Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Estudo do Magnetismo de Filmes Finos Multicamadas Baseados em Ligas Níquel-Cobre e Antiferromagnetos de Anisotropia Cúbica

Francisco José Garanhani

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Banca examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (Orientador - IF - USP)

Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas (IF - USP)

Prof^a. Dr^a. Vitória Maria Tupinambá de Souza Barthem (IF - UFRJ)

São Paulo

2015

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Garanhani, Francisco José

Estudo do magnetismo de filmes finos multicamadas baseados em ligas níquel-cobre e antiferromagnetos de anisotropia cúbica. São Paulo, 2015.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Área de Concentração: Laboratório de Materiais Magnéticos.

Unitermos: 1. Magnetismo; 2. Filmes finos; 3. Nanociência.

USP/IF/SBI-092/2015

Onde houver erro, que eu leve a verdade.

atribuído a São Francisco de Assis

A todas as minhas professoras e meus professores que sempre me apoiaram e reconheceram meu potencial, desde a primeira série do ensino fundamental até as mais diversas disciplinas do ensino médio, graduação e pós-graduação.

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. dr. Daniel Reinaldo Cornejo, pela chance concedida na iniciação científica e paciência com meu aprendizado durante esses últimos anos.

Ao meu falecido pai, Raul, que me proporcionou o privilégio de poder me preocupar apenas com meus estudos e carreira acadêmica.

Ao meu amigo Vinícius, pelo companheirismo dentro e fora do DFMT.

Aos meus bons colegas Gerson, Karel e Fernanda, pelos vários conselhos úteis e momentos de descontração.

Aos técnicos do LMM, principalmente Renato e Sérgio, pelos consistentes tutoriais e suporte com os equipamentos.

Aos técnicos da criogenia, principalmente Vagner, pela prontidão na transferência de He para o SQUID.

Aos outros professores e colegas do LMM, pela boa convivência.

Aos meus amigos, íntimos ou não, virtuais ou presenciais, que se dispuseram a ouvir sobre meus problemas, a tentar me compreender e a me ajudar de diversas formas.

Aos meus outros colegas de graduação do IFUSP, por me fazer enxergar um mundo mais amplo, dentro e fora da Física.

À CNPq pela bolsa concedida, à CAPES pela bolsa de monitoria.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas e características estruturais de filmes finos bicamadas e multicamadas formados com $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ (ferromagneto, $50 \leq x \leq 90$ e níquel puro), NiO , FeMn e IrMn (antiferromagnetos). Ligas de níquel-cobre podem ser classificadas como fracamente ferromagnéticas. Ferromagnetismo fraco gera efeitos únicos em propriedades de transporte eletrônico, junções com supercondutores e sistemas de exchange bias. Sendo uma solução sólida extremamente simples, diversas propriedades do NiCu dependem linearmente da estequiometria da liga.

Os filmes finos foram depositados via magnetron sputtering em substratos monocristalinos de Si (100) a temperatura ambiente. A estrutura cristalina foi caracterizada por difração de raios-X e a morfologia foi analisada por retroespalhamento Rutherford.

Propriedades magnéticas foram medidas com um SQUID a temperaturas entre 5K e 300K (curvas ZFC/FC e de magnetização a diferentes temperaturas) e com um VSM a temperatura ambiente (curvas de magnetização em diferentes ângulos no plano do filme). As amostras com $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ mais ricas em cobre apresentam os maiores campos coercivo e de exchange bias a baixas temperaturas, mas os menores em altas temperaturas, geralmente respeitando as temperaturas de bloqueio indicadas nas curvas ZFC/FC.

O acoplamento na interface das bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ foi muito reduzido em temperaturas mais altas, não sendo observada anisotropia unidirecional nas medidas a temperatura ambiente. As constantes de interação J_{int} foram calculadas para as bicamadas $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{FeMn}$ e $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{IrMn}$ a 5K e temperatura ambiente. O sistema Ni/IrMn apresentou o maior valor dessa constante em ambas as temperaturas, diminuindo muito com o acréscimo de cobre na camada $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$. O sistema $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{FeMn}$ apresentou os maiores valores em ambas as temperaturas (excluindo o de níquel puro), comparável até com Ni/IrMn no caso de 5K. Esse comportamento pode ser explicado por uma maior afinidade entre as estruturas do FeMn e $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ na direção [111], o que favorece a formação da face (111) no FeMn , mais consistentemente do que no IrMn .

Nenhuma das multicamadas estudadas se comportou como uma válvula de spin, mas foi observado um aumento na coercividade e supressão do exchange bias, provavelmente por causa de acoplamento entre as camadas ferromagnéticas.

Abstract

In this work, a study of magnetic properties and structural characteristics of bilayered and multilayered thin films was carried out. These films were made with $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ (ferromagnet, $50 \leq x \leq 90$ and pure nickel) and NiO, FeMn or IrMn as antiferromagnets. Nickel-copper alloys may be classified as weakly ferromagnetic. Weak ferromagnetism generates unique effects in electron transport, junctions with superconductors and exchange bias systems. Being an extremely simple solid solution, many properties of the NiCu alloy have a linear dependence with its stoichiometry.

The thin films were deposited via magnetron sputtering on Si (100) monocrystalline substrates at room temperature. The crystalline structure was characterized by X-ray diffraction, while the morphology was analyzed by Rutherford back-scattering.

Magnetic properties were measured by SQUID at temperatures between 5K and 300K (ZFC/FC curves and magnetization curves at different temperatures) and by VSM at room temperature (magnetization curves at varying angles at the film plan). The samples with copper-rich $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ showed the largest coercive and exchange bias fields in lower temperatures, but the lowest ones in higher temperatures, usually following the blocking temperatures denoted by the ZFC/FC curves.

The interfacial coupling in NiO/ $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ was very weak in higher temperatures, not showing unidirectional anisotropy at room temperature. The J_{int} exchange interaction constants were calculated for the $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ /FeMn and $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ /IrMn bilayers at 5K and room temperature. Ni/IrMn had the largest values at both temperatures, heavily decreasing with the copper content in the $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ layer. $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}$ /FeMn showed the largest values at both temperatures (except for the pure Ni sample), even reaching the values of Ni/IrMn at 5K. This behavior may be explained by a greater matching between the FeMn and $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ crystalline structures on the [111] direction, which favors the formation of the (111) FeMn face more consistently than the corresponding IrMn face.

All the studied multilayers showed no spin valve behavior, but an increased coercivity and suppressed exchange bias were observed, probably because of coupling between the ferromagnetic layers.

Lista de Figuras

1.1	Lei de Moore para semicondutores (curva DRAM) e o análogo para mídias de gravação magnética (curva HDD). [1].	1
1.2	Curvas de magnetização típicas para um diamagneto (a) e um paramagneto (b). Note que a curva sigmoidal do paramagneto atinge um limite de magnetização (o material é saturado quando todos os momentos atômicos estão alinhados paralelamente), enquanto, a princípio, não há limite para a indução magnética no diamagneto.	3
1.3	Curvas de magnetização típicas para um ferromagneto (a) e antiferromagneto (b). A linha mais clara em (a) é uma curva de magnetização inicial, partindo de um estado desmagnetizado. A curva vermelha em (b) reflete o caso de campo magnético aplicado na direção da magnetização das sub-redes: a rede favorecida em cada região se comporta como um ferromagneto. A curva azul em (b) reflete o caso mais geral, onde o campo aplicado perturba o equilíbrio das redes, lembrando a curva de um paramagneto. .	4
1.4	Curva de magnetização típica de um sistema com interface FM/AFM. H_{EB} é o campo de exchange bias. O contato também gera uma aumento da coercividade do ferromagneto. H é positivo quando paralelo ao campo da anisotropia unidirecional induzida.	5
1.5		7
1.6	Diagrama de fase da liga FeMn. [15].	10
1.7	Configuração de spin 3Q: os spins da célula unitária apontam para o centro do tetraedro descrito pelas posições dos átomos - ou seja, para as direções $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. [18].	11
1.8	Possíveis planos atômicos do modelo $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. [22].	11

1.9	Estrutura cristalina de um AFM tipo II. Para o NiO, as esferas menores cinzentas representam íons de oxigênio enquanto as esferas maiores representam íons de níquel (uma cor para cada orientação de spin, a direção das setas não representando a direção real dos momentos magnéticos). A deformação romboédrica é denotada com o ângulo $\alpha \neq 90^\circ$ ($\alpha = 90,1^\circ$). [30].	13
1.10	Diminuição da fração de regiões acopladas paralelamente ao eixo fácil. Valores de H_{EB} cada vez menores são obtidos em medidas com campo aplicado na direção do eixo fácil após cada acréscimo na temperatura do tratamento térmico que induz acoplamento perpendicular àquela direção. [38].	14
1.11	Dependência do H_{EB} de bicamadas Py(30 nm)/AFM(50 nm) em relação à temperatura, 3 materiais diferentes para AFM, todos depositados por sputtering. [39].	15
1.12	Dependência do H_{EB} de válvulas de spin NiFe(5,1 nm)/Co(2,2 nm)/Cu(2,2 nm)/Co(2.7 nm)/NiO(10 nm) em relação à pressão parcial de O_2 durante a deposição de níquel. [41].	15
1.13	Dependência do H_{EB} de bicamadas Py(40 nm)/NiO(100 nm) em relação à temperatura com diversas pressões de argônio para a deposição via sputtering do NiO. [42].	16
1.14	Diagrama de fases Ir-Mn.[44].	17
1.15	Intensidade do pico (1 1 1) em função da concentração de Ir na liga. [14].	18
1.16	Variação do tamanho do pico (1 1 1) em difratogramas de raios-x e de H_{EB} com tensão e corrente utilizados na deposição de IrMn em amostras Si/Ta(6 nm)/Py (5 nm)/IrMn (14 nm)/Ta (7 nm). [46].	19
1.17	Curva de magnetização apresentando duplo exchange bias. [52].	20
1.18	Diagrama de fases Ni-Cu. Inclui a transição ferromagnética-paramagnética e um gap de miscibilidade calculado pelo comportamento em uma liga ternária com Cr e associado à formação de aglomerados ($\alpha_1 + \alpha_2$), mas ainda não foi observado experimentalmente. [58].	22

1.19	Variação de T_C com a estequiometria da liga. Símbolos diferentes para autores diferentes. [58].	23
1.20	Variação de H_C e χ_0 com a estequiometria da liga em casos com tratamento térmico e resfriado. A coercividade no caso resfriado é uma exceção ao padrão observado.[61].	24
1.21	Acima, singularidades no máximo de variação da resistência de Ni (a) [65] e curvas da resistência para diferentes concentrações de cobre em NiCu (b) [62] em função da temperatura, amostras bulk. Logo abaixo, filmes finos da liga $Ni_{58}Cu_{42}$, com um mínimo da resistência na temperatura de transição magnética.[64]	25
1.22	Comparação de bicamadas convencionais com não-convencionais ($T_C < T_N$): dependência de H_{EB} e H_C com a temperatura para Py/CoO(30 nm) (a); dependência de H_{EB} (b) e H_C (c) com a temperatura para $[Fe_{0,1}Ni_{0,9}]_8B_2(90\text{ nm})/CoO(30\text{ nm})$. [66].	27
1.23	Influência da temperatura e campo aplicado no tratamento térmico em bicamadas $NiO(50\text{ nm})/Ni_{75}Cu_{25}$. [67].	28
2.1	Esquema de deposição via magnetron sputtering. Íons do plasma (5) confinados no campo magnético (4) de ímãs permanentes (2) são acelerados contra o alvo (3) por um eletrodo (1). No detalhe, a ejeção de átomos do alvo pelos íons incidentes. Os átomos são então depositados no substrato (6).	30
2.2	Esquema de difração de raios-x. Adaptado de [69].	33
3.1	Amostras 1A ($x=50$, $d=50$), 1A-II ($x=50$, $d=30$), 1B ($x=70$, $d=30$) e 1C ($x=90$, $d=30$).	39
3.2	À esquerda: bicamadas 2A ($x=50$), 2B ($x=70$), 2C ($x=90$) e 2D ($x=100$, ou seja, níquel puro). À direita: multicamadas 2E ($x=50$), 2F ($x=70$), 2G ($x=90$) e 2H ($x=100$, ou seja, níquel puro).	39

3.3	À esquerda: bicamadas 3A ($x=50$), 3B ($x=70$), 3C ($x=90$) e 3D ($x=100$, ou seja, níquel puro). À direita: multicamadas 3E ($x=50$), 3F ($x=70$), 3G ($x=90$) e 3H ($x=100$, ou seja, níquel puro).	40
3.4	Espectro de RBS para a bicamada $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{Ir-Mn}$ e válvula $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{FeMn}$. Os pontos vermelhos são experimentais, interligados para facilitar a visão. As linhas coloridas são simulações ajustadas de cada elemento, com a azul sendo a curva resultante.	42
3.5	Difração de raios-x com incidência a baixo ângulo de cada conjunto de amostras: $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Cu}$ (a), $\text{NiO}/\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Cu}$ (b), $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{FeMn}/\text{Cu}$ (c) e $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{IrMn}/\text{Cu}$ (d).	43
3.6	Curvas ZFC/FC para as bicamadas do grupo 1.	45
3.7	Curvas de magnetização e H_C e H_{EB} em função de T para bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{Cu}$. Em (a) e (c). A espessura da camada $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$ é de 50nm em (a) e (b), 30nm em (c) e (d).	46
3.8	Curvas de magnetização e H_C e H_{EB} em função de T para bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}[30\text{nm}]/\text{Cu}$	47
3.9	Curvas de magnetização e H_C e H_{EB} em função de T para bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{Cu}$	48
3.10	Ciclos de histerese da bicamada $\text{NiO}/\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}/\text{Cu}$, com diferença de 180 graus entre a orientação das duas cores.	49
3.11	Curvas ZFC/FC das bicamadas $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{FeMn}/\text{Cu}$ com $x=50$ (a), $x=70$ (b) e $x=90$ (c).	50
3.12	H_C e H_{EB} em função da temperatura para bicamadas $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{FeMn}/\text{Cu}$: $x=50$ (a), $x=70$ (b), $x=90$ (c) e $x=100$ (d). A cor vermelha dos dados em (c) se refere a uma tentativa de tratamento térmico da amostra dentro do SQUID após as medidas usuais, como descrito na seção 2.4.	51

3.13 Ciclos de histerese da bicamada 2C. A medida orientada em 0 graus (cor laranja) corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares). Medida em 180 graus (rotacionada no plano do filme) em preto. À direita, detalhe para mostrar a histerese.	52
3.14 H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para bicamadas 2C (a) e 2D (b). 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares). Ciclos extremamente ruidosos dificultam muito os ajustes das derivadas na outras amostras do grupo.	53
3.15 Curvas ZFC/FC das bicamadas $Ni_xCu_{1-x}/IrMn/Cu$ com $x=50$ (a) e $x=70$ (b).	54
3.16 H_C e H_{EB} em função da temperatura para bicamadas $Ni_xCu_{1-x}/IrMn/Cu$: $x=50$ (a), $x=70$ (b), $x=90$ (c) e $x=100$ (d).	55
3.17 H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para bicamadas $Ni_xCu_{1-x}/IrMn/Cu$. 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares). Ciclos extremamente ruidosos dificultam muito os ajustes das derivadas nas outras amostras.	57
3.18 Medidas no SQUID para as multicamadas do grupo 2. Nos gráficos da direita, foram incluídas as medidas H_C x T das bicamadas correspondentes.	61
3.19 H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para multicamadas 2G (a) e 2H (b). 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares).	62
3.20 Medidas no SQUID para as multicamadas do grupo 3. Nos gráficos da direita, foram incluídas as medidas H_C x T das bicamadas correspondentes.	63

3.21	H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para multicamadas 3G (a) e 3H (b). 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares).	64
3.22	Anisotropia das curvas de magnetização para a bicamada Ni/IrMn ($\theta = 0^\circ$ em bege, 180° em preto, 90° em cinza).	65

Lista de Tabelas

1.1	Exemplos de sistemas de GMR: as primeiras tricamadas e multicamadas, a primeira válvula de spin com a composição típica da atualidade, o maior valor de GMR obtido nesses tipos de sistemas, uma aplicação usual. . . .	8
2.1	Parâmetros de deposição para cada alvo. As camadas de NiCu foram obtidas por co-deposição dos alvos de níquel e cobre, as demais camadas foram obtidas por deposição do alvo já na estequiometria desejada. . . .	32
3.1	Estequiometria e espessuras encontradas nas bicamadas através do ajuste da simulação do SIMNRA sobre os espectros de RBS.	41
3.2	Parâmetros nas principais direções de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ obtidos com os difratogramas de raios-x. As letras (a), (b), (c) e (d) das camadas de IrMn correspondem àquelas usadas em bicamadas com ordem crescente em quantidade de níquel, logo abaixo de cada uma.	44
3.3	Constantes de troca das bicamadas a 5K. Algumas amostras* possuem incerteza apenas na área, já que o ajuste nas derivadas das curvas MxH não foi possível (nesses casos, H_{EB} foi estimado graficamente).	58
3.4	Constantes de troca das bicamadas em temperatura ambiente, via VSM.	59

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Contextualização	1
1.2	Fundamentos	2
1.2.1	Ordenamento Magnético	2
1.2.2	Exchange Bias	5
1.2.3	Válvulas de Spín	7
1.3	Antiferromagnetos de Anisotropia Cúbica	9
1.3.1	Ferro-Manganês	10
1.3.2	Óxido de Níquel	13
1.3.3	Írídio-Manganês	17
1.4	Ferromagnetismo Fraco	21
1.4.1	Níquel-Cobre	22
1.5	Sistemas NiCu/AFM cúbico	26
1.6	Motivação	29
2	Descrição Experimental	30
2.1	Produção de Amostras	30
2.2	Caracterização Estrutural	32
2.2.1	Difração de Raios-X	32
2.2.2	Retroespalhamento Rutherford	34

2.3	Medidas de Magnetização	35
2.3.1	VSM	35
2.3.2	SQUID	36
2.4	Tratamentos Térmicos	37
3	Resultados	38
3.1	Descrição das Amostras	38
3.2	Análise Estrutural	42
3.3	Propriedades Magnéticas	45
3.3.1	Bicamadas	45
3.3.2	Multicamadas	61
3.3.3	Exchange Bias Duplo	65
4	Conclusão	67
4.1	Discussão	67
4.2	Perspectivas	69

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

Nas últimas décadas, a capacidade de armazenamentos de dados em discos rígidos tem praticamente dobrado a cada ano[1], como pode ser visualizado na figura 1.1. Com bits cada vez menores, a capacidade de distinguir campos magnéticos cada vez mais sutis também precisou crescer, o que foi só possível graças a propriedades de filmes finos.

Figura 1.1: Lei de Moore para semicondutores (curva DRAM) e o análogo para mídias de gravação magnética (curva HDD). [1].

Descoberta em 1988 por Albert Fert *et al*[2] em um sistema de filmes finos multicamadas consolidado por Peter Grünberg *et al*[3], a magnetorresistência gigante (GMR) consiste em um aumento significativo (0,5 a 100%) da resistividade elétrica de um sistema com a variação do campo magnético a que ele está submetido. Essa mudança abrupta da resistividade sob uma leve variação do campo magnético foi o que permitiu a leitura de bits cada vez menores nos discos rígidos a partir da década de 1990 e rendeu a

ambos o Prêmio Nobel de Física em 2007.

Atualmente, uma das tecnologias mais promissoras para o armazenamento de dados é a memória de acesso aleatório magnetorresistiva (MRAM), que, ao contrário das RAM atuais, é não-volátil. O princípio de armazenamento vem da magnetorresistência de tunelamento (TMR), que lembra o da GMR: estados de magnetização diferentes implicam em valores de resistência elétrica diferentes. A adoção de aplicações tão valorizadas desses fenômenos tem gerado um grande interesse no estudo de filmes finos multicamadas.

1.2 Fundamentos

1.2.1 Ordenamento Magnético

Classicamente, a resposta de um material a um campo magnético aplicado seria apenas linear:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.1)$$

sendo $\vec{M}$ a magnetização do material, $\vec{H}$ o campo magnético aplicado e χ a susceptibilidade magnética, uma propriedade própria do material.

O primeiro efeito de $\vec{H}$ sobre um material qualquer segue a lei de Lenz: o campo induz a produção de dipólos magnéticos no material, que acaba produzindo um campo antiparalelo ao campo aplicado em uma tentativa de anulá-lo. Nesse caso, $\chi < 0$ e esse efeito é chamado diamagnetismo.

Alguns materiais possuem átomos com um momento magnético não-nulo (devido à presença de elétrons desparelhados). Sem interagirem entre si, seus momentos magnéticos se distribuem em direções aleatórias devido à agitação térmica. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos tendem a se alinhar paralelamente a ele para minimizar a energia de Zeeman:

$$U = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (1.2)$$

sendo μ_0 a constante de permeabilidade do vácuo.

Esse efeito é mais intenso que a lei de Lenz, então a magnetização do material tende a ficar paralela a $\vec{H}$. Assim, $\chi > 0$ e esse efeito é chamado paramagnetismo.

Ambos os efeitos são reversíveis mesmo alcançando a saturação, possuindo magnetização nula se não há campo magnético aplicado, como pode ser visto na figura 1.2.

Figura 1.2: Curvas de magnetização típicas para um diamagneto (a) e um paramagneto (b). Note que a curva sigmoidal do paramagneto atinge um limite de magnetização (o material é saturado quando todos os momentos atômicos estão alinhados paralelamente), enquanto, a princípio, não há limite para a indução magnética no diamagneto.

Essa visão clássica não explica a possibilidade de magnetização espontânea, observada na natureza. Com o tratamento quântico, certos elementos possuem múltiplos elétrons com spins desemparelhados devido às regras de Hund. Isso aumenta o momento magnético de cada átomo, levando-os a interagirem entre si. São essas interações de troca (direta, dupla, etc.), identificadas por Heisenberg, as responsáveis por alinhar os spins dos átomos e produzir a magnetização espontânea sem a necessidade de campo magnético aplicado. Esse efeito é chamado ferromagnetismo.

Outras interações, mais fracas que as de troca, são as dipolares. Devido a elas, um corpo macroscópico é dividido em regiões cujas magnetizações se anulam globalmente (domínios), a fim de minimizar a energia total. Isso explica a aparente magnetização nula de um corpo classificado como ferromagnético. Aplicar um campo magnético externo afeta a competição entre os termos de energia, alterando a magnetização do corpo. Os domínios com magnetização mais próxima à direção do campo aplicado são favorecidos

pela energia de Zeeman, magnetizando o material nessa direção. Retirando o campo, o corpo permanece magnetizado, pois as interações de troca favorecem a permanência do alinhamento paralelo, como se houvesse um campo magnético interno (“campo de troca”). A intensidade de tal efeito depende da rede cristalina do material e pode variar com a direção do campo aplicado em relação a algum eixo definido pela rede (anisotropia magneto-cristalina).

A curva de magnetização do ferromagneto depende de sua “história”, por isso é chamada de ciclo de histerese. A figura 1.3a marca alguns pontos importantes do ciclo: M_S é a magnetização de saturação, quando todos os spins estão alinhados paralelamente; M_R é a magnetização remanente (ou remanência), o valor para $M(H=0)$; H_C é o campo coercivo (ou coercividade), o valor tal que $M(H_C)=0$ partindo da saturação.

Existem casos em que a interação de troca favorece um ordenamento dos spins na rede cristalina dividido em duas ou mais sub-redes que resultam em uma magnetização espontânea nula. Esse efeito é chamado antiferromagnetismo.

Figura 1.3: Curvas de magnetização típicas para um ferromagneto (a) e antiferromagneto (b). A linha mais clara em (a) é uma curva de magnetização inicial, partindo de um estado desmagnetizado. A curva vermelha em (b) reflete o caso de campo magnético aplicado na direção da magnetização das sub-redes: a rede favorecida em cada região se comporta como um ferromagneto. A curva azul em (b) reflete o caso mais geral, onde o campo aplicado perturba o equilíbrio das redes, lembrando a curva de um paramagneto.

O caso intermediário entre ferromagneto e antiferromagneto ocorre quando a soma das magnetizações espontâneas das sub-redes não é zero, e esse efeito é chamado ferrimagnetismo.

1.2.2 Exchange Bias

Se um ferromagneto e um antiferromagneto dividem uma interface, é esperado que haja interações entre os spins de um e de outro. Se o lado antiferromagnético (AFM) da interface apresentar spins não-compensados em uma direção, a interação de troca com os spins do lado ferromagnético (FM) gera uma anisotropia unidirecional no sistema: a direção citada é favorecida magneticamente. Em uma medida macroscópica, isso se traduz em um deslocamento do ciclo de histerese, já que é necessário um valor maior de campo magnético para inverter a magnetização e um valor menor para recuperar a magnetização nessa direção. Esse efeito é chamado de exchange bias.[4]

Figura 1.4: Curva de magnetização típica de um sistema com interface FM/AFM. H_{EB} é o campo de exchange bias. O contato também gera uma aumento da coercividade do ferromagneto. H é positivo quando paralelo ao campo da anisotropia unidirecional induzida.

Geralmente, a anisotropia unidirecional é induzida com um tratamento térmico através resfriamento sob campo magnético (“Field-Cooling”). O sistema é aquecido a uma temperatura acima da temperatura de Néel (T_N) do antiferromagneto e abaixo da temperatura de Curie (T_C) do ferromagneto. Dessa forma, o antiferromagneto perde o ordenamento magnético, mas o ferromagneto ainda possui ordenamento, se magnetizando

com o campo externo. Durante o FC, o antiferromagneto recupera seu ordenamento magnético, privilegiando a direção do campo aplicado uma vez que os spins da interface interagem com os spins do ferromagneto magnetizado naquela direção.

Apesar do fenômeno requerer qualquer tipo de interface, o tipo de sistema mais usado para estudá-lo são filmes finos com uma camada ferromagnética em contato com uma camada antiferromagnética. Isso se deve a uma maior facilidade no controle de parâmetros, tais como espessura dos filmes, direções cristalográficas, homogeneidade da superfície, etc.

Um modelo simples para descrever o fenômeno é a seguinte relação[5]:

$$H_{EB} = \frac{J_{int}}{M_{FM}t_{FM}} \quad (1.3)$$

onde J_{int} é a constante de troca na interface, M_{FM} é a magnetização de saturação do ferromagneto e t_{FM} sua espessura (quando na forma de filme).

No entanto, valores de H_{EB} observados correspondem a constantes de troca até 2 ordens de grandeza menor que o esperado para interfaces com planos de spin não-compensados, além de apresentar valores não-nulos no caso de planos compensados. Admitindo-se imperfeições da rede cristalina do AFM na interface em uma distribuição estatística, foi possível prever valores mais adequados.[6]

1.2.3 Válvulas de Spín

Um sistema de filmes multicamadas pode acumular mais camadas e complexidade. Por exemplo, um sistema formado por uma bicamada AFM/FM e uma camada FM extra (separada por uma camada sem ordenamento magnético) possui uma curva de magnetização como a da figura 1.5b:

Figura 1.5

Para variações de H em torno do zero, o sistema possui dois estados magnéticos remanentes. Partindo de H positivo, tanto a camada FM “presa” (em contato com o AFM) quanto a “livre” (separada da bicamada FM/AFM) possuem magnetizações positivas: o sistema está no estado paralelo. Partindo de H negativo, a camada livre possui magnetização negativa, mas a presa tem magnetização positiva: o sistema está no estado antiparalelo. Tais sistemas são chamados de “válvulas de spin”[7]. Uma corrente elétrica aplicada paralelamente ao plano do filme encontra uma resistividade mais alta no estado antiparalelo do que no estado paralelo. Esse é o efeito da magnetorresistência gigante, que foi descoberto em multicamadas ferromagnéticas com acoplamento antiferromagnético[3] necessitando assim um campo magnético muito mais intenso que o necessário para as válvulas. A tabela 1.1 dá uma idéia dos valores em questão.

Tabela 1.1: Exemplos de sistemas de GMR: as primeiras tricamadas e multicamadas, a primeira válvula de spin com a composição típica da atualidade, o maior valor de GMR obtido nesses tipos de sistemas, uma aplicação usual.

sistema	T	H	MR
Fe-Cr-Fer001	ambiente	500 Oe	1,5%
super-redes [Fe-Cr] _{~30} [2]	4,2 K	20 kOe	100%
Si/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ag[7]	ambiente	10 Oe	5%
super-redes [Fe-Cr] ₅₀ [8]	1,5 K	110 kOe	220%
válvulas em cabeças de leitura[9]	até 373K	<5 Oe	15% (3% efetivos)

Com uma corrente elétrica aplicada perpendicularmente ao plano do filme, a probabilidade de tunelamento por um separador isolante também depende do estado magnético da válvula. Esse é o efeito da magnetorresistência de tunelamento.[10]

No estado antiparalelo, os elétrons de condução da primeira camada estão majoritariamente com spin $\uparrow$ e não mudam de spin se o separador não for muito espesso. Quando chegam na próxima camada (cuja maioria de elétrons tem spin $\downarrow$) a probabilidade de espalhamento (ou tunelamento) é muito reduzida, resultando em uma baixa condutividade. Já no estado paralelo, a maioria dos elétrons da camada seguinte também tem spin $\uparrow$, aumentando a probabilidade de espalhamento (ou tunelamento), a resistividade diminui em comparação com o estado antiparalelo.

As características de uma válvula de spin dependem das propriedades dos materiais utilizados.

1.3 Antiferromagnetos de Anisotropia Cúbica

As propriedades de materiais antiferromagnéticos são fortemente dependentes de sua anisotropia cristalina.

Anisotropia magneto-cristalina uniaxial, normalmente decorrente de uma estrutura cristalina tetragonal ou hexagonal, possui a seguinte expressão para energia de anisotropia:

$$E_A = -K \cos^2(\theta) \quad (1.4)$$

com θ sendo o ângulo entre o eixo cristalino principal e a direção da magnetização; e K sendo a constante de anisotropia (positiva no caso da direção fácil ser paralela ao eixo, negativa para o plano fácil ortogonal a ele).

Anisotropia magneto-cristalina cúbica (de qualquer uma das estruturas cristalinas cúbicas) possui uma expressão diferente para o termo de primeira ordem da energia de anisotropia:

$$E_A = -K \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) \quad (1.5)$$

com $K > 0$ se as direções fáceis são $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ ou $K < 0$ para direções fáceis em $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$.

Com isso, as condições de estabilidade para materiais de anisotropia cúbica são mais numerosas, levando a uma maior variedade e complexidade nas curvas de magnetização do que os exemplos na figura 1.3b.[11]

Dois dos antiferromagnetos cúbicos mais conhecidos são FeMn e NiO. Ambos apresentam T_N acima dos 470K e estruturas cúbicas de face centrada (fcc). Enquanto o primeiro é uma liga metálica, sem ordenamento químico, sem alinhamento colinear de spins, com leve distorção tetragonal; o segundo é um óxido, com estrutura tipo NaCl, spins do Ni alinhados paralelamente em sentidos alternados em planos $\{1\ 1\ 1\}$, com leve distorção romboédrica. Tratando-se de aplicações, FeMn possui uma resistência razoável à contaminação e oxidação[12], enquanto NiO é ainda mais resistente à degradação, especialmente sob influência de umidade e acidez.[13].

Outro que vem ganhando importância nos últimos anos é o IrMn. Metálico e desordenado como o FeMn, o IrMn apresenta uma resistência a degradação superior, além de sua constante de anisotropia ser uma das maiores em qualquer AFM,[14] resultando em uma espessura crítica menor que os demais antiferromagnetos e permitindo o uso de espessuras menores para os filmes finos.

1.3.1 Ferro-Manganês

Entre 570 e 1370K (dependendo da composição), as ligas de FeMn transitam para a fase γ fcc, a qual é AFM (ver fig. 1.6). Sua T_N possui um máximo em torno da composição equiatômica: sobe de 67K (γ -Fe) para aproximadamente 500K (γ -Fe₅₀Mn₅₀), estabilizando em 473K para o lado rico em manganês até γ -Mn. Em temperaturas mais baixas para essa composição, a liga entra na fase α' , cúbica de corpo centrado (bcc) e ferromagnética com temperatura de Curie por volta dos 290K. Tanto α' meta-estável quanto γ abaixo de T_N apresentam uma pequena distorção tetragonal. Átomos de Fe e Mn ocupam os sítios da rede aleatoriamente.[15]

Figura 1.6: Diagrama de fase da liga FeMn. [15].

Em geral, deposição de FeMn em substratos amorfos produz filmes na fase α , como esperado do diagrama de fases. No entanto, deposição em substratos fcc resulta na fase γ . [16] Ainda assim, apenas as primeiras poucas dezenas de nanômetros depositadas permanecem nessa fase: a fase α começa a se formar à medida que a distância da interface fcc aumenta, até se tornar completamente α -FeMn após 500nm. [17]

Cálculos teóricos[18] e diferentes tipos de medidas, tais como XMCD-PEEM[19] (microscopia eletrônica de fotoemissão e dicroísmo magnético circular de raios-X, na sigla em inglês) e espectroscopia Mössbauer[20], indicam que os spins da liga γ -FeMn assumem uma configuração não-colinear. Mais especificamente, cálculos e medidas apontam para a configuração 3Q (ver fig. 1.7), apesar do estado fundamental poder apresentar alguns desvios.[21]

Figura 1.7: Configuração de spin 3Q: os spins da célula unitária apontam para o centro do tetraedro descrito pelas posições dos átomos - ou seja, para as direções $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. [18].

A configuração 3Q do γ -FeMn faz com que os planos $\{1\ 0\ 0\}$ e $\{1\ 1\ 1\}$ tenham spins compensados. O primeiro plano $(1\ 1\ 0)$ também estaria compensado, mas o segundo plano é não-compensado, como mostra a figura 1.8.

Figura 1.8: Possíveis planos atômicos do modelo $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. [22].

Sendo um AFM com alta T_N , metálico e relativamente simples, o FeMn tem sido estudado há mais de 25 anos.[23] Em diversos sistemas com permalloy (Py, liga $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$), os maiores valores de exchange bias são observados quando a interface contempla o plano $\{1\ 1\ 1\}$ compensado, obtido por epitaxia em substratos monocristalinos[22] ou voltagem aplicada durante a deposição.[24] Esse fato sustenta a consideração de imperfeições citada anteriormente, uma vez que o número de spins não-compensados em uma superfície com N átomos seria proporcional a $\sqrt{N}$. A maior densidade atômica é encontrada nos planos $\{1\ 1\ 1\}$, o que causaria o maior número de spins não compensados e, conseqüentemente, uma interação de troca na interface mais forte: até $0,19\text{ erg/cm}^2$ em $\{1\ 1\ 1\}$ [24] contra $0,07\text{ erg/cm}^2$ no plano $\{1\ 0\ 0\}$ e um máximo de $0,06\text{ erg/cm}^2$ no plano não-compensado $\{1\ 1\ 0\}$. [22]

1.3.2 Óxido de Níquel

NiO é um antiferromagneto do tipo II (ver fig. 1.9). Isso significa que apresenta estrutura fcc, ordenamento B1 (tipo NaCl), átomos de níquel em planos $\{1\ 1\ 1\}$ possuindo momentos magnéticos alinhados ferromagneticamente na direção $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, com planos sucessivos alinhados antiferromagneticamente.[26] A interação de supertroca entre esses planos causa uma contração na direção $[1\ 1\ 1]$, resultando em uma deformação romboédrica abaixo da T_N de 323K.[27] No caso de alguma tensão suprimir essa deformação, o antiferromagnetismo do NiO também é suprimido.[28] Sua espessura crítica (abaixo da qual o filme não possui anisotropia o bastante para influenciar a magnetização da camada FM) para sistemas de exchange bias se encontra por volta de 15nm.[29]

Figura 1.9: Estrutura cristalina de um AFM tipo II. Para o NiO, as esferas menores cinzentas representam íons de oxigênio enquanto as esferas maiores representam íons de níquel (uma cor para cada orientação de spin, a direção das setas não representando a direção real dos momentos magnéticos). A deformação romboédrica é denotada com o ângulo $\alpha \neq 90^\circ$ ($\alpha = 90,1^\circ$). [30].

Resistência a corrosão[31] e a ausência de calor gerado por desvio de corrente elétrica (por se tratar de um isolante), além da alta T_N , são atrativos na adoção deste óxido em válvulas de spin.[32] No entanto, a adoção de NiO em sistemas de exchange bias é relativamente recente apesar de ter sido estudado desde a década de 1960, pois nenhum H_{EB} era obtido na época devido às dificuldades na resolução de sua baixa anisotropia.[33]

Na falta de momento orbital, a principal contribuição para a anisotropia do óxido de níquel vem de interações secundárias, como a dipolar.[30] Com isso, observa-se pouca diferença entre as constantes de troca nos diferentes planos[34], quase sempre menores que

0,10 erg/cm². Alguns casos se sobressaem, como a interface em plano não compensado {1 1 1} a baixas temperaturas alcançando 0,31 erg/cm² [35] ou superfícies oxidadas de níquel metálico alcançando 0,29 erg/cm². [36] As diferenças nas propriedades magnéticas são mais atribuídas a outros fatores como rugosidade na interface com o ferromagneto e, principalmente, tamanho de grão. [37]

Novamente, o modelo mais simples para H_{EB} prevê um valor muito mais alto que o observado, o que pode ser corrigido levando-se em conta a rugosidade atômica [6] ou ainda uma distribuição de temperaturas de bloqueio (T_B), como inferido na figura 1.10. [38]

Figura 1.10: Diminuição da fração de regiões acopladas paralelamente ao eixo fácil. Valores de H_{EB} cada vez menores são obtidos em medidas com campo aplicado na direção do eixo fácil após cada acréscimo na temperatura do tratamento térmico que induz acoplamento perpendicular àquela direção. [38].

Misturas com óxido de cobalto (que possui alta anisotropia mas T_N inferior a 290K) se mostraram promissoras ao combinar as melhores características de ambos, como pode ser visto na figura 1.11: proporcionando um acréscimo de até 30% no H_{EB} em relação ao NiO e uma temperatura de bloqueio (T_B) 50K maior que a do CoO. [39] A substituição do cobalto por ferro não replica esse resultado: há um leve aumento de H_{EB} em bicamadas com Py até 18% de Fe₂O₃ seguido de uma grande diminuição, além de H_C e T_B diminuírem monotonicamente. [40]

Figura 1.11: Dependência do H_{EB} de bicamadas Py(30 nm)/AFM(50 nm) em relação à temperatura, 3 materiais diferentes para AFM, todos depositados por sputtering. [39].

Os parâmetros na oxidação do níquel também devem ser considerados. No caso de deposição de níquel metálico via plasma de Ar- O_2 , se a pressão estiver baixa demais, níquel metálico é depositado; se estiver alta demais, a camada anterior também é oxidada desordenando a interface.[41]

A figura 1.12 mostra sensibilidade perto do ponto ótimo. O difícil controle de tal parâmetro justifica a preferência de deposição direta a partir de um alvo de NiO.

Figura 1.12: Dependência do H_{EB} de válvulas de spin NiFe(5,1 nm)/Co(2,2 nm)/Cu(2,2 nm)/Co(2.7 nm)/NiO(10 nm) em relação à pressão parcial de O_2 durante a deposição de níquel. [41].

A pressão de argônio para a deposição direta de um alvo de NiO também se mostra importante na figura 1.13: acima de 1 mTorr, a rugosidade macroscópica da interface aumenta, reduzindo o tamanho das regiões com acoplamento e, conseqüentemente, o acoplamento global na interface.[42]

Figura 1.13: Dependência do H_{EB} de bicamadas Py(40 nm)/NiO(100 nm) em relação à temperatura com diversas pressões de argônio para a deposição via sputtering do NiO. [42].

1.3.3 Irídio-Manganês

Ligas de IrMn são antiferromagnéticas em uma faixa de composições com porcentagem atômica de Ir entre 20 e 46, apresentando T_N de 400K.[43] Tal fase é corresponde ao IrMn₃ no diagrama de fases a seguir.

Figura 1.14: Diagrama de fases Ir-Mn.[44].

Existem 2 fases antiferromagnéticas naquela região: γ -IrMn₃ (desordenada quimicamente) e L1₂-IrMn₃ (ordenamento tipo AuCu₃). A fase γ é muito mais utilizada, visto que são necessárias condições específicas para a produção da fase ordenada.

Assim como FeMn, exchange bias em filmes multicamadas é mais favorecido em planos {1 1 1}, obtidos mais facilmente com uma estequiometria em torno de Ir₂₀Mn₈₀ (ver fig. 1.15) apresentando um parâmetro de rede entre 377 a 380 pm.[14][45] Essa configuração é alcançada através de deposições sobre sementes fcc como Hf[46], Ru[47], Zr, Ta[48] ou mesmo Si (1 0 0) oxidado termicamente[14] e camada FM de CoFe.[49][50]

Figura 1.15: Intensidade do pico (1 1 1) em função da concentração de Ir na liga. [14].

A liga possui uma constante de troca de até $0,192 \text{ erg/cm}^2$ [14], apresentando exchange bias em bicamadas a uma espessura mínima de 3nm [45] e atingindo o valor máximo já a 5nm . [45] A baixa espessura crítica se reflete em uma alta estabilidade térmica, uma vez que ambas são conseqüências de uma elevada constante de anisotropia: $2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. [50]

As condições de deposição via sputtering afetam o tamanho dos grãos do filme de IrMn, que por sua vez afeta a magnitude do H_{EB} em bicamadas com Py. [46] Essas dependências podem ser visualizadas na figura 1.16.

Figura 1.16: Variação do tamanho do pico (1 1 1) em difratogramas de raios-x e de H_{EB} com tensão e corrente utilizados na deposição de IrMn em amostras Si/Ta(6 nm)/Py (5 nm)/IrMn (14 nm)/Ta (7 nm). [46].

Com tensão e corrente maiores, o tamanho dos grãos de IrMn também fica maior (o que causa a diminuição da largura dos picos no difratograma de raios-X). Com grãos relativamente maiores há uma constante de anisotropia maior, favorecendo o acoplamento com a camada ferromagnética e maior exchange bias.

É esperado que não haja nucleação de domínios magnéticos no filme FM. No entanto, há situações em que são formados domínios com uma extensão menor que a dos domínios no AFM, o que pode resultar em regiões acopladas tanto ferromagneticamente quanto antiferromagneticamente. O exchange bias de um sistema assim não se cancela mutuamente, mas aparece em dois deslocamentos opostos na curva de magnetização.[51]

A figura 1.17 mostra um exemplo do fenômeno descrito, observado justamente em uma bicamada com IrMn. O efeito desaparece depois de um tratamento térmico convencional, dando lugar à anisotropia unidirecional esperada.

Figura 1.17: Curva de magnetização apresentando duplo exchange bias. [52].

1.4 Ferromagnetismo Fraco

Ferromagnetismo fraco é um termo originalmente usado para designar um momento magnético residual em materiais antiferromagnéticos. Esse momento residual se origina de um desalinhamento das sub-redes, provocado por uma perturbação do campo cristalino aos íons magnéticos ou pela interação de troca antissimétrica (Dzyaloshinskii-Moriya). Tal desalinhamento faz com que haja um momento magnético resultante não-nulo das sub-redes, de até $0,1 \mu_B$ por célula unitária.[53] Mais recentemente, esse baixo momento magnético aliado a um baixo campo de troca em um material não-AFM tem sido o suficiente para classificar um material como fracamente ferromagnético, apesar de não corresponder ao efeito original.

Um dos principais campos de pesquisa desse tipo de material tem sido em conjunto com supercondutores. A princípio, supercondutividade e ferromagnetismo seriam propriedades antagônicas: enquanto uma necessita de pares de spins antiparalelos, a outra tende a alinhá-los paralelamente, impossibilitando ordenamento de longo alcance.[54] No entanto, a coexistência de superparamagnetismo e ordenamento magnético[55] e a oscilação da corrente crítica por efeitos de proximidade em interfaces supercondutor-ferromagnético[56] abriu muitas possibilidades de estudos dos mais diversos fenômenos originados pela competição entre esses dois estados.

O efeito de proximidade em estruturas supercondutor/ferromagneto exige ferromagnetismo fraco: a oscilação só ocorre com um campo de troca não-nulo, mas um campo típico de materiais ferromagnéticos usuais é intenso demais para sustentar o efeito.[57] Ligas de NiCu e NiPd são as mais utilizadas para materiais fracamente ferromagnéticos graças ao controle das propriedades magnéticas através da estequiometria da liga.

1.4.1 Níquel-Cobre

Níquel e cobre são extremamente miscíveis. Sendo vizinhos na tabela periódica (o que implica raio e massa atômica semelhantes), esses metais formam uma solução sólida substitucional fcc em qualquer proporção a temperatura ambiente, como pode ser visto no diagrama da figura 1.18.

Figura 1.18: Diagrama de fases Ni-Cu. Inclui a transição ferromagnética-paramagnética e um gap de miscibilidade calculado pelo comportamento em uma liga ternária com Cr e associado à formação de aglomerados ($\alpha_1 + \alpha_2$), mas ainda não foi observado experimentalmente. [58].

A liga tem sido intensamente utilizada sob o nome “constantan” (em torno de 55% de cobre, com pequenas quantidades de Fe e Mn), apresentando uma resistividade praticamente constante na faixa de temperaturas entre 290K e 570K.[59] Além disso, o constantan é um dos materiais mais relevantes para o efeito termoelétrico, com um coeficiente de Seebeck bastante negativo em filmes com espessuras de 100nm, encontrando aplicações em sensores de temperatura com resposta rápida.[60]

A temperatura de Curie da liga varia linearmente com a concentração de níquel, como é melhor observado na figura 1.19.

Figura 1.19: Variação de T_C com a estequiometria da liga. Símbolos diferentes para autores diferentes. [58].

Cada átomo de cobre cede um elétron para a camada $3d$ de um átomo de níquel, cancelando o momento magnético do elétron desemparelhado, o que resulta em um enfraquecimento linear das propriedades magnéticas como temperatura de Curie e magnetização de saturação. O acréscimo de $33\%_{at}$ de Cu em Ni já é o suficiente para trazer o valor de T_C para a temperatura ambiente, enquanto $62\%_{at}$ de Cu já anula o momento magnético atômico médio da liga.[61] No entanto, ainda é observado ferromagnetismo nessa fase paramagnética por causa de aglomerados, formados tanto por inomogeneidade química de formação quanto por flutuações estatísticas.[58]

A diluição das propriedades magnéticas também afeta a coercividade, cuja diminuição decorre de uma menor energia das paredes de domínio. Uma magnetização de saturação mais baixa também causa uma susceptibilidade inicial menor[61], como evidenciado na figura 1.20.

Figura 1.20: Variação de H_C e χ_0 com a estequiometria da liga em casos com tratamento térmico e resfriado. A coercividade no caso resfriado é uma exceção ao padrão observado.[61].

Sabe-se que há anomalias na resistividade elétrica de um material em torno de sua transição magnética. No caso de níquel puro, a aplicação de campo magnético externo diminui sua resistividade devido à metade dos elétrons de condução de spin $\uparrow$ serem sempre espalhadas, enquanto a metade $\downarrow$ se emparelhar com os elétrons desemparelhados $\uparrow$ da rede responsáveis pela magnetização espontânea.[62] Acima da temperatura de Curie, a magnetização espontânea desaparece, destruindo a seletividade de spins para o emparelhamento. Assim, a resistividade aumenta abruptamente, com a variação de seu coeficiente dependente da temperatura divergindo em T_C . [63]

Embora tais anomalias também estejam presentes nas ligas NiCu (em temperaturas de Curie mais baixas, facilitando os experimentos), o comportamento da variação da resistividade não é tão uniforme, como se observa nos gráficos da figura 1.21.[64]

Figura 1.21: Acima, singularidades no máximo de variação da resistência de Ni (a)[65] e curvas da resistência para diferentes concentrações de cobre em NiCu (b)[62] em função da temperatura, amostras bulk. Logo abaixo, filmes finos da liga $\text{Ni}_{58}\text{Cu}_{42}$, com um mínimo da resistência na temperatura de transição magnética.[64]

1.5 Sistemas NiCu/AFM cúbico

Geralmente, bicamadas FM/AFM utilizam materiais tais que a temperatura de Curie do ferromagneto seja maior que a temperatura de Néel do antiferromagneto. Desse modo, a anisotropia unidirecional é induzida através de um field-cooling partindo de uma temperatura $T_C > T_{max} > T_N$ possibilitando que o ordenamento magnético da camada FM seja aplicado no ordenamento da camada AFM enquanto o sistema passa por T_N .

No entanto, existe a possibilidade de bicamadas com exchange bias onde $T_C < T_N$. Tal investigação começou em um sistema $[\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}]_8\text{B}_2/\text{CoO}$ ($T_C = 240\text{K}$, $T_N = 290\text{K}$), cujo FC induziu a anisotropia unidirecional apenas com o campo magnético do ímã permanente.[66] Os efeitos de exchange bias e coercividade aumentada permaneceram no sistema até em temperaturas acima de T_C , com uma dependência diferente da apresentada dos sistemas convencionais, como mostra a figura 1.22 a seguir.

Figura 1.22: Comparação de bicamadas convencionais com não-convencionais ($T_C < T_N$): dependência de H_{EB} e H_C com a temperatura para Py/CoO(30 nm) (a); dependência de H_{EB} (b) e H_C (c) com a temperatura para $[\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}]_8\text{B}_2(90 \text{ nm})/\text{CoO}(30 \text{ nm})$. [66].

A diferença dos comportamentos se dá pela variação de M_{FM} : no caso convencional, essa grandeza quase não varia com T , então $H_{EB}(T)$ e $H_C(T)$ respondem apenas por $J_{int}(T)$ e $K(T)$. Já no caso não convencional, M_{FM} diminui muito ao atingir T_C , causando o crescimento de H_{EB} e H_C antes do sistema atingir T_N .

Sistemas com NiCu também possuem um grau de controle de T_C , e bicamadas não-convencionais com essa liga também foram estudadas (ver fig. 1.23). Acoplamento de $\text{Ni}_{75}\text{Cu}_{25}$ com NiO apresentou exchange bias tanto sob campo magnético durante a deposição quanto por irradiação de íons[67], mas o mesmo ferromagneto acoplado com IrMn apresentou apenas um aumento da coercividade. Acoplamento com FeMn apresentou exchange bias apenas com o AFM acoplado com cobalto.[68]

Figura 1.23: Influência da temperatura e campo aplicado no tratamento térmico em bicamadas NiO(50 nm)/Ni₇₅Cu₂₅. [67].

Até então, era suposto que o ordenamento magnético da camada AFM vinha apenas da interação com a camada FM ordenada durante o FC. Porém, alguns dos resultados acima mostram que, mesmo a uma temperatura maior que T_C , é possível ordenar o antiferromagneto para induzir a anisotropia unidirecional, abrindo um novo horizonte de possibilidades em sistemas de exchange bias.

1.6 Motivação

As observações de Wu *et al*[67], Sossmeier *et al*[68] e Blamire *et al*[69] são completamente inesperadas mesmo para quem possui alguma experiência com sistemas de exchange bias. O estudo feito aqui pretende reproduzir algumas delas enquanto compara diferentes materiais.

Por um lado, há a comparação entre diferentes estequiometrias para a liga de níquel e cobre usada como ferromagneto fraco, incluindo algumas comparações com o níquel puro. Por outro, o uso de diferentes antiferromagnetos. O objetivo de ambas foi verificar se há alguma condição dentre as combinações possíveis que seja mais favorável para a anisotropia unidirecional em sistemas dessa natureza. Também foi explorada a possibilidade da construção de válvulas de spin funcionais com esse perfil não-usual utilizando os materiais apresentados.

Capítulo 2

Descrição Experimental

2.1 Produção de Amostras

O equipamento utilizado para a deposição foi o ATC 2000 Magnetron Sputtering, da AJA International Inc. adquirido pelo Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A técnica consiste em ejetar material de alvos para uma superfície via colisão com íons e está esquematizada na figura 2.1. No caso, a fonte de íons é um plasma gasoso confinado em campo magnético de ímas permanentes localizados abaixo do alvo.

Figura 2.1: Esquema de deposição via magnetron sputtering. Íons do plasma (5) confinados no campo magnético (4) de ímãs permanentes (2) são acelerados contra o alvo (3) por um eletrodo (1). No detalhe, a ejeção de átomos do alvo pelos íons incidentes. Os átomos são então depositados no substrato (6).

A pressão inicial da câmara de deposição foi de $7,0 \times 10^{-7}$ Torr ou menor por uma bomba turbomolecular. O gás utilizado para o plasma foi argônio (99,9999% de pureza), por ser o mais inerte. Podem ser usados até quatro alvos (discos de duas polegadas de diâmetro e alguns milímetros de espessura) em uma sessão de deposições, que ficam acomodados acima de cada um dos quatro canhões de plasma. Alvos comerciais (99,99% de pureza) dos seguintes materiais foram utilizados: NiO, Ni, Py ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$), Cu para uma primeira sessão de deposições; NiO, Ni, Cu para uma segunda sessão; $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$, $\text{Ir}_{19}\text{Mn}_{81}$, Ni, Cu para a última. Um sistema de shutters impede que o material de um alvo se deposite sobre outro, evitando contaminações.

Placas de silício (100) foram utilizadas como substrato, tendo sido cortadas manualmente em quadrados com 10mm de lado e retângulos de 5mm por 10mm. As placas foram presas no porta-amostra com fita capton, três conjuntos por vez. Cada conjunto foi formado por um pedaço quadrado e dois pedaços retangulares. Um tipo de filme foi depositado em cada conjunto, formando três amostras de composição idêntica para cada filme. O porta-amostra possui tampas para cada conjunto, fazendo com que fosse possível depositar três filmes diferentes em cada transferência. O porta-amostra é preso a uma plataforma rotativa durante a deposição: esse movimento garante uniformidade e evita efeitos de sombra.

Uma fonte DC é utilizada para gerar o plasma sob alvos metálicos. Para o óxido de níquel, foi necessário utilizar uma fonte RF. Em ambos os casos, apenas a potência foi manipulada, com a tensão e corrente apenas vistoriadas para controle. Os parâmetros utilizados na deposição de cada camada estão detalhados na tabela a seguir, escolhidos a partir do histórico de uso do equipamento.

Tabela 2.1: Parâmetros de deposição para cada alvo. As camadas de NiCu foram obtidas por co-deposição dos alvos de níquel e cobre, as demais camadas foram obtidas por deposição do alvo já na estequiometria desejada.

camada	P (W)	p_{Ar} (mTorr)	Φ_{Ar}
Py	120	3,0	20
NiO	150	3,0	20
Cu	100	3,0	20
Ni ₁₀ Cu ₉₀	15 (Ni) e 100 (Cu)	3,0	20
Ni ₃₀ Cu ₇₀	40 (Ni) e 65 (Cu)	3,0	20
Ni ₅₀ Cu ₅₀	60 (Ni) e 42 (Cu)	3,0	20
Ni ₇₀ Cu ₃₀	115 (Ni) e 35 (Cu)	3,0	20
Ni ₉₀ Cu ₁₀	150 (Ni) e 18 (Cu)	3,0	20
Ni	150	3,0	20
FeMn	100	5,0	20
IrMn	120	4,0	70

O valor da tensão elétrica esteve por volta dos 380 V com uma corrente de aproximadamente 300 mA.

2.2 Caracterização Estrutural

2.2.1 Difração de Raios-X

Uma das técnicas mais fundamentais na análise de materiais sólidos é a difração de raios-x (XRD na sigla em inglês). A estrutura cristalina do material gera um padrão de difração para as ondas eletromagnéticas com alguns Angstroms de comprimento de onda, sem danificá-lo. As características do padrão de difração revelam detalhes sobre a estrutura cristalina, morfológica, composicional, etc.

A idéia geral foi desenvolvida por William Lawrence Bragg, assumindo que o feixe monocromático (comprimento de onfa λ) e paralelo incidindo sobre uma rede cristalina com um ângulo θ é refletido especularmente, como mostra a figura 2.2.

Figura 2.2: Esquema de difração de raios-x. Adaptado de [69].

Os raios são espalhados como ondas esféricas em cada átomo, e sofrem interferência construtiva de planos adjacentes (espaçados por uma distância d) com a seguinte condição:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Com o acúmulo de vários planos, apenas a intensidade da interferência construtiva é detectada.

A distância entre planos d está relacionada com o parâmetro de rede a do cristal através dos índices de Miller (h k l). Com as devidas substituições para uma rede cúbica e considerando apenas o pico de primeira ordem ($n=1$), é obtida a seguinte equação:

$$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2(\theta)}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.2)$$

O equipamento utilizado foi o difratômetro DR8 Advance, da Bruker, adquirido pelo Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do IF-USP. As medidas foram realizadas com incidência rasante, θ fixado em $1,5^\circ$. O detector em 2θ cobriu de 38° a 55° , com passo de $0,01^\circ$ na tentativa de distinguir os picos de FeMn e NiCu. O passo durou entre 35s e 100s dependendo de cada amostra, por causa do baixo número de contagens.

Varreduras em ϕ foram realizadas antes da varredura 2θ de cada amostra. Isso foi feito para fixar uma posição ϕ na qual os picos do substrato de silício não fossem incluídos no difratograma da varredura 2θ das diferentes amostras. O comprimento de onda utilizado em todas as medidas foi o da linha K_α do cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Os difratogramas foram analisados pelo programa Fityk com ajustes de função Voigt para a obtenção da largura a meia-altura de cada pico.

2.2.2 Retroespalhamento Rutherford

O experimento clássico de Ernest Rutherford consistiu em observar partículas alfa espalhadas por um filme fino de ouro, mostrando que os átomos são na maior parte “vazios” com um núcleo massivo de carga positiva, capaz até de espalhar as partículas para trás.

Esse arranjo batizado com seu nome (RBS na sigla em inglês) se mostrou eficaz para estudar filmes finos sem degradá-los. Um feixe monoenergético de íons incide sobre a amostra, a energia e intensidade com que são retroespalhados (detector a 170°) depende da espessura e composição das camadas.

O espectro pode ser calculado por primeiros princípios apenas com a suposição de espalhamento clássico com força central, gerando resultados precisos para a análise. A energia com que o íon é retroespalhado depende da razão entre as massas do íon e do átomo da amostra, o que identifica o elemento. O número de íons retroespalhados com aquela energia depende do número de átomos daquele elemento (e sua seção de choque de espalhamento) coberto pelo feixe incidente, o que identifica a estequiometria ao comparar com as contagens referentes aos outros elementos da mesma camada. Correções no valor da energia são aplicadas para camadas mais internas, uma vez que o feixe perde energia à medida que penetra na amostra (principalmente por desvios causados pelos elétrons).

O feixe utilizado foi de He^+ com energia de 2,2 MeV, acelerado pelo Pelletron-Tandem 5SDH, construído pela National Electrostatic Corporation e mantido pelo Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos, localizado no IF-USP. Os espectros foram analisados pelo programa SIMNRA.

2.3 Medidas de Magnetização

2.3.1 VSM

Um magnetômetro de amostra vibrante (VSM na sigla em inglês), como o nome indica, mede a magnetização de uma amostra que vibra a uma certa frequência. A amostra é magnetizada por um eletroímã, sua vibração faz com que o fluxo do campo magnético produzido por ela varie com o período da vibração, passando por bobinas coletoras. Pela lei de Faraday, uma corrente elétrica proporcional ao momento magnético da amostra e com o período da vibração é induzida nas bobinas.

O equipamento utilizado foi o VSM 7404 da LakeShore, adquirido pelo LMM-DFMT-IF-USP. A magnetização da amostra é medida por um gaussímetro montado em quadrupólo acoplado a um sensor Hall orientado perpendicularmente ao campo aplicado pelo eletroíma, com precisão de medida dentro de 1%. A abertura entre os pólos do eletroímã onde as amostras foram posicionadas media 33,0 mm.

As amostras foram fixadas em uma haste de acrílico com graxa Apiezon. Mais tarde, a última série de amostras foi medida novamente sem a graxa, mas atravessadas em um canudo de polipropileno fixado na haste com fita capton. Esse procedimento foi adotado para tentar diminuir o ruído nas medidas, uma vez que o sinal captado é relativamente baixo. O sistema de vibração ligado na haste vibra a uma frequência de 82 Hz. A base da haste é acoplada a um motor de passo com precisão $< 1^\circ$, possibilitando girar a amostra no plano horizontal automaticamente.

O eletroíma é alimentado por uma fonte de 2450 W, 35 V de tensão máxima de saída, 70 A de corrente máxima de saída. As peças polares possuem 2 polegadas de diâmetro, com abertura variável entre 16,3 mm e 38,1 mm. A homogeneidade do campo magnético aplicado é de $1 \text{ cm}^3 \pm 1\%$. Na abertura utilizada nas medidas, o campo magnético máximo alcançado pelo equipamento corresponde a 1,17 T.

2.3.2 SQUID

O dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID na sigla em inglês) é um equipamento utilizado para medidas de momentos magnéticos extremamente sutis.

A idéia original foi de usar junções Josephson para identificar corrente elétrica induzida em um anel supercondutor devido ao fluxo magnético da amostra, com resolução de $\Phi_0/2$ (meio quantum de fluxo magnético). Mas o sistema mais comum é o de amplificação de sinal.

Cada amostra foi magnetizada por um solenóide supercondutor que fica imerso em hélio líquido, se movendo lentamente durante a medida. Bobinas de Helmholtz coletam o fluxo pelo mesmo princípio do VSM, enquanto rejeitam o campo do solenóide com precisão de 0,1%. O sinal das bobinas é acoplado no sensor SQUID através de um transformador supercondutor e amplificado.

Cada ponto de uma medida é uma média obtida por ajustes gaussianos de 32 deslocamentos cobrindo 4 cm, realizado duas vezes. Por exemplo, o ponto $M(H=200\text{Oe})$ é a média de dois ajustes da curva $M_{200\text{Oe}}(x)$, onde houveram 32 valores de x dentro de 4 cm.

O equipamento utilizado foi o MPMS XL da Quantum Design, adquirido pelo DFMT-IF-USP. Sensibilidade de posicionamento da amostra de 0,0003 cm e possibilidade de operação em temperaturas de 1,9 K até 400 K. Para um campo aplicado de até 5kOe, a resolução alcançada é de 0,1 Oe. O campo máximo alcançado pelo equipamento corresponde a 7 T.

Os valores de H_C e H_{EB} das curvas de magnetização obtidas tanto pelo SQUID quanto pelo VSM foram calculados com as seguintes fórmulas:

$$H_C = \frac{H_+ - H_-}{2} \quad H_{EB} = \frac{H_+ + H_-}{-2} \quad (2.3)$$

com H_- e H_+ sendo o máximo da derivada da curva de desmagnetização (primeira metade do ciclo de histerese) e remagnetização (segunda metade), respectivamente.

Os valores acima foram encontrados assumindo uma distribuição gaussiana das coercividades dos filmes. No entanto, medidas muito ruidosas geravam ajustes de baixa qualidade, nesse caso os valores foram identificados visualmente, sem estimar incertezas.

2.4 Tratamentos Térmicos

Para induzir (ou reforçar) uma anisotropia unidirecional, foi utilizado um forno de montagem própria do LMM-DFMT-IF-USP. A amostra permanece em uma câmara com pressão de $5,0 \times 10^{-6}$ Torr ou menor mantida por uma bomba turbomolecular. Acima da câmara há um ímã permanente aplicando um campo magnético de 5 kOe. A temperatura máxima alcançada foi logo acima de T_N de cada antiferromagneto (250°C para o NiO, 230°C para o FeMn), permanecendo apenas por 10 segundos, em seguida sendo resfriada lentamente (isto é, forno desligado, mas câmara ainda fechada).

Outra tentativa de tratamento térmico se deu no SQUID. Aplicando a temperatura mais alta possível (400 K) e resfriando a amostra imediatamente sob o campo mais intenso possível (70 kOe).

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados dos procedimentos descritos no capítulo 2. A princípio, é apresentada uma lista das amostras produzidas, seguida dos espectros de RBS e difratogramas de raios-X com suas respectivas análises. Após as características estruturais, serão apresentadas as propriedades magnéticas, que incluem análises das curvas ZFC/FC, curvas de magnetização a diferentes temperaturas no SQUID e curvas de magnetização a temperatura ambiente em função do ângulo no VSM com as análises correspondentes.

3.1 Descrição das Amostras

No escopo deste trabalho, foram realizadas deposições de três seqüências distintas. Foram utilizados os parâmetros da tabela 2.1, sendo que a espessura de cada camada foi controlada pelo tempo de deposição e uma camada de cobre sempre foi adicionada no topo para proteção contra oxidação.

Depois das medidas mais gerais nas amostras do grupo 1, novas decisões a respeito dos parâmetros foram tomadas: considerar o uso dos outros 2 antiferromagnetos, fixar a espessura da camada de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ em 30nm e trabalhar apenas com as três composições mais ricas em níquel.

A figura seguinte descreve as amostras do grupo 1:

Figura 3.1: Amostras 1A ($x=50$, $d=50$), 1A-II ($x=50$, $d=30$), 1B ($x=70$, $d=30$) e 1C ($x=90$, $d=30$).

A próxima figura descreve as amostras do grupo 2:

Figura 3.2: À esquerda: bicamadas 2A ($x=50$), 2B ($x=70$), 2C ($x=90$) e 2D ($x=100$, ou seja, níquel puro). À direita: multicamadas 2E ($x=50$), 2F ($x=70$), 2G ($x=90$) e 2H ($x=100$, ou seja, níquel puro).

A figura seguinte descreve as amostras do grupo 3:

Figura 3.3: À esquerda: bicamadas 3A (x=50), 3B (x=70), 3C (x=90) e 3D (x=100, ou seja, níquel puro). À direita: multicamadas 3E (x=50), 3F (x=70), 3G (x=90) e 3H (x=100, ou seja, níquel puro).

A tabela 3.1 resultante da análise dos espectros RBS descreve os resultados para as amostras que receberam mais ênfase.

Tabela 3.1: Estequiometria e espessuras encontradas nas bicamadas através do ajuste da simulação do SIMNRA sobre os espectros de RBS.

valores nominais	valores encontrados
Ni ₅₀ Cu ₅₀ (30nm)/ Fe ₅₀ Mn ₅₀ (10nm)/Cu(5nm)	Ni _{41,4} Cu _{58,6} (29,5nm)/Fe _{55,6} Mn _{44,4} (8,5nm)/Cu(7,3nm)
Ni ₇₀ Cu ₃₀ (30nm)/ Fe ₅₀ Mn ₅₀ (10nm)/Cu(5nm)	Ni _{54,8} Cu _{45,2} (30,1nm)/Fe _{44,0} Mn _{56,0} (13,0nm)/Cu(5,5nm)
Ni ₉₀ Cu ₁₀ (30nm)/ Fe ₅₀ Mn ₅₀ (10nm)/Cu(5nm)	Ni _{72,0} Cu _{28,0} (15,8nm)/Fe _{47,4} Mn _{52,6} (12,7nm)/Cu(3,4nm)
Ni(30nm)/ Fe ₅₀ Mn ₅₀ (10nm)/Cu(5nm)	Ni(17,8nm)/Fe _{52,0} Mn _{48,0} (12,0nm)/Cu(5,0nm)
Ni ₅₀ Cu ₅₀ (30nm)/ Ir ₂₀ Mn ₈₀ (15nm)/Cu(5nm)	Ni _{38,6} Cu _{61,4} (19,4nm)/Ir _{26,1} Mn _{73,9} (16,6nm)/Cu(6,1nm)
Ni ₉₀ Cu ₁₀ (30nm)/ Ir ₂₀ Mn ₈₀ (15nm)/Cu(5nm)	Ni _{70,1} Cu _{29,9} (23,4nm)/Ir _{22,9} Mn _{77,1} (19,9nm)/Cu(6,3nm)
Ni(30nm)/ Ir ₂₀ Mn ₈₀ (15nm)/Cu(5nm)	Ni(21,9nm)/Ir _{29,6} Mn _{70,4} (15,3nm)/Cu(6,3nm)

A estequiometria alcançada para a maioria das camadas FM se mostrou mais rica em Cu do que o planejado, devido à alta taxa de deposição desse elemento.

As camadas AFM possuem espessura e estequiometria razoavelmente próximas dos valores nominais.

Entretanto, assim como no caso das multicamadas, alguns resultados da análise de RBS para as bicamadas foram afetados negativamente devido ao grande numero de sobreposições de picos. Essa situação pode ser visualizada na figura 3.4.

3.2 Análise Estrutural

Os espectros obtidos por RBS são tipicamente como mostra a figura 3.4 a seguir.

Figura 3.4: Espectro de RBS para a bicamada $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{Ir-Mn}$ e válvula $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{FeMn}$. Os pontos vermelhos são experimentais, interligados para facilitar a visão. As linhas coloridas são simulações ajustadas de cada elemento, com a azul sendo a curva resultante.

Nem todos os picos estão isolados (lembrando que as posições dependem tanto da localização da camada no filme quanto da seção de choque de espalhamento do átomo de cada elemento), complicando o ajuste da simulação. Com ainda mais picos sobrepostos, a realização de um ajuste razoável para os espectros das multicamadas não levou a resultados conclusivos.

A figura 3.5 mostra os difratogramas de raios-X para as monocamadas ferromagnéticas e bicamadas produzidas.

Figura 3.5: Difração de raios-x com incidência a baixo ângulo de cada conjunto de amostras: Ni_xCu_{1-x}/Cu (a), NiO/Ni_xCu_{1-x}/Cu (b), Ni_xCu_{1-x}/FeMn/Cu (c) e Ni_xCu_{1-x}/IrMn/Cu (d).

Os picos obtidos são relativamente largos, o que significa que os grãos são pequenos o bastante para espalhar os raios-X em uma faixa ampla de ângulos. Desse modo, foi possível aplicar a equação de Scherrer para obter a extensão do grão em cada direção cristalográfica:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

sendo d é a extensão do grão, K é o parâmetro de forma (aproximado para 0,9 no caso de grão esférico), λ é o comprimento de onda do raio-X, β é a largura total a meia altura do pico e θ sua posição.

Além do tamanho do grão, o parâmetro de rede em algumas direções cristalográficas foi calculado através da equação 2.2. Os resultados dos cálculos estão apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros nas principais direções de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ obtidos com os difratogramas de raios-x. As letras (a), (b), (c) e (d) das camadas de IrMn correspondem àquelas usadas em bicamadas com ordem crescente em quantidade de níquel, logo abaixo de cada uma.

camada (direção)	tamanho do grão (nm)	parâmetro de rede (nm)
IrMn (111) ^(a)	$8,7 \pm 2,5$	$0,38 \pm 0,08$
$\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$ (111)	$6,1 \pm 1,8$	$0,36 \pm 0,18$
IrMn (111) ^(b)	$8,6 \pm 2,6$	$0,38 \pm 0,08$
$\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}$ (111)	$5,7 \pm 1,6$	$0,38 \pm 0,21$
IrMn (111) ^(c)	$9,3 \pm 2,2$	$0,38 \pm 0,06$
$\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}$ (111)	$9,5 \pm 2,3$	$0,35 \pm 0,07$
IrMn (111) ^(d)	$7,9 \pm 3,0$	$0,38 \pm 0,10$
Ni (111)	$5,7 \pm 2,0$	$0,35 \pm 0,09$

Ainda que os valores de incerteza sejam altos (devido ao ruído e baixo número de contagens, mesmo com até 24h de medida), é possível notar uma alta regularidade nos valores de cada parâmetro de rede a , embora fosse esperado um aumento para o a da liga NiCu proporcional à quantidade de cobre. O parâmetro de rede do IrMn observado está compatível com o valor encontrado por Anderson[45].

Mesmo assim, o parâmetro de rede de NiCu se encontra dentro dos limites esperados: os menores valores de a estão nas camadas com mais Ni, até o parâmetro de rede do níquel (0,350 nm) e sempre menor que o do cobre (0,359 nm, exceto quando $x=70$, que teve a maior incerteza).[70]

O tamanho dos grãos também ficou aproximadamente constante, sendo os de IrMn maiores que os de NiCu em todas as amostras. É importante salientar que os resultados (inferiores a 10nm) estão dentro dos limites aplicáveis da equação de Scherrer (até algumas centenas de nm).

3.3 Propriedades Magnéticas

3.3.1 Bicamadas

Uma medida eficaz para encontrar a temperatura de bloqueio das bicamadas é a partir das curvas ZFC/FC. Utilizando o SQUID, cada amostra foi resfriada a 6K sem campo magnético aplicado (em inglês: “Zero Field-Cooled”), para em seguida aplicar um campo de 100 Oe e medir a curva de magnetização em função da temperatura até 300K. Ainda sob esse campo, a amostra é então resfriada para 6K novamente, com sua magnetização registrada para formar a curva FC (“Field-Cooled”).

A figura 3.6 mostra as curvas ZFC/FC para as bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Cu}$.

Figura 3.6: Curvas ZFC/FC para as bicamadas do grupo 1.

A diferença entre as curvas ZFC e FC mostra a região de irreversibilidade na magnetização do sistema, ou seja, a faixa de temperaturas onde existe coercividade. A temperatura de bloqueio, acima da qual o regime superparamagnético seria atingido nas medidas com o SQUID, é identificada com o máximo da curva ZFC, e está em torno dos 50K para 1A e 1B e de 210K para 1C. No entanto, para a primeira amostra, a separação das duas curvas indica uma grande distribuição de coercividades para os grãos, possibilitando histerese magnética para temperaturas até 250K.

Curvas de magnetização em função do campo magnético foram então medidas em diferentes temperaturas para observar a variação dos campos coercivo e de exchange bias em função da temperatura.

Figura 3.7: Curvas de magnetização e H_C e H_{EB} em função de T para bicamadas NiO/Ni₅₀Cu₅₀/Cu. Em (a) e (c). A espessura da camada Ni₅₀Cu₅₀ é de 50nm em (a) e (b), 30nm em (c) e (d).

A figura 3.7 compara os efeitos das diferentes espessuras de $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$ nas propriedades das bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{Cu}$. A variação de H_C e H_{EB} com a temperatura segue o mesmo padrão para ambas, com valores um pouco maiores para a camada mais espessa, justificando o uso da espessura de 30nm nas outras amostras.

A seguir, curvas de magnetização para a amostra 1B.

Figura 3.8: Curvas de magnetização e H_C e H_{EB} em função de T para bicamadas $\text{NiO}/\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}[30\text{nm}]/\text{Cu}$.

A figura 3.9 mostra a magnetização da bicamada NiO/Ni₉₀Cu₁₀/Cu em função da temperatura, utilizando a espessura 30nm para a camada Ni₉₀Cu₁₀. A coercividade desaparece depois dos 200K, concordando com a figura 3.6c.

Figura 3.9: Curvas de magnetização e H_C e H_{EB} em função de T para bicamadas NiO/Ni₉₀Cu₁₀/Cu.

Ainda nas medidas com o SQUID, é possível perceber que nenhuma das bicamadas NiO/Ni_xCu_{1-x}/Cu mantem H_{EB} a 300K, além de apresentarem uma coercividade muito baixa nas temperaturas mais altas. Esse fato se repetiu nas medidas no VSM: baixa coercividade e ausência de anisotropia unidirecional em praticamente todas as amostras, como ilustra a figura 3.10 a seguir.

Figura 3.10: Ciclos de histerese da bicamada NiO/Ni₇₀Cu₃₀/Cu, com diferença de 180 graus entre a orientação das duas cores.

Mesmo apresentando uma baixa constante de interação, o enfraquecimento do acoplamento nas bicamadas NiO/Ni_xCu_{1-x}/Cu com a magnitude vista aqui não foi esperado, principalmente sabendo que a temperatura de Néel do óxido de níquel é relativamente alta. Mesmo em camadas espessas, o óxido de níquel não manteve a anisotropia unidirecional das bicamadas em temperatura ambiente.

As curvas ZFC/FC das bicamadas do grupo 2 foram obtidas da mesma maneira que o grupo 1, e são apresentadas na figura 3.11.

Figura 3.11: Curvas ZFC/FC das bicamadas $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{FeMn}/\text{Cu}$ com $x=50$ (a), $x=70$ (b) e $x=90$ (c).

A separação das curvas na figura 3.11a indica grande distribuição de coercividades para a amostra 2A, que pode apresentar alguma irreversibilidade mesmo acima da temperatura de bloqueio estimada em 40K. Já as curvas na figura 3.11b se unem logo após o máximo da ZFC, indicando reversibilidade para a magnetização da bicamada 2B logo acima dos 40K. A bicamada 2C ainda permanece com magnetização irreversível acima dos 220K.

Com curvas de magnetização em função do campo magnético em diferentes temperaturas, a variação de H_C e H_{EB} com a temperatura pode ser observada.

A coercividade da bicamada 2A cai drasticamente antes dos 30K e permanece baixa depois dos 70K, antes do que mostra a figura 3.11a. A bicamada 2B é bem fiel ao que indica a figura 3.11b, com a coercividade caindo antes dos 50K. No entanto, aparece um leve aumento em H_C e H_{EB} após os 100K, com mais intensidade do que o que também apareceu em algumas amostras com NiO. Provavelmente relacionado com a diminuição do momento magnético da amostra[66], apesar da figura 3.11b indicar paramagnetismo nessa região.

Figura 3.12: H_C e H_{EB} em função da temperatura para bicamadas Ni_xCu_{1-x}/FeMn/Cu: x=50 (a), x=70 (b), x=90 (c) e x=100 (d). A cor vermelha dos dados em (c) se refere a uma tentativa de tratamento térmico da amostra dentro do SQUID após as medidas usuais, como descrito na seção 2.4.

A bicamada 2C manteve magnetização irreversível ao menos até os 200K, concordando com a figura 3.11c, enquanto a bicamada 2D apresentou H_C e H_{EB} não-nulos até os 300K.

Nas temperaturas mas baixas, o incremento de cobre na liga aumentou a coercividade das bicamadas: quase 240 Oe em 2A, em torno de 200 Oe para 2B e 2C, 130 Oe para 2D em 5K. No entanto, os valores de H_C caem mais rapidamente com a temperatura para as ligas ricas em cobre: a 100K, 2A já apresenta menos de 20 Oe, 2B e 2C têm em torno de 20 Oe, Ni ainda acima de 30 Oe.

Na figura 3.13, curvas de magnetização em temperatura ambiente realizadas no VSM revelam a anisotropia unidirecional das amostras mesmo sem um tratamento térmico para induzi-la. É provável que os ímas do magnetron sputtering tenham induzido alguma anisotropia residual durante a deposição.

Figura 3.13: Ciclos de histerese da bicamada 2C. A medida orientada em 0 graus (cor laranja) corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares). Medida em 180 graus (rotacionada no plano do filme) em preto. À direita, detalhe para mostrar a histerese.

Além das medidas nas posições observadas na figura 3.13, foram realizadas medidas em intervalos de 10° completando a volta de 360° no plano do filme, possibilitando observar a variação dos campos coercivo e de exchange bias em função da direção do campo magnético aplicado.

Figura 3.14: H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para bicamadas 2C (a) e 2D (b). 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares). Ciclos extremamente ruidosos dificultam muito os ajustes das derivadas na outras amostras do grupo.

A figura 3.14 mostra que tanto a coercividade quanto o exchange bias caem pela metade entre Ni/FeMn/Cu e $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}$ /FeMn/Cu, o que está de acordo com as medidas no SQUID para temperaturas mais altas. Lembrando que as propriedades magnéticas do níquel são “diluídas” com a adição de cobre, esse resultado era esperado.

O mesmo método para a obtenção das curvas ZFC/FC das bicamadas anteriores foi aplicado para as bicamadas do grupo 3, resultando na figura 3.15.

Figura 3.15: Curvas ZFC/FC das bicamadas $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{IrMn}/\text{Cu}$ com $x=50$ (a) e $x=70$ (b).

Uma larga distribuição de coercividades é observada para a bicamada 3A, que aparenta ter uma temperatura de bloqueio acima dos 200K. A magnetização da bicamada 3B se torna reversível após os 30K, mas a região entre 125K e 300K aparece com um momento magnético negativo.

Novamente, curvas de magnetização em função do campo magnético em diferentes temperaturas foram realizadas para observar a variação de H_C e H_{EB} com a temperatura, resultando na figura 3.16.

Figura 3.16: H_C e H_{EB} em função da temperatura para bicamadas $Ni_xCu_{1-x}/IrMn/Cu$: $x=50$ (a), $x=70$ (b), $x=90$ (c) e $x=100$ (d).

As figuras 3.16a e 3.16b seguem aproximadamente o que mostram as figuras 3.15a e 3.15b, respectivamente. A bicamada 3A permaneceu com coercividade em toda a faixa de temperaturas, enquanto a bicamada 3B se tornou paramagnética após os 100K. 3C possui um mínimo de H_{EB} em 100K, enquanto 3D possui H_C e H_{EB} estritamente positivo e decrescente, como o esperado (e encontrado em Ni/FeMn).

A possibilidade de acoplamento perpendicular ao plano do filme em bicamadas com IrMn foi investigada na bicamada Ni/IrMn/Cu em 5K, mas um H_{EB} praticamente nulo (considerando a incerteza devido à instabilidade) encerrou as tentativas por esse lado.

Assim como nas bicamadas do grupo 2, as amostras do grupo 3 com mais cobre apresentaram maior coercividade na temperatura mais baixa: 90 Oe, 80 Oe e 50 Oe para $x = 50, 70$ e 90 respectivamente. Os valores mais baixos tanto para H_C quanto para H_{EB} (comparados aos com FeMn) podem ser devidos a baixa textura $\{1\ 1\ 1\}$ obtida. Apesar desse pico ter sido o mais intenso, o $\{2\ 0\ 0\}$ não é desprezível.

A amostra com níquel puro fugiu desse padrão, apresentando maior coercividade (como esperado). Voltando à figura 3.5d, a camada de Ni é a única em que o pico IrMn(200) é menos intenso que o NiCu(200) (apenas Ni neste caso). Isso significa que o IrMn adquiriu uma textura $\{1\ 1\ 1\}$ mais presente quando depositado sobre o níquel puro, resultando em uma interface com maior interação de troca para esta amostra.

Em medidas no SQUID, quanto mais cobre há na camada $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, mais relevante é o regime superparamagnético da liga que o enfraquecimento da anisotropia do AFM para a queda nas coercividades de cada bicamada, visto principalmente nas curvas ZFC/FC.

Utilizando o VSM, curvas de magnetização em temperatura ambiente para direções diferentes mostram anisotropia unidirecional. Assim como no caso do grupo 2, tal anisotropia deve ter sido induzida pelos ímas do sputtering durante a deposição.

Novamente, as curvas de magnetização em diferentes direções foram realizadas no VSM, revelando a dependência dos campos coercivo e de exchange bias em função da orientação do campo magnético aplicado.

Figura 3.17: H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para bicamadas $Ni_xCu_{1-x}/IrMn/Cu$. 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares). Ciclos extremamente ruidosos dificultam muito os ajustes das derivadas nas outras amostras.

Pela figura 3.17, a coercividade cai em 75% ao comparar Ni com $Ni_{90}Cu_{10}$. No entanto, o exchange bias cai mais drasticamente. Os resultados estão de acordo com as medidas em temperaturas mais altas no SQUID, sendo que o VSM foi capaz de medir a bicamada 3C.

Manipulando a equação 1.3 temos:

$$J_{int} = \frac{H_{EB}m_{FM}}{S} \quad (3.2)$$

com m_{FM} sendo o momento magnético da camada ferromagnética saturada e S a área do filme.

Desse modo, para as medidas no SQUID temos as seguintes constantes de interação (assumindo que cada filme possui a mesma área de seu respectivo substrato, medida com paquímetro):

Tabela 3.3: Constantes de troca das bicamadas a 5K. Algumas amostras* possuem incerteza apenas na área, já que o ajuste nas derivadas das curvas $M \times H$ não foi possível (nesses casos, H_{EB} foi estimado graficamente).

amostra	J (erg/cm ²) a 5K
2A	0,0119±0,0008
2B	0,0085±0,0004*
2C	0,152±0,007
2D	0,133±0,006
3A	0,0048±0,0002*
3B	0,0016±0,0003
3C	0,0218±0,0014
3D	0,151±0,009

As bicamadas 2C e 3D são as que possuem o maior valor para constante de troca. Exceto pelas bicamadas com níquel puro, todas as bicamadas com FeMn apresentaram um valor de J maior do que as bicamadas com IrMn.

Partindo de níquel puro, a bicamada com IrMn possui a maior constante de troca, mas decai mais rapidamente com o acréscimo de cobre. Em ordem crescente da quantidade de cobre, as bicamadas do grupo 3 começam com uma constante 13% maior que a bicamada 2D, mas cai rapidamente para apenas 14%, 19% e 40% do valor das constantes de 2C, 2B e 2A respectivamente.

Utilizando a equação 3.2 nas posições em que H_{EB} é máximo para as medidas no VSM, é possível calcular J_{int} em temperatura ambiente:

Tabela 3.4: Constantes de troca das bicamadas em temperatura ambiente, via VSM.

amostra	J (erg/cm ²)
2C	0,077±0,009
2D	0,032±0,004
3C	0,028±0,003
3D	0,096±0,005

Comparando as tabelas 3.3 e 3.4, as amostras do grupo 3 conseguiram manter uma maior fração da interação à temperatura ambiente. Chama a atenção o desempenho das amostras com cobre nessas condições: enquanto $J_{int}(\text{VSM})$ de 2D e 3D equivalem a 24% e 64% de $J_{int}(5\text{K})$, 2C manteve 51% do valor e $J_{int}(\text{VSM})$ de 3C é 27% maior que $J_{int}(5\text{K})$.

Os resultados para o FeMn estão compatíveis com os encontrados por de Pires *et al*[74], que depositou utilizando epitaxia por feixe molecular, semente de cobre para o FeMn, tratamento térmico e medidas por efeito Kerr magneto-óptico. Seus ferromagnetos foram ligas NiFe, e sua maior constante de troca (0,031 erg/cm² para bicamadas com Ni puro) é preticamente igual à mesma composição utilizada aqui, mas menor que o de Ni₉₀Cu₁₀/FeMn. Esse fato mostra a importância da camada sobre a qual o FeMn é depositado.

O maior resultado de J_{int} (VSM) encontrado aqui utilizando IrMn é metade do valor encontrado por Fuke *et al*[14], onde CoFe foi o ferromagneto utilizado com deposição sob campo aplicado e sobre semente de tântalo. Esse foi o maior valor de J_{int} já encontrado em bicamadas, mostrando a importância da indução de anisotropia e da textura cristalina do ferromagneto usado.

Em ambas as temperaturas neste estudo, a constante de troca encontrada para a amostra 2C foi maior que a encontrada para 2D, contrariando a tendência do resto das amostras de uma diminuição de J_{int} com o aumento de cobre na camada Ni_xCu_{1-x} nos sistemas. Ainda menos esperado foi o resultado para $J_{int}(5K)$, onde o valor para 2C alcançou o de 3D. Lembrando que o IrMn costuma apresentar constantes de troca maiores que o FeMn, também não foi esperado que a maioria das bicamadas do grupo 3 apresentassem J_{int} menor do que as constantes das bicamadas do grupo 2 correspondentes.

3.3.2 Multicamadas

Curvas de magnetização em função do campo magnético das multicamadas do grupo 2 para diferentes temperaturas (figuras 3.18a e 3.18c) permitem obter o comportamento de H_C e H_{EB} em função da temperatura (figuras 3.18b e 3.18d).

Figura 3.18: Medidas no SQUID para as multicamadas do grupo 2. Nos gráficos da direita, foram incluídas as medidas H_C x T das bicamadas correspondentes.

As multicamadas do grupo 2 apresentaram apenas um ciclo de histerese simples como a figura 1.3a, em vez do ciclo esperado para uma válvula de spin como o da figura 1.5. Nesse caso, a coercividade em 100K ficou 173% ($x=90$) e 127% ($x=100$) maior se comparadas às respectivas bicamadas, comparando as figuras 3.18b com 3.12c e 3.18d com 3.12d.

Talvez a camada de cobre não tenha separado efetivamente o FeMn e a camada que deveria ser livre. De fato, foi observado que esse tipo de acoplamento ainda persiste com alguma profundidade além da interface imediata.[73] Nesse caso, o acoplamento em ambas as interfaces enfraquece a anisotropia antiferromagnética, impossibilitando o exchange bias (como se a camada ferromagnética em uma bicamada fosse espessa demais). Ou ainda, pode haver acoplamento das camadas ferromagnéticas entre si, aumentando a espessura efetiva da camada FM e destruindo o exchange bias. No entanto, em ambos os casos ainda existiria interação de troca com o antiferromagneto: toda a anisotropia do FeMn que “prenderia” a magnetização do NiCu (e formaria o H_{EB}) consegue apenas “arrastar” a inversão dos spins (aumentando o H_C em relação às bicamadas).

Girando a amostra no plano do filme para cada curva de magnetização no VSM em temperatura ambiente, é confirmado na figura 3.19 que não há anisotropia unidirecional.

Figura 3.19: H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para multicamadas 2G (a) e 2H (b). 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares).

Como visto no SQUID, as multicamadas se comportam como bicamadas por causa do provável acoplamento entre a camada que deveria ser livre com a outra camada. O acoplamento AFM/FM ainda influencia na coercividade mesmo sem exchange bias, e presença de cobre na camada $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ diminui a coercividade em 75%.

Curvas de magnetização das multicamadas $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}/\text{IrMn}/\text{Cu}/\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Cu}$ em diferentes temperaturas mostram a variação de H_C e H_{EB} com T na figura 3.20.

Figura 3.20: Medidas no SQUID para as multicamadas do grupo 3. Nos gráficos da direita, foram incluídas as medidas $H_C \times T$ das bicamadas correspondentes.

Do mesmo modo que as multicamadas do grupo 2, o grupo 3 também apresenta ciclos de histerese simples para a magnetização. Comparando as figuras 3.20b com 3.16c e 3.20d com 3.16d, nota-se um aumento da coercividade das multicamadas a 100K de 37%, 72% e 127% em relação às bicamadas na ordem crescente de níquel.

Por fim, as medidas de magnetização em temperatura ambiente utilizando o VSM variando a orientação nos 360° do plano do filme confirmam a ausência de anisotropia unidirecional, como mostra a figura 3.21.

Figura 3.21: H_C e H_{EB} em função da direção do campo aplicado em relação a uma direção específica para multicamadas 3G (a) e 3H (b). 0 graus corresponde aproximadamente ao maior valor de H_{EB} (associado ao eixo mais longo das amostras retangulares).

Do mesmo modo que as medidas no SQUID e para as multicamadas do grupo 2, a magnetização das multicamadas do grupo 3 se apresentou como ciclos de histerese simples: sem exchange bias mas com coercividade mais alta que as válvulas correspondentes. A queda da coercividade com a presença de cobre na camada Ni_xCu_{1-x} entre $x=100$ e $x=90$ foi de 40%.

3.3.3 Exchange Bias Duplo

Voltando às bicamadas, a curva de H_{EB} da figura 3.17b parece descontínua. Aquilo ocorreu devido a uma peculiaridade de suas curvas de magnetização, demonstrados na figura 3.22 a seguir:

Figura 3.22: Anisotropia das curvas de magnetização para a bicamada Ni/IrMn ($\theta = 0^\circ$ em bege, 180° em preto, 90° em cinza).

Tal fenômeno já foi visto para bicamadas com IrMn sem tratamento térmico[52], onde múltiplos grãos da camada ferromagnética se acoplam a um grão da camada anti-ferromagnética adotando diferentes orientações (paralela ou antiparalela).

Apesar de todas as amostras apresentarem grãos de IrMn maiores que os grãos de NiCu, a bicamada Ni/IrMn apresenta o menor tamanho de grão para a camada FM, o que está de acordo com a explicação proposta.[51]

Neste caso, os valores de H_C e H_{EB} apresentados na figura 3.16d se referem ao semi-ciclo de maior magnetização, enquanto os ajustes da figura 3.17b foram obtidos com apenas um pico das derivadas (o que acaba escolhendo a maior magnetização em ângulos

próximos a 0° e 180° e adota posições mais intermediárias quando em torno de 90° e 270°).

Ao contrário da curva esperado de uma válvula de spin, com o ciclo associado a uma das camadas mais centralizada em relação ao eixo H e com o outro mais largo e deslocado, esta amostra apresenta semi-ciclos com praticamente o mesmo deslocamento e coercividade. Em outras palavras, a figura 3.22 se assemelha mais à figura 1.17 do que à figura 1.5, confirmando o fato da amostra se tratar realmente de uma bicamada com acoplamento anômalo.

Capítulo 4

Conclusão

4.1 Discussão

Ligas de níquel-cobre são consideradas materiais fracamente ferromagnéticos. Ainda que apresentem magnetização espontânea, o momento magnético médio por átomo é relativamente baixo (menor que o $0,6 \mu_B$ do níquel puro). Esta e outras propriedades ferromagnéticas (temperatura de Curie, coercividade, etc) diminuem com a quantidade de cobre na liga.

No presente trabalho, foram estudados diversos grupos de amostras para comparar os diferentes materiais em sistemas de bicamadas e multicamadas com ferromagnetos de temperatura de Curie menor que a temperatura de Neél dos antiferromagnetos. Os antiferromagnetos utilizados foram NiO, FeMn e Ir₁₉Mn₈₁ (composição nominal dos alvos comerciais). Os ferromagnetos utilizados foram ligas de Ni_xCu_{1-x} com x variando entre 10 e 90 (para o NiO) ou entre 70 e 100 (para FeMn e IrMn). As curvas ZFC/FC das bicamadas com FeMn mostram comportamentos bem diferentes para as estequiometrias das camadas FM, com temperaturas de bloqueio entre 45K e 50K para as mais ricas em cobre.

Embora fatores como a sobreposição de tantos picos nos espectros de RBS e o baixo número de contagens nos difratogramas de raios-x tenham dificultado as análises, há alguns aspectos que inspiram confiança no sucesso das deposições: os picos de XRD relativos à NiCu se deslocam para ângulos maiores de maneira aproximadamente linear com a quantidade de níquel da liga. A estrutura fcc das ligas NiCu se mostrou suficiente para induzir o crescimento 0 das ligas FeMn e IrMn favorecendo os planos (111), com alguma variação de intensidade dependendo dos materiais.

Bicamadas com $T_C < T_N$ apresentam uma dependência de H_C e H_{EB} em relação à temperatura diferente das bicamadas convencionais ($T_C > T_N$). Enquanto nessas H_C e H_{EB} costumam diminuir com a temperatura até $T_B \leq T_N$, as não-convencionais

apresentam um pico de H_C e H_{EB} em uma temperatura logo abaixo de T_C . Algumas das amostras estudadas, tal como visto na figura 3.12b apresentam um comportamento semelhante a esse último, embora em outras seja tão sutil que se confunda com uma flutuação em torno de zero (como na figuras 3.7b).

Comparando as amostras de cada antiferromagneto, o que se observa é que as ligas com mais cobre possuem maior coercividade a baixas temperaturas. No entanto, ela cai mais rapidamente com o aumento da temperatura, fazendo com que fiquem menos coercivas do que as com mais níquel mesmo antes da temperatura ambiente ser alcançada.

A 5K, IrMn possui uma constante de troca maior que FeMn para o níquel puro, mas se torna bem menor à medida que o cobre é adicionado na liga. Ocorre o mesmo no VSM a temperatura ambiente, porém J_{int} do IrMn decai mais lentamente. O valor da constante de troca do FeMn é até maior na bicamada $Ni_{90}Cu_{10}$. Não são comportamentos muito esperados, mas os difratogramas nas figuras 3.5d e principalmente 3.5c podem explicar isso: há sobreposição dos picos (111) do FeMn e NiCu, principalmente para as ligas com mais cobre. Isso indica uma estrutura cristalina muito parecida para os dois materiais nessa direção, o que favorece a textura (111) para o FeMn, em contraste com o que ocorre com o IrMn (já que os átomos de irídio possuem um raio bem maior que o de ferro, manganês, níquel e cobre). No entanto, aqueles picos podem ser distingüidos no caso de níquel puro, indicando maior disparidade entre os parâmetros de rede para este caso, não favorecendo tanto o FeMn como nos casos com cobre. Desse modo, o níquel puro evidencia as propriedades dos antiferromagnetos de um modo mais independente do “buffer”, fazendo com que a J_{int} do IrMn fique maior que a do FeMn, como seria esperado.

O NiO não se mostrou muito adequado para estes estudos. Com baixas constantes de troca e de anisotropia, o exchange bias e aumento de coercividade promovido pelo material em bicamadas é baixo (às vezes de difícil identificação), além de uma deposição mais complicada e demorada em RF sputtering por ser um óxido e demandar espessuras maiores.

Mesmo sem indução (voluntária) de anisotropia unidirecional, ela esteve presente em grande parte das bicamadas. As tentativas de usar o forno não tiveram êxito. É provável que a pressão utilizada na câmara não seja baixa o suficiente, degradando as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico. O aumento na coercividade provavelmente se deve apenas ao ordenamento cristalino decorrente do lento resfriamento. A tentativa de utilizar o SQUID para o tratamento térmico também não foi satisfatório

para o incremento de exchange bias, uma vez que a tentativa resultou em um incremento da coercividade com redução de exchange bias.

Nas multicamadas, não foi identificado exchange bias, mas a coercividade se comportou como em uma amostra com anisotropia unidirecional em quase todos os casos, além de ter aumentado em comparação com cada bicamada correspondente em temperaturas acima de 5K. O motivo pode ser a interação entre as camadas ferromagnéticas, tornando o sistema efetivamente em uma bicamada com espessura ferromagnética aumentada, o que destrói o exchange bias mas não cancela a interação de troca na interface (que ainda aumenta o campo coercivo).

4.2 Perspectivas

É de grande importância verificar certas hipóteses feitas a respeito de alguns resultados obtidos neste trabalho.

Mudar a ordem de deposição das válvulas de spin para evitar o acoplamento da camada livre com o antiferromagneto seria o passo mais importante. Os parâmetros de deposição parecem adequados (apesar da análise complicada dos espectros RBS), possibilitando uma comparação direta a respeito da ordem das camadas.

Rever o método da indução de anisotropia unidirecional também é necessário. É possível utilizar um porta-amostra com ímã permanente para induzir a anisotropia ainda durante a deposição. Além disso, seria interessante tentar o tratamento térmico pós-deposição sob uma atmosfera inerte. Tais tentativas podem ser feitas nas amostras atuais, possibilitando outra comparação direta de procedimentos.

Após identificar os fatores de maior interesse, o estudo deve ser expandido com medidas de magnetorresistência e diagramas FORC (“curvas de inversão de primeira ordem”, na sigla em inglês).

Referências Bibliográficas

- [1] J. M. D. Coey - Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, Cambridge (2010) p. 19
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas - Physical Review Letters **61** (1988) 2472
- [3] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers - Physical Review Letters **57** (1986) 2442
- [4] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean - Physical Review **102** (1956) 1413
- [5] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean - Physical Review **105** (1957) 904
- [6] A. P. Malozemoff - Physical Review B **35** (1987) 3679
- [7] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, D. Mauri - Physical Review B **43** (1991) 1297
- [8] R. Schad, C. D. Potter, P. Beliën, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede - Applied Physics Letters **64** (1994) 3500
- [9] I.R. McFadyen, E.E. Fullerton, M.J. Carey - MRS Bulletin **31** (2006) 379
- [10] M. Julliere - Physics Letters A **54** (1975) 225
- [11] B. Dieny, J. P. Gavigan, J. P. Rebouilla - Journal of Physics: Condensed Matter **2** (1990) 159
- [12] M.-M. Chen, C. Tsang, N. Gharsallah - IEEE Transactions on Magnetism **29** (1993) 4077
- [13] S. L. Burkett, S. Kora, J. L. Bresowar, J. C. Lusth, B. H. Pirkle, M. R. Parker - Journal of Applied Physics **81** (1997) 4912
- [14] H. N. Fuke, K. Saito, Y. Kamiguchi, H. Iwasaki, M. Sahashi - Journal of Applied Physics **81** (1997) 4004

- [15] T. B. Massalski, H. Okamoto - Binary Alloy Phase Diagrams vol 2, ASM International, Materials Park OH (1992) p. 1724-1725
- [16] S. L. Cohen, M. A. Russak, J. M. Baker, T. R. McGuire, G. J. Scilla, S. M. Rossnagel - Journal of Vacuum Science & Technology A **6** (1988) 918
- [17] C. Tsang, N. Heiman, K. Lee - Journal of Applied Physics **52** (1981) 2471
- [18] T. C. Schulthess, W. H. Butler, G. M. Stocks, S. Maat, G. J. Mankey - Journal of Applied Physics **85** (1999) 4842
- [19] W. Kuch, L. I. Chelaru, F. Offi, J. Wang, M. Kotsugi, J. Kirschner - Physical Review Letters **92** (2004) 017201-1
- [20] S. J. Kennedy, T. J. Hicks - Journal of Physics F: Metal Physics **17** (1987) 1599
- [21] G. M. Stocks, W. A. Shelton, T. C. Schulthess, B. Újfalussy, W. H. Butler, A. Canning - Journal of Applied Physics **91** (2002) 7355
- [22] R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge, A. Reinders - Journal of Applied Physics **75** (1994) 6659
- [23] R. D. Hempstead, S. Krongelb, D. A. Thompson - IEEE Transactions on Magnetics **14** (1978) 521
- [24] G. Choe, S. Gupta - Applied Physics Letters **70** (1997) 1766
- [25] G. Wang, T. Yeh, C.-L. Lin, J. M. Sivertsen, J. H. Judy - IEEE Transactions on Magnetics **32** (1996) 4660
- [26] T. Chatterji - Neutron Scattering from Magnetic Materials, Elsevier B.V., Grenoble (2005) p. 31-34
- [27] W. L. Roth, G. A. Slack - Journal of Applied Physics **31** (1960) S352
- [28] N. Ohshima, M. Nakada, Y. Tsukamoto - Japanese Journal of Applied Physics **35** (1996) L1585
- [29] C.-H. Lai, H. Matsuyama, R. L. White, T. C. Anthony, G. G. Bush - Journal of Applied Physics **79** (1996) 6389
- [30] A. Schron, C. Rodl, F. Bechstedt - Physical Review B **86** (2012) 115134

- [31] K. Watanabe, S. Tadokoro, T. Kawabe, M. Fuyama, H. Fukui, S. Narishige - Journal of The Magnetism Society of Japan **18** (1994) 355
- [32] Y. Hamakawa, H. Hoshiya, T. Kawabe, Y. Suzuki, R. Arai, K. Nakamoto, M. Fuyama, Y. Sugita - IEEE Transactions on Magnetics **32** (1996) 149
- [33] W. H. Meiklejohn - Journal of Applied Physics **33** (1962) 1328
- [34] D.-H. Han, J.-G. Zhu, J. H. Judy, J. M. Sivertsen - Journal of Applied Physics **81** (1997) 340
- [35] S. Soeya, S. Nakamura, T. Iamgawa, S. Narishige, Journal of Applied Physics **77** (1995) 5838
- [36] C. Schlenker, Physica Status Solidi (b) **28** (1968) 507
- [37] C.-H. Lai, T. C. Anthony, E. Iwamura, R. L. White - IEEE Transactions on Magnetics **32** (1996) 3419
- [38] S. Soeya, T. Imagawa, K. Mitsuoka, S. Narishige - Journal of Applied Physics **76** (1994) 5356
- [39] M. J. Carey, A. E. Berkowitz - Applied Physics Letters **60** (1992) 3060
- [40] C.-H. Lai, W. E. Bailey, R. L. White, T. C. Anthony - Journal of Applied Physics **81** (1997) 4990
- [41] H. D. Chopra, B. J. Hockey, P. J. Chen, R. D. McMichael, W. F. Egelhoff, Jr. - Journal of Applied Physics **81** (1997) 4017
- [42] S. Soeya, M. Fuyama, S. Tadokoro, T. Imagawa - Journal of Applied Physics **79** (1996) 1604
- [43] K. Hoshino, R. Nakatani, H. Hoshiya, Y. Sugita - Japanese Journal of Applied Physics **35** (1996) 607
- [44] H. Okamoto - Journal of Phase Equilibria **17** (1996) 60
- [45] G. Anderson, Y. Huai, L. Miloslawsky - Journal of Applied Physics **87** (2000) 6989
- [46] R. Nakatani, H. Hoshiya, K. Hoshino, Y. Sugita - Journal of Magnetism and Magnetic Materials **173** (1997) 321

- [47] S. Nicolodi, L.G. Pereira, J.E. Schmidt, L.C.C.M. Nagamine, A.D.C. Viegas, C. Deranlot, F. Petroff, J. Geshev - *Physica B* **384** (2006) 141
- [48] T. Umemoto, A. Maeda, S. Takahashi, T. Tanuma, M. Kume - *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997) 6746
- [49] J. R. Childress, M. J. Carey, R. J. Wilson, N. Smith, C. Tsang, M. K. Ho, K. Carey, S. A. MacDonald, L. M. Ingall, B. A. Gurney - *IEEE Transactions on Magnetics* **37** (2001) 1745
- [50] M. J. Carey, N. Smith, B. A. Gurney, J. R. Childress, T. Lin - *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 6579
- [51] I. V. Roschin, O. Petravic, R. Morales, Z. P. Li, X. Batlle, I. K. Schuller - *Europhysics Letters* **71** (2005) 297
- [52] S. Anandakumar, V. S. Rani, S. Oh, C. G. Kim - *Thin Solid Films* **519** (2010) 1020
- [53] R. M. Bozorth - *Physical Review Letters* **1** (1951) 362
- [54] P. W. Anderson, H. Suhi - *Physical Review* **116** (1959) 898
- [55] C. Rossel - *Il Nuovo Cimento D* **2** (1983) 1834
- [56] A. I. Buzdin, L. N. Bulaevskii, S. V. Panyuko - *JETP Letters* **35** (1982) 178
- [57] A. I. Buzdin - *Reviews of Modern Physics* **77** (2005) 935
- [58] P. Nash - *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM International, Materials Park OH (1991) p. 88 e 85-97
- [59] E. Y. Nekhendzi, N. P. Kharitonov - *Measurement Techniques* **5** (1962) 31
- [60] - K. L. Chopra, S. K. Bahl, M. R. Randlett - *Journal of Applied Physics* **39** (1968) 1525
- [61] D. C. Jiles, T. T. Chang, D. R. Hougen, R. Ranjan - *Journal of Applied Physics* **64** (1988) 3620
- [62] N. F. Mott - *Proceedings of the Royal Society London A* **153** (1936) 699
- [63] P. P. Craig, W. I. Goldburg, T. A. Kitchens, J. I. Budnick - *Physical Review Letters* **19** (1967) 1334

- [64] G. Iannone, D. Zola, A. Angrisani Armenio, M. Polichetti, C. Attanasio - Physical Review B **75** (2007) 064409
- [65] F. C. Zumsteg, R. D. Parks - Physical Review Letters **24** (1970) 520
- [66] X. W. Wu, C. L. Chien - Physical Review Letters **81** (1998) 2795
- [67] K. D. Sossmeier, L. G. Pereira, J. E. Schmidt, J. Geshev - Journal of Applied Physics **109** (2011) 083938
- [68] M. G. Blamire, M. Ali, C.W. Leung, C. H. Marrows, B. J. Hickey - Physical Review Letters **98** (2007) 217202
- [69] https://en.wikipedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg (acesso em Junho de 2015)
- [70] W. P. Davey - Physical Review **25** (1925) 753
- [71] G. Choe, S. Gupta - IEEE Transactions on Magnetics **33** (1997) 3691
- [72] T. Lin, C. Tsang, R. E. Fontana, J. K. Howard - IEEE Transactions on Magnetics **31** (1995) 2585
- [73] J. Geshev, S. Nicolodi, L. G. Pereira, L. C. C. M. Nagamine, J. E. Schmidt, C. Deranlot, F. Petroff, R. L. Rodríguez-Suárez, A. Azevedo - Physical Review B **75** (2007) 214402
- [74] M. J. M. Pires, R. B. de Oliveira Jr, M. D. Martins, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo - Journal of Physics and Chemistry of Solids **68** (2007) 2398