

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tiago Pulce Bertelli

**Controle das Estruturas Cristalinas e Anisotropias Magnéticas em  
Filmes à Base de Co e Gd**

VITÓRIA  
2015

Tiago Pulce Bertelli

**Controle das Estruturas Cristalinas e Anisotropias Magnéticas em  
Filmes à Base de Co e Gd**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

VITÓRIA  
2015

*À Juliana e Elisa*

# Agradecimentos

Primeiramente a minha esposa Juliana, por todo seu amor e dedicação durante o desenvolvimento desta tese. Obrigado por acreditar em mim.

Aos meus pais, Nelsinho e Edinha, e a minha irmã, Thaís, que sempre me incentivaram e ajudaram a me tornar o que sou hoje. Obrigado por tudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Passamani Caetano pela orientação e conselhos que tanto ajudaram neste trabalho. Obrigado pela orientação.

Ao meu amigo, Prof. Dr. Thiago E. P. Bueno, por todo o tempo e dedicação que foram de fundamental importância para a realização desta tese. Obrigado por todo o apoio.

Aos Professores integrantes do Lemag.

Ao Prof. Dr. Klaus Krambrock pelas medidas no Laboratório de Ressonância Paramagnética DF/UFMG.

Aos amigos do Lemag, Gustavo, Jhone, Tales, Alisson, Rafael, Isabel, Jaime, Victor, dentre outros que tanto ajudaram nesta tese.

Aos amigos e professores da UVV, Rudson, Manuel, André que sempre contribuíram nos momentos mais difíceis.

À Juliana Boasquevisque pelas correções, sugestões e momentos de felicidade nas partidas de xadrez.

Aos amigos da UFMG, Daniel (em memória) e Bruno, pelas madrugadas que passamos em claro trabalhando e programando.

Ao secretário da Pós-Graduação em Física, José Carlos, pelos serviços prestados e por ser sempre prestativo e apresentar soluções rápidas e efetivas para os problemas.

À Ufes pela oportunidade de aprendizado e trabalho.

E por fim, a Capes pelo apoio financeiro.

Queira

Basta ser sincero e desejar profundo  
Você será capaz de sacudir o mundo, vai  
Tente outra vez

Tente

E não diga que a vitória está perdida  
Se é de batalhas que se vive a vida  
Tente outra vez

Raul Seixas

## Resumo

Apresenta-se, neste trabalho, um estudo sistemático dos efeitos dos parâmetros experimentais [ângulo de deposição do vapor de íons em relação ao substrato  $\alpha$  (e/ou posição no substrato); velocidade de rotação do porta-substrato  $\omega$ ; campo magnético de deposição  $H_D$ ; temperatura do substrato  $T_S$ ] sobre os campos de anisotropias cúbica  $H_{KC}$ , uniaxial  $H_{KU}$  e de *exchange bias*  $H_{EB}$  de filmes finos de Co e Gd, bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd e tricamadas de Co/IrMn/Gd preparados pela técnica de *magnetron sputtering*. Usando a técnica de difração de raios-X, demonstrou-se que, independentemente dos valores dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\omega$  e  $H_D$ , os filmes de Co crescem sobre a camada semente de Ta orientados na direção [111] com fase estrutural cúbica de face centrada *fcc*. Para os filmes de Gd, crescidos sobre o Ta, demonstrou-se que quanto maior o valor de  $T_S$  maior a tensão interna na camada de Gd que, por sua vez, favorece a estabilização da fase *fcc* até a espessura de Gd  $t_{Gd}$  de 10 nm (anteriormente resultados da literatura reportavam valores de 4 nm). O aumento do valor de  $t_{Gd}$  ou a diminuição de  $T_S$  provoca, nas camadas atômicas de Gd crescidas sobre o Ta, relaxação estrutural para a estrutura hexagonal compacta *hcp*. Com relação aos campos de anisotropias, obtidos por ressonância ferromagnética FMR, demonstrou-se que devido à deposição oblíqua  $\alpha \neq 0^\circ$  pôde-se controlar o campo de anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  do filme de Co, sendo que, para  $H_D$  nulo, o máximo valor de  $H_{KU} = 72$  Oe para  $\alpha = 55^\circ$  e  $\omega = 0$  rpm. Combinando deposição oblíqua para valores baixos de  $\alpha$  ( $22 \leq \alpha \leq 40^\circ$ ) com diferentes velocidades de rotação  $\omega$  (0, 30 e 40 rpm) do porta-substrato durante a deposição dos filmes de Co, obtiveram-se nas amostras anisotropias puramente cúbica  $H_{KC}$ , puramente uniaxial  $H_{KU}$  ou combinada  $H_{KC} + H_{KU}$ . Demonstrou-se ainda que o campo de anisotropia  $H_{KC} \cong 2,8$  Oe permaneceu aproximadamente constante independentemente dos valores de  $\alpha$ ,  $\omega$  e  $H_D$ , enquanto que o campo de anisotropia  $H_{KU}$  decresce linearmente com o aumento de  $\omega$  a taxa de 0,35 Oe/rpm, (posição central:  $15,7 \geq H_{KU} \geq 1,4$  Oe e extremidade do porta-substrato:  $20,6 \geq H_{KU} \geq 6,5$  Oe, para o intervalo de  $0 \leq \omega \leq 40$  rpm, respectivamente). Usando medidas de magnetometria, demonstrou-se que a fase *fcc* do Gd possui magnetização de saturação  $M_S = 175$  emu/cm<sup>3</sup> e campo coercivo  $H_C = 100$  Oe, aproximadamente constantes em um amplo intervalo de temperatura ( $10 \leq T \leq 400$  K), enquanto que a fase *hcp* do Gd apresentou alto campo coercivo ( $H_C = 480$  Oe) e magnetização de saturação ( $M_S = 640$  emu/cm<sup>3</sup>). No caso das bicamadas Co/IrMn, verificou-se que a presença do campo de deposição

$H_D$  (aplicado no plano do filme) aumenta significativamente o campo uniaxial  $H_{KU}$  (13  $\rightarrow$  33 Oe) e o de *exchange bias*  $H_{EB}$  (33  $\rightarrow$  55 Oe) quando se prepararam as amostras na posição central. Para os filmes produzidos nas extremidades do porta-substrato há um aumento ainda maior no valor de  $H_{KU}$  (130%) devido à variação angular  $\alpha$  durante a rotação do porta-amostra. Para as tricamadas, considerando também as amostras nas extremidades, o campo  $H_{KU}$  sofre um aumento anômalo ( $\sim 45 \rightarrow \sim 220$  Oe, 5 vezes), acompanhado por um aumento de 45% no valor do campo  $H_{EB}$  ( $\sim 55 \rightarrow \sim 80$  Oe) para a interface Co/IrMn, quando se cresceu o Gd sobre a camada IrMn; fato ainda não compreendido.

**Palavras chave:** parâmetros experimentais, ângulo de deposição, velocidade de rotação, ressonância ferromagnética.

## Abstract

In this work, we present a systematic investigation of the experimental parameters [inclination angle between the normal of the substrate plane and deposition flux direction  $\alpha$ ; angular velocity of the sample holder  $\omega$ ; magnetic field application during deposition  $H_D$ ; substrate temperature  $T_S$ ] on the values of the cubic  $H_{KC}$ , uniaxial  $H_{KU}$  and exchange bias  $H_{EB}$  anisotropy of Co and Gd thin films, bilayers of Co/IrMn and IrMn/Gd and trilayers of Co/IrMn/Gd prepared by DC Magnetron Sputtering. Using the X-ray diffraction technique, it is demonstrated that, regardless the values of  $\alpha$ ,  $\omega$  and  $H_D$  parameters, Co films were deposited on the Ta seed layer oriented in the [111] direction with face centered cubic (*fcc*) structure. For the Gd films grown on the Ta seed layer, it was shown that as higher is the  $T_S$  value, larger is the internal stress in Gd films; a feature that favors stabilization of the *fcc*-type phase for Gd thickness  $t_{Gd}$  of 10 nm. The increase of  $t_{Gd}$  or decrease of  $T_S$  value causes structural relaxation to the hexagonal close packed *hcp* phase; it occurs on top of *fcc*-type Gd structure grown on Ta seed layer. Concerning the anisotropy fields (measured by ferromagnetic resonance technique FMR), it is demonstrated that due to the oblique deposition  $\alpha \neq 0^\circ$ , one can control the  $H_{KU}$  field of Co film. Specifically, for the Co film prepared at  $\alpha = 55^\circ$ ,  $\omega = 0$  rpm and  $H_D$  nulo, a maximum value of  $H_{KU} = 72$  Oe was obtained. It was possible to project samples with pure cubic or uniaxial and combined  $H_{KC} + H_{KU}$  fields by using oblique deposition for low  $\alpha$  values ( $22 \leq \alpha \leq 40^\circ$ ) with different rotation speeds  $\omega$  (0, 30 and 40 rpm) of the sample holder during Co depositions. It was found that the  $H_{KC}$  field remains approximately constant ( $\cong 2.8$  Oe) regardless of  $\alpha$ ,  $\omega$  and  $H_D$  values, while the  $H_{KU}$  field linearly decreases with the increasing of the angular velocity  $\omega$  at a rate of 0.35 Oe/rpm (sample-holder central position:  $15.7 \geq H_{KU} \geq 1.4$  Oe and sample-holder edge positions:  $20.6 \geq H_{KU} \geq 6.5$  Oe for the range  $0 \leq \omega \leq 40$  rpm, respectively). Using magnetometry measurements, it is shown that the *fcc* phase of Gd presents magnetization of  $175 \text{ emu/cm}^3$  and coercive field of 100 Oe, nearly constants in a wide temperature range ( $10 \leq T \leq 400$  K), while the *hcp* Gd phase shows large coercive fields ( $H_C = 480$  Oe) and saturation magnetization ( $M_S = 640 \text{ emu/cm}^3$ ) at 60 K, before spin reorientation phenomenon. Comparing Co/IrMn bylayers prepared with  $H_D = 0$  and  $H_D \neq 0$  (applied to the film plane), it was found a significant increase of both uniaxial  $H_{KU}$  ( $13 \rightarrow 33$  Oe), and exchange bias  $H_{EB}$  ( $33 \rightarrow 55$  Oe) fields for samples located at the sample-holder central position. In addition, for bilayers samples fabricated at the sample-holder edge positions, the rotation of the



sample enhances much more the  $H_{KU}$  value (130%); an effect associated with the variation of  $\alpha$  angle during the sample rotation. For Co/IrMn/Gd trilayers prepared at the sample-holder edges, the  $H_{KU}$  field presents an anomalous increase ( $\sim 45 \rightarrow \sim 220$  Oe, 5 times bigger), accompanied by an increase of 45% in the  $H_{EB}$  field related to the Co/IrMn interface ( $\sim 55 \rightarrow \sim 80$  Oe). This behavior may be due to the presence of ferromagnetic Gd deposited on top of texturized [111] IrMn layer. In fact, it deserves additional investigations since its physical origin is not yet understood.

**Keywords:** Experimental parameters, oblique deposition, angular velocity and ferromagnetic resonance.

## Lista de Figuras

- Figura 2.1: Comparação das curvas de energia por volume para as estruturas *bcc*, *fcc* e *hcp* do Co, considerando todas no estado mais estável, ferromagnético [41]. ..... 8
- Figura 2.2: (a) *Pole Figure* referente à {0002} do filme de Co com  $T_S = 153$  K, indicando direção de crescimento da coluna, cruz (×) marca inclinação de  $60^\circ$  do vapor de átomos e o centro da circunferência coincide com a normal ao plano do filme. (b) Variação da altura da coluna em função do ângulo em relação à normal ao plano do filme [57]. ..... 11
- Figura 2.3: (a) Grau de orientação da coluna em função da temperatura do substrato e (b) Campo de anisotropia no plano do filme [57]. ..... 12
- Figura 2.4: Imagens de MEV para filmes de Co com 500 nm preparados em diferentes ângulos de deposição. (a) Vista lateral e (b) superior para os filmes com  $\theta (= \alpha) = 0$  e  $85^\circ$  [15]. ..... 13
- Figura 2.5: Espessura do filme (■), comprimento da coluna (□) e largura da coluna (×) em função do ângulo do vapor incidente  $\theta (= \alpha)$ , na inserção, apresenta-se uma visão ampliada da largura da coluna (×). A linha tracejada representa o ajuste do comprimento da coluna multiplicado por  $\cos\beta$  [15]. ..... 14
- Figura 2.6: Imagens de Microscopia de Força Magnética para filmes de Co preparados com espessuras de (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm e (d) 500 nm e ângulo de deposição de  $60^\circ$  em relação a normal e, filmes de Co com 500 nm de espessura e ângulo de deposição  $\theta (= \alpha)$  de (e)  $40^\circ$ , (f)  $50^\circ$ , (g)  $70^\circ$  e (h)  $80^\circ$  [15]. ..... 15
- Figura 2.7: Coercividade em função do ângulo do vapor incidente ( $\alpha$ ) para filmes de Co com espessura da ordem de 500 nm. Valores do campo coercivo ( $H_C$ ) obtidos com  $H_0^\circ$  (—▲—) e  $H_{90^\circ}$ (—Δ—) [15]. ..... 15
- Figura 2.8: Influência de um campo magnético ( $H = 5$  kOe) permanente no plano do filme aplicado durante a deposição dos filmes de Co. Imagens de MFM para (a) um filme de Co ( $t_{Co} = 150$  nm) preparado sem campo magnético e, (b) um filme de Co ( $t_{Co} = 85$  nm) preparado com um campo magnético na direção indicada pela seta ✓ [66]. ..... 16

- Figura 2.9: Variação em função da temperatura (a) [37] das constantes de anisotropia magnetocristalina e (b) [38] do eixo fácil de magnetização ( $\theta_0 = \eta U$ ). Em (a), Linha contínua (tracejada) representa valor para  $H = 12,5$  kOe ( $H = \infty$ )..... 19
- Figura 2.10: Diagrama de fase do Gd. Símbolos diferentes indicam diferentes fases observadas nos experimentos; *dhcp* ( $\square$ ); *fcc* ( $\Delta$ ); *dfcc* (o); Gd-VIII ( $\nabla$ ); Gd-IX ( $\diamond$ ) e bcc ( $\diamond$ ) [33]..... 20
- Figura 2.11: Campos  $H_C$  e  $H_{EB}$  em função da pressão de deposição para amostras em diferentes composições de IrMn [29]..... 24
- Figura 2.12: Dependência da temperatura de Néel ( $T_N$ ) e da temperatura de transição de fase *fcc/fcc* ( $T_{fcc/fcc}$ ) em função da concentração (x) de Ir na liga desordenada  $\gamma$ -Mn<sub>100-x</sub>Ir<sub>x</sub>, de acordo com Sasao *et al.* [113], junto com resultados de Yamaoka [114]..... 25
- Figura 2.13: Perfil de concentração para um filme de Cu(3 nm)/Co(3 nm)/IrMn(7 nm) depositado em temperatura ambiente Letellier *et al.* [32]..... 27
- Figura 3.1: *Magnetron sputtering* modelo ATC Orion 8 produzido pela *AJA International* [25] instalado nas dependências do Lemag/Ufes..... 30
- Figura 3.2: Desenho esquemático de uma *magnetron* relativo ao porta-substrato no interior da câmara principal do sistema *Sputtering*. Utilizaram-se as posições acima para a preparação dos filmes..... 31
- Figura 3.3: (Vista de cima da parte inferior da câmara de deposição). Disposição dos alvos no interior da câmara principal do *sputtering*. O ângulo  $\phi = 51,4^\circ$  entre os centros das *magnetrons*. ..... 32
- Figura 3.4: Ilustração do processo da preparação de filmes finos por *magnetron sputtering* [122]. ..... 33
- Figura 3.5: Evolução temporal da pressão de base medida pelo RGA (a) em função do tempo e (b) distribuída por massa atômica. As linhas contínuas são guias para os olhos. .... 35
- Figura 3.6: Disco de substrato de Si<100>, com marca de orientação na direção [110]..... 36
- Figura 3.7: Detalhamento do empilhamento das camadas. (a) Monocamadas de Co (Grupo I);

(b) Monocamadas de Gd (Grupo II); Bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd (não exibidas - Grupo III) e (c) Tricamadas de Co/IrMn/Gd (Grupo IV)..... 39

Figura 3.8: (a) Variação do campo de deposição em relação à posição da amostra no porta-substrato magnético. (b) Limalha de ferro no porta-substrato indicando homogeneidade do camo aplicado..... 40

Figura 3.9: Deformação do plasma durante a deposição de Co utilizando o porta-substrato magnético. Rotação do porta-substrato de (a) → (f)..... 40

Figura 3.10: Esquema de posicionamento das amostras no porta-substrato..... 41

Figura 3.11: Porta-Substrato para preparação das amostras com  $\alpha = 55^\circ$  (a) Vista Lateral e (b) Vista Frontal, e (c) Base de apoio para inserção e remoção do porta-substrato da câmara principal..... 42

Figura 3.12: Difratômetro de raios-X, modelo Ultima IV fabricado pela Rigaku instalado nas dependências do Lemag. .... 44

Figura 3.13: Microscópio de Força Atômica instalado nas dependências do Lemag..... 46

Figura 3.15: Diagrama de blocos do espectrômetro de FMR [125]..... 50

Figura 3.16: Gráfico da curva característica de uma linha de absorção Lorentziana de um espectro de FMR de um ferromagneto típico. Curva de absorção (em preto); derivada da curva de absorção (em vermelho). .... 51

Figura 3.17: Ilustração indicando rotação da amostra ( $\phi_h$ ) em relação ao campo magnético estático  $H_0$  com passos de  $10^\circ$ ..... 51

Figura 3.18: Sistema de coordenadas esférico indicando direções de  $M$  e  $H$  em função dos ângulos polar e azimutal..... 52

Figura 3.19: Dependência angular de  $H_R$  [ $H_R(\phi_h)$ ] para as anisotropias (a) cúbica, (b) uniaxial e (c) de  $EB$ ; com  $H = 30$  Oe e defasadas entre si. .... 54

Figura 3.20: Dependência angular de  $\Delta H_R$  para as larguras de linha (a) Gilbert, (b) 2 magnons

- (2m) com simetria *four-fold* (4f) e (c) 2 magnons com simetria *two-fold* (2f); ..... 55
- Figura 4.1: (a) Difratoograma de raios-X para um filme simples de Ta com 20 nm de espessura depositado sobre substrato de Si. (b) Estrutura cristalina *bct* e parâmetros de rede do Ta. .... 60
- Figura 4.2: Curva de  $M(H)$  para uma amostra de Si/Ta(10) [preto]. Por comparação, apresenta-se o resultado de magnetização do filme Gdt10T763. .... 61
- Figura 4.3: Difratoograma de raios-X das amostras de Co preparadas na posição central do porta-substrato para diferentes velocidades de deposição. As linhas contínuas representam ajustes 62
- Figura 4.4: Imagem de microscopia de força atômica para as amostras (a) CoC $\omega$ 0 e (b) CoC $\omega$ 40..... 63
- Figura 4.5: Imagem de microscopia de força atômica e análise de perfil para as amostras (a,c) CoC $\omega$ 0( $\alpha = 32^\circ$ ) e (b,d) CoC $\omega$ 0( $\alpha = 55^\circ$ ) nas regiões indicadas pelas retas A-B e C-D..... 64
- Figura 4.6: Esquemático dos parâmetros de FMR ajustados para os filmes..... 65
- Figura 4.7: Dependência angular do campo de ressonância para amostras de Co preparadas com velocidade angular  $\omega = 30$  rpm e campo de deposição  $H_D = 220$  Oe nas posições (a) A, (b) B e (c) C do porta-substrato..... 66
- Figura 4.8: Medidas magnéticas da amostra CoA $\omega$ 30. (a) Dependência angular de  $H_R(\phi_h)$ ; (b) Curvas  $M(H)$  medidas para  $\phi_h = 0^\circ$ ; (c)  $\phi_h = +45^\circ$ [eixo fácil] e (d)  $\phi_h = -45^\circ$ [eixo difícil]. Os pontos ■, ▼ e ▲ em (a), representam as posições angulares onde tomaram-se os laços de histerese em (b), (c) e (d), respectivamente. .... 67
- Figura 4.9: Curvas  $M(H)$  para os filmes de Co preparados com o substrato na (a) posição central e (b) extremidade do porta-substrato com diferentes velocidades de rotação. Figuras com ampliação da parte central para visualização de  $H_C$ ..... 68
- Figura 4.10: Curvas  $M(H)$  nas temperaturas de (a) 300 K; (b) 60 K (c) 10 K e (d) variação do campo  $H_C$  com a temperatura (linha azul indica valor médio de  $H_C$ ) para as amostras preparadas com  $\omega = 30$  rpm na extremidade (CoA $\omega$ 30) e no centro (CoC $\omega$ 30) do porta-substrato. .... 69
- Figura 4.11: (a) Curvas da derivada da intensidade do sinal de absorção em função de  $H$  para

uma linha Dysoniana [curva em preto] e uma Lorentziana [curva em vermelho] (A e B são parâmetros ajustáveis relacionados a equação de Dyson [142]). (b) Dependência angular do campo de ressonância [ $H_R(\phi_h)$ ] e da largura de linha [ $\Delta H_R(\phi_h)$ ] para as curvas Dysoniana [verde e preto] e Lorentziana [azul e vermelho]. ..... 70

Figura 4.12: Comportamentos (qualitativo e quantitativo) do campo  $H_R$  dos filmes de Co na posição central depositados sem rotação nos ângulos de (a)  $32^\circ$  e (b)  $55^\circ$ . As linhas contínuas representam o ajuste da dependência angular das curvas. .... 71

Figura 4.13: Variações angulares de  $H_R(\phi_h)$  [verde] e  $\Delta H_R(\phi_h)$  [azul] para as amostras preparadas no centro do porta-substrato com (a)  $\omega = 0$  rpm, (b)  $\omega = 30$  rpm e (c)  $\omega = 40$  rpm. .... 72

Figura 4.14: Variações angulares de  $H_R(\phi_h)$  [verde] e  $\Delta H_R(\phi_h)$  [azul] para as amostras preparadas na extremidade do porta-substrato com (a)  $\omega = 0$  rpm, (b)  $\omega = 30$  rpm e (c)  $\omega = 40$  rpm. .... 73

Figura 4.15: Variação dos campos de anisotropia uniaxial e cúbico para as amostras preparadas (a) na extremidade e (b) no centro do porta-substrato. As linhas contínuas são guias para os olhos. .... 75

Figura 4.16: Comportamento do ângulo entre as direções de  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$  para as amostras preparadas na extremidade CoA $\omega$ Y [vermelho] e no centro CoC $\omega$ Y [preto] do porta-substrato (Y representa a velocidade angular do porta-substrato durante a deposição dos filmes). ..... 77

Figura 4.17: Difrátogramas de raios-X dos filmes GdtXT300 (onde X corresponde a espessura de Gd) preparados com o porta-substrato em  $T_S = 300$  K. Linhas contínuas vermelhas e azuis representam os ajustes dos picos usando uma linha do tipo Gaussiana. .... 78

Figura 4.18: Difrátogramas de raios-X dos filmes GdtXT763 (onde X corresponde a espessura de Gd) preparados com o porta-substrato em  $T_S = 763$  K. Linhas contínuas vermelhas e azuis representam os ajustes dos picos usando uma linha do tipo Gaussiana. .... 78

Figura 4.19: Ordem do crescimento para um filme de Gd. .... 80

Figura 4.20: (a) Curvas M (H) obtidas em 300 K para diferentes ângulos de aplicação do campo

- magnético com relação à direção [110] do substrato de Si para a amostra Gdt10T763. (b) Ampliação da região central para visualização de  $H_C$ ..... 81
- Figura 4.21: (a) Curvas  $M(T)$  para as amostras Gdt10T763 [vermelho] e Gdt20T300 [preto] no processo FC ( $H_{FC} = 500$  Oe) para o intervalo de  $300 \geq T \geq 10$  K. (b) Curva  $M(T)$  para a amostra Gdt10T763 no processo FH ( $H_{FH} = 500$  Oe) para o intervalo de  $300 \leq T \leq 700$  K..... 82
- Figura 4.22: Curvas  $M(H)$  obtidas para a amostra Gdt10T763. Primeira medida a 300 K, posteriormente em 700 K e, novamente a 300 K. .... 83
- Figura 4.23: Curvas de  $\chi(T, f)$  para as amostras Gdt10T763 e Gdt20T300 nas frequências de 1 e 10 kHz com (a)  $H_{DC} = 50$  Oe e (b)  $H_{DC} = 500$  Oe..... 85
- Figura 4.24: (a) Curvas  $M(H)$  tomadas da amostra Gdt20T300 em diferentes temperaturas. (b) Comportamento da grandeza  $M_{max}(T)$  tomado para  $H = 5$  kOe. .... 86
- Figura 4.25: (a) Curvas  $M(H)$  para a amostra Gdt10T763 em diferentes temperaturas. (b)  $M_{max}(T)$  tomado para  $H = 5$  kOe..... 87
- Figura 4.26: Difratoograma de Raios-X da bicamada de Co/IrMnC $\omega$ 30 preparada na posição central do porta-substrato com  $T_S = 300$  K e campo aplicado nulo ( $H_D$  nulo). As linhas contínuas representam os ajustes dos picos por uma função gaussiana. .... 89
- Figura 4.27: Medidas de  $M(H)$  para a amostra Co/IrMnA $\omega$ 30 nas temperaturas de 10, 60 e 300 K (a) sem campo magnético de deposição e (b) com campo magnético de deposição..... 90
- Figura 4.28: Dependência angular dos campos de  $H_R$  obtidos a 300 K para as amostras (a) Co/IrMnA $\omega$ 30, (b) Co/IrMnC $\omega$ 30 e (c) Co/IrMnA' $\omega$ 30 preparadas na ausência de campo  $H_D$ . .... 91
- Figura 4.29: Dependência angular dos campos  $H_R$  obtidos a 300 K para as amostras (a) Co/IrMnA $\omega$ 30, (b) Co/IrMnC $\omega$ 30 e (c) Co/IrMnA' $\omega$ 30 preparadas com campo  $H_D = 220$  Oe. .... 92
- Figura 4.30: Difratoograma de Raios-X da bicamada de IrMn/GdC $\omega$ 30 preparada na posição central do porta-substrato com  $T_S = 300$  K. As linhas contínuas representam os ajustes dos picos

por uma função gaussiana. ....	94
Figura 4.31: Curvas $M(H)$ normalizadas por $M_{max}$ para a amostra IrMn/GdC $\omega$ 30 obtidas as temperaturas de 10, 50 e 300 K após o filme ser resfriado desde 400 K com $H_{FC} = 500$ Oe. .	95
Figura 4.32: Difratoograma de raios-X do filme Co/IrMn/GdC $\omega$ 30 preparado com $H_D = 220$ Oe e $T_S = 300$ K. As linhas contínuas representam os ajustes dos picos por uma função gaussiana. ....	96
Figura 4.33: Empilhamento e orientação das camadas de Ta, Co, IrMn e Gd ( <i>fcc</i> ) sobre o substrato de Si(100), representando a célula unitária de cada estrutura. Os planos marcados na estrutura do Co, IrMn e Gd tem como normal a direção [111]. ....	97
Figura 4.34: Curvas $M(H)$ obtidas em 10, 60 e 300 K para a tricamada Co/IrMn/GdC $\omega$ 30 em (a) 300 K, (b) 60 K e (c) 10 K, com ampliação na região do laço próximo a origem (campo nulo) e (d) comportamento do campo de $H_{EB}$ em função da temperatura. ....	98
Figura 4.35: Dependência angular de $H_R$ para as amostras (a) Co/IrMn/GdA $\omega$ 30, (b) Co/IrMn/GdC $\omega$ 30 e (c) Co/IrMn/GdA' $\omega$ 30, nas posições da extremidade próxima do alvo de Co, posição central e extremidade afastada do alvo de Co, respectivamente. ....	99
Figura 6.1: Média aritmética das alturas absolutas em um comprimento de amostragem [148]. ....	109
Figura 6.2: Média quadrática das alturas em um comprimento de amostragem [148]. ....	109
Figura 6.3: Soma da maior altura e do maior vale em um perfil de comprimento de amostragem [148]. ....	110
Figura 6.4: Média da soma dos 5 maiores picos e vales em um perfil de comprimento de amostragem [148]. ....	110



## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Pureza e espessura dos alvos de Ta, Co, IrMn e Gd. ....	37
Tabela 3.2: Densidade e $Z$ -Ratio (Razão entre a impedância acústica e do cristal de quartzo) dos elementos para a balança de cristal de quartzo. ....	38
Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na deposição para cada elemento. Potência na fonte DC (RF); voltagem, corrente e taxas de deposições determinadas pelo cristal e pelos ajustes das curvas de refletividade. ....	38
Tabela 3.4: Parâmetros de deposição das amostras investigadas. ....	43
Tabela 4.1: Parâmetros ( $R_a$ , $R_q$ , $R_z$ e $R_{zjis}$ ) determinados pela análise das imagens de AFM das amostras $CoCo\omega(\alpha = 32 \text{ e } 55^\circ)$ . Mais detalhes sobre $R_a$ , $R_q$ , $R_z$ e $R_{zjis}$ no Apêndice A. ....	64
Tabela 4.2: Parâmetros obtidos das curvas de $M(H)$ para as amostras do Grupo I em temperatura ambiente. ....	69
Tabela 4.3: Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas $H_R(\phi_h)$ de FMR para as amostras $CoX\omega Y$ sem campo $H_D$ de deposição para diferentes posições (X) e $\omega$ 's (Y) do porta-substrato. Parâmetros definidos conforme Figura 4.6. ....	74
Tabela 4.4: Propriedades magnéticas de filmes $fcc$ e $hcp$ de Gd crescidos sobre Ta em diferentes temperaturas. Valores obtidos das curvas de $M(H)$ para as amostras do Grupo II. ....	87
Tabela 4.5: Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas $H_R(\phi_h)$ de FMR para as amostras $Co/IrMnX\omega30$ com e sem campo $H_D$ de deposição para diferentes posições (X) do porta-substrato. Parâmetros definidos conforme Figura 4.6. ....	93
Tabela 4.6: Campos de anisotropias uniaxiais ( $H_{KU}$ ) e unidirecionais ( $H_{EB}$ ) obtidos dos ajustes das curvas $H_R(\phi_h)$ de RFM para as amostras $Co/IrMn/GdX\omega30$ preparadas com campo $H_D = 220$ Oe. Parâmetros angulares encontram-se definidos conforme Figura 4.6. ....	99

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ASPECTOS GERAIS .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1</b>	<b>Cobalto .....</b>	<b>7</b>
2.1.1	Volumétrico/massivo .....	7
2.1.2	Filmes Finos .....	9
<b>2.2</b>	<b>Gadolínio .....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Volumétrico/massivo .....	18
2.2.2	Filmes Finos .....	20
<b>2.3</b>	<b>Filmes finos de IrMn.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Filmes finos de Co/IrMn.....</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Técnica de deposição por <i>magnetron sputtering</i>.....</b>	<b>29</b>
3.1.1	Sistema instalado no Lemag .....	29
3.1.2	Pressão de Base ( $P_B$ ) e Pressão de Deposição ( $P_D$ ) .....	34
3.1.3	Substratos e Alvos.....	35
3.1.4	Preparação dos Filmes .....	37
<b>3.2</b>	<b>Caracterização Estrutural das Camadas.....</b>	<b>44</b>
3.2.1	Difratograma de Raios-X .....	44
3.2.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	46
<b>3.3</b>	<b>Caracterização Magnética das Camadas.....</b>	<b>46</b>
3.3.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) .....	47

3.3.2	Ressonância Ferromagnética (FMR) .....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1</b>	<b>Camada semente (<i>buffer</i>) de Ta.....</b>	<b>59</b>
<b>4.2</b>	<b>Filmes de Co (Grupo I).....</b>	<b>61</b>
<b>4.3</b>	<b>Filmes de Gd (Grupo II).....</b>	<b>77</b>
<b>4.4</b>	<b>Bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd (Grupo III) .....</b>	<b>88</b>
4.4.1	Bicamada de Co/IrMn.....	89
4.4.2	Bicamada de IrMn/Gd.....	93
<b>4.5</b>	<b>Tricamadas de Co/IrMn/Gd (Grupo IV).....</b>	<b>95</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>112</b>

# Capítulo 1

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, utilizam-se nanoestruturas, principalmente as magnéticas, em diversos dispositivos tecnológicos em nossa Sociedade [1]–[3]. Entendem-se, por nanoestruturas, materiais que possuem, pelo menos, uma de suas dimensões na escala nanométrica (tamanho da ordem de  $10^{-9}$  m). Dentre as nanoestruturas mais estudadas e com grande potencial em aplicações tecnológicas, encontram-se os filmes finos. Caracterizam-se estes materiais como nanoestruturas, pois a dimensão perpendicular ao plano do substrato encontra-se na escala nanoscópica. Devido ao efeito de dimensionalidade, os filmes finos apresentam-se com propriedades bastante distintas daquelas encontradas em seus respectivos estados massivos (materiais com tamanhos macroscópicos, nos quais predominam as propriedades de volume). Um dos principais motivos para as mudanças nas propriedades dos materiais nanoscópicos deve-se a quebra de simetria no empilhamento atômico, que conjuntamente com uma redução no número de vizinhos e na própria vizinhança provocam nos átomos da interface/superfície gradientes de campos eletromagnéticos distintos daqueles “sentidos” pelos átomos do interior do material. Desta forma, a proporção de átomos na superfície/interface em relação aos átomos internos, relaciona-se diretamente a espessura do filme. Os filmes finos (espessura  $t < 100$  nm) apresentam-se com propriedades de superfície/interface ampliadas, que, em geral, favorecem diversas aplicações tecnológicas [4]–[6]. Quando se produzem filmes de um único elemento ou uma liga, diz-se que se tem um filme de monocamada (monocamada atômica  $\neq$  filme monocamada) ou filme simples. Quando se empilham duas camadas de materiais distintos, têm-se as bicamadas e para três camadas de materiais diferentes, têm-se as tricamadas. Agora, quando se empilham várias vezes bicamadas (ou tricamadas) ou se tem empilhamentos de vários materiais repetidamente, têm-se as multicamadas.

Como mencionado acima, os filmes magnéticos se encontram entre os mais estudados na literatura. Nesta classe de filmes, busca-se, principalmente, o controle da anisotropia magnética (resposta magnética para diferentes direções de campo magnético aplicado), pois isto permite projetar nano dispositivos como, por exemplo, a válvula de spin [7]–[9]. Entende-se por válvulas de spin dispositivos formados por três ou mais camadas de espessura nanométrica compondo-se um sanduíche de materiais magnéticos e não-magnéticos. Sensores

## Introdução

constituídos por tais estruturas cumprem um papel fundamental na leitura das informações gravadas nos discos rígidos (HDs), entre outras aplicações. O funcionamento das válvulas de spin baseia-se num efeito chamado “magnetorresistência gigante”, que foi o motivo do Prêmio Nobel de Física de 2007 [10]. A magnetorresistência gigante consiste numa grande alteração da resistência elétrica frente à ação de um campo magnético. Esta resistência depende da orientação relativa entre as magnetizações das camadas compostas por material magnético.

Assim, tem-se buscado a fabricação de diferentes nanoestruturas com anisotropias magnéticas bem definidas, utilizando-se da diversidade de técnicas de fabricação de filmes finos [11]. Esta busca tem estimulado investigações experimentais em engenharia de materiais nanoestruturados para controlar, com precisão, suas propriedades físicas. Em primeiro lugar, deve-se mencionar que, nos últimos 40 anos tem-se usado sistematicamente a técnica de deposição por *sputtering* para a produção de filmes finos magnéticos. Esta técnica permite a produção de filmes com baixa rugosidade, boa homogeneidade, reprodutibilidade, entre outros importantes fatores. Por outro lado, destaca-se como um dos fenômenos mais marcantes no controle da anisotropia magnética a microestrutura texturizada (forma colunar), induzida por deposição de filmes com ângulo de incidência do vapor de átomos sobre o substrato [3]. Em geral, independentemente da técnica de preparação de filmes, existem muitas variáveis de controle que podem ser usadas para preparar filmes finos com diferentes propriedades estruturais e magnéticas. Dentre os principais parâmetros que se controlam durante o processo de produção dos filmes, destacam-se: a temperatura do substrato  $T_s$ , a taxa de deposição  $r$ , o ângulo de inclinação  $\alpha$  entre a normal ao plano do substrato e a direção de deposição (direção do fluxo de vapor de átomos), a velocidade angular  $\omega$  da amostra, a pressão residual da câmara (valor e o gás constituinte), a pressão de trabalho do plasma no caso da deposição via *sputtering*, entre outros fatores. Portanto, fazendo-se uso adequado de alguns destes parâmetros, fabricam-se controladamente filmes finos nanoestruturados com propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas distintas dos respectivos materiais em forma massiva, em virtude da baixa dimensionalidade e/ou anisotropia de forma [1], [2]. Ressalta-se também que se aplica frequentemente o método de deposição oblíqua ( $\alpha \neq 0$ ) para fabricar filmes finos; método este que permite o controle do tamanho, da forma e da inclinação dos grãos [12]. Em geral, com o método de deposição oblíqua, a microestrutura dos filmes finos produzidos possui uma estrutura paralela ao plano do feixe incidente do vapor de deposição (estrutura colunar) inclinada a partir da direção normal ao plano da amostra, e perpendicular ao plano de incidência (estrutura de agrupamento) [13]–[15]. Esta morfologia granular, induzida pela deposição

## Introdução

oblíqua, deve-se ao efeito conhecido como *self-shadowing* [16], [17].

Desde a década de 60, têm-se investigado filmes finos compostos por materiais ferromagnéticos (FM) fabricados por deposição oblíqua. Smith [18], para filmes de *Permalloy*, e Knorr e Hoffman [19], para filmes de ferro, observaram, pela primeira vez, a influência do ângulo de inclinação da direção do vapor de átomos ( $\alpha$ ) na indução de campos de anisotropias magnéticas ( $H_K$ ) de filmes ferromagnéticos. Isto é uma consequência do efeito de *self-shadowing*, que induz eixos fácil e rígido de magnetização no plano do filme (perpendicular e paralelo à direção de deposição, respectivamente) [20], [21]. Em geral, observa-se que amostras fabricadas por deposição oblíqua possuem grande magnetização de saturação, elevada resistividade elétrica, bem como, campo de anisotropia magnética uniaxial  $H_{KU}$  controlável no plano da amostra [4]–[6]. Estas características encontram-se entre as essenciais para aplicação destes novos materiais em dispositivos que necessitam operar, por exemplo, em altas frequências UHF (do inglês, *ultra-high-frequency*). Além disso, multicamadas produzidas por deposição oblíqua mostram-se com propriedades magnéticas diferentes em comparação com as obtidas por incidência normal [22]–[24]. Por exemplo, utiliza-se a técnica de deposição oblíqua para indução de anisotropias magnéticas não colineares em camadas ferromagnéticas adjacentes. Outro fator que não se discute com a mesma ênfase na literatura, com relação a sua influência nos campos  $H_K$ , é a velocidade de rotação  $\omega$  da amostra durante o processo de deposição.

Então, combinando-se diferentes velocidades de rotação  $\omega$  (durante o processo de deposição) com deposição oblíqua (diferentes  $\alpha$ 's), em um sistema que tem a configuração de deposição dos canhões/*magnetrons* confocal ( $\alpha \neq 0^\circ$ ), pode-se modificar a morfologia dos grãos cristalinos dos filmes e suas propriedades magnéticas. Este é o caso do sistema *Sputtering Orion 8* fabricado pela empresa americana AJA [25], instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (Lemag) da Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes). De fato, a deposição de vapores com incidência oblíqua ( $\alpha$ ) combinada com a velocidade de rotação  $\omega$  do suporte da amostra gera modificações simultâneas nos ângulos de deposição polar ( $\alpha$  = efeito de sombra atômico ou *self-shadowing*) e azimutal ( $\phi$ ) e isto pode levar a modificações nas propriedades dos materiais assim produzidos. Cabe dizer que para o caso particular de ângulos rasantes ( $\alpha > 80^\circ$ ), a deposição magnifica os efeitos de sombreamento (estrutura colunar mais definida) em combinação com a rotação do substrato.

Outros sistemas que se destacam do ponto de vista do estudo de anisotropia magnética

## Introdução

são as bicamadas FM/AF (ferromagnéticas/antiferromagnéticas), nas quais trava-se a magnetização da camada FM pela camada adjacente AF [efeito de *exchange bias* (*EB*) [26]–[28]. Fenomenologicamente, assume-se que existe um campo magnético interno na bicamada, de sentido único, favorecendo certa direção e sentido. Fazendo uso da deposição oblíqua assistida por campo magnético, pode-se induzir um eixo de anisotropia unidirecional (efeito *EB*) não-paralelo ao eixo uniaxial  $H_{KU}$  da camada FM.

Para o estudo das propriedades magnéticas, deve-se escolher um método experimental adequado para o entendimento das estruturas magnéticas dos filmes. Dentre os métodos mais usados, destaca-se a técnica de ressonância ferromagnética (FMR), que permite relacionar informações relevantes das anisotropias do sistema com a geometria utilizada na configuração de preparação das amostras [24], entre outras características (por exemplo, mecanismos de relaxação da magnetização).

Tratando-se de materiais ferromagnéticos (FM), os metais *3d* Fe, Co e Ni, com estruturas cristalinas *bcc* (do inglês, *body centered cubic*), *hcp* (do inglês, *hexagonal close packed*) e *fcc* (do inglês, *face centered cubic*), respectivamente, à temperatura ambiente, apresentam-se com ordem magnética bem acima de 300 K e tornaram-se os sistemas mais estudados na literatura no último século (ou talvez milênio). Por outro lado, as fases cristalinas do tipo *fcc* e *bcc* do Co, por exemplo, vêm sendo estabilizadas em forma de filmes finos e têm apresentado propriedades magnéticas distintas daquelas encontradas na fase *hcp* do Co massivo (fase de equilíbrio). Entre os antiferromagnetos (AF), destaca-se a fase *fcc* do IrMn na composição Ir<sub>20</sub>Mn<sub>80</sub> com temperatura de Néel  $T_N$  de 690 K e alta anisotropia magnética, características fundamentais para a criação do efeito de *EB* [29]. O comportamento do campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ) tem sido amplamente estudado em bicamadas de Co/IrMn nos últimos 5 anos [30]–[32], com anisotropias magnéticas no plano e perpendicular ao plano do filme, em função da temperatura do substrato  $T_S$ , do campo de deposição  $H_D$ , da textura da camada de IrMn e das espessuras das camadas FM ( $t_{FM}$ ) e AF ( $t_{AF}$ ). Por fim, têm-se os metais de terras-raras (TR), que apresentam ricos diagramas de fases estruturais e magnéticas quando submetidos a uma variação de pressão externa e/ou a uma modificação de sua temperatura [33]. Diferentemente dos metais *3d*, que apresentam magnetismo do tipo itinerante, os metais TR apresentam magnetismo do tipo localizado (orbital  $4f^n$ ). Por outro lado, os metais TR apresentam semelhanças do ponto de vista químico e sofrem processo de oxidação muito rápido quando expostos ao ar; um problema que geralmente reduz a sua aplicabilidade tecnológica. Nos filmes finos de TR este problema (oxidação) torna-se ainda mais crítico, devido à sua

## Introdução

grande área superficial. Consequentemente, o estudo de filmes de TR ainda se faz necessário para compreender melhor as propriedades estruturais e magnéticas, bem como o processo de oxidação que pode ocorrer em nanoestruturas. Além do efeito da oxidação dos metais TR, tem-se também o fenômeno de polimorfismo (estruturas cristalinas distintas), crucial nos filmes destes materiais [34]–[36]. Particularmente, entre os metais TR ferromagnéticos, o Gd encontra-se entre os mais interessantes, pois tem a camada  $4f^n$  com sete elétrons (contribuição orbital nula para o momento magnético do átomo) e temperatura de ordem magnética da fase *hcp* ( $T_C^{hcp}$ ) em torno de 293 K [36]. Além disto, na fase *hcp* do Gd ocorre uma reorientação de spin da direção do eixo-*c* para a direção do plano do hexágono com a diminuição da temperatura da amostra [37], [38], enriquecendo ainda mais o magnetismo deste sistema. Finalmente, a fase *fcc* do Gd tem sido reportada quando se aplicam altas pressões sobre o material massivo [33]. Portanto, uma das maneiras de se preparar a fase *fcc* do Gd pode ser via a deposição de filmes em condições controladas, induzindo altas tensões sobre a camada crescida. Com isto em mente, para o completo entendimento das propriedades estruturais e magnéticas da fase *fcc* do Gd em filmes finos, faz-se necessário preparar amostras na fase *fcc* livre de contaminações com oxigênio, pois o óxido de Gd é *fcc* e não magnético. Para isto, pode-se utilizar o *Sputtering Orion 8* com pressão de base da ordem de  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr (que implica em probabilidade baixa ou praticamente nula de haver contaminação por  $O_2$  durante a deposição) e controlando a temperatura de deposição  $T_S$  para induzir uma tensão intrínseca na camada de Gd crescida, e por consequência, estabilizar a fase *fcc* do Gd devido a esta tensão interna. Ainda com relação ao problema da oxidação, neste trabalho, utilizou-se uma camada de cobertura de Ta para proteger o filme da oxidação, pois realizaram-se todas as medidas *ex-situ* nos filmes de Gd.

Então, neste trabalho, buscou-se estudar e entender a influência dos parâmetros de deposição (velocidade angular  $\omega$ , inclinação do vapor de átomos relativo à deposição  $\alpha$ , a temperatura do substrato  $T_S$  e o campo aplicado durante a deposição  $H_D$ ) sobre as propriedades estruturais (variação das estruturas, formato dos grãos) e magnéticas (campos de anisotropia magnetocristalina cúbica ( $H_{KC}$ ), uniaxial induzida ( $H_{KU}$ ), e de *exchange bias* ( $H_{EB}$ )) para filmes simples de Co (10 nm) e Gd (10 e 20 nm); em bicamadas de Co(10 nm)/IrMn (15 nm), IrMn (15 nm)/Gd (20 nm) e tricamadas de Co (10 nm)/IrMn (15 nm)/Gd (20 nm). Este estudo resulta em informações relevantes de como os campos de anisotropias magnéticas ( $H_{KU}$ ,  $H_{KC}$  e  $H_{EB}$ ) podem ser controladas nos sistemas acima para determinados parâmetros de deposição. Além desta Introdução, o trabalho apresentado nesta tese de doutorado é descrito nos seguintes capítulos. O Capítulo 2, apresenta o estado da arte para amostras [volumétricas/massivas (3D)



## Introdução

e filmes finos (2D)] de cobalto (Co), de gadolínio (Gd), de  $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$  (IrMn) e para filmes finos das bicamadas de Co/IrMn. Detalham-se, nesse capítulo, os principais resultados das transições de fases estruturais e magnéticas, anisotropias magnéticas, campos coercivos ( $H_C$ ) e de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ), etc., em função de uma gama de parâmetros, tais como: espessura da camada ( $t$ ), temperatura do substrato ( $T_S$ ), ângulo de deposição ( $\alpha$ ), pressão de deposição ( $P$ ), velocidade de rotação ( $\omega$ ), campo magnético aplicado durante a deposição ( $H_D$ ), dentre outros. O Capítulo 3 apresenta uma descrição detalhada da técnica de deposição por *magnetron sputtering* e dos parâmetros utilizados para a preparação dos filmes finos estudados nesta tese. Apresentam-se também algumas informações básicas sobre as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (do inglês, *Atomic Force Microscope* - AFM) usadas na caracterização estrutural dos filmes. Discutiram-se também, as informações relevantes sobre as técnicas de magnetometria (VSM) e de ressonância ferromagnética (FMR) aplicadas na caracterização magnética das amostras. O Capítulo 4 apresenta os resultados (estruturais e magnéticos) e as discussões para: (i) a camada semente de tântalo (Ta) depositada sobre o substrato de silício (Si) monocristalino e orientado na direção [001]; (ii) os filmes de Co (Grupo I); (iii) os filmes de Gd (Grupo II); (iv) as bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd (Grupo III) e por fim (v) as tricamadas de Co/IrMn/Gd (Grupo IV). Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as considerações finais sobre os resultados obtidos das análises descritas no corpo desta tese. Além destes capítulos, são apresentados dois apêndices: Apêndice A: Parâmetros da rugosidade obtidos por AFM e, finalmente, no Apêndice B o primeiro artigo publicado relacionado a esta tese.

## Capítulo 2

### 2 ASPECTOS GERAIS

Neste capítulo, abordam-se alguns dos principais assuntos, com base em dados reportados na literatura, que contribuem para a discussão dos resultados deste trabalho de tese que se apresentam no Capítulo 4.

#### 2.1 Cobalto

##### 2.1.1 Volumétrico/massivo

Foi Hull [39] quem primeiro verificou coexistências de fases cristalinas no cobalto (Co) metálico, estudando basicamente três tipos de sistemas:

- (i) Amostra massiva de alta pureza (99,7%) não submetida a processos de tratamentos térmicos: constatou-se somente a existência da fase *hcp* (do inglês, *hexagonal close packed*) com parâmetros de rede  $a = 0,2514$  nm e  $c = 0,4105$  nm ( $c/a = 1,633$ );
- (ii) Amostra pulverizada preparada em aproximadamente 1000 K: dominada pela fase *fcc* (do inglês, *face centered cubic*), com parâmetro de rede  $a = 0,3554$  nm, entretanto, constatou-se uma fração praticamente desprezível da fase *hcp*.
- (iii) Amostra produzida por eletrólise de Co massivo dissolvido em  $H_2SO_4$ : verificou-se porções iguais das fases *hcp* e *fcc*.

Por meio de medidas da resistência elétrica em função da temperatura e de emissão fotoelétrica, Marick [40] obteve a temperatura de transição de fase estrutural de *hcp* para *fcc*  $T_{hcp}^{fcc} \cong 765$  K. Esta temperatura é extremamente sensível à pureza do Co e a adição de 0,33% de Fe induz uma redução no valor de  $T_{hcp}^{fcc}$  de 70 K. Utilizando experimentos de difração de raios-X (DRX), Marick [40] também obteve parâmetros de rede para as fases *hcp* e *fcc* do Co coerentes com os reportados por Hull [39].

Conforme reportado por Hull [39], as fases *hcp* e *fcc* do Co parecem coexistir em

equilíbrio. Matar *et al.* [41] [Figura 2.1], utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), demonstraram que a diferença entre as fases *hcp* e *fcc* é da ordem de 0,01 eV/átomo, assumindo o estado ferromagnético como o mais estável para todas as fases. Portanto, variações nas condições experimentais (temperatura, pressão, impurezas, defeitos, etc.) alteram significativamente as frações das fases em amostras metálicas de Co, conforme reportado na literatura [39], [40]. Desta forma, torna-se complicada a previsão teórica sobre qual fase é mais estável. Experimentalmente demonstrou-se também que o estado ferromagnético era o mais estável. Todavia, devido ao valor de  $T_{hcp}^{fcc} \cong 765$  K, observou-se ordem magnética da fase *hcp* até 720 K [42] e, portanto, a temperatura de Curie para a fase *hcp* ( $T_C^{hcp}$ ) do Co não pode ser determinada. Por outro lado, Nishizawa e Ishida obtiveram a temperatura de Curie da fase *fcc*  $T_C^{fcc} = 1388$  K [43].

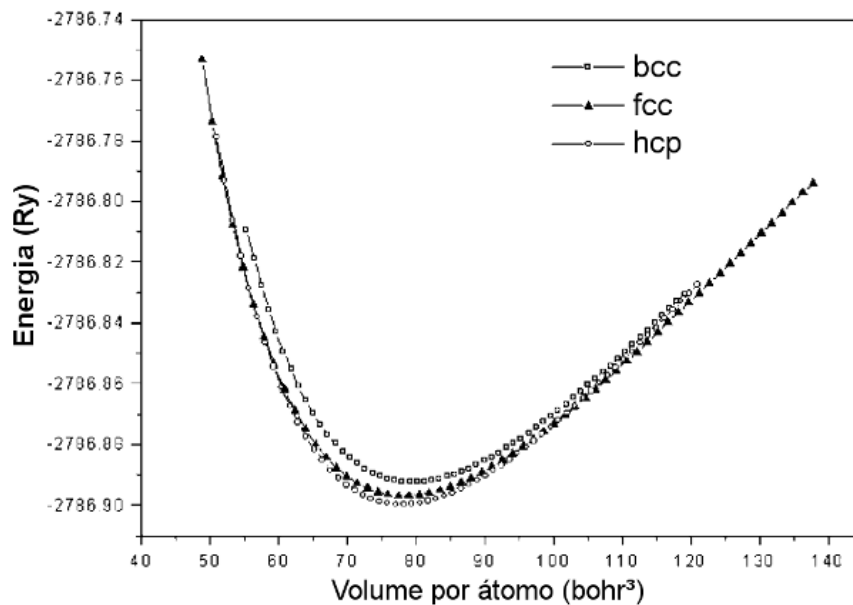


Figura 2.1: Comparação das curvas de energia por volume para as estruturas *bcc*, *fcc* e *hcp* do Co, considerando todas no estado mais estável, ferromagnético [41].

Em 2013, com experimentos de alta pressão (200 MPa), tratamento térmico posterior (873 K por 1h) e sinterização (1273 K por 1h), Meng *et al.* [44] obtiveram a fase *fcc* do Co a partir de Co em pó com dimensões micrométricas e reportaram que o material pode ser utilizado como sensor, uma vez que esta é uma fase metaestável e sob 5% de *stress* ocorre a transformação estrutural de *fcc*→*hcp* no material, modificando assim suas propriedades magnéticas.

van Vleck [45], considerando a estrutura *hcp* do Co, determinou a constante de

anisotropia uniaxial  $K_I(hcp) = 2.10^6 \text{ erg/cm}^3$  e Yang *et al.* [46] obtiveram  $2,1.10^4 \text{ erg/cm}^3$  para nanopartículas de Co. Em virtude de sua alta anisotropia magnética, prefere-se o Co *hcp* para aplicações em dispositivos de gravação magnética. Por outro lado, utiliza-se o Co *fcc* como material ferromagnético mole e de baixa anisotropia. Já com relação ao momento magnético, Matar *et al.* [41] obtiveram  $1,63$  e  $1,67 \mu_B/\text{átomo}$  para as fases *hcp* e *fcc*, respectivamente. O valor de  $1,67 \mu_B/\text{átomo}$  para a fase *fcc* do Co é superior ao do Ni na fase *fcc* ( $0,55 \mu_B/\text{átomo}$ ), mas menor do que o do Fe ( $2,2 \mu_B/\text{átomo}$ ) com estrutura *bcc*.

### 2.1.2 Filmes Finos

Conforme reportado na literatura [41], a diferença de energia que determina a formação das fases *hcp* e *fcc* é da ordem de  $0,01 \text{ eV}/\text{átomo}$ . Deste modo, em filmes finos, a estrutura cristalina do Co relaciona-se diretamente com a camada semente (*buffer*). Um trabalho relevante que merece destaque é o de Heinz *et al.* [47] que estudaram a transição *fcc*→*hcp* em função do número de camadas atômicas de Co crescidas sobre Cu(111). Os autores reportaram que as primeiras monocamadas de Co organizam-se na estrutura *fcc*, dando lugar a formação da fase *hcp* para grandes espessuras. Os autores atribuíram este comportamento à tensão substrato/filme, a qual é dominante nas primeiras camadas atômicas e favorece o crescimento da fase *fcc*. Portanto, o *mismatch* (desacordo entre os parâmetros de rede do filme e da camada semente) pode favorecer a estabilização da fase *fcc* do Co. Espera-se então que o tântalo (Ta) que favorece a fase *fcc* do *Permalloy* [48], também favoreça, devido ao *mismatch* Ta/Co, a estabilização da estrutura *fcc* do Co com a mesma texturização na direção [111].

Do ponto de vista das propriedades de anisotropia magnética de filmes de Co, Pflaum *et al.* [49] estudaram filmes do Co depositados por processos eletrolíticos sobre Au(111), com espessuras  $t_{Co} = 80$  e  $100 \text{ nm}$ . As análises de ressonância ferromagnética resultaram em campos de anisotropias para as fases cúbica e uniaxial, respectivamente, de  $0,7$  e  $5,0 \text{ Oe}$  para o filme com  $t_{Co} = 80 \text{ nm}$  e,  $0,4$  e  $5,0 \text{ Oe}$ , para o filme com  $t_{Co} = 100 \text{ nm}$ . Desta forma, assumindo-se os valores reportados na literatura para o Co, constataram que há uma forte redução na anisotropia cúbica para o Co na forma de filme, ou seja, sendo os valores da fase cúbica situados entre  $0,7$  e  $0,4 \text{ Oe}$ , enquanto que o da fase volumétrica é de  $40 \text{ Oe}$ .

Por outro lado, considerando que no caso dos filmes os campos de anisotropias magnéticas podem ser modificados por deposições do tipo oblíqua (com um ângulo  $\alpha$  entre o vapor de átomos e a normal ao plano do substrato) que, por sua vez, favorece a formação de

## Aspectos Gerais

estruturas colunares, vários trabalhos reportados na literatura abordam este estudo [50], [51]. Fujiwara *et al.* [52] estudaram filmes de Co preparados por deposição oblíqua com  $\alpha = 70^\circ$ , espessura de 600 nm, taxa de deposição de 2,8 nm/s e temperaturas do substrato ( $T_S$ ) variando no intervalo  $373 < T_S < 723$  K. Em particular, Fujiwara *et al.* [52] constataram que a orientação dos grãos cristalinos depende da temperatura de deposição  $T_S$ . Desta forma, eles observaram que há uma temperatura crítica do substrato  $T_{SC} \sim 500$  K, tal que se:

- (i)  $T_S \geq T_{SC}$ : orientação dos grãos de Co depende do estágio inicial de formação do filme e torna-se difícil a visualização da estrutura colunar;
- (ii)  $T_S < T_{SC}$ , a orientação da coluna dos grãos de Co depende do estágio final de formação do filme e a estrutura colunar é facilmente identificada.

Subsequentemente ao trabalho de Fujiwara *et al.* [52], o mesmo grupo estudou a influência da estrutura colunar na textura dos filmes de Co depositados com um ângulo de inclinação  $\alpha = 70^\circ$ . Preparam-se os filmes com  $T_S \sim 473$  K e taxas de deposição variando no intervalo  $0,1 < r_{Co} < 18,3$  nm/s [53]. Como principais resultados destacam-se:

- (i) O aumento no grau de textura cristalina induz aumento na separação da estrutura colunar que, por sua vez, causa redução na inclinação da coluna (colunas tendem a normal ao plano) provocada pela deposição com  $\alpha = 70^\circ$ ;
- (ii) Em um filme com alto grau de textura, há um agrupamento entre as colunas.

Hashimoto *et al.* [54] estudaram o comportamento da estrutura colunar e da estrutura de agrupamento de filmes de Co preparados nas temperaturas de 213 e 273 K, com espessura de 500 nm e ângulo de deposição  $\alpha = 60^\circ$ , em função da densidade do vapor de átomos. Eles observaram que para os filmes preparados com  $T_S = 213$  K, a direção da coluna e o agrupamento das colunas dependem diretamente da densidade do vapor de átomos ( $R_V$ ), ou seja, quando  $R_V$  é baixo, a direção de crescimento das colunas é paralela a direção do vapor de átomos e não há observação do agrupamento das colunas. Já quando  $R_V$  é alto, a direção de crescimento da coluna desvia para a normal em relação ao plano do filme e observa-se claramente um agrupamento linear das colunas na direção perpendicular ao vapor de átomos. Os autores atribuíram estes efeitos ao movimento de *adatoms* na superfície, devido à deposição por incidência oblíqua. Contudo, o efeito do agrupamento linear das colunas é mais facilmente explicado pelo efeito de *self-shadowing*.

Viscrican [55] preparou filmes finos ( $80 < t_{Co} < 280$  nm) de Co por deposição eletroquímica utilizando um substrato de Cu com ranhuras uniaxiais e, verificou que o eixo fácil do Co estava paralelo às ranhuras. Os valores de campos de anisotropias uniaxiais  $H_{KU}$  encontrados no trabalho de Viscrican [55] estão no intervalo  $50 < H_{KU} < 70$  Oe. Não há informações sobre a fase estrutural dos filmes de Co, apenas afirma-se que o efeito de forma é dominante neste sistema, conforme também discutido por Prosen *et al.* [56] quando estudavam o sistema *Permalloy* em geometria similar ao de Viscrican [55].

Okamoto *et al.* [57] estudaram o comportamento da anisotropia magnetocristalina em filmes de Co preparados por deposição oblíqua com 500 nm de espessura, inclinação  $\alpha = 60^\circ$ , taxa de deposição de 8,0 nm/s e com a temperatura do substrato variando no intervalo  $94 < T_S < 473$  K. Na Figura 2.2(a), apresenta-se uma medida da textura de uma amostra de Co preparada nas condições supracitadas com  $T_S = 153$  K. A estrutura colunar desta amostra está altamente orientada na direção do vapor de átomos, conforme verifica-se pela Figura 2.2(b).

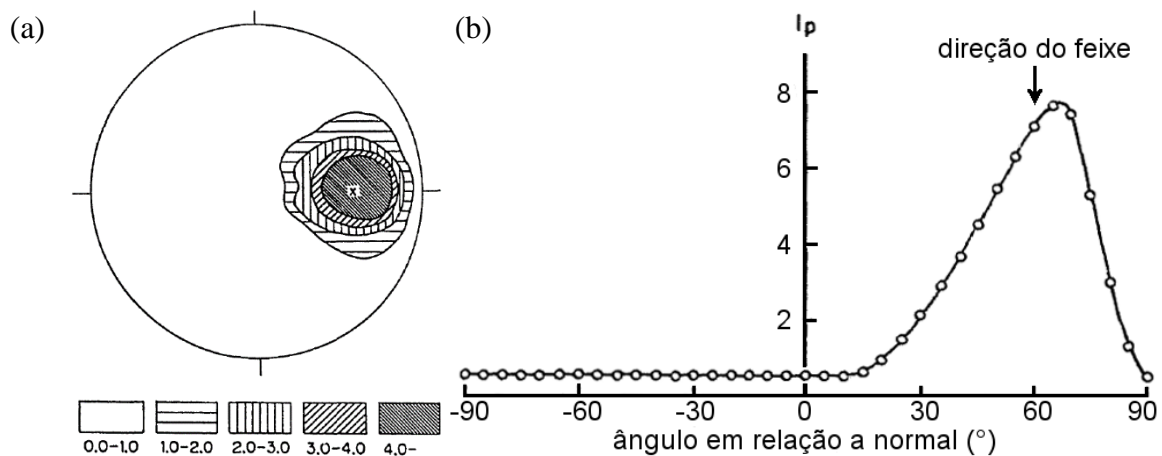


Figura 2.2: (a) *Pole Figure* referente à  $\{0002\}$  do filme de Co com  $T_S = 153$  K, indicando direção de crescimento da coluna, cruz (x) marca inclinação de  $60^\circ$  do vapor de átomos e o centro da circunferência coincide com a normal ao plano do filme. (b) Variação da altura da coluna em função do ângulo em relação à normal ao plano do filme [57].

Na Figura 2.3(a), apresenta-se o grau de orientação ( $P$ ) da estrutura colunar em função de  $T_S$ . Observa-se claramente uma diminuição significativa de  $P$  para temperaturas superiores a 300 K. Portanto, a anisotropia uniaxial do filme também diminui de forma significativa, logo, o alinhamento da coluna se relaciona diretamente com a difusão de superfície dos *adatoms*. Na Figura 2.3(b), apresenta-se o campo de anisotropia resultante ( $H_K$ ), ou seja,  $H_K$  (magnetocristalina) +  $H_K$  (forma) em função de  $T_S$  para diversos filmes de Co [57]. Observa-se na Figura 2.3(b) que  $H_K$  em torno de 300 K é da ordem de  $1.10^4$  A/m ( $H_K \cong 125$  Oe, no sistema CGS) para o vapor de átomos com inclinação de  $60^\circ$  em relação a normal ao plano do filme.

Baumgart *et al.* [58] determinaram as constantes de anisotropia superficial  $K_S$  e volumétrica  $K_V$  para filmes finos epitaxiais de Co na fase *hcp* com espessura da ordem de 1,2 nm como: sem camada de proteção ( $K_S \cong -0,12 \text{ erg/cm}^2$ ), com camada de proteção ( $K_S \cong -0,78 \text{ erg/cm}^2$ ) e volumétrica ( $K_V \cong 13 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ).

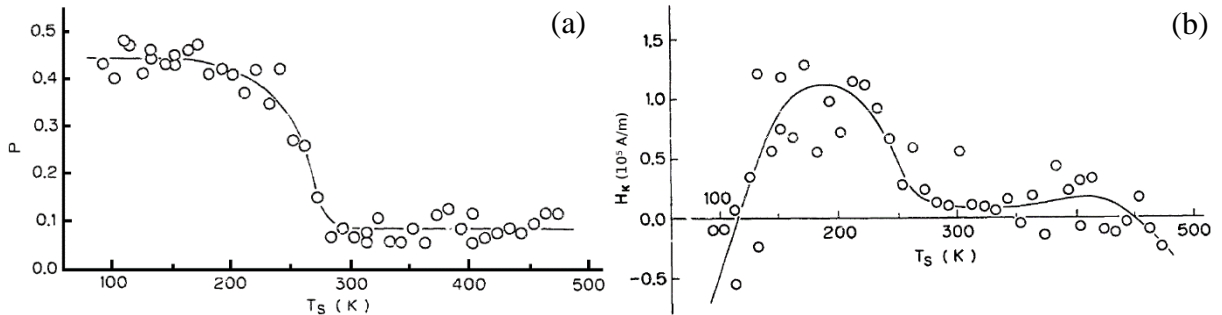


Figura 2.3: (a) Grau de orientação da coluna em função da temperatura do substrato e (b) Campo de anisotropia no plano do filme [57].

Itoh [59] observou, para filmes de Co com espessura de 800 nm, taxa de deposição de 0,4 nm/s, ângulo de deposição  $\alpha = 45^\circ$  e temperatura do substrato no intervalo  $305 < T_S < 623$  K, que o campo de anisotropia  $H_K$  é extremamente pequeno, indicando alta difusão de superfície. Entretanto, para alta pressão de deposição ( $150 < P < 200$  mTorr) o efeito da difusão de superfície é atenuado e observam-se valores  $H_K$  aproximadamente 3 vezes maiores ( $H_K \sim 375$  Oe).

Em trabalho posterior, Itoh *et al.* [60] observaram para filmes de Co com espessura variando entre  $400 < t_{Co} < 3800$  nm, taxa de deposição de 0,5 nm/s, ângulo de deposição  $\alpha = 45^\circ$ , pressão de deposição de 150 mTorr e temperatura do substrato  $T_S = 332$  K, duas direções preferenciais de orientação dos grãos: uma paralela ao vapor de átomos (estrutura colunar) e outra perpendicular ao plano de incidência do vapor de átomos (estrutura de agrupamento).

Hara *et al.* [61] prepararam filmes de Co com taxa de deposição de 0,5 nm/s, ângulo de incidência  $\alpha = 45^\circ$ ,  $T_S = 332$  K e espessura variando no intervalo  $20 \leq t_{Co} \leq 850$  nm e observaram que, independentemente da espessura, o filme apresenta estrutura colunar. Além disto, para filmes com  $t_{Co} < 50$  nm, o alinhamento dos grãos é perpendicular à direção de incidência do vapor de átomos.

Alameda *et al.* [62] estudaram o comportamento de filmes finos de Co preparados com  $T_S = 300$  K, variando a espessura  $t_{Co} = 15, 45$  e 100 nm e o ângulo de deposição ( $0 < \alpha < 70^\circ$ ), e constataram que, para o filme com  $t_{Co} = 15$  nm, o campo de anisotropia uniaxial  $H_{KU} \cong 70$  Oe

para  $\alpha = 30^\circ$ , apresentando um máximo em torno de  $55^\circ$  ( $H_{KU} \cong 400$  Oe). Para os filmes preparados com  $0 \leq \alpha \leq 50^\circ$  o campo  $H_K \cong 10$  Oe (praticamente constante em função de  $\alpha$ ), mas possui valores negativos para  $\alpha > 60^\circ$ . Alameda *et al.* observaram ainda que, para o filme com espessura de 15 nm, a deposição oblíqua é o principal mecanismo que afeta a anisotropia magnetocristalina (afeta a localização do eixo fácil do filme).

Tang *et al.* [15] estudaram o comportamento de diversos filmes de Co preparados com  $T_S = 300$  K, espessura no intervalo  $50 \leq t_{Co} \leq 500$  nm e ângulo de deposição variando de  $0 \leq \alpha \leq 85^\circ$ . Utilizando imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), vista lateral [Figura 2.4(a)] e superior [Figura 2.4(b)], e, comparando filmes de 500 nm preparados com  $\alpha = 0$  e  $85^\circ$ , observaram que, como esperado, nos filmes com  $\alpha = 0^\circ$ , o eixo da coluna alinhou-se com a normal ao plano do filme e a superfície apresentou baixa rugosidade. Já para o filme com  $\alpha = 85^\circ$ , o eixo da coluna fez um ângulo  $\beta = 55^\circ$  em relação à normal e a superfície apresentou rugosidade alta em comparação à amostra com  $\alpha = 0^\circ$ . Na Figura 2.5, apresenta-se a espessura do filme ( $\blacksquare$ ), o comprimento da coluna ( $\square$ ) e na inserção a largura da coluna ( $\times$ ) em função do ângulo de deposição  $\alpha$ . A linha tracejada indica o ajuste da espessura do filme calculado pela equação  $d(=t) = l \cdot \cos\beta$ , onde  $l$  é o comprimento da coluna e  $\beta$  o ângulo da coluna com relação a normal ao plano do filme, conforme indica-se na Figura 2.4(a). Nota-se ainda na Figura 2.5 que, a largura da coluna  $w$  varia entre  $20 \leq w \leq 35$  nm em função do ângulo de deposição  $\alpha$ .

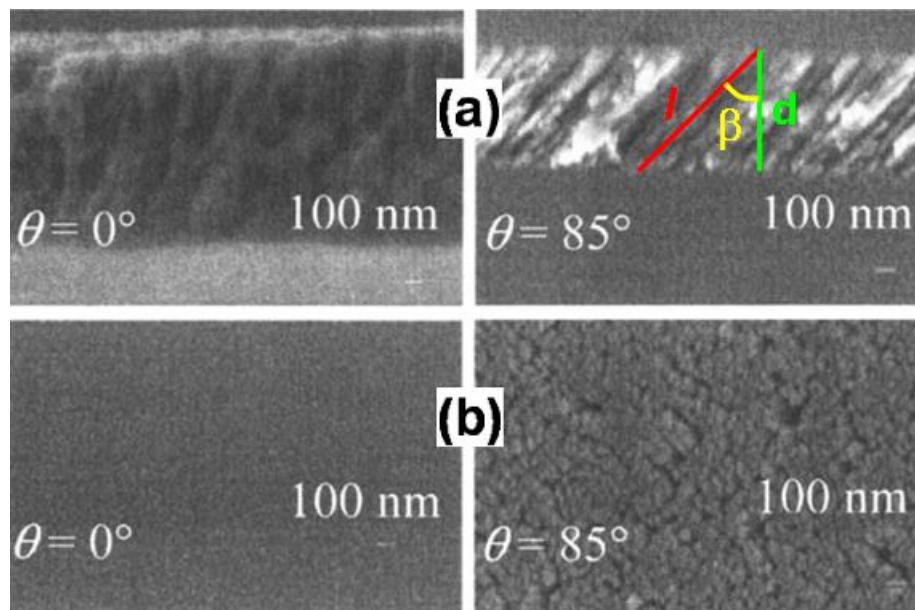


Figura 2.4: Imagens de MEV para filmes de Co com 500 nm preparados em diferentes ângulos de deposição. (a) Vista lateral e (b) superior para os filmes com  $\theta (= \alpha) = 0$  e  $85^\circ$  [15].



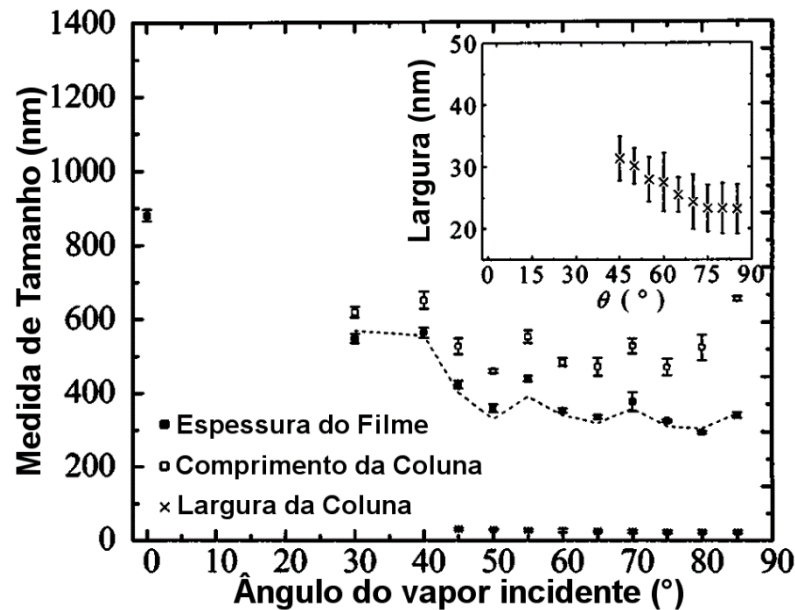


Figura 2.5: Espessura do filme (■), comprimento da coluna (□) e largura da coluna (×) em função do ângulo do vapor incidente  $\theta (= \alpha)$ , na inserção, apresenta-se uma visão ampliada da largura da coluna (×). A linha tracejada representa o ajuste do comprimento da coluna multiplicado por  $\cos\beta$  [15].

Na Figura 2.6 [15], apresentam-se imagens de microscopia de força magnética (MFM) de filmes de Co preparados com  $\alpha = 60^{\circ}$  para diversas espessuras  $t_{Co}$  [Figura 2.6(a)-(d)] e, para  $t_{Co} = 500$  nm em diferentes ângulos de deposição  $\alpha$  [Figura 2.6(e)-(h)]. Observa-se claramente que os domínios magnéticos variam em função do ângulo de deposição  $\alpha$ . Contudo, nota-se que com o aumento da espessura no intervalo  $100 \leq t_{Co} \leq 500$  nm, a densidade de grãos aumenta. Verifica-se ainda que, para ângulos pequenos ( $\alpha \leq 40^{\circ}$ ) e grandes ( $\alpha \geq 80^{\circ}$ ) não se nota uma estrutura definida por alinhamento de grãos. Posteriormente, Szmaja *et al.* [50] verificaram este comportamento para filmes de Co com  $t_{Co} = 100$  nm preparados com  $\alpha = 45^{\circ}$ . Entretanto, para filmes de Co com 40 nm, a direção dos domínios magnéticos muda para  $90^{\circ}$  em relação ao vapor de incidência.

Na Figura 2.7, apresenta-se uma análise da coercividade em função do ângulo de deposição para duas direções de medida,  $H \parallel 0^{\circ}$  e  $H \parallel 90^{\circ}$ . Para ângulos  $\alpha < 60^{\circ}$ , o comportamento do campo coercivo ( $H_C \cong 50$  Oe) é o mesmo nas duas direções de medida, ou seja, as anisotropias colunar e de agrupamento tem aproximadamente a mesma intensidade no plano do filme, uma vez que estas estão defasadas de  $90^{\circ}$  entre si. Entretanto, para ângulos  $\alpha > 60^{\circ}$ , a anisotropia colunar tende a diminuir e a anisotropia de agrupamento domina o comportamento magnético no material (o eixo de difícil magnetização alinha-se com o vapor de incidência e o eixo fácil está perpendicular a este, em coerência com o efeito de *self-shadowing*).

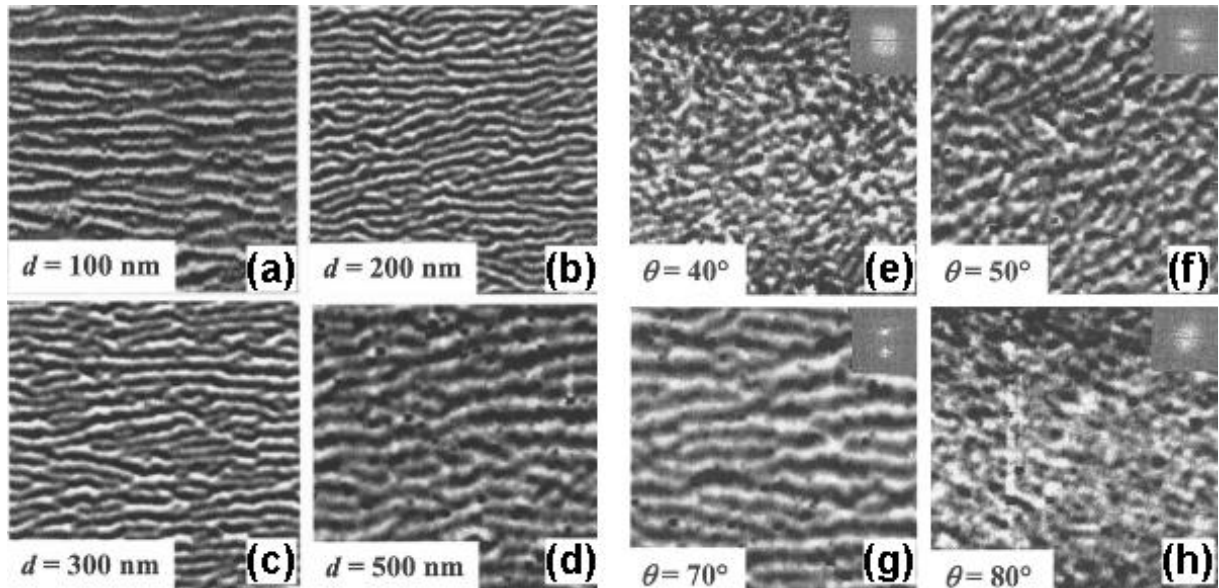


Figura 2.6: Imagens de Microscopia de Força Magnética para filmes de Co preparados com espessuras de (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm e (d) 500 nm e ângulo de deposição de  $60^\circ$  em relação a normal e, filmes de Co com 500 nm de espessura e ângulo de deposição  $\theta (= \alpha)$  de (e)  $40^\circ$ , (f)  $50^\circ$ , (g)  $70^\circ$  e (h)  $80^\circ$  [15].

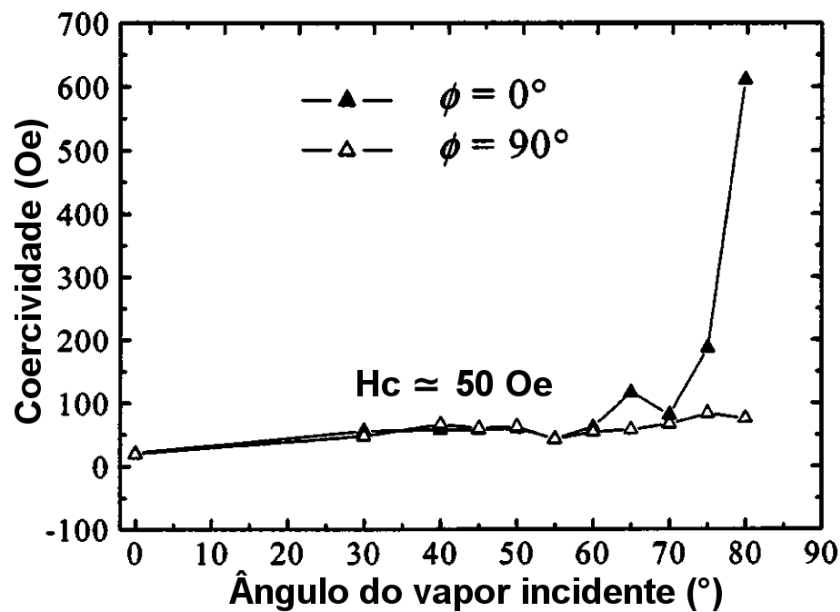


Figura 2.7: Coercividade em função do ângulo do vapor incidente ( $\alpha$ ) para filmes de Co com espessura da ordem de 500 nm. Valores do campo coercivo ( $H_C$ ) obtidos com  $H_{0^\circ}$  (—▲—) e  $H_{90^\circ}$  (—△—) [15].

Nguyen e Lodder [63] verificaram que filmes de Co depositados obliquamente ( $\alpha = 70 \pm 5^\circ$ ) crescem puramente *hcp* sobre Cr e com mistura de fases (*fcc + hcp*) sobre Cu. Além disso, observaram campos  $H_C$  distintos em ambos os casos, 2,3 e 1,0 kOe, respectivamente, para os filmes depositados sobre Cr e Cu, logo, o eixo fácil do material depende diretamente da camada semente. Para a camada semente de Cr (Co puramente *hcp*), o eixo fácil está inclinado em aproximadamente  $60^\circ$  em relação à normal ao plano do filme (direção do eixo *c* do Co *hcp*),

## Aspectos Gerais

enquanto para a camada semente de Cu, o eixo fácil encontra-se no plano do filme. Kohmoto *et al.* [64] observaram comportamentos coerentes com o descrito por Nguyen e Lodder para filmes de Co com espessura de 50 e 100 nm depositados com ângulo de  $60^\circ$  em relação à normal.

Em trabalho posterior com CoCrPt/CoCrMn, Nguyen *et al.* [65] observaram que os grãos crescem menores e com o eixo fácil inclinado em  $50^\circ$  em relação à normal ao plano do filme, fato que pode levar a um aumento na densidade de informação que se pode armazenar magneticamente.

Posteriormente, Dumas-Bouchiat *et al.* [66] estudaram o comportamento de aglomerados de Co preparados por ablação a laser com e sem campo magnético aplicado durante a deposição. Na Figura 2.8, apresentam-se imagens de MFM dos filmes de Co preparados na ausência e presença de um campo magnético no plano do filme. Como se pode notar na Figura 2.8(a), a estrutura magnética não apresenta direção preferencial, enquanto na Figura 2.8(b), nota-se o alinhamento dos domínios magnéticos na direção do campo magnético aplicado. Nesta situação, os domínios magnéticos se alinham conforme a presença do campo magnético. Ou seja, rotacionando o campo magnético de  $90^\circ$ , a estrutura magnética do filme também roda. Portanto, mesmo que o campo seja aplicado depois da deposição, o efeito repete-se, fato relacionado à contribuição apenas das últimas camadas do filme de Co.

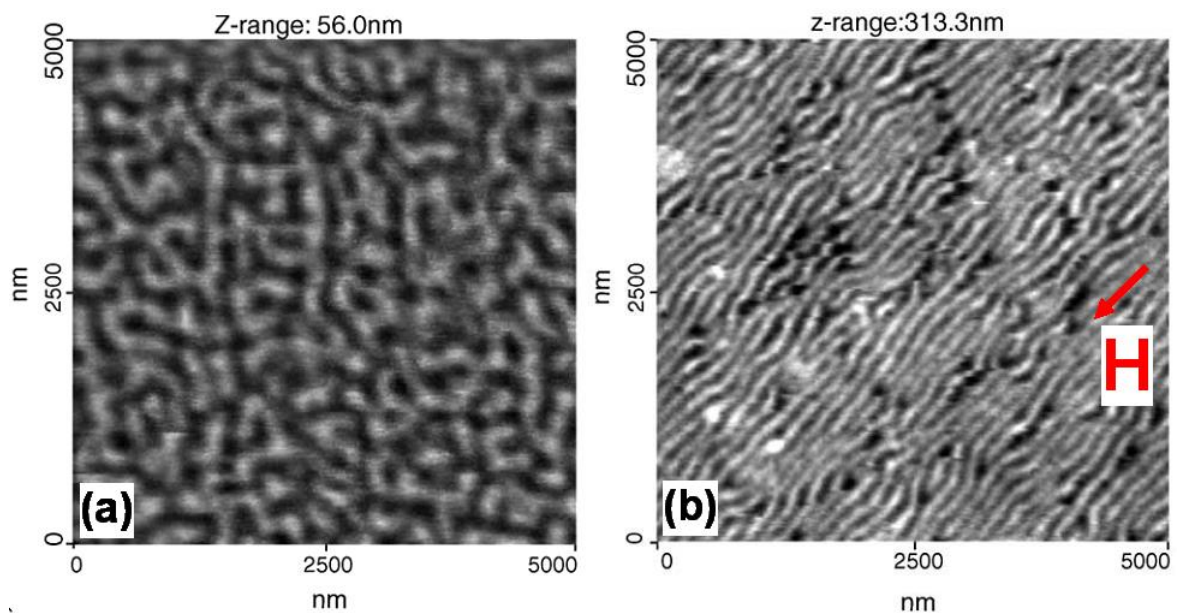


Figura 2.8: Influência de um campo magnético ( $H = 5$  kOe) permanente no plano do filme aplicado durante a deposição dos filmes de Co. Imagens de MFM para (a) um filme de Co ( $t_{Co} = 150$  nm) preparado sem campo magnético e, (b) um filme de Co ( $t_{Co} = 85$  nm) preparado com um campo magnético na direção indicada pela seta  $\checkmark$  [66].

Claramente há um comportamento periódico na direção perpendicular ao alinhamento, Dumas-Bouchiat *et al.* verificaram que esta periodicidade da estrutura magnética é proporcional a raiz quadrada da espessura, de acordo com a Eq. (1.1):

$$D^2 = 2\pi^2 t \sigma_w \frac{1 + \sqrt{\mu}}{16\epsilon M_S} \quad (1.1)$$

onde,  $\mu = 1 + 2\pi M_S^2 / K$  e a energia magnetocrystalina  $K = 5,8.10^6$  erg/cm<sup>3</sup>,  $\epsilon = 1,04$  é uma constante numérica que depende de  $\mu$ , da espessura  $t$  e da periodicidade  $D$ ,  $\sigma_w = 22 \pm 3$  erg/cm<sup>3</sup> é a energia da parede de domínio, e  $M_S = 1422$  emu/cm<sup>3</sup> é a magnetização de saturação.

Fang *et al.* [20] estudaram filmes de Co com  $t_{Co} = 10$  nm, preparados em  $T_S = 300$  K por MBE (do inglês, *Molecular Beam Epitaxy*) com  $\alpha = 60^\circ$  e utilizando as técnicas de MOKE [ $H_C(\phi_h)$ ] e AFM (estudo da função de correlação para a altura dos grãos alongados) determinaram valores coerentes com resultados anteriores para a anisotropia uniaxial e de forma/superfície ( $K_U = 1,7.10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $K_S = 1,1.10^5$  erg/cm<sup>3</sup>).

Vergara *et al.* [4], estudaram tricamadas com estrutura Co( $\alpha = 54^\circ$ )/Co( $\alpha = 0^\circ$ )/Ta( $\alpha = 54^\circ$ ). Primeiramente depositaram uma camada de Co obliquamente de espessura 8 nm, sobre esta camada, depositaram com incidência normal uma camada de Co de espessura variável  $1 \leq t_{Co} \leq 20$  nm e posteriormente uma camada espaçadora de Ta com espessura de 6 nm no mesmo ângulo de  $54^\circ$ . Nestas amostras, verificaram que a magnetização cresce proporcionalmente ao número de camadas sem que cada tricamada perca suas propriedades individuais.

Chowdhury e Bedanta [51] estudaram filmes de Co preparados com  $t_{Co} = 10$  nm e  $\alpha = 30^\circ$  em relação à normal de incidência e em diferentes velocidades de rotação do porta-substrato ( $\omega = 0, 10$  e  $20$  rpm). Por medidas de MOKE, verificaram qualitativamente que, a anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  nos filmes diminui ligeiramente com o aumento de  $\omega$  de zero até  $20$  rpm. Entretanto, observaram que a rotação influencia o processo de reversão de magnetização e a estrutura de domínios magnéticos dos filmes de Co.

Resumidamente, pode-se dizer que o Co possui complexas propriedades estruturais e magnéticas, ou seja, fases cristalinas e anisotropias a  $300$  K fortemente dependentes das condições de preparação das amostras. A deposição em forma de filmes, em geral, favorece o crescimento da fase *fcc* e pode-se modificar/controlar as anisotropias de filmes de Co com deposições oblíquas e/ou rotacionando o porta-substrato durante a deposição do filme. Como

não se abordaram na literatura científica as últimas condições de deposição acima (oblíqua e rotação) de forma sistematicamente e considerando que: (i) o sistema *Sputtering Orion 8* da AJA possui tais facilidades e (ii) este equipamento vinha sendo usado para diferentes materiais sem esta preocupação [67], [68], buscou-se, nesta tese, o melhor entendimento do efeito destes parâmetros experimentais em filmes finos de Co com 10 nm de espessura, uma vez que não há estudos sistemáticos para este sistema.

## 2.2 Gadolínio

### 2.2.1 Volumétrico/massivo

Gd é um metal da série das terras-raras que em sua forma volumétrica/massiva se cristaliza com estrutura hexagonal compacta (*hcp*), com parâmetros de rede  $a = 0,363 \text{ nm}$ ,  $c = 0,578 \text{ nm}$  e fator  $c/a = 1,59$ , para temperaturas inferiores a 1500 K [69]. Darnell e Cloud [70] observaram uma variação do parâmetro de rede  $c$  de  $0,5792 \geq c \geq 0,5785$  no intervalo de temperatura de  $275 \leq T \leq 320 \text{ K}$ .

Corner *et al.* [37], [38], estudaram o comportamento da anisotropia magnetocristalina em função da temperatura [ $H_K(T)$ ] para amostras cristalinas massivas de Gd e observaram um mínimo para a energia de anisotropia para o Gd em torno de 240 K, onde  $K_1$  é positivo e  $K_2$  e  $K_3' = K_3 + K_4 \cdot \cos(6\phi)$  são pequenos [Figura 2.9(a)]. Verificaram também que, para temperaturas superiores a 240 K, o eixo fácil coincide com o eixo  $c$  da estrutura *hcp* e, abaixo desta temperatura, forma um cone centrado na direção  $c$ , e a angulação do eixo varia em função da temperatura. Particularmente, para  $T \cong 220 \text{ K}$ , o eixo fácil faz um ângulo de aproximadamente  $70^\circ$  com a direção  $c$ , ou seja, a maior componente da magnetização está no plano do filme, conforme se observa na Figura 2.9(b). Posteriormente, Graham [71] estudou o comportamento de  $K_4$  em função da temperatura e obteve comportamento similar ao descrito previamente.

Em 1963, Nigh *et al.* [72] estenderam o estudo feito por Corner *et al.* para temperaturas até 4,2 K, no qual, verificaram, além do comportamento previamente descoberto, um comportamento anômalo da magnetização em função da temperatura para temperaturas inferiores a 50 K; contudo não houve explicação para tal. No mesmo ano, Birss e Wallis [73] observaram, em concordância com o resultado da Figura 2.9(a), que  $K_1$  é positivo próximo à temperatura ambiente. Desta forma, devido à estrutura *hcp* do Gd, as paredes de domínio deste material comportam-se de forma similar à de outros materiais com anisotropia uniaxial, como

por exemplo, o Co, conforme resultados de Bates e Spivey [74]. Em 1969, Milstein e Robinson [75] observaram que, sob pressão, o efeito da reorientação dos momentos magnéticos do Gd é minimizado, ou seja, para pressões de 1 e 2 GPa, o ângulo varia de 20 e 10° em relação à normal, respectivamente. Posteriormente, Smith *et al.* [76] observaram este mesmo comportamento no estudo de paredes de domínio no intervalo de temperatura  $230 \leq T \leq 293$  K, que inclui as duas transições magnéticas: (i) em 240 K, a reorientação dos spins e (ii) em 291 K, a transição de ferromagnético para paramagnético (FM/PM).

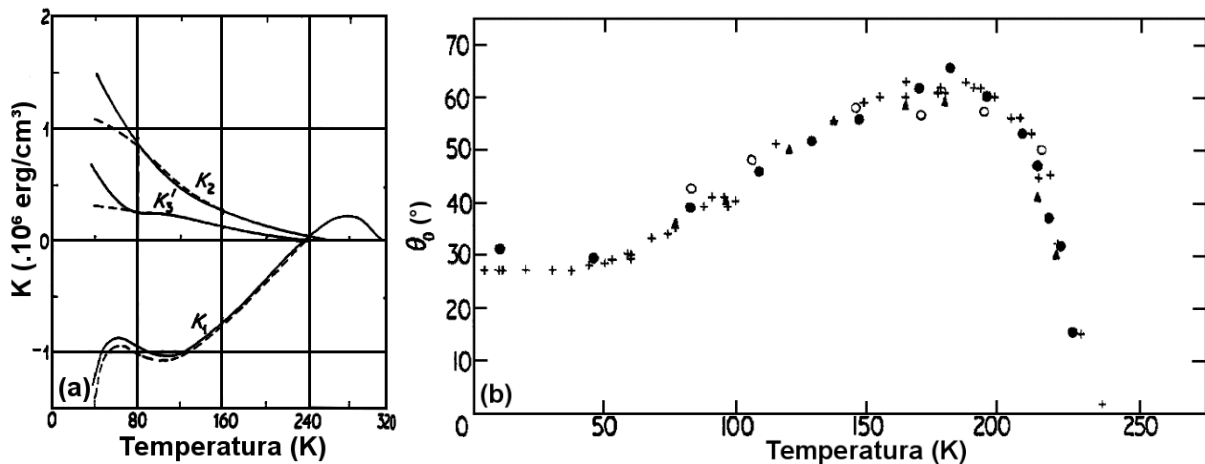


Figura 2.9: Variação em função da temperatura (a) [37] das constantes de anisotropia magnetocristalina e (b) [38] do eixo fácil de magnetização ( $\theta_0 = \eta v$ ). Em (a), Linha contínua (tracejada) representa valor para  $H = 12,5$  kOe ( $H = \infty$ ).

Jayaraman e Sherwood [77] observaram a estabilização da fase *Sm-type* no Gd sob pressão. Medidas magnéticas nestas amostras mostraram momento magnético 4 vezes menor do que o encontrado na fase *hcp* do Gd. Jayaraman e Sherwood [77] também verificaram a existência desta fase no intervalo de  $150 \leq T \leq 300$  K sob pressão de 4 GPa. Além disto, o estudo da pressão sobre o Gd metálico realizado por Robinson *et al.* [78] sugere que há uma variação na temperatura de Curie ( $T_c^{hcp}$ ) para o Gd a uma taxa de  $-16,0 \pm 0,2$  K/GPa. Observaram também a existência de uma fase com magnetização uma ordem de grandeza menor em relação a da fase *hcp* entre 2 e 3 GPa, que pode ser a fase *Sm-type* observada por Jayaraman e Sherwood. Potter e Everett [79] determinaram um coeficiente de variação da temperatura de Curie de -14 K/GPa. Em um artigo de 2003, Iwamoto *et al.* [80] obtiveram o mesmo coeficiente com valor  $-12,2$  K/GPa, estudando o metal Gd sobre pressões hidrostáticas.

Nakaue [81], utilizando medidas de energia dispersiva de raios-X em Gd, nos intervalos de temperatura ( $273 \leq T \leq 973$  K) e pressão ( $1 \leq P \leq 10$  GPa), observou estruturas *hcp*, *Sm-type* e *dhcp* para o Gd com o aumento da pressão hidrostática  $P$ , para temperaturas inferiores a

773 K. Entretanto, Akella *et al.* [82] estudaram o Gd sob pressão de até 106 GPa e observaram duas fases a mais, *fcc* e *t-hcp*. Errandonea *et al.* [33] propuseram um diagrama de fase estrutural do Gd transcrito na Figura 2.10.

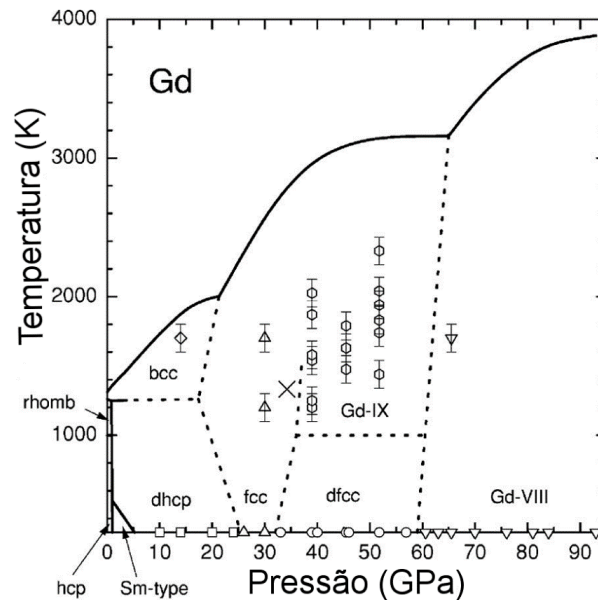


Figura 2.10: Diagrama de fase do Gd. Símbolos diferentes indicam diferentes fases observadas nos experimentos; *dhcp* ( $\square$ ); *fcc* ( $\Delta$ ); *dfcc* ( $\circ$ ); Gd-VIII ( $\nabla$ ); Gd-IX ( $\circ$ ) e *bcc* ( $\diamond$ ) [33].

O Gd, em sua forma volumétrica, apresenta momento magnético localizado da camada  $4f^7$  (magnetismo localizado), que resulta em um spin total  $7/2$  com  $7,6 \mu_B/\text{átomo}$ . Entretanto, Hou *et al.* [83] observaram que a origem do ferromagnetismo (FM) no Gd se dividi entre as camadas *d* e *f* na proporção de 21% e 79%, respectivamente. Ou seja, há uma contribuição significativa dos elétrons itinerantes para o ordenamento ferromagnético do Gd. Em virtude de sua alta temperatura de Curie  $T_C^{hcp} = 293 \text{ K}$  em relação à outros TR; tem-se estudado o Gd para aplicações na área de refrigeração magnética [84], [85] e ligas magnéticas [86], [87]. Como no caso do Co, o Gd também apresenta uma rica variedade de propriedades estruturais e magnéticas que, por sua vez, potencializam a utilização deste metal, nas suas diferentes fases cristalinas, em dispositivos magnéticos.

## 2.2.2 Filmes Finos

Como dito acima, o Gd apresenta-se com estruturas cristalinas dependentes das condições experimentais e sobre pressões controladas pode-se definir uma desejada estrutura cristalina com propriedades magnéticas específicas. Uma das maneiras de produzir tensões em metais é a produção de filmes finos do material sobre um substrato específico e com

temperatura de deposição  $T_S$  controlada experimentalmente. De fato, estudam-se filmes finos de Gd desde a década de 60. Maley *et al.* [88] observaram em filmes de Gd com espessura  $t_{Gd} \sim 1 \mu\text{m}$  e em um amplo intervalo de temperatura ( $4,2 \leq T \leq 130 \text{ K}$ ) o efeito magneto-elástico por absorção de micro-ondas em frequências de 0,8 e 9,3 GHz para campos de 6 e 15 kOe, respectivamente. Em trabalhos posteriores, Livesay *et al.* [89], [90] estudaram filmes finos de Gd, com  $t_{Gd}$  variando de 20 a 90 nm, e verificaram a existência da anisotropia uniaxial com valores de  $10^4 \leq K_{KU} \leq 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , ou seja, uma ordem de grandeza abaixo dos resultados de Corner *et al.* [37].

A fase *fcc* do Gd, com parâmetro de rede  $a = 0,535 \text{ nm}$ , foi inicialmente descoberta por Bist e Srivastava [91] em 1973 para filmes com espessura  $t_{Gd} = 20 \text{ nm}$ . Posteriormente, Hussain e Al-Bassam [92] estudaram a transição de fase *fcc*  $\rightarrow$  *hcp* em filmes de Gd em função de  $t_{Gd}$  ( $16 \leq t_{Gd} \leq 80 \text{ nm}$ ) e da  $T_S$  ( $298 \leq T_S \leq 773 \text{ K}$ ) para 4 diferentes substratos. Hussain e Al-Bassam [92] verificaram que os parâmetros experimentais ( $T_S$ ,  $t_{Gd}$ , pressão de trabalho e da câmara de deposição) influenciam significativamente a orientação e o tamanho de grão nos filmes de Gd. Filmes depositados em  $T_S = 300 \text{ K}$  são altamente policristalinos e com tamanho de grão muito pequeno. Contudo, com o aumento de  $T_S$  observa-se um crescimento substancial na cristalinidade. Em particular para o substrato de NaCl (mica), com  $T_S \geq 623 \text{ K}$  (773 K), obtêm-se filmes monocristalinos de Gd. Quanto à transição de fase *fcc*  $\rightarrow$  *hcp*, observa-se o fenômeno em temperaturas da ordem de 773 K. Além disto, Hussain [93] estudou ainda a variação da resistividade de filmes de Gd expostos à atmosfera, verificando que existem duas contribuições significativas para a variação da resistividade. A primeira trata da redução de defeitos na rede em virtude da movimentação das fronteiras de grãos, causando inicialmente (tempo  $< 20$  dias) uma queda na resistividade. A segunda trata da redução da fase metálica, causando aumento na resistividade.

Em nanopartículas de Gd formadas por processo de evaporação, Chizhov *et al.* [94] não observaram ordem magnética mesmo em 4,2 K para tamanhos da ordem 30 nm. Entretanto, posteriormente a publicação deste trabalho, Singh e Curzon [95] ressaltaram que o comportamento observado pode não ser de fase puramente metálica do Gd *fcc*, mas de uma mistura  $\text{GdH}_2$ , uma vez que os elementos da série dos lantanídeos são altamente reativos com gases como  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  [96]–[98], ou seja, contaminação durante o processo de deposição. Já em 2009, Liu *et al.* [99] também observaram um comportamento paramagnético para nanocápsulas de Gd na fase *fcc* embutidas em uma matriz de grafite.



Aspelmeier *et al.* [100] estudaram o comportamento de  $T_C$  para filmes ultrafinos de Gd na fase *hcp* em função da temperatura de tratamento térmico, concluindo que, para  $T \cong 870$  K em filmes com 100 monocamadas ( $\sim 6$  nm), a temperatura de transição do filme iguala-se à do Gd volumétrico, ou seja, considera-se Gd metálico massivo para  $t_{Gd} > 6$  nm. Posteriormente, Berger *et al.* [101] observaram o fenômeno de reorientação de spin para espessuras superiores a 35 nm, no qual o filme apresenta componentes da magnetização no plano e perpendicular ao plano. Além disto, O'Shea e Perera [102] verificaram que efeitos relativos ao tamanho da amostra reduzem  $T_C$  tanto em sistemas de nanopartículas quanto nos filmes finos. Estes autores observaram ainda que, o surgimento da fase *fcc* se relaciona a falhas de empilhamento devido à incompatibilidade (*mismatch*) entre Ta e Gd na interface de separação. Michels *et al.* [103], em concordância com os resultados de O'Shea e Perera, observaram o mesmo decaimento de  $T_C$  em função da espessura e concluíram que o efeito dominante para este comportamento é a alta pressão interna induzida pela tensão na interface Gd/Substrato. Rojas-Ayala *et al.* [104] forneceram uma explicação similar para a observação de uma mistura de fases, *fcc + hcp*, em filmes de Yb. Posteriormente, Waldfried *et al.* [105] verificaram que devido à tensão na interface substrato de Mo/Gd, as camadas de Gd crescem preferencialmente na direção [111] do Mo(112), para filmes com espessura inferior a 50 monocamadas atômicas.

Nissim *et al.* [106] estudaram o comportamento de filmes de Gd com  $t_{Gd} \sim 4$   $\mu$ m sob diferentes potenciais aplicados ao substrato durante o processo de deposição (*bias potencial*:  $0 \leq V_{BS} \leq 450$  V). Neste estudo, verificaram que para  $V_{BS} = 0$  V o Gd cresce preferencialmente orientado na direção [002] com uma estrutura colunar grosseira e de baixa densidade. Entretanto, para  $V_{BS} = 150$  V, o filme encontra-se altamente orientado na direção [110] com estrutura colunar fina e de alta densidade.

Lu *et al.* [107], comparando amostras policristalinas e nanocristalinas de Gd, verificaram que ambas apresentam estrutura *hcp*, contudo, as propriedades mecânicas e elétricas das amostras nanocristalinas são reforçadas, ou seja, apresentam valores significativamente maiores em relação às amostras policristalinas. Hsu *et al.* [108] observaram pela primeira vez o fenômeno de reorientação de spin em filmes epitaxiais de Gd com espessura inferior a 35 nm; fato que foi explicado tomando-se em conta uma grande quantidade de átomos nos contornos de grãos. Döbrich *et al.* [109] propõem que as fronteiras dos grãos atuam como defeitos capazes de quebrar a uniformidade da magnetização em escala nanométrica.

Especificamente para filmes finos de Gd depositados sobre Ta, Scheunert *et al.* [36]

propõem que uma camada inicial tensionada de Gd na fase *fcc* cresce até  $t_{Gd} \sim 5$  nm. Com o aumento de  $t_{Gd}$ , o processo de relaxação estrutural faz-se presente, levando a uma mudança na estrutura, ou seja, para a estrutura cristalina de mais baixa energia, a da fase *hcp*. Inicialmente, Scheunert *et al.* [36] preveem que esta camada inicial de Gd na fase *fcc*, com  $t_{Gd} \sim 5$  nm, está no estado paramagnético (PM). Entretanto, Ward *et al.* [34] mostram, pelo comportamento da magnetização remanente de um filme de  $t_{Gd} \sim 4$  nm de Gd na fase *fcc*, que esta fase tem um comportamento ferromagnético; porém com um baixo valor na magnetização de saturação  $M_S$  e  $T_C^{fcc} \cong 225$  K.

Aqui também os filmes de Gd demonstram-se ser um sistema muito rico e que ainda carece que investigações para o melhor entendimento das suas propriedades estruturais (*hcp* e/ou *fcc*) e magnéticas. Particularmente, há uma aparente controvérsia na literatura com respeito ao magnetismo da fase *fcc* do Gd em forma de filmes, onde resultados sugerem o estado PM [36] e outros o estado FM [34]. Além disto, os resultados sugerem que há uma espessura limite de Gd para a estabilização da fase *fcc* que, por sua vez, pode modificar sua temperatura de Curie devido aos efeitos de dimensionalidade. Desta forma, buscou-se entender o crescimento da fase *fcc* do Gd e definir, ao máximo, suas propriedades magnéticas.

## 2.3 Filmes finos de IrMn

Com o objetivo de entender e controlar anisotropias de filmes, uma das importantes anisotropias que existe é a de polarização de troca (*exchange bias*, do inglês) ou anisotropia unidirecional (provocada pelo campo magnético externo). Este fenômeno de interface ocorre devido ao contato atômico na interface entre materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos (FM/AF) [26]–[28]. O efeito da interação de troca interfacial entre os átomos do material FM e do AF, em uma medida de magnetização em função do campo [curva  $M(H)$ ], obtida em processo de resfriamento com campo aplicado, é o deslocamento do laço  $M(H)$  ao longo do eixo dos campos magnéticos e um aumento de campo coercivo. A interação de troca interfacial FM/AF encontra-se correlacionada com o valor do campo de troca  $H_{EB}$  medido a partir da origem da curva  $M(H)$ . Entre os materiais AF's mais usados, devido ao seu potencial de aplicação tecnológica, destaca-se o IrMn, conforme se discute abaixo.

Buscando-se entender o comportamento do campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ) em interfaces Co-*fcc*/IrMn, estudam-se, em primeiro lugar, as propriedades estruturais e magnéticas da camada IrMn. Em relação a outros materiais AF's (ex: FeMn e NiO), as principais vantagens

do IrMn destacam-se: maior resistência a corrosão [29]; altas temperaturas de bloqueio do efeito de  $EB$  ( $T_B = 530$  K) [110] e de Néel ( $T_N = 690$  K) [111]; alta energia de troca interfacial, ideal para dispositivos de armazenamento de dados de alta densidade [29]. Deste modo, dispositivos a base de IrMn possuem maior estabilidade, possibilitando o trabalho em temperaturas mais altas. Outra vantagem do uso de IrMn está na espessura da estabilização da fase AF. Ou seja, para  $t_{IrMn} \geq 7,5$  nm, a ordem AF da camada encontra-se estabilizada, e esta afeta diretamente o comportamento  $H_{EB}$  [112]. Outro fator relevante que merece destaque é o efeito de textura [111] da fase  $fcc$  do IrMn que tem um papel significativo no valor do campo  $H_{EB}$  [48]. Devasahayam *et al.* [29] estudaram o comportamento de  $H_C$  e  $H_{EB}$  para ligas de  $Ir_xMn_{100-x}$ , com  $x$  variando no intervalo  $20 \leq x \leq 55$  [Figura 2.11]. Como um dos principais resultados, destaca-se o fato de que em  $x \cong 20$ ,  $H_{EB}$  é máximo (o valor do campo  $H_C$  mantém-se praticamente constante para esta variação de  $x$ ).

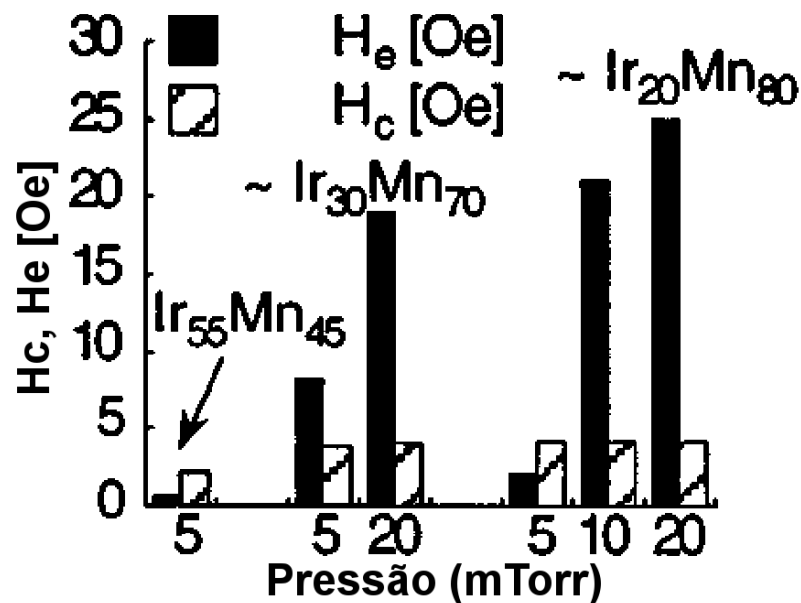


Figura 2.11: Campos  $H_C$  e  $H_{EB}$  em função da pressão de deposição para amostras em diferentes composições de IrMn [29].

Posteriormente, Sasao *et al.* [113], obtiveram o diagrama de fase estrutural [temperaturas de transição entre as fases tetragonal de fase centrada (do inglês, *face centered tetragonal - fct*) e  $fcc$ ] e/ou magnético com os valores de  $T_N$  da liga metálica  $\gamma$ - $Mn_{100-x}Ir_x$  [Figura 2.12], com  $x$  variando no intervalo  $0 \leq x \leq 30$ . Os autores observaram que, para a concentração com  $x = 20$ , a liga  $\gamma$ - $Mn_{80}Ir_{20}$  cristaliza-se na estrutura  $fcc$  com parâmetro de rede  $a = 0,378$  nm e  $T_N \cong 690$  K.

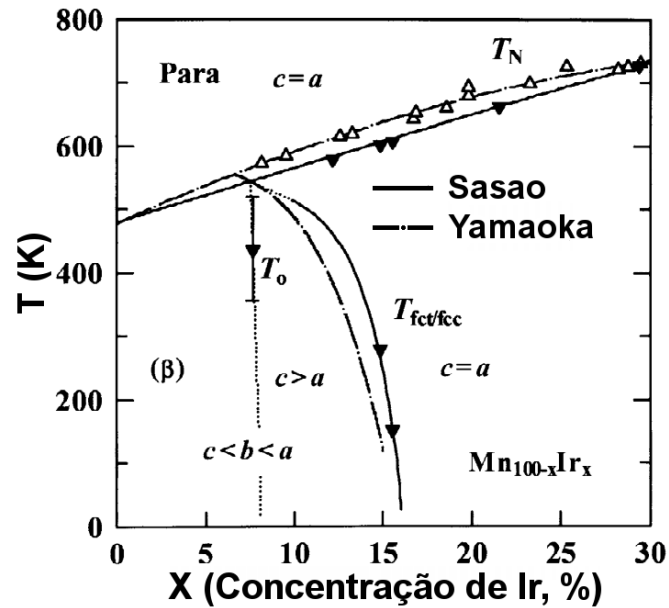


Figura 2.12: Dependência da temperatura de Néel ( $T_N$ ) e da temperatura de transição de fase  $fct/fcc$  ( $T_{fct/fcc}$ ) em função da concentração ( $x$ ) de Ir na liga desordenada  $\gamma$ - $Mn_{100-x}Ir_x$ , de acordo com Sasao *et al.* [113], junto com resultados de Yamaoka [114].

van Dijken *et al.* [115] estudaram o comportamento de  $H_{EB}$  em sistemas com anisotropia magnética perpendicular ao plano do filme e concluíram que nas amostras sem(com) indução de  $EB$  por processo FC,  $H_{EB}$  é maior quando deposita-se IrMn acima(abaixo) da camada de Co/Pt. Observaram ainda que o campo  $H_{EB}$  não depende da textura da camada de IrMn. Em sistema similar, por outro lado, Nascimento *et al.* [116] estudaram o efeito da rugosidade (causado pela pressão de deposição) nos parâmetros  $H_{EB}$  e  $H_C$  em tricamadas de NiFe/FeMn/NiFe, onde se concluiu que com o aumento da rugosidade ocorre o aumento de  $H_C$  e diminuição de  $H_{EB}$ .

## 2.4 Filmes finos de Co/IrMn

Desde a descoberta do efeito de  $EB$  [26]–[28], desenvolveram-se muitos trabalhos em filmes finos a base de Co/IrMn, onde se buscou o entendimento sistemático do efeito de  $EB$  neste sistema. Entre os trabalhos destacam-se aqueles que levam a uma variação nas espessuras das camadas FM  $t_{Co}$  [117] e/ou aqueles resultados que tratam da mudança na espessura da fase AF  $t_{IrMn}$  [112]. Estudaram-se também a temperatura de tratamento térmico/deposição [118] e outros fatores em sistemas de multicamadas magnéticas [8], [9]. Além disto, com o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de dados de alta densidade, ressalta-se que, na última década, realizaram-se estudos de bicamadas e multicamadas de [Co/Pt]/IrMn [119], [120], onde se buscou o entendimento do comportamento de  $H_{EB}$  em sistemas com

magnetização perpendicular ao plano do filme (Co tem magnetização perpendicular em sistemas de Co/Pt para  $t_{Co} \leq 4$  nm). Nesta tese, buscou-se o entendimento do efeito de  $EB$  em bicamadas a base de Co/IrMn com  $t_{Co} \sim 10$  nm (magnetização no plano do filme). Então, nos sistemas a base de Co com magnetização no plano, destacam-se alguns trabalhos relevantes. Seu *et al.* [121] verificaram que  $H_{EB} \propto 1/t_{Co}$  para  $1 \leq t_{Co} \leq 17$  nm. Entretanto, não há uma relação definida entre  $H_C$  e  $t_{Co}$ , por exemplo. Os autores [121] observaram ainda valores de  $H_{EB} \sim 50$  Oe e  $H_C \sim 20$  Oe para filmes de Co(10 nm)/IrMn(10 nm), onde se definiu uma energia de  $EB$  na interface Co/IrMn  $J_{EB} = 0,14$  erg/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, Chen *et al.* [30], prepararam filmes em temperatura ambiente para 4 diferentes condições: (i)  $H_D = 0$ , (ii)  $H_D \neq 0$ , (iii)  $H_D \neq 0$ , tratamento térmico a 150 °C e posterior processo FC e (iv)  $H_D \neq 0$ , tratamento térmico a 250 °C e posterior processo FC. Chen *et al.* [30] observaram uma variação significativa de  $H_{EB}$  em função das espessuras de  $t_{Co}$  e  $t_{IrMn}$  das camadas de Co e IrMn. Para filmes de Co(10 nm)/IrMn(9 nm), com  $H_D = 500$  Oe, encontraram-se os seguintes parâmetros relacionados ao efeito de  $EB$ :  $H_{EB} \sim 70$  Oe e  $J_{EB} \sim 0,11$  erg/cm<sup>2</sup>. Entretanto, para filmes de Co(5 nm)/IrMn(15 nm) na situação (iii) e (iv), Chen *et al.* obtiveram para  $H_{EB}$  e  $J_{EB}$ , respectivamente 100 Oe e 0,11 erg/cm<sup>2</sup>. Resultados estes coerentes com valores de Gornakov *et al.* [118], que verificaram ainda a influência das paredes de domínio em  $J_{EB}$ . Além disto, Chen *et al.* [30] observaram ainda a forte influência da textura na direção [111] sobre os valores de  $H_{EB}$ , conforme reportado recentemente por Castro *et al.* [48].

Letellier *et al.* [32] estudaram a influência do processo de interdifusão dos elementos Cu, Co, Ir, Mn em função da profundidade de penetração em filmes finos de Cu(3 nm)/Co(3 nm)/IrMn(7 nm) [Figura 2.13]. Verificaram que, em temperatura ambiente, ocorre difusão significativa dos elementos Co e Mn, concluindo que a difusão de Mn tem um papel significativo nas propriedades magnéticas e no reforço de  $H_{EB}$  destas multicamadas.

Para finalizar, estudaram-se a anisotropia unidirecional (efeito de  $EB$ ) em sistema de Co/IrMn, onde modificou-se a anisotropia da camada de Co (10 nm) pelo posicionamento da amostra ( $\alpha$ ) e rotação ( $\omega$ ) do porta-substrato. Finalmente, buscou-se entender a influência da camada de Gd crescida sobre o filme Co/IrMn na presença de um campo  $H_D$  aplicado durante a deposição do filme. Este trabalho busca então entender o controle da anisotropia da camada de Co e o efeito de  $EB$  nas bicamadas Co/IrMn e na tricamadas Co/IrMn/Gd.

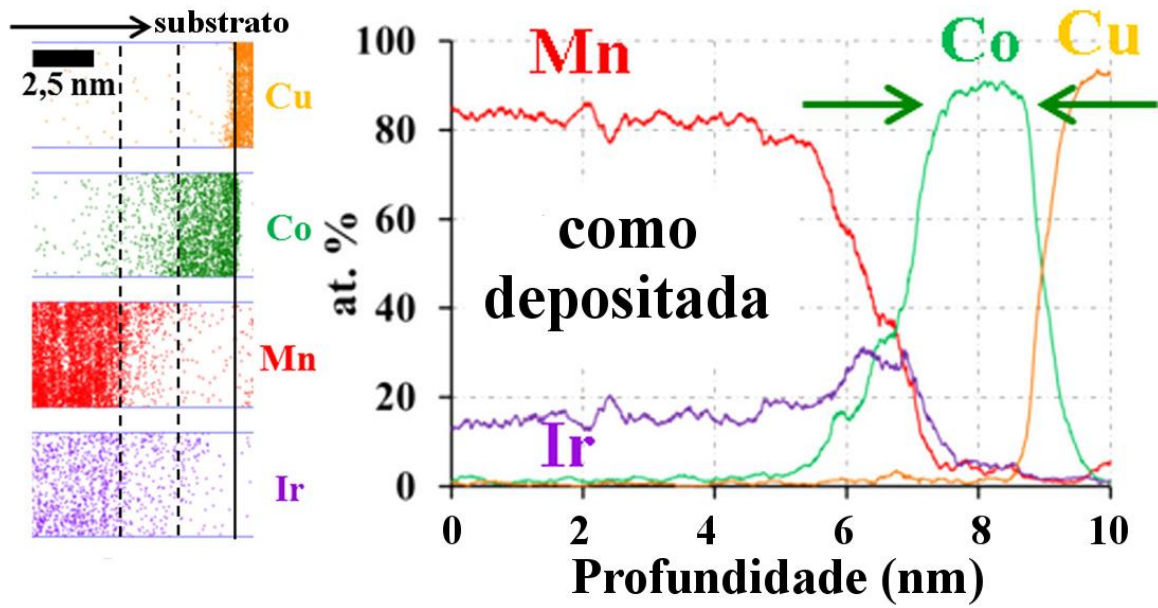


Figura 2.13: Perfil de concentração para um filme de Cu(3 nm)/Co(3 nm)/IrMn(7 nm) depositado em temperatura ambiente Letellier *et al.* [32].

## Capítulo 3

### 3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Dividiram-se as amostras em grupos (I, II, III e IV) para facilitar a análise, discussão e coerência do projeto desta Tese. No Grupo I, encontram-se as amostras de monocamadas de Co, no Grupo II, as monocamadas de Gd, no Grupo III, as bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd e, finalmente, no Grupo IV, as tricamadas de Co/IrMn/Gd. Para a caracterização estrutural e morfológica das amostras, utilizaram-se as técnicas de Difração Convencional de Raios-X (DRX) e Microscopia de Força Atômica (do inglês, *Atomic Force Microscopy* - AFM). Já para a caracterização magnética, utilizaram-se as técnicas de Magnetometria DC (corrente contínua) e AC (corrente alternada) e mediram-se curvas de magnetização em função do campo magnético [ $M(H)$ ], da temperatura [ $M(T)$ ] e susceptibilidade magnética em função da temperatura em dada frequência [ $\chi(T,f)$ ]. Com a técnica de Ressonância Ferromagnética (do inglês, *Ferromagnetic Resonance* - FMR), determinaram-se as dependências angulares do campo de ressonância e da largura de linha, objetivando o controle das anisotropias magnéticas.

#### 3.1 Técnica de deposição por *magnetron sputtering*

A técnica de preparação de filmes por *sputtering* consiste basicamente na condensação, sobre um substrato específico, dos átomos ejetados de um dado material alvo, quando este material for bombardeado por íons acelerados de um dado gás (em geral, usa-se um gás inerte para produzir o plasma). Neste trabalho, utilizou-se o argônio (Ar) ultrapuro (5N = 99,999%).

##### 3.1.1 Sistema instalado no Lemag

Prepararam-se todas as amostras deste trabalho nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (Lemag), localizado na Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes), por meio da técnica de *magnetron sputtering* (pulverização catódica). Na Figura 3.1, apresenta-se o sistema instalado no Lemag.



Figura 3.1: *Magnetron sputtering* modelo ATC Orion 8 produzido pela AJA International [25] instalado nas dependências do Lemag/Ufes.

O sistema *Sputtering* “do Lemag” é o modelo ATC *Orion 8* e foi fabricado pela AJA International Inc [25] (deste ponto em diante será denominada AJA). A câmara principal, em formato cilíndrico, possui dimensões aproximadas de 350 mm de diâmetro por 500 mm de altura. Na Figura 3.2, apresenta-se um diagrama esquemático (vista de frente), relacionando um *magnetron* (geometria confocal), o porta-substrato giratório e as diferentes posições dos substratos usadas neste trabalho durante o processo de deposição dos filmes. Devido à geometria confocal dos *magnetrons*, constata-se que os alvos se encontram naturalmente inclinados de um ângulo  $\alpha$  relativo ao porta-substrato. Determinaram-se os valores destes ângulos relativos às posições das amostras deste trabalho, conforme disposto na Figura 3.2. No caso da deposição com rotação, a amostra na posição *C* não sofre variações significativas de ângulo em relação ao vapor de átomos que está sendo condensado no substrato. Entretanto, para a amostra na posição *A*, o ângulo de deposição varia continuamente entre  $\alpha_A \leq \alpha \leq \alpha_{A'}$  devido à rotação; fato que pode causar variações das propriedades estruturais e magnéticas dos filmes formados. Calibrou-se a altura  $h$  por meio da balança do cristal de quartzo para que seu centro fique no foco das *magnetrons*. Deste modo, obteve-se a altura  $h$  em que a taxa de deposição é máxima.



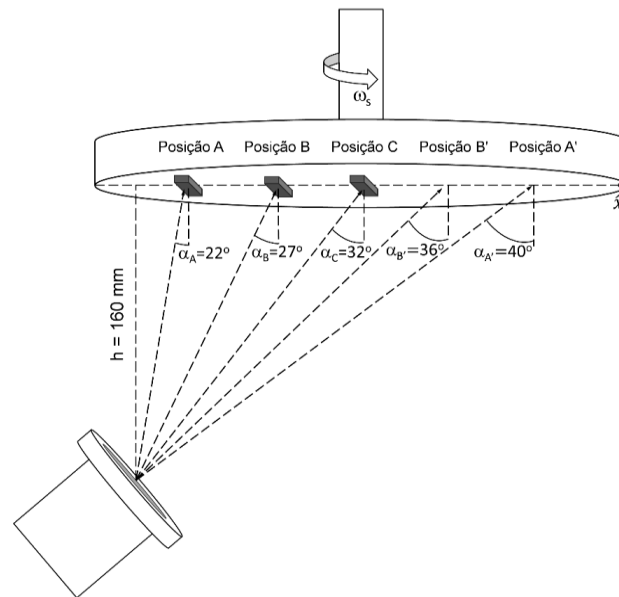


Figura 3.2: Desenho esquemático de uma *magnetron* relativo ao porta-substrato no interior da câmara principal do sistema *Sputtering*. Utilizaram-se as posições acima para a preparação dos filmes.

Na Figura 3.3, apresentam-se os sete alvos dispostos de forma circular, com raio  $R = 100$  mm e formando um ângulo  $\phi \cong 51,4^\circ$  entre si. As sete *magnetrons* comportam alvos de 2 polegadas de diâmetro. Destas sete, alimentam-se quatro delas com fontes DC (*direct current*), possibilitando-se ligar simultaneamente até três alvos no modo corrente constante, para  $i < 1000$  mA. Há ainda três fontes de potência do tipo RF (*radiofrequency*), para alimentações das outras *magnetrons* e/ou do porta-substrato, possibilitando a evaporação de materiais isolantes ou condutores e a limpeza do substrato, respectivamente. Utilizou-se uma fonte RF com potência de 50 W no processo de limpeza do substrato de Si (*bias sputtering* do substrato de Si); enquanto usaram-se as outras duas, de até 300 W, para alimentação dos alvos de IrMn e Ta, por exemplo. Definiram-se as configurações das *magnetrons* conforme as propriedades magnéticas, condutoras e isolantes dos materiais alvos. Ou seja, instalaram-se os alvos ferromagnéticos nas *magnetrons* ligadas as fontes DC que, por sua vez, dispunham de um conjunto de ímãs permanentes ao longo da periferia da *magnetron* e um ímã adicional em seu centro (configuração de alvos ferromagnéticos, ex: *Permalloy*, Co). Usaram-se também fontes DC, sem a necessidade da configuração da *magnetron* para ferromagnetos, para alvos metálicos com boa condutividade. Por outro lado, para os alvos com baixa condutividade ou isolantes, utilizaram-se as fontes RF para alimentação das *magnetrons*. Com esta configuração do sistema *Sputtering/Lemag* podem-se preparar multicamadas com até sete materiais distintos e se realizar co-deposição de até cinco materiais simultaneamente (3 com fontes DC e 2 com fontes RF). O sistema *Sputtering/Lemag* possui no centro inferior da câmara uma célula de evaporação

térmica com um cadinho de Ta (ou W) recoberto com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que pode ser usado para deposição de materiais de alto custo (por exemplo,  $^{57}\text{Fe}$ ). Não se exibiu na Figura 3.3 este sistema opcional, pois não foi utilizado neste trabalho. Adicionalmente, cabe ressaltar que o sistema *Sputtering/Lemag* dispõe de diversos controles manuais e automáticos como, por exemplo, controle de temperatura até 1000 K do substrato; abertura e fechamento do *shutter* e controle da velocidade de rotação do porta-substrato até o valor máximo de 40 rpm (rotações por minuto).

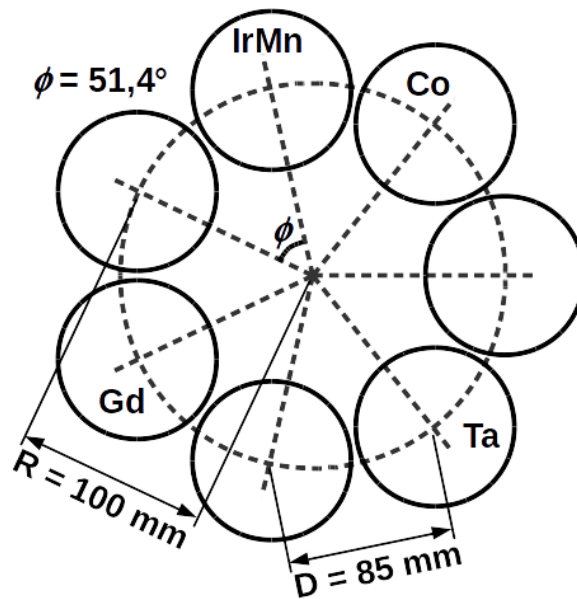


Figura 3.3: (Vista de cima da parte inferior da câmara de deposição). Disposição dos alvos no interior da câmara principal do *sputtering*. O ângulo  $\phi = 51,4^\circ$  entre os centros das *magnetrons*.

No processo de pulverização catódica, aplica-se um potencial negativo ao material a ser depositado e adiciona-se um gás inerte à câmara principal (Ar). Ioniza-se este gás Ar ( $\text{Ar}^+$ ) e, através das fontes DC ou RF, pode-se ter a ignição de um plasma, dependendo do potencial/corrente adotado. Neste processo, aceleram-se os íons  $\text{Ar}^+$  em direção ao alvo, os quais ao colidirem com o material alvo podem ejetar átomos (processo de *sputtering*) que, por sua vez, depositam-se nos substratos localizados no porta-substrato, a uma altura  $h = 160$  mm acima das *magnetrons*. O campo magnético das *magnetrons* tem a função de confinar o plasma bem próximo da superfície dos alvos. Uma vez que os elétrons realizam trajetórias helicoidais, produzindo novas ionizações (*magnetron sputtering*), como se observa na Figura 3.4. Em virtude do confinamento do plasma, necessitam-se de baixas pressões de Ar ( $\sim 2,0$  mTorr) para a realização do processo de *magnetron sputtering*, favorecendo assim a produção de filmes bem estruturados e de baixa rugosidade. Adotou-se a pressão de trabalho de 2,0 mTorr para a preparação de todas as amostras desta Tese.

## Resultados Experimentais e Discussões

Para a deposição do Co, IrMn e Gd, utilizaram-se fontes DC; para o Ta, utilizou-se uma fonte RF. Como procedimento padrão, antes da deposição dos filmes, realizou-se um *pré-sputtering* para limpar a superfície dos alvos, pois em virtude da troca constante de substratos, cria-se uma fina camada de óxido na superfície dos alvos. Além do processo de contaminação dos filmes, os óxidos na superfície diminuem a condutividade do material, alterando a taxa de deposição obtida pela balança de cristal de quartzo (componente usado para o controle e monitoramento da espessura durante a fabricação dos filmes – utilizou-se os valores de taxas calibrados previamente). No processo de *pré-sputtering*, liga-se uma dada fonte específica (a que se deseja limpar) e monitora-se a taxa de deposição na balança de cristal de quartzo. Essa taxa começa a variar até atingir um valor constante, indicativo da remoção da camada de óxido (em geral, após 5 minutos os alvos estão limpos). Repete-se este procedimento para os demais alvos antes da preparação dos filmes.

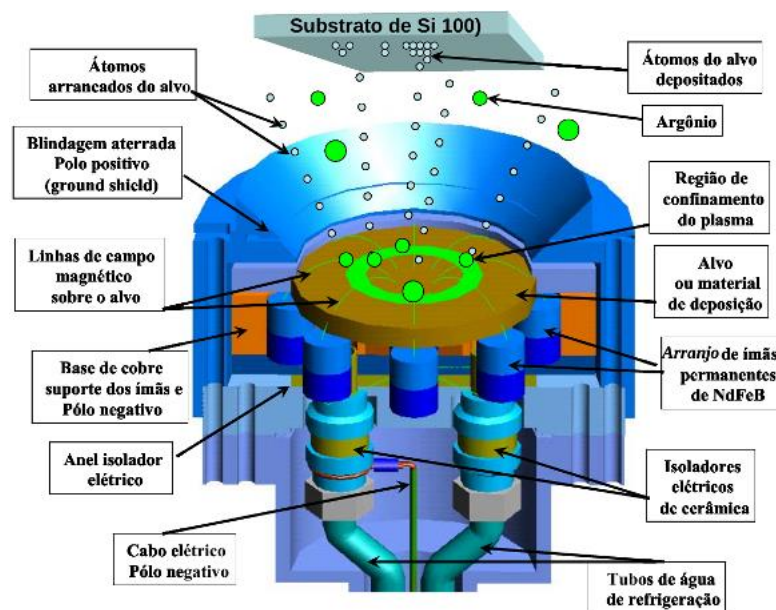


Figura 3.4: Ilustração do processo da preparação de filmes finos por *magnetron sputtering* [122].

Pode-se controlar o processo de deposição manualmente ou por computador. Neste caso, determina-se previamente a taxa de deposição e, atribuem-se o tempo de deposição e a corrente, como parâmetros iniciais no software de controle. Pode-se ainda controlar outros parâmetros, como por exemplo, a temperatura, a pressão de trabalho e o tempo que o *shutter* do alvo permanece aberto/fechado.

### 3.1.2 Pressão de Base ( $P_B$ ) e Pressão de Deposição ( $P_D$ )

A câmara de deposição tem uma bomba turbo-molecular de ultra-alto vácuo (do inglês, *Ultra-High Vacuum* - UHV) da marca Pfeiffer Vacuum modelo HiPace 700 com frequência de 833 Hz e vazão 685 L/s, que se conecta a uma bomba mecânica (Adixen Série ACP,15). Esta por sua vez, é responsável pelo pré-vácuo. Em ótimas condições, a pressão de base na câmara principal é da ordem de  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr. Gases contaminantes no interior da câmara podem vir a modificar as propriedades estruturais e magnéticas dos filmes depositados, dependendo do conjunto responsável pelo sistema de vácuo. Para análise e quantificação dos gases presentes na câmara principal, há acoplado na câmara principal um espectrômetro de massa (do inglês, *Residual Gas Analyser* - RGA) fabricado pela HORIBASTEC. Um dos problemas mais comuns quando se trata de vácuo, é a adsorção de gases, principalmente  $O_2$  nas paredes internas da câmara principal; para minimizar este problema, o *Sputtering* possui dois sistemas: (i) uma linha de injeção de Ar na câmara principal com a função de manter a atmosfera inerte mesmo com a câmara principal aberta e, (ii) uma fita térmica fabricada pela OMEGALUX, a qual aquece as paredes da câmara principal removendo gases adsorvidos.

O sistema *Sputtering* possui ainda uma câmara secundária (*loadlock*) também com uma bomba turbo-molecular acoplada da marca Pfeiffer Vacuum modelo TMH071P com frequência de 1500 Hz e vazão 60 L/s (objetivando sempre UHV). A *loadlock* conecta-se à câmara principal (*main chamber*) através de uma válvula gaveta manual, que permite a troca do porta-substrato, sem a necessidade de mudar significativamente a pressão residual da câmara principal durante a preparação de cada amostra.

Após se inserir uma amostra na câmara principal, fecha-se a válvula gaveta e liga-se o RGA. Na Figura 3.5(a), apresenta-se, como exemplo, a evolução temporal, a partir de 200 s após se ligar o RGA, dos principais gases residuais no interior da câmara principal do sistema *Sputtering*. Observa-se que os gases residuais dominantes ( $CO_2$  e  $H_2O$ ) possuem pressões da ordem de  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr após 1200 s. Na Figura 3.5(b), apresenta-se a mesma medida, porém a partir de 0 s, de uma perspectiva diferente. Neste caso, dividiram-se as pressões parciais dos gases por massa atômica. Em primeiro lugar, destaca-se uma queda abrupta da pressão residual de cada gás com o aumento do tempo (tipo exponencial). Em outras palavras, nos minutos iniciais (< 200 s), detecta-se que os principais gases residuais da atmosfera da câmara principal são: água ( $H_2O$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), monóxido de carbono (CO), acetona ( $C_3H_6O$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Com o aumento do tempo, os valores das pressões residuais destes gases ficam

## Resultados Experimentais e Discussões

bem baixos. Como este trabalho relata propriedades de metais, traçou-se uma linha de referência na posição do oxigênio ( $O_2$ ), a qual indica concentrações baixíssimas deste contaminante. Para tempos superiores a 400 s, vê-se que as concentrações parciais variam muito pouco.

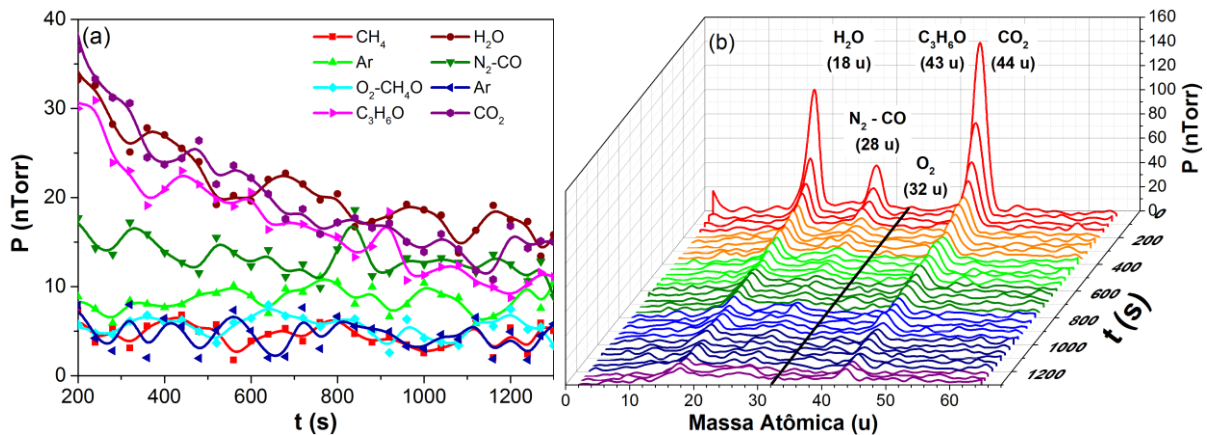


Figura 3.5: Evolução temporal da pressão de base medida pelo RGA (a) em função do tempo e (b) distribuída por massa atômica. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Como procedimento padrão de segurança e para se evitar ao máximo a contaminação por gases da atmosfera ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , dentre outros) na câmara principal, durante a troca de amostras, sela-se a *loadlock* com a bomba turbo-molecular e aguarda-se um intervalo de tempo de 30 min; tempo este necessário para se atingir uma pressão de base na *loadlock* da ordem de  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr. Dessa forma, pode-se garantir que a bomba turbo-molecular da câmara principal e a válvula gaveta que conecta as câmaras principal e secundária não se danifiquem por uma variação de pressão ( $\Delta P$ ) entre as duas câmaras. Com base nos resultados da Figura 3.5, pode-se concluir que não há significantes contaminações das amostras por estes gases durante o processo de deposição. Realizou-se este processo de controle da atmosfera da câmara principal a cada 14 dias e os resultados indicaram poucas mudanças, exceto quando da troca/limpeza dos alvos/*magnetrons* (a estabilização da atmosfera demorava alguns dias).

### 3.1.3 Substratos e Alvos

Em todas as amostras se utilizou o substrato de Si monocristalino polido em uma de suas faces e orientado na direção [001]. A face polida utilizada para deposição possui uma camada de óxido natural ( $SiO_2$ ) menor que 5 nm, espessura 1 mm e diâmetro 100 mm [25]. Uma pequena região da borda do disco foi seccionada na sua fabricação e este corte indica a direção [110] do cristal de Si [Figura 3.6].

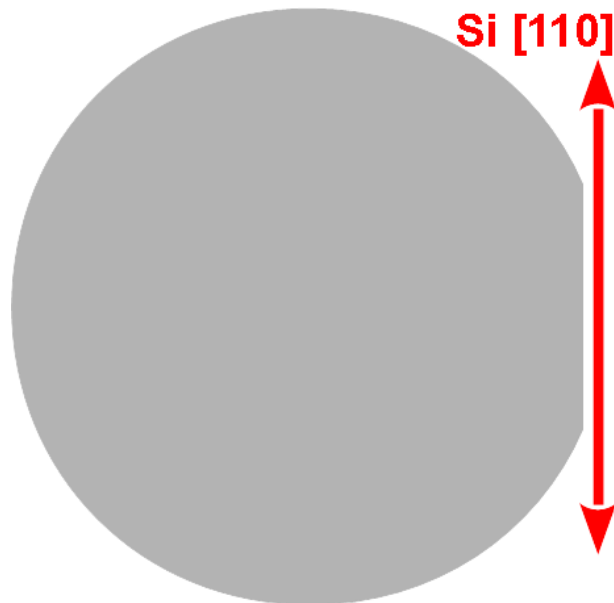


Figura 3.6: Disco de substrato de Si<100>, com marca de orientação na direção [110].

Cortaram-se os substratos em tamanhos de aproximadamente 10 x 15 mm com um cortador de vidro com ponta de diamante. Realizaram-se dois procedimentos para a limpeza do substrato, *ex-situ* e *in-situ*:

- *ex-situ*: Limpeza em agitador de ultrassom marca Unique, modelo USC-700 com frequência de 55 kHz por 10 minutos com (i) Detergente Merck (Extran); (ii) Acetona (Isofar), pureza  $\geq 99,0\%$ ; Álcool Isopropílico (Dinâmica), pureza  $\geq 99,5\%$ ; com o objetivo de remove-se gorduras do substrato.
- *in-situ*: Procedimento de *bias sputtering*, injeta-se Ar na câmara principal, para se obter a pressão de trabalho de 2,0 mTorr. Liga-se a fonte RF de 50 W em potência máxima, e aplica-se um potencial negativo ao porta-substrato. Com isso, direciona-se o plasma ( $\text{Ar}^+$ ) para o substrato, removendo-se assim sua camada de óxido.

Prepararam-se todas as amostras dos Grupos I (monocamadas de Co), III (bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd) e IV (tricamadas de Co/IrMn/Gd) com o controle de temperatura desligado, por isso atribuiu-se à temperatura de deposição como a ambiente a estas amostras. A temperatura do filme pode aumentar devido ao grande número de átomos que transferem energia (momento) para o substrato, pelo próprio processo de deposição. No entanto, desconsiderou-se este aumento de temperatura.

Para a pulverização catódica, utilizaram-se nesta tese alvos de 2 polegadas de diâmetro fabricados pela AJA. A Tabela 3.1 apresenta a pureza e a espessura de cada alvo.

Tabela 3.1: Pureza e espessura dos alvos de Ta, Co, IrMn e Gd.

Material	Pureza (%)	Espessura (")
Ta	99,99	0,250
Co	99,95	0,125
IrMn	99,99	0,250
Gd	99,9	0,250

Para o caso do alvo de Co, espessura mais fina que os demais, utilizou-se um anel de alumínio para nivelamento na *magnetron*. Utilizou-se também uma malha de cobre entre o alvo e a *magnetron* para segurança e também para facilitar a troca do alvo.

### 3.1.4 Preparação dos Filmes

#### 3.1.4.1 Monocamadas e Taxas de Deposição

Inicialmente, tomou-se a taxa de deposição pela balança de cristal de quartzo acoplada à câmara principal do *Sputtering* (braço móvel/girante com cristal de quartzo que pode ser colocado próximo à posição da amostra). Prepararam-se filmes com aproximadamente 200 nm de espessura e, medindo-se o tempo de deposição com o cronômetro, determinou-se a taxa de deposição sobre o cristal  $r_x^{cr}$ . Com os filmes preparados e curvas de reflectividade de raios-X (RRX), ajustam-se os RRX destes filmes pelo *software* Wingixa, que é produzido pela Phillips [123]. Então, no geral, realizaram-se os seguintes passos na determinação da espessura:

1. Posicionou-se a balança de quartzo e ajustaram-se seus parâmetros para o filme, conforme a Tabela 3.2.
2. Dividiu-se a espessura registrada na balança de cristal, pelo tempo da deposição. Com isso, obtém-se a taxa de deposição com base no valor do cristal, denominada  $r_x^{cr}$  para  $x = \text{Ta, Co, IrMn ou Gd}$ , e o índice sobrescrito (cr) refere-se ao cristal.
3. Preparou-se uma monocamada com base no valor de  $r_x^{cr}$  para a espessura no filme.
4. Realizou-se a medida de RRX nesta monocamada e obteve-se a espessura do filme. Com o mesmo tempo de deposição, encontrou-se a taxa de deposição com base na medida de RRX, denominada  $r_x$ .

Tabela 3.2: Densidade e *Z-Ratio* (Razão entre a impedância acústica e do cristal de quartzo) dos elementos para a balança de cristal de quartzo.

Elemento	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	<i>Z-Ratio</i>
<b>Ta</b>	16,6	0,262
<b>Co</b>	8,90	0,343
<b>IrMn</b>	10,14	-
<b>Gd</b>	7,89	0,670

Como obteve-se  $r_x$  pelo ajuste de uma curva experimental e  $r_x^{cr}$  pela indicação na balança de cristal de quartzo, considerou-se o valor de  $r_x$  mais aceitável, pois se trata de um resultado de retroalimentação (definiu-se o valor de  $r_x$  após prévia do valor de  $r_x^{cr}$ ). Em resumo, obtiveram-se os seguintes valores [Tabela 3.3] após a calibração de cada alvo. Verificaram-se os valores de  $r_x$  calibrados a cada dez filmes ou checando os valores de  $r_x^{cr}$  ou determinando novos valores de  $r_x$ , quando se substituíam um alvo devido ao desgaste.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na deposição para cada elemento. Potência na fonte DC (RF); voltagem, corrente e taxas de deposições determinadas pelo cristal e pelos ajustes das curvas de refletividade.

Elemento	<i>P</i> (W)	<i>V</i> (V)	<i>i</i> (mA)	$r_x^{cr}$ (nm/s)	$r_x$ (nm/s)
<b>Ta</b>	99	272	364	0,02	0,03
<b>Co</b>	120	389	308	0,08	0,09
<b>IrMn</b>	75	359	208	0,07	0,08
<b>Gd</b>	72	352	203	0,12	0,12

Calibraram-se todas as taxas de deposição com base neste método de calibração. Outro fator que influencia no processo é a pressão de base, cujo valor manteve-se sempre inferior a  $5.10^{-8}$  Torr.

### 3.1.4.2 Superestruturas dos Filmes Preparados

Prepararam-se os filmes finos em forma de monocamadas magnéticas com adição da camada semente (*buffer*) e de cobertura ou proteção (*capping*), conforme apresentam-se na Figura 3.7(a) e (b) e, bicamadas magnéticas [Co/IrMn e IrMn/Gd], não exibidas, e tricamadas [Co/IrMn/Gd] mantendo-se a sequência de empilhamento da Figura 3.7(c).



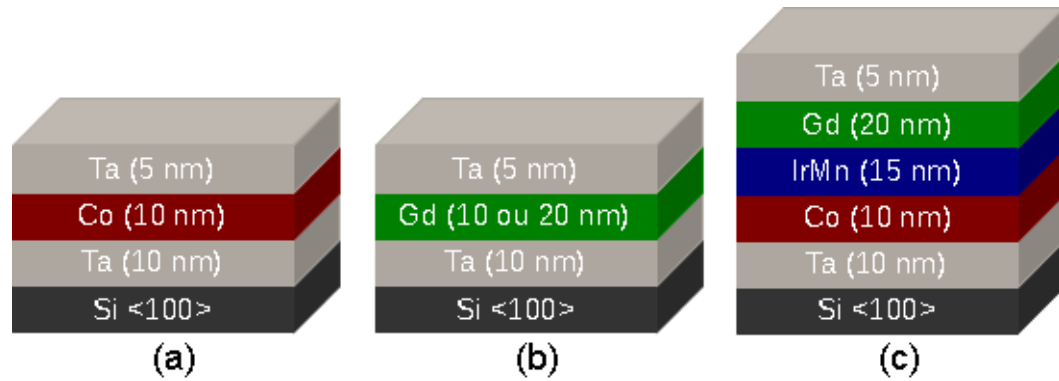


Figura 3.7: Detalhamento do empilhamento das camadas. (a) Monocamadas de Co (Grupo I); (b) Monocamadas de Gd (Grupo II); Bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd (não exibidas - Grupo III) e (c) Tricamadas de Co/IrMn/Gd (Grupo IV).

### 3.1.4.3 Camadas Semente (*Buffer*) e de Cobertura (*Capping*)

Adotou-se o metal Ta para ambas as camadas, semente e de cobertura, pois este elemento favorece um bom crescimento das camadas de metais 3d com estrutura do tipo cúbica de face centrada (*fcc*) como, por exemplo, o cobalto. Quando se deposita Ta sobre substrato de Si [001], a camada de Ta cresce com orientação [002] e estrutura tetragonal de base centrada [124] (do inglês, *base centered tetragonal - bct*). Trabalhos anteriores sugerem que uma camada de 10 nm de Ta como semente é suficiente para formar um bom terraço para preparação de filmes [67]. Além disto, uma cobertura de 5 nm deste material inibe a oxidação do filme metálico que se deseja produzir/estudar [48]. Em baixas temperaturas a interdifusão na interface Si/Ta é baixíssima [67]. Então, neste trabalho, depositaram-se as camadas semente e de cobertura sempre com espessuras de  $t = 10$  e  $5$  nm, respectivamente, velocidade de rotação  $\omega = 30$  rpm e com o substrato mantido à temperatura ambiente. Como referência para estudar as propriedades magnéticas [medidas de magnetização em função do campo magnético  $M(H)$  e de FMR  $H_R(\phi_h)$ ], fez-se uma seta ( $\rightarrow$ ) coincidente com a direção [110] do substrato de Si na superfície não polida, sem deposição, de todas as amostras.

### 3.1.4.4 Filmes Produzidos

O sistema *Sputtering* possui dois porta-substratos, diferenciados apenas pelo campo permanente presente ( $H_D \cong 220$  Oe). Em concordância com resultados da literatura [30], bicamadas de Co/IrMn preparadas na condição sem e com  $H_D$ , apresentam valores distintos para o campo  $H_{EB}$ . Na Figura 3.8(a), apresenta-se a distribuição de intensidades do campo  $H_D$  em função da posição central (C) na região onde as amostras são posicionadas. Na Figura 3.8(b), distribuiu-se limalha de ferro sobre o porta-substrato para visualização das linhas de campo, conforme se nota, estas se alinham com o campo  $H_D$  em toda a região do porta-substrato.

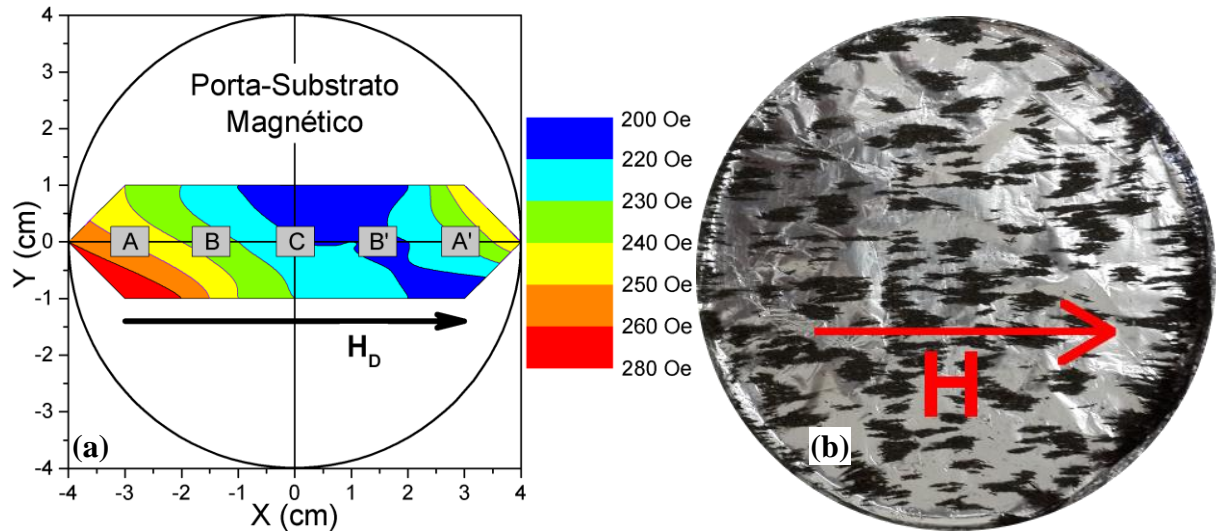


Figura 3.8: (a) Variação do campo de deposição em relação à posição da amostra no porta-substrato magnético. (b) Limba de ferro no porta-substrato indicando homogeneidade do camo aplicado.

Um efeito adicional decorrente da presença do porta-substrato magnético é a deformação do plasma durante a deposição para determinados elementos. Pela Figura 3.8(a), vê-se que o polo norte do campo magnético se encontra em A', enquanto o polo sul em A. Desta forma, as linhas de campo entram pelo polo sul e saem pelo polo norte, e, portanto, o plasma é atraído pelo polo sul do porta-substrato magnético criando uma deformação observada pelo surgimento de uma coluna de plasma [Figura 3.9(a) → (f)].

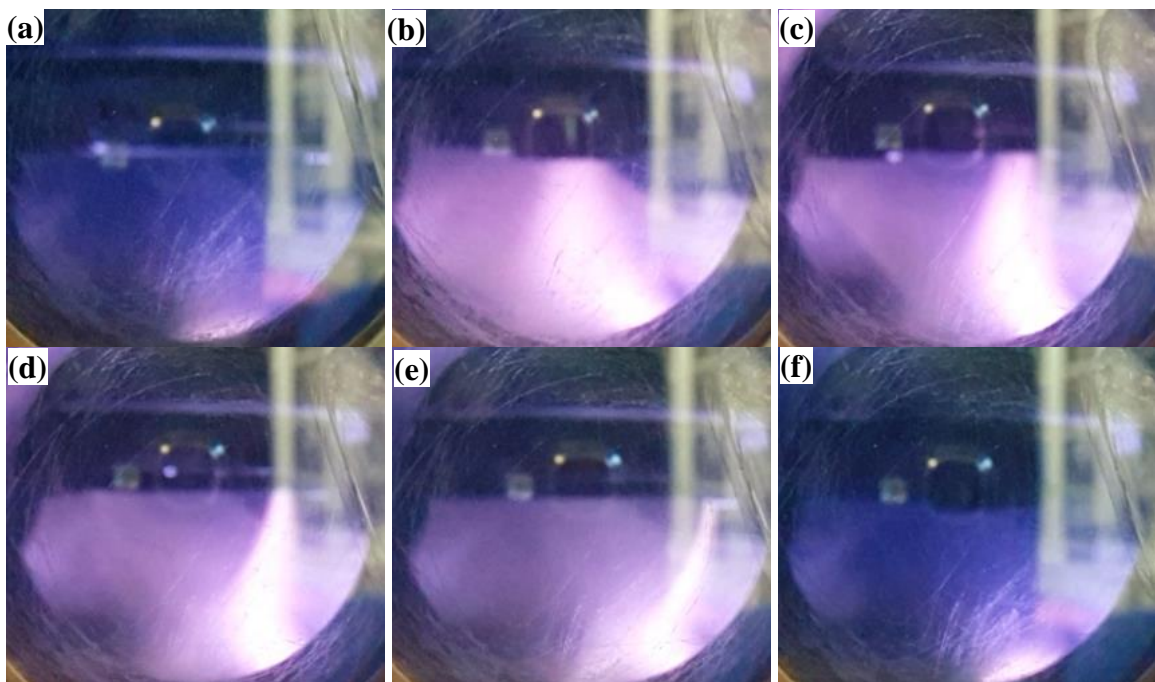


Figura 3.9: Deformação do plasma durante a deposição de Co utilizando o porta-substrato magnético. Rotação do porta-substrato de (a) → (f).

## Resultados Experimentais e Discussões

Prepararam-se todas as amostras conforme o esquema da Figura 3.10, no qual se alinhou a direção [110] do substrato de Si.

- Filmes de Co (Grupo I)

Objetivando controlar a anisotropia magnética dos filmes de Co, variaram-se o ângulo  $\alpha$  (entre a normal ao plano da amostra e o vapor de átomos da *magnetron*), a velocidade de rotação da amostra e o campo magnético aplicado no processo de deposição. Adotaram-se três velocidades de rotação durante deposição dos filmes de Co, que são:  $\omega = 0, 30$  e  $40$  rpm e duas posições de deposição A ( $\alpha = 22^\circ$ ) e C ( $\alpha = 32^\circ$ ), conforme Figura 3.10. Agruparam-se todas as amostras com o mesmo  $\omega$  em um único processo. Adicionalmente, produziram-se amostras de Co na presença de um campo  $H_D$  no plano do porta-substrato magnético [Figura 3.8] nas posições A e C com velocidade de rotação  $\omega = 30$  rpm. Adotou-se esta velocidade com intuito de minimizar o efeito da deformação do plasma.

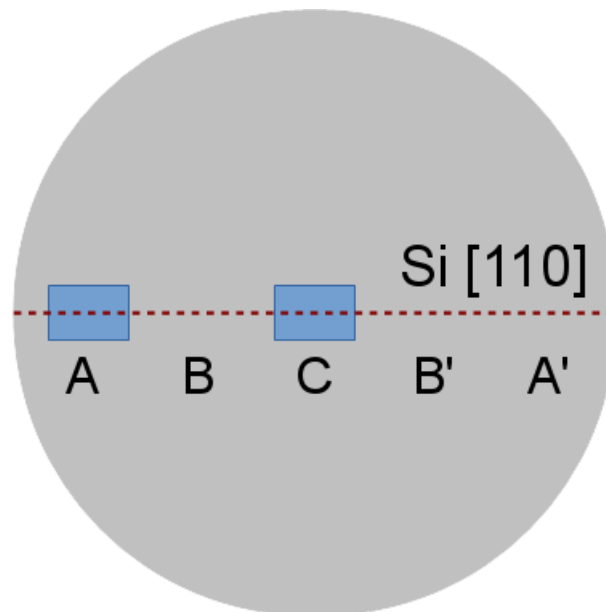


Figura 3.10: Esquema de posicionamento das amostras no porta-substrato.

Alameda *et al.* [62] verificaram que obtém-se o valor máximo de anisotropia magnética induzida por deposição oblíqua para a inclinação  $\alpha = 55^\circ$ . Buscando esta condição adaptou-se um suporte (preparado no Lemag) no porta-substrato, conforme disposto na Figura 3.11 (desenvolveu-se este suporte para que o mesmo adequasse a câmara *loadlock* e facilitasse sua inserção e remoção para a troca de amostras).

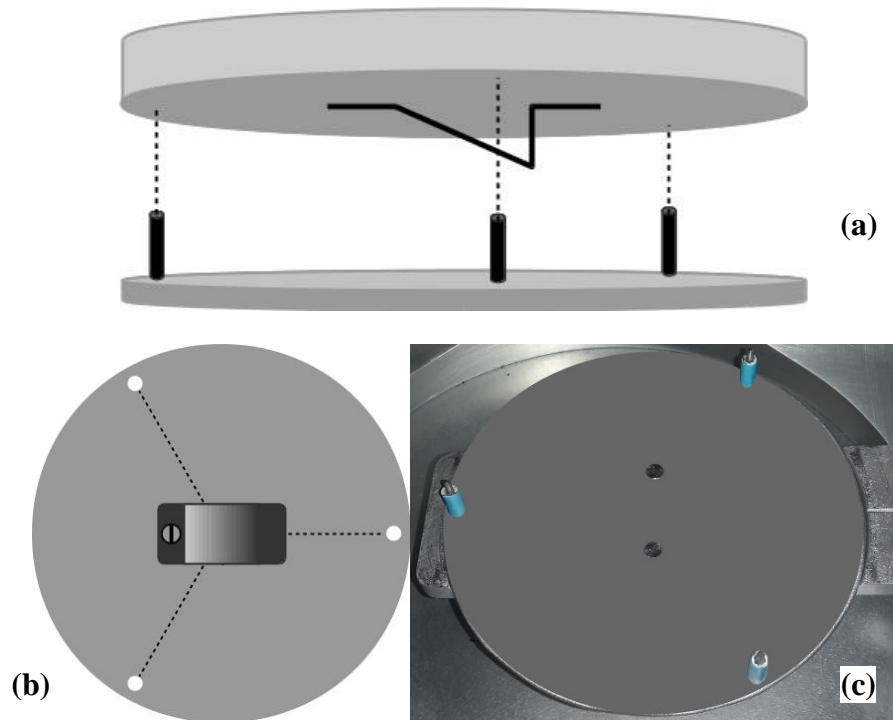


Figura 3.11: Porta-Substrato para preparação das amostras com  $\alpha = 55^\circ$  (a) Vista Lateral e (b) Vista Frontal, e (c) Base de apoio para inserção e remoção do porta-substrato da câmara principal.

- Filmes de Gd (Grupo II)

Prepararam-se sempre os filmes de Gd na posição C e com velocidade de rotação  $\omega = 30$  rpm (minimizando o efeito de anisotropia por forma). Escolheram-se duas espessuras,  $t_{Gd} = 10$  e  $20$  nm, e duas temperaturas do porta-substrato,  $T_S = 300$  e  $763$  K para a preparação dos filmes. Escolheram-se estas espessuras, pois estabilizou-se a fase *hcp* do Gd para  $20$  nm quando  $T_S = 300$  K e a fase *fcc* para espessura de  $10$  nm, quando  $T_S = 763$  K.

- Bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd

Produziram-se filmes de Co/IrMn nas posições A, C e A' do porta-substrato com  $\omega = 30$  rpm nas situações sem e com  $H_D$ . Produziram-se os filmes de IrMn/Gd na posição C do porta-substrato com  $\omega = 30$  rpm e  $H_D = 0$ .

- Tricamadas de Co/IrMn/Gd

Produziram-se filmes de Co/IrMn/Gd nas posições A, C e A' do porta-substrato com  $\omega = 30$  rpm e com  $H_D$ .

A Tabela 3.4 apresenta as amostras preparadas neste estudo, objetivando o entendimento

## Resultados Experimentais e Discussões

das propriedades estruturais e magnéticas.

Tabela 3.4: Parâmetros de deposição das amostras investigadas.

<b>Grupo</b>	<b>Filme (nm)</b>	$H_D$ (Oe)	$T_S$ (K)	$\omega$ (rpm)	$\alpha$ (°)	<b>Posição Amostra</b>
<b>I</b>	Co (10)	0	300	0	22	A e C
				30		
				40		
				0	32	
				30		
				40		
		0	55	C		
		220	300	0	22	A e C
				30	32	
				30	22	
30	32					
<b>II</b>	Gd (10)	0	300	30	32°	C
	Gd (20)		763			
			300			
			763			
<b>III</b>	Co (10) / IrMn (15)	0	300	30	22	A, C e A'
	32					
<b>IV</b>	Co(10) / IrMn(15) / Gd(20)	220	300	30	32	C
					32	
<b>IV</b>	Co(10) / IrMn(15) / Gd(20)	220	300	30	22	A, C e A'
					32	

## 3.2 Caracterização Estrutural das Camadas

Caracterizaram-se as amostras *ex-situ*, em temperatura ambiente. Para isto, utilizaram-se as seguintes técnicas:

- Difração de Raios-X (DRX) convencional: determinação da estrutura cristalina, do tamanho de grão e da textura cristalográfica das camadas [122];
- Microscopia de Força Atômica (AFM): estudo da morfologia de superfície das camadas, rugosidades, direção de crescimento dos grãos [125].

### 3.2.1 Difratoograma de Raios-X

Realizaram-se todas as medidas de DRX no Lemag/Ufes com um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV [Figura 3.12]. Usou-se a radiação  $K_{\alpha}$  médio do Cu ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ) produzida por tubo de Cu operando com potência de 1,2 kW (30 mA e 40 kV). Utilizou-se a geometria Bragg-Brentano para obtenção dos DRX (ou RRX). Nesta geometria, o tubo e o detector estão na configuração  $\theta - 2\theta$  acoplado (o tubo se move de um ângulo  $\theta$  e o detector de um ângulo  $2\theta$ ), conforme se apresenta na Figura 3.12.

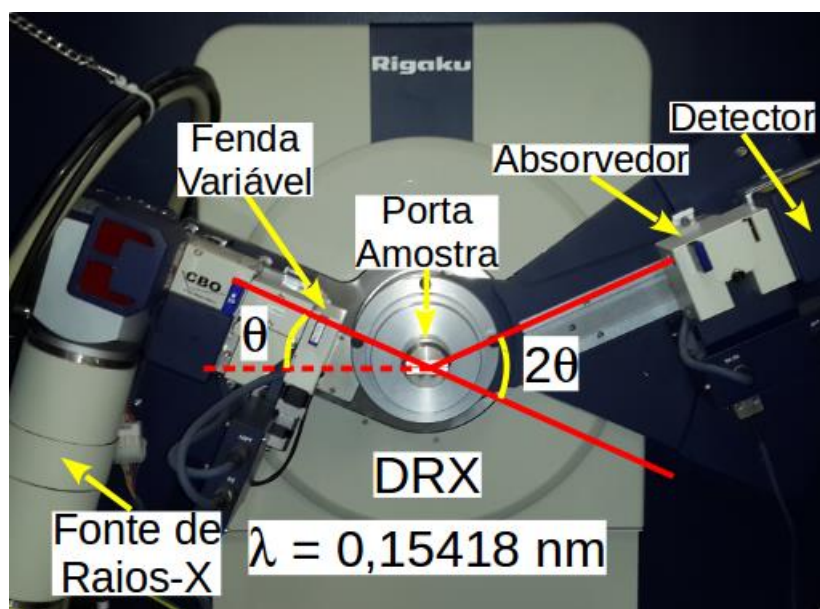


Figura 3.12: Difratorômetro de raios-X, modelo Ultima IV fabricado pela Rigaku instalado nas dependências do Lemag.

Em primeiro lugar, cabe dizer que se usou um filtro de Ni (cortar a radiação  $K_{\beta}$  que pode atingir o detector) para produzir na amostra apenas a radiação  $K_{\alpha}$  médio do Cu. Para as medidas

## Resultados Experimentais e Discussões

de calibração pela técnica de Reflectividade de Raios-X (RRX), utilizou-se o ângulo  $2\theta$  variando no intervalo  $0,4 \leq 2\theta \leq 8,0^\circ$  com passo de  $0,01^\circ$  e para as medidas de DRX convencional  $24 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ . Em ambas as medidas, escolheu-se o tempo de contagem de 2,0 s/ponto.

Pela Lei de Bragg, Eq. (2.1), na qual  $h$ ,  $k$  e  $l$  representam os índices de Miller, para a primeira ordem de difração ( $n = 1$ ), tem-se que, para cada plano cristalino ( $h k l$ ) no qual  $2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$  for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ocorre um pico no DRX em virtude da interferência construtiva entre os sinais da fonte e refletido. Informações mais detalhadas sobre a técnica de DRX encontram-se publicadas na literatura [126].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

Para estruturas cúbicas, o parâmetro de rede ( $a$ ) e  $d_{hkl}$  se relacionam pela Eq. (2.2), enquanto que para estruturas hexagonais,  $a$  e  $c$  com  $d_{hkl}$  define-se pela Eq. (2.3).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Filmes finos depositados pela técnica de *magnetron sputtering* tendem a ser policristalinos no plano, mas podem ser fortemente texturizados na direção perpendicular ao plano do filme. Desta forma, a espessura do filme ( $t$ ) deve ser da ordem do tamanho do grão cristalino ( $L$ ). Para fazer esta verificação, utilizou-se a fórmula de Scherrer Eq. (2.4) [126].

$$L = \frac{K\lambda}{w \cos \theta_B} \quad (2.4)$$

onde  $\theta_B$  é o ângulo do pico difratado em  $\theta$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação da fonte de raios-X,  $K$  é uma constante relacionada a forma do grão, sendo que, para filmes finos e grãos cilíndricos,  $K = 0,9$  e  $w$  é a largura do pico à meia altura, a qual foi corrigida de acordo com os parâmetros experimentais do equipamento, Eq.(2.5).

$$w_{exp} = 0,253 + 0,002.(2\theta) \quad (2.5)$$

Observa-se na Eq.(2.4) que existe uma relação inversa entre o tamanho do grão e a largura do pico a meia altura. Este parâmetro pode fornecer ainda um bom indicativo da textura

da camada depositada (monocristalina ou não perpendicular ao plano do filme).

### 3.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Realizaram-se todas as medidas com o AFM em um modelo SPM-9600, fabricado pela empresa japonesa Shimadzu [Figura 3.13] e instalado no Lemag/Ufes. Realizaram-se, com o software *SPM Manager 3.03*, as análises de rugosidade e tamanho de grão das amostras dos filmes finos de Co. Para a realização deste procedimento, preparou-se um conjunto de amostras sem a camada de proteção para evitar a blindagem dos resultados. Deste modo, para evitar ao máximo o efeito da oxidação da camada magnética, preparou-se a amostra e mediu-se imediatamente após a preparação da mesma no AFM no modo de força constante. Assim, detectou-se claramente a morfologia de superfície dos grãos crescidos nestas amostras sem risco de danificar a ponta do AFM.



Figura 3.13: Microscópio de Força Atômica instalado nas dependências do Lemag.

## 3.3 Caracterização Magnética das Camadas

Utilizaram-se as seguintes técnicas para a análise das propriedades magnéticas:

- Magnetometria DC e AC: medidas de magnetização em função do campo [ $M(H)$ ] e/ou da temperatura [ $M(T)$ ] para obter as propriedades magnéticas dos filmes [o campo coercivo ( $H_C$ ), a magnetização de saturação ( $M_S$ ) e a magnetização remanente ( $M_R$ )];



- Ressonância Ferromagnética, para quantificar os campos de anisotropias magnéticas e os mecanismos de relaxação da magnetização.

### 3.3.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O PPMS (do inglês, *Physical Properties Measurement System* - Figura 3.14) possui vários módulos de medidas a disposição do usuário (calor específico, resistividade elétrica AC,  $M(H)$  no intervalo de  $-70 \leq H \leq 70$  kOe e/ou  $M(T)$  no intervalo de  $1,8 \leq T \leq 1000$  K). Para as medidas magnéticas há duas opções: o módulo ACMS (*AC/DC Magnetometry System*) e o VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Ambos os módulos operam usando a Lei da Indução de Faraday, que sugere a presença de uma força eletromotriz nos terminais de uma bobina quando há uma variação de fluxo magnético na mesma. Ajusta-se a variação do fluxo magnético pela remoção da amostra na região da bobina sensora quando a amostra já possui uma magnetização definida pelo campo magnético DC externo criado pela bobina supercondutora do PPMS (máximo 70 kOe = 7 T). Neste trabalho, utilizou-se o módulo do VSM, com (300-1000 K) e sem (1,8-400 K) o forno acoplado. Na sequência, fornece-se uma descrição mais detalhada dos processos de medidas utilizados.

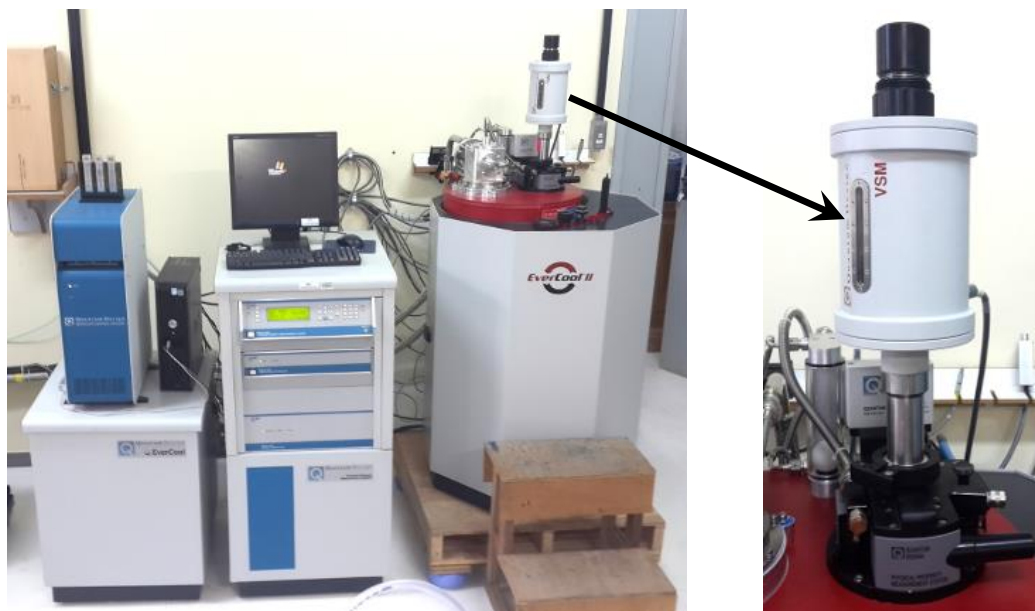


Figura 3.14: Sistema PPMS instalado no Lemag e módulo do VSM instalado.

Para a caracterização magnética utilizaram-se medidas de  $M(H)$  e  $M(T)$  nos processos:

- *Zero Field Cooling* (ZFC)

- *Field Cooling* (FC)
- *Field Heating* (FH)

e medidas de suscetibilidade magnética AC  $[\chi(T,f)]$  para diferentes frequências e campos magnéticos DC aplicados. Encontra-se facilmente na literatura [67] uma descrição detalhada sobre os processos ZFC, FC e FH.

Nas amostras dos Grupos I (Filmes finos de Co), III (bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd) e IV (tricamadas de Co/IrMn/Gd), usou-se o módulo VSM e obtiveram-se os laços de histerese nas temperaturas de  $T = 10, 60$  e  $300$  K com o campo magnético variando no intervalo de  $-10 \leq H \leq 10$  kOe (este intervalo de campo garantiu a saturação dos momentos magnéticos).

Nas amostras do Grupo II (Filmes finos de Gd) usaram-se os módulos VSM (laços de histerese em várias temperaturas desde 10 até 700 K, curvas de magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado  $H_{DC} = 500$  Oe no intervalo de 10 até 700 K) e ACMS (medidas de suscetibilidade magnética no intervalo de 10 até 350 K, nas frequências de 1 e 10 kHz para  $H_{AC} = 10$  Oe e campos magnéticos aplicados  $H_{DC}$  de 50 e 500 Oe).

### 3.3.2 Ressonância Ferromagnética (FMR)

Os conceitos teóricos da técnica de FMR começaram a ser desenvolvidos no início do século XX [127]. Zavoisky [128] e Griffiths [129] observaram independentemente linhas de absorção para Ni, Fe e Co. Landau e Lifshitz [130] descreveram a teoria que posteriormente Kittel [131], [132] modificou e generalizou. Após, estudou-se o fenômeno de FMR para diferentes frequências e geometrias, o que aumentou significativamente a quantidade de trabalhos e o poder da técnica na caracterização magnética dos materiais. Neste ponto, a técnica de FMR pode ser considerada como bem estabelecida e proporciona uma base teórica fundamentada para a interpretação dos espectros [133].

Em um experimento típico de FMR, aplica-se um campo magnético externo à amostra até a saturação da magnetização (spins em fase = modo uniforme). Este campo magnético faz com que estes spins possuam uma frequência de precessão ( $\omega_0$ ), que depende da sua magnitude. Acopla-se o sistema (cavidade/micro-ondas/amostra) e busca-se a ressonância ferromagnética pela variação do campo magnético externo aplicado à amostra. Quando a intensidade do campo magnético é tal que a frequência de precessão da magnetização é igual à frequência da radiação

## Resultados Experimentais e Discussões

de micro-ondas (fonte externa de radiação com frequência fixa  $\omega$ ), quebra-se o acoplamento do sistema (cavidade/micro-ondas/amostra) e a amostra entra em ressonância ferromagnética, absorvendo parcialmente a radiação de micro-ondas. Desta forma, detecta-se a variação de intensidade da radiação refletida pela cavidade.

Na Figura 3.15, esquematizou-se o espectrômetro de FMR utilizado neste trabalho (sistema do Laboratório de Ressonância Paramagnética DF/UFG). Ele se constitui de uma fonte *Klystron* fabricada pela Varian com potência de 500 mW e intervalo de frequência  $8,8 \leq \omega \leq 10$  GHz (banda-X). Por sua vez, direciona-se a radiação pelas guias de onda, onde esta passa por atenuadores, antes de incidir sobre a amostra, e amplificadores, após a incidência para intensificar o sinal refletido/detectado. No experimento, tomou-se o cuidado de se manter a intensidade da radiação baixa para evitar danos à amostra pela incidência de alta radiação (aquecimento e mudanças das propriedades magnéticas).

A cavidade, também fabricada pela Varian, constitui-se por uma peça metálica, oca e retangular produzida com o intuito de formar uma onda estacionária de micro-ondas em seu interior, de modo que se acopla o sistema para que a radiação refletida seja a mínima possível. Um campo magnético oscilante, com  $\omega \sim \text{RF}$ , atua sobre a amostra, perpendicular ao campo magnético estático, gerado por um eletroímã, alimentado por uma fonte de corrente (campo  $H_{max} \cong 8$  kOe). No caso de ressonância,  $\omega \approx \omega_0$ , quebra-se o acoplamento devido à absorção de radiação pela amostra reduzindo a reflexão de micro-ondas pela cavidade. Dois diodos de micro-ondas, operando na região linear de sua curva característica, detectam e retificam esse sinal.

Em particular, gerou-se um sinal com frequência de 100 kHz pelas bobinas de modulação na direção do campo magnético aplicado. Ajustou-se o *lock-in* para detecção de sinais de tensão na frequência modulada. Utilizou-se ainda uma unidade de controle automático de frequência (CAF), acoplada a um diodo de detecção para evitar alterações na frequência da radiação gerada. Um circulador instalado antes da cavidade separa parte da radiação para um sistema adicional de detecção, diodo/*lock-in*, com frequência de modulação de 8 kHz. Mantém-se esta tensão fixa durante toda a medida e, deste modo, mantém-se a radiação no *Klystron* constante. Uma função adicional do circulador é permitir que a radiação circule em apenas um sentido, assim a radiação refletida não retorna à sua fonte [134]. O equipamento permite ainda medidas em baixas temperaturas ( $4 \leq T \leq 300$  K) por meio de um criostato de fluxo de Hélio, produzido pela Oxford (não se realizaram medidas de FMR em função da temperatura neste

trabalho).

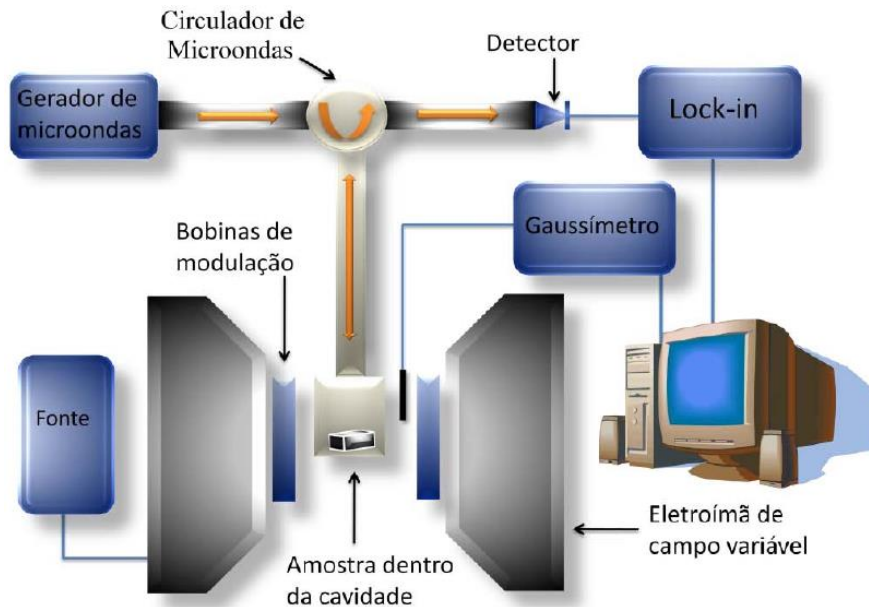


Figura 3.15: Diagrama de blocos do espectrômetro de FMR [125].

Na Figura 3.16, apresenta-se uma curva característica de ressonância ferromagnética (Lorentziana) para a absorção de micro-ondas em função do campo magnético DC (linha em preto). A quantidade de radiação refletida pela cavidade precisa ser amplificada por ser muito pequena. Por isso, em experimentos típicos de FMR utiliza-se um campo magnético de modulação paralelo ao campo estático, e com auxílio do *lock-in*, detecta-se somente o sinal proporcional à frequência de modulação, que possui o formato da derivada da Lorentziana (linha em vermelho). Determinam-se destas curvas o campo de ressonância (linha em azul -  $H_R$ ) e a largura de linha (separação entre as linhas em magenta -  $\Delta H$ ).

No caso de filmes finos e sistemas que possuem anisotropia magnetocristalina, uma única curva de intensidade em função do campo magnético não traz informação suficiente para uma análise detalhada das propriedades magnéticas. Para obtenção destas propriedades, deve-se variar o campo magnético (i) no plano do filme (variação do ângulo azimutal  $\phi_h$ ); ou (ii) perpendicular ao plano do filme (variação do ângulo polar  $\theta_h$ ) e/ou ainda variar a temperatura da amostra.

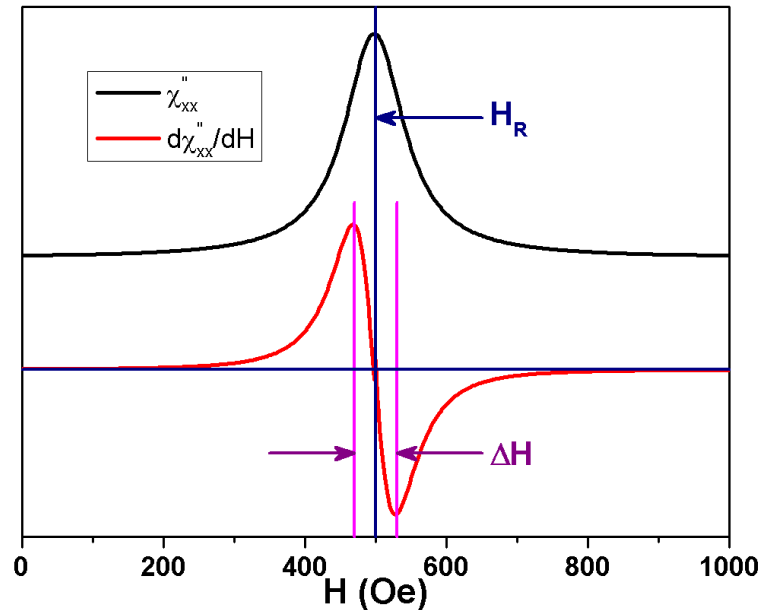


Figura 3.16: Gráfico da curva característica de uma linha de absorção Lorentziana de um espectro de FMR de um ferromagneto típico. Curva de absorção (em preto); derivada da curva de absorção (em vermelho).

Em todas as amostras dos Grupos I, III e IV, obtiveram-se as curvas de intensidade versus campo magnético na temperatura ambiente ( $T = 300$  K) com o campo magnético variando no intervalo  $0 \leq H \leq 8$  kOe (campos que garantem a saturação dos momentos magnéticos dos filmes). Obtiveram-se cada uma das curvas destes grupos com o campo magnético no plano do filme começando do  $0^\circ$  (referente à direção do Si [110]) e completando o ciclo até  $360^\circ$ , com passo de  $10^\circ$  entre as medidas, conforme esquema na Figura 3.17.

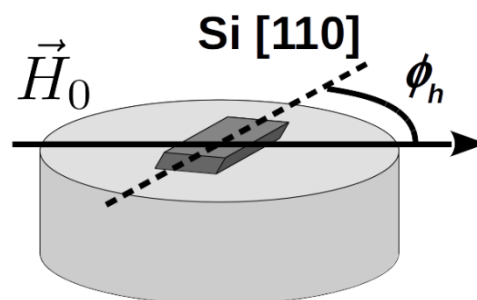


Figura 3.17: Ilustração indicando rotação da amostra ( $\phi_h$ ) em relação ao campo magnético estático  $H_0$  com passos de  $10^\circ$ .

### 3.3.2.1 Dependência angular de $H_R$ e $\Delta H_R$

A Figura 3.18 apresenta o sistema de coordenadas esférico utilizado para escrever as equações de  $H_R$ . Realizaram-se então medidas de FMR nos filmes dos Grupos I, III e IV com o campo DC aplicado no plano do filme, partindo da marca previamente definida no substrato de Si. Desta forma, obtiveram-se vários espectros de FMR e construíram-se as curvas da

dependência angular de  $H_R$  e  $\Delta H_R$  dos espectros. Ajustaram-se as curvas da dependência angular de  $H_R$  considerando três campos de anisotropia: o cúbico ( $H_{KC}$ ), o uniaxial ( $H_{KU}$ ) e o de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ), sendo que este último termo não se aplica para os filmes do Grupo I (monocamadas de Co), pois este fenômeno é característico do contato atômico na interface entre um material antiferromagnético e ferromagnético [26]–[28].

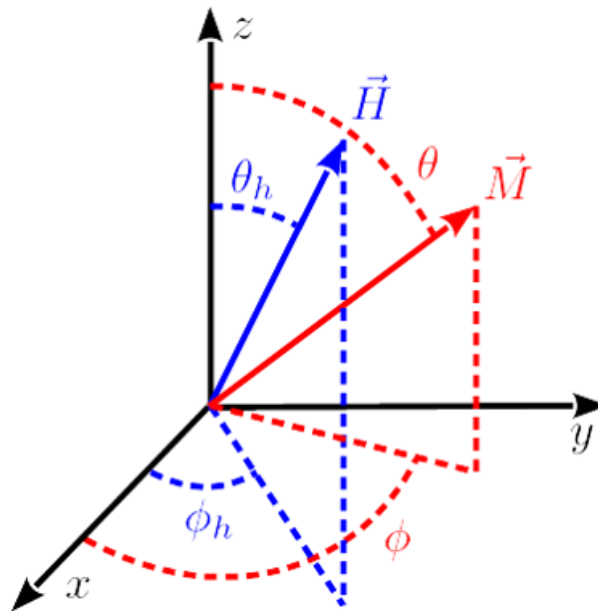


Figura 3.18: Sistema de coordenadas esférico indicando direções de  $M$  e  $H$  em função dos ângulos polar e azimutal.

A Eq. (2.6) refere-se a dependência angular do campo de ressonância considerando apenas os campos de anisotropia magnética cúbica e uniaxial,

$$H_R^{UC} = \frac{1}{2} \sec^2(\phi - \phi_h) (-K_1 \sec(\phi - \phi_h) - K_2 \sec(\phi - \phi_h) + \sqrt{-4(K_1 K_2 - (\omega_0 / \gamma)^2) \cos^2(\phi - \phi_h) + (K_1 \cos(\phi - \phi_h) + K_2 \cos(\phi - \phi_h))^2}) \quad (2.6)$$

onde  $\phi$  é a direção da magnetização,  $\phi_h$  é a direção do campo magnético externo e  $K_1$  e  $K_2$  são dados por:

$$\begin{aligned} K_1 &= H_{KC} \cos(4(\eta_C - \phi)) - H_{KU} \cos(2(\eta_U - \phi)) \\ K_2 &= M + H_{KC} (1 - \sin^2(2(\eta_C - \phi)) / 4) - H_{KU} \cos^2(\eta_U - \phi) \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde  $\eta_C$  e  $\eta_U$  representam, respectivamente, os ângulos do eixo fácil dos campos de anisotropias  $H_{KC}$  (campo efetivo de anisotropia magnetocristalina cúbica) e  $H_{KU}$  (campo efetivo de anisotropia uniaxial) com a direção de referência do Si [110].

Já para as bicamadas e tricamadas (Grupos III e IV), faz-se necessário incluir, na energia

## Resultados Experimentais e Discussões

total magnética, a contribuição da anisotropia devido ao efeito de  $EB$ . Desta forma, reescreve-se a dependência angular de  $H_R$  da seguinte forma [135]:

$$H_R^{EB} = \left( \sqrt{\left( H_1^{ef} - H_2^{ef} + M + H_{KU} \sin^2(\phi - \eta_U) \right)^2 + 4(\omega_0 / \gamma)^2} \right. \\ \left. + H_{KU} (1 - 3 \cos^2(\eta_U - \phi_h)) - M - H_1^{ef} - H_2^{ef} - 2H_{AR} \right) / 2 \cos(\phi - \phi_h) \quad (2.8)$$

onde  $H_1^{ef}$  e  $H_2^{ef}$  são dados por:

$$H_1^{ef} = \frac{H_W \cos \beta \cos(\phi - \beta) - H_{EB} \sin^2(\phi - \beta)}{(H_W / H_{EB}) \cos \beta + \cos(\phi - \beta)} \\ H_2^{ef} = \frac{H_W \cos \beta \cos(\phi - \beta)}{(H_W / H_{EB}) \cos \beta + \cos(\phi - \beta)} \quad (2.9)$$

onde,  $H_{EB}$  é o campo efetivo de  $EB$ ;  $\beta$  é o ângulo entre  $H_{EB}$  e a direção de referência do Si[110];  $H_{AR}$  é o campo de anisotropia rotatória, responsável por deslocar a curva de  $H_R$  para baixo [136]. Em outras palavras,  $H_{AR}$  relaciona-se com grãos na interface FM/AF que se orientam com o campo magnético externo, resultando em um efeito equivalente a um aumento no valor de  $M$  do sistema. Para gerar o gráfico da curva de  $H_R(\phi_h)$  pela Eq.(2.8), despreza-se a contribuição de  $H_{KC}$  frente aos campos  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$  nos casos das bicamadas e tricamadas (o valor de  $H_{KC}$  está contido na incerteza de  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$ ).

Na Figura 3.19, apresentam-se os gráficos da dependência angular dos campos de anisotropia para um filme com simetria puramente cúbica [Figura 3.19(a)] e puramente uniaxial [Figura 3.19(b)], descritos pela Eq. (2.6). Na Figura 3.19(c), apresenta-se gráfico do comportamento de  $H_R$  de um filme contendo somente a contribuição do campo  $H_{EB}$  no qual definiu-se a direção de fácil magnetização  $\beta = 0^\circ$ . Adotou-se para este cálculo o campo de anisotropia devido às paredes de domínio [137] como  $H_W = 900$  Oe, uma vez que, em nossos filmes, o campo magnético efetivo de formação de parede de domínio é muito intenso, ou seja,  $H_W \gg H_{EB}$ . Escolheram-se estes parâmetros de forma a familiarizar o leitor com o comportamento experimental característico de filmes com simetria cúbica ou C4 [Figura 3.19(a)], a simetria uniaxial ou C2 [Figura 3.19(b)] e a anisotropia unidirecional ou  $EB$  que apresenta forma de “sino” para  $H_R(\phi_h)$  [Figura 3.19(c)].

## Resultados Experimentais e Discussões

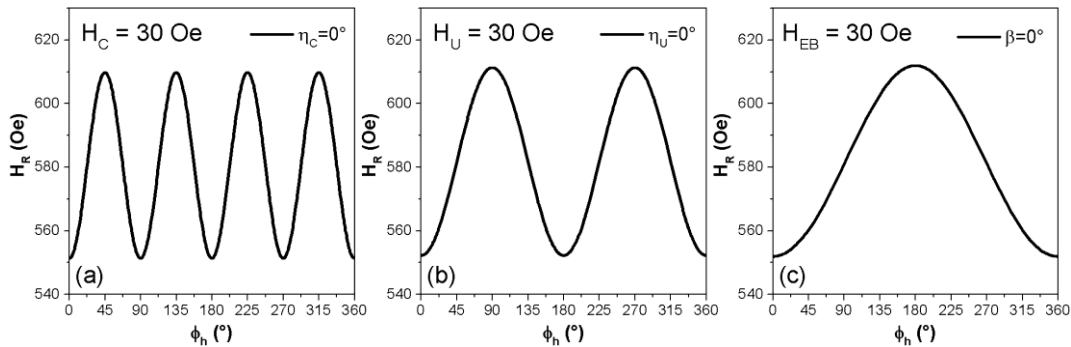


Figura 3.19: Dependência angular de  $H_R$  [ $H_R(\phi_h)$ ] para as anisotropias (a) cúbica, (b) uniaxial e (c) de  $EB$ ; com  $H = 30$  Oe e defasadas entre si.

Individualmente, com a direção de fácil magnetização ao longo da direção [110] do substrato de Si, destacam-se os seguintes aspectos das curvas de  $H_R(\phi_h)$  de cada uma das anisotropias:

- Cúbica: Curva de  $H_R(\phi_h)$  contendo 4 máximos, separados de  $90^\circ$  [Figura 3.19(a)];
- Uniaxial: Curva de  $H_R(\phi_h)$  contendo 2 máximos defasados de  $180^\circ$  [Figura 3.19(b)];
- de  $EB$ : Curva de  $H_R(\phi_h)$  contendo somente um máximo [Figura 3.19(c)].

Outra informação adicional que se obtém de medidas de FMR, refere-se à largura de linha ( $\Delta H$ ) dos espectros, relacionada com o tempo de relaxação da magnetização e com os defeitos criados nos filmes.  $\Delta H_R$  possui duas contribuições: intrínseca e extrínseca, ou seja,  $\Delta H_R = \Delta H_I + \Delta H_E$ , onde  $\Delta H_I$  corresponde ao amortecimento de Gilbert e  $\Delta H_E = \Delta H_{2m} + \Delta H_{Inoh}$  corresponde ao amortecimento referente aos defeitos e não uniformidades no filme, como flutuações dos campos  $H_K$  e dos respectivos ângulos [134]. Em geral, o efeito da mosaicidade ocorre devido à deposição de material nas laterais do substrato. Entretanto, para a realização das medidas de FMR, cortaram-se todas as amostras de filmes finos de Co para eliminar esta flutuação. Desta forma, pode-se descartar a variação de  $\Delta H$  devido à mosaicidade. Na sequência fez-se uma breve discussão dos principais mecanismos da largura de linha:

- Gilbert (intrínseco = transferência da energia das micro-ondas diretamente para a rede cristalina por meio da interação da magnetização com excitações elementares), Eq.(2.10) [138]: este é um termo proporcional a frequência ( $\omega$ ) da radiação de micro-ondas e como  $\omega = \text{constante}$ , tem-se que  $\Delta H_{Gilbert}$  é constante. Na Figura 3.20(a), apresenta-se o comportamento angular de  $\Delta H_{Gilbert}$ .



$$\Delta H_{Gilbert} = \frac{2\omega\alpha_G}{\gamma\sqrt{3}} \quad (2.10)$$

onde  $\alpha_G = G/\gamma M$  é o parâmetro de amortecimento de Gilbert,  $\gamma$  é o fator giromagnético ( $\gamma = g\mu_B/\hbar$ ) e  $G$  é uma constante, e relaciona-se com a suscetibilidade dos elétrons de condução e ao tempo de *spin-flip* [139], de acordo com a relação  $G = \chi/t_{sf}$ .

- 2 Magnons 4-fold (extrínseco = perde-se a energia do modo uniforme por causa dos defeitos, impurezas, superfícies e interfaces no filme), Eq. (2.11) [138]: Esta contribuição se relaciona a presença de defeitos aleatórios de lados  $a$  e  $c$  na superfície do filme. Na Figura 3.20(b), apresenta-se a dependência angular de  $\Delta H_{2m}$  para a simetria 4-fold:

$$\Delta H_{2m}^{4f} = \frac{\Gamma^{4f}}{\gamma} ac \left( \frac{g_X W_Y + g_Y W_X}{W_X + W_Y} \right)^2 \arccos \sqrt{\frac{W_X}{W_Y}} \quad (2.11)$$

onde  $W_X$  e  $W_Y$  relacionam-se com os campos de anisotropia presentes no filme e  $g_X$  e  $g_Y$  são funções dos lados dos defeitos ( $a$  e  $c$ ) [138].

- 2 Magnons 2-fold (extrínseco), Eq. (2.12) [138]: esta contribuição se relaciona com a interação dipolar entre grãos alinhados paralelamente entre si [Figura 4.5]. Na Figura 3.20(c), apresenta-se a dependência angular de  $\Delta H_{2m}$  para a simetria 2-fold.

$$\Delta H_{2m}^{2f} = \frac{\Gamma^{2f}}{\gamma} \cos^4(\phi - \phi_{2f}) \quad (2.12)$$

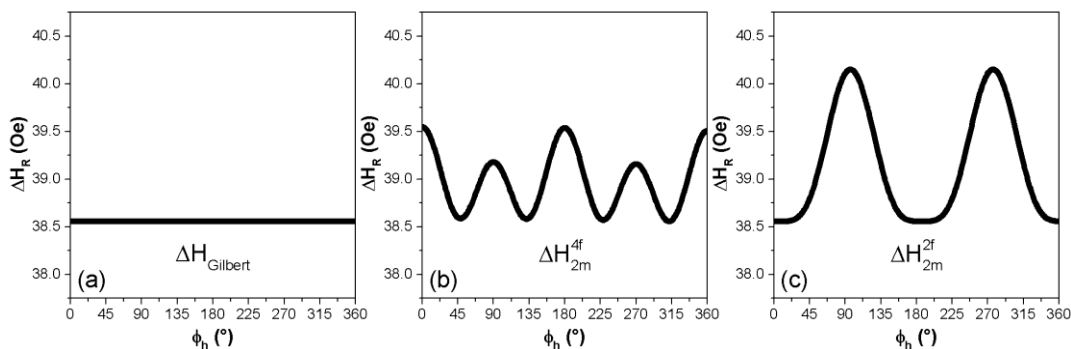


Figura 3.20: Dependência angular de  $\Delta H_R$  para as larguras de linha (a) Gilbert, (b) 2 magnons (2m) com simetria *four-fold* (4f) e (c) 2 magnons com simetria *two-fold* (2f);

Desta forma, pode-se expressar a contribuição total para a largura de linha como a soma das contribuições individuais, Eq.(2.13).

$$\Delta H_R = \Delta H_{Gilbert} + \Delta H_{2M}^{4f} + \Delta H_{2M}^{2f} \quad (2.13)$$

## Capítulo 4

# 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Discutem-se, neste capítulo, os resultados para as amostras dos Grupos I, II, III e IV. Para referência futura, utilizou-se uma notação simplificada para nomear as amostras: conforme segue:

Grupos I, III e IV: **MagX $\omega$ 30** refere-se à amostra com camada magnética Mag = Co, Co/IrMn, IrMn/Gd, Co/IrMn/Gd e X = A, C, A', com velocidade angular  $\omega = 30$  rpm, ângulo de deposição, medido em relação a normal, referente à posição X no porta-substrato [Figura 3.10]. Prepararam-se todas as amostras do Grupo I com espessura  $t_{Co} = 10$  nm e para as amostras dos Grupos III e IV, escolheram-se as espessuras  $t_{Mag} = 10, 15, 20$  nm, respectivamente para Co, IrMn e Gd com o substrato à temperatura ambiente,  $T_S = 300$  K.

Grupo II: **Gdt10T300** refere-se à amostra preparada com espessura  $t_{Gd} = 10$  nm e temperatura do substrato  $T_S = 300$  K. Prepararam-se todas as amostras do Grupo II com velocidade angular  $\omega = 30$  rpm e ângulo de deposição  $\alpha = 32^\circ$ , referente à posição C do porta-substrato.

### 4.1 Camada semente (*buffer*) de Ta

Nesta seção, apresentam-se os resultados para dois filmes simples de Ta depositados sobre Si[001], com espessuras  $t_{Ta} = 10$  e 20 nm e que se nomearam respectivamente por Ta(10) e Ta(20). Usaram-se estes filmes para caracterização de suas propriedades estruturais e magnéticas, já que se escolheu o sistema (Si/Ta) para crescimento dos filmes magnéticos investigados. A camada semente de Ta favorece uma superfície com baixa rugosidade e o crescimento de filmes de Co e Gd com fases cúbicas de faces centradas (*fcc*).

Na Figura 4.1(a), apresenta-se o difratograma de raios-X (DRX) da amostra Ta(20) preparada com base nos valores da Tabela 3.3 [o filme Ta(10) não apresentou picos de Bragg no DRX]. A posição angular  $2\theta = 33,44^\circ$  [124] para o filme Ta(20) é um indicativo da fase *bct*

do Ta ( $\beta$ -Ta), com parâmetros de rede  $a = 1,021$  nm e  $c = 0,532$  nm, Figura 4.1(b).

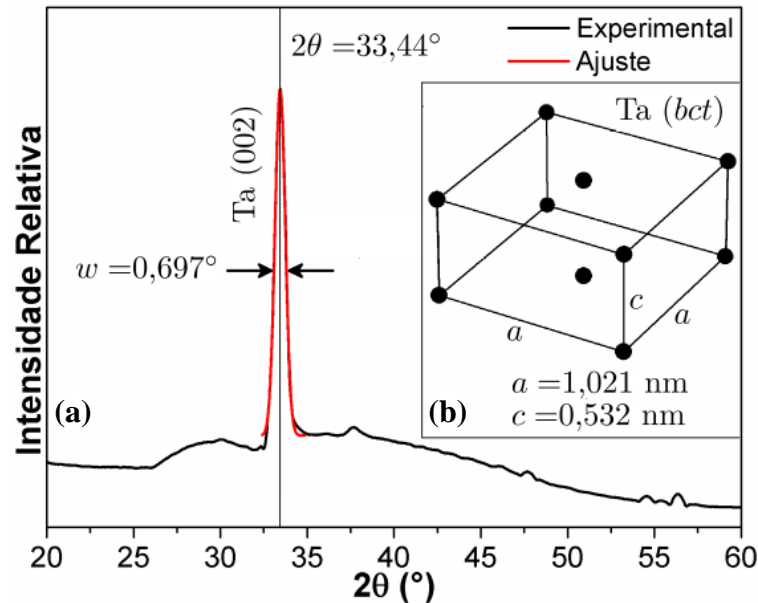


Figura 4.1: (a) Difratoograma de raios-X para um filme simples de Ta com 20 nm de espessura depositado sobre substrato de Si. (b) Estrutura cristalina *bct* e parâmetros de rede do Ta.

Corrigiu-se a largura do pico à meia altura, essencial para o cálculo do tamanho de grão perpendicular à superfície, subtraindo-se a Eq. (2.5) do valor ajustado para a largura a meia altura, resultando em  $w = (0,337 \pm 0,004)^\circ$ . Deste modo, pela Eq. (2.4), obtém-se um tamanho de grão  $L = (22 \pm 2)$  nm, coerente com a espessura calculada pela taxa de deposição. Além disso, nota-se a presença de um único pico de difração, o que indica que o filme de Ta está texturizado na direção perpendicular ao plano, pois não aparecem outros picos referentes ao filme, somente ao substrato. A ausência de picos de difração para o filme Ta(10) poderia sugerir a formação de fase amorfa para esta espessura, entretanto, como o filme Ta(20) apresenta o pico e seu tamanho de grão é da ordem da espessura do filme, pode-se assumir que o Ta é cristalino também no filme Ta(10).

Na Figura 4.2, apresenta-se uma curva de  $M(H)$  para a amostra Ta(10). Pode-se entender o comportamento da magnetização com base na sobreposição de dois sinais:

- (i) Sinal diamagnético do substrato de Si, dominante para  $H > 2$  kOe;
- (ii) Sinal paramagnético do Ta, dominante na região de campo nulo.

Tomando-se a região linear ( $H > 2$  kOe) da curva  $M(H)$  em preto e ajustando-se a inclinação, determina-se a suscetibilidade magnética do Si [ $\chi_{Si}(\text{exp}) = -3,9 \mu\text{emu/Oe.cm}^3$ ], cujo valor encontra-se muito próximo do resultado teórico para o Si, ou seja,  $\chi_{Si}(\text{teo}) = -3,7$

$\mu\text{emu}/\text{Oe}\cdot\text{cm}^3$ . A diferença percentual de  $\Delta\chi\% = 5\%$  entre os valores da susceptibilidade, sugere a alta qualidade dos substratos utilizados neste trabalho (todos pertencentes ao mesmo lote e fornecidos pela empresa AJA [25]). Adicionalmente, constata-se que o sinal do substrato é relativamente baixo, podendo ser desconsiderado quando comparado com sinais magnéticos como no caso da amostra Gdt10T763, que se discutirá adiante. Todas as curvas  $M(H)$  passaram por um tratamento de dados. Neste procedimento, removeu-se a parte diamagnética referente ao substrato para melhor visualização do comportamento da magnetização máxima ( $M_{max}$ ).

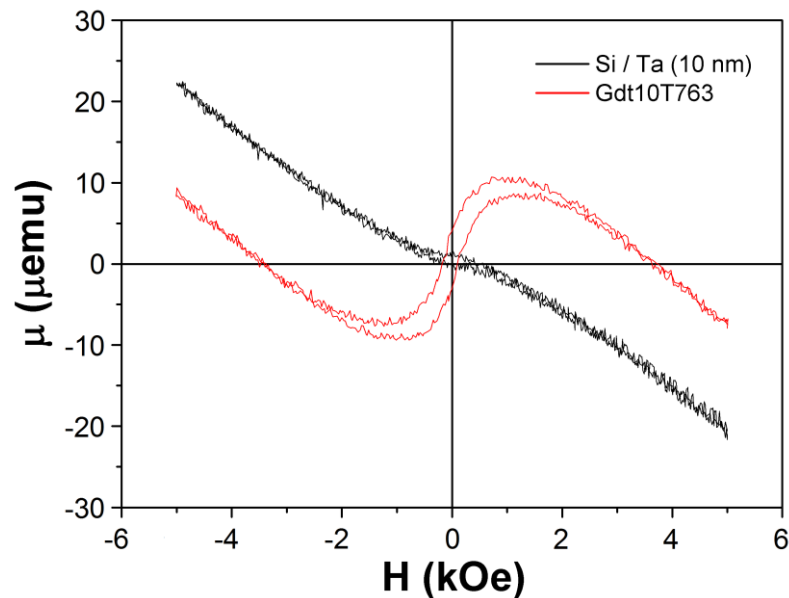


Figura 4.2: Curva de  $M(H)$  para uma amostra de Si/Ta(10) [preto]. Por comparação, apresenta-se o resultado de magnetização do filme Gdt10T763.

## 4.2 Filmes de Co (Grupo I)

Na Figura 4.3, apresentam-se três DRX das amostras  $\text{CoC}\omega_0$ ,  $\text{CoC}\omega_{30}$  e  $\text{CoC}\omega_{40}$  preparadas na posição central do porta-substrato, com diferentes velocidades de rotação do porta-substrato. Observa-se que, independente da velocidade de rotação, todos os filmes encontram-se na fase  $\beta$ -Co (estrutura cristalina *fcc*) e texturizados na direção (111). Obteve-se o mesmo comportamento para os DRX das amostras  $\text{CoA}\omega_0$ ,  $\text{CoA}\omega_{30}$  e  $\text{CoA}\omega_{40}$ . Utilizou-se a fórmula de Scherrer [Eq. (2.4)] com a largura a meia altura corrigida [Eq. (2.5)] para determinar o tamanho de grão do Co ( $L_{Co}$ ) na direção perpendicular ao plano do filme. Verificou-se por meio deste procedimento a coerência com a espessura calibrada na deposição, obtendo-se assim  $L_{Co} \sim 10$  nm.

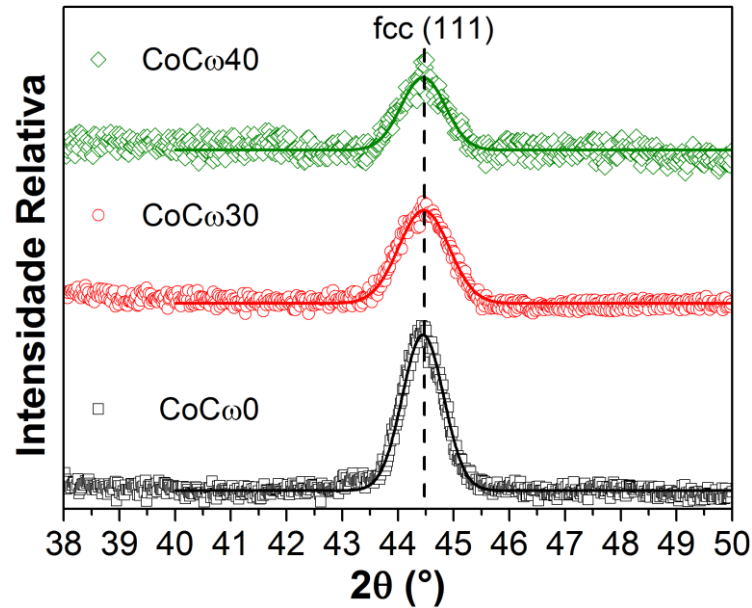


Figura 4.3: Difratoograma de raios-X das amostras de Co preparadas na posição central do porta-substrato para diferentes velocidades de deposição. As linhas contínuas representam ajustes

Como citado anteriormente, para o AFM preparou-se um novo conjunto de amostras sem a camada de proteção de Ta. Buscou-se reduzir, ao máximo, o efeito da oxidação da amostra realizando-se todas as medidas de AFM com o término do preparo da amostra. Para esta análise, utilizaram-se 3 amostras que são:  $\text{CoC}\omega 0 (\alpha = 55^\circ)$ ;  $\text{CoC}\omega 0 (\alpha = 32^\circ)$ ;  $\text{CoC}\omega 40 (\alpha = 32^\circ)$ ; preparadas, respectivamente, nas situações de máxima anisotropia do Co (sem rotação e com inclinação  $\alpha = 55^\circ$  [62]) e no centro do porta-substrato parada ( $\omega = 0$  rpm) e com velocidade máxima de rotação ( $\omega = 40$  rpm).

Na Figura 4.4, apresentam-se imagens de AFM das duas amostras preparadas respectivamente em repouso ( $\omega = 0$  rpm) e com a maior velocidade de rotação do equipamento ( $\omega = 40$  rpm). Na Figura 4.4(a), nota-se claramente os grãos alongados, considerando-se ainda que a marca de referência do substrato de Si[110] está alinhada com o vapor de deposição, verifica-se que o ângulo entre o vapor de deposição e a direção de alongamento dos grãos é de  $90^\circ$ , comportamento este coerente com o efeito de *self-shadowing* dominante em deposições realizadas em condições similares [140]. Já na imagem da Figura 4.4(b) evidencia-se o efeito de  $\omega$  na morfologia dos grãos, que não apresentam padrões de alinhamento uniaxial, como no caso anterior, também coerente com as condições de deposição, ou seja, a rotação durante a deposição uniformiza o crescimento.

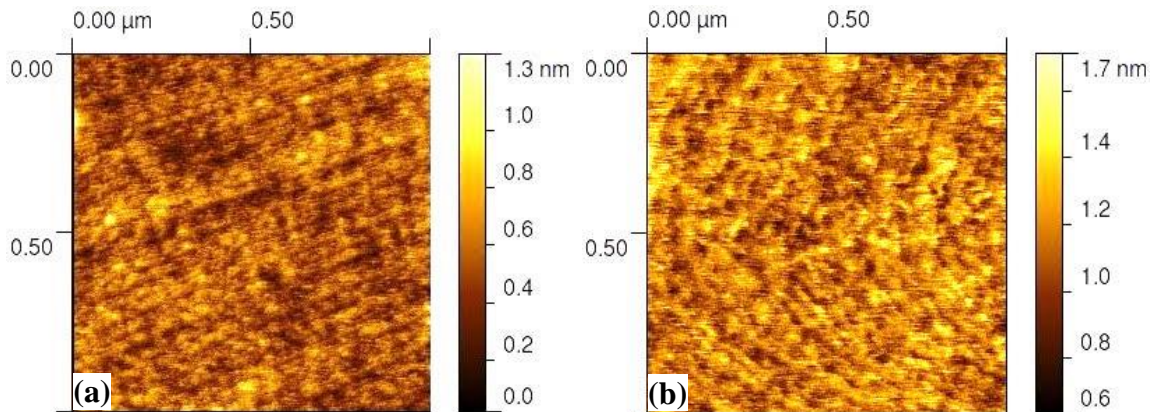


Figura 4.4: Imagem de microscopia de força atômica para as amostras (a)  $\text{CoC}\omega 0$  e (b)  $\text{CoC}\omega 40$ .

Para compreender melhor as propriedades da superfície do filme, realizaram-se análises de perfil dos filmes e rugosidades na superfície. Na Figura 4.5, traçaram-se as linhas (A-B e C-D) para análise de perfil nas amostras  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$  e  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$ , respectivamente, revelando os resultados de variação da rugosidade ilustrados nas Figuras 4.5(c) e (d). Pelo perfil da amostra  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$  na linha A-B, perpendicular ao crescimento do grão, notam-se grãos pouco espaçados entre si e de larguras da ordem de 30 nm. Já ao longo da linha C-D (paralelo ao crescimento do grão), observa-se uma uniformidade na altura do grão com valor médio em torno de 0,40 nm. Já para a amostra  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$  na linha A-B, observam-se grãos bem definidos com largura de aproximadamente 21 nm e separados por vales (efeito de sombra) de 11 nm de largura. Ao longo da linha C-D, observa-se a altura variando pouco em relação ao tamanho do grão tomado nesta análise. De acordo com estes resultados, pode-se inferir que o campo de anisotropia uniaxial é maior no filme  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$ , quando comparado com o do filme  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$ ; corroborando resultados reportados na literatura [62]. No caso da amostra  $\text{CoC}\omega 40(\alpha = 32^\circ)$ , Figura 4.4(b), nota-se que os grãos não se organizaram no mesmo padrão da amostra  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$ . Entretanto, a região da análise de AFM é pequena em comparação a toda a superfície do filme. Deste modo, pode haver uma direção de anisotropia uniaxial não nula nestas amostras depositadas com velocidade de rotação.

Conforme visto no procedimento de preparação dos filmes, o sistema *Sputtering* apresenta uma inclinação natural de  $32^\circ$  das *magnetrons* em relação à posição central do porta-substrato. Para aumentar a eficiência do efeito de *self-shadowing* e, por consequência, o campo de anisotropia uniaxial  $H_{KV}$  no Co, modificou-se a geometria do porta-substrato relativo ao canhão de *sputtering* para se obter o ângulo de deposição com máximo campo de anisotropia,

## Resultados Experimentais e Discussões

55°, conforme observado por Alameda *et al.* [62]. Ainda com base na Figura 4.5, analisaram-se determinadas regiões e a área total da imagem de AFM, com estes valores, organizou-se a Tabela 4.1 com os parâmetros das análises. Para mais detalhes sobre o significado das rugosidades consultar o Apêndice A.

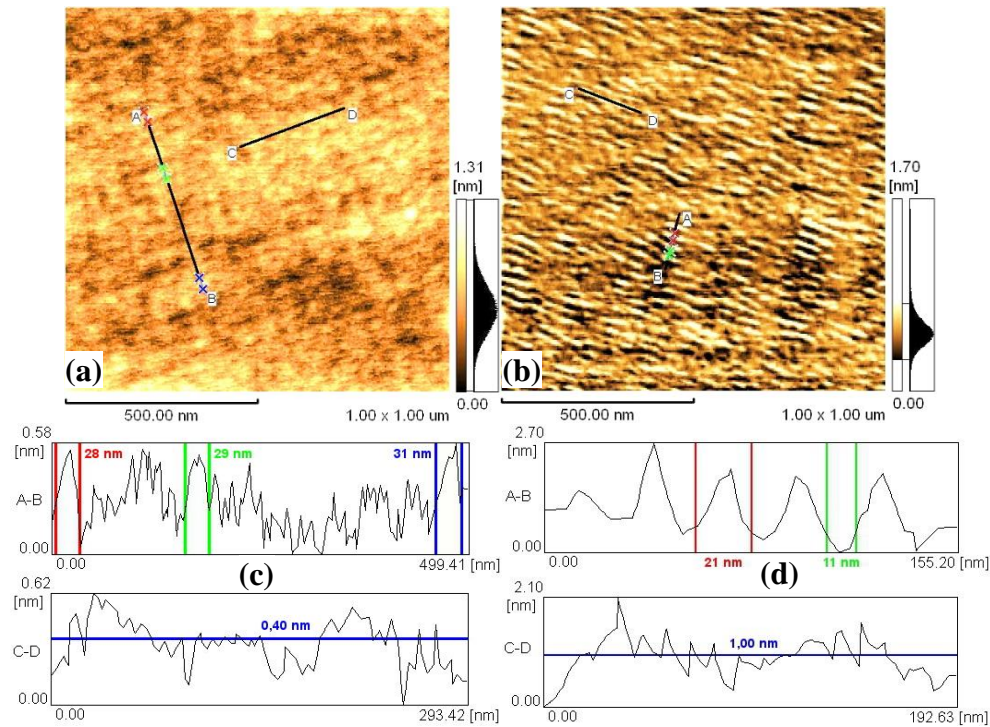


Figura 4.5: Imagem de microscopia de força atômica e análise de perfil para as amostras (a,c)  $\text{CoC}\omega 0 (\alpha = 32^\circ)$  e (b,d)  $\text{CoC}\omega 0 (\alpha = 55^\circ)$  nas regiões indicadas pelas retas A-B e C-D.

Tabela 4.1: Parâmetros ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$  e  $R_{zjis}$ ) determinados pela análise das imagens de AFM das amostras  $\text{CoC}\omega 0 (\alpha = 32$  e  $55^\circ)$ . Mais detalhes sobre  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$  e  $R_{zjis}$  no Apêndice A.

Amostra	Região	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)	$R_z$ (nm)	$R_{zjis}$ (nm)
<b>CoC<math>\omega</math>0</b> ( $\alpha = 32^\circ$ )	A	0,34	0,41	1,89	0,87
	B	0,72	0,83	2,43	1,09
	Total	0,35	0,44	2,59	1,26
<b>CoC<math>\omega</math>0</b> ( $\alpha = 55^\circ$ )	A	0,30	0,40	2,72	1,19
	B	0,45	0,57	5,42	1,89
	Total	0,36	0,47	5,37	2,55

Comparando-se os resultados para  $R_a$  e  $R_q$  na área total, verifica-se que estes são aproximadamente os mesmos, indicando uniformidade na superfície das amostras. Entretanto,

para  $R_z$  e  $R_{zjis}$ , estes são aproximadamente 2 vezes maiores para a amostra  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$  em comparação à  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$ , sugerindo uma rugosidade localizada maior na amostra  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$ , em coerência com a imagem de AFM da Figura 4.5(b).

Para as análises de FMR, utilizaram-se os parâmetros definidos com base na Figura 4.6, onde se definiram:  $H_{KU}$ ,  $H_{KC}$  e  $H_{EB}$  como os campos de anisotropia uniaxial, cúbica e de  $EB$ , respectivamente;  $\eta_U$ ,  $\eta_C$  e  $\beta$  como os ângulos, em relação à direção do  $\text{Si}[110]$ , de  $H_{KU}$ ,  $H_{KC}$ , e  $H_{EB}$ , respectivamente;  $\Delta\eta_{UC}$  o ângulo entre os campos de anisotropia  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$  e  $\Delta\eta_{UE}$  o ângulo entre os campos de anisotropia  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$ .

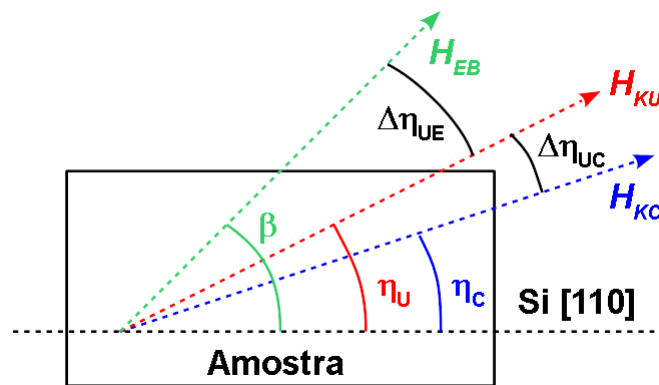


Figura 4.6: Esquemático dos parâmetros de FMR ajustados para os filmes.

Para o estudo das propriedades magnéticas dos filmes de  $\text{Co}$ , prepararam-se inicialmente três amostras (posicionadas em  $A$ ,  $B$  e  $C$ , conforme Figura 3.2) com velocidade de rotação  $\omega = 30$  rpm e espessura  $t_{\text{Co}} = 10$  nm. Durante o processo de deposição, aplicou-se um campo magnético com intensidade  $H_D = 220$  Oe paralelo ao plano das amostras e alinhado com a direção  $[110]$  do substrato de  $\text{Si}$ . Realizaram-se medidas de FMR no plano para estas amostras e apresentam-se os resultados na Figura 4.7. Como se observa a intensidade do campo de anisotropia uniaxial ( $H_{KU}$ , em verde) e a posição do eixo fácil (em laranja) variam significativamente em função da posição da amostra no porta-substrato.

Para se entender melhor este comportamento, prepararam-se as amostras do Grupo I variando-se a posição da amostra (Posições  $A$  e  $C$ ) no porta-substrato, a velocidade de rotação ( $\omega = 0, 30$  e  $40$  rpm) e o campo de deposição ( $H_D = 0$  ou  $220$  Oe).



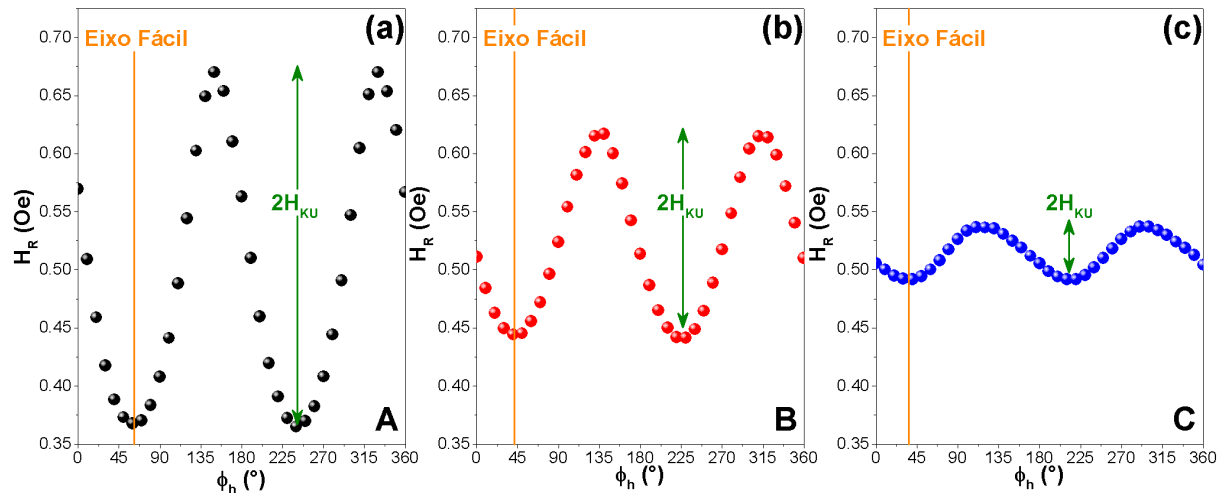


Figura 4.7: Dependência angular do campo de ressonância para amostras de Co preparadas com velocidade angular  $\omega = 30$  rpm e campo de deposição  $H_D = 220$  Oe nas posições (a) A, (b) B e (c) C do porta-substrato.

Considerando o máximo campo de anisotropia uniaxial [Figura 4.7(a)] do filme CoA $\omega$ 30 (Posição A), tomaram-se curvas  $M(H)$  para os seguintes ângulos (ângulo definido em relação à direção [110] do Si = referência das medidas deste trabalho)  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $0^\circ$  e  $-45^\circ$  e, apresentam-se os resultados na Figura 4.8, que também contém a dependência angular de  $H_R$  Figura 4.8 (a) para análise comparativa. Obtiveram-se as curvas  $M(H)$  para um campo máximo de varredura de  $\pm 6$  kOe. Tomou-se a seguinte seqüência de medidas.

Em primeiro lugar, posicionou-se a amostra com a marca de referência alinhada com o campo de medida ( $\phi_h = 0^\circ$  [Figura 4.8(b): vermelho]) e tomou-se um laço  $M(H)$ . Subsequentemente, repetiu-se este procedimento para  $\phi_h = +45^\circ$  [Figura 4.8(c): azul];  $0^\circ$  [não exibido] e  $-45^\circ$  [Figura 4.8(d): verde] para o mesmo pedaço da amostra. Nota-se, tomando como referência o ângulo  $0^\circ$ , quando varia-se o ângulo para valores positivos, a amostra atinge a magnetização máxima mais rapidamente e para valores negativos, atinge-se a magnetização máxima somente em maiores valores de campo magnético [vide especificamente as curvas da Figura 4.8(c) e (d)]. Este comportamento está em coerência com os dados da dependência angular de  $H_R(\phi_h)$  observado na Figura 4.8(a), ou seja, há coerência entre as posições dos eixos fácil e difícil determinados pela técnica de FMR [ $H_R(\phi_h)$ ] e por magnetometria [ $M(H)$ ].

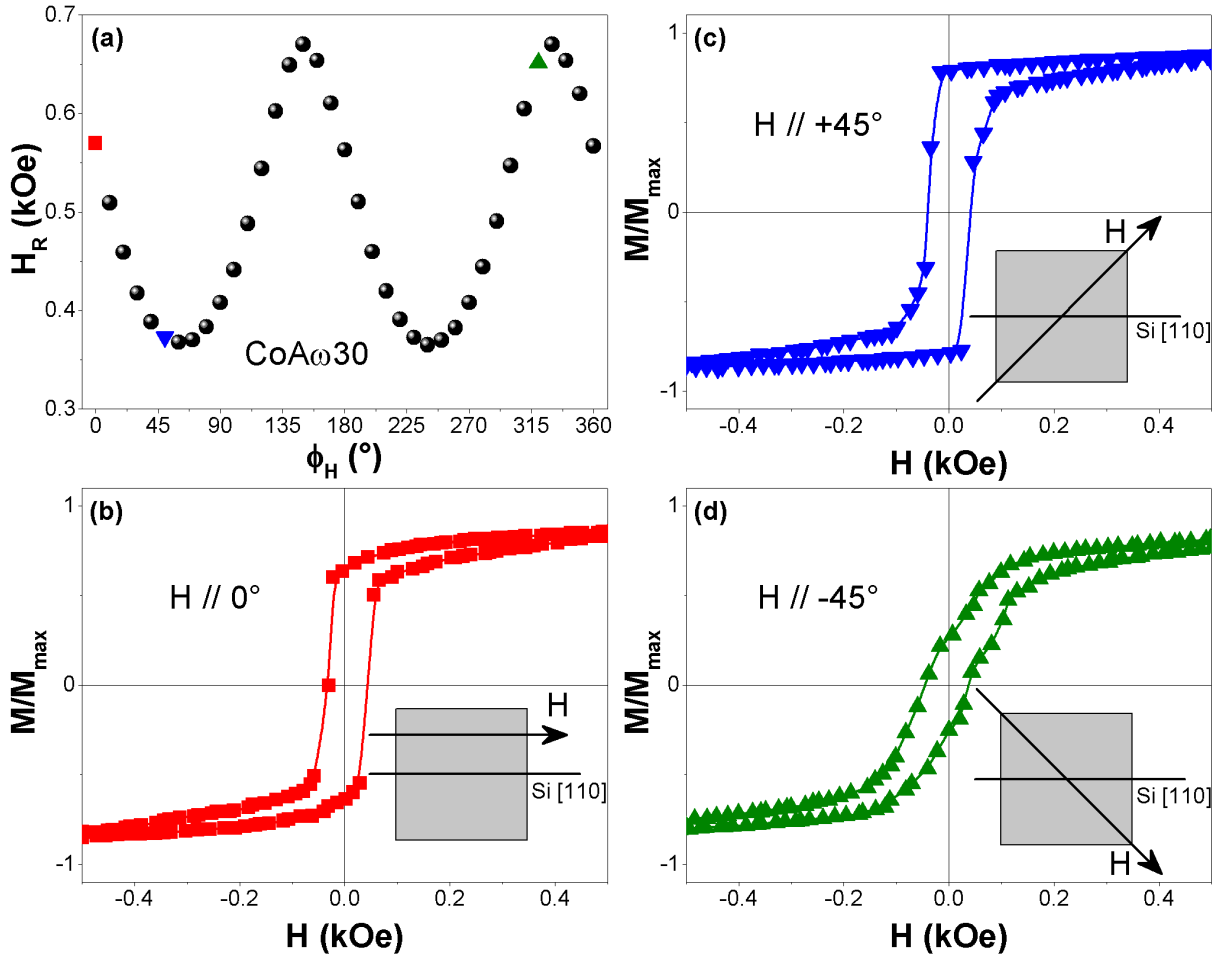


Figura 4.8: Medidas magnéticas da amostra  $\text{CoA}\omega 30$ . (a) Dependência angular de  $H_R(\phi_h)$ ; (b) Curvas  $M(H)$  medidas para  $\phi_h = 0^\circ$ ; (c)  $\phi_h = +45^\circ$  [eixo fácil] e (d)  $\phi_h = -45^\circ$  [eixo difícil]. Os pontos  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangledown$  e  $\blacktriangle$  em (a), representam as posições angulares onde tomaram-se os laços de histerese em (b), (c) e (d), respectivamente.

As medidas de  $M(H)$  fornecem importantes parâmetros para a análise das propriedades magnéticas; dentre estes parâmetros destacam-se: magnetização máxima  $M_{max}$  [considera-se  $M_{max} \cong M_S$ , pois  $T_{medida}$  (300 K)  $\ll T_C^{\text{Co}}$  (~1380 K - valor da temperatura de Curie  $T_C$  do Co massivo)] e o campo coercivo ( $H_C$ ), por exemplo. Desta forma, conhecendo-se a estrutura cristalina, pode-se estimar o momento magnético por átomo do filme através da Eq. (3.1):

$$\mu(\mu_B) = \frac{M_{At} M_S}{\rho \mu_B N_A} \quad (3.1)$$

onde  $M_{At}$  é a massa atômica;  $M_S$  a magnetização de saturação;  $\rho$  é a densidade volumétrica;  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $N_A$  é o número de Avogadro.

Apresentam-se as curvas de  $M(H)$  para os filmes de Co preparados na posição central (C) [Figura 4.9(a)] e na extremidade (A) [Figura 4.9(b)] do porta-substrato variando-se a

## Resultados Experimentais e Discussões

velocidade de rotação, com o campo magnético aplicado na direção [110] do Si ( $\phi_h = 0$ ). Nota-se que algumas amostras apresentam laços de histerese diferentes da forma quadrada observada quando se realiza a medida no eixo fácil da amostra.

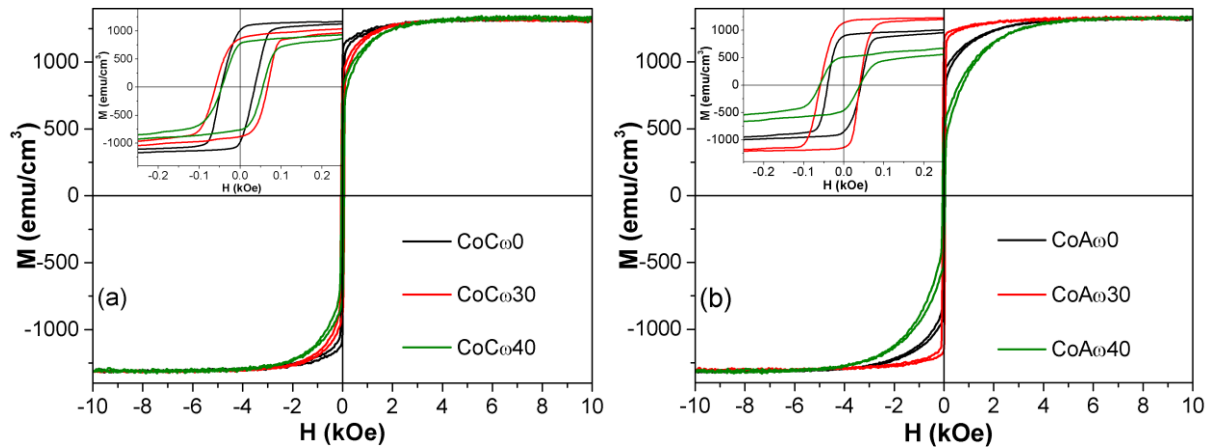


Figura 4.9: Curvas  $M(H)$  para os filmes de Co preparados com o substrato na (a) posição central e (b) extremidade do porta-substrato com diferentes velocidades de rotação. Figuras com ampliação da parte central para visualização de  $H_C$ .

Nota-se que o valor de  $M_{max}$  praticamente independe da posição da amostra no porta-substrato, bem como da velocidade de rotação ( $M_{max} = 1,31 \cdot 10^3 \text{ emu/cm}^3$ ). Deste modo, como se determinaram a estrutura dos filmes de Co e o valor da  $M_{max}$ , calcula-se o valor do momento magnético dos átomos de Co pela Eq. (3.1) de  $1,6 \mu_B/\text{átomo}$ ; valor este em concordância com resultados teóricos ( $\mu = 1,7 \mu_B/\text{átomo}$ ) reportados na literatura [141]. Esta observação sugere que se desprezem efeitos de tamanho finito para filmes de Co com espessura de 10 nm. Do ponto de vista do valor de  $H_C$ , constata-se que o Co na forma *fcc* apresenta-se como um ferromagneto mole.

Na Figura 4.10, apresentam-se as curvas  $M(H)$  obtidas em baixas temperaturas (10, 60 e 300 K) para as amostras CoA $\omega$ 30 e CoC $\omega$ 30. Apresenta-se também na Figura 4.10(d) o comportamento do campo  $H_C(T)$  que, por sua vez, apresenta-se com um valor praticamente constante considerando-se a incerteza na determinação de seu valor, calculada pelo desvio médio dos pontos experimentais. De um modo geral, há uma grande similaridade no formato das curvas  $M(H)$  para estas duas amostras, exceto na região de campo entre 0 e 2 kOe (ou 0 e -2 kOe), onde a curva da amostra CoC $\omega$ 30 parece buscar a saturação mais rapidamente do que a da amostra CoA $\omega$ 30 ( $H > 2 \text{ kOe}$  para saturação).

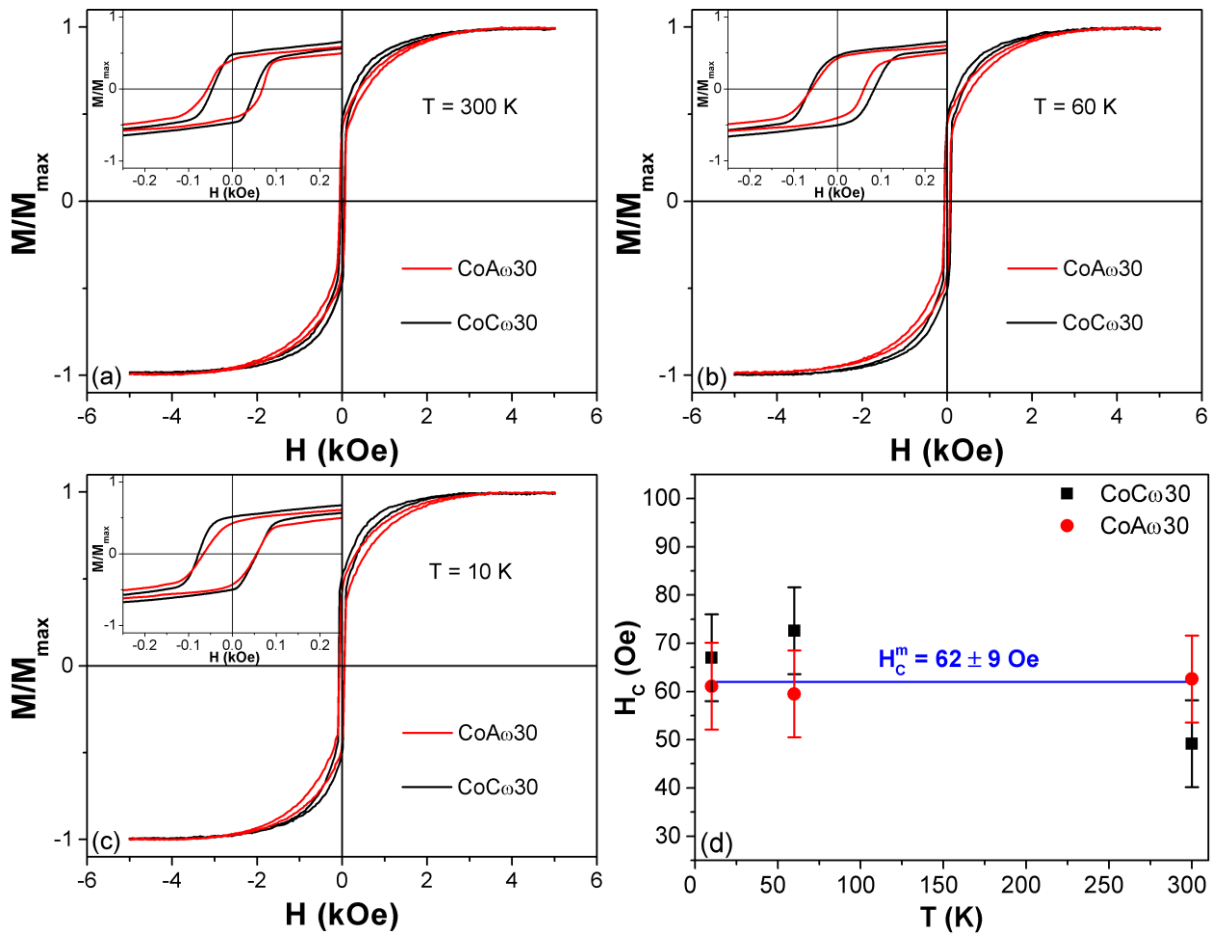


Figura 4.10: Curvas  $M(H)$  nas temperaturas de (a) 300 K; (b) 60 K (c) 10 K e (d) variação do campo  $H_C$  com a temperatura (linha azul indica valor médio de  $H_C$ ) para as amostras preparadas com  $\omega = 30$  rpm na extremidade ( $CoA\omega30$ ) e no centro ( $CoC\omega30$ ) do porta-substrato.

Organizaram-se os parâmetros das análises das curvas  $M(H)$  na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos das curvas de  $M(H)$  para as amostras do Grupo I em temperatura ambiente.

Posição	$H_C$ (Oe)	$M_{max}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ ( $\mu_B$ )
A	$47 \pm 7$	$1,31 \cdot 10^3$	1,6
C	$52 \pm 8$	$1,31 \cdot 10^3$	1,6

Em outras palavras, de acordo com os dados da Tabela 4.2, vê-se que amostras preparadas na posição central (C) e na extremidade do porta-substrato (A) apreñetam mesmos valores de  $H_C$ ,  $M_{max}$  e  $\mu$ . Entretanto, para melhor distinguir as características magnéticas destas amostras se faz necessário utilizar uma técnica mais adequada, que possibilita vislumbrar as características microscópicas particulares do filme de Co; no caso a técnica de ressonância ferromagnética. Com análise quantitativa dos resultados produzidos das medidas com a técnica

## Resultados Experimentais e Discussões

de FMR, obtém-se informações sobre as anisotropias presentes no material [curva  $H_R(\phi_h)$ ] e de flutuações das direções de orientação ao longo da amostra, bem como os mecanismos de relaxação da magnetização [curva  $\Delta H_R(\phi_h)$ ].

Antes de analisar os resultados das medidas de FMR nos filmes de Co, deseja-se discutir o formato da derivada da linha de absorção, que se usa para o ajuste das curvas de FMR no caso dos filmes magnéticos de Co. Na Figura 4.11(a), apresenta-se o comportamento da derivada da intensidade de absorção em função do campo magnético aplicado para uma curva Dysoniana [142] (em preto, que corresponde ao ajuste da amostra CoC $\omega$ 0) e uma curva Lorentziana simulada (em vermelho) para efeito de comparação. Nota-se que há uma pequena diferença entre os valores de  $H_R$  e de  $\Delta H_R$ . Por outro lado, a forma da linha não varia muito na curva de dependência angular, fazendo-se com que a diferença acima mencionada seja sistêmica e pode-se assumir constante. Na Figura 4.11(b), apresentam-se as curvas da dependência angular do campo  $H_R$  e da largura de linha  $\Delta H_R$  para a amostra CoC $\omega$ 0 ajustada com base na linha Dysoniana [verde e preto] e Lorentziana [azul e vermelho]. Nota-se, por um lado, que o comportamento da curva de  $\Delta H_R$  não muda para as duas formas de linhas. Por outro lado, há uma modificação nos valores do campo  $H_R$  com um deslocamento vertical (valores maiores) para os dados obtidos com a linha Dysoniana. Este efeito reflete uma magnetização efetiva menor em comparação ao ajuste pela linha Lorentziana e está relacionado com a contribuição da absorção de radiação pelos elétrons de condução do filme metálico de Co (fato não considerado com o ajuste usando a linha Lorentziana).

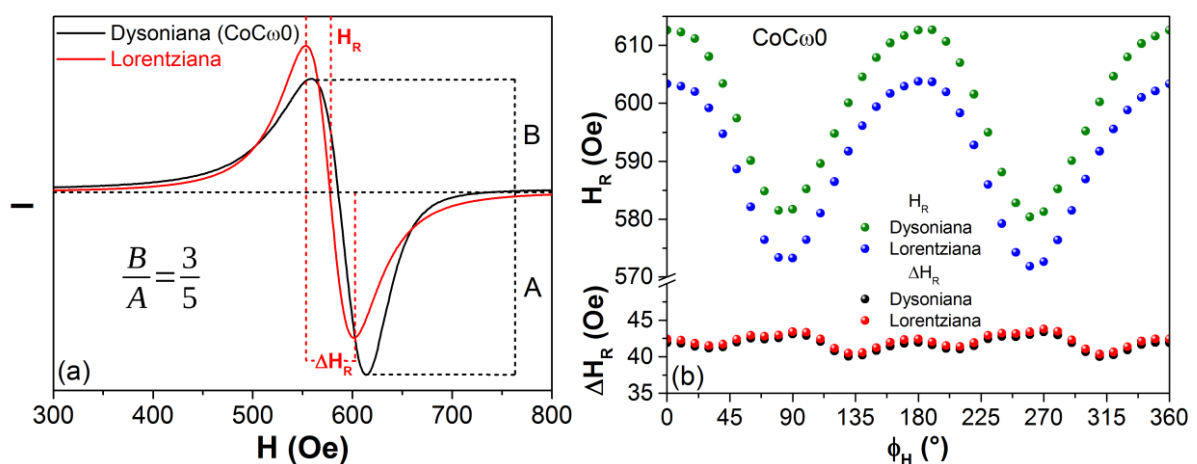


Figura 4.11: (a) Curvas da derivada da intensidade do sinal de absorção em função de  $H$  para uma linha Dysoniana [curva em preto] e uma Lorentziana [curva em vermelho] (A e B são parâmetros ajustáveis relacionados a equação de Dyson [142]). (b) Dependência angular do campo de ressonância [ $H_R(\phi_h)$ ] e da largura de linha [ $\Delta H_R(\phi_h)$ ] para as curvas Dysoniana [verde e preto] e Lorentziana [azul e vermelho].

## Resultados Experimentais e Discussões

Com base nestas observações e objetivando um melhor tratamento dos dados das curvas de FMR, desenvolveu-se um *script* (abaixo) usando o software *Mathematica* (produzido pela Wolfram), o qual utiliza a função *FindFit* (usa o ajuste de mínimos quadrados) na obtenção do melhor ajuste para a curva de FMR (derivada da curva de absorção). Os termos contendo algarismos minúsculos corresponderam aos valores utilizados como entrada (*input*) para o *script*.

(\*Ajuste das Curvas\*)

```
Print["ϕ = ", (i - 1) * 10, "°"];
```

```
model := A + B*x + AMP*(x-HR)/(((x-HR)^2 + DH^2)^2);
```

```
f0=FindFit[data,model,{A,a},{B,b},{AMP,amp},{HR,Hr},{DH,Dh},{x}];
```

Até aqui, discutiram-se as condições básicas para o tratamento dos dados das curvas de FMR, tomadas à temperatura ambiente, para os filmes de Co preparados com ângulos  $\alpha$  (inclinação da amostra relativo ao vapor de átomos durante as deposições) e rotações (do porta-substrato)  $\omega$  distintas. Especificamente, preparou-se o filme  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$ , ou seja, inclinação ( $\alpha$ ) que produz o máximo campo de anisotropia uniaxial do Co, conforme resultado da literatura [62]. Na Figura 4.12, apresentam-se as curvas de  $H_R(\phi_h)$  para as amostras  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$  em (a) e  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$  em (b). Comparando-se estas curvas vê-se que o campo de anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  do filme  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$  é cerca de 5 vezes maior do que no filme  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$ ; comportamento esperado conforme resultados de Alameda *et al.* [62].

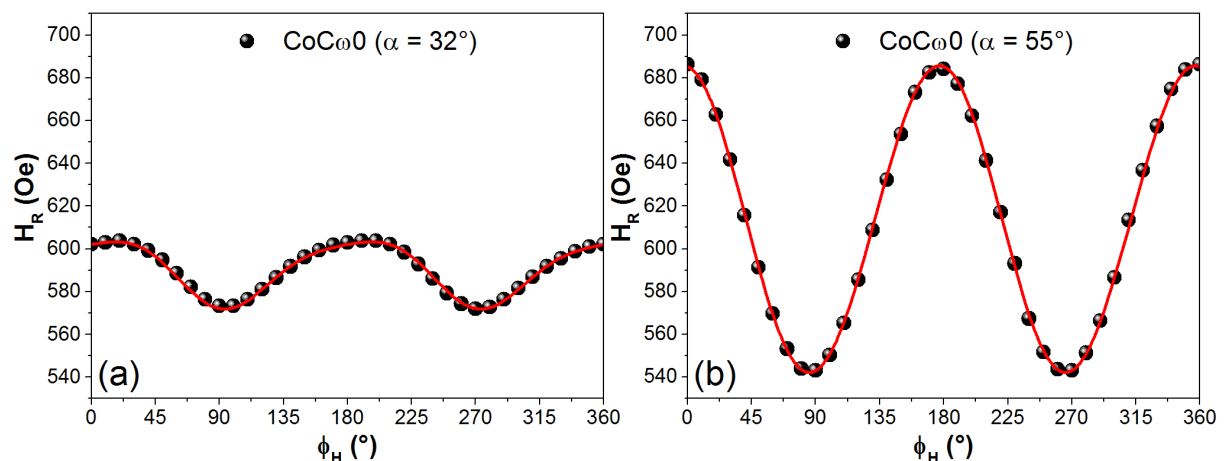


Figura 4.12: Comportamentos (qualitativo e quantitativo) do campo  $H_R$  dos filmes de Co na posição central depositados sem rotação nos ângulos de (a)  $32^\circ$  e (b)  $55^\circ$ . As linhas contínuas representam o ajuste da dependência angular das curvas.

Como a amostra  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$  possui um grande valor de  $H_{KU}$  (relativo as demais), escolheu-se um valor de  $\alpha$  menor (menor valor de  $H_{KU}$ ) para o estudo da influência da rotação

## Resultados Experimentais e Discussões

do porta-substrato durante a deposição sobre o campo  $H_{KU}$  dos filmes de Co. Na Figura 4.13, apresentam-se as curvas da dependência angular do campo  $H_R$  (pontos em verde claro) e da largura de linha  $\Delta H_R$  (pontos em azul claro) e, os respectivos ajustes (linhas contínuas em verde e azul, respectivamente) para as amostras  $\text{CoC}\omega\text{Y}$  (centro do porta-substrato) preparadas com valores distintos de  $\omega$ , identificado como Y. Importante notar que todas as curvas possuem a mesma escala, o que possibilita avaliar os valores das anisotropias diretamente, bem como a influência da velocidade de rotação  $\omega$  no campo  $H_{KU}$  dos filmes de Co.

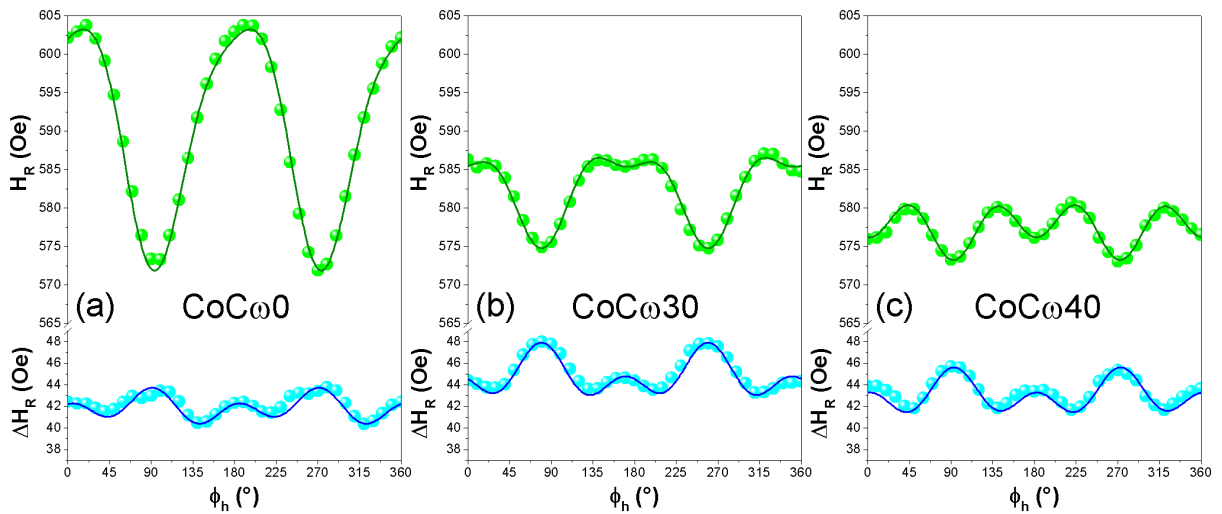


Figura 4.13: Variações angulares de  $H_R(\phi_h)$  [verde] e  $\Delta H_R(\phi_h)$  [azul] para as amostras preparadas no centro do porta-substrato com (a)  $\omega = 0$  rpm, (b)  $\omega = 30$  rpm e (c)  $\omega = 40$  rpm.

Focando-se especificamente nas curvas de  $H_R(\phi_h)$ , observa-se claramente uma diminuição dos valores de  $H_{KU}$  à medida que  $\omega$  aumenta. Novamente, o resultado acima se encontra dentro do discutido anteriormente, já que as anisotropias desses filmes têm origem na deposição oblíqua (efeito de *self-shadowing*) que, por sua vez, cria grãos alongados na direção perpendicular ao vapor de deposição no plano do filme, conforme se demonstrou com os resultados das amostras  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 32^\circ)$  [Figura 4.5(a)] e  $\text{CoC}\omega 0(\alpha = 55^\circ)$  [Figura 4.5(b)]. Este alinhamento, por sua vez, reduz-se quando o porta-substrato (amostra) rotaciona durante a deposição, conforme se discutiu acima e mostram os resultados da Figura 4.4(b). Entretanto, deve-se notar que, a rotação do porta-substrato durante a deposição não elimina completamente o efeito de *self-shadowing*, resultando em uma direção preferencial de alinhamento dos grãos, mesmo com altos valores de  $\omega$  ( $\sim 40$  rpm). Acredita-se que esta direção preferencial se relaciona ou com direção  $[110]$  do Si monocristalino, uma vez que a tensão induzida nesta direção é forte devido ao mismatch entre substrato e filme ou a rotação do filme que ora se aproxima e ora se afasta da fonte de deposição. Todavia, para esta rotação, há uma predominância da simetria cúbica do Co e o termo proveniente da deposição oblíqua ( $H_{KU}$ ) é significativamente reduzido.

## Resultados Experimentais e Discussões

Ainda com base na Figura 4.13, vê-se que a largura de linha apresenta contribuições intrínseca (Gilbert) e extrínseca (espalhamento de 2 magnons). Entretanto, o espalhamento de 2 magnons dividiu-se em dois fatores para o caso de deposição oblíqua: (i) simetria *4-fold*, defeitos na superfície do material com dimensões  $a$  e  $c$ ; (ii) simetria *2-fold*, defeitos na superfície do filme devido à textura, normalmente surgem em casos de deposição oblíqua. Observa-se, portanto, que para a amostra  $\text{CoC}\omega 0$  ocorrem as duas contribuições do efeito de 2 magnons (*2-fold* e *4-fold*), enquanto para as amostras  $\text{CoC}\omega 30$  e  $\text{CoC}\omega 40$  observa-se apenas o efeito de 2 magnons (*4-fold*), com  $a/c = 0,9$  e  $0,7$ , respectivamente.

Na Figura 4.14, apresentam-se as curvas da dependência angular do campo de ressonância (pontos em verde claro) e da largura de linha (pontos em azul claro) e, os respectivos ajustes (linhas contínuas em verde e azul, respectivamente) para as amostras  $\text{CoA}\omega Y$  (extremidade do porta-substrato) preparadas com valores distintos de  $\omega$ , identificado como  $Y$ . Assim como no caso anterior, organizaram-se todas as curvas na mesma escala de medida.

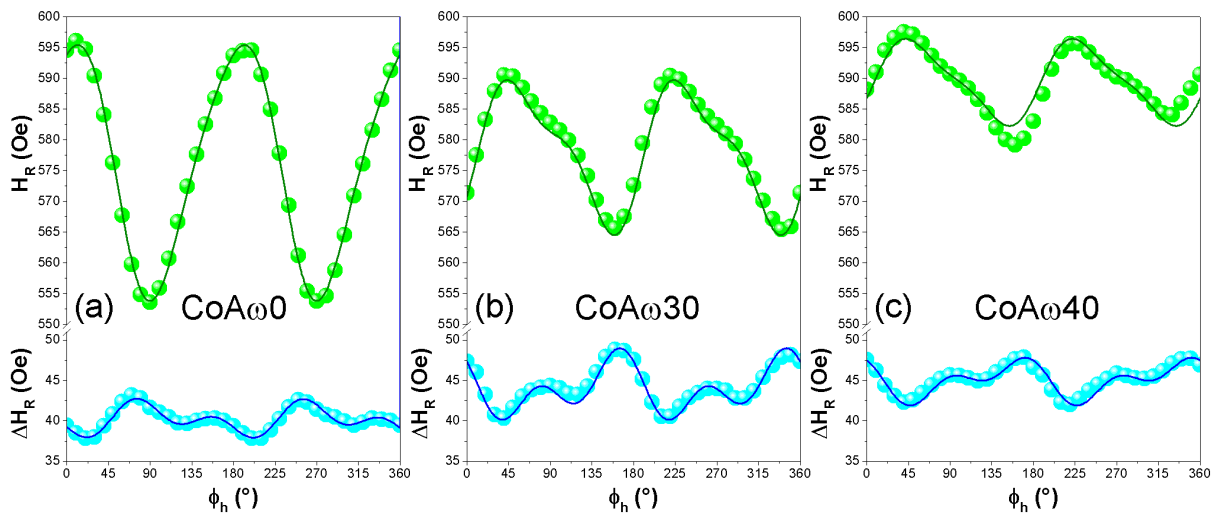


Figura 4.14: Variações angulares de  $H_R(\phi_h)$  [verde] e  $\Delta H_R(\phi_h)$  [azul] para as amostras preparadas na extremidade do porta-substrato com (a)  $\omega = 0$  rpm, (b)  $\omega = 30$  rpm e (c)  $\omega = 40$  rpm.

Nota-se diretamente destas figuras [Figura 4.13 e Figura 4.14] que o comportamento do campo de anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  também diminui com o aumento de  $\omega$ ; exceto pela magnitude do campo  $H_{KU}$ . Todavia, há uma mudança significativa quando se aumenta  $\omega$  e varia-se a posição da amostra no porta-substrato, sendo fortemente dominada por uma anisotropia tipo cúbica para a amostra central e com  $\omega = 40$  rpm (alta rotação). Esta variação torna-se bastante complexa, pois depende da posição da amostra no porta-substrato e da



## Resultados Experimentais e Discussões

velocidade de rotação, mas ela pode ser entendida tomando-se em conta a variação angular sofrida pelas amostras durante o processo de deposição devido às suas geometrias relativas ao vapor de átomos de Co [Figura 3.2]. Particularmente, quando o porta-substrato entra em rotação, a amostra posicionada na extremidade (A) sofre uma variação angular durante a deposição de  $\Delta\alpha = 18^\circ$  ( $A \rightarrow A'$ ). Conseqüentemente, esta variação angular deve ser a responsável pela forma complexa mostrada pela dependência angular do campo  $H_R$ , ou seja, uma forma que leva a uma dependência entre os eixos uniaxial e cúbico nos filmes de Co que mudam suas contribuições nas diferentes geometrias acima descritas.

Ainda com base na Figura 4.14, vê-se que, como no caso anterior (amostra na posição C) a largura de linha apresenta contribuições intrínseca (Gilbert) e extrínseca (espalhamento de 2 magnons). Observa-se, portanto, que para a amostra CoA $\omega$ 0 ocorrem as duas contribuições do efeito de 2 magnons (*2-fold* e *4-fold*), seguindo o mesmo comportamento da amostra CoC $\omega$ 0. Entretanto, nas amostras CoA $\omega$ 30 e CoA $\omega$ 40, também são observadas as simetrias (*2-fold* e *4-fold*), com  $a/c = 1,5$  e  $2,2$ , respectivamente. Esta diferença de comportamento provavelmente relaciona-se a variação angular ( $\Delta\alpha = 18^\circ$ ) sofrida pela amostra durante a deposição, que reforça o efeito de *self-shadowing* em relação às amostras que rotacionam na posição central.

Na Tabela 4.3, encontram-se os parâmetros obtidos dos ajustes dos dados da dependência angular das curvas de ressonância  $H_R(\phi_h)$  das amostras nas posições C [Figura 4.13] e A [Figura 4.14] do porta-substrato.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas  $H_R(\phi_h)$  de FMR para as amostras CoX $\omega$ Y sem campo  $H_D$  de deposição para diferentes posições (X) e  $\omega$ 's (Y) do porta-substrato. Parâmetros definidos conforme Figura 4.6.

X	$\alpha$ (°)	$\omega$ (rpm)	$H_{KU}$ (Oe)	$\eta_U$ (°)	$H_{KC}$ (Oe)	$\eta_C$ (°)	$ \Delta\eta_{UC} $ (°)
A	22	0	20,6	94,6	2,6	-0,6	94,0
A	22	30	11,0	-30,4	3,8	-15,3	15,1
A	22	40	6,5	-36,2	1,7	-15,2	21,0
C	32	0	15,7	96,6	2,6	-0,1	96,7
C	32	30	5,4	78,3	2,3	0,1	78,2
C	32	40	1,4	93,5	2,7	0,2	93,3

Na Figura 4.15, apresentam-se os valores de  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$  para as amostras na (a) na

## Resultados Experimentais e Discussões

extremidade e (b) no centro do porta-substrato. Organizaram-se os eixos verticais dos gráficos nas mesmas escalas para melhor comparação dos resultados. Devem-se observar dois fatos importantes nesta figura:

- O campo de anisotropia cúbica ( $H_{KC}$ ) apresenta valor menor que 4 Oe, em média  $H_{KC} \cong 2,8$  Oe, independentemente da posição da amostra e da velocidade de rotação durante a deposição. Filmes finos de Co depositados sobre Ta apresentam estrutura *fcc* orientados na direção [111], isto resulta em um baixo valor para o campo efetivo magnetocristalino devido à anisotropia magnetocristalina;
- O campo de anisotropia uniaxial ( $H_{KU}$ ) decresce linearmente, a uma taxa aproximadamente constante de 0,35 Oe/rpm com o aumento de  $\omega$  em ambas as amostras. Comportamento este coerente com o procedimento de deposição oblíqua e com o efeito de *self-shadowing* presente nas amostras. Entretanto, os valores de  $H_{KU}$  diferem significativamente nestas amostras (fator de 3 vezes para as amostras com  $\omega \neq 0$ ).

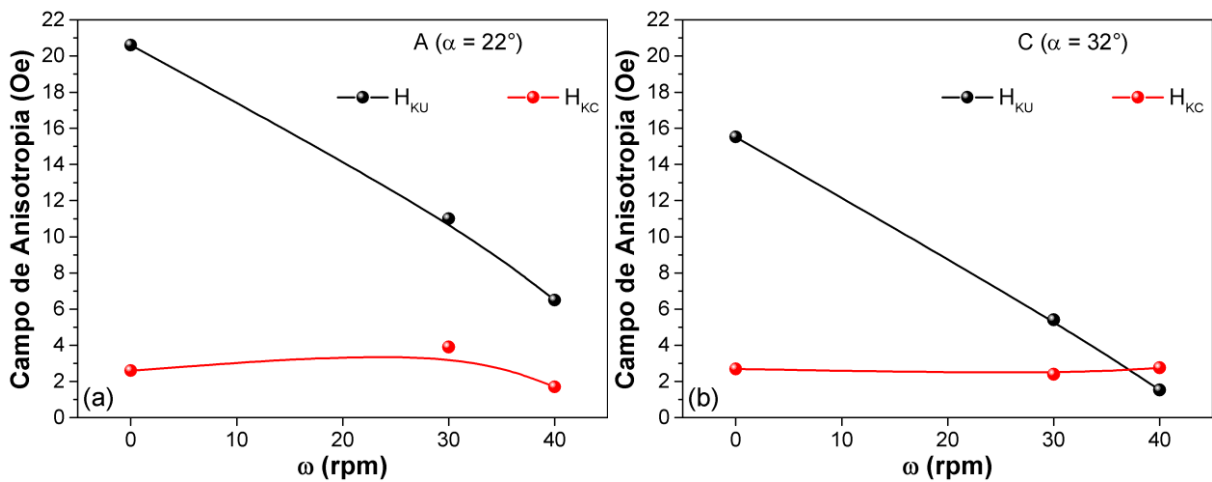


Figura 4.15: Variação dos campos de anisotropia uniaxial e cúbico para as amostras preparadas (a) na extremidade e (b) no centro do porta-substrato. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Além da discussão sobre os valores e comportamentos dos campos  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$ , pode-se também discutir o valor do ângulo do eixo fácil para os campos de anisotropia uniaxial ( $\eta_U$ ) e cúbico ( $\eta_C$ ) em relação à direção de referência do Si[110].

Com relação às amostras  $CoA\omega 0$  e  $CoC\omega 0$  (sem rotação),  $\eta_U$  aproxima-se de  $90^\circ$  em relação a direção [110] do substrato de Si; fato que reforça o efeito de *self-shadowing* devido à condição de crescimento dos grãos na direção perpendicular a projeção da direção de deposição no plano do filme. Tang *et al.* [15] reportaram resultados similares para filmes de Co com 40

nm de espessura.

Por um lado, para as amostras com  $\omega \neq 0$  na posição central (CoC $\omega$ 30 e CoC $\omega$ 40) os valores de  $\eta_U$  também encontram-se próximos de  $90^\circ$  com a direção do Si [110] (Ta [100]), em concordância com resultados de Chowdhury e Bedanta [51]. Nestas amostras o efeito de *self-shadowing* deveria ser desprezível em virtude da rotação e conseqüentemente de uma mudança contínua na direção de deposição. Entretanto, observou-se a presença de um campo  $H_{KU}$  com direção bem definida para estas amostras depositadas no centro do porta-substrato ( $\eta_U \cong 90^\circ$ ). Relaciona-se a existência deste campo  $H_{KU}$  com o efeito de *self-shadowing*, pois sempre existe a deposição oblíqua (geometria do sistema *Sputtering/Lemag*), conseqüentemente, tensões cristalinas causadas pela diferença entre os parâmetros de rede do Co e Ta, podem favorecer este direcionamento dos grãos. O efeito do aumento  $\omega$  levando a uma redução em  $H_{KU}$  destas amostras entende-se tomando em conta que o mecanismo de *self-shadowing* domina em relação ao efeito das tensões cristalinas.

Por outro lado, nas amostras com  $\omega \neq 0$  preparadas na extremidade do porta-substrato (CoA $\omega$ 30 e CoA $\omega$ 40), verifica-se que a direção de incidência do vapor de átomos varia continuamente conforme o porta-substrato rotaciona. Desta forma, para cada posição da amostra, existe uma direção perpendicular com a sua projeção no plano. Ou seja, o filme cresce com diferentes direções do campo de anisotropia uniaxial, o que deveria, em princípio, resultar em uma amostra aproximadamente isotrópica. Contudo, a posição da *magnetron* está sempre oblíqua, logo sua posição não se encontra simétrica em relação ao porta-substrato. Pelas dimensões do porta-substrato verificou-se que durante a rotação induzem-se grãos com  $\eta_U$  variando entre  $20^\circ$  e  $90^\circ$  em relação a direção do Si [110].

Na Figura 4.16, apresenta-se o módulo do ângulo entre os eixos de anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  e cúbica  $H_{KC}$  para as amostras na extremidade (Posição A;  $\alpha = 22^\circ$ ) e no centro (Posição C;  $\alpha = 32^\circ$ ) do porta-substrato.

Observa-se para as amostras preparadas nas posições A e C em repouso, que o ângulo de aproximadamente  $90^\circ$  separa as direções  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$  ( $|\Delta\eta_{UC}|$ ). Enquanto que para as amostras na extremidade (A) com  $\omega \neq 0$ , o ângulo de aproximadamente  $18^\circ$  para  $|\Delta\eta_{UC}|$ . A anisotropia uniaxial é definida pelo efeito de *self-shadowing*, enquanto a anisotropia magnetocristalina cúbica depende do empilhamento atômico dos átomos de Co sobre a camada semente de Ta; esta última, por sua vez, também depende da orientação do substrato de silício. A partir do

DRX, determinou-se que o Co possui a direção [111] fora do plano [Figura 4.3], que é a direção de fácil magnetização para o Co com estrutura cristalina *fcc*. Logo, no plano, o eixo fácil de magnetização deveria estar paralelo a direção [110] do Co (eixo intermediário de magnetização para o Co *fcc*). Isto fornece um indicio de que a direção [110] do Co está aproximadamente paralela a direção do Si[110] para todas amostras centrais (pois  $\eta_C$  é aproximadamente  $0^\circ$ ), e ligeiramente deslocada para as amostras na extremidade (onde  $\eta_C$  é aproximadamente  $10^\circ$ ). Como a amostra CoA $\omega$ 0 tem valor semelhante de  $|\Delta\eta_{UC}|$  ao da amostra CoC $\omega$ 0, isto sugere que a posição das amostras no porta-substrato não influencia no ângulo de separação entre as direções  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$ , desde que se fabriquem as amostras em repouso ( $\omega = 0$ ). O comportamento destoante apresentado pelas amostras CoA $\omega$ 30 e CoA $\omega$ 40 deve estar relacionado a variação do ângulo de deposição  $\Delta\alpha \cong 18^\circ$  [Figura 3.2], ou seja, depende da geometria da câmara de deposição.

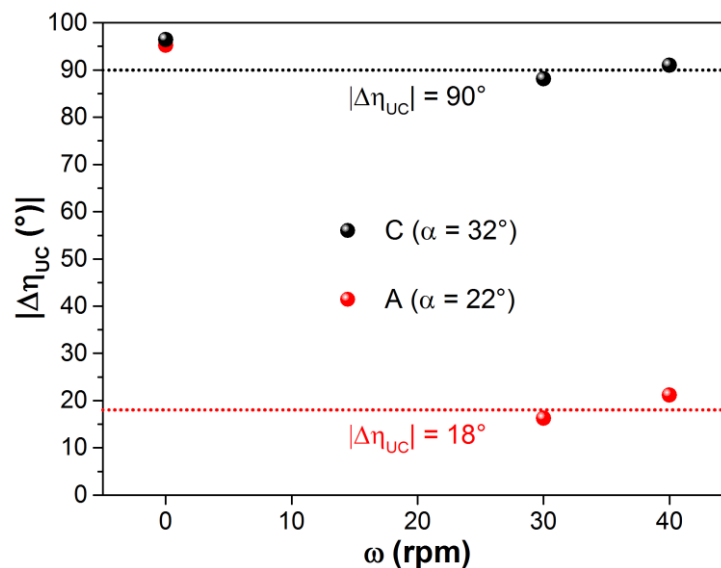


Figura 4.16: Comportamento do ângulo entre as direções de  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$  para as amostras preparadas na extremidade CoA $\omega$ Y [vermelho] e no centro CoC $\omega$ Y [preto] do porta-substrato (Y representa a velocidade angular do porta-substrato durante a deposição dos filmes).

### 4.3 Filmes de Gd (Grupo II)

Uma vez compreendidas as propriedades magnéticas e estruturais dos filmes simples de Co (Grupo I), avança-se no estudo dos filmes simples de Gd (Grupo II = camadas nanométricas monoatômicas de Gd). Destaca-se de início que se estudaram filmes de Gd preparados com o porta-substrato girando a uma velocidade angular de 30 rpm e o substrato de Si posicionado na sua parte central (Posição C). Conseqüentemente, não se investigou a anisotropia dos filmes de Gd como se fez para os filmes de Co. Por outro lado, buscou-se investigar a influência da

## Resultados Experimentais e Discussões

temperatura de deposição/substrato  $T_S$  sobre a formação das fases cristalinas *fcc* e *hcp*. Então, apresentam-se os DRX's dos filmes de Gd depositados com  $T_S = 300$  K (GdtXT300) [Figura 4.17] e  $T_S = 763$  K (GdtXT763) [Figura 4.18], para as espessuras (X) de 10 nm (inferior) e 20 nm (superior).

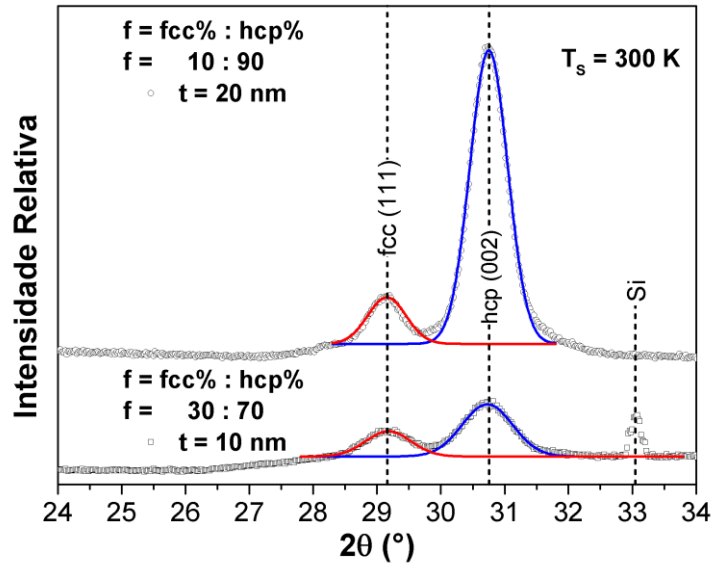


Figura 4.17: Difratomogramas de raios-X dos filmes GdtXT300 (onde X corresponde a espessura de Gd) preparados com o porta-substrato em  $T_S = 300$  K. Linhas contínuas vermelhas e azuis representam os ajustes dos picos usando uma linha do tipo Gaussiana.

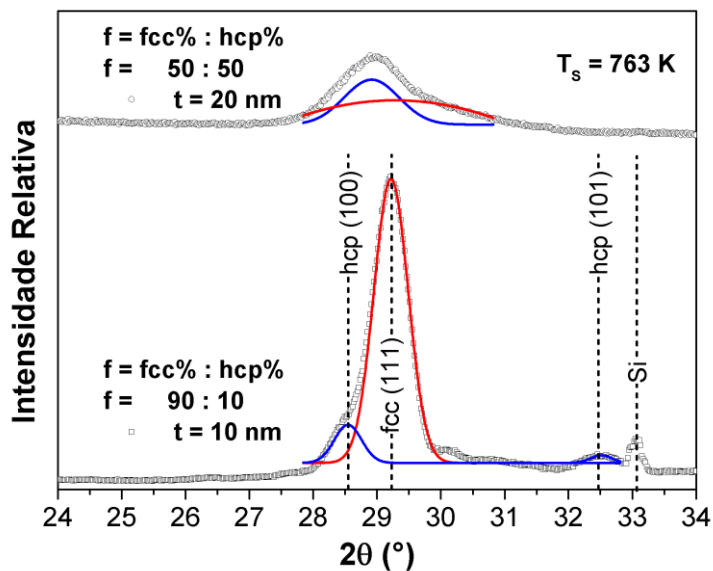


Figura 4.18: Difratomogramas de raios-X dos filmes GdtXT763 (onde X corresponde a espessura de Gd) preparados com o porta-substrato em  $T_S = 763$  K. Linhas contínuas vermelhas e azuis representam os ajustes dos picos usando uma linha do tipo Gaussiana.

Em primeiro lugar, destaca-se que resultados da literatura [34] mostram que

nanoestruturas de Gd com fase *fcc* possuem difração de Bragg com orientação (111) em  $2\theta = 29,2^\circ$ , enquanto que as nanoestruturas com fase *hcp* do Gd possuem os picos de orientação (100), (002) e (101) respectivamente para os ângulos  $2\theta = 28,8^\circ$ ;  $31,2^\circ$  e  $32,4^\circ$  [36]. Desta forma, identificam-se os picos de Bragg dos filmes GdtXT300 e GdtXT763 devido às fases cristalinas *fcc* e *hcp* do Gd; conseqüentemente, como a intensidade dos picos varia em função da espessura e/ou de  $T_s$ , define-se o parâmetro  $f$  [Eq. (3.2)] relacionado à área sob o pico (proporcional à fração de cada fase). Em outras palavras, a medida de  $f$  pode sugerir indiretamente a abundância relativa da fase de maior fração no filme.

$$f_{fase} = \frac{A_{fase}}{A_{total}} \quad (3.2)$$

Dos ajustes com linhas gaussianas dos picos de Bragg de cada fase das amostras da Figura 4.17, chega-se a seguinte relação: na amostra Gdt10T300,  $f = 30\%:70\%$ , enquanto que para o filme Gdt20T300 o valor de  $f = 10\%:90\%$ . Adicionalmente, nota-se o efeito de textura cristalina nos filmes finos de Gd: picos (111) e (002) referentes às fases *fcc* e *hcp*, respectivamente. Por outro lado, os filmes da Figura 4.18 apresentam-se com valores do parâmetro  $f$  distintos, ou seja, para a menor espessura de Gd (10 nm)  $f = 90\%:10\%$ , enquanto para a espessura de 20 nm o valor de  $f = 50\%:50\%$ . Usando-se estes valores dos índices de Miller e as Eqs. (2.2) e (2.3), calculam-se os parâmetros de rede das fases cristalinas nos filmes de Gd:  $a_{fcc} = 0,532$  nm (fase *fcc*) e  $a_{hcp} = 0,362$  nm e  $c_{hcp} = 0,582$  nm (fase *hcp*), resultando em um fator  $c/a = 1,61$ , muito próximo do valor ideal (1,63) da estrutura *hcp*. Comparando estes resultados da fase *hcp* com os do Gd volumétrico ( $a_{hcp} = 0,360$  nm e  $c_{hcp} = 0,587$  nm), infere-se que os filmes de Gd encontram-se tensionados (tração) no plano e comprimidos fora do plano (conservação de volume da célula *hcp*). Tais resultados se encontram em plena concordância com os reportados na literatura para filmes de Gd contendo fases *fcc* e *hcp* [36], [94]. Por um lado, observam-se dos resultados que com o aumento da espessura de Gd há uma tendência de crescimento da fração da fase *hcp* independentemente do valor de  $T_s$ . Por outro lado, a fase *fcc* do Gd se estabiliza para espessuras pequenas (há uma espessura crítica que leva a uma relaxação estrutural para a fase mais estável *hcp*) e para o valor mais alto de  $T_s$ . Como as propriedades magnéticas e estruturais da fase *fcc* apresentam algumas controvérsias reportadas na literatura, deve-se buscar um entendimento do mecanismo de estabilização da fase *fcc* do Gd. Então, para espessuras pequenas, as tensões internas termoelásticas, que ocorrem devido ao processo de deposição, dominam a cinética de estabilização da fase *fcc* nos filmes, como se observa no caso

da amostra Gdt10T763 [Figura 4.18], que preponderantemente contém a fase *fcc* estabilizada pela tensão na interface Gd/Ta devido à alta temperatura de deposição. Reporta-se à formação da fase *fcc* para nanoestruturas com espessuras menores que 10 nm, mas em outras condições de preparação dos filmes [35]. Outros mecanismos também podem contribuir com a formação da fase *fcc* do Gd nos filmes, entre eles destacam-se: as falhas nos empilhamentos das camadas devido à incompatibilidade no casamento do parâmetro de rede entre Gd e Ta [108]. Todavia, entende-se que o principal mecanismo de estabilização da fase *fcc* é o efeito termoelástico [143], pois os filmes de Gd deveriam ter contribuições iguais no empilhamento das camadas. Inversamente, quando a espessura de Gd aumenta, há uma tendência de redução nas tensões das camadas mais externas, levando conseqüentemente a uma relaxação estrutural, que busca a formação da estrutura estável *hcp* do Gd.

Calculando-se as deformações relativas devido ao descasamento (*misfit*) entre os parâmetros de rede do Ta com os das fases *hcp* e *fcc* do Gd, chegam-se aos seguintes valores para as interfaces  $Gd-hcp/Ta = 14\%$  e  $Gd-fcc/Ta = 4\%$ . Então, espera-se que o efeito termoelástico domine o processo de formação da fase *fcc* próximo à interface com o Ta (menor *misfit*), mas à medida que a espessura de Gd aumenta a relaxação estrutural busca a formação da fase estável *hcp* [redução da tensão interna longe da interface Ta/Gd(*fcc*)]. Os resultados aqui apresentados apontam para um modelo macroestrutural similar ao proposto por Scheunert *et al.* [36]. Ou seja, forma-se primeiramente a fase *fcc* do Gd na interface com a camada semente de Ta devido ao baixo *misfit*. Numa segunda etapa, para maiores monocamadas de Gd depositadas, forma-se a fase *hcp* devido à relaxação das tensões internas na estrutura. Então, nossos resultados sugerem filmes de Gd descritos pelo esquema da Figura 4.19.

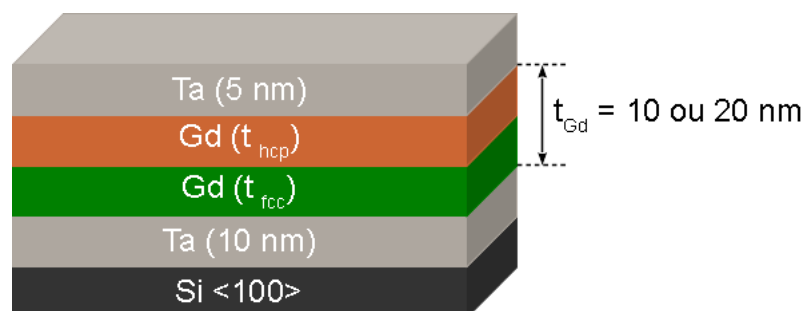


Figura 4.19: Ordem do crescimento para um filme de Gd.

Como dito anteriormente, há algumas controvérsias com relação às propriedades magnéticas da fase *fcc* do Gd [34], [36]. Como o filme Gdt10T763 apresenta-se com fase majoritária *fcc*, segundo dados de DRX [Figura 4.18], focou-se o estudo tomando-se esta

amostra como referência. Realizaram-se medidas de  $M(H)$  para diferentes ângulos  $\phi_h$  em relação à direção [110] do substrato de Si, conforme Figura 4.20. Por se tratar de uma estrutura cúbica escolheram-se os ângulos variando no primeiro quadrante, pois o comportamento se repete somando  $90^\circ$  ao ângulo inicial. Nota-se pela característica das curvas  $M(H)$  que tanto a forma dos laços [Figura 4.20(a)] quanto os valores de  $H_C$  [Figura 4.20(b)] não apresentam variação significativa para diferentes valores de  $\phi_h$ . Observa-se este tipo de comportamento em duas situações básicas:

- Estrutura cristalina com simetria uniaxial, comumente observado em filmes crescidos na fase *hcp*, ou seja, com a magnetização (eixo fácil) está normal ao plano (paralela ao eixo *c*) qualquer direção no plano apresenta a mesma anisotropia;
- Cresceu-se o filme com alto grau de textura na direção [111], resultando em um efeito isotrópico da anisotropia magnetocristalina, fazendo com que qualquer direção no plano do filme seja um eixo fácil.

Assim, de acordo com os dados de DRX [Figura 4.18], o filme Gdt10T763 apresenta-se com forte textura na direção [111], conseqüentemente levando-nos a inferir que a segunda proposição está coerente com o comportamento observado nas curvas  $M(H)$  apresentadas na Figura 4.20.

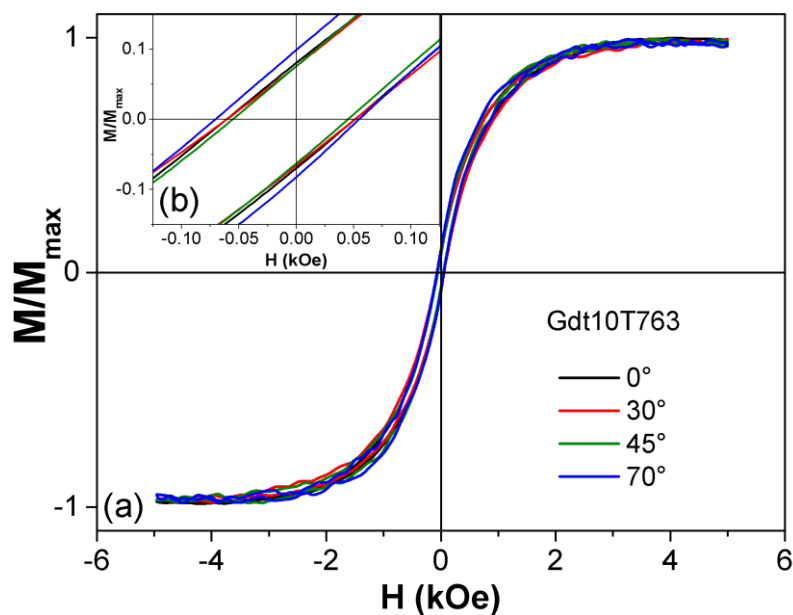


Figura 4.20: (a) Curvas  $M(H)$  obtidas em 300 K para diferentes ângulos de aplicação do campo magnético com relação à direção [110] do substrato de Si para a amostra Gdt10T763. (b) Ampliação da região central para visualização de  $H_C$ .



## Resultados Experimentais e Discussões

Objetivando-se a melhor caracterização magnética dos filmes de Gd, optou-se pelo estudo das propriedades magnéticas das amostras Gdt10T763 e Gdt20T300, que apresentam maior proporção das fases *fcc* e *hcp*, respectivamente.

Na Figura 4.21(a), apresentam-se as curvas de  $M(T)$  para as amostras Gdt10T763 (linha em vermelho) e Gdt20T300 (linha em preto) obtidas no processo FC (*Field Cooling*) com campo magnético de prova  $H_{FC} = 500$  Oe. Este campo é suficiente para realçar as propriedades magnéticas dos filmes em comparação com o substrato Si/Ta(10). Na Figura 4.21(b), apresenta-se a curva  $M(T)$  para a amostra Gdt10T763 no processo FH (*Field Heating*) obtida com  $H_{FH} = 500$  Oe e para uma temperatura máxima de até 700 K. Considerando-se que a fase *fcc* é metaestável, espera-se que medidas nos processos FH e FC sejam irreversíveis. Por isto, escolheu-se a curva  $M(T)$  FH [Figura 4.21(b)] para o estudo em altas temperaturas.

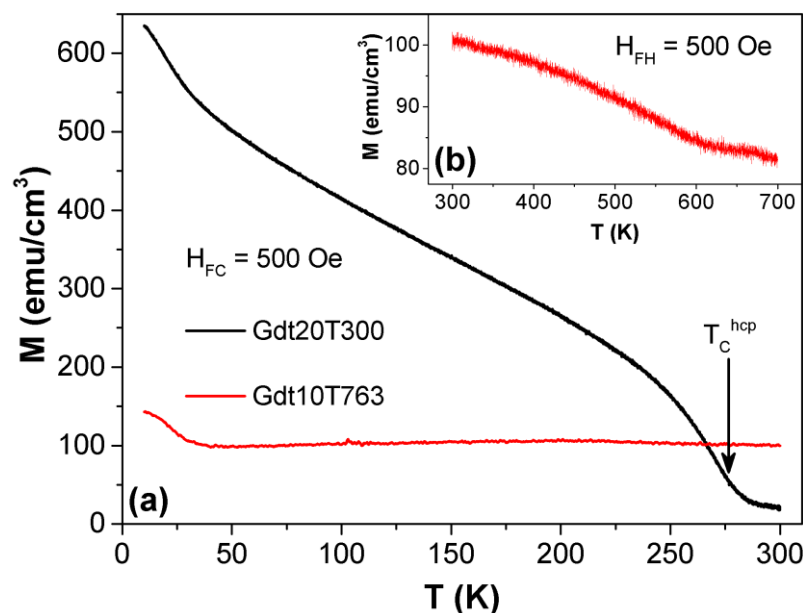


Figura 4.21: (a) Curvas  $M(T)$  para as amostras Gdt10T763 [vermelho] e Gdt20T300 [preto] no processo FC ( $H_{FC} = 500$  Oe) para o intervalo de  $300 \geq T \geq 10$  K. (b) Curva  $M(T)$  para a amostra Gdt10T763 no processo FH ( $H_{FH} = 500$  Oe) para o intervalo de  $300 \leq T \leq 700$  K.

Particularmente dos dados apresentados na Figura 4.22, nota-se que as magnetizações máximas ( $M_{max}$ ) para as curvas em 300 K, pré-aquecimento até 700 K, e pós-aquecimento, apresentam-se com valores bem distintos, indicando que as propriedades estruturais/magnéticas da amostra Gdt10T763 se modificaram. Dentre as possíveis causas para esta redução da magnetização, podem-se citar:

- Oxidação do Gd. No entanto, realizou-se a deposição com pressão de base da ordem de  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr e realizou-se a medida em alta temperatura com atmosfera residual de He.

Logo, este fenômeno pode-se assumir como não relevante para a mudança de  $M_{max}$ ;

- Difusão atômica com a formação de ligas não magnéticas nas interfaces Ta/Gd (camada semente/camada magnética) e Gd/Ta (camada magnética/camada de cobertura);
- Mudança na proporção das fases *fcc* e *hcp* devido ao aquecimento e relaxação da estrutura. Conforme indica a Figura 4.21(a), o filme de Gd *hcp* é paramagnético em temperaturas superiores a 275 K. Logo, um aumento da fração *hcp*, poderia indicar uma redução no valor de  $M_{max}$  medido a 300 K. Uma verificação desta hipótese poderia ter sido feita tentando medir um aumento relativo da fração da magnetização da fase *hcp* em baixas temperaturas, fato que não se conseguiu detectar em medidas posteriores.

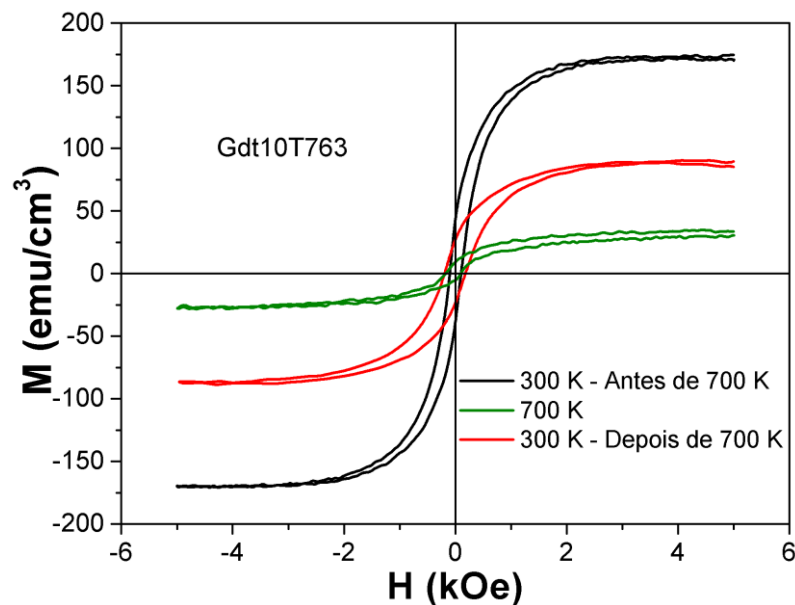


Figura 4.22: Curvas  $M(H)$  obtidas para a amostra Gdt10T763. Primeira medida a 300 K, posteriormente em 700 K e, novamente a 300 K.

Retornando as medidas de  $M(T)$  [Figura 4.21(a)], nota-se um comportamento constante da magnetização em função da temperatura para a amostra Gdt10T763 ( $M \cong 100 \text{ emu/cm}^3$  no intervalo de  $50 \leq T \leq 400 \text{ K}$ ), enquanto que para a amostra Gdt20T300 a magnetização cresce substancialmente quando se compara com a variação de temperatura no mesmo intervalo. Observam-se em ambas as amostras um crescimento anômalo da magnetização para  $T < 50 \text{ K}$ ; comportamento este que foge do esperado para materiais ferromagnéticos convencionais (comportamento tipo Brillouin). Scheunert *et al.* [36] relataram similar crescimento anômalo da magnetização para um filme de 50 nm de Gd, o qual apresenta estrutura *hcp*. Estes autores atribuíram este crescimento a um ordenamento magnético de pequenas partículas de Gd, que respondem como superparamagnetos para  $T < 50 \text{ K}$ , mas que interagem, via interação de troca

indireta, com a matriz ferromagnética do Gd *hcp*. Contudo, Bertelli *et al.* [143] propõem uma explicação baseada no efeito termoelástico para este fenômeno.

Ainda com base na curva  $M(T)$  para a amostra Gdt20T300 [Figura 4.21(a)] nota-se claramente uma transição do tipo paramagnética/ferromagnética (PM/FM indicada pela seta em torno de 275 K, quando se resfria o filme. Considerando-se que o metal Gd *hcp* apresenta uma temperatura de Curie ( $T_C^{hcp}$ ) em 293 K [87] e que o efeito da dimensionalidade reduz os valores de  $T_C$  em filmes finos de Gd [102], atribui-se esta transição magnética ( $\sim 275$  K) a fração *hcp* do Gd no filme. Portanto, a magnetização não nula em temperaturas superiores a 275 K deve-se a fração magnética do filme na fase *fcc*. O valor desta magnetização (acima de 275 K) varia de acordo com a fração  $f$  entre as fases *fcc* e *hcp* do Gd, conforme se observa da medida de  $M(T)$  para a amostra Gdt20T300 [Figura 4.21(a)], que possui 90% da fração na fase *hcp*.

Discute-se, com mais clareza agora, a influência da contribuição termoelástica [143] nas propriedades magnéticas tomando-se as amostras Gdt10T763 e Gdt20T300 e estudando as curvas de susceptibilidade magnética,  $\chi(T, f)$ , medidas com campo magnético constante  $H_{DC} = 50$  e 500 Oe, e campo magnético  $H_{AC} = 10$  Oe em diferentes frequências, 1 e 10 kHz. Neste experimento, variou-se a temperatura de  $10 \leq T \leq 350$  K nos processos FC e FH.

Para as curvas da amostra Gdt20T300 (preto - 1 kHz / vermelho - 10 kHz), observa-se facilmente a transição PM/FM que se atribui ao  $T_C^{hcp} \sim 275$  K [Figura 4.21(a)]. Não se observou tal transição de fase para a amostra Gdt10T763, indicando que se existir uma contribuição da fase *hcp* para esta amostra a mesma deve ser desprezível (este resultado corrobora os de DRX, que sugerem que a fase *fcc* domina o filme Gdt10T763). Observa-se ainda, em ambas as amostras, um pico alargado em torno de 150 K, para  $H_{DC} = 50$  e 500 Oe. Nota-se que este pico independe da frequência, pois aumenta-se a frequência em 10x e a posição do pico não se altera. Por outro lado, há uma mudança na posição do pico com o aumento do campo  $H_{DC}$  [Figura 4.23(b)]. Em sistemas a base de Gd, relata-se na literatura [87] um comportamento similar para o pico da curva de  $\chi(T, f)$  com o campo estático. Sugere-se que este relaciona-se com o fenômeno de reorientação de spin, onde se assume que o eixo fácil da fase *hcp* alinha-se quase paralelamente com eixo cristalográfico  $c$  quando  $T \cong T_C^{hcp}$ , mas rotaciona-se para o plano do filme à medida que a temperatura diminui, e, em seguida, retorna para o eixo  $c$  para temperaturas inferiores a 150 K, produzindo assim o pico na curva  $\chi(T, f)$ , ou seja, este modelo é consistente com a suposição que os momentos magnéticos do Gd rodam livremente com o campo de prova  $H_{AC}$ , produzindo uma grande resposta magnética. O pico alargado nas curvas

## Resultados Experimentais e Discussões

$\chi(T,f)$  para a amostra Gdt10T763 talvez se deva a pequena fração *hcp* presente nestes filmes, pois as amostras Gdt10T763 e Gdt20T300 apresentam mistura de fase, mesmo que pequena (conforme se verifica pelos DRX destas amostras) e nas medidas de  $\chi(T,f)$  pequenas frações podem produzir grandes respostas (sinais de susceptibilidade). Desta forma, assume-se que a reorientação de spin para temperaturas em torno de 150 K deve-se a porção da fase do Gd *hcp*, no qual a estrutura cristalina está relaxada, ou seja, longe da interface Ta/Gd.

O mais intrigante é que não se observa na Figura 4.23 sinal proveniente do aumento da magnetização em temperaturas abaixo de 50 K [Figura 4.21]. Consequentemente, este aumento na magnetização, a princípio, não pode ser atribuído ao fenômeno de bloqueio de pequenos grãos, conforme citado por Scheunert *et al.* [36]. Estes autores assumiram um estado de bloqueio das nanopartículas magnéticas devido à fase ferromagnética do Gd *hcp*, um resultado que se mostra inconsistente com os resultados apresentados pelas curvas de  $\chi(T,f)$ , que não apresentam picos em temperaturas da ordem de 50 K, se fosse bloqueio superparamagnético obrigatoriamente ter-se-ia um pico na curva de  $\chi(T,f)$ .

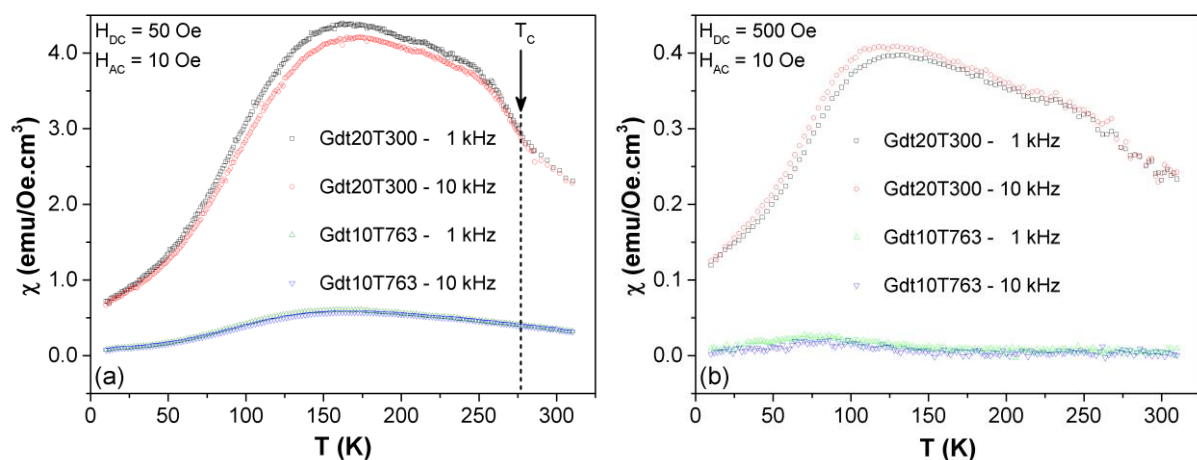


Figura 4.23: Curvas de  $\chi(T,f)$  para as amostras Gdt10T763 e Gdt20T300 nas frequências de 1 e 10 kHz com (a)  $H_{DC} = 50$  Oe e (b)  $H_{DC} = 500$  Oe.

Considerando-se que a posição do pico principal na curva  $\chi(T,f)$  [Figura 4.23] relaciona-se ao fenômeno de reorientação de spin e este é fortemente influenciado pela pressão química [87] (ao se adicionar 15% de La na estrutura *hcp* do Gd, o pico desloca-se para  $\sim 20$  K). Pode-se assumir este efeito observado no *hcp* Gd, sob tensão, como um modelo alternativo para se explicar o crescimento anômalo da magnetização nas curvas  $M(T)$  em temperaturas inferiores a 50 K para as duas amostras Gdt10T763 e Gdt20T300. Ou seja, o aumento da magnetização refere-se à reorientação da fase *hcp* do Gd próximo da interface. Para confirmar este modelo, faz-se necessário realizar medidas adicionais, por exemplo, de espalhamento de nêutrons, para

determinar se este crescimento anômalo tem origem nas nanopartículas magnéticas bloqueadas [36] ou na porção do Gd sob alta tensão próxima da interface com a camada de Ta [143].

Na Figura 4.24, apresentam-se as curvas  $M(H)$  tomadas em diferentes temperaturas e a curva  $M_{max}(T)$  extraída de (a) para o campo de 5 kOe na amostra Gdt20T300. Primeiramente, nota-se que  $M_{max}(T)$  tem comportamento similar ao discutido na Figura 4.21, agora com o valor maior da magnetização da fase *fcc* para temperaturas acima de 275 K (espera-se este aumento devido ao valor do campo no qual se obteve a magnetização). Além disto, há um aumento dos valores de magnetização com a redução da temperatura. Entretanto, nota-se também o aumento anômalo da magnetização abaixo de 50 K mesmo no campo de 5 kOe. Finalmente, deve-se destacar o valor aumentado do campo  $H_C$  da fase *hcp* do Gd; fato que se realça em baixas temperaturas.

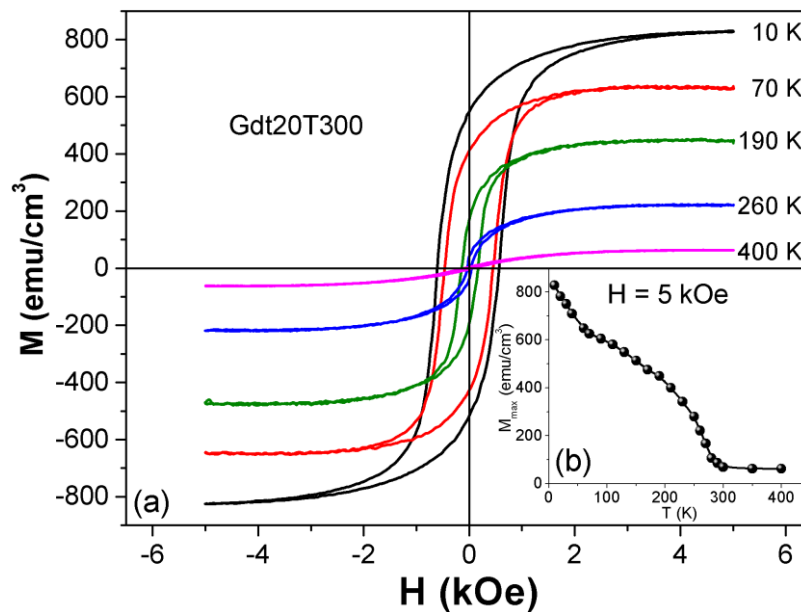


Figura 4.24: (a) Curvas  $M(H)$  tomadas da amostra Gdt20T300 em diferentes temperaturas. (b) Comportamento da grandeza  $M_{max}(T)$  tomado para  $H = 5$  kOe.

Para a amostra Gdt10T673 [Figura 4.25], observa-se também o comportamento constante de  $M_{max}(T)$  no intervalo  $50 \leq T \leq 400$  K (agora com valor maior devido ao campo de 5 kOe em comparação com o campo de 500 Oe [Figura 4.21] e a ausência de transição PM/FM para temperaturas  $\sim 275$  K ( $T_C^{hcp}$  do filme), levando-nos novamente a conclusão da não contribuição da fase *hcp* para este filme. Para a amostra Gdt10T673 observa-se ainda que os valores de  $H_C$  se encontram praticamente constantes dentro da incerteza em sua determinação.

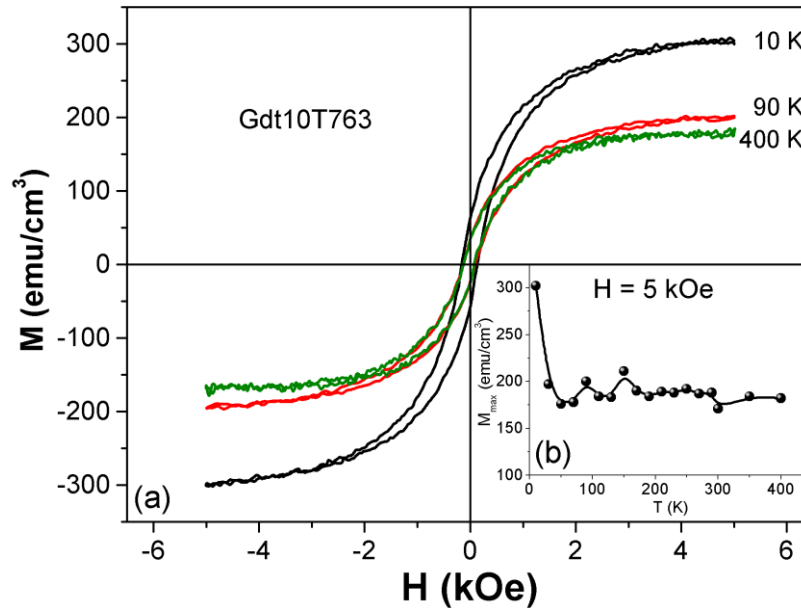


Figura 4.25: (a) Curvas  $M(H)$  para a amostra Gdt10T763 em diferentes temperaturas. (b)  $M_{\text{max}}(T)$  tomado para  $H = 5 \text{ kOe}$ .

Em resumo, conforme sugerido pela difração de raios-X e medidas magnéticas, compõem-se essencialmente os filmes Gdt20T300 e Gdt10T763 de fases *hcp* e *fcc* do Gd, respectivamente. Com isto, podem-se distinguir as contribuições magnéticas das fases *fcc* e *hcp* separadamente, sendo que a fase *hcp* tem propriedades similares ao Gd metálico *hcp*, exceto pelo alto valor de campo  $H_C$  em baixas temperaturas. Este efeito no valor de  $H_C$  pode ser atribuído às tensões internas produzidas nos filmes de Gd e verificadas pela razão  $c/a$  das medidas de DRX. Por outro lado, com os dados das curvas  $M(H)$  dos filmes Gdt10T763 e Gdt20T300, tomaram-se os respectivos valores de  $M_{\text{max}}$  (antes do crescimento anômalo  $T < 50 \text{ K}$ ) e calcularam-se os momentos magnéticos por átomo para os dois filmes de Gd, assumindo basicamente contribuições *fcc* e *hcp*, respectivamente. A Tabela 4.4 apresenta os resultados.

Tabela 4.4: Propriedades magnéticas de filmes *fcc* e *hcp* de Gd crescidos sobre Ta em diferentes temperaturas. Valores obtidos das curvas de  $M(H)$  para as amostras do Grupo II.

Amostra	$H_C^{60\text{K}}$ (Oe)	$H_C^{300\text{K}}$ (Oe)	$M_{\text{max}}$ ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ )	$\mu$ ( $\mu\text{B}$ )
Gdt10T763	110	110	175	0,7
Gdt20T300	480	70	640	2,3

Em geral, estabelecem-se as seguintes propriedades para a fase *fcc* do Gd:

- Temperatura de Curie  $T_C^{\text{fcc}} > 400 \text{ K}$  para a amostra Gdt10T763 (como houve processo irreversível não se determinou  $T_C^{\text{fcc}}$ , mas assume-se que seja maior do que 400 K).

- Magnetização máxima em 60 K encontra-se com um valor bem abaixo da fase *hcp* em filmes de Gd, ou seja,  $M_{max}^{fcc} \cong 175 \text{ emu/cm}^3$  e  $M_{max}^{hcp} \cong 640 \text{ emu/cm}^3$ ;
- Baixa anisotropia magnética, pois os valores de  $H_C$  encontram-se na faixa de materiais que se comportam como um ferromagneto mole, em concordância com a previsão feita por Ward *et al.* [34] e Scheunert *et al.* [144].

Como parte desta tese de doutorado, Bertelli *et al.* [143] produziram filmes de Gd em  $T_S = 763 \text{ K}$  em diferentes espessuras ( $t_{Gd}$ ). Para o filme com  $t_{Gd} = 10 \text{ nm}$ , os autores observaram um material quase 100% na fase *fcc*. Estudo das propriedades magnéticas deste filme (fase *fcc* do Gd) sugerem baixos valores de magnetização de saturação ( $M_S \cong 175 \text{ emu/cm}^3$ ) e campo coercivo ( $H_C \cong 100 \text{ Oe}$ ); valores estes que se encontram praticamente constantes em um amplo intervalo de temperatura. Explica-se esta diferença entre os valores de  $T_C^{fcc}$  para os filmes  $t_{Gd} \sim 5 \text{ nm}$  [34] e  $t_{Gd} = 10 \text{ nm}$  [143], como sendo devido à efeitos de tamanho finito, pois mesmo que filmes com  $t_{Gd}^{hcp} > 6 \text{ nm}$  apresentem propriedades de volume, no caso da fase *fcc* esta dimensão deve ser maior. Similar a outras explicações, Bertelli *et al.* [143] explicaram que a estabilização da fase *fcc* para  $t_{Gd} = 10 \text{ nm}$  deve-se a grande tensão termoelástica entre Gd/Substrato, que tem sua intensidade intensificada para a deposição em altas temperaturas.

#### 4.4 Bicamadas de Co/IrMn e IrMn/Gd (Grupo III)

Para as amostras do Grupo III (bicamadas do Co/IrMn e IrMn/Gd), escolheram-se respectivamente as seguintes espessuras para as camadas de Co, IrMn e Gd: 10, 15 e 20 nm. Particularmente, no caso do IrMn (AF) optou-se por uma espessura que garantiria a estabilização da fase AF do IrMn e que tensões intrínsecas do processo de preparação pudessem ser desprezadas (não influenciariam as propriedades magnéticas do AF necessárias para o efeito de *EB* [67]). Por outro lado, como a fase *fcc* do Gd só ocorre com fração máxima para deposição em altíssimas temperaturas ( $T_S \sim 763 \text{ K}$ ) e seria mais um parâmetro a ser incluído no trabalho, optou-se pela máxima fração da fase *hcp* do Gd, sabendo-se que na interface com o IrMn a fase *fcc* do Gd poderia ocorrer naturalmente. Adicionalmente, prepararam-se todas as amostras com velocidade de rotação  $\omega = 30 \text{ rpm}$ , pois em trabalhos anteriores do Lemag, este era o parâmetro fixado como ideal até então para outros sistemas estudados [67], [68]. Além da variação da posição das amostras no porta-substrato ( $\alpha = 22, 32 \text{ e } 40^\circ$ ), usou-se também um campo magnético ( $H_D = 0 \text{ ou } 220 \text{ Oe}$ ) durante a deposição objetivando induzir o efeito de *EB*, que é o principal ponto desta seção.

#### 4.4.1 Bicamada de Co/IrMn

Na Figura 4.26, apresenta-se o DRX do filme Co/IrMn $\omega$ 30 preparado com  $H_D$  nulo. Os picos de Bragg devem-se exclusivamente a difração da fase *fcc* do Co ( $2\theta \sim 44,5^\circ$ ) e do IrMn ( $2\theta \sim 41,4^\circ$ ); além obviamente do pico minoritário do Si ( $2\theta \sim 33,2^\circ$ ). Então, nota-se claramente a texturização das camadas de Co e IrMn, com crescimento preferencial na direção (111), em concordância com resultados de Chen *et al.* [30]. O efeito da textura é essencial para magnificar o  $H_{EB}$ , conforme resultados apresentados por Castro *et al.* [48]. Do ponto de vista estrutural, não se observa mudança na intensidade e nem na posição dos picos das fases do Co e IrMn, quando se prepara a amostra na presença de campo  $H_D = 220$  Oe.

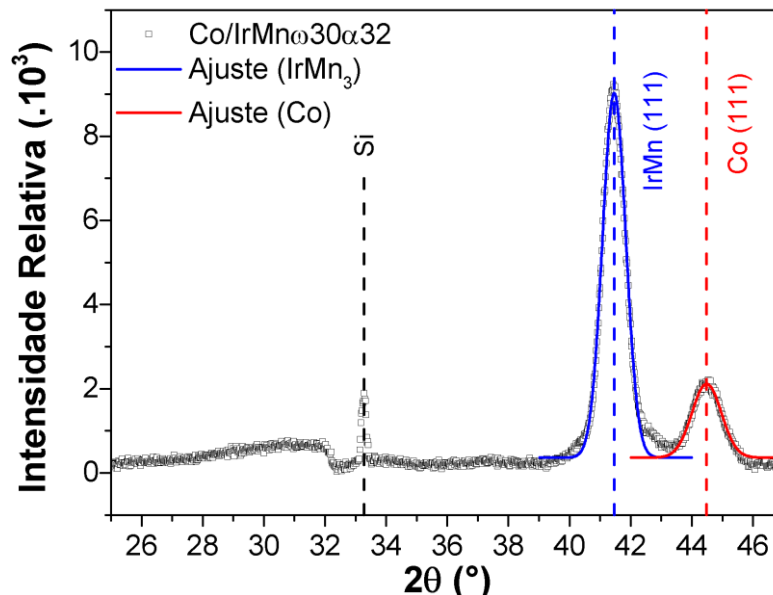


Figura 4.26: Difratograma de raios-X da bicamada de Co/IrMn $\omega$ 30 preparada na posição central do porta-substrato com  $T_S = 300$  K e campo aplicado nulo ( $H_D$  nulo). As linhas contínuas representam os ajustes dos picos por uma função gaussiana.

Por outro lado, há mudanças significativas nas propriedades magnéticas quando se preparam amostras na presença ou ausência de um campo  $H_D$ . Na Figura 4.27, apresentam-se as curvas  $M(H)$  obtidas para as bicamadas de Co/IrMn preparadas na extremidade (A) do porta-substrato (a) sem e (b) com campo  $H_D$  aplicado durante a deposição. Obtiveram-se as curvas  $M(H)$  nas amostras como depositadas, ou seja, na amostra com  $H_D$  nulo, não se induziu a *EB* pelo processo de resfriamento com campo magnético aplicado. Na Figura 4.27(a), nota-se que as curvas  $M(H)$  se apresentam como laços ferromagnéticos convencionais (centradas em campo e magnetização nulos), indicando ausência do efeito de *EB*. Já na Figura 4.27(b), vê-se que o campo  $H_D = 220$  Oe induz o efeito *EB* (polarização de troca induzida) na interface Co/IrMn.



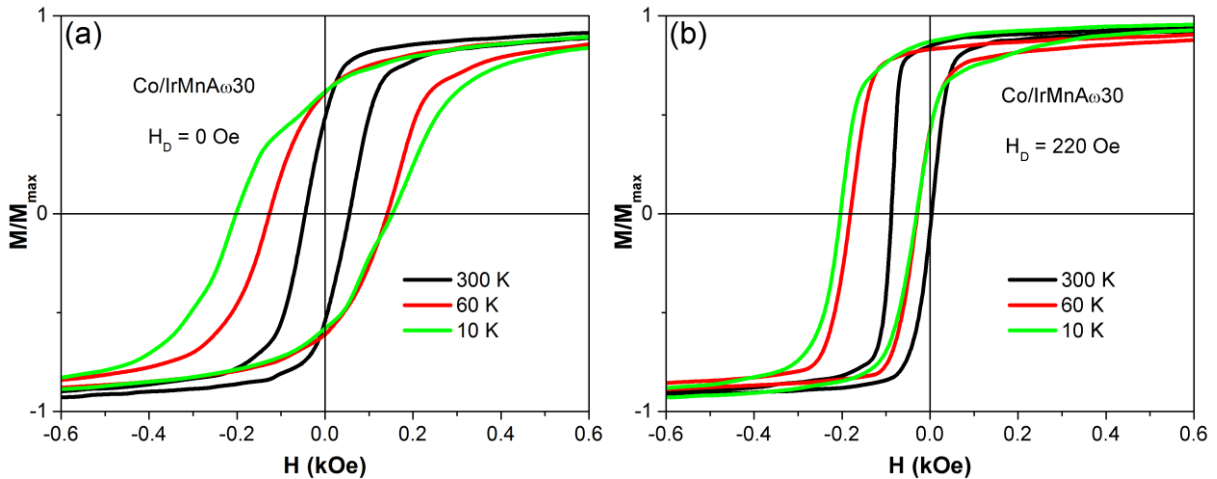


Figura 4.27: Medidas de  $M(H)$  para a amostra  $\text{Co/IrMnA}\omega 30$  nas temperaturas de 10, 60 e 300 K (a) sem campo magnético de deposição e (b) com campo magnético de deposição.

No intervalo do campo de medida ( $\pm H_{ap}$ ), os laços do filme preparado em  $H_D$  nulo sugerem que há um aumento do campo  $H_C$  concomitantemente com a dificuldade de saturação dos laços à medida que a temperatura da amostra diminui (maior campo para atingir a saturação à medida que  $T$  reduz de 300 para 10 K). Prosen *et al.* [145] descobriram este comportamento em filmes finos de *Permalloy* e o associaram a uma anisotropia rotatória na interface entre os materiais FM/AF, mesmo na ausência de *EB*. Stilles e McMichael [136], explicaram este fenômeno considerando a influência de grãos com tamanhos e direções de anisotropia diferentes. Desta forma, os grãos com alta constante de acoplamento direto na interface FM/AF e com direção de anisotropia aproximadamente igual à da anisotropia unidirecional não revertem seus *spins* no processo de reversão de magnetização. Entretanto, grãos acoplados na interface e que possuem eixos fáceis orientados além de um certo ângulo crítico, em relação ao eixo fácil da camada FM, acompanham o movimento da magnetização desta camada, contribuindo assim para o aumento de  $H_C$  [134]. Assim, na Figura 4.27(b) para o filme  $\text{Co/IrMnA}\omega 30$ , depositado com  $H_D = 220$  Oe, observam-se curvas  $M(H)$  mais quadradas e com estado saturado da magnetização para o mesmo intervalo de campo. Além disto, notam-se deslocamentos para valores negativos de  $H$  da ordem de 130, 100 e 60 Oe, respectivamente, para as curvas  $M(H)$  tomadas a 10, 60 e 300 K; fato que revela amostra praticamente de monodomínio e indução do efeito de *EB* pelo campo  $H_D$ . Usou-se também a técnica de FMR para o entendimento do efeito de *EB* nestes filmes e em outros preparados em posições distintas do porta-substrato.

Na Figura 4.28, apresentam-se as curvas da dependência angular de  $H_R(\phi_h)$  para as amostras de  $\text{Co/IrMn}$  com  $H_D$  nulo nas duas extremidades em (a)  $A$  e (c)  $A'$  e no centro do

## Resultados Experimentais e Discussões

porta-substrato em (b) C. Deixou-se a escala vertical propositalmente maior para comparação com os resultados apresentados posteriormente [Figura 4.35]. Adicionalmente, comparam-se os valores de  $H_{EB}$  do Co/IrMnA $\omega$ 30 obtido por FMR [Figura 4.28(a)] e por magnetometria [Figura 4.27(a)], onde nota-se que, por magnetometria,  $H_{EB}$  é praticamente nulo, e por FMR,  $H_{EB} = 25$  Oe (obtido do ajuste da curva). Esta aparente discrepância entre os valores de  $H_{EB}$  dá-se pelo fato da técnica de FMR ser sensível a ressonância dos spins do material ferromagnético, enquanto a técnica de VSM é sensível a magnetização da amostra como um todo, sendo que vários efeitos (rotação de domínio, nucleação, influência paramagnética e diamagnética das camadas semente e do substrato, e etc.) respondem simultaneamente para o laço  $M(H)$ . A existência de um campo  $H_{EB}$  não nulo na amostra preparada com  $H_D$  nulo não tem uma explicação física completamente aceita, mas deve resultar de uma magnetização remanente forte que, por sua vez, implica em um campo que induz o efeito de  $EB$  na interface com o IrMn durante o processo de deposição. Outra fonte da indução do efeito de  $EB$ , poderia ser atribuída aos campos magnéticos das *magnetrons* que, por sua vez, favorecem a  $EB$  nos filmes de um modo geral. Todavia, como há rotação do porta-substrato, não há uma direção preferencial para a indução do efeito de  $EB$ , mas acoplado a este fato há a evidência de que há o efeito de *self-shadowing* inerente ao nosso sistema *Sputtering*, conforme discutido para os filmes de Co. Outra possibilidade de indução do campo  $H_{EB}$  refere-se à deposição da amostra de forma oblíqua, pois o efeito de *self-shadowing* induz um eixo fácil bem definido no material ferromagnético [15], [66], e ao se depositar o AF, há uma leve tendência deste orientar sua anisotropia paralela a esta direção; os dados da Tabela 4.5 mostram que a separação angular ( $\Delta\eta_{UE}$ ) entre os campos  $H_{EB}$  e  $H_{KU}$  é aproximadamente nula para as amostras com  $H_D$  nulo, fato que fortalece esta hipótese.

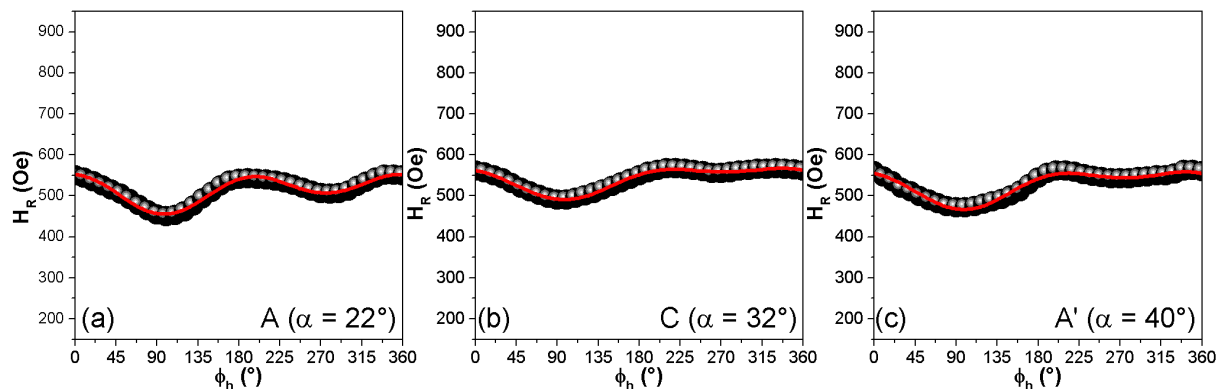


Figura 4.28: Dependência angular dos campos de  $H_R$  obtidos a 300 K para as amostras (a) Co/IrMnA $\omega$ 30, (b) Co/IrMnC $\omega$ 30 e (c) Co/IrMnA' $\omega$ 30 preparadas na ausência de campo  $H_D$ .

Na Figura 4.29, apresentam-se as curvas da dependência angular de  $H_R(\phi_h)$  para as

## Resultados Experimentais e Discussões

amostras de Co/IrMn preparadas com campo magnético de deposição ( $H_D = 220$  Oe) nas mesmas posições anteriores. Apesar da influência de  $H_D$  no plasma de deposição [Figura 3.9], observa-se que o comportamento magnético das amostras nas extremidades (A e A') se mantém, indicando que aparentemente a deformação do plasma não afeta as propriedades magnéticas das amostras. O efeito relevante quanto ao campo de deposição relaciona-se ao reforço da *EB* na interface Co/IrMn, conforme resultados da literatura [30].

Ajustando-se as curvas  $H_R(\phi_h)$  para as amostras sem [Figura 4.28] e com [Figura 4.29] campo magnético de deposição com os termos de anisotropias uniaxial e de *exchange bias*, obtêm-se os dados apresentados na Tabela 4.5. O primeiro fato relevante a se observar é a tendência de aumento do campo  $H_{EB}$  com aumento do valor do parâmetro  $\alpha$  que, por sua vez, faz com que  $H_{KU}$  diminua (amostra preparada com  $H_D$  nulo). Esta aparente correlação entre  $H_{KU}$  e/ou  $H_{EB}$  com o parâmetro  $\alpha$  pode estar relacionada com efeitos de rotação do porta-substrato e *self-shadowing* que, por sua vez, favorecem o fenômeno de *EB* observado nas amostras preparadas com  $H_D$  nulo. De maneira inversa, as grandezas  $H_{KU}$  e/ou  $H_{EB}$  têm comportamentos opostos com o aumento do parâmetro  $\alpha$  quando se comparam (relativo às amostras preparadas com o campo  $H_D$  nulo) os filmes preparados com campo  $H_D = 220$  Oe.

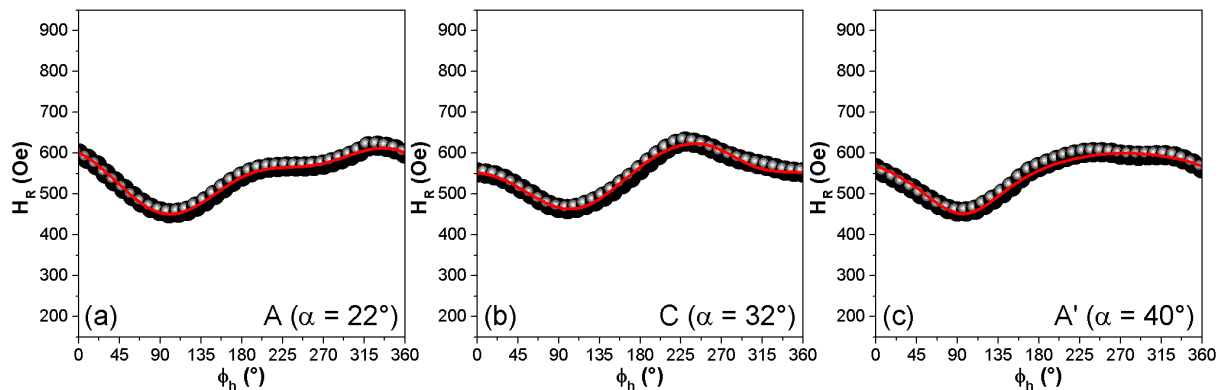


Figura 4.29: Dependência angular dos campos  $H_R$  obtidos a 300 K para as amostras (a) Co/IrMnA $\omega$ 30, (b) Co/IrMnC $\omega$ 30 e (c) Co/IrMnA' $\omega$ 30 preparadas com campo  $H_D = 220$  Oe.

Além disto, em comparação com os filmes simples de Co (Grupo I), vê-se que as intensidades de  $H_{KU}$  para A e C encontram-se com valores cerca duas vezes maiores nas bicamadas de Co/IrMn, indicando um aumento da anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  pela presença da camada AF de IrMn, ou melhor, pelo efeito de *EB*. Destacam-se ainda os seguintes fatos:

- a direção da anisotropia uniaxial continua formando ângulo de aproximadamente  $90^\circ$  em relação à direção do Si[110];

## Resultados Experimentais e Discussões

- o ângulo entre  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$  ( $\Delta\eta_{UE}$ ) encontra-se entre  $3^\circ$  e  $7^\circ$  para os filmes preparados com  $H_D$  nulo, mas pode assumir um valor de  $30^\circ$  para a amostra da extremidade (A) preparada com  $H_D = 220$  Oe.

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas  $H_R(\phi_h)$  de FMR para as amostras Co/IrMnX $\omega$ 30 com e sem campo  $H_D$  de deposição para diferentes posições (X) do porta-substrato. Parâmetros definidos conforme Figura 4.6.

$H_D$ (Oe)	$\alpha$ ( $^\circ$ )	X	$H_{KU}$ (Oe)	$\eta_U$ ( $^\circ$ )	$H_{EB}$ (Oe)	$\beta$ ( $^\circ$ )	$ \Delta\eta_{UE} $ ( $^\circ$ )
0	22	A	32	96	25	103	7
0	32	C	13	96	32	99	3
0	40	A'	18	97	36	100	3
220	22	A	53	100	61	79	21
220	32	C	33	107	55	83	24
220	40	A'	38	90	51	84	6

#### 4.4.2 Bicamada de IrMn/Gd

Na Figura 4.30, apresenta-se o DRX para o filme IrMn/GdC $\omega$ 30 (centro do porta-substrato) preparado com  $H_D$  nulo. Há dois picos neste DRX: um bastante alargado na região angular  $2\theta = 37,5^\circ$  e o outro mais definido em  $2\theta = 48,5^\circ$ . Então, nota-se claramente a ausência do pico (111) da camada de IrMn ( $2\theta = 41,5^\circ$ ). Esta ausência da textura cristalina do IrMn desfavorece o possível efeito de  $EB$ . Então, a deposição do IrMn sobre a camada semente de Ta, diferentemente do crescimento sobre o Co  $fcc$ , inibe a textura do IrMn. Identificou-se o pico em  $2\theta = 37,5^\circ$  como uma liga entre os metais Gd e Mn, na forma GdMn<sub>2</sub>, formada na interface entre as duas camadas. Esta camada apresenta baixa ordem de longo alcance, ou melhor, encontra-se em um estado amorfo ou possui grãos cristalinos muito pequenos. Em contrapartida, a camada de Gd cresce  $fcc$  ( $2\theta = 48,5^\circ$ ) sobre a camada de IrMn com textura cristalina na direção (220) ao invés da direção (111). O parâmetro de rede do Gd  $a_{Gd}^{fcc} = 0,530$  nm; valor este em concordância com o resultado reportado na literatura para filmes de Gd na fase  $fcc$  [144].

O GdMn<sub>2</sub> apresenta ordem AF com  $T_N \cong 105$  K [146]. Entretanto, sob pressão no intervalo de  $0,9 \leq P \leq 1,5$  GPa, ocorre o desacoplamento entre as estruturas de Gd e Mn, que passam a se comportar de forma independente [147]. Desta forma, pode-se assumir que com a

redução de temperatura, a tensão entre a camada *buffer* de Ta e o IrMn aumenta, causando o desacoplamento das subredes de Mn e Gd, ou seja, em baixas temperaturas, tanto o Gd quanto o Mn respondem magneticamente como filmes isolados.

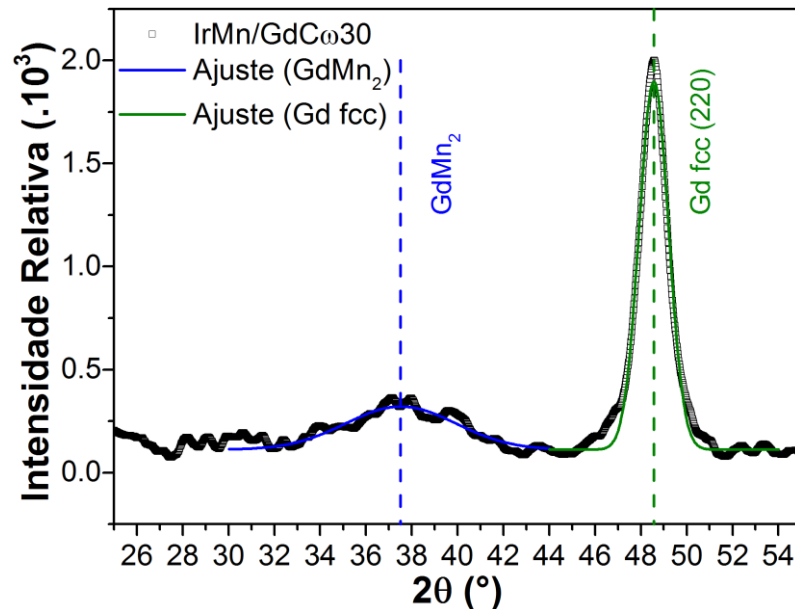


Figura 4.30: Difratograma de raios-X da bicamada de IrMn/GdC $\omega$ 30 preparada na posição central do porta-substrato com  $T_S = 300$  K. As linhas contínuas representam os ajustes dos picos por uma função gaussiana.

Na Figura 4.31, apresentam-se as curvas  $M(H)$  para a amostra IrMn/GdC $\omega$ 30 preparada com  $H_D$  nulo. Obtiveram-se estas curvas no processo FC (aumentando a temperatura até 400 K e resfriando o filme até a temperatura desejada (10, 50, 300 K) na presença de um campo  $H_{DC} = 500$  Oe. Em geral, o que se observa dos laços de  $M(H)$  são: comportamentos dos filmes de Gd, ou seja, a curva  $M(H)$  tomada em 300 K deve-se principalmente à fase *fcc* do Gd (o IrMn não contribui para o sinal magnético), mas em baixas temperaturas (50 e 10 K) a predominância do sinal magnético deve-se a fase *hcp* do Gd (um aumento considerável abaixo de 50 K do campo  $H_C$ ). Adicionalmente, a forma não quadrada das curvas de  $M(H)$  em baixas temperaturas sugere contribuição de mais de uma fase magnética, ou seja, a *hcp* do Gd e a contribuição do Mn, conforme citado acima e, curvas centradas na origem, indicando ausência de campo de  $H_{EB}$ . Esta ausência do campo de  $H_{EB}$  deve-se a dois fatos: (i) a não formação da fase AF do IrMn com textura (111) e (ii) coexistências de fases magnéticas das fases *fcc* e *hcp* do Gd, sendo que a fase *fcc* tem baixa magnetização e encontra-se na interface com IrMn. É importante notar que para a curva em 10 K, o laço de histerese não fecha, indicando que o campo aplicado não foi suficiente para saturar a amostra.

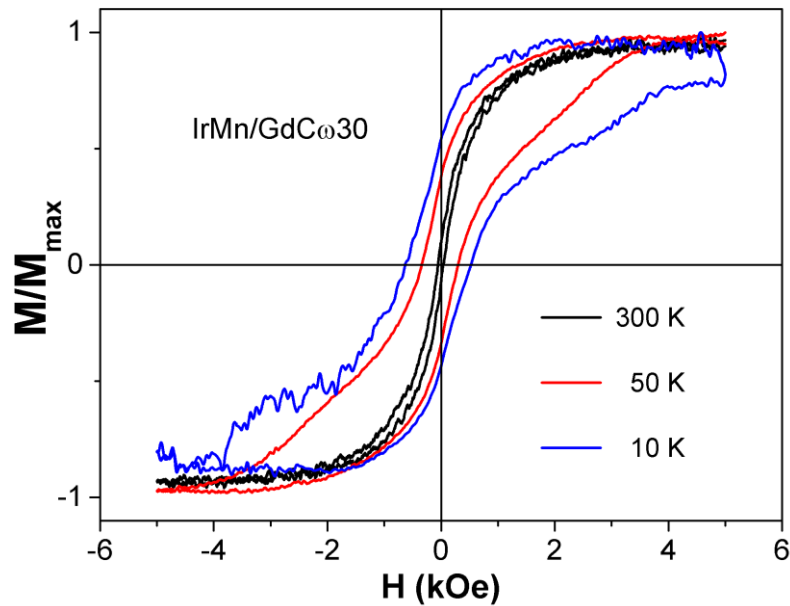


Figura 4.31: Curvas  $M(H)$  normalizadas por  $M_{max}$  para a amostra IrMn/GdC $\omega$ 30 obtidas as temperaturas de 10, 50 e 300 K após o filme ser resfriado desde 400 K com  $H_{FC} = 500$  Oe.

## 4.5 Tricamadas de Co/IrMn/Gd (Grupo IV)

Passando para o sistema do Grupo IV Co/IrMn/GdX $\omega$ 30 ( $X = A, C, A'$ ). Em primeiro lugar, deve-se ressaltar que o objetivo de estudar as tricamadas está vinculado ao entendimento da anisotropia de polarização de troca (efeito de  $EB$ ), conseqüentemente, prepararam-se as amostras com o campo  $H_D = 220$  Oe. Por outro lado, a escolha para a velocidade de rotação  $\omega$  do porta-substrato de 30 rpm se deu considerando o fato de ser esta uma velocidade comumente usada no Lemag/Ufes para preparação de amostras (sugestão do fabricante do equipamento *Sputtering Orion 8*). Portanto, devido as diversas variáveis que podem ser modificadas nos processos de deposição com o *Sputtering Orion 8*, optou-se por aplicar um campo  $H_D$  durante a deposição (efeito de  $EB$ ) e manter o estudo sistemático do posicionamento da amostra no porta-substrato como o principal parâmetro de controle e estudo neste trabalho.

Na Figura 4.32, apresenta-se o DRX para o filme Co/IrMn/GdC $\omega$ 30 preparado com campo  $H_D = 220$  Oe e  $T_S = 300$  K. Como no caso das bicamadas de Co/IrMn, o posicionamento da amostra no porta-substrato durante a deposição não afeta as propriedades cristalinas. Mais uma vez, nota-se o crescimento texturizado das camadas de Co e de IrMn, em concordância com resultado da Figura 4.26. Observa-se também a mistura das fases  $fcc$  ( $2\theta = 29,3^\circ$ ) e  $hcp$  ( $2\theta = 30,8^\circ$ ) do Gd, como ocorreu com os filmes puros de Gd (a fração dependia da espessura e do valor de  $T_S$ ). Devido à textura da fase  $fcc$  do IrMn, assume-se que o crescimento da fase  $fcc$  do Gd dá-se diretamente sobre a camada IrMn, mas à medida que a espessura de Gd cresce

há relaxação estrutural e as monocamadas superiores do Gd possuem estrutura do tipo *hcp*, compatível com resultados da análise estrutural dos filmes finos de Gd. Entretanto, nos filmes de Gd preparados em temperatura ambiente e com espessura de 20 nm, observa-se predominância da fase *hcp* [Figura 4.17]. Contudo, para as tricamadas, a forte influência da textura das camadas de Co e IrMn, ambos *fcc*, na direção [111] faz com que a fase *fcc* seja predominante. Logo, a tensão induzida na interface Gd/IrMn tem efeito similar ao da temperatura do substrato, favorecendo a estabilização da fase *fcc* do Gd.

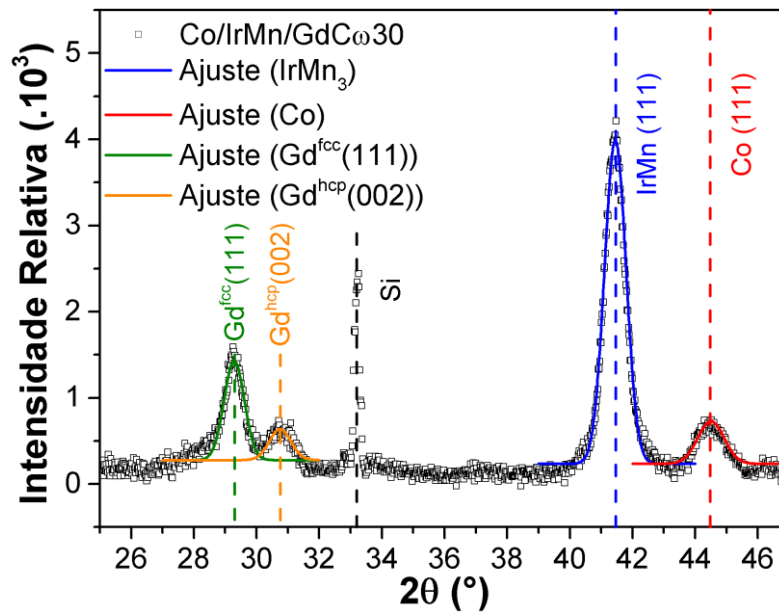


Figura 4.32: Difratograma de raios-X do filme Co/IrMn/GdC $\omega$ 30 preparado com  $H_D = 220$  Oe e  $T_S = 300$  K. As linhas contínuas representam os ajustes dos picos por uma função gaussiana.

Na Figura 4.33, apresenta-se a estrutura da tricamada de Co/IrMn/Gd com seu substrato: (i) Si(100), com parâmetro de rede  $a_{Si} = 0,543$  nm e orientação [001]; (ii) Ta, com parâmetros de rede  $a_{Ta} = 1,021$  nm e  $c_{Ta} = 0,532$  nm e orientação [002]; (iii) Co, com  $a_{Co} = 0,354$  nm e orientação [111] e (iv) IrMn, com  $a_{IrMn} = 0,378$  nm e orientação [111]. Os *mismatches* para as interfaces entre Si/Ta, Ta/Co e Co/IrMn, são 6, 2 e 7%, respectivamente. Considerando as fases *fcc* e *hcp* do Gd, o cálculo do *mismatch* na interface Gd/IrMn, resulta em 7 e 33%, respectivamente; entretanto, o *mismatch* para a interface entre as fases *fcc* e *hcp* do Gd, resulta em 4%. Este resultado mostra claramente que o Gd cresce preferencialmente na fase *fcc* sobre a camada de IrMn texturizada na direção [111] e, após a relaxação (longe da interface), forma-se a fase *hcp* do Gd.

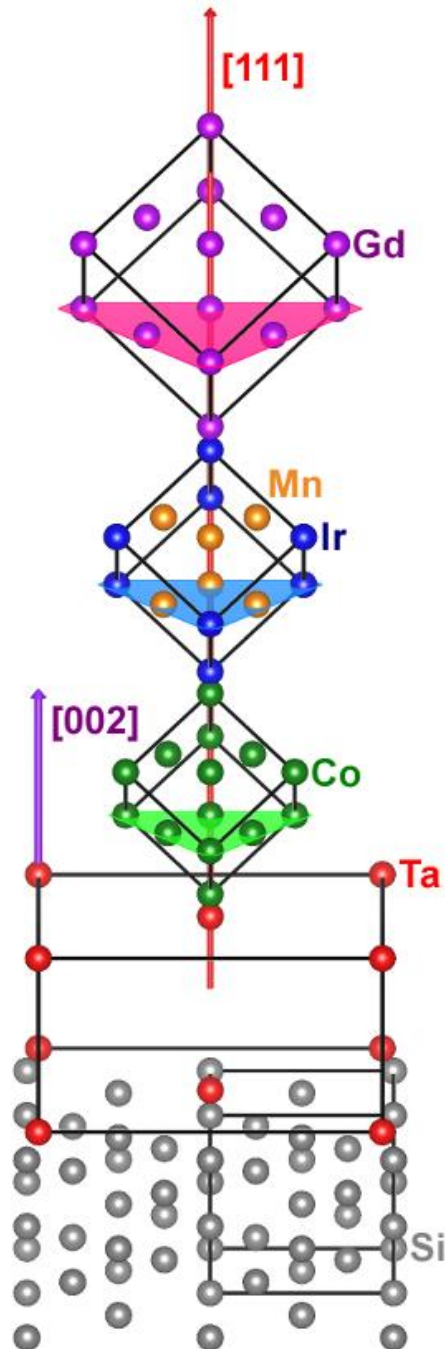


Figura 4.33: Empilhamento e orientação das camadas de Ta, Co, IrMn e Gd (*fcc*) sobre o substrato de Si(100), representando a célula unitária de cada estrutura. Os planos marcados na estrutura do Co, IrMn e Gd tem como normal a direção [111].

Na Figura 4.34(a), apresentam-se as curvas de  $M(H)$  para as temperaturas de 10, 60 e 300 K para a tricamada Co/IrMn/GdCo<sub>30</sub>. Neste filme, como o sinal magnético da fase *fcc* do Gd é baixo (*hcp* do Gd encontra-se na fase PM), assume-se que a resposta magnética deste filme se dá principalmente pela contribuição da bicamada Co/IrMn. Assim nota-se de imediato o deslocamento do laço de histerese ao longo do eixo do campo  $H_{ap}$ , indicando a existência de um campo  $|H_{EB}| \sim 80$  Oe. Por outro lado, à medida que se reduz a temperatura (para 60 ou 10



## Resultados Experimentais e Discussões

K), há um aumento da contribuição magnética do Gd (vide seções anteriores) e, portanto, os laços  $M(H)$  tornam-se complexos devido a soma de contribuições magnéticas do Co (com forte sinal magnético,  $EB$  na interface Co/IrMn e  $H_C \cong 50$  Oe) e da fase *hcp* do Gd ( $H_C \cong 500$  Oe) fora da interface IrMn/*fcc*-Gd. Na Figura 4.34(d), apresentam-se os valores de campo  $H_{EB}$  [deslocamentos horizontais do centro do laço  $M(H)$ ], onde se observa um aumento no valor de  $H_{EB}$  com a redução da temperatura. Devido à complexidade destes laços  $M(H)$  não se conseguiu informações sobre o efeito de  $EB$  na interface IrMn/*fcc*-Gd.

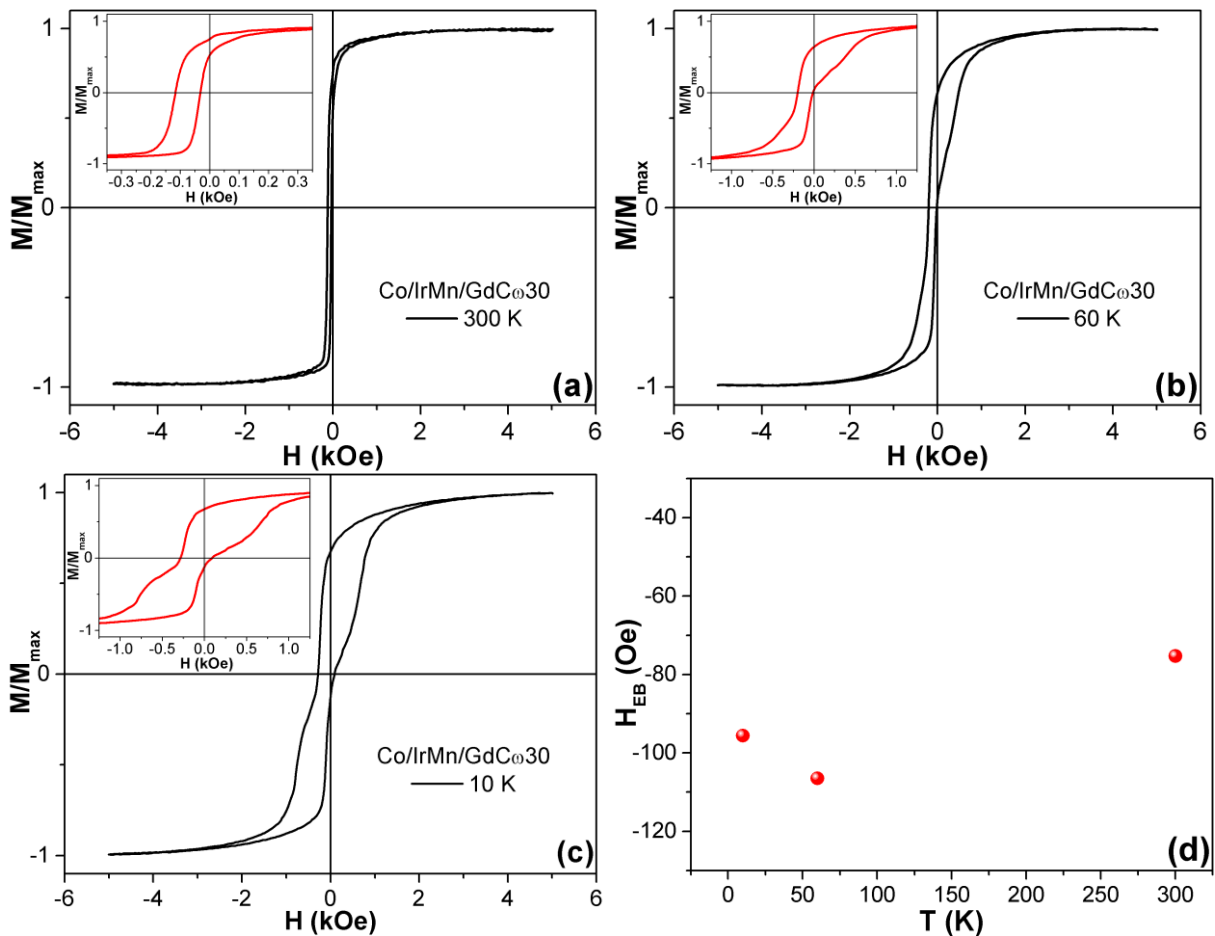


Figura 4.34: Curvas  $M(H)$  obtidas em 10, 60 e 300 K para a tricamada  $\text{Co/IrMn/GdC}_{60}/30$  em (a) 300 K, (b) 60 K e (c) 10 K, com ampliação na região do laço próximo a origem (campo nulo) e (d) comportamento do campo de  $H_{EB}$  em função da temperatura.

Em temperatura ambiente, todos os espectros de FMR obtidos apresentam-se com somente uma linha de absorção em campos  $H_R$  da fase *fcc* do Co, ou seja, não se observa sinal de FMR da fase *fcc* do Gd a 300 K (a fase *hcp* do Gd encontra-se no estado PM a 300 K). Com isto, não se conseguiu informações também por FMR sobre o possível efeito de  $EB$  na interface IrMn/*fcc*-Gd. Todavia, há mudanças significativas nas propriedades dos sistemas dos Grupos III (Co/IrMn) e IV (Co/IrMn/Gd) preparados com  $H_D = 220$  Oe.

## Resultados Experimentais e Discussões

Na Figura 4.35, apresentam-se as curvas da dependência angular de  $H_R(\phi_h)$  para as tricamadas Co/IrMn/GdX $\omega$ 30 ( $X = A, C, A'$ ). Ajustaram-se as curvas  $H_R(\phi_h)$  com a Eq. (2.8), sendo que seus resultados representam-se pelas linhas sólidas (vermelhas). Destes ajustes, obtêm-se os valores dos campos de anisotropia  $H_{KU}$ ,  $H_{EB}$  e os diversos ângulos definidos na Figura 4.6, que por sua vez, encontram-se na Tabela 4.6. Comparando-se os valores de  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$  das bicamadas (Grupo III) e tricamadas (Grupo IV) preparadas com  $H_D = 220$  Oe, conclui-se que estes campos de anisotropias têm um aumento considerável nas tricamadas [ $H_{KU} \sim 220$  Oe e  $H_{EB} \sim 80$  Oe] das extremidades quando comparadas com os resultados das bicamadas [ $H_{KU} \sim 30$  Oe e  $H_{EB} \sim 50$  Oe] em posições similares. As bi e tricamadas preparadas na posição central do porta-substrato ( $\alpha = 32^\circ$ ) com  $H_D = 220$  Oe apresentam-se com valores similares dos campos  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$ .

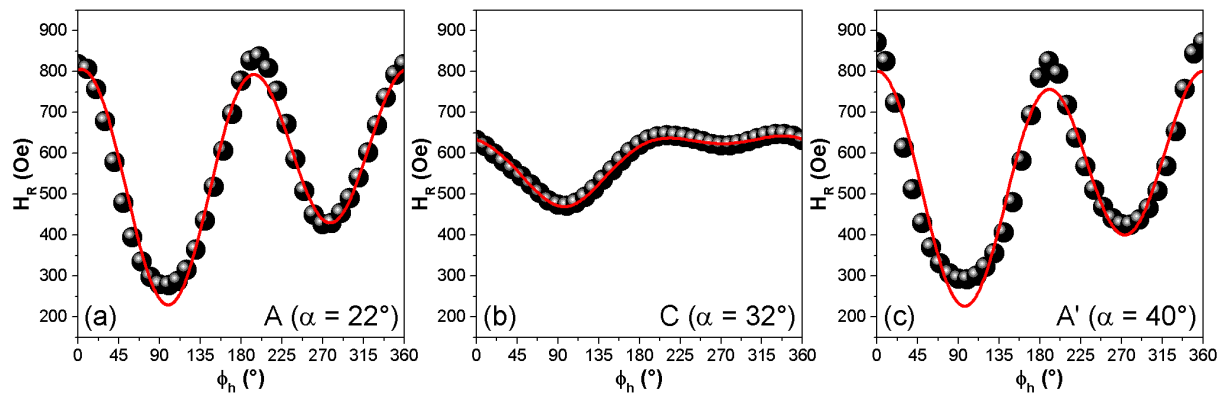


Figura 4.35: Dependência angular de  $H_R$  para as amostras (a) Co/IrMn/GdA $\omega$ 30, (b) Co/IrMn/GdC $\omega$ 30 e (c) Co/IrMn/GdA' $\omega$ 30, nas posições da extremidade próxima do alvo de Co, posição central e extremidade afastada do alvo de Co, respectivamente.

Tabela 4.6: Campos de anisotropias uniaxiais ( $H_{KU}$ ) e unidirecionais ( $H_{EB}$ ) obtidos dos ajustes das curvas  $H_R(\phi_h)$  de RFM para as amostras Co/IrMn/GdX $\omega$ 30 preparadas com campo  $H_D = 220$  Oe. Parâmetros angulares encontram-se definidos conforme Figura 4.6.

$H_D$ (Oe)	$\alpha$ ( $^\circ$ )	X	$H_{KU}$ (Oe)	$\eta_U$ ( $^\circ$ )	$H_{EB}$ (Oe)	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\Delta\eta_{UE}$ ( $^\circ$ )
220	22	A	215	98	83	103	5
220	32	C	22	94	60	98	4
220	40	A'	223	94	84	110	16

Portanto, constata-se que as amostras das extremidades, no caso das tricamadas, apresentam-se com melhorias nos valores dos campos de anisotropias uniaxial ( $H_{KU}$ ) e unidirecional ( $H_{EB}$ ). Entretanto, deve-se ressaltar que ainda não se entende exatamente a origem física que leva a esta melhoria nos valores dos campos  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$  nas tricamadas. Sendo assim, ao se assumir que tanto as bicamadas quanto as tricamadas preparadas com  $H_D = 220$  Oe

encontram-se em condições de deposição similares e que as fases do Co e IrMn nestes dois sistemas também são similares, infere-se que este aumento nos campos  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$ , em princípio, deve-se a deposição da camada de Gd. Por outro lado, com relação aos parâmetros  $\eta_U$  e  $\beta$  (ângulos de  $H_{KU}$  e  $H_{EB}$  em relação ao Si[110]), nota-se dos resultados que as direções dos campos não se alteram significativamente em virtude do aumento dos campos de anisotropias aqui discutidos.

Em resumo, pode-se controlar a anisotropia pelo posicionamento das amostras em diferentes pontos do porta-substrato, mesmo no caso de deposição com rotação da amostra, preparando monocamadas de Co, bicamadas de Co/IrMn e tricamadas Co/IrMn/Gd. Sempre nas interfaces Co/IrMn observa-se a anisotropia unidirecional ( $EB$ ) que, por sua vez, fortalece-se ou com aplicação de um campo durante a preparação dos filmes ou com a cobertura da camada de Gd. A anisotropia uniaxial também sofre melhorias no caso das tricamadas quando comparada com as bicamadas.

## Capítulo 5

### 5 CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado, prepararam-se filmes finos de monocamadas de Co (10 nm) (Grupo I) e de Gd (10 ou 20 nm) (Grupo II), bicamadas de Co(10 nm)/IrMn (15nm) e IrMn(15 nm)/Gd (20 nm) (Grupo III) e tricamadas de Co(10 nm)/IrMn(15 nm)/Gd (20 nm) (Grupo IV) pela técnica de *magnetron sputtering*, considerando as distintas variáveis do *Sputtering Orion 8* (AJA) do Lemag/Ufes. Dentre as variáveis destacam-se: a inclinação  $\alpha$  do vapor de átomos em relação à normal ao plano do filme; a posição do filme no porta-substrato (centro e extremidade); a velocidade de rotação  $\omega$  do porta-substrato; a temperatura de deposição ( $T_s$ ); o campo magnético aplicado durante a deposição ( $H_D$ ). Utilizaram-se as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM) para o estudo das propriedades estruturais dos filmes, enquanto que se caracterizaram as propriedades magnéticas pelos métodos de magnetometria e ressonância ferromagnética (FMR). Controlam-se as anisotropias das camadas de Co variando-se os valores de  $\alpha$  e  $\omega$ , ou seja, definiu-se que quanto maior o valor de  $\alpha$ , posição central, comparando-se amostras CoC $\omega$ 0( $\alpha = 32$  e  $55^\circ$ ), maior a contribuição da anisotropia uniaxial nos filmes de Co; por outro lado, quanto maior o valor de  $\omega$ , maior(menor) a contribuição da anisotropia do tipo cúbica(uniaxial). No caso dos filmes de Gd, conseguiu-se controlar a formação das fases hexagonal compacta (*hcp*) e cúbica de face centrada (*fcc*) controlando-se o parâmetro  $T_s$  e a espessura do filme de Gd, mas também se demonstrou que o crescimento do Gd sobre o substrato de Si/Ta provoca sempre uma formação primeiramente da camada *fcc* do Gd e posteriormente crescer a fase *hcp*.

Especificamente com relação aos filmes de Co, pelos resultados de DRX, determinaram-se que estes (na presença e ausência de campo  $H_D$ ) crescem na fase *fcc* com textura na direção [111]; fato relevante para o crescimento subsequente da fase *fcc* AF do material IrMn (estudo do efeito de *exchange bias*). Verificou-se ainda, por medidas de AFM, que na deposição com  $\omega = 0$  rpm e para valores de  $\alpha = 32$  e  $55^\circ$  (fixadas no centro, mas com uma montagem de um porta-substrato desenvolvido neste trabalho para criar este valor de ângulo que, por sua vez, propicia a máxima anisotropia uniaxial) cria grãos alongados perpendicularmente a direção de deposição nos filmes de Co. Para estes valores de ângulos  $\alpha$ , tem-se uma rugosidade média do

## Conclusão

filme inferior a 0,5 nm. Ainda do ponto de vista estrutural, verificou-se com medidas de AFM que existem regiões, nas quais a altura da coluna para o filme preparado com  $\alpha = 55^\circ$  tem um valor cerca de duas vezes maior do que quando se prepara o filme com  $\alpha = 32^\circ$ . Este fato pode contribuir para o aumento observado na anisotropia uniaxial do filme com  $\alpha = 55^\circ$  ( $H_{KU} \cong 72,0$  Oe) relativo ao filme de Co com  $\alpha = 32^\circ$  ( $H_{KU} \cong 15,7$  Oe). Ainda com relação às propriedades magnéticas dos filmes de Co, conclui-se que a velocidade de rotação  $\omega$  do porta-substrato não afeta significativamente  $H_{KC}$ , entretanto, diminui linearmente o valor de  $H_{KU}$  a uma taxa de 0,35 Oe/rpm. Contudo, os valores inicial e final de  $H_{KU}$  para as amostras nas posições A (extremidade) e C (centro) com  $\omega \neq 0$  diferem por um fator da ordem de 3 vezes [a anisotropia uniaxial dos filmes crescidos na posição A é bem maior do que a anisotropia dos preparados na posição C quando  $\omega \neq 0$ ]. Esta diferença nos valores de  $H_{KU}$  se deve, provavelmente, a variação angular  $\Delta\alpha$  que a amostra em A sofre durante a rotação. Os nossos dados ainda sugerem que o ângulo entre as direções de  $H_{KU}$  e  $H_{KC}$  ( $\Delta\eta_{UC} \cong 18^\circ$ ) para as amostras em A, com rotação, tenha relação com a variação  $\Delta\alpha$ , definida na Figura 3.2 como sendo  $\Delta\alpha = \alpha_A' - \alpha_A = 18^\circ$ .

Já para os filmes de Gd, conclui-se que os filmes crescidos sobre a camada semente de Ta que, por sua vez, cresce sobre substrato de Si orientado, gera sempre, de início, o crescimento da fase *fcc* do Gd. A seguir, após efeitos de relaxação estrutural, que ocorrem com o aumento da espessura da camada de Gd, dá-se origem ao surgimento da fase *hcp* do Gd. A fração de cada fase do Gd no filme deve-se basicamente à espessura da camada de Gd ( $t_{Gd}$ ) e à temperatura  $T_S$  de crescimento do filme (induções de tensões devido aos efeitos termoelásticos na interface entre o Gd e a camada semente de Ta). Portanto, observou-se que há grande possibilidade do crescimento do filme de Gd na fase *fcc* quando se cresce este material sobre a camada semente Ta, ou seja, o filme de Gd com  $t_{Gd} = 10$  nm e  $T_S = 763$  K apresenta-se com quase 100% do material na fase *fcc* que, por sua vez, possui baixos valores de magnetização ( $M_S = 175$  emu/cm<sup>3</sup>) e campo coercivo ( $H_C = 100$  Oe), caracterizando-se como um ferromagneto mole. Conclui-se que a estabilização da fase *fcc* para  $t_{Gd} = 10$  nm deve-se a grande tensão termoelástica na interface entre o Gd e o Ta, que tem sua magnitude intensificada para a deposição em altas temperaturas ( $T_S \sim 763$  K). Não se determinou o valor da temperatura crítica de transição magnética da fase *fcc* do Gd,  $T_C^{fcc}$ , uma vez que as propriedades do filme se modificaram com as medidas acima de 300 K. Obteve-se a fase *hcp* do Gd (fase estável no diagrama de fase em equilíbrio a 300 K) para deposições em temperatura ambiente ( $T_S \sim 300$  K) e espessura ( $t_{Gd} \sim 20$  nm), mas que por sua vez, sempre esteve presente a fase *fcc* do Gd devido ao crescimento tensionado das primeiras monocamadas sobre o Ta. O filme de Gd com

## Conclusão

$t_{Gd} = 20$  nm e  $T_S = 300$  K, apresenta-se com quase 100% do material na fase *hcp*. Esta fase tem altos valores de campo coercivo  $H_C \sim 480$  Oe e temperatura de transição magnética ( $T_C^{hcp} \sim 280$  K) próxima àquela encontrada para o Gd massivo. Devido ao seu alto valor de  $H_C$ , conclui-se que filmes *hcp* de Gd apresentam-se como ferromagnetos duros. Em geral, pode-se inferir que a coexistência de fases *fcc* e *hcp* em filmes de Gd crescidos sobre Ta é algo natural. Efeito similar também se encontram na literatura [34], [36], [91], [104], [144] para o caso do Yb e outros filmes de terras-raras.

Com relação às bicamadas de Co/IrMn, constatou-se a formação das fases *fcc* do Co e do IrMn texturizadas na direção [111] e que o campo  $H_D$  (campo aplicado durante a deposição do filme) determina fundamentalmente o valor do campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ). Os distintos valores dos campos  $H_{EB}$  nos filmes preparados sem e com  $H_D$  pode estar relacionado ao fato de que durante o crescimento do filme com  $H_D \neq 0$  a fase *fcc* do Co esteja em condição de saturação de magnetização e a deposição da camada de IrMn é tal que o crescimento da fase AF passa pelo processo de ordenamento à medida que a espessura do filme cresce na presença de campo  $H_D \neq 0$  ( $T_C^{Co} > T > T_N^{IrMn}$ ). Com relação ao efeito do posicionamento das amostras, nota-se que,  $H_{EB}$  decresce quando se comparam as amostras em A e A' com C. Isto ocorre provavelmente devido à rotação ( $\Delta\alpha$ ) que a amostra em A e A' sofrem durante a deposição.

Para a bicamada de IrMn/Gd não se observou a formação da fase *fcc* do IrMn, e conseqüentemente um possível estado AF deste material; sobre o IrMn cresceu a fase *fcc* do Gd. Do ponto de vista magnético e da anisotropia de troca induzida (efeito de *EB*) na interface IrMn/Gd, pode-se dizer que não se detectou o efeito de *EB* nas curvas  $M(H)$  medidas em diversas temperaturas no intervalo de  $10 \leq T \leq 300$  K. Finalmente, no caso da tricamada de Co/IrMn/Gd crescida com  $H_D \neq 0$ , observou-se um crescimento texturizado das fases *fcc* do Co, IrMn e Gd; este último favorecido pela alta textura cristalina da camada de IrMn. Observou-se um campo  $H_{EB}$  (83 Oe) para a interface Co/IrMn que, por sua vez, é cerca de 40% superior aos valores de  $H_{EB}$  para as bicamadas Co/IrMn preparadas com  $H_D \neq 0$ . Ainda com relação à tricamada, observou-se um crescimento substancial (relativo à bicamada ou a camada de Co pura) no campo de anisotropia uniaxial  $H_{KU}$  e, considerando-se que o único parâmetro diferente na tricamada é o Gd (quando comparado com a bicamada Co/IrMn), infere-se que o crescimento de  $H_{KU}$  pode ser devido ao crescimento da camada de Gd (maiores investigações fazem-se necessárias). Este aumento no valor de  $H_{KU}$  (comparado com o valor encontrado na bicamada Co/IrMn) pode ter sido o responsável pelo aumento no valor do campo  $H_{EB}$  da tricamada quando comparado com o do sistema Co/IrMn puro.

## Conclusão

Em resumo, com esta tese, demonstrou-se como podem-se controlar tanto a formação das fases *fcc* de Co, IrMn e Gd quanto as anisotropias uniaxial e cúbica destes filmes, variando a velocidade de rotação  $\omega$  e a posição do filme no porta-substrato durante a deposição. Do ponto de vista do estudo da anisotropia de troca induzida, chegou-se à conclusão de que as amostras devem ser preparadas com campo aplicado durante a deposição  $H_D \neq 0$ , pois favorecem valores máximos do campo de  $H_{EB}$ . E como este é apenas o terceiro trabalho realizado no sistema *Sputtering/Lemag*, pôde-se melhor caracterizar o sistema para que novos usuários o façam de maneira mais compreensiva para controlar as propriedades estruturais e magnéticas dos filmes a serem produzidos, já que se usavam muitas das variáveis ( $\omega$ ,  $\alpha$ ) do sistema com valores sugeridos pelo fabricante, sem que houvesse um questionamento mais profundo de sua influência sobre as propriedades dos filmes.

## 6 APÊNDICES

### A Parâmetros de uma medida de rugosidade

- $R_a$ : Média aritmética das alturas absolutas em um comprimento de amostragem;

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (\text{A.1})$$

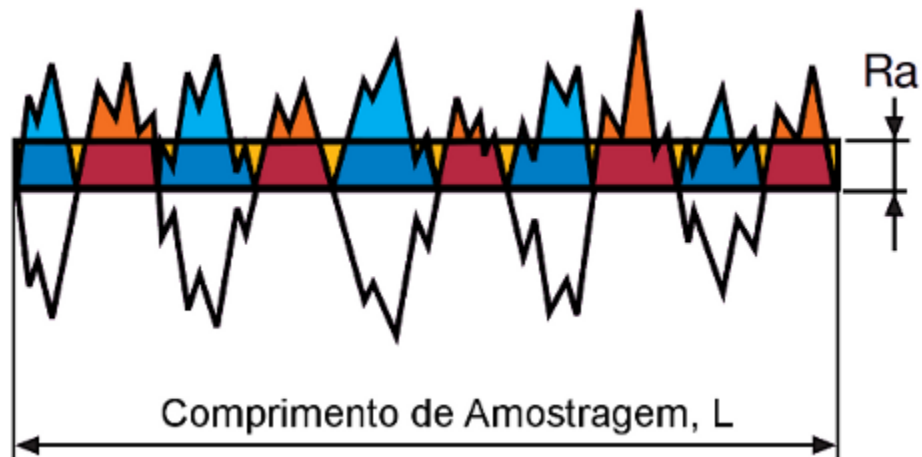


Figura 6.1: Média aritmética das alturas absolutas em um comprimento de amostragem [148].

- $R_q$ : Média quadrática das alturas em um comprimento de amostragem;

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (\text{A.2})$$

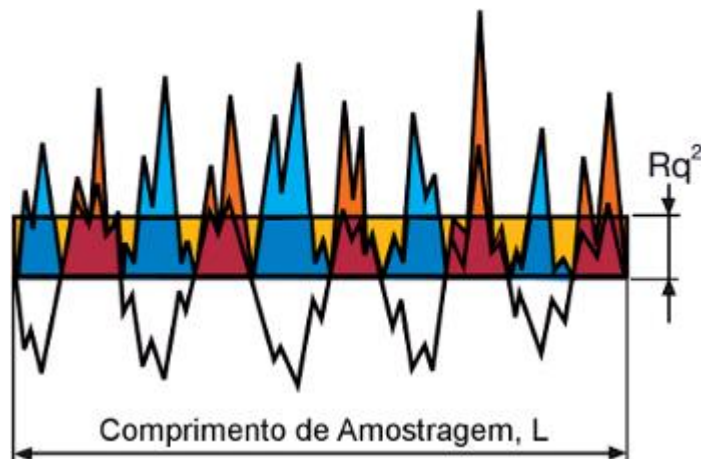


Figura 6.2: Média quadrática das alturas em um comprimento de amostragem [148].



- $R_z$ : Soma da maior altura e do maior vale em um perfil de comprimento de amostragem;

$$\begin{aligned} R_p &= \max(Z(x)) \\ R_v &= \min(Z(x)) \\ R_z &= R_p + R_v \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

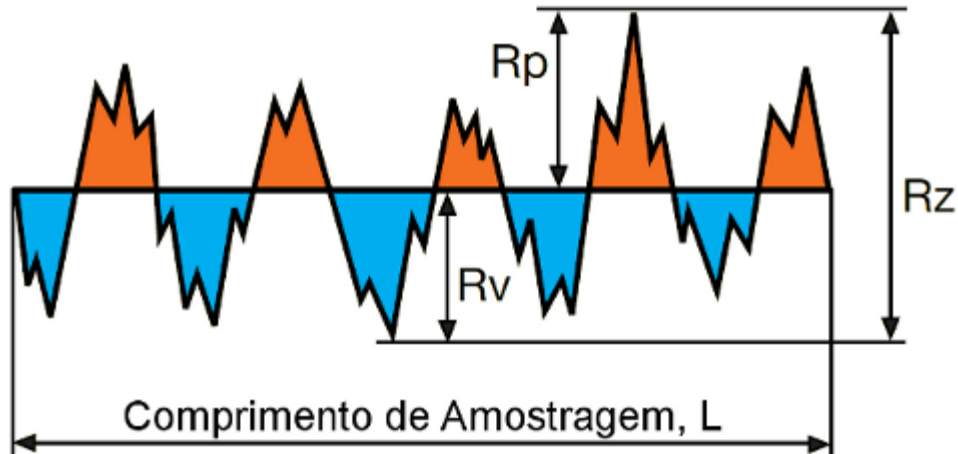


Figura 6.3: Soma da maior altura e do maior vale em um perfil de comprimento de amostragem [148].

- $R_{zjis}$ : Média da soma dos 5 maiores picos e vales em um perfil de comprimento de amostragem.

$$R_{zjis} = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 (Z_{pj} + Z_{vj}) \quad (\text{A.4})$$

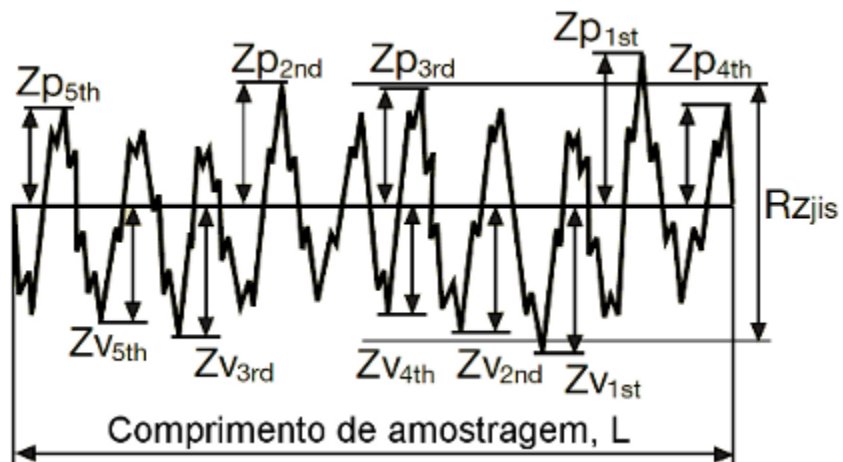


Figura 6.4: Média da soma dos 5 maiores picos e vales em um perfil de comprimento de amostragem [148].

# B Artigo: Ferromagnetic properties of *fcc* Gd thin films

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 117, 203904 (2015)



## Ferromagnetic properties of *fcc* Gd thin films

T. P. Bertelli,<sup>1,a)</sup> E. C. Passamani,<sup>1</sup> C. Larica,<sup>1</sup> V. P. Nascimento,<sup>1</sup> A. Y. Takeuchi,<sup>1</sup> and M. S. Pessoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Física, Vitória/ES 29075-910, Brazil

<sup>2</sup>Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Ciências Naturais, São Mateus/ES 29932-540, Brazil

(Received 18 December 2014; accepted 16 May 2015; published online 28 May 2015)

Magnetic properties of sputtered Gd thin films grown on Si (100) substrates kept at two different temperatures were investigated using X-ray diffraction, ac magnetic susceptibility, and dc magnetization measurements. The obtained Gd thin films have a mixture of hcp and fcc structures, but with their fractions depending on the substrate temperature  $T_S$  and film thickness  $x$ . Gd fcc samples were obtained when  $T_S = 763$  K and  $x = 10$  nm, while the hcp structure was stabilized for lower  $T_S$  (300 K) and thicker film (20 nm). The fcc structure is formed on the Ta buffer layer, while the hcp phase grows on the fcc Gd layer as a consequence of the lattice relaxation process. Spin reorientation phenomenon, commonly found in bulk Gd species, was also observed in the hcp Gd thin film. This phenomenon is assumed to cause the magnetization anomalous increase observed below 50 K in stressed Gd films. Magnetic properties of fcc Gd thin films are: Curie temperature above 300 K, saturation magnetization value of about 175 emu/cm<sup>3</sup>, and coercive field of about 100 Oe at 300 K; features that allow us to classify Gd thin films, with fcc structure, as a soft ferromagnetic material. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921813>]

### I. INTRODUCTION

Rare-Earth (RE) metals present complex structural and spin configurations when pressure or temperature is changed. In general, REs are similar from the chemical viewpoint due to their 4f<sup>n</sup> shell configuration (4f-shell does not bond chemically). Moreover, REs suffer a fast oxidation process when they are exposed to air; a problem that usually reduces their technological applicability. The oxidation problem is enhanced in the case of thin films due to their large surface area. Consequently, studies in RE films are still necessary to better understand their structural and magnetic properties as well as their oxidation process.

In case of low dimension systems, it is well known that their physical properties are different from those found in bulk parent materials. In addition, the polymorphism effect is crucial for the RE films, as has been reported in several results found in the literature.<sup>1–9</sup> For example, bulk Yb metal has a face-centered cubic (fcc) structure, while a mixture of fcc and hexagonal close-packed (hcp) structures was obtained in Yb films.<sup>1</sup> Additionally, bulk Er and Gd metals have an hcp structure, but the occurrence of the fcc phase has also been found in thin films.<sup>2–6</sup> The fcc structure of Gd at room temperature (RT) emerges either in bulk samples submitted to extra hydrostatic pressure<sup>7–12</sup> or after a segregation process observed during milling of (RE)Fe<sub>2</sub> Laves phase compounds in a nitrogen-rich atmosphere.<sup>13,14</sup> In the milled REFe<sub>2</sub> (Gd or Er) Laves phase, 8 nm thick fcc RE nanograins were obtained.<sup>13,14</sup> However, due to the fact that Gd is part of an iron-rich composite, it was impossible to extrapolate the magnetic properties of an isolated Gd fcc phase.

On the other hand, in the 1980s, Chizhov *et al.*<sup>15</sup> reported that fcc Gd nanograins (~10 nm) have no magnetic ordering for temperatures down to 4.2 K. A paramagnetic behavior has also been reported for composite material of graphite coated fcc-Gd nanocapsules.<sup>16</sup> However, it is important to point out that the magnetic parameters of the fcc Gd, in nanometric dimensions, are very difficult to be obtained, because during its fabrication, the Gd specimen can easily oxidize, forming a Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound (fcc and paramagnetic). The fcc Gd characterization issue is enhanced by the similarity of its lattice parameter value with that of the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound,<sup>2</sup> turning it also difficult to distinguish them from the structural viewpoint.

Ferromagnetic features of fcc and hcp Gd in thin films have been reported recently.<sup>4–6</sup> It has been pointed out, specifically in the case of Gd thin films, that an initial strained thin Gd fcc phase (~5 nm) is formed near the seed-Ta interface in the SiO<sub>2</sub>/Ta/Gd/Ta<sup>4,6</sup> and also in the Si/SiO<sub>2</sub>/Ta/Gd/Cr/Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>/Ta<sup>5</sup> nanostructures. As the Gd layer becomes thicker, a stable high moment ferromagnetic (FM) hcp layer is formed on top of the fcc initial layer. The formation of the fcc phase was attributed to stacking faults due to the lattice mismatch at the Ta/Gd interface;<sup>17</sup> a similar explanation has also been given by Rojas-Ayala *et al.*<sup>1</sup> for the presence of a mixture of fcc and hcp phases in Yb films. Scheunert *et al.*<sup>4</sup> previewed originally that the initial fcc Gd phase, deposited onto the buffer, would be in the paramagnetic state. However, Ward *et al.*<sup>5</sup> have shown, by checking the magnetic remanence of a 4 nm thick fcc Gd film, that this phase has an FM character, but with a low magnetization value and a Curie temperature ( $T_C^{\text{fcc}}$ ) of 225 K. Therefore, the magnetic properties of the fcc Gd phase still need further investigation due to the fact that  $T_C^{\text{fcc}}$  and its magnetic state, paramagnetic (PM)<sup>4,15</sup> or FM,<sup>5</sup> could be influenced, for example, by finite size-effects.<sup>17</sup>

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [tambuh@gmail.com](mailto:tambuh@gmail.com)

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] M. Suzuki, **“Practical Applications of Thin Films Nanostructured by Shadowing Growth,”** *J. Nanophotonics*, **7**, 073598, 2013.
- [2] D. Schmidt, A. C. Kjerstad, T. Hofmann, R. Skomski, E. Schubert, and M. Schubert, **“Optical, Structural, and Magnetic Properties of Cobalt Nanostructure Thin Films,”** *J. Appl. Phys.*, **105**, 113508, 2009.
- [3] M. M. Hawkeye and M. J. Brett, **“Glancing Angle Deposition: Fabrication, Properties, and Applications of Micro- and Nanostructured Thin Films,”** *J. Vac. Sci. Technol. A*, **25**, 1317, 2007.
- [4] J. Vergara, C. Favieres, and V. Madurga, **“Magnetic Anisotropy in Isotropic and Nanopatterned Strongly Exchange-Coupled Nanolayers,”** *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 577, 2012.
- [5] N. N. Phuoc, G. Chai, and C. K. Ong, **“Enhancing Exchange Bias and Tailoring Microwave Properties of FeCo/MnIr Multilayers by Oblique Deposition,”** *J. Appl. Phys.*, **112**, 113908, 2012.
- [6] N. N. Phuoc, W. T. Soh, G. Chai, and C. K. Ong, **“Investigation of Magnetic Properties and Microwave Characteristics of Obliquely Sputtered NiFe/MnIr Bilayers,”** *J. Appl. Phys.*, **113**, 073902, 2013.
- [7] R. Cicheler, L. G. Pereira, T. Dias, J. E. Schmidt, C. Deranlot, F. Petroff, and J. Geshev, **“Engineering Double-Shifted Hysteresis Loops in Co/IrMn/Cu/Co Films,”** *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 112501, 2009.
- [8] S. S. Kim, J. Y. Hwang, and J. R. Rhee, **“Characteristics of Perpendicular Exchange Bias in [Pt/Co]-IrMn Multilayers,”** *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2310, 2007.
- [9] A. Zarefy, R. Lardé, L. Lechevallier, F. Cuvilly, J. M. Le Breton, B. Rodmacq, and B. Dieny, **“Interface Characterization of a [Pt/Co]<sub>3</sub>/IrMn Multilayer by Laser-Assisted Tomographic Atom Probe,”** *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 1293, 2010.
- [10] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, **“Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,”** *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472, 1988.
- [11] M. Suzuki, K. Nagai, S. Kinoshita, K. Nakajima, K. Kimura, T. Okano, and K. Sasakawa, **“Vapor Phase Growth of Al Whiskers Induced by Glancing Angle Deposition at High Temperature,”** *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 133103, 2006.
- [12] Y. Zhao, Y. He, and C. Brown, **“Composition Dependent Nanocolumn Tilting Angle during the Oblique Angle Co-Deposition,”** *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 033106, 2012.
- [13] K. Hara, K. Itoh, M. Kamiya, H. Fujiwara, K. Okamoto, and T. Hashimoto, **“Alignment of Crystallites in Obliquely Deposited Cobalt Films,”** *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3448, 1994.
- [14] R. D. McMichael, C. G. Lee, J. E. Bonevich, P. J. Chen, W. Miller, and W. F. Egelhoff Jr., **“Strong Anisotropy in Thin Magnetic Films Deposited on Obliquely Sputtered Ta Underlayers,”** *J. Appl. Phys.*, **88**, 3561, 2000.
- [15] F. Tang, D.-L. Liu, D.-X. Ye, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, and A.

- Vijayaraghavan, “**Magnetic Properties of Co Nanocolumns Fabricated by Oblique-Angle Deposition,**” *J. Appl. Phys.*, **93**, 4194, 2003.
- [16] Y. Hoshi, E. Suzuki, and M. Naoe, “**Uniaxial Magnetic Anisotropy of Iron Thin Films Deposited by Oblique Incidence of Deposition Particles,**” *J. Appl. Phys.*, **79**, 4945, 1996.
- [17] Paritosh and D. J. Srolovitz, “**Shadowing Effects on the Microstructure of Obliquely Deposited Films,**” *J. Appl. Phys.*, **91**, 1963, 2002.
- [18] D. O. Smith, “**Anisotropy in Permalloy Films,**” *J. Appl. Phys.*, **30**, S264, 1959.
- [19] T. G. Knorr and R. W. Hoffman, “**Dependence of Geometric Magnetic Anisotropy in Thin Iron Films,**” *Phys. Rev.*, **113**, 1039, 1959.
- [20] Y.-P. Fang, W. He, H.-L. Liu, Q.-F. Zhan, H.-F. Du, Q. Wu, H.-T. Yang, X.-Q. Zhang, and Z.-H. Cheng, “**Surface Morphology and Magnetic Anisotropy of Obliquely Deposited Co/Si(111) Films,**” *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 022507, 2010.
- [21] C.-S. Chi, B.-Y. Wang, W.-F. Pong, T.-Y. Ho, C.-J. Tsai, F.-Y. Lo, M.-Y. Chern, and W.-C. Lin, “**Uniaxial Magnetic Anisotropy in Pd/Fe Bilayers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Induced by Oblique Deposition,**” *J. Appl. Phys.*, **111**, 123918, 2012.
- [22] R. L. Rodríguez-Suárez, L. H. Vilela-Leão, T. E. P. Bueno, J. B. S. Mendes, P. Landeros, S. M. Rezende, and A. Azevedo, “**Tunable Misalignment of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Easy Axes in Exchange Biased Bilayers,**” *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 242406, 2012.
- [23] A. B. Oliveira, R. L. Rodríguez-Suárez, S. Michea, H. Vega, A. Azevedo, S. M. Rezende, C. Aliaga, and J. Denardin, “**Angular Dependence of Hysteresis Shift in Oblique Deposited Ferromagnetic/antiferromagnetic Coupled Bilayers,**” *J. Appl. Phys.*, **116**, 033910, 2014.
- [24] T. E. P. Bueno, D. E. Parreiras, G. F. M. Gomes, S. Michea, R. L. Rodríguez-Suárez, M. S. Araujo Filho, W. A. A. Macedo, K. Krambrock, and R. Paniago, “**Noncollinear Ferromagnetic Easy Axes in Py/Ru/FeCo/IrMn Spin Valves Induced by Oblique Deposition,**” *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 242404, 2014.
- [25] I. AJA International, “**AJA International, INC,**” <http://www.ajaint.com>, 2015. [Online]. Available: <http://www.ajaint.com/atc-orion-series-sputtering-systems.html>. [Accessed: 27-May-2015].
- [26] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, “**New Magnetic Anisotropy,**” *Phys. Rev.*, **102**, 1413, 1956.
- [27] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, “**New Magnetic Anisotropy,**” *Phys. Rev.*, **105**, 904, 1957.
- [28] W. H. Meiklejohn, “**Exchange Anisotropy – A Review,**” *J. Appl. Phys.*, **33**, 1328, 1962.
- [29] A. J. Devasahayam, P. J. Sides, and M. H. Kryder, “**Magnetic , Temperature , and Corrosion Properties of the NiFe/IrMn Exchange Couple,**” *J. Appl. Phys.*, **83**, 7216, 1998.
- [30] Y.-T. Chen, Y. C. Lin, S. U. Jen, J.-Y. Tseng, and Y. D. Yao, “**Effect of Ta Seed Layer on Crystalline Structure and Magnetic Properties in an Exchange-Biased Co/IrMn System,**” *J. Alloys Compd.*, **509**, 5587, 2011.

- [31] V. Baltz, “**Thermally Driven Asymmetric Responses of Grains versus Spin-Glass Related Distributions of Blocking Temperature in Exchange Biased Co/IrMn Bilayers,**” *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 062410, 2013.
- [32] F. Letellier, L. Lechevallier, R. Lardé, J.-M. Le Breton, K. Akmalidinov, S. Auffret, B. Dieny, and V. Baltz, “**Direct Imaging of Thermally-Activated Grain-Boundary Diffusion in Cu/Co/IrMn/Pt Exchange-Bias Structures Using Atom-Probe Tomography,**” *J. Appl. Phys.*, **116**, 203906, 2014.
- [33] D. Errandonea, R. Boehler, B. Schwager, and M. Mezouar, “**Structural Studies of Gadolinium at High Pressure and Temperature,**” *Phys. Rev. B*, **75**, 014103, 2007.
- [34] C. Ward, G. Scheunert, W. R. Hendren, R. Hardeman, M. A. Gubbins, and R. M. Bowman, “**Realizing a High Magnetic Moment in Gd/Cr/FeCo: The Role of the Rare Earth,**” *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 092403, 2013.
- [35] N. K. Sarvestani, A. Yazdani, and S. A. Ketabi, “**The Effect of Pressure-Induced Structural Transition on Exchange Interaction Function and Electronic Structure in Gd-Element,**” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 25191, 2014.
- [36] G. Scheunert, W. R. Hendren, C. Ward, and R. M. Bowman, “**Magnetization of 2.6 T in Gadolinium Thin Films,**” *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 142407, 2012.
- [37] W. D. Corner, W. C. Roe, and K. N. R. Taylor, “**The Magnetocrystalline Anisotropy of Gadolinium,**” *Proc. Phys. Soc.*, **80**, 927, 1962.
- [38] W. D. Corner and B. K. Tanner, “**The Easy Direction of Magnetization in Gadolinium,**” *J. Phys. C Solid State Phys.*, **9**, 627, 1976.
- [39] A. W. Hull, “**X-Ray Crystal Analysis of Thirteen Common Metals,**” *Phys. Rev.*, **17**, 571, 1921.
- [40] L. Marick, “**Variation of Resistance and Structure of Cobalt with Temperature and a Discussion of Its Photoelectric Emission,**” *Phys. Rev.*, **49**, 831, 1936.
- [41] S. F. Matar, A. Houari, and M. A. Belkhir, “**Ab Initio Studies of Magnetic Properties of Cobalt and Tetracobalt Nitride Co<sub>4</sub>N,**” *Phys. Rev. B*, **75**, 245109, 2007.
- [42] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, and M. Tanaka, “**Size Effect on the Crystal Phase of Cobalt Fine Particles,**” *Phys. Rev. B*, **56**, 13849–13854, 1997.
- [43] T. Nishizawa and K. Ishida, “**The Co (Cobalt) System,**” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4**, 387, 1983.
- [44] Q. Meng, S. Guo, X. Zhao, and S. Veintemillas-Verdaguer, “**Bulk Metastable Cobalt in Fcc Crystal Structure,**” *J. Alloys Compd.*, **580**, 187, 2013.
- [45] J. H. van Vleck, “**On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals,**” *Phys. Rev.*, **52**, 1178, 1937.
- [46] H. T. Yang, C. M. Shen, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao, and Y. G. Wang, “**Self-Assembly and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles,**” *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4729, 2003.
- [47] K. Heinz, S. Müller, and L. Hammer, “**Crystallography of Ultrathin Iron, Cobalt and Nickel Films Grown Epitaxially on Copper,**” *J. Phys. Condens. Matter*, **11**, 9437, 1999.
- [48] I. L. Castro, V. P. Nascimento, E. C. Passamani, A. Y. Takeuchi, C. Larica, M. Tafur,

- and F. Pelegriani, “**The Role of the (111) Texture on the Exchange Bias and Interlayer Coupling Effects Observed in Sputtered NiFe/IrMn/Co Trilayers,**” *J. Appl. Phys.*, **113**, 203903, 2013.
- [49] J. Pflaum, D. Spoddig, J. Pelzl, J. L. Bubendorff, and J. P. Bucher, “**Ferromagnetic Resonance Investigation of Electrolytically Deposited Co Films on Au(111),**” *Surf. Sci.*, **482–485**, 1035, 2001.
- [50] W. Szmaja, W. Kozłowski, J. Balcerski, P. J. Kowalczyk, J. Grobelny, and M. Cichomski, “**Study of Obliquely Deposited Thin Cobalt Films,**” *J. Alloys Compd.*, **506**, 526, 2010.
- [51] N. Chowdhury and S. Bedanta, “**Controlling the Anisotropy and Domain Structure with Oblique Deposition and Substrate Rotation,**” *AIP Adv.*, **4**, 027104, 2014.
- [52] H. Fujiwara, K. Hara, T. Kamimori, K. Takemo, and T. Hashimoto, “**Texture and Columnar Structure of Evaporated Cobalt Films: I,**” *Thin Solid Films*, **66**, 177, 1980.
- [53] K. Hara, T. Kamimori, H. Fujiwara, and T. Hashimoto, “**Texture and Columnar Structure of Evaporated Cobalt Films: II,**” *Thin Solid Films*, **66**, 185, 1980.
- [54] T. Hashimoto, K. Okamoto, H. Fujiwara, K. Itoh, K. Hara, and M. Kamiya, “**Columnar Structure of Obliquely Deposited Co Films Prepared at Low Substrate Temperatures,**” *Thin Solid Films*, **192**, 335, 1990.
- [55] I. Viscrian, “**Magnetic Properties of Cobalt Thin Films Deposited on a Scratched Substrate,**” *Thin Solid Films*, **6**, R20, 1970.
- [56] R. J. Prosen, B. E. Gran, J. Kivel, C. W. Searle, and A. H. Morrish, “**Effect of Surface Roughness on Magnetic Properties of Films,**” *J. Appl. Phys.*, **34**, 1147, 1963.
- [57] K. Okamoto, K. Itoh, and T. Hashimoto, “**Estimation of Magnetocrystalline Anisotropy of Cobalt Films Deposited at Oblique Incidence,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**, 379, 1990.
- [58] P. Baumgart, B. Hillebrands, and G. Güntherodt, “**In-Situ Determination of Magnetic Anisotropies of Thin Epitaxial Fe(110) and Co(0001) Films on W(110) Using Brillouin Light Scattering,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **93**, 225, 1991.
- [59] K. Itoh, “**Magnetic Anisotropy in Nickel and Cobalt Films Obliquely Deposited by Sputtering,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **95**, 237, 1991.
- [60] K. Itoh, K. Hara, M. Kamiya, K. Okamoto, T. Hashimoto, and H. Fujiwara, “**Texture in Cobalt Films Deposited Obliquely by Sputtering,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **134**, 199, 1994.
- [61] K. Hara, K. Itoh, K. Okamoto, and T. Hashimoto, “**Crystallographic Contribution to the Formation of the Columnar Grain Structure in Cobalt Films,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **162**, 177, 1996.
- [62] J. M. Alameda, F. Carmona, F. H. Salas, L. M. Alvarez-Prado, R. Morales, and G. T. Pérez, “**Effects of the Initial Stages of Film Growth on the Magnetic Anisotropy of Obliquely-Deposited Cobalt Thin Films,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **154**, 249, 1996.
- [63] L. T. Nguyen and C. Lodder, “**Properties of Obliquely Sputtered Co on Different Underlayers on Polymer Substrate,**” *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276**, 2171, 2004.
- [64] O. Kohmoto, Y. Yoshitomi, and H. Murakami, “**Magnetic Anisotropies of Obliquely**

- Evaporated Co Films,**” IEEE Trans. Magn., **41**, 3434, 2005.
- [65] L. T. Nguyen, F. D. Tichelaar, and J. C. Lodder, “**Growth of Oblique Sputtered Co and CoCrPt Thin Films for High-Density Tape Recording,**” J. Magn. Magn. Mater., **290–291**, 1294, 2005.
- [66] F. Dumas-Bouchiat, H. S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux, and A. Catherinot, “**Magnetic Domains in Co-Cluster Assembled Films Deposited by LECBD,**” Appl. Surf. Sci., **247**, 76, 2005.
- [67] I. L. C. Merino, “**Fenômenos de Exchange Bias E Exchange Spring Em Tricamadas NiFe / IrMn / Co: A Influência Da Textura Cristalográfica Da Camada IrMn,**” Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- [68] A. C. Krohling, “**Anisotropia Unidirecional Anômala Induzida Em Bicamadas NiFe/IrMn,**” Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.
- [69] J. R. Banister, S. Legvold, and F. H. Spedding, “**Structure of Gd, Dy, and Er at Low Temperatures,**” Phys. Rev., **94**, 1140, 1954.
- [70] F. J. Darnell and W. H. Cloud, “**Magnetization of Gadolinium near Its Curie Temperature,**” J. Appl. Phys., **35**, 935, 1964.
- [71] C. D. Graham Jr., “**Basal-Plane Anisotropy of Gadolinium,**” J. Appl. Phys., **38**, 1375, 1967.
- [72] H. E. Nigh, S. Legvold, and F. H. Spedding, “**Magnetization and Electrical Resistivity of Gadolinium Single Crystals,**” Phys. Rev., **132**, 1092, 1963.
- [73] R. R. Birss and P. M. Wallis, “**Magnetic Domains in Gadolinium,**” Phys. Lett., **4**, 1963, 1963.
- [74] L. F. Bates and S. Spivey, “**Bitter Figure Observations on Gadolinium,**” Brit. J. Appl. Phys., **15**, 705, 1964.
- [75] F. Milstein and L. B. Robinson, “**Direction of Easy Magnetization in Gadolinium,**” Phys. Rev., **177**, 904, 1969.
- [76] R. L. Smith, W. D. Corner, and B. K. Tanner, “**The Magnetic Domain Structure of Gadolinium between 230 and 293 K,**” J. Magn. Magn. Mater., **20**, 265, 1980.
- [77] A. Jayaraman and R. C. Sherwood, “**Pressure-Induced Phase Transformation in Gadolinium and Its Effect on the Magnetic Behavior,**” Phys. Rev. Lett., **12**, 22, 1964.
- [78] L. Robinson, F. Milstein, and A. Jayaraman, “**Effect of Pressure on the Curie Temperature of Rare-Earth Metals. I. Gadolinium,**” Phys. Rev., **134**, A187, 1964.
- [79] R. I. Potter and G. E. Everett, “**Pressure Dependence of the Paramagnetic Curie Temperature of Gadolinium,**” Phys. Rev. B, **1**, 3685, 1970.
- [80] T. Iwamoto, M. Mito, M. Hidaka, T. Kawae, and K. Takeda, “**Magnetic Measurement of Rare Earth Ferromagnet Gadolinium under High Pressure,**” Phys. B, **329–333**, 667, 2003.
- [81] A. Nakaue, “**Studies on the Pressure-Temperature Phase Diagram of Nd, Sm, Gd and Dy,**” J. Less-Common Met., **60**, 47, 1978.
- [82] J. Akella, G. S. Smith, and A. P. Jephcoat, “**High-Pressure Phase Transformation**

- Studies in Gadolinium to 106 GPa,**” J. Phys. Chem. Solids, **49**, 573, 1988.
- [83] B. Hou, F. Liu, M. Yue, and H. Zeng, “**Magnetism and Phase-Transitional Analysis of Nano-Metal Gadolinium,**” J. Rare Earths, **27**, 1018, 2009.
- [84] E. Cremades, S. Gómez-Coca, D. Aravena, S. Alvarez, and E. Ruiz, “**Theoretical Study of Exchange Coupling in 3d-Gd Complexes: Large Magnetocaloric Effect Systems,**” J. Am. Chem. Soc., **134**, 10532, 2012.
- [85] J. X. Min, X. C. Zhong, Z. W. Liu, Z. G. Zheng, and D. C. Zeng, “**Magnetic Properties and Magnetocaloric Effects of Gd–Mn–Si Ribbons in Amorphous and Crystalline States,**” J. Alloys Compd., **606**, 50, 2014.
- [86] A. Biondo, C. Larica, K. M. B. Alves, A. P. P. Guimarães, and E. Baggio-Saitovitch, “**The Effects of High-Energy Milling on GdFe<sub>2</sub>,**” J. Magn. Mater., **176**, 272, 1997.
- [87] C. Larica, E. Nunes, and J. C. C. Freitas, “**Low Field Magnetic Studies of Some Gd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub> Alloys,**” J. Phys. Condens. Matter, **11**, 821, 1999.
- [88] M. P. Maley, H. A. Blackstead, and P. L. Donoho, “**Microwave Magnetoelastic Effect in Thin Films of Dy, Ho, Gd, and Er,**” J. Appl. Phys., **37**, 1006, 1966.
- [89] B. R. Livesay, L. K. Jordan, and E. J. Scheibner, “**Magnetic Behavior of Thin Films of Nickel and Gadolinium near the Curie Point,**” J. Appl. Phys., **37**, 1266, 1966.
- [90] B. R. Livesay, F. L. Grismore, and E. J. Scheibner, “**Uniaxial Anisotropy and Rotational Hysteresis in Thin Gadolinium Films,**” J. Appl. Phys., **38**, 1438, 1967.
- [91] B. M. S. Bist and O. N. Srivastava, “**A New Fcc Gadolinium Phase and Its Oxidation,**” J. Less-Common Met., **33**, 99, 1973.
- [92] A. A. Hussain and T. S. Al-Bassam, “**Effects of Deposition Parameters on the Structure of Thin Gadolinium Films,**” Thin Solid Films, **59**, 77, 1979.
- [93] A. A. Hussain, “**A Study of the Aging Effect in Gadolinium Thin Films,**” Thin Solid Films, **77**, 331, 1981.
- [94] P. E. Chizhov, A. N. Kostigov, and V. I. Petinov, “**Structure and Magnetic Properties of Rare Earth Small Particles,**” Solid State Commun., **42**, 323, 1982.
- [95] O. Singh and A. E. Curzon, “**On the Structure and Magnetic Properties of Rare-Earth Small Particles,**” Solid State Commun., **44**, 1121, 1982.
- [96] J. Müller, B. Singh, and N. A. Surplice, “**The Gettering Action of Evaporated Films of Titanium and Erbium,**” J. Phys. D. Appl. Phys., **5**, 1177, 1972.
- [97] M. Gasgnier, J. Ghys, G. Schiffmacher, C. H. La Blanchetais, P. E. Caro, C. Boulesteix, C. Loier, and B. Pardo, “**Rare-Earth Hydrides and Rare-Earth Oxides in and from Thin Films of Rare-Earth Metals,**” J. Less-Common Met., **34**, 131, 1974.
- [98] O. Singh and A. E. Curzon, “**Effect of Oxygen and Hydrogen Contamination on Electrical Resistivity of Rare Earth Metal Films,**” Thin Solid Films, **44**, 233, 1977.
- [99] X. G. Liu, D. Y. Geng, Q. Zhang, J. J. Jiang, W. Liu, and Z. D. Zhang, “**Microstructure and Magnetic Properties of Graphite-Coated Gd Nanocapsules,**” Appl. Phys. Lett., **94**, 103104, 2009.
- [100] A. Aspelmeier, F. Gerhardter, and K. Baberschke, “**Magnetism and Structure of**



- Ultrathin Gd Films,”** J. Magn. Magn. Mater., **132**, 22, 1994.
- [101] A. Berger, A. W. Pang, and H. Hopster, “**Magnetic Reorientation Transition in Epitaxial Gd-Films,**” J. Magn. Magn. Mater., **137**, L1, 1994.
- [102] M. J. O’Shea and P. Perera, “**Influence of Nanostructure (layers and Particles) on the Magnetism of Rare-Earth Materials,**” J. Appl. Phys., **85**, 4322, 1999.
- [103] D. Michels, C. E. Krill III, and R. Birringer, “**Grain-Size-Dependent Curie Transition in Nanocrystalline Gd: The Influence of Interface Stress,**” J. Magn. Magn. Mater., **250**, 203, 2002.
- [104] C. Rojas-Ayala, E. C. Passamani, N. M. Suguihiro, F. J. Litterst, and E. Baggio-Saitovitch, “**Structural Properties of Pure and Fe-Doped Yb Films Prepared by Vapor Condensation,**” Mater. Charact., **96**, 108, 2014.
- [105] C. Waldfried, P. A. Dowben, O. Zeybek, T. Bertrams, and S. D. Barrett, “**Structural Domain Growth of Strained Gadolinium on Mo(112),**” Thin Solid Films, **338**, 1, 1999.
- [106] A. Nissim, A. Raveh, J. Sariel, and M. H. Mintz, “**Effect of Substrate Bias Voltage on the Properties of Magnetron-Sputtered Gadolinium Layers,**” Surf. Coat. Technol., **201**, 7054, 2007.
- [107] N. Lu, X. Song, and J. Zhang, “**Microstructure and Fundamental Properties of Nanostructured Gadolinium (Gd),**” Mater. Lett., **63**, 1089, 2009.
- [108] C.-J. Hsu, S. V. Prikhodko, C.-Y. Wang, L.-J. Chen, and G. P. Carman, “**Magnetic Anisotropy in Nanostructured Gadolinium,**” J. Appl. Phys., **111**, 053916, 2012.
- [109] F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, R. Birringer, and A. Michels, “**Grain-Boundary-Induced Spin Disorder in Nanocrystalline Gadolinium,**” J. Phys. Condens. Matter, **21**, 156003, 2009.
- [110] S. Mao, N. Amin, and E. Murdock, “**Temperature Dependence of Giant Magnetoresistance Properties of NiMn Pinned Spin Valves,**” J. Appl. Phys., **83**, 6807, 1998.
- [111] J. Nogués and I. K. Schuller, “**Exchange Bias,**” J. Magn. Magn. Mater., **192**, 203, 1999.
- [112] F. Dalla Longa, J. T. Kohlhepp, W. J. M. de Jonge, and B. Koopmans, “**Laser-Induced Magnetization Dynamics in CoIrMn Exchange Coupled Bilayers,**” J. Appl. Phys., **103**, 07B101, 2008.
- [113] K. Sasao, R. Y. Umetsu, K. Fukamichi, and A. Sakuma, “**Lattice Distortions and Phase Diagram of Antiferromagnetic  $\gamma$ -MnIr Disordered Alloy System,**” J. Alloys Compd., **352**, 21, 2003.
- [114] T. Yamaoka, “**Antiferromagnetism in  $\gamma$ -Phase Mn-Ir Alloys,**” J. Phys. Soc. Japan, **36**, 445, 1974.
- [115] S. van Dijken, M. Besnier, J. Moritz, and J. M. D. Coey, “**IrMn as Exchange-Biasing Material in Systems with Perpendicular Magnetic Anisotropy,**” J. Appl. Phys., **97**, 10K114, 2005.
- [116] V. P. Nascimento, E. C. Passamani, A. D. Alvarenga, F. Pelegriani, A. Biondo, and E. Baggio-Saitovitch, “**Influence of the Roughness on the Exchange Bias Effect of NiFe/FeMn/NiFe Trilayers,**” J. Magn. Magn. Mater., **320**, e272, 2008.

- [117] J. R. Rhee, “**Exchange Bias in [PtCo]<sub>n</sub>/IrMn Multilayers with Perpendicular Magnetic Anisotropy**,” *J. Appl. Phys.*, **101**, 09E523, 2007.
- [118] V. S. Gornakov, O. A. Tikhomirov, C. G. Lee, J. G. Jung, and W. F. Egelhoff Jr., “**Thickness and Annealing Temperature Dependences of Magnetization Reversal and Domain Structures in Exchange Biased Co/Ir–Mn Bilayers**,” *J. Appl. Phys.*, **105**, 103917, 2009.
- [119] S. van Dijken, J. Moritz, and J. M. D. Coey, “**Correlation between Perpendicular Exchange Bias and Magnetic Anisotropy in IrMn/[CoPt]<sub>n</sub> and [PtCo]<sub>n</sub>/IrMn Multilayers**,” *J. Appl. Phys.*, **97**, 063907, 2005.
- [120] Y. Y. Wang, C. Song, B. Cui, G. Y. Wang, F. Zeng, and F. Pan, “**Room-Temperature Perpendicular Exchange Coupling and Tunneling Anisotropic Magnetoresistance in an Antiferromagnet-Based Tunnel Junction**,” *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 137201, 2012.
- [121] K. A. Seu, H. Huang, J. F. Lesoine, H. D. Showman, W. F. Egelhoff Jr., L. Gan, and A. C. Reilly, “**Co Layer Thickness Dependence of Exchange Biasing for IrMn/Co and FeMn/Co**,” *J. Appl. Phys.*, **93**, 6611, 2003.
- [122] V. P. Nascimento, “**Estudo Das Interfaces Nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe**,” Tese (Doutorado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2005.
- [123] Philips Electronics, “**Philips Analytical X-Ray**.” 1997.
- [124] A. Jiang, T. A. Tyson, L. Axe, L. Gladczuk, M. Sosnowski, and P. Cote, “**The Structure and Stability of B-Ta Thin Films**,” *Thin Solid Films*, **479**, 166, 2005.
- [125] J. B. S. Mendes, “**Investigação de Relaxação E Anisotropias Magnéticas Em Filmes Obliquamente Depositados**,” Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- [126] B. D. Cullity, “**Elements of X-Ray Diffraction**.” Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [127] C. Kittel, “**Ferromagnetic Resonance**,” *J. Phys. Radium*, **12**, 291, 1951.
- [128] E. Zavoisky, “**Spin Magnetic Resonance in the Decimetre-Wave Region**,” *J. Physics-USSR*, **10**, 197, 1946.
- [129] J. H. E. Griffiths, “**Anomalous High-Frequency Resistance of Ferromagnetic Metals**,” *Nature*, **158**, 670, 1946.
- [130] L. D. Landau and E. Lifshitz, “**On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies**,” *Phys. Zeitschrift der Sowjetunion*, **8**, 101, 1935.
- [131] C. Kittel, “**Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Materials at Microwave Frequencies**,” *Phys. Rev.*, **70**, 281, 1946.
- [132] C. Kittel, “**On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption**,” *Phys. Rev.*, **73**, 155, 1948.
- [133] M. Farle, “**Ferromagnetic Resonance of Ultrathin Metallic Layers**,” *Reports Prog. Phys.*, **61**, 755, 1998.
- [134] T. E. P. Bueno, “**Estudo de Bicamadas FM/AF E Válvulas de Spin Por Ressonância Ferromagnética**,” Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

- [135] J. Geshev, L. G. Pereira, and J. E. Schmidt, “**Angular Dependence of the Exchange Bias Obtained from Magnetization and Ferromagnetic Resonance Measurements in Exchange-Coupled Bilayers,**” *Phys. Rev. B*, **64**, 184411, 2001.
- [136] M. D. Stiles and R. D. McMichael, “**Model for Exchange Bias in Polycrystalline Ferromagnet-Antiferromagnet Bilayers,**” *Phys. Rev. B*, **59**, 3722, 1999.
- [137] N. Kurti, “**Selected Works of Louis Neel.**” Taylor & Francis, 1988.
- [138] I. Barsukov, P. Landeros, R. Meckenstock, J. Lindner, D. Spoddig, Z.-A. Li, B. Krumme, H. Wende, D. L. Mills, and M. Farle, “**Tuning Magnetic Relaxation by Oblique Deposition,**” *Phys. Rev. B*, **85**, 014420, 2012.
- [139] L. H. V. Leão, “**Dinâmica de Spins Em Interfaces Metálicas: Mecanismos de Relaxação E Bombeamento de Spin,**” Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- [140] L. Abelmann and C. Lodder, “**Oblique Evaporation and Surface Diffusion,**” *Thin Solid Films*, **305**, 1, 1997.
- [141] A. Ney, P. Pouloupoulos, M. Farle, and K. Baberschke, “**Absolute Determination of Co Magnetic Moments: Ultrahigh-Vacuum High-Tc SQUID Magnetometry,**” *Phys. Rev. B*, **62**, 336, 2000.
- [142] F. J. Dyson, “**Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect,**” *Phys. Rev.*, **98**, 349, 1955.
- [143] T. P. Bertelli, E. C. Passamani, C. Larica, V. P. Nascimento, A. Y. Takeuchi, and M. S. Pessoa, “**Ferromagnetic Properties of Fcc Gd Thin Films,**” *J. Appl. Phys.*, **117**, 203904, 2015.
- [144] G. Scheunert, C. Ward, W. R. Hendren, A. A. Lapicki, R. Hardeman, M. Mooney, M. Gubbins, and R. M. Bowman, “**Influence of Strain and Polycrystalline Ordering on Magnetic Properties of High Moment Rare Earth Metals and Alloys,**” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 415005, 2014.
- [145] R. J. Prosen, J. O. Holmen, and B. E. Gran, “**Rotatable Anisotropy in Thin Permalloy Films,**” *J. Appl. Phys.*, **32**, S91, 1961.
- [146] B. Ouladdiaf, C. Ritter, R. Ballou, and J. Deportes, “**Magnetic Ordering of GdMn<sub>2</sub>,**” *Phys. B*, **276–278**, 670, 2000.
- [147] R. Hauser, T. Ishii, T. Sakai, G. Oomi, Y. Uwatoko, A. S. Markosyan, E. Bauer, E. Gratz, T. Häufner, and G. Wiesinger, “**Pressure-Induced Decoupling of the Magnetic Ordering of the Mn and Gd Sublattices in GdMn<sub>2</sub>,**” *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 3095, 1996.
- [148] T. S. Accretech, “**Explanation of Surface Characteristics Standards Definition of Surface Texture and Stylus Instrument,**” *Surface Texture Contour Measuring Instruments*, 2015. [Online]. Available: [http://www.inspectionengineering.com/Surface\\_Finish.htm](http://www.inspectionengineering.com/Surface_Finish.htm). [Accessed: 04-Sep-2015].