A sensibilidade de detecção do VSM é cerca de 10^{-5} emu (10^{-8} Am²). Por exemplo o ferro apresenta uma magnetização de saturação em torno de 218 emu/g, medido à 293 K [60], ou seja, para a sensibilidade de 10^{-5} emu, isto equivale a uma de magnetização de 0.045 μg de ferro.

Todas as medidas, utilizando esses dois magnetômetros, foram realizadas no Instituto Néel/CNRS/França.

4. Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Análise Magnética dos filmes

Primeiramente, aborda-se a análise magnética da multicamada Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm), que por conveniência será abreviado para amostra P (principal) e posteriormente será abordado a parte de descrição da estrutura cristalina do filme fino. Na parte de baixo do substrato existe uma marca indicando a orientação [110] do substrato de Si(100). O substrato é colocado no porta amostra do VSM, de forma que a marca faça um ângulo θ com relação à direção do campo magnético aplicado. Assim, quando o ângulo $\theta = 0^\circ$ a direção do campo magnético aplicado e a direção [110] do substrato de silício estão alinhadas como mostrado na **Figura 4.1**.

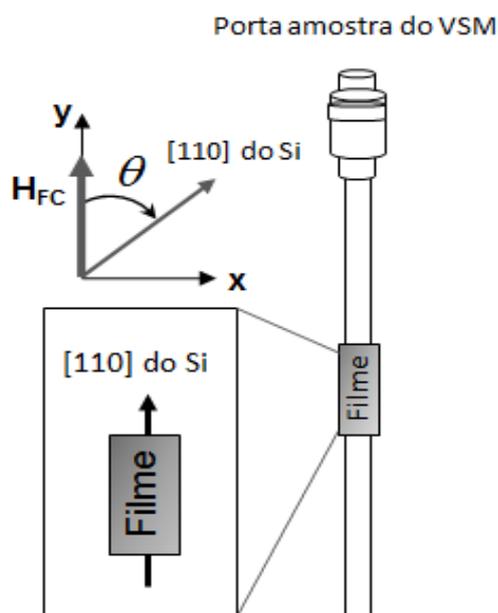


Figura 4.1 - Esquema da posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado.

Adota-se, na sequência de medidas MxH e MxT, alguns protocolos de medida, conforme detalhados a seguir:

- Protocolo 1 - *Field Cooling* (FC): Estabiliza-se (durante 120 s) a temperatura, da qual quer se iniciar o resfriamento. Resfria-se a amostra sob campo magnético externo H_{FC} de 10 ou 500 Oe aplicado paralelo à superfície do filme até à temperatura de 300 K.
- Protocolo 2 - *Zero field heating* (ZFH): Medida da magnetização em função da temperatura (MxT) durante o aquecimento sem campo aplicado.
- Protocolo 3 - *Zero field cooling* (ZFC): Medida da magnetização em função da temperatura (MxT) durante o resfriamento sem campo aplicado.

Importante ressaltar que antes do processo ZFH ou ZFC, é aplicado um processo cíclico para minimizar a magnetização remanente e remover possíveis campos magnéticos residuais.

Define-se também algumas siglas uteis para uso posterior, como a magnetização de saturação (M_S) e a magnetização de remanência (M_R), já que todas as curvas apresentam saturação.

A seguir na **Figura 4.2** são apresentadas as curvas de histerese para a multicamada P. Os ciclos são extraídos à temperatura de 300 K, em H de ± 3 kOe (iniciando em + 3 kOe), onde a direção de H faz diferentes ângulos ($0^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ e 70°) com a direção [110] do Si, conforme mostrado na **Figura 4.1**.

Observa-se na **Figura 4.2** a existência de uma forte anisotropia planar e um deslocamento do laço, ao longo do eixo de H mesmo sem aplicar o protocolo 1.

Este fato pode estar correlacionado a dois fatores: (i) composição de dois ou mais sinais magnéticos, distorcendo os laços e (ii) uma anisotropia unidirecional anômala (AUA) induzida na interface NiFe/IrMn, de origem desconhecida até o presente momento. Por exemplo a AUA poderia estar correlacionada à existência de um H indesejável na câmara durante a deposição, porém essa suposição é muito remota, devido ao fato do porta substrato girar durante a deposição e estar distante dos ímãs dos *magnetrons*. Este comportamento será esclarecido durante a apresentação da análise estrutural.

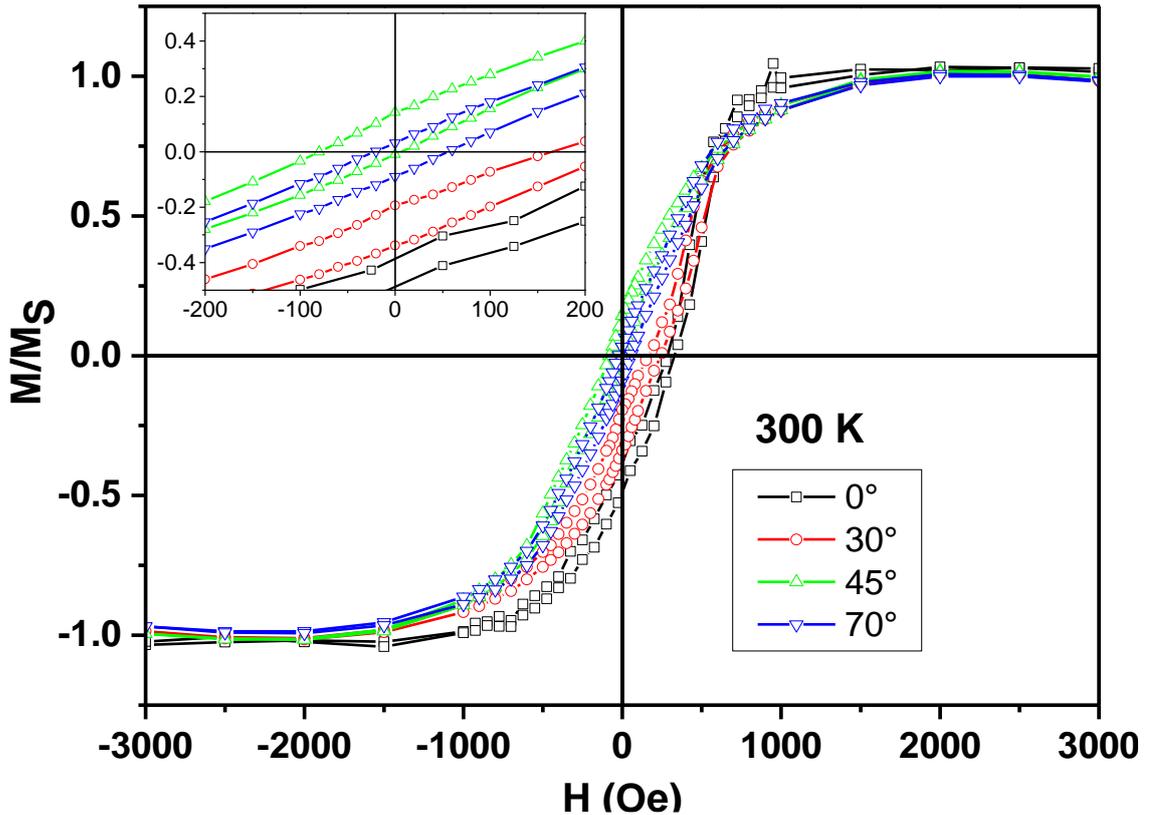


Figura 4.2 - Curvas de histerese da multicamada P, à temperatura de 300 K. A direção de H faz diferentes ângulos (0° , 30° , 45° e 70°) com a direção $[110]$ do Si.

Na **Figura 4.3** são mostradas as curvas de histerese da amostra P, obtidas à temperatura ambiente, após aplicação do protocolo 1, sob um H_{FC} de + 500 Oe aplicado em 0° , 30° , 45° e 70° com relação à direção $[110]$ do substrato de Si(100). O estudo da anisotropia planar informa que todas as curvas apresentam deslocamento para a esquerda, ao longo do eixo de H .

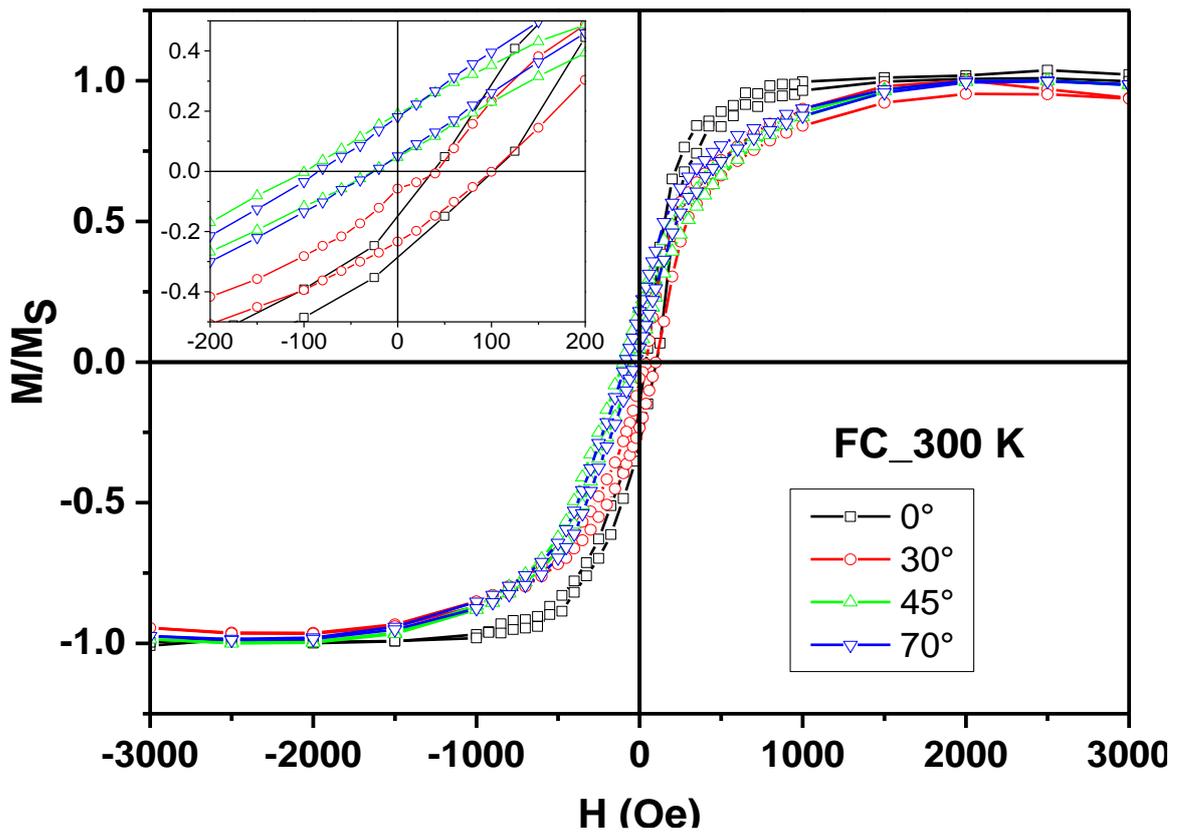


Figura 4.3 - Curvas de histerese multicamada P, obtidas à temperatura ambiente, após aplicação do protocolo 1, sob um H_{FC} de + 500 Oe aplicado em 0° , 30° , 45° e 70° com relação à direção [110] do substrato de Si(100).

Importante ressaltar que para cada orientação de H em relação à direção [110] do substrato, sempre foi utilizado um novo pedaço da amostra P. Ou seja, para 0° , por exemplo, mediu-se utilizando o mesmo pedaço de amostra, as curvas da amostra virgem e também após aplicação do protocolo 1.

Os parâmetros mais relevantes para o presente estudo que são extraídos das figuras 4.2 e 4.3: são o campo de *exchange bias* $H_{EB} = (H_{C1} + H_{C2})/2$ e o campo coercitivo $H_C = |(H_{C1} - H_{C2})/2|$, descritos graficamente na figura 4.4.

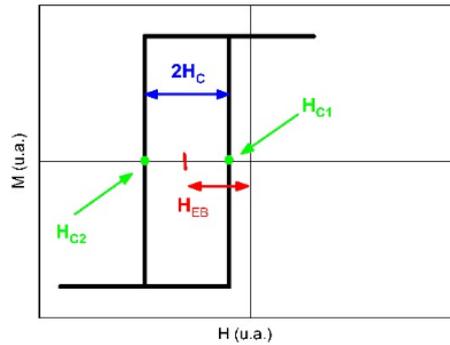


Figura 4.4 - Parâmetros relevantes a serem extraídos do laço de histerese.

Na **Tabela 4.1** abaixo são mostrados os valores de H_{EB} , H_d e H_c , extraídos das figuras 4.2 e 4.3. Para a figura 4.2, o deslocamento ao longo de H foi chamado de H_d , pois, como dito anteriormente, não sabemos se este está relacionado à uma anisotropia unidirecional na interface e/ou à uma resultante da composição de mais de um ciclo.

Tabela 4.1 - Parâmetros H_{EB} , H_d e H_c , extraídos das figuras 4.2 e 4.3 com a incerteza no campo de $\Delta H = \pm 2$ Oe.

Ângulos (°)	Medidas			
	300 K	FC	300K	FC
	$ H_c $ (Oe)	$ H_c $ (Oe)	H_d (Oe)	H_{EB} (Oe)
0	22	32	306	70
30	39	30	204	71
45	43	36	-37	-63
70	39	30	17	-55

Ressalta-se que o H_{EB} , dado pela **Tabela 4.1** diminui pouco em módulo com a variação angular.

Nota-se na **Figura 4.2** que a curva medida em 70° com relação a direção [110] do Si é o laço que está mais centrado em relação à posição (0,0), mas não é o eixo de fácil magnetização (a direção fácil está a 0°). Assim, na **Figura 4.5** abaixo, destaca-se as curvas (70°), extraídas das figuras 4.2 e 4.3. Observando essa figura, evidencia-se que a aplicação do protocolo 1 (FC) causa o deslocamento, ao longo do eixo de H, de apenas uma parte do ciclo de histerese.

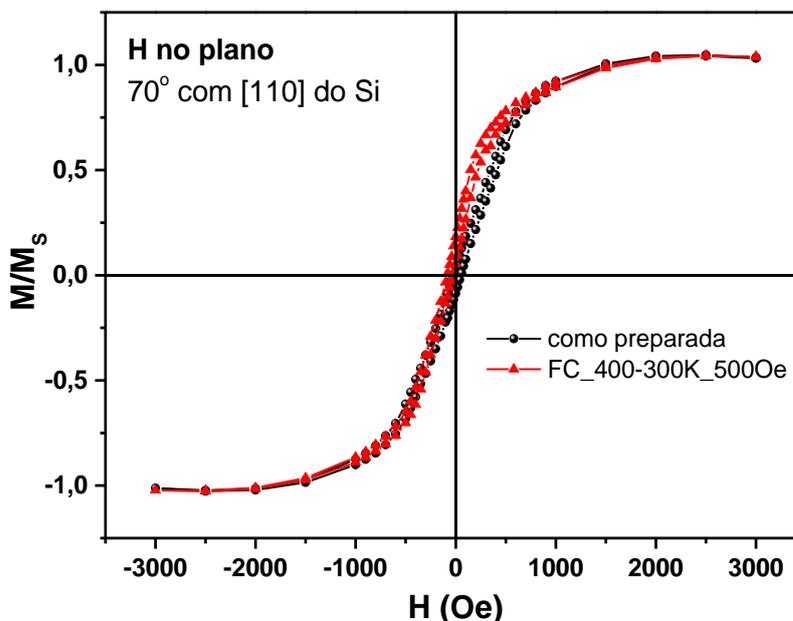


Figura 4.5 - Curva medida em 70° com relação a direção $[110]$ do Si, onde evidencia-se o efeito da aplicação do protocolo 1, sob um $H = + 500$ Oe, na amostra P.

Para esclarecimento dos dados obtidos até agora, o protocolo 2 foi aplicado à um novo pedaço virgem da amostra P, entre as temperaturas 300 K e 600K (acima da T_B do $\gamma\text{-Ir}_{20}\text{Mn}_{80} - 520\text{K a } 590\text{K}$) [61]

Neste caso, se o deslocamento que ocorre na curva da amostra recém preparada for devido a AUA e esta por sua vez possuir propriedades similares ao EB, a AUA deve desaparecer com a aplicação do protocolo 2 (ZFH) nas condições supracitadas.

A M_R (curva vermelha da **Figura 4.6**) diminui com o aumento de T , como esperado para um comportamento do tipo Brillouin até por volta de 450 K. Depois a M_R sofre uma anomalia na região do bloqueio do EB ($T_B = 520\text{-}590$ K) [61]. Aumenta consideravelmente até 540 K (ponto de máximo – aproximadamente o quádruplo da M_R inicial em 300 K), seguida de uma queda para valores superiores até 600 K. Seguindo com o protocolo 3 (anulando H residual e aplicando ZFC até 300 K), obtém-se a curva preta da **Figura 4.6**, onde pode-se constatar que a aplicação do protocolo 2, seguido do protocolo 3 gera um processo irreversível em função de T e diminui a M_R drasticamente até valores nulos, dentro do erro experimental (vide *inset*).

Como o $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ é um material mole mais de alta remanência (0.8 M_S), era de se esperar um aumento da M_R [2], se a temperatura de bloqueio da AUA, T_{AUA} foi

atingida, destravando os momentos do NiFe (que estavam em uma direção não fácil), desta forma facilitando seus alinhamentos na direção de H , tornando a multicamada mais macia. No entanto, a queda da M_R que acontece a posteriori está intimamente ligada à diminuição da M_S do sistema, como é visto a seguir.

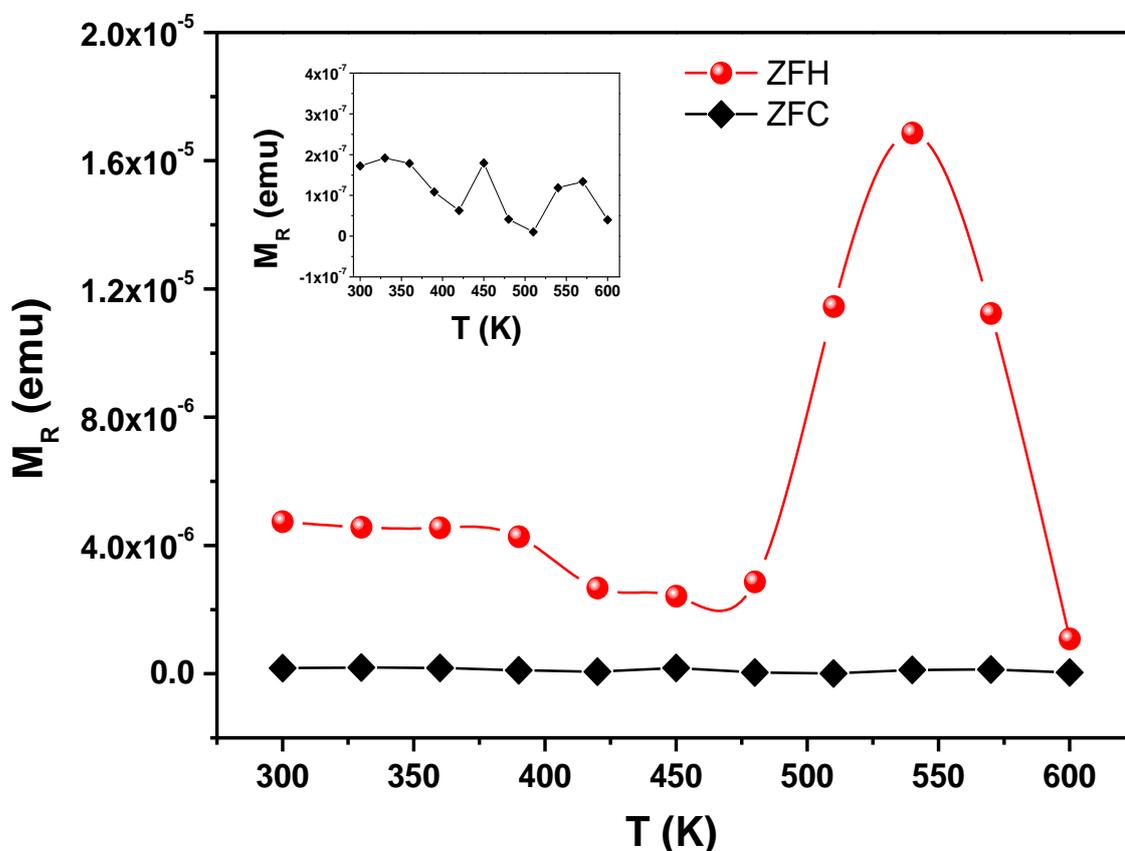


Figura 4.6- Dependência térmica da magnetização de remanência para o processo de ZFH (vermelha) e ZFC (preta) da amostra P.

A **Figura 4.7** mostra o laço de histerese centrado (triângulos vermelhos) obtido à temperatura de 600 K (após o protocolo 2), onde houve aumento do campo coercivo H_c . Este laço apresenta também características de irreversibilidade temporal (laço aberto), que pode ser devida a dois fatores: a) fase metaestável (tipo *spin glass*) formada na interface e/ou b) interdifusão atômica pelas interfaces Ta/NiFe e NiFe/IrMn, durante a evolução do ciclo de histerese, formando ligas que culminam na mudança das propriedades magnéticas, como por exemplo o valor de M_S .

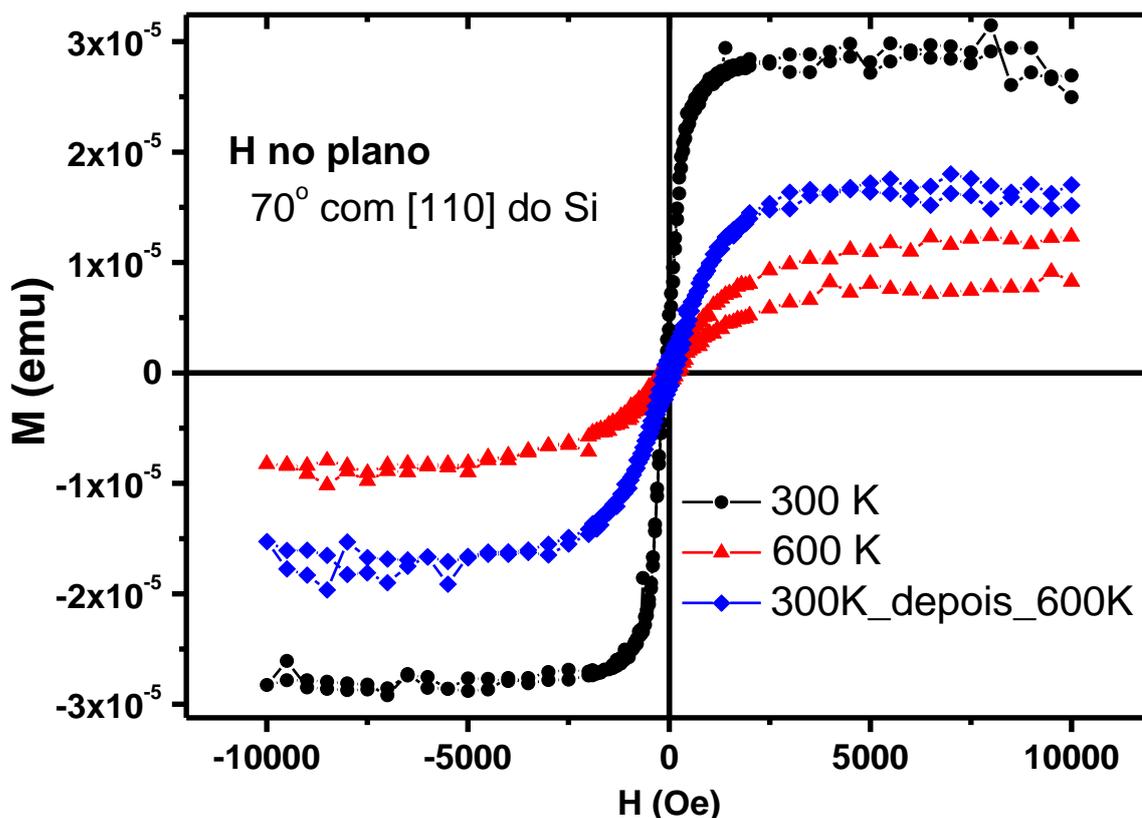


Figura 4.7 - Curvas $M(H)$ à temperatura de 300 K (recém preparada), 600 K (após protocolo 2) e 300 K (após protocolo 3) para a amostra P.

Na **Figura 4.7**, o laço de histerese, obtido após o protocolo 3 (losangos azuis), apresenta uma grande redução no valor da M_s (50% do valor da M_s) e uma inclinação do laço (maior dificuldade em saturar a amostra), quando comparada com a curva da amostra recém preparada (círculos pretos).

Este é um resultado que corrobora com a ocorrência de interdifusão nas interfaces, como já esperado para sistemas de EB, com metais 3d, tratados termicamente à essas temperaturas [62]. Porém, não se pode descartar que, combinada à difusão, exista também a formação de uma fase metaestável na interface, visto que a camada de NiFe é fina (3 nm), e, portanto, efeitos interfaciais influenciam muito no magnetismo da multicamada P. Após aplicação do protocolo 2 (de 300 K a 600 K) a AUA desapareceu, mas houve também degradação da amostra.

Para entender melhor como ocorreu o processo, é repetido o mesmo tipo de estudo, realizando agora a seguinte sequência: a) protocolo 2 e b) protocolo 3. Entretanto, dessa vez, o processo é feito passo a passo em 3 estágios: (1) entre 300

K e 460 K (antes do início da subida da MR), (2) entre 300 K e 520 K (próximo ao máximo da MR) e (3) entre 300 K e 570 K (na descida da MR). Para os estágios (1) e (3) também se aplicou: c) protocolo 2 seguido do protocolo 1 (10 Oe) e d) protocolo 2 seguido do protocolo 1 (500 Oe). Depois de cada etapa da sequência obtém-se um laço de histerese entre $H = \pm 5$ kOe.

Para o referido estudo, utilizou-se um novo pedaço virgem da amostra P, orientado de tal forma que H está alinhado com a direção [110] do substrato de Si (a direção de fácil magnetização). Então, antes do primeiro estágio, obteve-se o ciclo de histerese da amostra P recém preparada (círculos pretos – Figura 4.8).

Para o estágio 1 (300 K a 460 K), as curvas MxT obtidas durante a aplicação dos protocolos estão mostrados na **Figura 4.9**, enquanto as curvas MxH obtidas após a aplicação de cada etapa da sequência (a, b, c e d) estão na **Figura 4.8**. Fica claro na curva obtida a 460 K (triângulos vermelhos – **Figura 4.8**) que o ciclo de histerese possui duas contribuições: uma região central que se magnetiza facilmente e as regiões extremas de difícil magnetização. Esta constatação ficará mais clara após a discussão dos resultados estruturais. Outra constatação é que esse laço não está aberto, ou seja, não existe irreversibilidade temporal durante a extração do laço. Da **Figura 4.9**, repara-se que a aplicação do protocolo 2 até 460 K e a posterior aplicação do protocolo 3 até 300 K é um processo reversível (vide comportamento dos círculos pretos e quadrados vermelhos) sem diminuição da magnetização de saturação, dentro do erro experimental (comparação dos laços formados por círculos pretos e triângulos magenta).

Observando o *inset* da **Figura 4.8**, verifica-se que os fatos do laço em 460 K não são centrados e o H_d é maior para a amostra recém preparada que para o laço em magenta são sinais de que essa temperatura ainda não é suficiente para anular anisotropia unidirecional anômala (AUA) por completo (existem regiões com $T_{AUA} > 460$ K).

Também na **Figura 4.8** os laços, representados por losangos verdes e setas azuis, foram extraídos após as etapas (c) e (d) da sequência, respectivamente. Como esperado esses processos geraram deslocamentos negativos nos ciclos de histerese

ao longo do eixo de H , característicos do efeito de EB, sendo mais pronunciado após um resfriamento com campo de 500 Oe.

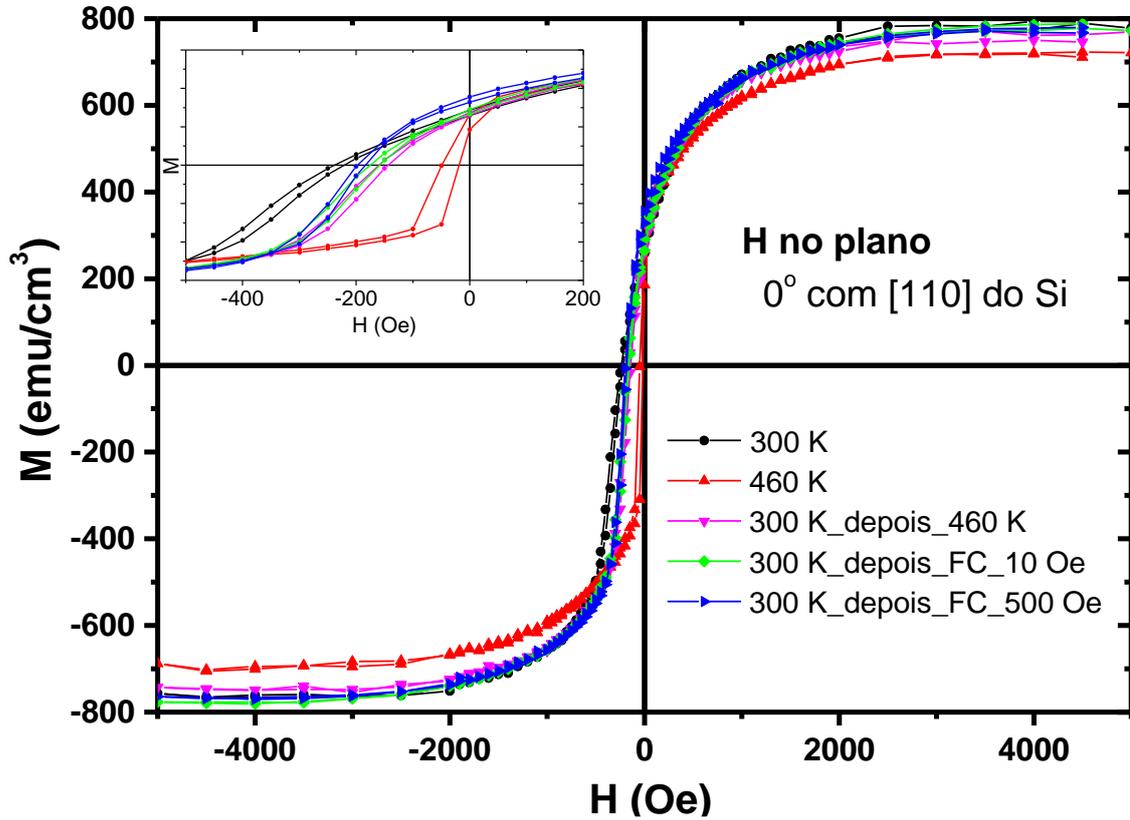


Figura 4.8 - Laços de histerese da amostra P nas temperaturas $T = 300$ K (círculo preto), $T = 460$ K após etapa (a) (triângulo vermelho), em $T = 300$ K após etapa (b) (triângulo magenta), $T = 300$ K após etapa (c) (losango verde) e $T = 300$ K após etapa (c) (seta azul) do primeiro estágio.

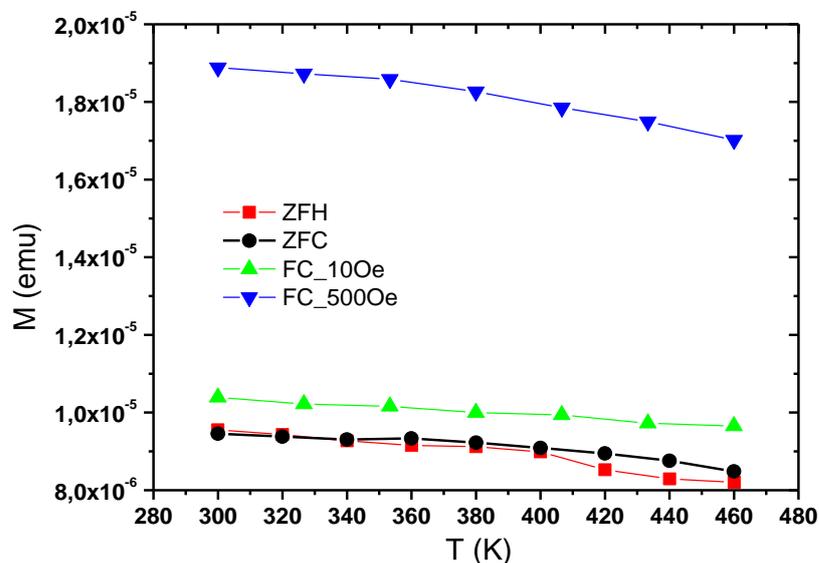


Figura 4.9 - Variação da magnetização da amostra P durante as etapas (a) (quadrado vermelho), (b) (círculo preto), (c) (triângulo verde) e (d) (triângulo azul) do primeiro estágio.

Na **Figura 4.10**, observa-se a irreversibilidade após a aplicação das etapas (a) ZFH e (b) ZFC do estágio 2. A subida da MR que ocorre na etapa (a) deve estar correlacionada à aproximação à T_{AUA} , como discutido para o estágio 1.

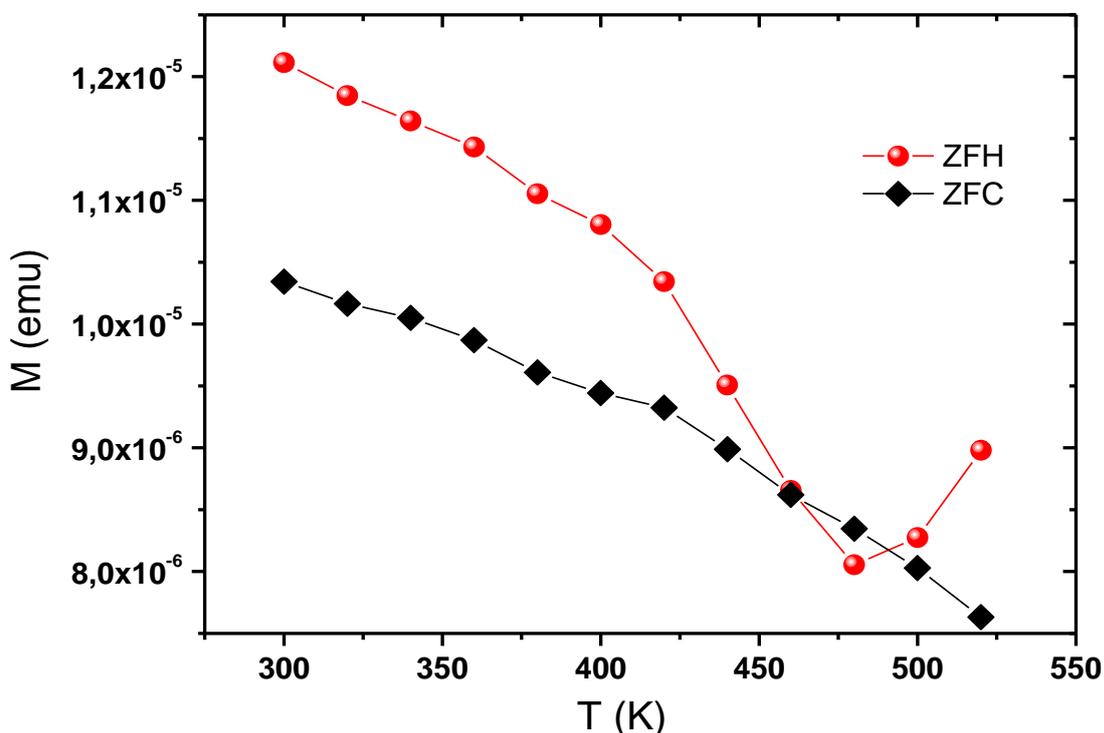


Figura 4.10 - Dependência térmica da magnetização da amostra P nas etapas (a) e (b) do segundo estágio.

Na **Figura 4.11**, observam-se os laços extraídos após a etapa (a) (círculo vermelho) e (b) (círculo preto). O laço vermelho está aberto, confirmando a irreversibilidade temporal durante a extração do ciclo. Observando o *inset* da **Figura 4.11**, constata-se que o ciclo está centrado, mas também possui duas contribuições: uma região de fácil e outra de difícil magnetização. Este resultado sugere que se atingiu a T_{AUA} . No entanto, inesperadamente, após aplicação da etapa (b), o laço preto volta a ficar deslocado; um resultado não usual. A M_S reduziu em aproximadamente 12% quando comparada ao valor para a amostra P recém preparada, informando que houve degradação da amostra.

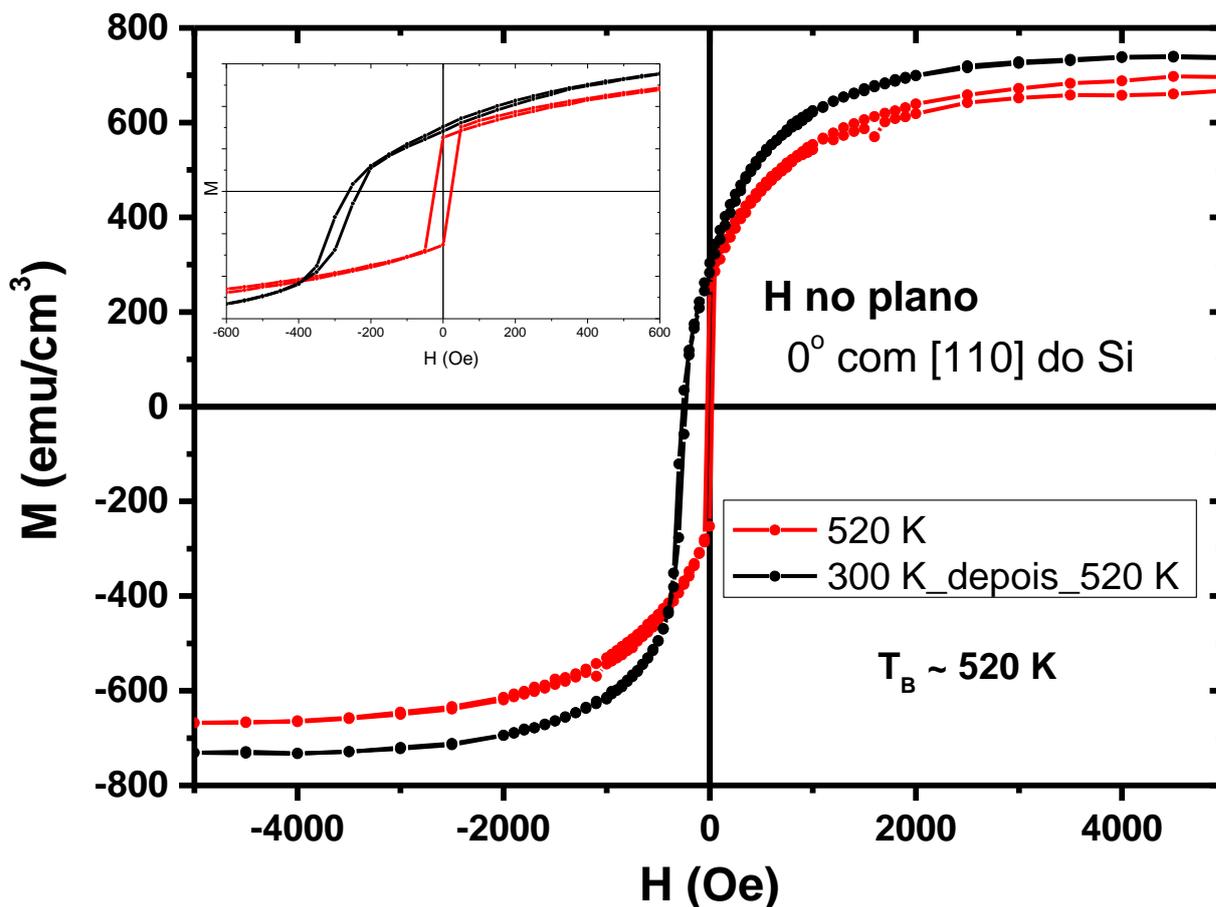


Figura 4.11 - Laços de histerese da amostra P nas temperaturas $T = 520\text{K}$ após etapa (a) (círculo vermelho) e $T = 300\text{ K}$ após etapa (b) (círculo preto) do segundo estágio.

No estágio 3, aplica-se o mesmo procedimento do estágio 1, no entanto agora a temperatura varia entre 300 K e 570 K. Na **Figura 4.12**, observa-se a irreversibilidade após a aplicação das etapas (a) e (b) do estágio 3, no entanto agora não existe a subida característica relativa ao destravamento dos momentos do NiFe (bloqueio da AUA), indicando que a irreversibilidade é somente devida à degradação da amostra, como será corroborado pelos resultados de raios-X.

Na **Figura 4.13**, o laço vermelho obtido após a etapa (a) é centrado na posição (0,0), simétrico e formado somente pela componente de difícil magnetização. A curva é aberta novamente informando a irreversibilidade temporal. O laço preto obtido após a etapa (b) é centrado, simétrico e possui uma MS em torno de 25% menor que aquela da amostra recém preparada, indicando que a amostra se degradou mais ainda com

a aplicação do estágio 3. A AUA desapareceu por completo indicando que a T_{AUA} está entre 520 K e 570 K. O efeito das etapas (c) e (d) continua sendo o de induzir o EB e deslocar os laços, no entanto agora os laços possuem uma única contribuição.

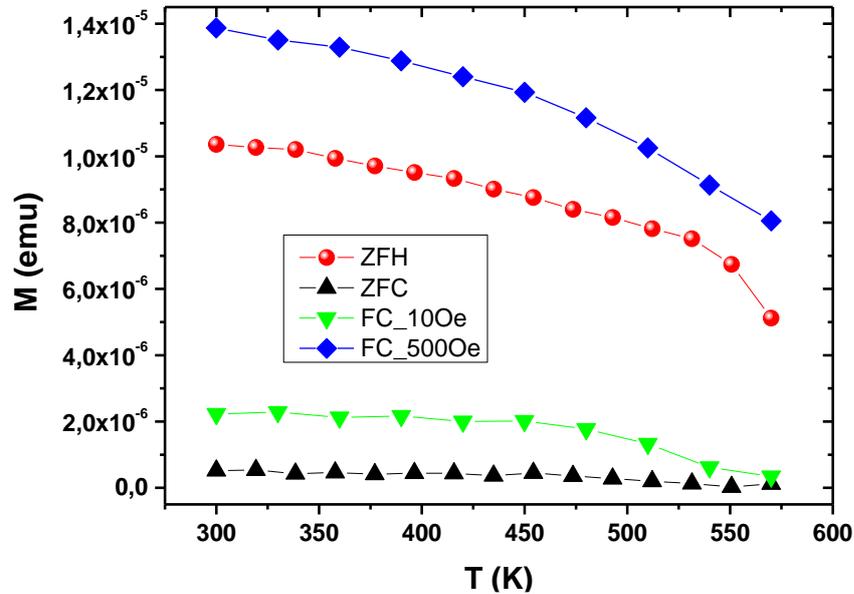


Figura 4.12 - Variação da magnetização da amostra P durante as etapas (a) (círculo vermelho), (b) (triângulo preto), (c) (triângulo verde) e (d) (losango azul) do terceiro.

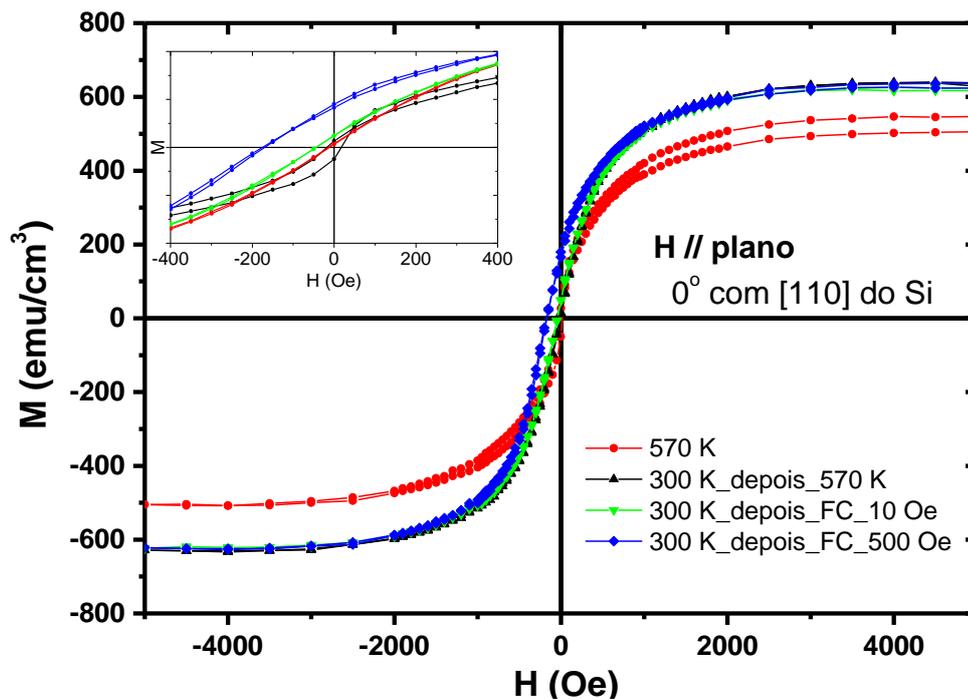


Figura 4.13 - Laços de histerese da amostra P nas temperaturas $T = 570\text{K}$ após etapa (a) (círculo vermelho), em $T = 300\text{K}$ após etapa (b) (triângulo preto), $T = 300\text{K}$ após etapa (c) (triângulo verde) e $T = 300\text{K}$ após etapa (d) (losango azul) do terceiro estágio.

Em conclusão geral percebe-se que existiu uma AUA nas amostras. Portanto, para eliminá-la, o processo de FC deve ser realizado a partir de 570 K por exemplo. No entanto, essa temperatura degrada a amostra.

Para um melhor estudo do efeito de interdifusão, foram realizadas medidas de difração de raios-x (convencional e em ângulos rasantes) da amostra recém preparada e aquecida até 600 K.

4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para descrever a estrutura do sistema Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm) algumas propriedades das estruturas cristalinas de cada integrante da amostra são apresentadas **Tabela 4.2** a seguir, com base nos dados extraídos do programa PCPDFWin.

Tabela 4.2 - propriedades das estruturas cristalinas de cada material integrante do filme fino.

Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm).

	Parâmetros de rede (Å)	Grupo Espacial	Estrutura Cristalina
Si	$a = 5,430$	$d3m (227)$	FCC
Ta	$a = 3,305$	$Im3m (229)$	BCC
Ni ₈₁ Fe ₁₉	$a = 3,545$	$Pm3m (221)$	FCC
Ir ₈₀ Mn ₂₀	$a = 3,778$	$Pm3m (221)$	FCC

O DRX da amostra como preparada **Figura 4.14 (a)** assim como a amostra aquecida a 600K, apresenta linhas de difração relativos as estruturas FCC com orientação preferencial (111).

Mesmo as amostras preparadas por sputtering tenderem a ser policristalinas lateralmente ao longo do filme, prevê-se que o filme busca a configuração de menor energia, para que haja o casamento dos parâmetros redes das estruturas do Ta, NiFe e IrMn em cada interface da amostra. Dessa forma, estima-se a discordância média aproximada dos parâmetros de rede (*mismatch*) de cada interface calculado pela **Equação 2.5**: Ta/Si = 17%, NiFe/Ta = 14% e IrMn/NiFe = 7%.

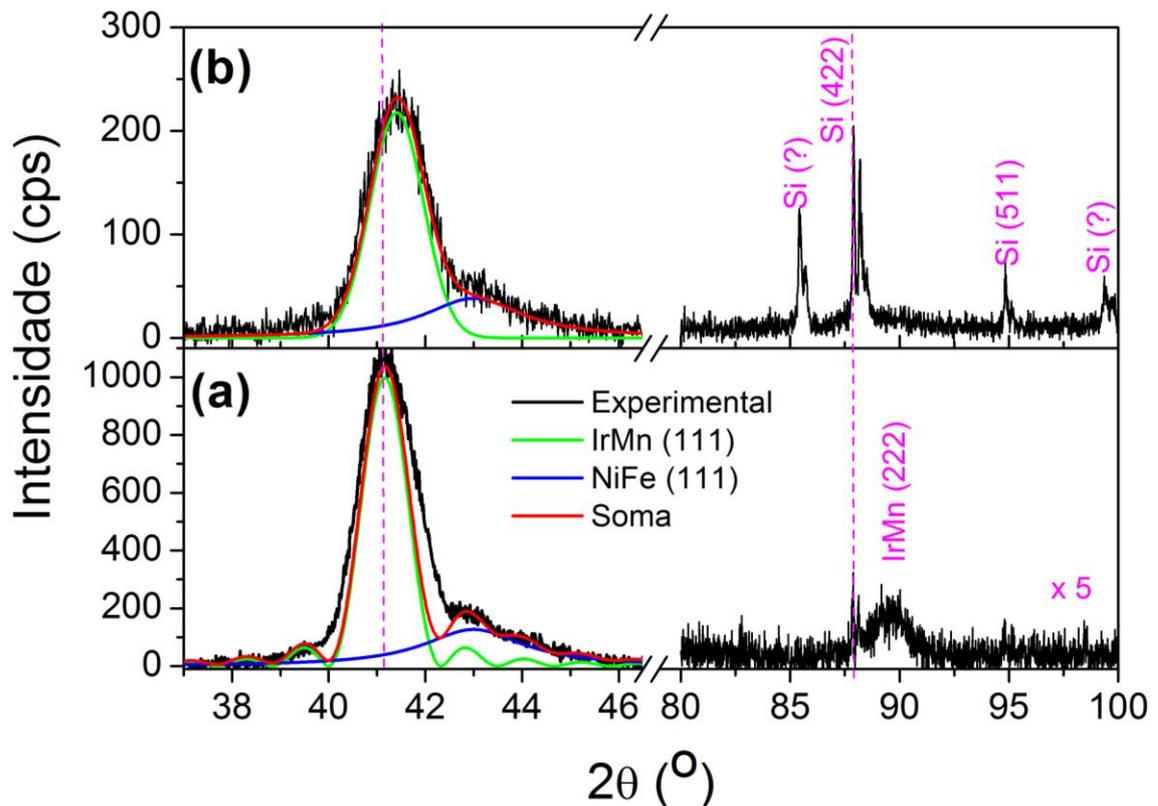


Figura 4.14 - DRX da amostra como preparada (300 K) (a) e da amostra aquecida a 600 K (b)

O DRX da amostra como preparada **Figura 4.14(a)** apresenta linhas de difração do IrMn(111), NiFe+NiFeTa(111) e IrMn(222), indicando alta textura de folha (111) para as camadas FM e AF. A existência de uma liga NiFeTa é obtida a partir dos resultados de refletividade apresentados na seção seguinte. A reflexão (111) da fase γ do IrMn, posicionada em $2\theta = 41.18(2)^\circ$ apresenta franjas de pêndulo (Kiessig) obedecendo a **Equação (4.1)** descrita por:

$$I(q) = \left[\frac{\sin(qnd_{111}/2)}{\sin(qd_{111}/2)} \right]^2 \quad (4.1)$$

onde $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, d_{111} é a distância entre os planos (111) do IrMn e n é o número de planos. O valor nd é igual à espessura da camada do IrMn (t_{IrMn}), já que as franjas de pêndulo só aparecem em camadas com alta cristalinidade e com interfaces bem definidas. Este fato comprova que esta amostra é uma boa candidata para o estudo de anisotropia da camada de IrMn. Neste caso, $d = 2.193(1) \text{ \AA}$, $n = 37$ e $t = 81.1(1) \text{ \AA}$.

Esses valores indicam que o IrMn cresceu sem uma tensão média. O leitor

pode pensar que as franjas não estão tão destacadas no difratograma, a ponto de certificar suas existências. Entretanto, esse ajuste está baseado no difratograma da amostra Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Co(2nm)/Ta(1nm), figura não mostrada (não faz parte dessa dissertação), onde as franjas relacionadas à fase γ - IrMn estão bem destacadas. Como há sinais de franjas na amostra sem Co, concluímos sua existência.

As franjas não são observadas na reflexão (222), devido à sua baixa intensidade comparada à reflexão (111), fato já esperado para a fase γ -IrMn, por isso foi necessário multiplicar a intensidade próxima a este pico por 5, para que o mesmo seja perceptível na figura. O pico estreito sobreposto à reflexão (222) refere-se ao pico do substrato Si(422). A reflexão (111) do NiFe+NiFeTa está superposta à do IrMn, por isso, foi necessário realizar a deconvolução das componentes. O pico do NiFe+NiFeTa foi ajustado com uma Lorentziana centrada em $2\theta = 43.00(2)^\circ$ e largura de linha à meia altura de 2.5° . Devido ao processo de deconvolução e a presença de um único pico, não é possível obter com precisão os valores de tamanho de grão e d para o NiFe, entretanto, aplicando a fórmula de Scherrer, **Equação 3.2** [34], encontra-se um valor para o tamanho de grão $L \approx 34 \text{ \AA}$, informando que apesar da camada de NiFe+NiFeTa tender a ser policristalina lateralmente ao longo do plano da amostra, ela deve ser formada por um único grão cristalino ao longo da direção de crescimento, o que está de acordo com a qualidade cristalina encontrada na camada de IrMn.

Isto também informa que a difusão que formou a subcamada NiFeTa, ocorreu sem mudança de estrutura. Outro fato a ser destacado, é o fato de que as franjas só se tornaram perceptíveis pela presença do pico (111) do NiFe+NiFeTa, que se somou à intensidade das franjas para destacá-las acima do nível do ruído de fundo. Nos intervalos não apresentados no difratograma não há picos dos filmes finos, apenas picos minoritários do substrato de Si em $2\theta = 28.09(2)^\circ$ e $47.02(2)^\circ$ e o pico mais intenso (400) em $2\theta = 69.20(2)^\circ$.

Para a amostra tratada a 600 K **Figura 4.14 (b)** o pico de difração (111) do IrMn deslocou-se para a direita $2\theta = 41.42(2)^\circ$ e sua intensidade decresceu consideravelmente, provavelmente porque houve uma difusão atômica entre o NiFe e o IrMn durante o aquecimento a 600 K, conforme será mostrado nas medidas de refletividade de raios-X. A largura do pico permaneceu a mesma, dentro do erro experimental.

4.3 Refletividade de Raios-X e Magnetismo do filme fino

Na **Figura 4.15**, estão apresentadas as curvas de refletividade de raios-X, obtidas à temperatura ambiente, da amostra P, Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm) IrMn(7nm)/Ta(1nm): como depositada (virgem) e tratada à temperatura de 600 K. A intensidade do difratograma da amostra tratada foi multiplicado por 100 somente para que a curva transladasse na figura. Os parâmetros de ajuste estão apresentados na **Tabela 4.3**.

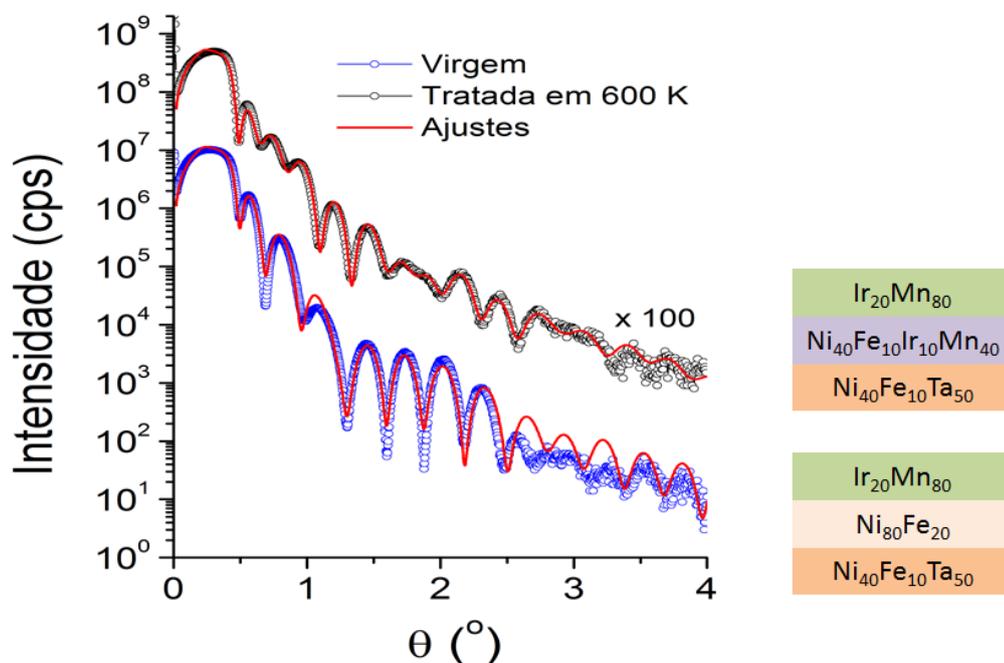


Figura 4.15 - Curvas de refletividade de raios-x e com seus respectivos ajustes obtidos a partir do programa Dyna [38], para amostrada como preparada e aquecida a 600K.

Nas medidas de refletividade observa-se que há uma Interdifusão acontecendo na interface, mostrado pela modificação no período de oscilação da curva de refletividade.

Tabela 4.3 - Dados obtidos dos ajustes das medidas de refletividade.

Ajuste obtido com o programa Dyna [58] – f' e f'' obtidos da tabela de Chantler (NIST/USA).

Radiação Cu $K\alpha_{\text{médio}}$ não polarizada – Formalismo de Parrat com energia fixa.

Comprimento das amostras 15 mm – Tamanho do feixe 0.06 mm.

Amostra virgem				
	t_n (Å)	t (Å)	σ (Å)	ρ (mol/cm ³)
Ta* - Ta ₂₉ O ₇₁	10*	13(1)	2(1)	0.100
Ir ₂₀ Mn ₈₀	70	92(1)	6(1)	0.123
Ni ₈₀ Fe ₂₀	30	27(1)	3(1)	0.147
Ni ₄₀ Fe ₁₀ Ta ₅₀	-	13(1)	4(1)	0.139
Ta(buffer)	30	22(1)	0(1)	0.08
Si(100)	-	-	8(1)	0.083
Amostra tratada (600 K)				
	t_n (Å)	t (Å)	σ (Å)	ρ (mol/cm ³)
Ta* - Ta ₂₉ O ₇₁	10*	38(1)	6(1)	0.117
Ir ₂₀ Mn ₈₀	70	76(1)	3(1)	0.123
Ni ₄₀ Fe ₁₀ Ir ₁₀ Mn ₄₀	-	28(1)	4(1)	0.117
Ni ₈₀ Fe ₂₀	30	-	-	-
Ni ₄₀ Fe ₁₀ Ta ₅₀	-	13(1)	8(1)	0.124
Ta(buffer)	30	20(1)	2(1)	0.089
Si(100)	-	-	3(1)	0.083

Com base nos dados da **Tabela 4.1** pode-se agora entender os resultados da análise magnética. Existem na realidade duas fases FM na amostra virgem: uma liga de NiFeTa, formada pela difusão entre NiFe e Ta, e o NiFe. A difusão já é esperada para esses metais, mas como a camada de NiFe é fina (≈ 3 nm), os efeitos da difusão são drásticos, o que as vezes se passa despercebido quando se analisa amostras mais espessas. A subcamada NiFeTa é dura magneticamente, enquanto, como já previsto, o NiFe é macio.

Para comprovar esse efeito, mostra-se na **Figura 4.16** o ciclo de histerese da amostra Si(100)/Ta(10nm)/NiFe(20nm)/Ta(5nm) como depositada, onde podem ser

observados a adição de duas contribuições uma dura e outra mole, mesmo a camada de NiFe sendo mais espessa.

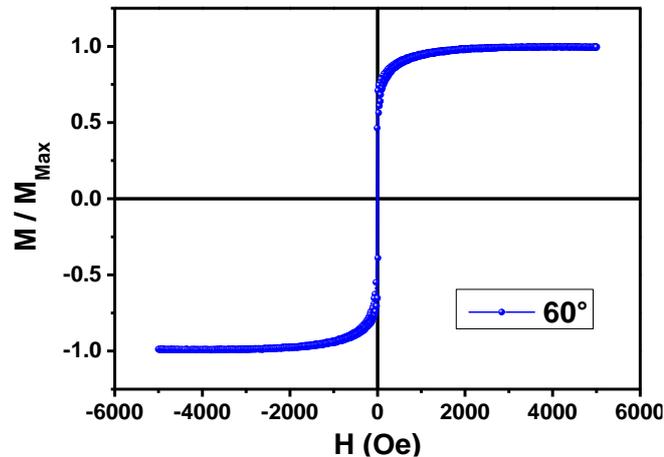


Figura 4.16 - sistema Si(100)/Ta(10nm)NiFe(20nm)/Ta(5nm) depositada com campo $H_{dep} = 240$ Oe, que faz um ângulo de 70° com a direção [110] do silício.

Mas, as amostras estudadas aqui possuem também o IrMn e à temperatura ambiente a situação se complica, pois, o NiFe está em contato com o IrMn, e ocorre um acoplamento domínio por domínio na interface FM/AF, mesmo sem a aplicação de campo durante a deposição (indução da anisotropia unidirecional anômala AUA)

Este comportamento não é esperado para materiais moles como o NiFe, mas a rugosidade e a pequena difusão que deve ter ocorrido nessa interface pode ter contribuído para a estabelecimento dessa anisotropia do tipo unidirecional.

Quando por exemplo eleva-se a amostra até 460 K **Figura 4.8**, retira-se quase que por completo a AUA e é possível ver claramente dois ciclos superpostos, um macio e outro difícil de saturar. O fato de somente uma parte do ciclo deslocar quando se faz FC, é por que quem está em contato com o IrMn é o NiFe e só ele se desloca. A difusão e a diferente interação de troca direta nas duas subcamadas evita que a subcamada NiFeTa rode coerentemente com o NiFe.

Quando se passa de 460 K, o processo é irreversível e a difusão por ação da temperatura aumenta até que acima de 570 K a difusão é completa e passamos a ter uma única camada NiFeIrMnTa, que foi dividida em duas subcamadas para separar as regiões ricas em Ta e ricas em IrMn. Assim, em 600 K por exemplo, avista-se um ciclo com uma única contribuição FM (a camada NiFeIrMnTa). Ao fazer o FC agora, a

dura camada NiFeIrMnTa acoplada ao IrMn por ação do FC e apresenta o efeito de EB usual de um material duro (ciclo oriundo de uma única camada magnética).

Abaixo na **Figura 4.17** apresenta-se o comportamento dos laços de histerese em 300 K (recém preparada) e FC conforme a orientação da amostra em relação ao H aplicado.

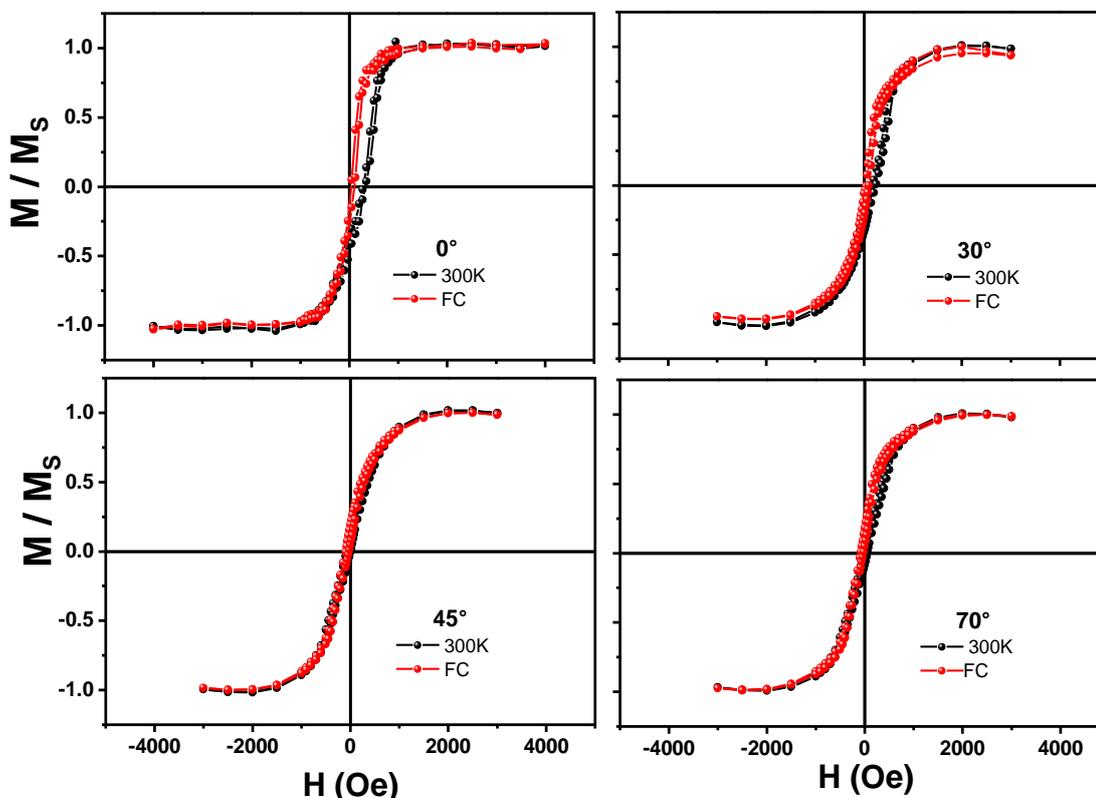


Figura 4.17 - Efeito da orientação da amostra em relação ao campo magnético durante a medida.

Como a subcamada NiFeTa é mais dura e está acoplada ao NiFe (interação de troca direta), quando a medida é no eixo difícil da amostra ($H//45^\circ$), em 500 Oe ainda não há saturação, os spins do NiFe não estão alinhados com os spins do IrMn. Nesse caso existe uma componente do NiFe que garante o efeito de EB só na camada NiFe, mas é pequeno. Quando $H//[110]$ do Si, a medida ocorre no eixo fácil efetivo de magnetização do NiFe, o que faz com que a camada praticamente sature em + 500 Oe, os spins do NiFe acoplam mais fortemente ao IrMn durante o processo de FC o que conseqüentemente gera um efeito de EB mais pronunciado, novamente só a contribuição do NiFe se desloca, enquanto que a parte do NiFeTa permanece praticamente no mesmo lugar. O fato das camadas NiFe e NiFeTa não rotacionarem

coerentemente e nem estarem sujeitas ao mesmo tipo de anisotropia, faz com que em alguns campos intermediários o sistema se comporte como um *magnet spring* (NiFeTa/NiFe).

5. Conclusões

A análise magnética da multicamada Si(100)/Ta(3nm)/NiFe(3nm)/IrMn(7nm)/Ta(1nm), depositada por *magnetron sputtering*, à temperatura ambiente, revela uma forte anisotropia unidirecional anômala planar induzida na interface NiFe/IrMn, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado durante a deposição ou da aplicação de um resfriamento com campo magnético a posteriori. A temperatura de bloqueio dessa anisotropia unidirecional anômala está entre as temperaturas 520 K e 570 K e ocorre concomitantemente com a degradação da amostra.

Da análise estrutural, conclui-se que o empilhamento das camadas durante a deposição foi bem-sucedido e que as estruturas fcc do NiFe e do IrMn possuem alta textura (111). Constata-se na amostra recém preparada, a existência de uma liga NiFeTa formada na interface Ta/NiFe pela interdifusão atômica, com propriedades de um ferromagneto mais duro que o NiFe. A presença das duas fases magnéticas explica as distorções observadas nos laços de histerese ao se variar a direção de aplicação do campo magnético no plano da amostra. Em outras palavras, a AUA é instalada na interface NiFe/IrMn, de forma que somente a camada de NiFe sofre ação da AUA, e conseqüentemente, as camadas NiFe e NiFeTa rodam incoerentemente, formando um *magnet spring* em campos intermediários. Este efeito só torna-se perceptível devido ao fato da camada de NiFe ser fina, o que acentua os efeitos de interface.

A aplicação de resfriamentos com campos magnéticos a partir de temperaturas de até 460 K induzem o efeito de *exchange bias* e o deslocamento da região do ciclo de histerese (extraído a 300 K) correspondente à contribuição do NiFe, sem que haja degradação da amostra. O resfriamento a partir de temperaturas superiores gera degradação da amostra através da formação de uma liga ferromagnética NiFeTaIrMn e o desaparecimento da camada de NiFe.

Finalmente, nesse tipo de sistema o uso de camadas muito finas de NiFe pode complicar a análise dos dados quanto ao comportamento do EB se a AUA estiver presente. No entanto, o presente estudo abre uma porta para o entendimento de anomalias e nuances encontradas na forma dos ciclos de histerese obtidos por

magnetometria em bicamadas NiFe/IrMn que ainda não são compreendidos e que são atribuídos a outros fatores como spins não colineares e diferentes travamentos dos spins ferromagnéticos na interface.

Referências Bibliográficas

- [1] Guimarães, A.P., **Principles of Nanomagnetism**, 1st ed., Springer, New York, USA, 2009.
- [2] Cullity, B.D.; Graham, C.D., **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd ed., Wiley-IEEE Press, New Jersey, USA, 2009.
- [3] Coey, J.M.D., **Magnetism and Magnetic Materials**, 1st ed., Cambridge University Press, New York, USA, 2010.
- [4] Gambardella, P.; Rusponi, S.; Veronese, M.; Dhési, S.S.; Grazioli, C.; Dallmeyer, a; et al., **Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles.**, *Science*. 300 (2003) 1130–1133.
- [5] Kuneš, J.; Oppeneer, P.; Mertins, H.-C.; Schäfers, F.; Gaupp, a.; Gudat, W.; et al., **X-ray Faraday effect at the L_{2,3} edges of Fe, Co, and Ni: Theory and experiment**, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 1–10.
- [6] Hicken, R.J.; Rado, G.T.; Xiao, G.; Chien, C.L., **Observation of Thickness Dependence of Magnetic Surface Anisotropy in Ultrathin Amorphous Films**, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990).
- [7] Burstein, E.; Cohen, M.L.; Mills, D.L.; Stiles, P.J., **Nanomagnetism Ultrathin Films, Multilayers and Nanostructures**, Elsevier, Netherlands, USA, 2006.
- [8] Meiklejohn, W.; Bean, C., **New Magnetic Anisotropy**, *Phys. Rev.* (1956).
- [9] Meiklejohn, W.H., **New Magnetic Anisotropy**, *Phys. Rev.* 105 (1957).
- [10] Meiklejohn, W.H., **Exchange anisotropy—a review**, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1328–1336.
- [11] Nogués, J.; Schuller, I.K., **Exchange bias**, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203–232.

- [12] Berkowitz, A.E.; Takano, K., **Exchange anisotropy - a review**, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 552–570.
- [13] Yoon, S.Y.; Jeon, D.M.; Lee, D.H.; Kim, Y.S.; Baek, H.K.; Suh, S.J., **Exchange Coupling Field and Blocking Temperature of Mn-Ir / Ni-Fe Top / Bottom Bilayers with Different Stacking Sequences and Buffer Layers**, 38 (2001) 388–391.
- [14] Chen, Y.-T., **The Effect of Interface Texture on Exchange Biasing in Ni(80)Fe(20)/Ir(20)Mn(80) System.**, Nanoscale Res. Lett. 4 (2009) 90–93.
- [15] Devasahayam, A.J.; Sides, P.J.; Kryder, M.H., **Magnetic , temperature , and corrosion properties of the NiFe / IrMn exchange couple**, J. Appl. Phys. 83 (1998) 7216–7218.
- [16] Alayo, W.; Tafur, M.; Xing, Y.T.; Baggio-Saitovitch, E.; Nascimento, V.P.; Alvarenga, a. D., **Study of the interfacial regions in FeCr multilayers**, J. Appl. Phys. 102 (2007) 1–7.
- [17] Nascimento, V.P.; Passamani, E.C.; Alvarenga, A.D.; Pelegrini, F.; Biondo, A.; Baggio Saitovitch, E., **Influence of the roughness on the exchange bias effect of NiFe/FeMn/NiFe trilayers**, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 272–274.
- [18] Tafur, M.; Alayo, W.; Nascimento, V.P.; Xing, Y.T.; Baggio-Saitovitch, E., **Study of the interfacial magnetism in NiO/NiFe system**, Thin Solid Films. 518 (2010) 4312–4317.
- [19] Tafur, M.; Sousa, M. a.; Pelegrini, F.; Nascimento, V.P.; Baggio-Saitovitch, E., **Ferromagnetic resonance study of dual exchange bias field behavior in NiFe/IrMn/Co trilayers**, Appl. Phys. Lett. 102 (2013).
- [20] Shanova, E.I.; Dzhun, I.O.; Chechenin, N.G., **Influence of surface roughness and deposition order on exchange bias in bilayer structures NiFe / IrMn**, 05010 (2014) 0–3.

- [21] Morales, R.; Basaran, A.C.; Villegas, J.E.; Navas, D.; Soriano, N.; Mora, B.; et al., **Exchange-Bias Phenomenon: The Role of the Ferromagnetic Spin Structure**, 097202 (2015) 1–5.
- [22] Guimarães, A.P., **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, 1st ed., EDUSP, São Paulo, Brasil, 2009.
- [23] Geissler, D.; Müller, K.H.; Freudenberger, J.; Nenkov, K.; Krautz, M.; Eickemeyer, J.; et al., **Deformation induced thermoremanent magnetisation in an FeMnNiCr antiferromagnetic alloy**, J. Alloys Compd. 509 (2011) 3726–3734.
- [24] Andreev, A. V; Bartashevich, M.I.; Goto, T.; Divis, M.; Svoboda, P., **High-field transition in TbCu₂**, 247 (1998) 479–482.
- [25] Kiwi, M., **Exchange bias theory**, J. Magn. Magn. Mater. 234 (2001) 584–595.
- [26] Van der Zaag, P.J.; Ball, A.R.; Feiner, L.F.; Wolf, R.M.; Van der Heijden, P.A.A., **Exchange biasing in MBE grown Fe₃O₄/CoO bilayers: The antiferromagnetic layer thickness dependence**, J. Appl. Phys. 79 (1996) 5103.
- [27] Mauri, D.; Siegmann, H.C.; Bagus, P.S.; Kay, E., **Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate**, J. Appl. Phys. 62 (1987) 3047–3049.
- [28] Jungblut, R.; Coehoorn, R.; Johnson, M.T.; Aan De Stegge, J.; Reinders, A., **Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy grown Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ bilayers (invited)**, J. Appl. Phys. 75 (1994) 6659–6664.
- [29] Malozemoff, A.P., **Heisenberg-to-Ising crossover in a random-field model with uniaxial anisotropy**, Phys. Rev. B. 37 (1988) 7673–7679.

- [30] Van der Zaag, P.J.; Wolf, R.M.; Ball, a. R.; Bordel, C.; Feiner, L.F.; Jungblut, R., **A study of the magnitude of exchange biasing in [111] Fe₃O₄/CoO bilayers**, J. Magn. Magn. Mater. 148 (1995) 346–348.
- [31] Nogués, J.; Lederman, D.; Moran, T.J.; Schuller, I.K.; Rao, K. V., **Large exchange bias and its connection to interface structure in FeF₂-Fe bilayers**, Appl. Phys. Lett. 3186 (1995) 3186.
- [32] Lederman, D.; Nogués, J.; Schuller, I., **Exchange anisotropy and the antiferromagnetic surface order parameter**, Phys. Rev. B. 56 (1997) 2332–2335.
- [33] Malozemoff, A., **Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces**, Phys. Rev. B. 35 (1987) 3679–3682.
- [34] Cullity, B.D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd ed., Addison-Wesley, Philippines, USA, 1978.
- [35] Tsunoda, M.; Uneyama, K., **Effects of surface cleaning of substrate on the Exchange Coupling Field**, 33 (1997) 3688–3690.
- [36] Malozemoff, A.P., **Mechanisms of exchange anisotropy (invited)**, J. Appl. Phys. 63 (1988) 3874–3879.
- [37] Nogués, J.; Lederman, D.; Moran, T.; Schuller, I., **Positive Exchange Bias in FeF₂-Fe Bilayers**, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4624–4627.
- [38] Moran, T.J.; Schuller, I.K., **Effects of cooling field strength on exchange anisotropy at permalloy/CoO interfaces**, J. Appl. Phys. 79 (1996) 5109–5111.
- [39] Moran, T.J.; Nogués, J.; Lederman, D.; Schuller, I.K., **Perpendicular coupling at Fe-FeF₂ interfaces**, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 617–619.
- [40] Nogués, J.; Moran, T.J.; Lederman, D.; Schuller, I.K., **Role of interfacial structure on exchange-biased FeF₂-Fe**, Phys. Rev. B. 59 (1999) 6984–6993.

- [41] Merino, I.L.C., **Fenômenos de Exchange Bias e Exchange Spring em Tricamadas NiFe/IrMn/Co: A Influência da Textura Cristalográfica da camada IrMn**, 2013.
- [42] Yamaoka, T.; Mekate, M.; Takaki, H., **Neutron Diffraction Study of gamma-Phase Mn-Ir Single Crystals**, J. Phys. Soc. Japan. 36 (1974) 438–444.
- [43] Sakuma, A.; Fukamichi, K.; Sasao, K.; Umetsu, R., **First-principles study of the magnetic structures of ordered and disordered Mn-Ir alloys**, Phys. Rev. B. 67 (2003) 1–7.
- [44] Kohn, A.; Kovács, A.; Fan, R.; McIntyre, G.J.; Ward, R.C.C.; Goff, J.P., **The antiferromagnetic structures of IrMn₃ and their influence on exchange-bias.**, Sci. Rep. 3 (2013) 2412.
- [45] Néel, L., **No Title**, Ann. Phys. Paris. 2 (1967).
- [46] Fulcomer, E.; Charap, S.H., **Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling**, J. Appl. Phys. 43 (1972) 4190–4199.
- [47] Koon, N., **Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces**, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4865–4868.
- [48] Nowak, U.; Usadel, K.D.; Keller, J.; Miltényi, P.; Beschoten, B.; Güntherodt, G., **Domain state model for exchange bias. I. Theory**, (2002) 1–9.
- [49] Schulthess, T.; Butler, W., **Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films**, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4516–4519.
- [50] Kiwi, M.; Mejía-Lopez, J.; Portugal, R.D.; Ramirez, R., **Exchange-bias systems with compensated interfaces**, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3995–3997.
- [51] Kiwi, M.; Mejía-López, J.; Portugal, R.D.; Ramírez, R., **Positive exchange bias model: Fe/FeF₂ and Fe/MnF₂ bilayers**, Solid State Commun. 116 (2000) 315–319.

- [52] McMichael, R.; Stiles, M.; Chen, P.; Egelhoff, W., **Ferromagnetic resonance studies of NiO-coupled thin films of Ni₈₀Fe₂₀**, Phys. Rev. B. 58 (1998) 8605–8612.
- [53] Stiles, M.; McMichael, R., **Temperature dependence of exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers**, Phys. Rev. B. 60 (1999) 12950–12956.
- [54] Meiklejohn, W.H., **Exchange Anisotropy—A Review**, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1328.
- [55] Schulthess, T.C.; Butler, W.H., **Coupling mechanisms in exchange biased films (invited)**, J. Appl. Phys. 85 (1999) 5510–5515.
- [56] Nascimento, V.P., **Estudo das Interfaces nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe**, 2005.
- [57] Mote, V.; Purushotham, Y.; Dole, B., **Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles**, J. Theor. Appl. Phys. 6 (2012) 6.
- [58] Elzo, M.; Jal, E.; Bunau, O.; Grenier, S.; Joly, Y.; Ramos, A.Y.; et al., **X-ray resonant magnetic reflectivity of stratified magnetic structures: Eigenwave formalism and application to a W/Fe/W trilayer**, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 105–112.
- [59] Fagaly, R.L., **Superconducting quantum interference device instruments and applications**, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006).
- [60] Crangle, J.; Goodman, G.M., **The Magnetization of Pure Iron and Nickel**, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 321 (1971) 477–491.
- [61] Lang, X.Y.; Zheng, W.T.; Jiang, Q., **Dependence of the blocking temperature in exchange biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers on the thickness of the antiferromagnetic layer**, Nanotechnology. 18 (2007) 155701.

- [62] O'Grady, K.; Fernandez-Outon, L.E.; Vallejo-Fernandez, G., **A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films**, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 883–899.