

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Física

# **Estudo das modificações induzidas pela irradiação de íons em sistemas com acoplamento interfacial ferro-antiferromagnético<sup>1</sup>**

Deise Schäfer

Tese realizada sob orientação dos Prof. Dr. Julian Penkov Geshev e Prof. Dr. Pedro Luis Grande, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre  
Dezembro de 2014

---

<sup>1</sup>Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq

# *Agradecimentos*

*Aos Drs. Julian Penkov Geshev e Pedro Luis Grande, pela orientação, apoio, estímulo e aprendizado.*

*Ao Dr. Luis Gustavo Pereira pela colaboração fundamental neste trabalho (considero-o um orientador também) através de discussões, teorias e guloseimas durante as reuniões.*

*Aos colegas do LAM, em especial Cica, Thiago e Artur, pelo auxílio com os imprevistos experimentais.*

*À Sabrina Nicolodi de Oliveira Viegas pelas medidas de magnetização de saturação.*

*À Kelly Daiane Sossmeier pelo auxílio essencial na confecção das amostras e discussões.*

*Ao LMMM de Santa Maria, em especial ao Thiago Mori, pelo auxílio no tratamento térmico.*

*Ao pessoal do implantador, Miro, Paulo Borba e Agostinho, sempre dispostos a ajudar nas irradiações das amostras, fazendo o possível e o impossível quando acontecia algum imprevisto.*

*Ao Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo pelas colaborações fundamentais nas medidas de XAS.*

*A Marcos Antônio de Souza e Dr. Fernando Pelegrini pelo auxílio nas medidas de FMR.*

*A Maurício Sortica e Dario Sanchez pelas ajudas nas medidas de MEIS.*

*À Camila F. Lima pelo auxílio das medidas de magnetização.*

# *Resumo*

Neste trabalho são analisadas as modificações provocadas pela irradiação iônica e tratamento térmico no exchange bias (EB) e no campo coercivo ( $H_C$ ) em filmes finos de IrMn/NiCu e IrMn/NiFe; neste último estudou-se a influência da ordem das camadas ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AF). As irradiações foram feitas com íons de  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ge}^+$  e  $\text{Ar}^+$  a diversas fluências. Flutuações temporais do EB são estudadas no sistema IrMn/NiFe através de uma análise da evolução temporal do fenômeno em diferentes temperaturas e fluências.

Observa-se um grande aumento em  $H_C$  no sistema IrMn/NiCu, que não apresenta EB, quando são feitas irradiações com  $\text{Ar}^+$ . Tal aumento é explicado por defeitos criados na camada FM, que podem modificar a rugosidade interfacial e favorecer a quebra do FM em domínios devido à interação com o material AF.

No sistema IrMn/NiFe observam-se modificações diversas no EB e  $H_C$  das amostras dependendo da ordem de deposição das camadas FM/AF. No caso em que o material AF é crescido primeiro, uma investigação profunda das modificações estruturais e magnéticas foi feita.

Análises estruturais mostram que tanto a irradiação iônica quanto o tratamento térmico não provocam interdifusão significativa na interface IrMn/NiFe. Por outro lado, a estrutura do IrMn revelou diferenças na amostra irradiada com íons. Com o auxílio de simulações, tal efeito foi explicado por um processo de ordenamento químico da liga IrMn, que está de acordo com o maior EB obtido.

As modificações na coercividade no sistema IrMn/NiFe foram investigadas com medidas de magnetização e ressonância ferromagnética. Foi observado campo de anisotropia rodável ( $H_{RA}$ ) negativo que foi explicado considerando acoplamento interfacial antiparalelo entre os momentos rodáveis e a camada FM que em campos mais elevados se alinham paralelamente. A anticorrelação entre  $H_C$  e  $H_{RA}$  foi atribuída a mudanças na constante de anisotropia dos grãos rodáveis, que se relaciona inversamente com  $H_{RA}$ .

O estudo das mudanças temporais do EB revela que a magnetização remanente da camada ferromagnética tem um papel essencial para a evolução do EB e que efeitos de aquecimento derivados da corrente utilizada na irradiação não mudam a taxa de evolução temporal do EB.

# *Abstract*

In this work we study the modifications of the exchange bias (EB) and coercive field ( $H_C$ ) of IrMn/NiFe and IrMn/NiCu thin films, induced by magnetic annealing (MA) and ion bombardment (IB). The last ones were done with  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ge}^+$  and  $\text{Ar}^+$  ions at several fluences. The layer deposition order, ion beam fluence and current, structural changes and magnetic dynamical effects are investigated.

The increase of  $H_C$  with fluence is observed for the IrMn/NiCu system much higher for  $\text{Ar}^+$  implantation. This last increase is explained considering that the defects induced by IB in the FM material, favor the domain formation through the interaction with the AF, and the increase of interfacial roughness.

The modifications of  $EB$  and  $H_C$  observed on the NiFe/IrMn system vary according to the layer deposition order, where a complete magnetical and structural investigation was carried out for the sample with the AF layer grown first.

Structural analysis of the NiFe/IrMn system does not show any interdiffusion induced at the FM/AF interface by MA or IB. Nevertheless a chemical ordering process is observed for the IB samples. This last effect is in agreement with the magnetic data, that shows higher EB for the IB samples.

The coercivity modifications of the NiFe/IrMn films were investigated through hysteresis loops and ferromagnetic resonance. We observed negative rotatable anisotropy field ( $H_{RA}$ ), which is explained considering field induced flips of the rotatable grains coupling (antiparallel/parallel). The inverse correlation between  $H_C$  and  $H_{RA}$  was explained considering the changes on the rotatable grains anisotropy constant, that relates inversely to  $H_{RA}$ .

The EB time dependence was also investigated, where it is shown that the ferromagnetic remanent magnetization plays a key role in the EB temporal evolution and that heating effects driven by irradiation current do not change the temporal drift of EB.

## *Lista de abreviaturas e siglas*

AF	antiferromagnético
AGFM	<i>Alternating Gradient Force Magnetometer</i> - magnetômetro de gradiente de força alternada
EB	<i>exchange bias</i>
$E_{ex}$	energia de troca entre dois materiais FM/AF
$E_{int}$	energia de interação entre um grão FM e UCS
FM	ferromagnético
$E_{ucs}$	energia de grãos UCS
FMR	<i>Ferromagnetic Resonance</i> - ressonância ferromagnética
$H$	campo magnético externo
$H_C$	campo coercivo
$H_E$	campo de anisotropia de troca entre grãos FM e UCS
$H_{EB}$	campo de <i>exchange bias</i> (extraído de curvas de histerese)
$H_{EB0}$	valor inicial do campo <i>exchange bias</i>
$H_{EB}^{FMR}$	campo de <i>exchange bias</i> extraído de medidas de FMR
$H_{EB}^{max}$	máximo valor medido do campo de <i>exchange bias</i>
$H_{eff}$	campo efetivo
$H_{RA}$	campo de anisotropia rodável
$H_{res}$	campo de ressonância
$H_U$	campo de anisotropia uniaxial do FM
$J$	constante de acoplamento entre $M_{FM}$ e $M_{set}$
$J'$	constante de acoplamento entre $M_{FM}$ e $M_{RA}$

$J_{ex}$	constante de troca entre dois materiais FM/AF
$J_E$	constante de acoplamento entre grãos FM e UCS
$K_{FM}, K_{AF}$	constantes de interação FM, AF
$K_{ucs}$	constante de anisotropia uniaxial de um grão UCS
$K_{RA}$	constante de anisotropia uniaxial de um grão RA
MEIS	<i>Medium Energy Ion Scattering</i> - espalhamento de íons de média energia
$M_{FM}$	magnetização da camada FM
$M_{RA}$	magnetização de grãos que contribuem para anisotropia rodável
$M_S$	magnetização de saturação
$M_{set}$	magnetização de grãos que contribuem para o EB
$M_{ucs}$	magnetização de saturação de um grão UCS
RA	<i>Rotatable Anisotropy</i> - anisotropia rodável
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> - espectrometria de retroespalhamento Rutherford
RT	<i>Room Temperature</i> - temperatura ambiente
$t_{FM}$	espessura da camada FM
$T$	temperatura
$T_C$	temperatura de Curie
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> - microscopia eletrônica de transmissão
$T_N$	temperatura de Néel
UCS	<i>Uncompensated Spins</i> - momentos magnéticos não-compensados
$V_{FM}$	volume da partícula/camada ferromagnética
XAFS	<i>X-Ray Absorption Fine Structure</i> - estrutura fina de absorção de raios-X
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy</i> - espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda
XAS	<i>X-ray absorption Spectroscopy</i> - espectroscopia por absorção de raios-X

- $\gamma$  fator giromagnético
- $\mu_0$  permeabilidade magnética do vácuo
- $\phi_H$  ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo de anisotropia da amostra
- $\tau$  constante de tempo característico ou de relaxação
- $\omega$  frequência angular da radiação eletromagnética incidente

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos teóricos</b>	<b>4</b>
2.1	Anisotropia Magnética e <i>Exchange Bias</i> . . . . .	4
2.1.1	Anisotropia de forma . . . . .	4
2.1.2	Anisotropia Magnetocristalina . . . . .	5
2.1.3	<i>Exchange Bias</i> . . . . .	8
2.2	Irradiação Iônica . . . . .	18
2.2.1	Processos de perda de energia na matéria . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Procedimento experimental</b>	<b>24</b>
3.1	Amostras . . . . .	25
3.2	Irradiação Iônica . . . . .	26
3.3	Tratamentos térmicos . . . . .	28
3.4	Caracterização magnética . . . . .	28
3.5	Ressonância Ferromagnética . . . . .	30
3.5.1	Fenomenologia da FMR . . . . .	30
3.6	Espalhamento de Íons de Média Energia . . . . .	34
3.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	35
3.8	Espectroscopia de absorção de raios-X . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>39</b>
4.1	Sistema IrMn/NiCu . . . . .	39



4.2 Sistema IrMn/NiFe . . . . .	45
Influência da ordem das camadas FM e AF . . . . .	45
Evolução temporal do EB no sistema <i>bottom pinned</i> . . . . .	58
<b>5 Conclusões</b>	<b>63</b>
<b>6 Publicações</b>	<b>65</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>66</b>

# 1 *Introdução*

O estudo de materiais magnéticos sempre foi uma importante ferramenta para impulsionar o desenvolvimento tecnológico. Em especial, nas últimas décadas, a possibilidade de fabricar e analisar materiais na escala nanométrica trouxe à tona uma gama de novas propriedades e tecnologias decorrentes, que também propiciam um amplo campo de investigações teóricas para explicar tais fenômenos.

No caso específico de filmes nanométricos ultrafinos, as interações interfaciais e de superfície passam a ser importantes frente às volumétricas manifestando-se através de distintas contribuições nas propriedades físicas dos sistemas. Do ponto de vista de interações magnéticas, um fenômeno que ocorre em sistemas desta natureza é o chamado *exchange bias* (EB), o qual refere-se ao acoplamento entre materiais ferromagnéticos (FM) e antiferromagnéticos (AF) em contato atômico e causa mudanças nas propriedades magnéticas dos materiais.

Apesar de mais de meio século de sua descoberta, o fenômeno de EB vem sendo extensivamente estudado até os dias de hoje e nos últimos anos tem sido objeto de estudo de milhares de artigos científicos.<sup>[1]</sup> Um dos motivos para tal, é a tentativa de uma descrição física completa do fenômeno, pois os mecanismos pelos quais o EB se manifesta ainda não estão suficientemente entendidos.<sup>[2, 3]</sup> Dentre as dificuldades para a completa compreensão do fenômeno de EB podemos citar a grande variabilidade das propriedades magnéticas observadas em diferentes sistemas estudados e a dificuldade de caracterização química/estrutural/magnética da região interfacial, de modo que a obtenção de parâmetros microscópicos dos sistemas requer grandes esforços do ponto de vista experimental e teórico.

Por outro lado, o estudo de sistemas que apresentam EB é também impulsionado por potenciais aplicações tecnológicas, dentre elas, a construção de sensores magnéticos de alta sensibilidade. Os fenômenos de magnetorresistência túnel e magneto-resistência gigante<sup>[4, 5]</sup> (a descoberta desta última sendo considerado marco inicial da spintrônica), empregados nos sensores de leitura/gravação de mídias magnéticas de alta densidade, utilizam o fenômeno de EB em sua estrutura de funcionamento.

Outra aplicação promissora de sistemas que apresentam EB é a estabilização de micro e nanopartículas magnéticas. Estas últimas são objeto de estudo em inúmeras aplicações na medicina<sup>[6]</sup> e mídias de armazenamento de ultra-alta-densidade,<sup>[7]</sup> onde o desafio experimental reside no fato de que na escala de tamanho estudada, a pequena energia de anisotropia por unidade de volume favorece o estado superparamagnético. Uma solução apresentada para a estabilização de tais partículas é o acoplamento com um material AF, de modo que a interação de troca presente no sistema é capaz de elevar a anisotropia do mesmo, levando a uma estabilização das partículas.<sup>[8]</sup>

Como mencionado anteriormente, o fenômeno de EB foi observado pela primeira vez há mais de meio século porém apenas recentemente o estudo de tais sistemas intensificou-se e levou às aplicações tecnológicas mencionadas. Um dos motivos para tal é o fato de o EB não ser facilmente observado naturalmente: sendo uma interação interfacial, a escala de tamanho dos sistemas deve ser necessariamente reduzida. Com o advento de técnicas de produção e caracterização de sistemas em escala nanométrica, houve então uma intensificação do estudo de tais sistemas.

No caso de filmes finos, sistemas que apresentam EB podem ser obtidos após a deposição dos mesmos na presença de campo magnético. Porém, normalmente o EB é inicializado nas amostras após a deposição pelo procedimento de tratamento térmico na presença de campo magnético. Outro procedimento que vem sendo usado recentemente é a irradiação iônica.<sup>[9, 10]</sup> Esta última já vem sendo extensivamente empregada na área microeletrônica e tem se mostrado como uma ferramenta promissora para modificação de propriedades magnéticas dos materiais.<sup>[10]</sup>

O processo de irradiação iônica se baseia na interação de íons acelerados com o material de interesse. Estes íons podem, dependendo da sua carga, velocidade e massa, fornecer energia aos sistemas eletrônico e atômico, provocando: alterações na estrutura eletrônica, deslocamentos atômicos, mistura interfacial, desbastamento de superfícies, entre outros.<sup>[11]</sup> O controle e a possibilidade de nanopadronização, através da irradiação/implantação com máscaras ou nano-feixes, faz com que esta ferramenta seja cada dia mais utilizada e estudada.

Em particular, íons de baixas energias (alguns keV/uma), onde o poder de freamento nuclear (associado ao deslocamento de átomos) predomina, podem promover difusão atômica local<sup>[12]</sup> e, conseqüentemente, mistura de elementos em uma interface e transformações de fase química/estrutural. Todos esses efeitos podem se refletir nas propriedades magnéticas de materiais na forma de mudanças na coercividade, constantes/eixos de anisotropia e padrão de domínios,<sup>[13]</sup> por exemplo.

No caso específico de amostras que apresentam EB, a irradiação tem se mostrado uma

maneira efetiva de controlar as propriedades magnéticas de tais sistemas. Diversos estudos mostram que pode acontecer tanto redução/supressão do EB quanto aumento.<sup>[14]</sup> Geralmente a supressão ocorre em sistemas com alto grau de ordem sendo bastante sensíveis aos defeitos criados pelo bombardeamento iônico. O aumento geralmente ocorre em um certo intervalo de fluências em sistemas granulares e atribui-se ao hiperaquecimento local e/ou mudanças na estrutura granular do AF devido aos defeitos. Porém, para altas fluências, uma redução do EB é sempre observada, associada principalmente a defeitos na interface FM/AF. Experimentos feitos pelo nosso grupo usando diversos íons a diferentes energias e fluências, associados a dados de simulações computacionais, mostraram explicitamente uma correlação das modificações no EB com os defeitos (pontuais) gerados - o que não acontece com outros efeitos como fônons e excitação eletrônica.<sup>[15]</sup>

Um dos efeitos que pode ocorrer em sistemas com EB submetidos à irradiação iônica é uma mudança temporal do mesmo. Este efeito foi recentemente relatado na literatura e manifesta-se como uma mudança do campo de EB com o tempo e atribui-se a uma metaestabilidade induzida pela irradiação, termicamente ativada.<sup>[16, 17]</sup> A compreensão de tal fenômeno pode revelar com mais clareza os mecanismos pelos quais o EB se manifesta e além disso, possibilitar a construção de sistemas mais estáveis para eventuais aplicações tecnológicas.

Neste contexto, insere-se o presente trabalho de Doutorado, onde temos como objetivo estudar sistematicamente a influência da irradiação iônica no EB dos sistemas NiFe/IrMn e NiCu/IrMn. Atenção especial foi dada ao estudo das modificações na coercividade dos sistemas, onde analisamos também o papel da ordem de deposição das camadas FM e AF e estabilidade térmica/temporal. Várias técnicas experimentais são empregadas para caracterização magnética e estrutural de modo a obter mais informações sobre os mecanismos físicos responsáveis pelas modificações observadas. Nos próximos capítulos serão apresentados com detalhamento os fundamentos teóricos, experimentais e finalmente os resultados obtidos no presente estudo.

## 2 *Aspectos teóricos*

Nas próximas sessões serão abordados aspectos teóricos relativos ao presente trabalho, cujo objetivo principal é o estudo das modificações no EB de sistemas irradiados com íons. Deste modo, serão discutidos a seguir, aspectos relativos à anisotropias magnéticas com ênfase no fenômeno de EB, assim como os mecanismos de interação de íons acelerados com a matéria. Tais conceitos serão necessários para a análise e discussão tanto dos procedimentos experimentais quanto dos resultados obtidos no presente trabalho.

### 2.1 *Anisotropia Magnética e Exchange Bias*

A anisotropia magnética é uma propriedade de certos materiais que induz determinadas direções preferenciais para a magnetização espontânea. Deste fenômeno decorre a existência de direções de fácil e difícil magnetização, que são chamadas respectivamente de direções, ou eixos, “fáceis” e “duros”.

O objeto de estudo do presente trabalho são filmes ultrafinos magnéticos que apresentam acoplamento entre camadas FM/AF. Como veremos a seguir, as propriedades de tais sistemas dependem das anisotropias de cada material assim como de anisotropias induzidas pelo acoplamento interfacial. Sendo assim, a seguir serão detalhados os principais tipos de anisotropia relevantes ao sistema estudado de modo a compreender sua relação com as propriedades magnéticas posteriormente observadas.

#### 2.1.1 *Anisotropia de forma*

A anisotropia de forma se manifesta em materiais que apresentam a prevalência de pelo menos uma de suas dimensões em relação às outras. Esta assimetria dá origem ao que chamamos de anisotropia por campo desmagnetizante  $H_d$  que pode ser entendido se idealizarmos um material magnetizado, como mostra a figura 2.1. Nesta última podemos ver que é formada uma configuração de polos na superfície, que geram um campo magnético na direção oposta à da

magnetização, chamado de campo desmagnetizante, que é dado por

$$\mathbf{H}_d = N_d \mathbf{M}, \quad (2.1)$$

onde  $N_d$  é o fator desmagnetizante que depende da direção em que o material é magnetizado. Podemos ver ainda na figura 2.1 que, se aplicamos o campo magnético na direção  $x$ , a quantidade de polos magnéticos gerada na superfície é muito menor que se aplicarmos o campo na direção  $y$ . As setas tracejadas representam as linhas do campo desmagnetizante, que é maior quando o campo externo é aplicado na direção  $y$ , sendo esta última o eixo de difícil magnetização. A figura 2.2 mostra o efeito do campo desmagnetizante em uma curva de histerese de um material.

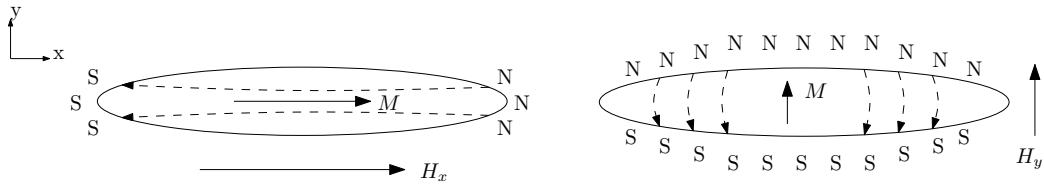


Figura 2.1: Figura esquemática mostrando a configuração de polos magnéticos gerados em um material bidimensional.

Neste trabalho estudamos filmes ultrafinos (espessuras de alguns nanômetros) onde a espessura pode ser desprezada frente as outras dimensões da amostra. Logo a contribuição da anisotropia de forma faz com que a magnetização esteja no plano dos filmes. A energia por unidade de volume associada ao campo desmagnetizante em filmes finos é expressa da seguinte forma

$$E = \frac{1}{2} \mu_0 M^2 \cos^2(\delta), \quad (2.2)$$

onde  $\delta$  é o ângulo entre a direção normal ao filme e a magnetização. Assim vemos que a energia é minimizada para a magnetização no plano do filme.

### 2.1.2 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca do material, devida principalmente ao acoplamento spin-órbita e que está relacionada com as simetrias da rede cristalina do material.

Quando um material se apresenta na forma de um cristal, sabemos que a órbita eletrônica

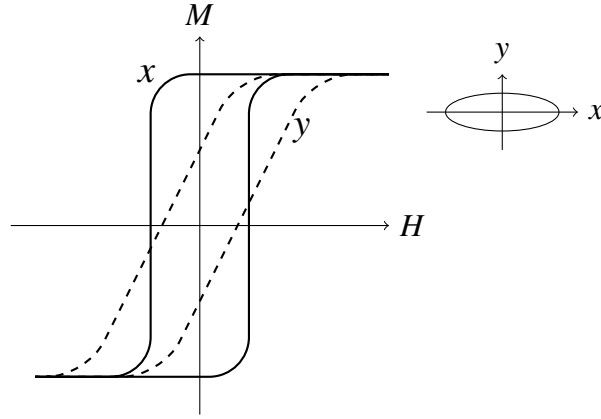


Figura 2.2: Manifestação do campo desmagnetizante. A curva de histerese tracejada é obtida com o campo magnético aplicado na direção  $y$ , e a curva contínua, para o campo aplicado na direção  $x$ .

nos átomos que constituem esta rede é fortemente acoplada ao campo cristalino do material.<sup>[18]</sup> Quando um campo magnético é aplicado ao cristal, o momento magnético atômico tende a se alinhar na direção do campo aplicado. Porém, este último está acoplado ao momentum angular orbital (acoplamento spin-órbita), que por sua vez está acoplado ao campo cristalino. Assim, dependendo da estrutura cristalina do material, a magnetização se dará mais facilmente em algumas direções que em outras.

Consideremos primeiramente materiais com estrutura cristalina hexagonal como, por exemplo, cobalto e ferrita de bário. Para cristais hexagonais é comum expressar a energia de anisotropia em termos de uma série de senos quadrados

$$E_h = K_1^h \sin^2(\phi_M) + K_2^h \sin^4(\phi_M) + \dots, \quad (2.3)$$

onde  $\phi_M$  é o ângulo entre  $M$  e  $c$ , e  $K_1^h$  e  $K_2^h$  são as constantes de anisotropia de primeira e segunda ordem, respectivamente, e  $c$  é o eixo de simetria axial de um cristal hexagonal (ilustrado na figura 2.3). Como geralmente  $K_2^h$  é muito menor que  $K_1^h$ , o primeiro termo acaba sendo suficiente para expressar a energia do sistema. Quando isto não acontece, podemos ter definidas diferentes situações de eixos de fácil magnetização.

Quando  $K_1^h$  e  $K_2^h$  são ambas positivas, a energia é mínima para  $\phi_M = 0^\circ$  e portanto temos definida uma direção de magnetização fácil ao longo do eixo  $c$ . Este tipo de cristal chamamos de *uniaxial*.

Quando  $K_1^h$  e  $K_2^h$  são ambas negativas, a energia é mínima para  $\phi_M = 90^\circ$  e portanto temos definido um *plano* de fácil magnetização, que é o plano basal do material hexagonal.

Quando  $K_1^h$  é positiva e  $K_2^h$  é negativa, o mínimo de energia do sistema fica em um ângulo entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  e neste caso temos um *cone* fácil, onde a magnetização se dá mais facilmente.

Outra forma de anisotropia magnetocristalina relevante é a cúbica, que pode ser observada em cristais de ferro e níquel, por exemplo. Neste caso a energia de anisotropia é expressa em termos de série de potências dos cossenos diretores de  $\mathbf{M}$  com relação aos eixos cristalinos (como mostra a figura 2.3)

$$E_c = K_1^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots, \quad (2.4)$$

onde  $\alpha_1 = \sin \vartheta_M \cos \varphi_M$ ,  $\alpha_2 = \sin \vartheta_M \sin \varphi_M$  e  $\alpha_3 = \cos \vartheta_M$ .

Analisando a expressão 2.4 podemos verificar quais são as direções fáceis e difíceis. Nos casos em que as constantes de primeira e segunda ordem são importantes, a energia de anisotropia dependerá dos valores assumidos por estas constantes. Se considerarmos por simplicidade  $K_2^c$  desprezível (o que é factível em muitos casos), a energia de anisotropia dependerá somente de  $K_1^c$ . Neste caso, para  $K_1^c$  positivo, pode-se verificar que  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  e portanto as direções  $\langle 100 \rangle$  são de fácil e  $\langle 111 \rangle$  de difícil magnetização. No caso  $K_1$  menor que zero,  $\langle 111 \rangle$  são as direções fácil e  $\langle 100 \rangle$  difícil magnetização.

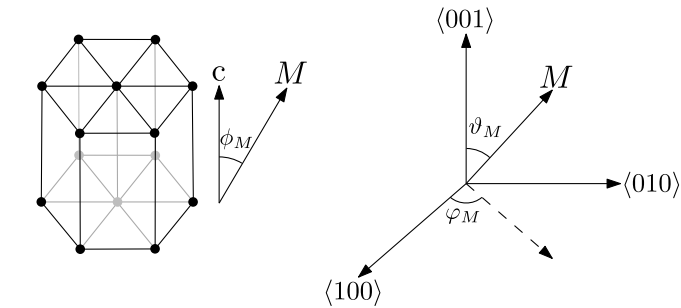


Figura 2.3: Representação de um cristal hexagonal (esquerda) e do sistema de coordenadas utilizado na descrição de um cristal cúbico (direita).

Neste trabalho os materiais são depositados por *magnetron sputtering* (as deposições serão discutidas nos capítulos posteriores) que leva ao crescimento de filmes granulares policristalinos. Sendo assim as anisotropias magnetocristalinas não devem ser muito importantes no estudo do nosso sistema (o material FM estudado,  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ , tem estrutura cúbica de face centrada - FCC). Por outro lado, sabe-se que uma textura uniaxial pode ser induzida durante o crescimento na presença de campo magnético ou através de tratamentos térmicos na presença de campo magnético. No caso do  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  os átomos de Fe tendem a se alinhar em pares com o campo magnético aplicado (devido aos seus momentos magnéticos serem consideravelmente maiores



que os do Ni), gerando uma textura que imprime uma anisotropia uniaxial no sistema.<sup>[18, 19]</sup> Tal anisotropia tem sua energia escrita da mesma forma que a apresentada na equação 2.3 e será considerada neste trabalho.

### 2.1.3 *Exchange Bias*

A anisotropia de *exchange bias* (polarização por intercâmbio) (EB) também chamada de *unisentidal*<sup>1</sup> foi observada pela primeira vez em 1956 por Meiklejohn e Bean,<sup>[20]</sup> enquanto estudavam um sistema de partículas de cobalto. Curvas de histerese destas partículas medidas a baixas temperaturas, após um resfriamento em campo, mostraram um deslocamento da curva de histerese no eixo do campo magnético. Tal deslocamento foi atribuído à interação de troca com uma camada de óxido de Co que revestia as partículas (sendo este último um antiferromagneto a baixas temperaturas) e foi denominado campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ).

No trabalho de Meiklejohn e Bean apenas as amostras resfriadas na presença de campo magnético apresentaram o novo tipo de anisotropia recém descoberto e até hoje, na maioria dos casos, o procedimento adotado para inicializar ou aumentar o EB é o chamado resfriamento em campo (*field cooling*), ou tratamento térmico. Este último consiste em aquecer o sistema (ou partir de um estado) acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ) do material AF mas abaixo da temperatura de Curie do material FM ( $T_C$ ) aplicando-se um campo magnético em uma determinada direção, seguido de um posterior resfriamento do sistema (ver figura 2.4). Deste modo os momentos FM orientam os momentos AF na interface durante a transição do estado paramagnético para AF quando chega-se em  $T_N$ . Além de tratamento térmico, o EB pode ser aumentado ou inicializado via deposição com campo magnético aplicado ou irradiação iônica na presença de campo magnético. Os mecanismos pelos quais ocorre a indução/aumento do EB nestes últimos procedimentos serão discutidos nas sessões posteriores.

Neste contexto o EB seria provocado por uma descompensação interfacial da camada AF. Podemos entender como este mecanismo leva ao deslocamento em campo da curva de histerese através de um modelo intuitivo apresentado por Nogués e Schuller<sup>[21]</sup> baseado em trabalhos anteriores<sup>[20, 21]</sup> e esquematizado na figura 2.5. Nesta última temos uma representação de um ciclo de histerese de um material FM puro (linha tracejada) e de um acoplado a um AF resfriado em campo (linha contínua), cujo processo de reversão será explicado a seguir.

Na figura 2.5 (a) temos a magnetização FM saturada na mesma direção dos momentos AF

---

<sup>1</sup>Na literatura a anisotropia de *exchange bias* é usualmente chamada de *unidirecional*, mas formalmente o mais correto é chamá-la de *unisentidal*, pois não se tem somente uma direção definida para o campo de anisotropia, mas sim um único sentido definido para este último.

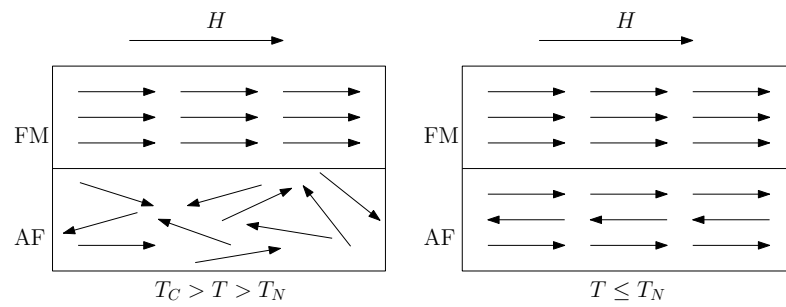


Figura 2.4: Ilustração do procedimento de tratamento térmico ou resfriamento em campo.

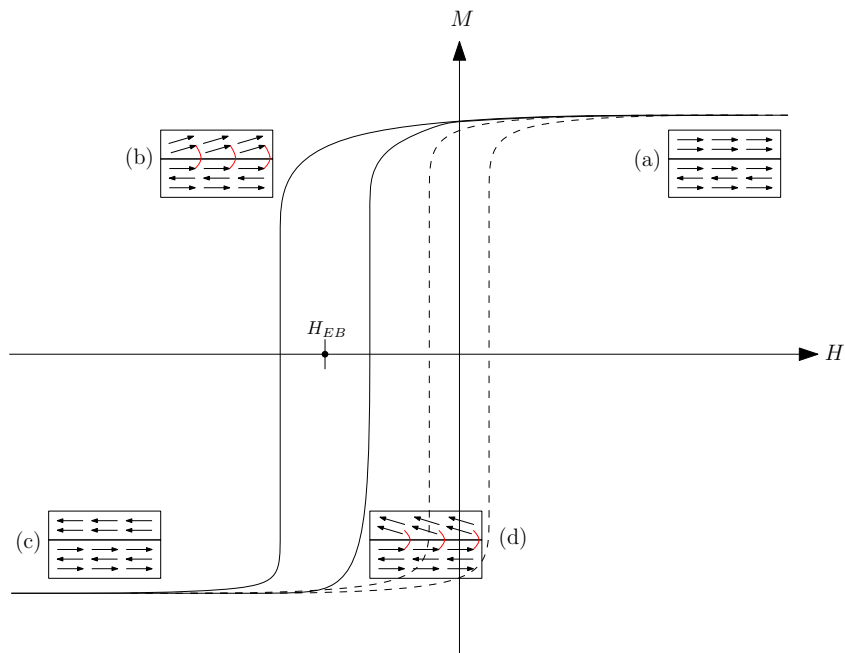


Figura 2.5: Ilustração do efeito do acoplamento FM-AF em uma curva de histerese (linha contínua) comparada a uma amostra não acoplada (linha tracejada).

na interface FM-AF. A seguir o campo  $H$  começa a reduzir em magnitude até valores negativos, causando a reversão dos momentos FM para um certo valor de campo. Este último é maior que o esperado para um filme FM puro (linha tracejada) devido ao acoplamento com os momentos AF, que exercem um torque de modo a manter a magnetização na direção oposta como é ilustrado em 2.5 (b). Assim que o campo magnético se torna suficientemente forte, os momentos FM giram na direção do campo magnético aplicado até a saturação conforme 2.5 (c). Uma vez que a magnetização atinge seu valor de saturação, o campo magnético é novamente reduzido em intensidade, porém como é mostrado em 2.5 (d), o torque gerado pela interação com os momentos AF tende a girar os momentos FM na direção oposta. Assim a reversão ocorre para campos inferiores ao esperado para o filme FM puro. O ciclo de histerese é completado com o aumento do campo até a magnetização atingir seu valor de saturação.

Aqui vemos claramente a principal manifestação do EB, que é o deslocamento da curva de histerese em campo ( $H_{EB}$ ). Porém, também são observadas outras modificações nas propriedades magnéticas como aumento do campo coercivo  $H_C$  (se comparado com um sistema sem a interação entre interfaces) e efeito de treinamento que é a dependência de  $H_{EB}$  e  $H_C$  com o número de medidas feitas,  $n$ .<sup>[2, 3, 22]</sup> Neste último caso o que se observa é uma redução de  $H_{EB}$  com  $n$ , que pode ser devido a metaestabilidades na interface.<sup>[23]</sup> Outra característica de sistemas que apresentam *exchange bias* é a existência de uma temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) acima da qual o fenômeno desaparece. Em alguns sistemas, esta temperatura é muito próxima da temperatura de Néel do material AF ( $T_N$ ), mas em outros pode ser consideravelmente menor.

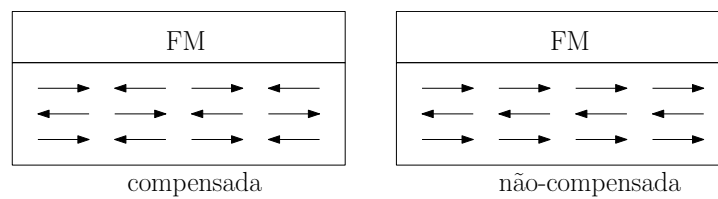


Figura 2.6: Representação de interfaces planas compensada e não-compensada.

Sendo o EB provocado por interações entre a interface FM-AF, a estrutura desta última deve ser um importante fator para o entendimento do fenômeno. Quanto à estrutura morfológica, podemos ter interfaces planas e rugosas e quanto à estrutura magnética, compensadas e não-compensadas (ver figura 2.6). No modelo intuitivo aqui representado mostramos uma interface plana e totalmente não-compensada o que obviamente é uma idealização para facilitar a compreensão do fenômeno. Como veremos a seguir, há uma variedade de modelos para explicar o EB que assumem diversas configurações estruturais e magnéticas para a interface prevendo em muitos casos valores corretos de  $H_{EB}$ .

O primeiro modelo proposto para explicar o EB foi feito por Meiklejohn e Bean,<sup>[21]</sup> logo em seguida da descoberta do fenômeno de EB. A energia por unidade de área da anisotropia *unisintidal* foi descrita pela seguinte expressão

$$E_{ex} = -J_{ex} \cos \alpha, \quad (2.5)$$

onde  $J_{ex}$  é a constante de acoplamento de troca dos materiais FM/AF e  $\alpha$  é o ângulo entre os momentos FM/AF na interface. Assumindo rotação coerente da magnetização e uma interface plana completamente não-compensada, onde os momentos AF permanecem rígidos durante a reversão FM, os autores escreveram a energia do sistema considerando termos Zeeman, anisotropias uniaxiais FM e AF e a anisotropia de troca acima descrita. Minimizando a energia do sistema os autores chegaram na equação  $H_{EB} = J_{ex}/M_{FM}t_{FM}$ , onde  $M_{FM}$  é a magnetização

da camada FM e  $t_{FM}$  sua respectiva espessura. Tal expressão depende do parâmetro desconhecido  $J_{ex}$ , que é assumido da ordem de grandeza das constantes de interação FM-AF ( $K_{FM}$ ,  $K_{AF}$ ). Apesar deste modelo ser capaz de prever com sucesso a existência de EB, o valor de  $H_{EB}$  previsto é duas ordens de grandeza superior ao observado experimentalmente.

O segundo modelo para explicar o fenômeno de EB foi proposto por Néel em 1967.<sup>[24]</sup> O autor supôs um sistema composto de um filme FM acoplado ferromagneticamente a um AF de interface não-compensada porém de anisotropia reduzida (aqui foi derrubada a suposição de um AF rígido). Na sua descrição, Néel descreve os filmes como um conjunto de camadas, cada uma com uma magnetização  $m_i$  e calcula os perfis desta última na aproximação contínua. Foi mostrado que, para determinados valores das constantes de acoplamento, domínios poderiam se formar tanto na camada FM quanto na AF e a energia acumulada nestas levou a predição de valores reduzidos de  $H_{EB}$ . Apesar disso, os valores previstos ainda não eram corretos e a aproximação contínua exige espessuras mínimas para as camadas FM e AF, que podem não ser compatíveis com muitos sistemas nanoestruturados.

A formação de uma parede de domínio no material AF aparece posteriormente como uma suposição inicial no modelo de Mauri e colaboradores.<sup>[25]</sup> Para que a parede de domínio seja formada somente no material AF, é um requerimento do modelo que a espessura desta camada seja muito grande a ponto de suportar a formação da parede de domínio e que a espessura da camada FM seja muito fina. A interface FM/AF é considerada perfeitamente plana com os momentos FM e AF paralelos ao plano do filme. Na hamiltoniana do sistema são considerados termos Zeeman, de anisotropia uniaxial do material FM, de acoplamento FM/AF e o termo correspondente à contribuição da parede de domínio na interface, que é mostrado ser da forma  $E_w = -\sigma_w \cos \phi_{AF}$ , onde  $\phi_{AF}$  é o ângulo entre os momentos AF e o eixo de anisotropia e  $\sigma_w$  é a energia por unidade de área para a formação da parede de domínio. Este modelo prevê valores razoáveis de  $H_{EB}$  e  $H_C$ , mas não prevê outros efeitos, como treinamento e é válido para um regime específico de espessura das camadas FM/AF.

Outro modelo mais recente que acaba envolvendo a formação de paredes de domínio no material AF veio com Nowak e colaboradores em 2002.<sup>[26]</sup> Tal modelo considera um material AF diluído onde as diluições foram introduzidas no sistema sob a forma de átomos não-magnéticos de forma que tal camada está acoplada a uma camada FM. Neste modelo o EB é devido a um estado de domínios formado no AF durante o resfriamento em campo que carrega uma magnetização irreversível. Os átomos não magnéticos (diluições) favorecem a formação deste estado de domínios, pois as paredes de domínio passam preferencialmente pelos defeitos, diminuindo a energia para sua formação. Foram feitas simulações de Monte Carlo, considerando grande

constante de anisotropia AF e algumas monocamadas. Este modelo é aplicado a monocristais, dificilmente podendo ser aplicado a filmes policristalinos com grãos desacoplados. Prevê bem valores de  $H_{EB}$ , dependência com a espessura AF e até dependência com a temperatura.

A estrutura morfológica da interface foi considerada pela primeira vez no modelo proposto por Malozemoff<sup>[27]</sup> que introduziu uma rugosidade interfacial randômica entre o FM e o AF, cuja natureza dá origem a regiões compensadas e não-compensadas. Estas regiões resultam na formação de paredes de domínio perpendiculares à interface. Com este modelo chega-se em valores de  $H_{EB}$  compatíveis com os experimentos. Porém, este modelo foi proposto para monocristais não explicitando como pode ser aplicado para materiais policristalinos. Além disso, o modelo depende da concentração de defeitos na interface, parâmetro que pode ser de difícil estimativa, e não explica o comportamento de sistemas com interfaces perfeitamente compensadas.

A explicação do surgimento de EB em sistemas com interfaces completamente compensadas veio com o modelo de Koon.<sup>[28]</sup> Neste modelo micromagnético foi mostrado que, para interfaces perfeitamente compensadas, a configuração do estado fundamental corresponde à orientação perpendicular dos momentos FM relativos à direção de eixo fácil da camada AF (acoplamento *spin-flop*). Por outro lado, neste modelo é mostrado que a rugosidade interfacial não desempenha um papel fundamental no EB. Os valores de  $H_{EB}$  previstos para interfaces compensadas e não-compensadas são similares, mas não suficientes para descrever os resultados experimentais.

Fulcomer e Charap<sup>[23]</sup> propuseram o primeiro modelo de natureza granular para o EB em 1972, que é a base de modelos granulares posteriores como os de Stiles e McMichael<sup>[29]</sup> e O'Grady e colaboradores.<sup>[22]</sup> Modelos desta natureza são adequados para a descrição de sistemas depositados por técnicas de desbastamento iônico onde os filmes crescem em arranjo de grãos (como é o caso do presente trabalho). Além disso, este modelo considera processos de ativação térmica dos momentos AF, o que é essencial para discussão do presente trabalho. Sendo assim, apresentaremos o modelo de Fulcomer e Charap com mais detalhamento a seguir.

O modelo granular foi feito enquanto os autores estudavam filmes de permalloy submetidos a um ataque ácido que formava partículas de um óxido AF sobre a superfície do filme. O modelo proposto considerava o material AF como um arranjo de partículas colunares, não interagentes entre si acopladas ao momento magnético da camada FM, como mostra a figura 2.7. A energia de cada partícula pode ser escrita como

$$E_{AF} = K_{AF} a d \sin^2(\theta_{AF} - \phi_{AFM}) - J_{ex} a c \cos(\theta_{AF} - \phi_{FM}), \quad (2.6)$$

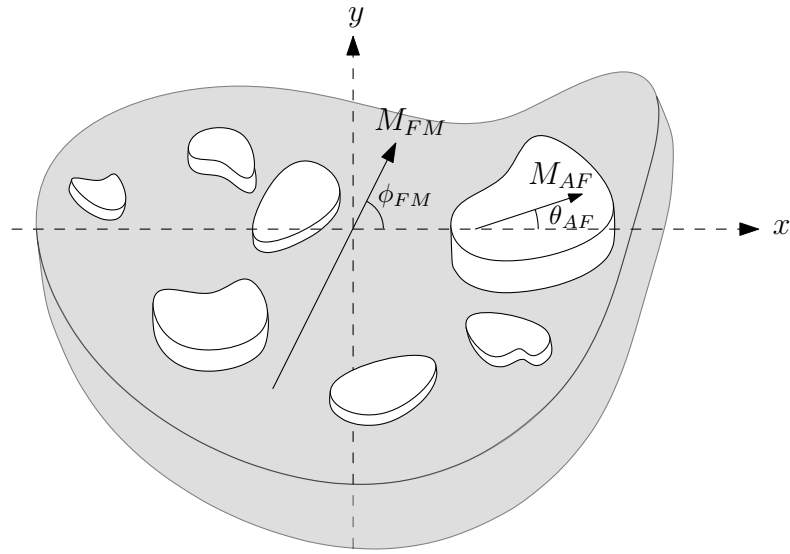


Figura 2.7: Representação do sistema utilizado no modelo de Fulcomer e Charap. O eixo  $x$  representa a direção fácil do FM e o eixo  $y$  a direção difícil.

onde  $\theta_{AF}$  é o ângulo entre o momento magnético interfacial da partícula AF e o eixo fácil do FM,  $\phi_{FM}$  é o ângulo entre o momento magnético FM e seu eixo fácil,  $\phi_{AFM}$  é o ângulo entre os eixos fáceis FM e AF,  $K_{AF}$  é a constante de anisotropia do material AF,  $J_{ex}$  é a constante de acoplamento FM-AF,  $a$  é a área da partícula AF,  $d$  a espessura desta última e  $c$  é uma constante de fração de contato. Esta última reflete o fato que o momento magnético líquido na superfície de partículas AF de mesma área pode não ser o mesmo. Além disso será assumido que os eixos fáceis AF e FM estão na mesma direção, ou seja,  $\phi_{AFM} = 0$ . Sob estas condições, considerando  $N$  partículas AF, a energia total do sistema pode ser escrita como

$$E_T = K_{FM} V_{FM} \sin^2 \phi_{FM} - H_x M_{FM} V_{FM} \cos \phi_{FM} - H_y M_{FM} V_{FM} \sin \phi_{FM} + \sum_{i=1}^N [K_{AF} a_i d_i \sin^2 \theta_{AF,i} - J_{ex} a_i c_i \cos(\theta_{AF,i} - \phi_{FM})], \quad (2.7)$$

onde  $K_{FM}$  e  $V_{FM}$  são a constante de anisotropia e o volume do material FM, respectivamente,  $H_x$  e  $H_y$  são as componentes do campo magnético aplicado nas direções fácil e dura do FM, respectivamente (ver figura 2.7) e  $i$  é um índice contador das partículas AF no sistema. Pode-se ainda escrever 2.7 em uma forma normalizada pelo volume e magnetização das camadas

$$e_T = \frac{1}{2}H_{FM} \sin^2 \phi_{FM} - H_x \cos \phi_{FM} - H_y \sin \phi_{FM} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2}H_{AF,i} \sin^2 \theta_{AF,i} - H_{ex,i} \cos(\theta_{AF,i} - \phi_{FM}) \right], \quad (2.8)$$

onde

$$H_{FM} = 2K_{FM}/M_{FM}, \quad (2.9)$$

$$H_{AF,i} = 2K_{AF} a_i d_i / M_{FM} V_{FM}, \quad (2.10)$$

$$H_{ex,i} = J_{ex,i} a_i c_i / M_{FM} V_{FM}. \quad (2.11)$$

De modo a investigar reversão da magnetização FM, que se dá pela variação do ângulo  $\phi_{FM}$ , derivamos a expressão 2.8 com relação a  $\phi_{FM}$  e chegamos em

$$\frac{\partial e_t}{\partial \phi_{FM}} = H_{FM} \sin \phi_{FM} \cos \phi_{FM} + H_x \sin \phi_{FM} - \sum_{i=1}^N H_{ex,i} \sin(\theta_{AF,i} - \phi_{FM}), \quad (2.12)$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{\partial e_t}{\partial \phi_{FM}} = \frac{1}{2}H_{FM} \sin 2\phi_{FM} + \sin \phi_{FM} \left[ H_x + \sum_{i=1}^N H_{ex,i} \cos \theta_{AF,i} \right] - \cos \phi_{FM} H_{ex,i} \sin \theta_i. \quad (2.13)$$

Da relação acima podemos ver que o campo magnético efetivo no sistema (termo entre colchetes na equação 2.16) seria aumentado devido a uma contribuição da anisotropia de troca. Assim, a reversão da camada FM aconteceria quando o campo efetivo excede o campo coercivo do material FM. Deste modo, o campo limiar ( $H_L$ ) para a reversão da magnetização seria dado por

$$H_L = \pm H_C - \sum_{i=1}^N m_i H_{ex,i}, \quad (2.14)$$

onde  $m_i$  é o momento magnético interfacial médio das partículas AF.

Neste modelo  $m_i$  não é considerada constante para cada partícula, pois os autores assumem que as partículas AF podem estar sujeitas a flutuações térmicas durante o processo de reversão

da magnetização. Sendo assim, partículas com uma distribuição inicial de ângulos  $\theta_{AF}$  após a reversão assumiriam uma configuração final  $\theta'_{AF}$  em uma constante de tempo característico  $\tau$ . Assim,  $m_i$  pode ser descrito por

$$m_i(t) = m_{i,\infty} [1 - \exp(-t/\tau)] + m_{i,0} \exp(-t/\tau), \quad (2.15)$$

onde  $m_{i,0}$  é o momento magnético inicial da partícula AF,  $m_{i,\infty}$  o final e  $t$  é o tempo.

O tempo característico  $\tau$  é o parâmetro relevante para a previsão de propriedades térmicas e dinâmicas do sistema. Os autores utilizaram uma expressão para o tempo de relaxação obtida na literatura para uma partícula de anisotropia uniaxial. Foi mostrado que tal expressão é substancialmente a mesma que a obtida de um modelo de dois níveis de energia. Considerando flutuações térmicas da magnetização entre estes níveis, chega-se em uma expressão para o tempo de relaxação do sistema. A expressão utilizada pelos autores é da forma

$$\nu/\nu_0 = (e_a/4\pi T)^{\frac{1}{2}} (1-h)^2 [(1+h) \exp(-e_+/T) + (1-h) \exp(-e_-/T)], \quad (2.16)$$

onde  $\nu$  é o inverso do tempo de relaxação,  $T$  é a temperatura e  $e_{\pm} = (e_a/T)(1+h^2) \pm \Delta e/T$ . Nesta última  $e_a$  é a energia de anisotropia e  $\Delta e$  a energia de acoplamento em unidades de  $K_{FM}$ . O fator  $h = \Delta e/2e_a$  é o campo de acoplamento normalizado e  $\nu_0$  é a frequência característica para a reversão de spin.

A forma e tamanho das partículas são levados em consideração no modelo assumindo para cada uma valores anisotropia e acoplamento. A equação 2.16 pode ser então usada em 2.15 e com estas informações os autores calcularam a equação 2.14 assim como curvas de histerese.

Os resultados de  $H_{EB}$  e  $H_C$  obtidos para o sistema estudado pelos autores foram condizentes com os dados experimentais e a dependência com a temperatura e frequência foi calculada. Um resultado interessante do modelo é a identificação de diferentes contribuições para o EB vindas das partículas: para temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio, o momento magnético é congelado não sendo suscetível a reversões pelo acoplamento com a camada FM. Estas partículas rígidas contribuem para o EB se um momento líquido interfacial existir. Ao passo que a temperatura ultrapassa a de bloqueio, a relaxação permite que a magnetização AF acompanhe a reversão FM o que causa uma contribuição para a coercividade e, no limite de altas temperaturas, o sistema assume um estado superparamagnético. A distribuição de formas e tamanhos de partículas implica em variações destas diferentes contribuições para o sistema. Porém, os



autores não se preocuparam com a forma desta distribuição, relatando que variações nas distribuições usadas não causaram grandes mudanças nos parâmetros calculados.

O conceito de que partículas de média estabilidade contribuíssem apenas para a coercividade foi revisitado posteriormente, e sua contribuição é chamada de **anisotropia rodável**<sup>2</sup> (*rotatable anisotropy* - RA). Este tipo de anisotropia foi relatada pela primeira vez na década de 60 durante o estudo de filmes de Ni oxidados, onde observou-se que mediante a aplicação de um campo magnético intenso, a direção da anisotropia uniaxial poderia ser reorientada,<sup>[30]</sup> sendo então *rodável*. Até hoje é estabelecido que este tipo de anisotropia é o responsável pelo aumento da coercividade que acompanha o EB. Outra manifestação desta anisotropia é vista em medidas de ressonância ferromagnética (ver capítulo 3.5), onde observa-se um deslocamento isotrópico em uma medida do campo de ressonância como função do ângulo do campo magnético aplicado.

Recentemente O'Grady e colaboradores<sup>[22]</sup> mostraram que para sistemas depositados por desbastamento iônico, a estrutura granular formada é descrita por uma distribuição lognormal de tamanho de grãos. Baseados no modelo de Fulcomer e Charap, os autores foram capazes de prever diversas propriedades dos sistemas estudados, tais como dependência do EB com a espessura da camada AF e com a temperatura.

Estudos de sistemas que apresentam EB submetidos à irradiação iônica também atribuem as modificações nas propriedades magnéticas a mudanças na estabilidade dos grãos que constituem o material AF.<sup>[31]</sup> Tais mudanças seriam provocadas principalmente por defeitos induzidos pela irradiação, que podem levar inclusive a instabilidades temporais do EB. Recentemente, experimentos feitos pelo nosso grupo utilizando diferentes íons, analisaram como as modificações do EB estariam relacionados aos efeitos gerados pela irradiação iônica (fônons, excitação eletrônica e defeitos). Os resultados revelaram uma clara correlação das modificações no EB com os defeitos gerados pelos mesmos.<sup>[15]</sup>

Efeitos de evolução temporal da magnetização relacionados a flutuações no material AF foram relatados pela primeira vez por Jacobs e Kouvel<sup>[32]</sup> em 1961, onde uma evolução logarítmica da magnetização com o tempo foi observada. Tal efeito foi relatado em trabalhos posteriores e discutido à luz do modelo de Fulcomer e Charap por Fujikata e colaboradores<sup>[33]</sup> que mostram que, de acordo com este último modelo, uma dependência temporal do tipo

$$H_{EB}/H_{EB0} = A + B \ln(t) \quad (2.17)$$

---

<sup>2</sup>Também chamada por alguns pesquisadores de anisotropia rotatória.

ocorrerá no caso de uma distribuição de tamanho de grãos no AF, onde  $H_{EB0}$  é o valor inicial de  $H_{EB}$ . Esta função foi usada para ajustar dados de medidas do EB versus tempo após tratamento térmico, a diferentes temperaturas e tempos em sistemas baseados em FeMn, PdPtMn e NiMn, onde observou-se aumento de  $B$  com a temperatura de tratamento.

Posteriormente, o mesmo tipo de fenômeno foi discutido com base no modelo de Fulcomer e Charap, onde os autores guardaram amostras recém depositadas em temperaturas diferentes na presença de campo magnético.<sup>[34]</sup> Foi observada a mesma evolução logarítmica com o tempo e foi mostrado que é capaz de se reverter o sentido do EB com aplicação de campo magnético no sentido oposto ao EB original. Mostrou-se também que, para amostras guardadas nestas últimas condições (ver figura 2.8), o tratamento térmico provoca uma certa estabilização, que é maior que a obtida em amostras relaxadas (amostras cujo efeito de evolução temporal atingiu saturação).

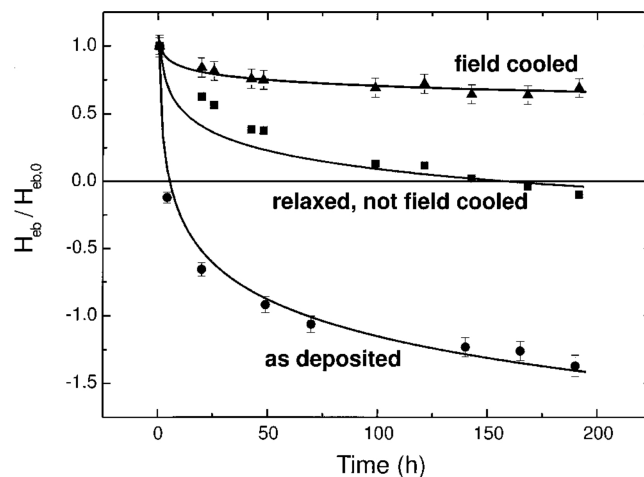


Figura 2.8: Evolução temporal de  $H_{EB}$  para amostras guardadas com campo magnético no sentido oposto ao original.<sup>[34]</sup> São comparadas amostras como-feita (círculos), tratada termicamente (triângulos) e relaxada (quadrados).

Em sistemas irradiados com íons observa-se um aumento do EB com o tempo após a irradiação em amostras guardadas na ausência de campo magnético em diferentes temperaturas (ver figura 2.9). O comportamento das mudanças no EB também é logarítmico com o tempo e os autores se baseiam no modelo de Fulcomer e Charap para chegar em uma expressão para o fator  $B$  da expressão 2.17

$$B = C \frac{J_{ex} T}{M_{FM} t_{FM} K_{AF} (V_{min} - V_{max})}, \quad (2.18)$$

onde  $C = N \ln(v_0) / \mu_0$ , com  $N$  sendo o número de momentos magnéticos AF no mínimo local

de energia 1 hora após a irradiação e  $V_{min}/V_{max}$  os volumes mínimo/máximo da distribuição de partículas AF considerada.

Com isto os autores afirmam que as mudanças no EB seriam causadas pela relaxação de novos sítios de acoplamento criados pela irradiação e que a taxa de relaxação dependeria basicamente de  $N$ ,  $J_{ex}$ ,  $K_{AF}$  e da temperatura (é assumido que o volume das partículas AF,  $M_{FM}$ ,  $t_{FM}$  são inalterados pela irradiação). Uma série de aproximações é feita para chegar na expressão acima utilizada; dentre elas, que a constante de anisotropia AF não depende do volume da partícula e também que esta última é muito maior que a energia de acoplamento FM/AF.

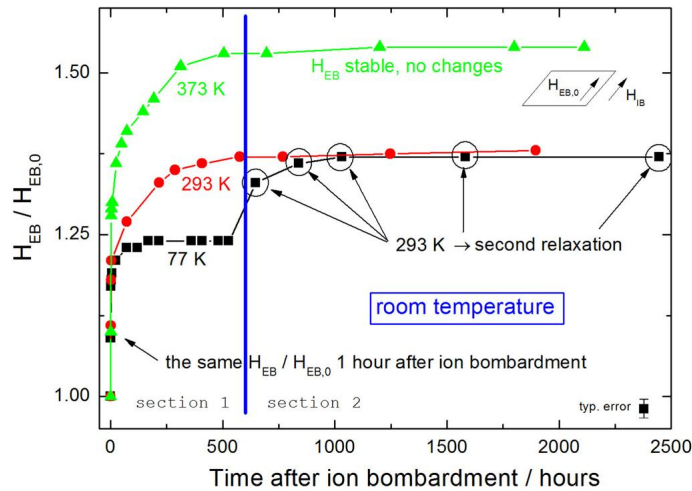


Figura 2.9: Evolução temporal do EB após a irradiação iônica em diferentes temperaturas.<sup>[16]</sup> Após aproximadamente 500 h a amostra mantida em 77 K é exposta à temperatura ambiente.

## 2.2 Irradiação Iônica

No presente trabalho estudamos a influência da irradiação iônica nas propriedades magnéticas de sistemas que apresentam *exchange bias* e além disso utilizamos a técnica de espalhamento de íons de média energia na caracterização estrutural. De modo a embasar as discussões apresentadas nas sessões posteriores, discutiremos aqui alguns aspectos fundamentais sobre como ocorre a interação de íons acelerados com um alvo material, de modo a compreender melhor alguns dos processos físicos responsáveis pelas modificações provocadas nos materiais.

### 2.2.1 Processos de perda de energia na matéria

Quando um íon é acelerado na direção de um alvo, ele perde energia para este basicamente por dois tipos de processos: colisões com os de elétrons e com os núcleos dos átomos que

constituem este alvo. Para um feixe de íons com energia inicial  $E_0$ , ocorre a perda de uma quantidade  $\Delta E$  de energia, em uma distância  $\Delta x$ . Assim definimos o *poder de freamento* ou perda de energia por unidade de comprimento para um feixe de energia  $E$  como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E). \quad (2.19)$$

Geralmente considera-se as colisões com elétrons e núcleos como processos não correlacionados e com esta aproximação podemos escrever:

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_N + \left( \frac{dE}{dx} \right)_E, \quad (2.20)$$

onde  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_N$  é chamado *poder de freamento nuclear* e  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_E$  é chamado de *poder de freamento eletrônico*.

Estas duas formas de perda de energia acontecem preferencialmente em diferentes faixas de energia do íon incidente. A figura 2.10 mostra o poder de freamento como função da energia obtido através de simulações numéricas.<sup>[35]</sup> Vemos que para baixas energias a perda de energia se dá principalmente para os núcleos, ou seja, o poder de freamento nuclear é mais importante. Já para energias mais elevadas, há predominância do poder de freamento eletrônico no processo de perda de energia do íon no alvo.

Também é comum expressar a perda de energia em termos da *seção de choque de freamento*,  $S$ . O poder de freamento relaciona-se com  $S$  por

$$\frac{dE}{dx} = \eta S, \quad (2.21)$$

onde  $\eta$  é a densidade atômica do alvo.

Assim, podemos escrever a expressão 2.20 como

$$\frac{dE}{dx} = \eta [S_N + S_E], \quad (2.22)$$

onde  $S_N$  é a *seção de choque de freamento nuclear* e  $S_E$  é a *seção de choque de freamento eletrônico*.

O cálculo do poder de freamento nuclear é geralmente feito considerando um problema de espalhamento elástico clássico e tende a prever bem os valores da perda de energia dos íons em sólidos. Por sua vez um problema clássico considerando o espalhamento de um íon a um

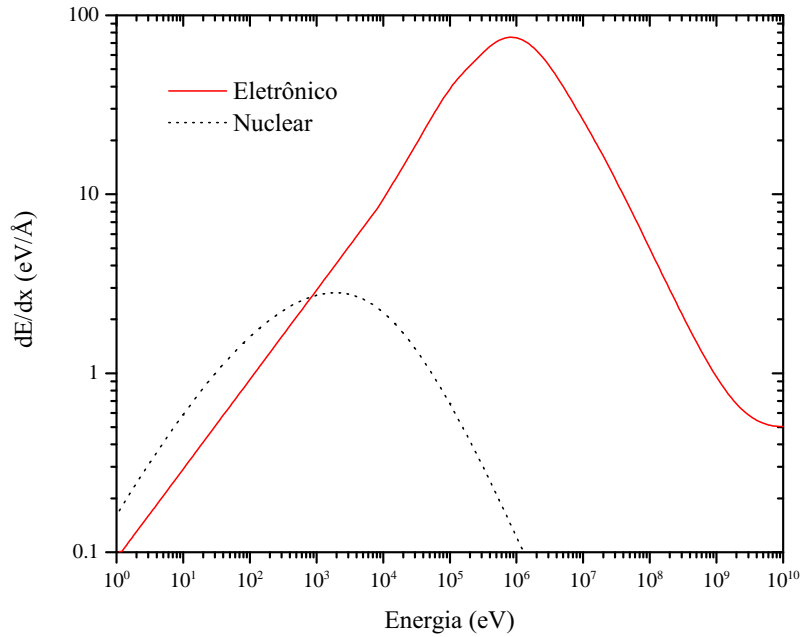


Figura 2.10: Poder de freamento eletrônico e nuclear de íons de hélio em um alvo de cobalto obtido através do código SRIM.<sup>[35]</sup> A linha contínua representa o poder de freamento eletrônico e a linha tracejada representa o poder de freamento nuclear.

elétron livre leva a valores errados da perda de energia eletrônica. Assim, para o cálculo desta última, métodos mais refinados são utilizados.

Um modelo clássico para o cálculo de  $S_E$  foi proposto por Bohr,<sup>[36]</sup> que baseou o estudo da seção de choque de freamento eletrônico,  $S_E$  em um modelo considerando o alvo como uma coleção de osciladores harmônicos (elétrons ligados harmonicamente aos núcleos). Bohr mostrou que, dependendo do tempo de colisão, há um corte na seção de choque de perda de energia eletrônica (que de acordo com a teorias anteriores deveria ser infinita). Segundo esta teoria, a seção de choque de freamento eletrônico é dada por

$$S_E = \frac{4\pi Z_1^2 e^2}{m_e v_1^2} B \quad \text{com} \quad B = Z_2 \ln \left( \frac{1,123 m_e v_1^3}{Z_1 e^2 \omega} \right), \quad (2.23)$$

onde  $m_e$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron, respectivamente,  $\omega$  é uma frequência média (definida com base nas frequências características, determinadas através dados de absorção óptica),  $Z_1$  é o número atômico do projétil,  $v_1$  é a velocidade do projétil e  $B$  uma função dependendo das características do alvo e projétil. Todos os modelos até então, eram baseados na mecânica clássica.

O primeiro tratamento totalmente quântico para o problema foi proposto por Bethe,<sup>[37]</sup> usando a primeira aproximação de Born. A natureza atômica de vários elementos do alvo é concentrada em um único parâmetro representando a excitação média dos átomos. Bloch posteriormente mostrou que a seção de choque de freamento eletrônico, neste contexto, é a mesma da equação 2.23 porém o fator  $B$  é dado por

$$B = Z_2 \ln \left( \frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 + \psi(Z_1) \right), \quad (2.24)$$

onde  $\langle I \rangle$  é característica do alvo, a *energia média de excitação*,  $\beta$  é o fator relativístico  $v/c$  e  $\psi(Z_1)$  é um pequeno termo de correção.

Outros modelos consideram o alvo como uma coleção de elétrons interagentes (um plasma) e levam em conta efeitos como polarização dinâmica<sup>[38]</sup> e a energia perdida para plásmons. Dentre os trabalhos considerando os elétrons como um plasma pode-se citar os de Fermi<sup>[39]</sup> e Fermi e Teller.<sup>[40]</sup> Aqui são consideradas energias de blindagem, amortecimento e dispersão dos osciladores. Posteriormente estes modelos foram aprimorados a fim de incluir a estrutura eletrônica completa de um alvo sólido através da função dielétrica.<sup>[41]</sup>

Para sistemas atômicos a perda de energia eletrônica pode ser diretamente calculada através de modelos mais avançados, tais como o *método do canal acoplado* (*coupled-channel method*). Este último se baseia na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, através da expansão da função de onda eletrônica, em termos dos orbitais atômicos<sup>[42, 43, 44]</sup> e provê valores mais precisos para a perda de energia eletrônica dependente do parâmetro de impacto da colisão. No entanto, este método requer muito tempo de computação e assim, outros modelos baseados na aproximação unitária por convolução<sup>[45]</sup> (UCA), realizada pelo programa CasP<sup>[46]</sup> ou pelo método de aproximação binária de P. Sigmund,<sup>[47]</sup> podem ser utilizados.

As perdas de energia eletrônica e nuclear podem levar à produção de vários efeitos no alvo como desbastamento da superfície (*sputtering*), ionização, excitação, criação de defeitos na rede, fônons, etc. A perda de energia eletrônica é basicamente responsável pelos efeitos de excitação e ionização, ao passo que os outros efeitos são provocados principalmente pela perda de energia para os núcleos. Discutiremos a seguir os efeitos provocados neste último caso no contexto dos cálculos feitos pelo programa SRIM.

Quando um átomo do alvo sofre recuo devido à interação com o projétil, pode ter energia suficiente para gerar novas colisões, que por sua vez podem dar origem a mais colisões e assim sucessivamente. Este efeito é chamado de *cascata de colisões* que é usualmente dividida em colisões de deslocamento, produção de vacâncias, colisões de reposição e átomos intersticiais.

Cascatas de colisões de íons pesados são mais "densas" que de íons leves, pois ocorrem mais colisões secundárias e sucessivas como é ilustrado na simulação da figura 2.11.

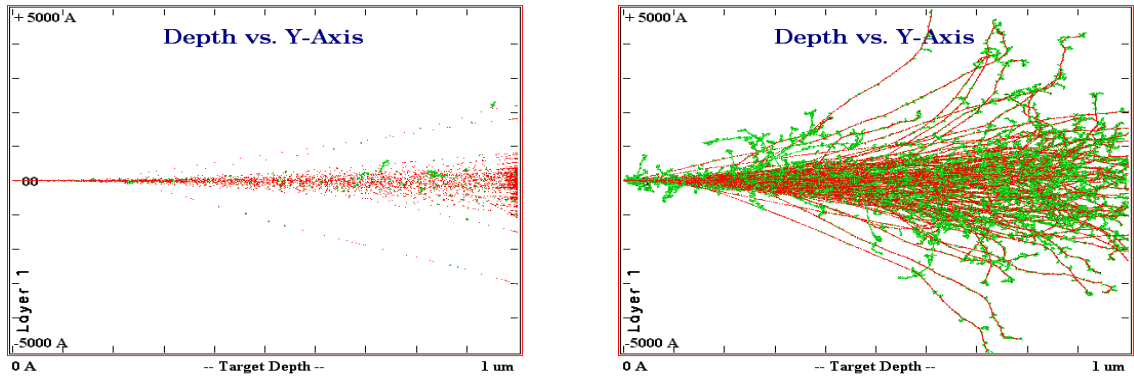


Figura 2.11: Simulações feitas para íons de  $\text{He}^+$  (esquerda) e  $\text{Ne}^+$  (direita) <sup>[35]</sup> com energia de aceleração de 500 keV incidindo sobre alvo de silício para 100 íons. Os pontos vermelhos indicam as trajetórias dos íons incidentes e os pontos verdes os átomos do alvo que foram deslocados de suas posições originais devido às colisões com o projétil.

Considere que um átomo incidente  $A$  tem número atômico  $Z_1$  e energia  $E$ . Este sofre uma colisão dentro do alvo com um átomo  $B$  de número atômico  $Z_2$ . Depois da colisão o íon incidente tem energia  $E_1$  e o átomo do alvo, energia  $E_2$ . À medida que o íon  $A$  penetra no alvo, vai perdendo energia para o mar de elétrons do material  $B$ , podendo sofrer uma colisão com um átomo somente em algumas camadas posteriores, deslocando este último da sua posição original.

Neste contexto definimos a *energia de deslocamento* ( $E_d$ ) como a energia necessária para que um átomo do alvo seja deslocado a uma distância suficiente para não voltar imediatamente à sua posição original (formando assim um par de Frenkel). Essas energias são da ordem de 10 – 25 eV. Também definiremos aqui  $E_b$ , a energia de ligação do átomo à rede, e  $E_f$  a energia final de um átomo se movendo, abaixo da qual é considerado parado.

Um *deslocamento* ocorre se  $E_2 > E_d$ , isto é, o átomo recebe energia suficiente para deixar seu sítio. Uma *vacância* ocorre se ambas  $E_1 > E_d$  e  $E_2 > E_d$ , ou seja, os dois átomos têm energia suficiente para deixar o sítio e se tornam átomos em movimento na cascata. A energia  $E_2$  do átomo  $B$  é reduzida por  $E_b$  antes que ele tenha outra colisão. Se  $E_2 < E_d$ , então o átomo que sofreu a colisão no alvo não tem energia suficiente para abandonar sua posição na rede e irá vibrar em torno de seu sítio original, liberando  $E_2$  como fônons.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Estas vibrações dos átomos na rede são quantizadas, e rigorosamente, um *fônon* é um quantum de energia de vibração.

Se  $E_1 < E_d$ ,  $E_2 > E_d$  e  $Z_1 = Z_2$ , então o átomo projétil irá permanecer no sítio anteriormente ocupado pelo alvo e a colisão é chamada de *colisão de reposição* com  $E_1$  liberada como fônons. Este tipo de colisão é comum em alvos de um único elemento com grandes cascatas de recuo. Se  $E_1 < E_d$ ,  $E_2 > E_d$  e  $Z_1 \neq Z_2$ ,  $A$  se torna um átomo *intersticial* parado. As colisões de reposição reduzem o número de vacâncias, podendo reduzir o número total em mais de 30%.

Finalmente, se  $E_1 < E_d$  e  $E_2 < E_d$ , então  $A$  torna-se um átomo *intersticial* e  $E_1 + E_2$  é liberada como fônons. Se o alvo tem vários elementos diferentes e cada um com diferente energia de deslocamento,  $E_d$  irá mudar para cada átomo da cascata atingindo diferentes átomos do alvo.



### 3 *Procedimento experimental*

Neste trabalho temos por objetivo estudar as modificações induzidas pela irradiação de íons no EB de filmes finos onde uma série de aspectos é investigada: influência da ordem das camadas FM e AF; mecanismos responsáveis pelas modificações no  $H_{EB}$  e  $H_C$ ; estudo da evolução temporal do  $H_{EB}$ .

As amostras foram depositadas por desbastamento iônico (*magnetron sputtering*) no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS e posteriormente, foram submetidas a irradiações iônicas e tratamentos térmicos, nos Laboratórios de Implantação Iônica (LII) e Magnetismo (LAM) da UFRGS, respectivamente.

A caracterização magnética foi feita por análise de curvas de histerese obtidas via magnetômetro de gradiente de força alternada (*Alternating Gradient Force Magnetometer - AGFM*) e por medidas de ressonância ferromagnética (*Ferromagnetic Resonance - FMR*) com variação angular no plano das amostras. As primeiras foram feitas no LAM e as últimas no Laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica da UFG.

A caracterização estrutural ocorreu por meio de medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy - TEM*), espalhamento de íons de média energia (*Medium Energy Ion Scattering - MEIS*) e espectroscopia por absorção de raios-X (*X-ray Absorption Spectroscopy - XAS*). As medidas de TEM foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFRGS), as irradiações iônicas e medidas de MEIS no Laboratório de Implantação Iônica (LII-UFRGS) e as medidas de XAS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Nas próximas sessões serão discutidos alguns aspectos básicos sobre os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho e sobre a análise dos dados obtidos.

### 3.1 Amostras

As amostras estudadas neste trabalho são filmes ultrafinos constituídos de IrMn/NiFe e IrMn/NiCu, onde o IrMn é uma liga AF e os materiais NiFe e NiCu são FM. As temperaturas críticas das ligas do sistema IrMn/NiFe tornam possível a manifestação de EB em temperatura ambiente<sup>1</sup> e o presente sistema já foi estudado em trabalhos na literatura, tanto submetido a tratamentos térmicos<sup>[2]</sup> quanto irradiações iônicas.<sup>[48]</sup> O mesmo não ocorre para o sistema IrMn/NiCu, cujo material FM NiCu apresenta  $T_C$  menor que  $T_N$ ,<sup>2</sup> sendo considerado um sistema não convencional para a manifestação do fenômeno de EB.

Neste trabalho estudamos o sistema IrMn/NiFe em duas configurações distintas: na primeira, o material AF é depositado sobre o substrato/semte e depois é feita a deposição da camada FM. Como esta última é magneticamente *presa* pela camada AF adjacente inferior, este arranjo de camadas é usualmente chamado na literatura de *bottom pinned*. Na segunda configuração, a camada FM é depositada sobre o substrato/semte e após é feita a deposição do material AF. Uma vez que a o FM é *preso* pela camada adjacente superior, este tipo de arranjo de camadas é usualmente denominado *top pinned*. A estrutura básica das amostras é ilustrada nas figuras 3.1 e 3.2. As espessuras das camadas de NiFe e IrMn são 5 nm e 7 nm, respectivamente. Já o sistema IrMn/NiCu foi estudado apenas na configuração *bottom pinned* com espessuras das camadas de NiCu e IrMn sendo 30 nm e 7 nm, respectivamente.

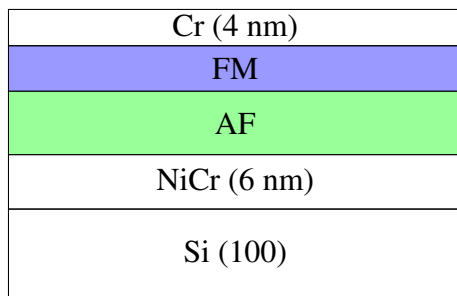


Figura 3.1: Amostra *bottom pinned*.

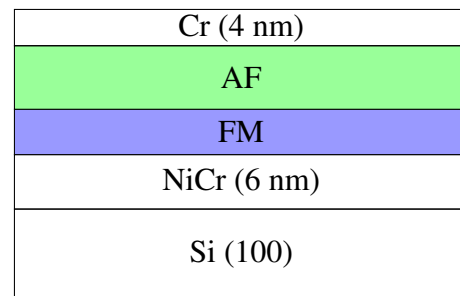


Figura 3.2: Amostra *top pinned*.

O substrato utilizado para a deposição das amostras foi Si(100), sobre o qual foi depositada uma camada de 6 nm de NiCr, que tem como função induzir um crescimento da camada de IrMn que propicie a manifestação de EB.<sup>[49]</sup> Na literatura é relatado que tal camada semente é não magnética, o que foi confirmado no nosso sistema através de medidas de magnetização de um filme puro de NiCr. De modo a proteger os filmes da oxidação, uma camada de 4 nm de Cr foi depositada sobre os filmes.

<sup>1</sup>As temperaturas críticas dos materiais estudados são:  $T_N^{\text{IrMn}} = 690 \text{ K}^{[2]}$  e  $T_C^{\text{NiFe}} = 843 \text{ K}^{[18]}$

<sup>2</sup>Medidas termomagnéticas resultaram em  $T_C^{\text{NiCu}} = 353 \text{ K}$ .

As deposições das amostras deste trabalho foram realizadas em um sistema de desbastamento iônico *magnetron sputtering* AJA Orion-8 UHV. No desbastamento iônico a câmara de deposição é previamente esvaziada, para evitar contaminação, e preenchida com um gás inerte, geralmente argônio. Posteriormente um plasma é formado, devido à aplicação de uma tensão negativa no alvo (usa-se também rádio frequência, principalmente para deposição de materiais isolantes), localizado nesta câmara. Assim, os íons do plasma acabam colidindo com o alvo, podendo ejetar átomos deste com energia suficiente para se depositarem sobre o substrato, localizado na mesma câmara.

A técnica de *magnetron sputtering* faz uso de um procedimento que leva a um aumento nas taxas de deposição: um campo magnético é aplicado, confinando os elétrons secundários (também resultantes das colisões com o gás) próximo ao alvo. Com isto, aumenta-se a ionização do plasma, que aumenta o desbastamento do alvo, conseqüentemente elevando as taxas de deposição.

A camada de NiCr foi depositada pela co-deposição de alvos de Ni e Cr, a taxas de deposição escolhidas de modo a ter uma liga NiCr de estequiometria Ni<sub>60</sub>Cr<sub>40</sub>. Procedimento análogo foi aplicado à deposição da camada de NiCu, que foi feita pela deposição simultânea de alvos de Ni e Cu, com taxas escolhidas de modo a obtermos uma liga de estequiometria Ni<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub>. Por outro lado, a camada de IrMn foi depositada a partir de um alvo de IrMn<sub>4</sub>, a de NiFe a partir de um alvo de Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> e a de Cr a partir de um alvo deste material. Todas as deposições foram feitas em temperatura ambiente com gás de argônio e pressões ajustadas de modo a obter as taxas de deposição desejadas. Estas últimas foram calibradas através da deposição de filmes, cujas espessuras foram estimadas por refletividade de raios-X.

As deposições foram feitas em um porta-amostras com campo magnético aplicado no plano dos filmes, de intensidade de 130 Oe. A estequiometria das ligas depositadas foram obtidas através da técnica de espectrometria de retroespalhamento *Rutherford* (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS), de onde obtivemos: IrMn<sub>3</sub>; Ni<sub>53</sub>Cr<sub>47</sub> e Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>.

## 3.2 Irradiação Iônica

As amostras deste trabalho foram irradiadas com íons de hélio, argônio e germânio no acelerador linear HVEE (High Voltage Engineering Europe) de 500 kV do LII da UFRGS. As irradiações foram feitas à energia de 40 keV com fluências e densidades de corrente variando de acordo com o experimento: para estudar o efeito da corrente, mantém-se a fluência constante e vice-versa. Neste contexto, fluência é o número total de íons incidentes por unidade de área e a

densidade de corrente, a carga que chega ao alvo por intervalo de tempo e por área. No presente trabalho, a fluência será dada em íons/cm<sup>2</sup> e a corrente<sup>3</sup> em nA/cm<sup>2</sup>.

Durante as irradiações foi aplicado campo magnético no plano das amostras de intensidade de 5,5 kOe, na direção do eixo fácil (previamente determinado por medidas de magnetização). O objetivo é o mesmo do tratamento térmico tradicional: orientar os momentos na interface FM-AF. Todas as irradiações foram feitas em temperatura ambiente.

O implantador do LII-UFRGS possui excelente estabilidade da fonte de alta tensão e baixa divergência do feixe de íons. Nele, os íons são gerados a partir dos gases que são injetados na fonte de íons. O separador de massas, um analisador magnético, cumpre o papel de selecionar apenas os íons desejados. Este último é um eletroímã que deflete o feixe, permitindo selecionar apenas as partículas com relação carga/massa desejadas. Na maioria dos casos pode-se separar isótopos de um mesmo elemento.

Uma vez selecionados os íons desejados, estes são acelerados através de um sistema de eletrodos cilíndricos coaxiais, que permitem produzir feixes de íons com energias entre 10 e 450 keV. A focalização é feita por um sistema de quadrupolos magnéticos, os quais permitem tornar o diâmetro do feixe da ordem de milímetros e a varredura é feita através de campos eletrostáticos.

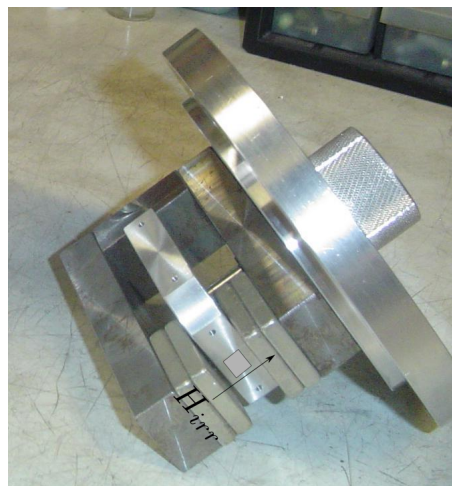


Figura 3.3: Fotografia da câmara de irradiação utilizada nos experimentos.

Na câmara de implantação, copos de Faraday medem a corrente gerada pelos íons, a qual é integrada fornecendo um valor preciso da fluência implantada. As densidades de corrente obtidas variam entre 10 nA/cm<sup>2</sup> e 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, dependendo do íon utilizado.

Todo o sistema acima descrito encontra-se em vácuo da ordem de 10<sup>-6</sup> a 10<sup>-7</sup> Torr e

<sup>3</sup>Nos referiremos neste trabalho à densidade de corrente simplesmente como corrente.

temperatura ambiente.

Ímãs permanentes, compostos de uma liga de Nd-B-Fe de alta remanência e estabilidade, estão acoplados à câmara de implantação (figura 3.3), gerando na posição onde são fixadas as amostras, um campo magnético ( $H_{irr}$ ) da ordem de 5,5 kOe. A força de Lorentz, que o feixe de íons sofre devido à presença do campo, provoca um leve desvio no feixe, que está dentro do erro do ângulo de incidência do feixe neste aparato.

### 3.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos do sistema IrMn/NiFe foram feitos em um forno resistivo à temperatura de 483 K, durante 15 minutos a uma pressão média de  $3 \times 10^{-5}$  Torr. No decorrer do procedimento, foi aplicado um campo magnético de intensidade de 2,5 kOe na direção do eixo de anisotropia das amostras. Trabalhos prévios<sup>[50]</sup> mostraram que estas condições de tempo e temperatura de tratamento térmico são as que otimizam o EB no sistema IrMn no nosso aparato experimental. Já para o sistema IrMn/NiCu o tempo de tratamento foi de 5 minutos com temperaturas variando entre 360 e 530 K e campo magnético aplicado de intensidade de 3,6 kOe. Uma vez que tais amostra não apresentam EB, o campo magnético foi aplicado no mesmo sentido do presente durante a deposição das mesmas.

### 3.4 Caracterização magnética

A caracterização magnética foi feita em um magnetômetro de força de gradiente alternado (AGFM). Este equipamento basicamente mede a força magnética, gerada em uma dada direção ( $F_{m,z}$ ), que uma amostra magnetizada sofre em um gradiente de campo magnético ( $dH/dz$ ). Sabe-se que tal força é dada por

$$F_{m,z} = M \frac{dH}{dz}, \quad (3.1)$$

onde  $M$  é a magnetização da amostra em uma dada direção  $z$ . Assim, se  $dH/dz$  é mantido constante, a força magnética é proporcional à magnetização.

Neste equipamento, a amostra é primeiramente fixada em uma haste não-magnética (no nosso caso de vidro) e então posicionada entre os polos de um eletroímã. Este último gera um campo magnético estático  $H_{0,z}$  que magnetiza a amostra. Um arranjo de bobinas, localizado paralelamente ao eletroímã, gera o gradiente de campo  $dH/dz$  e assim a amostra sofre uma força

magnética, que provoca a sucessiva deflexão da haste. A oscilação mecânica é transformada em um sinal elétrico alternado devido à presença de uma cerâmica piezoeétrica. O sinal de saída do AGFM é amplificado (por um amplificador *lock-in*) e um sinal de referência é obtido de um gerador de funções. Com estes dois, obtém-se um sinal que é proporcional à magnetização (portanto, não podemos obter no AGFM informações referentes ao valor absoluto de  $\mathbf{M}$ ).

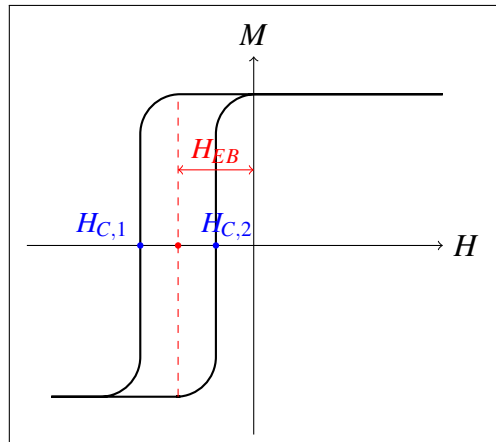


Figura 3.4: Curva de histerese típica obtida no AGFM para um sistema que apresenta *exchange bias*.

Para otimizar a razão sinal/ruído, devemos obter o máximo sinal proveniente da oscilação mecânica. Isto é feito de duas maneiras: (1) ajustando a posição das bobinas de gradiente ou (2) variando a frequência de operação. No primeiro caso, deve-se ter um arranjo espacial tal que  $dH/dz$  seja máximo, pois assim maximiza-se a força e também o sinal elétrico obtido. Pode-se obter tal configuração em um arranjo do tipo par de Maxwell (duas bobinas enroladas em série e em oposição). No segundo caso, o que fazemos é operar na frequência de ressonância do sistema mecânico: assim, antes de caracterizar magneticamente cada amostra, fazemos uma varredura do sinal obtido, variando a frequência da corrente nas bobinas de gradiente.

O AGFM possui alta sensibilidade, da ordem de  $10^{-8}$  emu, possibilitando a medida de filmes finos de poucos nm de espessura de material magnético depositado, mas por outro lado sendo muito sensível aos ruídos ambientes. Por isso o sistema deve estar mecanicamente isolado. Uma limitação deste equipamento é obtenção de medidas variando a temperatura, pois nestas condições, variam tanto a elasticidade do sistema quanto a resposta da cerâmica piezoeétrica.

A figura 3.4 mostra uma curva de histerese obtida no AGFM, típica de um sistema que apresenta *Exchange Bias*. Neste contexto, são definidos o campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ) e o campo coercivo ( $H_C$ ) como

$$H_{EB} = \frac{|H_{C,1} + H_{C,2}|}{2} \quad \text{e} \quad H_C = \frac{|H_{C,1} - H_{C,2}|}{2}. \quad (3.2)$$

## 3.5 Ressonância Ferromagnética

A absorção ressonante se dá quando um sistema recebe um estímulo oscilante de frequência igual à um modo natural de oscilação. No caso de um material magnético, classicamente a ressonância ocorre quando o material é submetido a um campo magnético oscilante com frequência igual à frequência de Larmor<sup>4</sup> do material. Do ponto de vista quântico, a absorção ressonante ocorre quando um campo magnético AC incide em um material com frequência que corresponda à diferença dos níveis de energia do material.

Em um experimento de ressonância ferromagnética (*Ferromagnetic Resonance* - FMR) a amostra é posicionada em uma cavidade ressonante na presença de um campo magnético externo. A medida é feita incidindo radiação eletromagnética de frequência  $\omega$  e variando a intensidade do campo magnético externo aplicado. Para um determinado valor de campo magnético acontecerá absorção ressonante da radiação, e este valor denominamos campo de ressonância ( $H_{res}$ ).

### 3.5.1 Fenomenologia da FMR

Para obter informações sobre as propriedades magnéticas dos materiais via este tipo de medida, precisamos discutir os mecanismos físicos envolvidos no fenômeno e mostrar como estes se relacionam com a frequência de ressonância do sistema.

Na ressonância ferromagnética, temos os momentos magnéticos constituintes do material sob a ação de um campo externo (que deve incluir o campo oscilante da radiação incidente) mais campos locais devidos ao próprio material, que podem ter origem em anisotropias intrínsecas do sistema. O problema é então tratado como um momento magnético na presença de um campo efetivo ( $H_{eff}$ ) - como mostra a figura 3.5 - que é descrito pela equação 3.3 (Landau - Lifshitz - Gilbert - LLG)

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}] + \frac{G}{\gamma M^2} \left( \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right), \quad (3.3)$$

onde  $\mathbf{M}$  é a magnetização,  $G$  é o fator de amortecimento de Gilbert e  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  é o fator giro-magnético (com  $g$  sendo o fator  $g$  de spin e  $\mu_B$  o magneton de Bohr). Os termos da equação 3.3 podem ser visualizados na figura 3.5: o primeiro termo à direita da equação mostra o torque sofrido pelo momento magnético devido ao campo efetivo e o segundo termo o amortecimento

---

<sup>4</sup>A frequência de Larmor é a frequência natural de precessão de um momento magnético (eletrônico, nuclear ou atômico) sob a ação de um campo magnético.

da precessão.

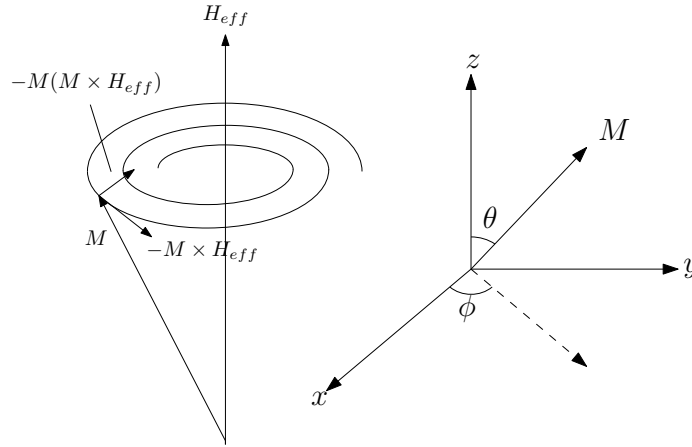


Figura 3.5: Representação de um momento magnético na presença de um campo efetivo (esquerda) e do sistema de coordenadas utilizado (direita).

Para resolver a equação 3.3, temos que encontrar soluções de um problema de equações diferenciais acopladas para a magnetização dependente do tempo. Porém, em 1955 J. Smith e H. G Beljers<sup>[51]</sup> mostraram que se pode obter a frequência de ressonância ( $\omega_{res}$ ) a partir da energia livre do sistema através da seguinte relação

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \sin \theta} \left( E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\theta\phi}^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.4)$$

onde  $E_{\theta\theta}$  e  $E_{\phi\phi}$  são as segundas derivadas da energia livre com relação aos ângulos polar ( $\theta$ ) e azimutal ( $\phi$ ) da magnetização no sistema de coordenadas indicado na figura 3.5.

Em um sistema de duas camadas magnéticas A e B acopladas, a energia livre total por unidade de área pode ser escrita como

$$E = t_A E_A + t_B E_B + E_{int}, \quad (3.5)$$

onde  $t_A$  e  $t_B$  são as espessuras das camadas A e B respectivamente;  $E_A$  e  $E_B$  suas respectivas energias que podem incluir termos Zeeman, de anisotropias, paredes de domínio e desmagnetizantes, por exemplo;  $E_{int}$  é a energia de interação entre as camadas A e B.

Na situação onde temos duas camadas acopladas, não podemos usar a equação 3.4 para obter  $\omega_{res}$ . Porém é mostrado na literatura<sup>[52]</sup> um procedimento para se obter esta última em sistemas com energia livre correspondendo à equação 3.5, que envolve basicamente, o cálculo das derivadas da energia livre com relação aos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  de cada camada A e B.

No presente trabalho, a energia livre considerada para o sistema estudado supõe um ma-



terial FM granular policristalino que interage com grãos contendo momentos magnéticos não-compensados (*Uncompensated Spins* - UCS) presentes na interface FM/AF. Tais UCS são análogos aos descritos no modelo de Fulcomer e Charap<sup>[23]</sup> (ver secção 2.1.3), apresentando diferentes contribuições magnéticas para o sistema dependendo de sua estabilidade térmica: grãos instáveis podem ser superparamagnéticos ou rodáveis (estes últimos contribuindo apenas para o aumento da coercividade) e grãos estáveis, que podem ou não contribuir para o EB, dependendo de sua capacidade de serem orientados na interface por procedimentos durante ou após a deposição. Considerando tal sistema, a energia livre pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = E_{FM} + E_{ucs} + E_{int}, \quad (3.6)$$

onde  $E_{FM}$  é a energia de um grão FM,  $E_{ucs}$  a energia de um grão contendo UCS que contribui para o EB e  $E_{int}$  a energia de interação entre estes dois últimos. Assim sendo, podemos descrever os termos da equação 3.6. O primeiro corresponde a:

$$E_{FM}/V_{FM} = 2\pi(\mathbf{M}_{FM} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}_{FM} - K_{FM} \left( \frac{\mathbf{M}_{FM} \cdot \hat{\mathbf{u}}}{M_{FM}} \right)^2 - \mathbf{H}_{RA}, \quad (3.7)$$

onde o primeiro termo à direita da equação representa o campo desmagnetizante, o segundo a energia Zeeman, o terceiro a anisotropia do material FM (considerada aqui uniaxial) e o último termo o campo de anisotropia rodável. Na equação acima  $V_{FM}$  é o volume do grão FM,  $M_{FM}$  a magnetização de saturação do mesmo,  $H$  é o campo externo,  $K_{FM}$  é a constante de anisotropia FM,  $\hat{\mathbf{u}}$  representa a direção da anisotropia uniaxial e  $\hat{\mathbf{n}}$  a direção normal ao plano do filme.

O segundo e terceiro termo da equação 3.6, correspondem a:

$$E_{ucs}/V_{ucs} = -K_{ucs} \frac{(\mathbf{M}_{ucs} \cdot \hat{\mathbf{s}})^2}{m_{ucs}^2}, \quad (3.8)$$

$$E_{int} = -J_E \frac{\mathbf{M}_{FM} \cdot \mathbf{M}_{ucs}}{M_{FM} M_{ucs}}, \quad (3.9)$$

onde  $K_{ucs}$  e  $M_{ucs}$  são a constante de anisotropia uniaxial e a magnetização de saturação do grão UCS,  $\hat{\mathbf{s}}$  representa a direção da anisotropia UCS e  $J_E$  corresponde à constante de acoplamento entre os grãos FM e UCS.

É importante ressaltar que no caso de forte anisotropia UCS (grande  $K_{ucs}$ ),  $M_{ucs}$  deve apontar sempre na direção de  $\hat{\mathbf{s}}$  – que é considerada aqui paralela à  $\hat{\mathbf{u}}$ . Neste caso o modelo se reduz ao AF rígido<sup>[21, 53]</sup> e calculando os ângulos de equilíbrio da magnetização<sup>[54]</sup> pela minimização

da energia total do sistema, obtemos uma relação para campo de ressonância como função do ângulo no plano das amostras.<sup>[52]</sup>

$$H_{res}(\phi_H) = \frac{1}{2 \cos(\phi - \phi_H)} \left\{ H_U(1 - 3 \cos^2 \phi) - 4\pi M_{FM} + \left[ (H_U \sin^2 \phi + 4\pi M_{FM})^2 + 4 \left( \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} - H_E - H_{RA}, \quad (3.10)$$

onde

$$H_U = 2 \frac{K_{FM}}{M_{FM}} ; \text{ e } H_E = \frac{J_E}{t_{FM} M_{FM}}. \quad (3.11)$$

Assim, para o ajuste das medidas temos como parâmetros de entrada  $\omega/\gamma$ ,  $t_{FM}$ ,  $H_U$  (campo de anisotropia uniaxial da camada FM),  $M_{FM}$  e  $H_E$  (campo de anisotropia de troca).

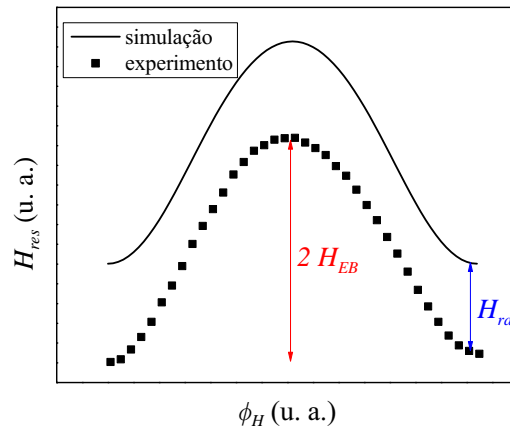


Figura 3.6: Ilustração do efeito da anisotropia rodável em uma medida de FMR.

Como mencionado anteriormente o termo  $H_{RA}$  está relacionado a UCS de baixa estabilidade térmica (mas não a ponto de serem superparamagnéticos) que contribuem apenas para o aumento da coercividade. Em uma medida de FMR, a contribuição de tal anisotropia seria uma espécie de campo adicional interno à amostra, que provocaria um deslocamento constante do valor do campo de ressonância esperado para todos os ângulos, como pode ser visto na figura 3.6. Nas simulações feitas neste trabalho estimamos a contribuição vinda da anisotropia rodável do deslocamento das medidas de FMR com relação às simulações feitas usando o modelo acima citado. Além disso extraímos das medidas o valor do campo de *exchange bias* ( $H_{EB}^{FMR}$ ), que é

dado por<sup>[52]</sup>

$$H_{EB}^{FMR} = \frac{1}{2}[H_{res}(\phi_H) - H_{res}(\pi + \phi_H)]. \quad (3.12)$$

### 3.6 Espalhamento de Íons de Média Energia

De modo a verificar possíveis modificações estruturais nas amostras estudadas no presente trabalho, foram feitas medidas de espalhamento de íons de média energia (*Medium Energy Ion Scattering* - MEIS). Esta técnica é bastante semelhante à técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS), permitindo obter estequiometrias, espessuras e perfis de concentração de elementos e com a vantagem de ser uma técnica não-destrutiva (para a grande maioria dos materiais). Em ambas as técnicas íons leves (normalmente íons de H e He) são acelerados com uma energia bem definida em direção ao alvo a ser analisado. Tais íons sofrerão colisões com os átomos do alvo e alguns destes serão retroespalhados e detectados. Como vimos na sessão 3.2, a perda de energia dos íons nestas colisões pode ser eletrônica e nuclear. Uma vez que os íons incidentes têm energia bem definida, se soubermos as perdas de energia dos íons no alvo, podemos prever a forma do espectro medido.

Uma das diferenças entre as técnicas de RBS e MEIS é o regime de energia dos íons incidentes: no RBS a energia dos íons está na escala de  $\approx 1-3$  MeV e na técnica de MEIS, normalmente entre 40-400 keV. Enquanto no RBS a detecção se dá por detectores de estado sólido, na técnica de MEIS são utilizados detectores eletrostáticos, que possibilitam uma resolução em energia muito superior ao RBS: neste último a resolução é em torno de 10-20 keV ao passo que em MEIS a resolução em energia é  $\approx 120$  eV, o que pode corresponder a uma resolução em profundidade de 3-5 Å. A alta resolução da técnica MEIS, torna possível a análise de materiais nanoestruturados e superfícies e recentemente vem sendo empregada para a análise de nanopartículas<sup>[55]</sup>.

As amostras deste trabalho não necessitam de nenhuma preparação especial para as medidas de MEIS, que foram feitas com íons de He<sup>+</sup> à energia de 150 keV com vácuo típico do sistema de  $10^{-8}$  mbar. Foram obtidos espectros de energia versus contagens para as amostras como-feitas, tratadas termicamente e irradiadas. Uma vez que as medidas são longas e observamos modificações na estrutura magnética com irradiação de íons, o feixe de análise incidente foi periodicamente movido sobre a amostra para evitar efeitos induzidos pela medida. Os íons e a energia de medida foram escolhidos através de simulações feitas com os softwares SIMNRA<sup>[56]</sup>

e Simulmeis,<sup>[57]</sup> de modo a obtermos a maior separação entre os picos dos elementos das amostras.

### 3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) é uma técnica que provê informações sobre a estrutura/composição de uma determinada amostra pela interação que elétrons incidentes sofrem ao interagir com os átomos da mesma. Nesta técnica, elétrons (gerados por efeito termiônico ou emissão de campo) são acelerados por um determinado potencial (comumente da ordem de 100-400 kV) e colimados por lentes eletrostáticas e magnéticas. A amostra deve ser muito fina (no máximo algumas centenas de nm) de modo que os elétrons atravessem-na, possibilitando a construção de imagens com o auxílio de lentes magnéticas. A interação do feixe incidente com os átomos da amostra gera uma distribuição não-uniforme de elétrons que dá informações sobre uma série de propriedades da amostra (como composição química e estrutura morfológica/cristalina).

No microscópio do CME-UFRGS o feixe de elétrons é gerado por emissão termiônica de um filamento de tungstênio, sendo acelerado por um potencial elétrico e colimado por aberturas e lentes magnéticas (condensadoras). O feixe então incide sobre a amostra, atravessando-a e sendo focado por lentes magnéticas (chamadas objetivas), formando uma imagem no primeiro plano focal. Logo após as lentes objetivas, encontram-se aberturas que definem o plano focal inferior. As lentes intermediárias permitem a escolha do plano focal inferior (para imagens de difração) ou o primeiro plano focal, onde a imagem da lente objetiva servirá de objeto para as lentes projetoras magnificarem esta última. Um diagrama esquemático do microscópio é mostrado na figura 3.7.

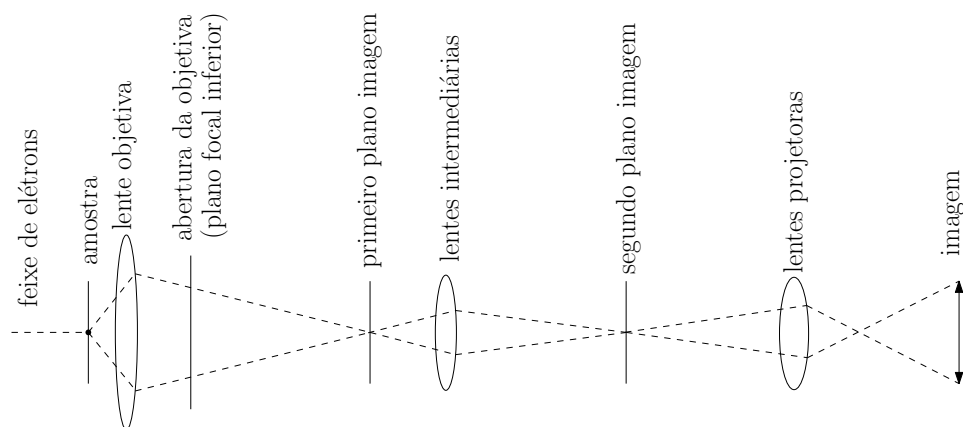


Figura 3.7: Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão.

As medidas deste trabalho foram feitas com elétrons acelerados a 200 kV que permitem a obtenção de imagens de alta resolução (comprimento de onda de De Broglie de 2,5 pm). As amostras foram preparadas para imagens em geometria de secção transversal (*cross section*) por métodos de desbaste. Tal tipo de preparação requer uma série de cortes, colagens e desbastes (com lixas, pastas micrométricas e desbastamento iônico), incluindo variações de temperatura que podem induzir pequenas diferenças de uma amostra para outra. Sendo assim, neste trabalho não foi utilizada a técnica de TEM para comparar amostras submetidas a diferentes procedimentos (tratamentos térmicos e irradiações). As análises das imagens foram feitas com o programa ImageJ.<sup>[58]</sup>

### 3.8 Espectroscopia de absorção de raios-X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios-X (*X-ray Absorption Spectroscopy -XAS*) baseia-se na medida da probabilidade de absorção de raios-X, como função da energia do fóton incidente. Para energias abaixo de 100 keV, o processo predominante é a absorção fotoelétrica de modo que os elétrons da amostra são excitados para estados desocupados pela absorção de raios-X incidentes.

De modo geral a absorção de raio-X decresce com o aumento da energia do mesmo, exceto na região próxima da energia de ligação de um elétron ao átomo, onde a probabilidade de absorção aumenta abruptamente. Tais energias são chamadas bordas de absorção e são normalmente referidas aos números quânticos principais do elétron no estado excitado.

Em uma medida precisa, pode-se perceber oscilações na absorção de raios-X em uma região próxima à borda (até tipicamente 2 keV após a mesma) que são chamadas de estrutura fina de absorção de raios-X (*X-ray Absorption Fine Structure - XAFS*) e podem ser vistas na figura 3.8. Tal fenômeno pode ser compreendido qualitativamente se considerarmos que o elétron ejetado de um átomo (chamaremos de átomo central) se propaga pelo material como uma onda esférica e que é espalhado pelos átomos vizinhos dando origem a novas ondas que são superpostas ao estado inicial. À medida que a energia incidente aumenta, o vetor de onda do elétron ejetado também aumenta dando origem a um padrão de interferência construtiva/ destrutiva. As oscilações de XAFS são portanto capazes de prover informações sobre a estrutura local dos materiais, uma vez que espalhamentos devidos a átomos distantes do central têm pequena contribuição para o padrão de interferência configurado.

Podemos ainda distinguir as oscilações de XAFS em duas regiões dependendo da energia do fotoelétron ejetado: para energias muito próximas à borda (tipicamente após 100 eV), o

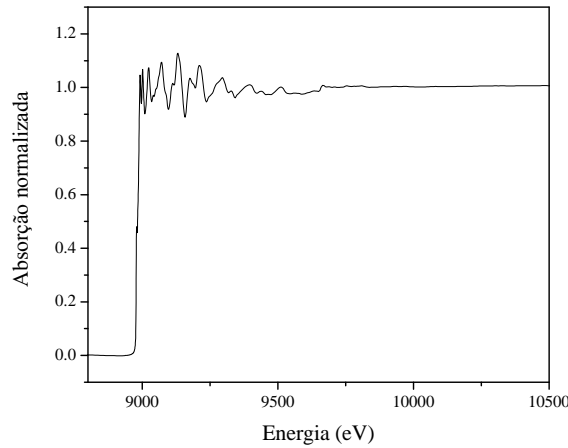


Figura 3.8: Medida de XAFS normalizada de uma amostra de cobre metálico.

fotoelétron ejetado possui baixa energia cinética sendo bastante sensível ao potencial dos átomos central/vizinhos e conseqüentemente à estrutura eletrônica do sistema, sendo denominada espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* -XANES). Por outro lado, fotoelétrons ejetados com energias mais elevadas (acima de 100 eV após a borda) não são tão sensíveis a detalhes dos potenciais dos átomos central/vizinhos e seus espalhamentos são devidos primariamente à estrutura local ao redor do átomo absorvedor. Uma vez que esta região abrange todo o espectro de energias posterior ao XANES, é chamada de estrutura fina de absorção de raios-X estendida (*Extended X-ray Absorption Fine Structure* -EXAFS).

A descrição física das oscilações observadas em uma medida de XAFS envolvem a resolução do problema da transição de um elétron pela absorção da radiação incidente. A regra de ouro de Fermi nos dá a probabilidade desta transição (ou absorção do raio-X)  $\mu(e)$  de um autoestado de energia  $|i\rangle$  do sistema para o contínuo de estados desocupados  $\langle f|$ , considerando a radiação incidente como uma perturbação:

$$\mu(E) \propto \sum_{f}^{E_f > E_F} |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E - E_f), \quad (3.13)$$

onde  $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$  é o operador dipolo para a radiação eletromagnética incidente e a soma é sobre todas as energias finais  $E_f$  maiores que a energia de Fermi  $E_F$ .

Para obtermos a probabilidade de absorção de raios-X, devemos resolver a equação 3.13 e isso pode ser feito basicamente de duas maneiras: a primeira seria expressar corretamente os estados  $|i\rangle$  e  $\langle f|$  de modo a calcular exatamente integral, onde a dificuldade reside na correta representação do estado final do sistema. Outro método usado é reescrever a expressão 3.13

utilizando uma função de Green. Considerando o potencial de cada átomo do sistema como esférico e nas regiões intersticiais um potencial de interação constante (aproximação de *Muffin-Tin*), pode-se escrever a função de Green do sistema  $G = 1/(E - H + i\eta)$  (com  $\eta \rightarrow 0^+$ ) de modo que a expressão 3.13 se torna:

$$\mu(E) \propto -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i | \hat{\epsilon}^* \cdot \mathbf{r} G \epsilon \cdot \mathbf{r} | i \rangle \Theta(E - E_f). \quad (3.14)$$

Pode-se ainda mostrar que a função  $G$  pode ser escrita na forma:

$$G = G_0 + G_0 \sum_n \mathbb{T}_n G_0 + G_0 \sum_n \mathbb{T}_n G_0 \sum_{m \neq n} \mathbb{T}_m G_0 + \dots, \quad (3.15)$$

onde  $\mathbb{T}_{n,m}$  são as matrizes de espalhamento de cada átomo e  $G_0$  é o propagador do elétron livre. Analisando a equação 3.15, podemos ver que o primeiro termo se refere ao propagador do elétron livre, o segundo consideram uma transição entre dois estados  $G_0$  e assim sucessivamente, de modo que cada termo representa um caminho de espalhamento distinto.

Para a simulação dos dados deste trabalho foi utilizado o software FEF<sup>F</sup><sup>[59]</sup>, que usa um método autoconsistente para o cálculo das funções de Green: a partir da densidade eletrônica  $\rho_e$  é calculado o potencial do sistema e a partir deste último a função de Green. Com isto, pode-se obter novamente a densidade eletrônica  $\rho_e = -1/\pi \text{Im}(G)$  e verificar a convergência dos cálculos. Caso não haja convergência esta nova densidade eletrônica é colocada no *loop* para um novo cálculo e isso é feito até que se atinja a convergência.

No presente trabalho utilizamos o programa FEF<sup>F</sup><sup>[59]</sup> cujo input é a estrutura do material analisado e a borda escolhida. As medidas foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha XAFS-2. Analisamos a borda K do Mn (6539 eV), principal constituinte da liga antiferromagnética estudada neste trabalho e obtivemos a fluorescência medida por detectores de Ge. As amostras analisadas foram filmes finos e submetidos a nenhum procedimento especial de preparação para as medidas, que foram feitas em ângulo rasante de modo a aumentar a relação sinal/ruído.

## 4 *Resultados*

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, que estão divididos de acordo com cada sistema estudado. Primeiramente apresentaremos os resultados referentes ao sistema IrMn/NiCu onde serão discutidas as modificações magnéticas induzidas no sistema pelos procedimentos de tratamento térmico e irradiação iônica. Na segunda parte serão apresentados os resultados obtidos para o sistema IrMn/NiFe, onde basicamente serão discutidos os seguintes aspectos: influência da ordem das camadas FM e AF em filmes submetidos à irradiação iônica e a tratamento térmico; investigação estrutural e magnética adicionais do sistema *bottom pinned* através das técnicas de MEIS, FMR e XANES; estudo da dinâmica de evolução temporal do EB perante diversas condições experimentais no sistema *bottom pinned*.

### 4.1 Sistema IrMn/NiCu

A figura 4.1 mostra curvas de histerese obtidas para as amostras como-feitas de NiCu/IrMn assim como para um filme único de NiCu depositado sobre a mesma camada semente (amostra de referência). Podemos ver nas curvas de histerese que o sistema NiCu/IrMn não apresenta EB induzido pela deposição com campo magnético, mas por outro lado possui coercividade consideravelmente maior que a de um filme único FM, indicando que apesar da ausência de EB, o acoplamento interfacial se manifesta nas propriedades magnéticas.

As amostras como-feitas foram então submetidas a tratamentos térmicos e irradiações iônicas, de modo a verificar possíveis mudanças induzidas nas propriedades magnéticas dos sistemas. Sendo IrMn/NiCu um sistema não convencional, tanto as temperaturas de tratamento quanto as fluências de irradiação foram variadas sistematicamente.

Podemos ver na figura 4.2 as curvas de histerese obtidas após os procedimentos anteriormente citados. O painel superior mostra os dados obtidos para os filmes de IrMn/NiCu irradiados com  $\text{He}^+$  (esquerda) e  $\text{Ge}^+$  (direita) a diferentes fluências, onde podemos ver mudanças significativas na coercividade dos filmes e ausência de EB induzido. O painel inferior à esquerda



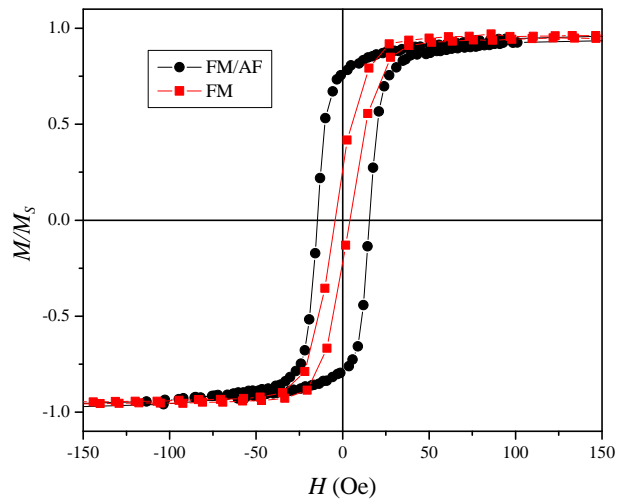


Figura 4.1: Curvas de histerese das amostras como-feitas para o sistema acoplado NiCu/IrMn e para o filme de NiCu.

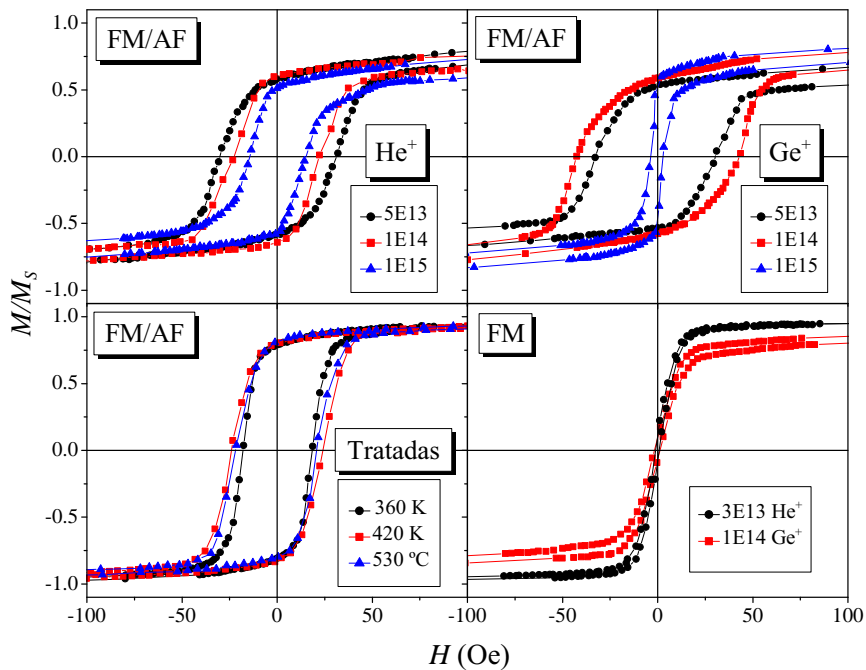


Figura 4.2: Curvas de histerese do sistema NiCu/IrMn submetido à irradiação iônica com  $\text{He}^+$  (painel superior esquerdo),  $\text{Ge}^+$  (painel superior esquerdo) e tratadas termicamente (painel inferior esquerdo). O painel inferior direito mostra os dados obtidos para os filmes de NiCu submetidos à irradiações com  $\text{He}^+$  e  $\text{Ge}^+$ .

mostra as curvas de histerese obtidas para as bicamadas submetidas a diferentes temperaturas, onde também podemos ver mudanças na coercividade mas em uma escala menor que a observada para as amostras irradiadas. As amostras de referência (filmes de NiCu) não sofreram modificações significativas na coercividade perante tratamentos térmicos ou irradiações

iônicas e dados representativos destes procedimentos podem ser vistos no painel inferior direito da figura 4.2. Deste modo as mudanças observadas na coercividade do sistema IrMn/NiCu devem envolver mecanismos de acoplamento interfacial.

É importante ressaltar a ausência de EB nas amostras mesmo após os tratamentos térmicos e irradiações iônicas. Apesar de não ser esperada a manifestação de EB perante tratamento térmico em um sistema com  $T_C < T_N$ , o mesmo não necessariamente se aplicaria para amostras submetidas à irradiação iônica, uma vez que os mecanismos de transferência de energia para o sistema neste caso não produzem aquecimento macroscópico das amostras (para os íons, energias, fluências e correntes utilizados no presente trabalho).

A ausência de EB nas amostras pode ser explicada por uma baixa constante de anisotropia e  $T_C$  da camada de NiCu, o que é esperado uma vez as amostras como-feitas também não apresentam anisotropia induzida durante a deposição com campo ou perante os tratamentos pós-deposição. Uma vez que a camada de IrMn apresenta elevada constante de anisotropia, a influência da camada de NiCu durante os tratamentos e irradiações é desprezível para a orientação dos momentos interfaciais da camada de IrMn.

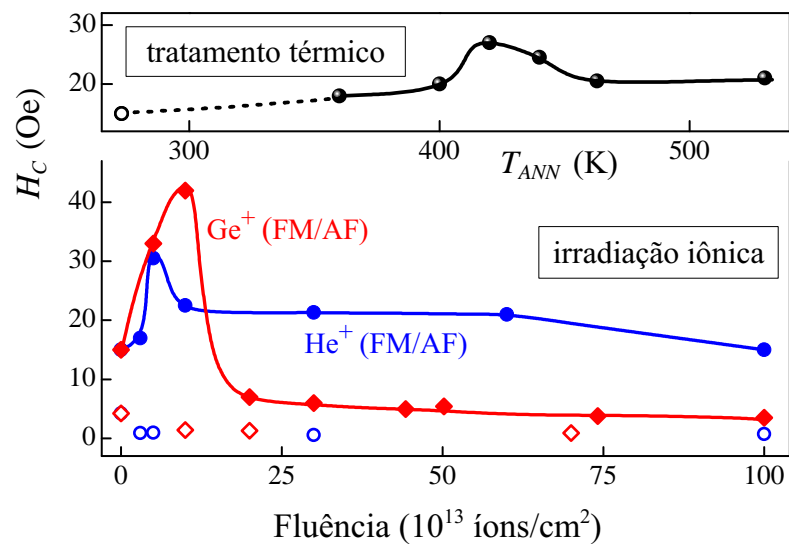


Figura 4.3: Painel superior:  $H_C$  como função da temperatura de tratamento térmico para o sistema IrMn/NiCu. Painel inferior:  $H_C$  como função da fluência da irradiação para o sistema IrMn/NiCu (símbolos cheios) e NiCu (símbolos vazios).

As modificações induzidas na coercividade do sistema podem ser melhor vistas na figura 4.3. O painel superior mostra as variações de  $H_C$  como função da temperatura dos tratamentos térmicos para o sistema IrMn/NiCu, onde podemos ver um pico largo da coercividade com a temperatura em torno de 420 K, com um máximo aumento de aproximadamente 2 vezes.

Por outro lado, a irradiação com íons de He leva a um aumento abrupto na coercividade para baixas fluências seguido de um decréscimo também abrupto. O máximo aumento em  $H_C$  observado é de 2 vezes, valor similar ao observado para as amostras tratadas termicamente. Já a irradiação com  $\text{Ge}^+$ , assim como a com  $\text{He}^+$ , também revela um pico agudo de  $H_C$  com a fluência, porém o maior aumento observado é de aproximadamente 3 vezes. É importante ressaltar que a queda observada após o pico neste caso leva a valores de  $H_C$  bastante inferiores aos observados com  $\text{He}^+$ , onde para fluências elevadas os valores aproximam-se do sistema não acoplado. Os símbolos vazados representam os dados obtidos para os filmes de NiCu não acoplados, submetidos à irradiação com  $\text{He}^+$  (círculos) e  $\text{Ge}^+$  (triângulos), onde vemos claramente que não são induzidas modificações relevantes no  $H_C$  de tais filmes.

Leighton e colaboradores explicaram aumento de  $H_C$  em filmes de  $\text{MnF}_2/\text{Fe}$  considerando um estado de frustração magnética na interface FM/AF<sup>[60]</sup>. Neste contexto, o máximo aumento da coercividade observado nos filmes submetidos a resfriamento em campo se dava na configuração de menor EB, o que corresponderia a uma configuração interfacial frustrada, com momentos magnéticos AF alinhados paralelamente e antiparalelamente à camada FM. A frustração interfacial seria capaz de promover um estado energeticamente favorável à formação de paredes de domínio que contribuiriam para o aumento da coercividade. Porém, as amostras aqui estudadas não apresentam EB sob nenhuma condição, de modo que não há evidências para supor a formação de regiões com forte acoplamento paralelo/antiparalelo na região interfacial. Deste modo, tal mecanismo é considerado inválido para a explicação do aumento da coercividade observado nas amostras estudadas neste trabalho.

De modo a explicar os resultados observados precisamos primeiramente analisar as modificações induzidas pelos diferentes procedimentos pós-deposição. O painel superior da figura 4.4 mostra simulações do alcance projetado dos íons de He e Ge nas amostras, realizadas através do software SRIM<sup>[35]</sup>. No caso das irradiações com  $\text{He}^+$ , podemos ver que a maioria dos íons atravessa a região da amostra sendo implantados no substrato. Por outro lado, as irradiações feitas com  $\text{Ge}^+$  levam à implantação da grande maioria dos íons na camada FM. Sendo assim, poderíamos esperar mudanças estruturais nas amostras implantadas com Ge. O painel inferior da figura 4.4 mostra medidas de difração de raios-X das amostras como-feita e irradiadas com  $\text{He}^+$  e  $\text{Ge}^+$ , onde os resultados não revelaram diferenças estruturais significantes entre as amostras. Apesar disso, ainda poderia ser esperada a formação de uma liga Ni-Ge na camada ferromagnética devido à implantação de Ge nesta última. Na literatura é relatado que a incorporação de Ge em filmes de NiFe poderia influenciar o modo de reversão da magnetização.<sup>[61]</sup> Outro efeito possível pela implantação de Ge relatado na literatura é um decréscimo de  $T_C$ , que ocorreria para concentrações de Ge maiores que 1%,<sup>[62]</sup> mas dados obtidos do software

SRIM<sup>[35]</sup> resultam em concentrações menores que 0,05%, de modo que o efeito de formação de ligas Ni-Ge na camada FM deve ser desprezível.

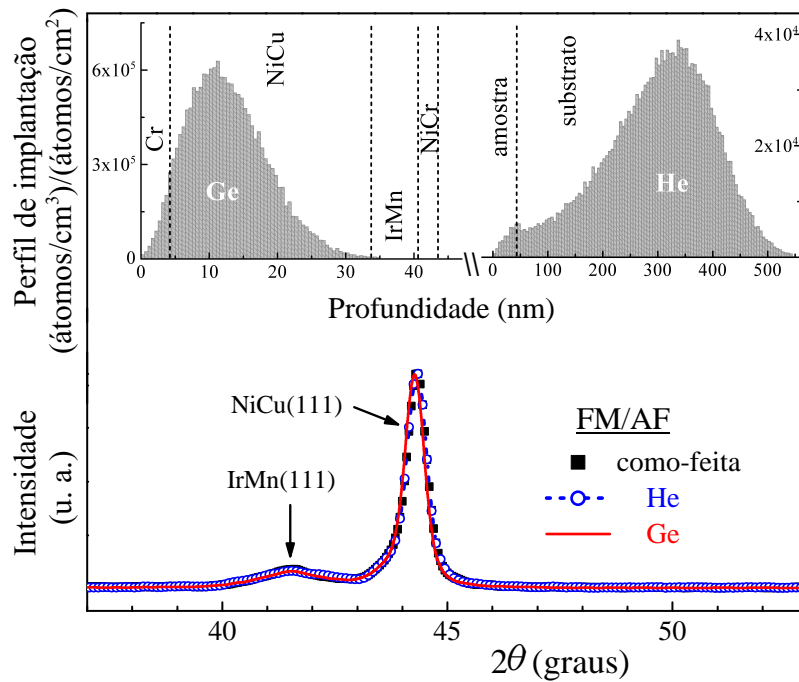


Figura 4.4: Pannel superior: Alcance projetado dos íons de He (direita) e Ge (esquerda) nas amostras. Pannel inferior: Espectro de difração de raios-X das amostras de NiCu/IrMn como-feita e irradiadas com  $\text{He}^+$  e  $\text{Ge}^+$ .

Uma vez que as modificações na coercividade foram observadas apenas nos filmes acoplados e sabendo que as implantações de  $\text{Ge}^+$  não afetaram consideravelmente a interface FM/AF, realizamos irradiações com íons de  $\text{Ar}^+$  à energia de 40 keV, de modo a obter uma maior criação de defeitos na região interfacial. O perfil de vacâncias criadas nas bicamadas estudadas em função da profundidade pode ser visto na figura 4.5, onde são comparados todos os íons utilizados neste estudo. A região interfacial está indicada pela linha verde, correspondendo a uma profundidade de 34 nm.

Os resultados da figura 4.5 mostram primeiramente uma baixa criação de vacâncias devido à irradiação com íons de He, o que é coerente com os resultados observados: as modificações na coercividade obtidas para as irradiações com  $\text{He}^+$  e para os tratamentos térmicos foram semelhantes e ambos procedimentos levam a uma baixa criação de defeitos nas camadas magneticamente ativas do sistema. Por outro lado, vemos que o número de vacâncias gerados pelas irradiações com  $\text{Ge}^+$  e  $\text{Ar}^+$  podem corresponder entre 15 e 20% da fluência para profundidades da ordem de 10 nm. Além disso as irradiações com  $\text{Ge}^+$  geram mais defeitos na região da camada FM próxima à superfície e não geram defeitos significativos na região interfacial. As irradiações com  $\text{Ar}^+$  assemelham-se às de  $\text{Ge}^+$  mas com uma quantidade menor de vacâncias

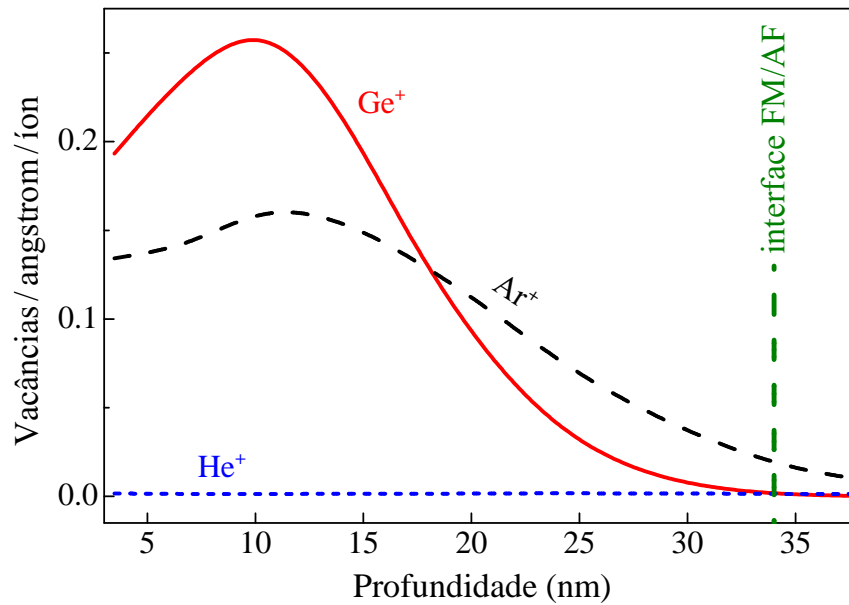


Figura 4.5: Número de vacâncias normalizada por íon incidente e profundidade, obtidas para os filmes de NiCu/IrMn irradiados com íons de He<sup>+</sup>, Ge<sup>+</sup> e Ar<sup>+</sup> à energia de 40 keV.

geradas no material FM, onde a principal diferença reside no número de vacâncias na região interfacial, que é consideravelmente maior que as irradiações com Ge<sup>+</sup> e He<sup>+</sup>.

As propriedades magnéticas das amostras irradiadas com Ar<sup>+</sup> mostram apenas uma redução da coercividade após implantação. Isto ocorreria pela mudança no tamanho dos domínios AF e/ou destruição do acoplamento interfacial, que de acordo com os dados anteriores é o fator responsável pelas mudanças observadas na coercividade.

Assim o grande aumento na coercividade observado nas amostras implantadas com Ge pode ser explicado considerando a criação de defeitos na camada FM. É mostrado na literatura, através de simulações<sup>[63]</sup> que quando o acoplamento entre os momentos na interface FM/AF é maior que o acoplamento FM/FM na camada ferromagnética, a camada AF é capaz de quebrar a camada FM em domínios, podendo assim explicar o aumento da coercividade. No caso das amostras implantadas com Ge, os defeitos na camada FM reduziram o acoplamento médio FM/FM levando ao efeito citado anteriormente.

Outro fator que poderia explicar o aumento da coercividade causado por defeitos na camada FM, seriam mudanças na rugosidade interfacial induzida pela implantação de Ge. É mostrado na literatura que este último efeito<sup>[64]</sup> pode levar a uma contribuição de anisotropias locais adicionais que levariam a uma barreira de energia adicional para o movimento de paredes de domínios, contribuindo assim para o aumento na coercividade. A rugosidade interfacial também poderia levar à contribuição de anisotropias de ordem elevada, que poderiam ter grande

influência na coercividade.<sup>[65, 66]</sup>

## 4.2 Sistema IrMn/NiFe

### Influência da ordem das camadas FM e AF

Primeiramente mostramos imagens de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão, no modo *cross section*, das amostras *bottom* e *top pinned* (figura 4.6). Ambas as imagens encontram-se na mesma orientação, com o substrato de Si sendo a camada vista nos cantos direitos inferiores das imagens. Das imagens de TEM podemos ver filmes com interfaces bem definidas apresentando pouca rugosidade. Conseguimos distinguir com clareza apenas a camada de IrMn (camada mais escura do filme), devido à sua massa atômica ser consideravelmente diferente dos outros materiais (NiFe, NiCr e Cr) e constatamos dessas imagens que a espessura desta camada é a mesma para ambas as amostras e condizente com a espessura nominal determinada pela taxa de deposição dos filmes ( $\approx 7$  nm).

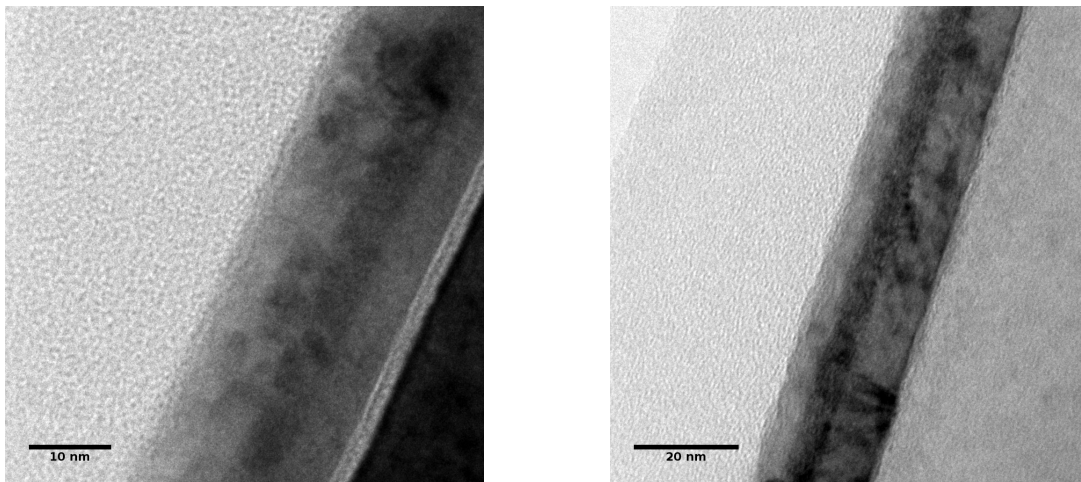


Figura 4.6: Imagens de TEM na configuração *cross section* para as amostras *bottom pinned* (esquerda) e *top pinned* (direita).

Na figura 4.7 são mostrados dados obtidos do AGFM para as amostras como-feitas com estruturas *bottom* e *top pinned*. Os gráficos mostram medidas com o campo aplicado em duas direções: na de maior  $H_{EB}$  ( $\phi_H = 0^\circ$ ) e de  $H_{EB}$  zero ( $\phi_H = 90^\circ$ )<sup>1</sup>. Podemos ver que as amostras já apresentam EB mesmo antes de serem submetidas a tratamento adicional após a deposição, sendo que a amostra *top pinned* apresenta um valor muito mais elevado de  $H_{EB}$  (255 Oe) se comparada à *bottom pinned* (60 Oe).

<sup>1</sup>O ângulo  $\phi_H = 0^\circ$  é definido como o ângulo do campo aplicado no AGFM com a direção de maior  $H_{EB}$ .

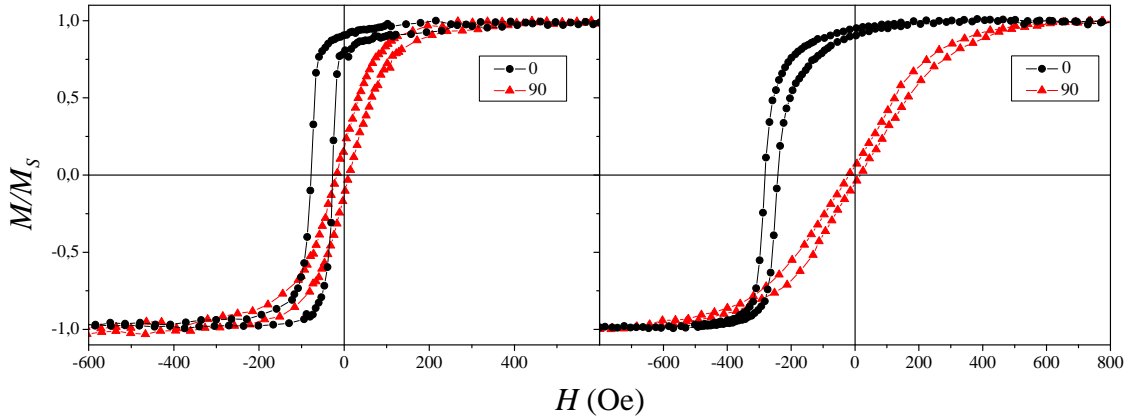


Figura 4.7: Curvas de histerese das amostras *bottom pinned* (esquerda) e *top pinned* (direita), para  $\phi_H = 0^\circ$  (círculos) e  $\phi_H = 90^\circ$  (triângulos).

A presença de EB induzido nas amostras como-feitas deve-se ao fato de as deposições terem sido feitas na presença de campo magnético. Na amostra *bottom pinned*, onde o IrMn é depositado primeiro, não esperaríamos EB induzido, pois o campo aplicado na deposição (130 Oe) é desprezível frente a anisotropia do material AF. Porém, dados da literatura<sup>[34]</sup> mostram instabilidades em sistemas que apresentam EB recém-depositados, onde variações ocorrem nas primeiras horas após as deposições, o que indicaria um estado não relaxado do sistema. Assim, podemos esperar que à medida que o material FM é depositado na presença de campo magnético, a interação de troca na interface FM/AF seria capaz de induzir EB no sistema.

No caso da amostra *top pinned*, o material FM é depositado primeiro e pode-se alinhar com o campo externo aplicado. Por outro lado, à medida em que as primeiras camadas de material AF são depositadas, o sistema não possui anisotropia suficiente para ordenar-se antiferromagneticamente, permitindo uma grande descompensação da interface pela interação com o material FM [figura 4.8 (a) e (b)].<sup>[67]</sup> À medida que o material AF cresce e aumenta sua anisotropia, alguns momentos interfaciais não-compensados seriam recuperados mas não o suficiente para extinguir ou reduzir drasticamente o EB.

Uma vez caracterizadas as amostras como-feitas, estas foram submetidas a irradiações iônicas e tratamentos térmicos na presença de campo magnético na direção paralela ao eixo de fácil magnetização. As curvas de histerese das amostras referidas são mostradas nas figuras 4.9 e 4.10, para as amostras *bottom pinned* e *top pinned*, respectivamente.

Podemos perceber que a amostra *bottom pinned* (figura 4.9) submetida à irradiação iônica e a tratamento térmico não apresenta mudanças significativas na forma, apenas nos valores de  $H_C$

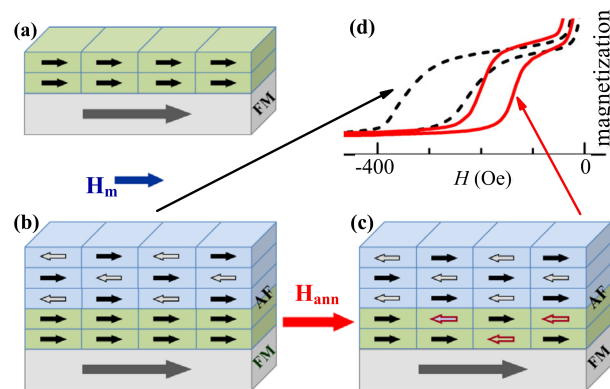


Figura 4.8: Representação da interface de um sistema *top pinned* durante o crescimento na presença de campo: (a) com as primeiras camadas de material AF depositado; (b) com todo o filme AF depositado e (c) após tratamento térmico.<sup>[67]</sup>

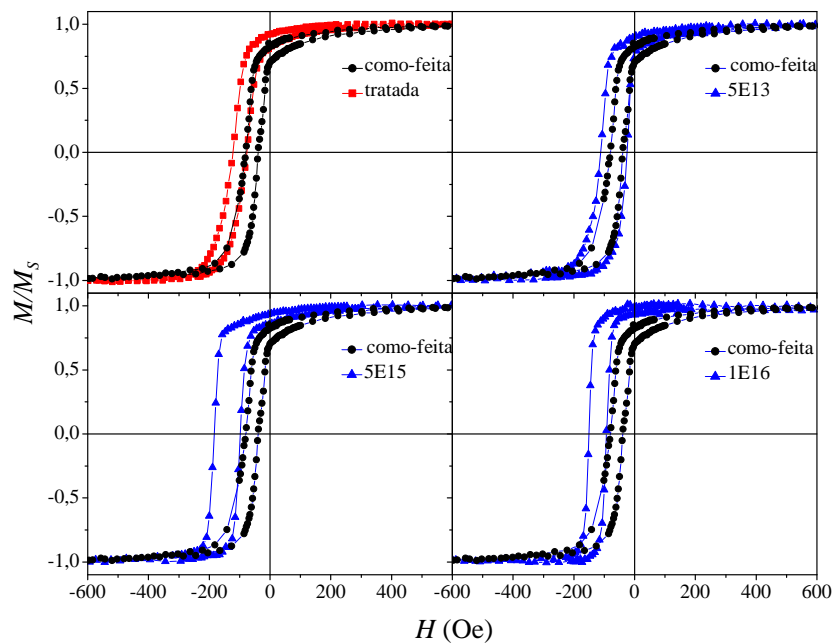


Figura 4.9: Curvas de histerese das amostras na configuração *bottom pinned* tratada (quadrados) e irradiadas a diferentes fluências (triângulos) – em  $\text{íons}/\text{cm}^2$  – em comparação à amostra como-feita (círculos) para  $\phi_H=0$ .

e  $H_{EB}$ , ao passo que a irradiação para fluências mais elevadas provoca um aumento considerável em  $H_{EB}$ . O aumento em  $H_{EB}$  para esta amostra é obtido perante qualquer tratamento adicional pós-deposição.

Por outro lado, a amostra *top pinned* sempre apresenta redução de  $H_{EB}$  perante qualquer tratamento pós-deposição, como podemos ver nas curvas de histerese mostradas na figura 4.10.



Assim como ocorre no caso da amostra *bottom pinned*, a forma das curvas de histerese não sofre modificações relevantes perante tratamento térmico e irradiação iônica a baixas fluências e à medida que a fluência aumenta, as amostras tendem a ficar mais macias.

As modificações induzidas em  $H_{EB}$  e  $H_C$  podem ser melhor vistas nas próximas figuras. Os valores de  $H_{EB}$  e  $H_C$  como função da fluência de irradiação para a amostra *bottom pinned* são mostrados na figura 4.11. Podemos ver que  $H_{EB}$  cresce com a fluência de irradiação, atingindo um máximo em  $6 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> e decrescendo para fluências maiores.

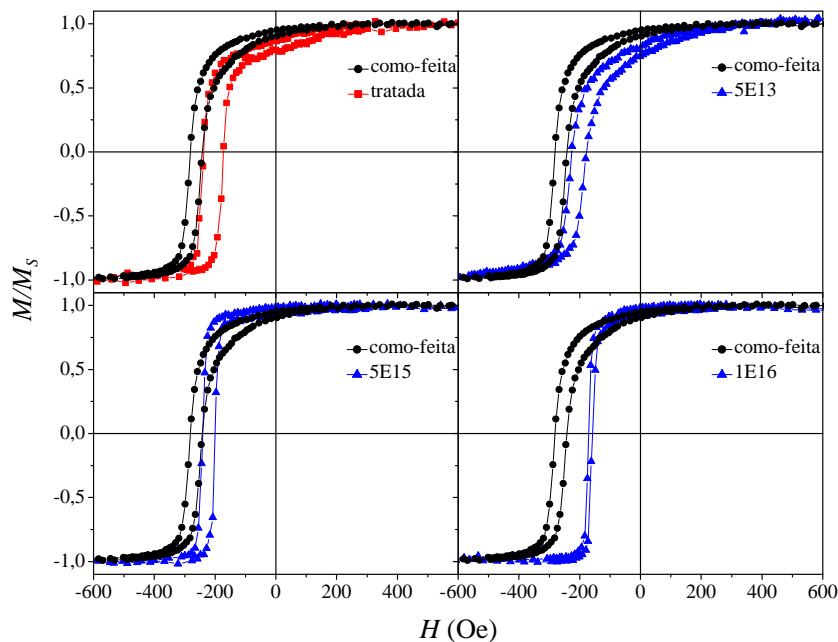


Figura 4.10: Curvas de histerese das amostras na configuração *top pinned* tratada (quadrados) e irradiadas a diferentes fluências (triângulos) – em íons/cm<sup>2</sup> – em comparação à amostra como-feita (círculos) para  $\phi_H=0$ .

O comportamento observado para  $H_{EB}$  com a fluência visto na figura 4.11 é semelhante ao observado na literatura para a maioria dos casos em sistemas *bottom pinned*. Como já mencionado nas sessões anteriores, a literatura geralmente considera a perda de energia eletrônica e nuclear dos íons no sistema, como os processos responsáveis pelas modificações no  $H_{EB}$ . Porém, uma vez que é mostrada uma correlação destas últimas apenas com os defeitos gerados pela perda de energia nuclear,<sup>[15]</sup> basearemos nossas discussões considerando apenas este último mecanismo.

O aumento de  $H_{EB}$  é atribuído à criação de defeitos no material AF, fora da região interfacial. Este último mecanismo, permite a orientação de momentos interfaciais de grãos anteri-

ormente muito rígidos (isto é, com anisotropia muito elevada) que agora possuem anisotropia reduzida devido a defeitos induzidos pela perda de energia nuclear dos íons. Por outro lado, defeitos na interface levariam à destruição do acoplamento FM-AF contribuindo para a redução de  $H_{EB}$ . Este último mecanismo seria mais importante para fluências elevadas.

Como já mencionado, o  $H_{EB}$  para o sistema *top pinned* mostra apenas uma redução perante tratamentos pós-deposição em relação à amostra como-feita. O comportamento de  $H_{EB}$  com a fluência de irradiação pode ser visto na figura 4.12, onde vemos uma redução abrupta de  $H_{EB}$  para fluências até  $5 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, a partir de onde começa a haver um aumento de  $H_{EB}$ . O valor máximo é atingido para fluências entre  $1 \times 10^{15}$  e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, porém, este valor ainda é menor que o da amostra como-feita.

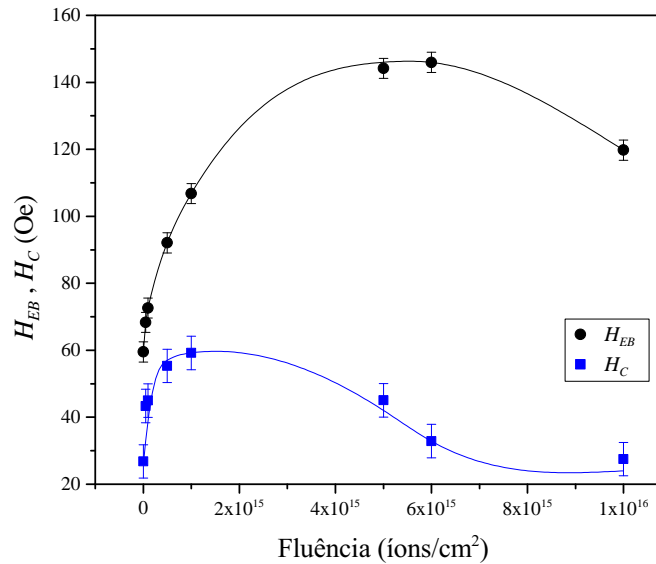


Figura 4.11: Valores de  $H_{EB}$  (círculos) e  $H_C$  (quadrados) como função da fluência para a amostra *bottom pinned*. As linhas servem de guia aos olhos.

Os mecanismos responsáveis pelas modificações induzidas no sistema *top pinned* devem ser os mesmos que agem no sistema *bottom pinned*, porém o estado inicial do EB nessas amostras é bastante diferente devido à presença de campo aplicado na deposição. Como já dito, na amostra *top pinned*, a interface AF cresce de modo que se permite uma grande descompensação magnética pelo contato com o material FM. Na literatura é mostrado que tratamentos térmicos levam apenas à redução do EB neste tipo de sistema<sup>[67]</sup> [figura 4.8(c)] pois fazem com que o material AF recupere parte de sua ordem natural na interface.

O processo acima descrito deve ocorrer também para amostras irradiadas com íons o que explica a redução de  $H_{EB}$  para qualquer fluência. Porém, o maior valor de  $H_{EB}$  obtido via ir-

radiação iônica (245 Oe para fluência de  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>) é consideravelmente maior que o obtido via tratamento térmico (205 Oe), assim como ocorre para a amostra *bottom pinned*. A diferença destes dois processos novamente seria atribuída à criação de defeitos pela irradiação iônica. Podemos pensar que a baixas fluências, a criação de defeitos no material AF causa frustrações na estrutura (sem grandes mudanças na anisotropia), que podem levar à recuperação da ordem AF interfacial, levando à redução de  $H_{EB}$ , porém, à medida que a fluência aumenta temos um processo semelhante ao que ocorre nas amostras *bottom pinned*, onde grãos AF duros têm sua anisotropia reduzida pelos defeitos permitindo seu reordenamento na interface. Novamente a queda no valor de  $H_{EB}$  observada para fluências elevadas seria atribuída à destruição do acoplamento interfacial pelos defeitos gerados.

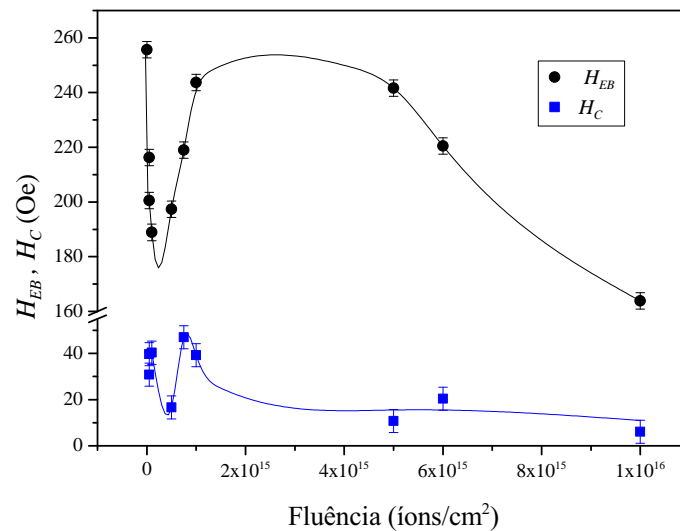


Figura 4.12: Valores de  $H_{EB}$  (círculos) e  $H_C$  (quadrados) como função da fluência para a amostra *top pinned*. As linhas servem de guia aos olhos.

De modo a verificar a existência de interdifusão interfacial gerada pelo tratamento térmico ou pelas irradiações iônicas, foram feitas medidas de MEIS para as amostras *bottom* e *top pinned*, como-feitas, tratadas e irradiadas (com íons de  $\text{He}^+$  a 40 keV e fluência de maior aumento do  $H_{EB}$ ). Os dados obtidos são mostrados na figura 4.13, onde vemos que não há diferenças nos espectros das amostras referidas. Em ambas as amostras, o único pico que se apresenta isolado dos demais é o do Ir, pois sua massa é muito superior a dos outros elementos constituintes das amostras. Se houvesse qualquer interdifusão nesta camada, a forma do pico seria modificada, mas não observamos tal efeito. Este resultado corrobora os dados da literatura<sup>[68, 69]</sup> que mostram que para irradiações com íons leves como He, apenas defeitos pontuais são gerados no sistema.

Uma vez que não observamos interdifusão interfacial induzida tanto pelos tratamentos térmicos quanto irradiações iônicas, utilizamos a técnica que XAS na região XANES para verificar possíveis modificações na estrutura local dos filmes estudados. Escolhemos a borda K do Mn para a realização do experimento pois é o constituinte mais abundante da liga IrMn e mais suscetível a ligações químicas com elementos da interface (Ni e Mn).

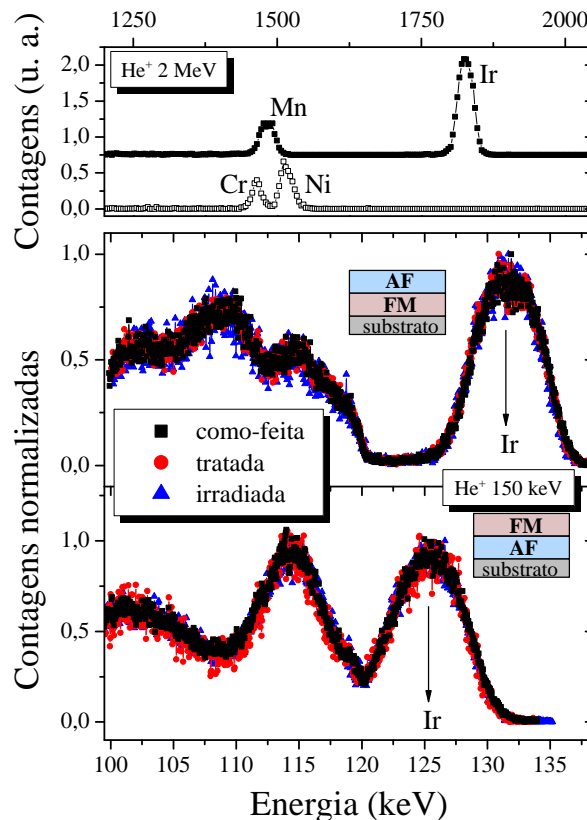


Figura 4.13: Superior: espectros de RBS das amostras de calibração de IrMn e NiCr. Inferior: espectros de MEIS (obtidos com íons de He à energia de 150 keV e ângulo de espalhamento de 120 graus) das amostras *bottom pinned* (inferior) e *top pinned* superior), como-feita (quadrados), tratada termicamente (círculos) e irradiada (triângulos).

A figura 4.14 mostra espectros de XANES de amostras *bottom pinned* como-feita, tratada e irradiada com fluência de  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Podemos distinguir diferenças apenas no espectro da amostra irradiada, mais notável na região entre 6550 e 6555 eV (não podemos perceber diferenças entre os espectros das amostras como-feita e tratada termicamente).

De modo a compreender a causa das diferenças observadas nos espectros de XANES, foram feitas simulações destes últimos utilizando o programa FEFF8.4.<sup>[59]</sup> O parâmetro de entrada das simulações é a estrutura do material analisado e a borda escolhida para a medida. Assim sendo, medidas de RBS foram feitas para obtermos a estequiometria exata das ligas constituintes das amostras. O painel superior da figura 4.13, mostra os espectros obtidos para filmes de IrMn(25

nm) e NiCr (6 nm), de onde a estequiometria é obtida através da razão das áreas dos picos ponderada pela secção de choque de retroespalhamento<sup>[70]</sup> - como mencionado na secção 3 os valores obtidos são IrMn<sub>3</sub> e Ni<sub>53</sub>Cr<sub>47</sub>.

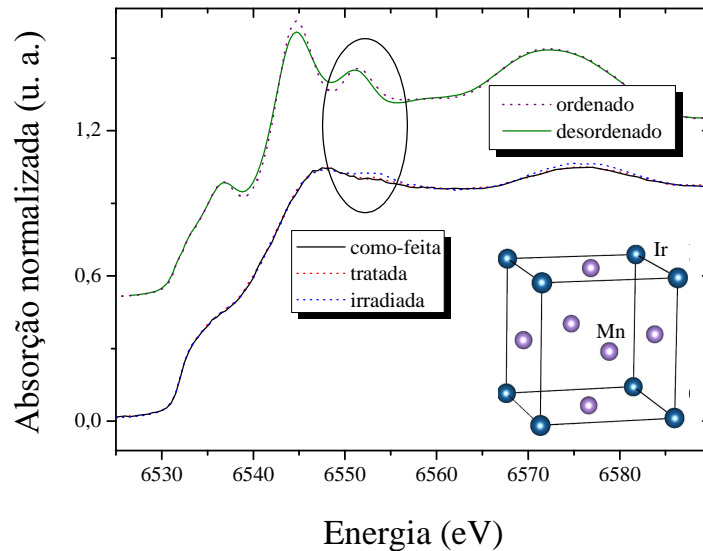


Figura 4.14: Espectros de XANES medidos na borda K do Mn (inferior) para as amostras como-feita (preto contínuo), tratada (vermelho tracejado) e irradiada (azul tracejado). Na parte superior do gráfico são mostradas as simulações feitas para o sistema IrMn<sub>3</sub> ordenado (magenta tracejado) e desordenado (verde contínuo). A célula unitária da estrutura considerada para o IrMn<sub>3</sub> nas simulações está ilustrada no canto inferior direito.

As simulações foram feitas para a fase quimicamente ordenada L12 do IrMn<sub>3</sub><sup>[71, 72]</sup>, grupo espacial #221 (célula unitária ilustrada na figura 4.14). Uma vez que as amostras são crescidas por desbastamento iônico, não esperamos ordenamento químico presente, de modo que tal efeito foi considerado mudando aleatoriamente a posição dos átomos na célula unitária e fazendo a média sobre várias simulações.

Os resultados das simulações são mostrados na parte superior da figura 4.14, onde a curva tracejada representa o sistema ordenado e a linha contínua o sistema desordenado. Comparando as simulações com os dados, percebemos que a oscilação observada para a amostra irradiada na região entre 6550 e 6555 eV corresponde a um pico mais claramente definido na simulação para o sistema ordenado, indicando que a irradiação iônica poderia levar a um processo de ordenamento químico no sistema.

Ordenamento químico em baixas temperaturas já foi observado na literatura para irradiações de He no regime de energias de 100 keV: Ravelosona e colaboradores<sup>[73]</sup> mostraram um ordenamento da liga FePt para a fase L10 obtido com irradiações de He<sup>+</sup> a uma temperatura de 280 °C. A explicação dada pelos autores para tal processo é que os poucos deslocamentos

atômicos causados pela irradiação iônica combinado com uma mobilidade elevada devido ao aumento de temperatura, leva a um relaxamento dos defeitos na fase ordenada, que neste caso seria energeticamente favorável. O mesmo efeito foi observado na literatura para a liga FePd em temperaturas menores que 200 °C.<sup>[74]</sup>

As irradiações feitas nas amostras aqui estudadas foram feitas com corrente de 100 nA/cm<sup>2</sup> que não é suficiente para causar aquecimento macroscópico das amostras. Assim sendo, não podemos considerar mobilidade dos átomos espalhados elevada por aumento de temperatura. Por outro lado, cálculos teóricos apontam que a estrutura magnética triangular T1 da fase L12 do IrMn<sub>3</sub>,<sup>[71]</sup> apresenta uma menor energia livre, se comparada com a fase  $\gamma$  desordenada. Assim sendo, podemos supor que os átomos espalhados com mobilidade elevada deveriam relaxar na fase ordenada.

O ordenamento químico do sistema é consistente com os resultados observados para as propriedades magnéticas: observamos um maior aumento de  $H_{EB}$  perante irradiação iônica (se comparado com tratamento térmico) e a fase T1 L12 do IrMn<sub>3</sub> apresenta maior momento magnético dos átomos de Mn, maior temperatura de Néel e maior constante de acoplamento.<sup>[71]</sup> Além disso, é mostrado na literatura um maior valor de  $H_{EB}$  para o sistema IrMn<sub>3</sub>/Fe<sup>[75]</sup> de modo que é factível considerar o ordenamento químico como responsável pelo maior aumento do EB observado em sistemas irradiados com íons. É importante ressaltar que apenas átomos intersticiais com elevada mobilidade seriam passíveis de contribuir para o processo de ordenamento químico, de modo que intersticiais com baixa mobilidade se comportariam como defeitos pontuais.

Quanto às modificações no  $H_C$ , vemos nas figuras 4.12 e 4.11 um comportamento similar ao de  $H_{EB}$ . No caso da amostra *bottom pinned*, o  $H_C$  ilustrado na figura 4.11 mostra um aumento do mesmo para irradiações a fluências baixas seguido por uma redução para fluências superiores a  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, onde vemos uma similaridade entre as modificações no  $H_{EB}$  e no  $H_C$ , apesar de as fluências em que ocorrem os valores máximos serem distintas. Estes dados mostram modificações no  $H_C$  diferentes das observadas previamente na literatura, onde houve apenas redução do mesmo com o aumento da fluência.<sup>[76]</sup>

As modificações no  $H_C$  devem depender das modificações no  $H_{EB}$ , mais especificamente mudanças na anisotropia rodável, assim como de mudanças na estrutura do material FM. De modo a elucidar as modificações na coercividade vindas da anisotropia rodável, foram feitas medidas de FMR, pois como vimos anteriormente (sessão 3.5), podemos extrair facilmente tal contribuição dessas medidas. Foi escolhido o sistema *bottom pinned* para tais análises, uma vez que observamos modificações monótonas no  $H_C$  apenas neste último.

A figura 4.15 mostra espectros do campo de ressonância ( $H_{res}$ ) como função do ângulo do campo magnético aplicado ( $\phi_H$ ) para quatro fluências distintas (as medidas foram feitas para todas as amostras: como-feitas, tratadas e irradiadas). As medidas são representadas por símbolos e os ajustes feitos através do modelo descrito na sessão 3.5 são representados por linhas contínuas e já estão deslocados do valor do campo de anisotropia rodável ( $H_{RA}$ ) para melhor visualização da concordância do ajuste.

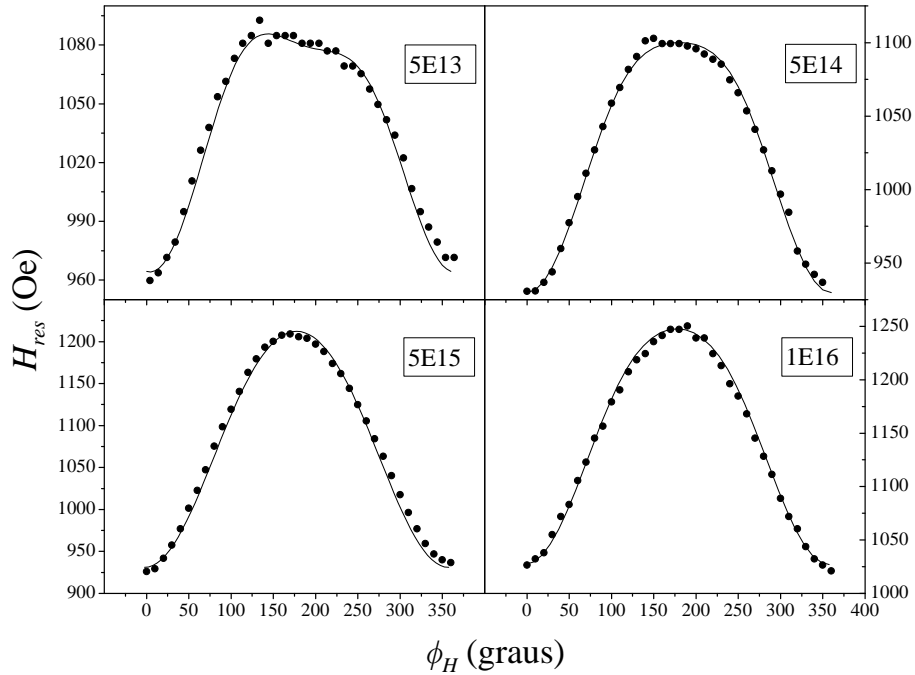


Figura 4.15: Medidas de FMR (símbolos) e simulações (linhas) feitas para amostras irradiadas a diferentes fluências (em íons/cm<sup>2</sup> conforme a figura).

Podemos ver na figura 4.15 uma assimetria na medida de FMR da amostra irradiada à fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, efeito que também ocorreu para as fluências de  $1 \times 10^{14}$  e  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Tal efeito poderia ser atribuído a alguma espécie de efeito de treinamento das amostras, não aparente nas medidas de magnetização via AGFM. Sendo assim, as medidas foram feitas novamente mas o resultado obtido foi o mesmo, com as medidas apresentando assimetria. Tal assimetria é relatada na literatura e é atribuída ao desalinhamento dos eixos de anisotropia dos materiais FM e AF<sup>[77]</sup>, que segundo os autores pode ocorrer devido à própria desordem do sistema. Como as medidas de FMR das amostras referidas foram feitas somente após a irradiação, não podemos dizer que tal desalinhamento dos eixos de anisotropia foi induzido pelo processo de irradiação iônica.

Os parâmetros utilizados para os ajustes das simulações de FMR foram:  $\omega/\gamma = 3320$  Oe;  $M_{FM} = 780$  emu/g e  $H_U = 25$  Oe. Os valores do campo de *exchange bias* obtidos das medidas de FMR ( $H_{EB}^{FMR}$ ) e do campo de anisotropia rodável ( $H_{RA}$ ) são mostrados nas figuras 4.16 e 4.17,

onde são comparados com os valores de  $H_{EB}$  e  $H_C$ , respectivamente (obtidos das medidas via AGFM).

Podemos ver na figura 4.16 que as variações do EB com a fluência obtido pelas diferentes técnicas de medida são bastante parecidas, porém os valores são diferentes: os medidos via FMR são inferiores aos obtidos via AGFM. É estabelecido na literatura que técnicas de medidas diferentes podem prover resultados diferentes do acoplamento interfacial<sup>[78, 52, 54]</sup> e é relatado que para filmes de NiO/NiFe os valores de EB obtidos via FMR são inferiores aos obtidos via magnetorresistência.<sup>[79]</sup> Tal diferença é atribuída à assimetria na histerese, característica de sistemas que apresentam EB e essa diferença deveria se manifestar nos valores obtidos de curvas de histerese, uma vez que estas também mostram tal assimetria. Mas uma vez que o comportamento do EB observado com a fluência é muito similar para ambas as técnicas de medida, as conclusões obtidas das modificações induzidas pela irradiação permanecem válidas.

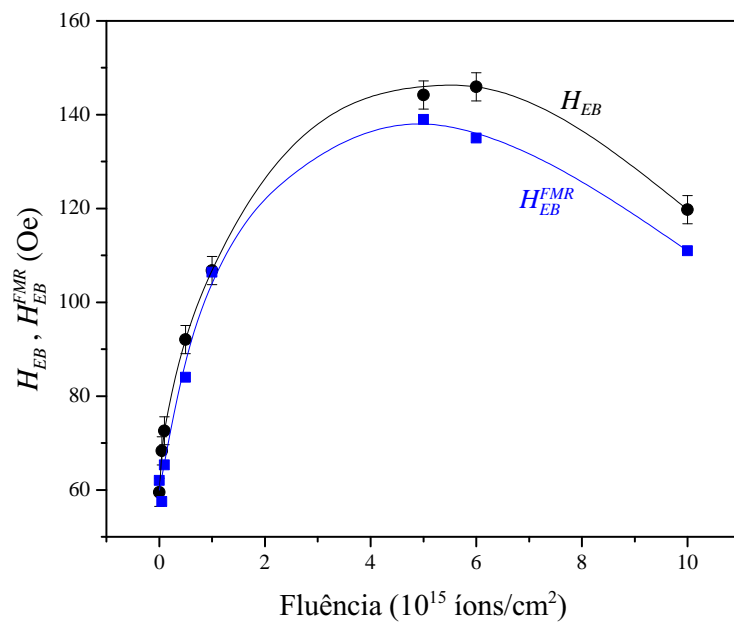


Figura 4.16: Campo de *exchange bias* obtido por medidas via AGFM (círculos) e FMR (quadrados) como função da fluência de irradiação para a amostra *bottom pinned*. As linhas servem de guia aos olhos.

As variações na coercividade e na anisotropia rodável como função da fluência podem ser vistas na figura 4.17, onde são mostrados os dados obtidos de medidas do AGFM e dos ajustes das medidas de FMR. Observamos que a forma de  $H_{RA}$  com a fluência é semelhante a  $H_C$ , porém, uma vez que os valores de  $H_{RA}$  obtidos são negativos, vemos na realidade uma redução de  $H_{RA}$  até  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> seguido de um aumento para fluências maiores.  $H_{RA}$  negativa é relatada na literatura para os sistemas Co/Cr<sup>[78]</sup> e Co/FeMn<sup>[80]</sup> foi atribuída ao acoplamento antiferromagnético entre os momentos na interface FM/AF.



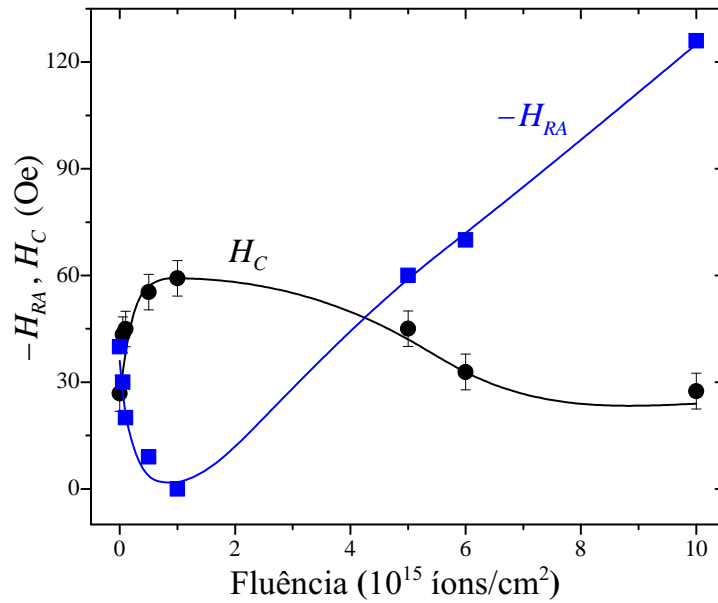


Figura 4.17:  $H_C$  obtido por curvas de histerese medidas no AGFM (círculos) e campo de  $H_{RA}$  obtido dos ajustes das medidas de FMR (quadrados) como função da fluência de irradiação. As linhas servem de guia aos olhos.

O valor de  $H_{RA}$  é determinado através dos ajustes das medidas de FMR, onde basicamente dois fatores podem influenciar no valor obtido: 1)  $M_{FM}$ ; 2)  $\omega/\gamma$ . O valor de  $M_{FM}$  usado é o valor padrão na literatura para  $Ni_{81}Fe_{19}$  e poderia sofrer alterações devido aos defeitos induzidos pela irradiação. De modo a verificar mudanças neste último, foram feitas medidas em um magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer* - VSM),<sup>1</sup> onde os resultados mostraram que não há variações de  $M_{FM}$  dentro da precisão do equipamento (5%). Já o fator  $\omega/\gamma$  depende basicamente do fator  $g$  de spin do  $Ni_{81}Fe_{19}$  e pode sofrer algumas variações. O valor utilizado neste trabalho é frequente na literatura para a liga  $Ni_{81}Fe_{19}$ .<sup>2</sup>

De modo a compreender melhor os comportamentos de  $H_C$  e  $H_{RA}$ , mostramos a figura 4.18, que representa um esquema das orientações de  $M_{FM}$  e dos dois tipos de UCS interfaciais em regimes de alto ( $H_{res}$ ) e baixo (laço de histerese) campo magnético aplicado. Tais tipos de UCS correspondem aos grãos que efetivamente contribuem para  $H_{EB} - M_{set}$  - e grãos que contribuem apenas para a anisotropia rodável (RA) -  $M_{RA}$ .<sup>3</sup> É importante ressaltar que  $H_{EB}$  permanece negativo mesmo quando  $M_{FM}$  e  $M_{set}$  estão acoplados antiparalelamente ( $J < 0$ ) uma vez que  $M_{set}$  mantém sua direção oposta ao campo de orientação do EB. Se um campo muito forte é capaz de induzir a reorientação de  $M_{set}$  do estado antiparalelo para paralelo e por algum motivo

<sup>1</sup>As medidas de  $M_{FM}$  foram feitas em um VSM na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por Sabrina Nicolodi de Oliveira Viegas.

<sup>2</sup>Mesmo utilizando os menores valores encontrados na literatura - que não correspondem aos normalmente utilizados - obtivemos valores negativos de  $H_{RA}$  para fluências elevadas.

<sup>3</sup>Para uma melhor visualização, consideramos  $H$  aplicado ao longo do eixo fácil do FM e UCS.

essa orientação é congelada, este UCS irá contribuir para EB positivo em uma medida posterior. Se por outro lado, durante o resfriamento o acoplamento antiparalelo é estabelecido, então estes momentos irão contribuir para EB negativo em medidas posteriores, no máximo campo usado para saturar o material FM.

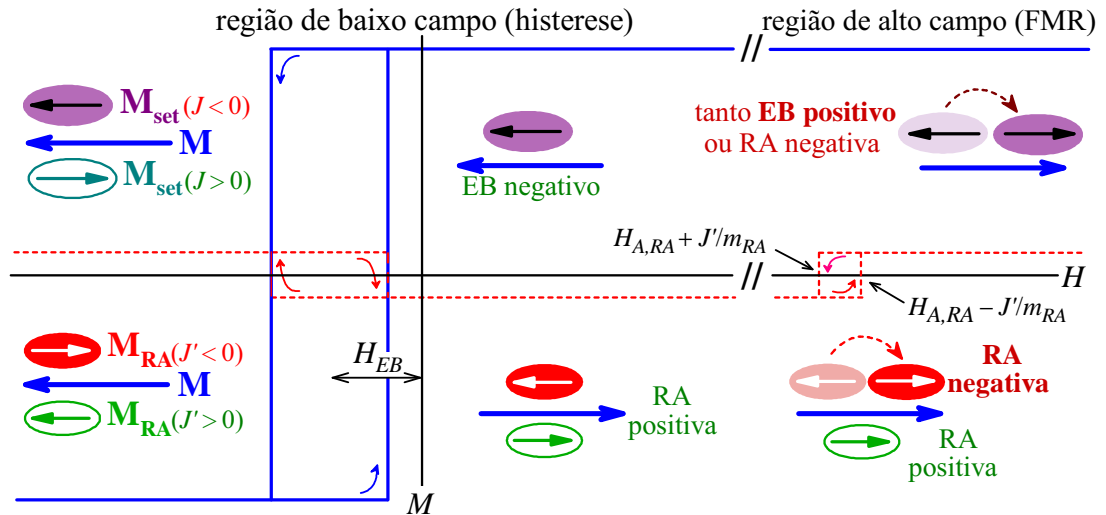


Figura 4.18: Esquema das orientações de  $M_{FM}$ ,  $M_{set}$  e  $M_{RA}$  em condições de baixo (histerese) e alto campo (FMR). A linha contínua representa a curva de histerese correspondente ao FM e a  $M_{RA}$  acoplado antiparalelamente a  $M_{FM}$ .

A discrepância observada entre os valores de  $H_{EB}$  e  $H_{EB}^{FMR}$  normalmente corresponde a  $H_{EB} < H_{EB}^{FMR}$  dado que os UCS (que são estáveis em uma medida de FMR) podem ser instáveis em uma medida de magnetização. Nossas amostras apresentam  $H_{EB} > H_{EB}^{FMR}$  que será explicado pela mudança do acoplamento entre os momentos magnéticos dos grãos induzido pelo campo magnético aplicado (*field-induced-flips*) considerando que  $H_{res}$  é grande o suficiente para induzir a reorientação entre estados de acoplamento paralelo-antiparalelo, que é revertido na redução do campo. Isto é, enquanto em medidas de FMR os  $M_{set}$  acoplados antiparalelamente mas reorientados para ser paralelos a  $M_{FM}$ , reduzem o EB ordinário e contribuem para RA negativa, por outro lado aumentam  $H_{EB}$  negativo, resultando em  $H_{EB} > H_{EB}^{FMR}$ .

Independente do tipo ou intensidade ( $J'$ ) do acoplamento entre  $M_{FM}$  e  $M_{RA}$ , o campo coercivo de uma bicamada FM/AF deveria aumentar se comparada à uma amostra de controle FM devido à energia adicional necessária para reverter os UCS. O mesmo vale para a RA, sempre positiva para  $J' > 0$ . Entretanto, esta permanece positiva mesmo que  $J' < 0$  contanto que o campo de medida não seja forte o suficiente para induzir a transição de ordenamento antiparalelo para paralelo dos UCS rodáveis. RA negativa pode ser obtida apenas se tais transições

ocorrem vindas de uma competição entre o termo Zeeman,  $H_{RA} = 2K_{RA}/M_{RA}$  e  $J'$ . Para um FM saturado ( $\mathbf{M}_{FM} // \mathbf{H}$ ) podemos escrever a energia de um grão rodável como:

$$\frac{E_{RA}}{V_{RA}M_{RA}} = \frac{1}{2}H_{RA} \sin^2 \phi_{RA} - H' \cos(\phi_H - \phi_{RA}) \quad (4.1)$$

com  $H' = H + J'/M_{RA}$ . Para  $J'$  negativo e o eixo fácil de  $M_{RA}$  paralelo a  $H$ ,  $M_{RA}$  irá se reorientar de modo a ser paralelo a  $H$  e conseqüentemente a  $M_{FM}$  se  $H > H_{RA} - J'/M_{RA}$  e recuperará o ordenamento original quando  $H < H_{RA} + J'/M_{RA}$ . Após a reorientação os UCS com  $J'$  negativo contribuem para a RA negativa. Estas transições estão mostradas na figura 4.18.

Os mecanismos responsáveis pelas mudanças no  $H_C$  no EB, os quais foram atribuídos à criação de defeitos, que deve afetar da mesma maneira  $K_{RA}$ . Por outro lado, os efeitos provocados em  $H_{RA}$  e  $K_{RA}$  são opostos, explicando a anticorrelação entre  $H_C$  e  $H_{RA}$  e o aumento da coercividade.

## **Evolução temporal do EB no sistema *bottom pinned***

Uma vez investigadas as modificações no EB dos sistemas *bottom* e *top pinned*, focaremos no estudo das mudanças temporais do EB, como relatadas na sessão 2.1.3. Para tal estudo, escolhemos o sistema *bottom pinned* uma vez que possuímos uma maior quantidade de informações sobre as modificações estáticas induzidas em tal sistema.

As amostras foram irradiadas com duas fluências distintas:  $5 \times 10^{13}$  e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> e foram medidas no AGFM em diferentes tempos após a irradiação. Para cada fluência, foram estudadas amostras mantidas a três temperaturas distintas: 200 K (amostra resfriada); temperatura ambiente (RT) e 350 K (aquecida). Em todas as temperaturas, as amostras foram mantidas na ausência de campo magnético aplicado. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

As figuras 4.19 e 4.20 mostram os valores de  $H_{EB}$  normalizado pelo seu valor medido imediatamente após a irradiação ( $H_{EB0}$ ) como função do tempo após a irradiação para as três temperaturas de armazenamento, para as amostras irradiadas à fluências de  $5 \times 10^{15}$  e  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Podemos ver em ambos os casos que a amostra mantida resfriada não apresenta aumento de  $H_{EB}$  como função do tempo e que as amostras mantidas nas demais temperaturas obedecem bem uma lei logarítmica de aumento temporal, confirmando resultados relatados na literatura em sistemas similares.<sup>[17, 16]</sup> Amostras não-irradiadas foram monitoradas e não apresentaram variações temporais.

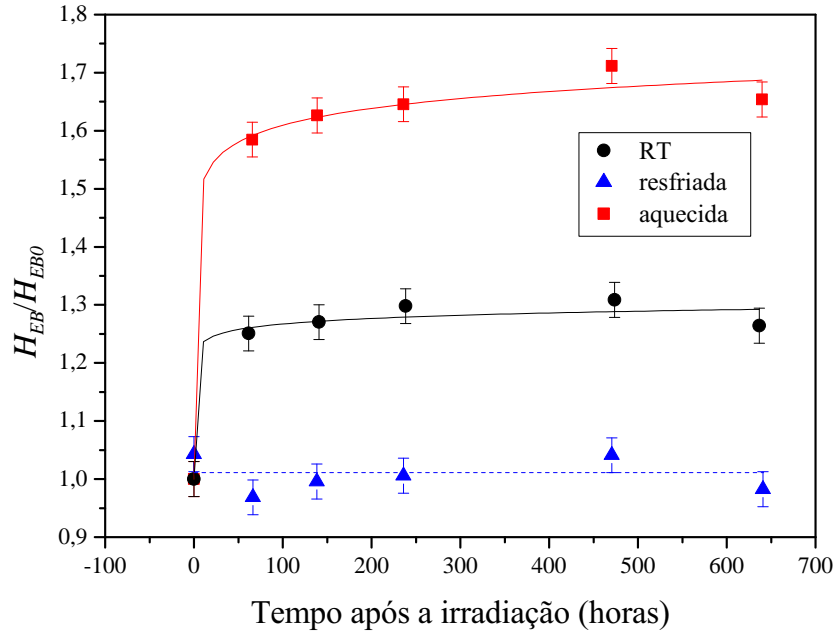


Figura 4.19:  $H_{EB}/H_{EB0}$  como função do tempo da medida após a irradiação para a amostra irradiada à fluência de  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> mantida a três temperaturas distintas: ambiente (círculos); 200 K (triângulos) e 350 K (quadrados). A linha tracejada serve de guia aos olhos e as demais representam um ajuste logarítmico dos dados.

O aumento obtido com o tempo após a irradiação é bastante considerável, chegando até a 100% para a amostra aquecida irradiada com fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>. Este valor é consideravelmente maior que os obtidos na literatura até então (que chegam até 50%) em sistemas similares irradiados com íons,<sup>[17, 16]</sup> porém é da ordem do obtido em sistemas recém depositados que apresentam tal instabilidade temporal.<sup>[34]</sup> Além disso, os tempos de saturação de  $H_{EB}$  são similares a sistemas recém-depositados<sup>[34]</sup> e podem tanto diferir<sup>[17]</sup> como ser similares<sup>[16]</sup> a sistemas irradiados com íons.

O sistema cuja evolução temporal do EB devida à irradiação iônica é estudado na literatura é IrMn/CoFe (com irradiações de He a 10 keV) e o cuja evolução temporal é estudada imediatamente após a deposição é NiO/NiFe. Sendo assim, as diferenças nos tempos de saturação e percentual de aumento com o tempo podem ser devidas a diferenças intrínsecas dos sistemas.

Outro fato que deve ser ressaltado é que nos sistemas irradiados com íons estudados na literatura as amostras são tratadas termicamente antes das irradiações iônicas. Tal procedimento pode levar a uma pré-estabilização do sistema o que poderia explicar o aumento máximo de  $H_{EB}$  menor que o obtido no presente trabalho.

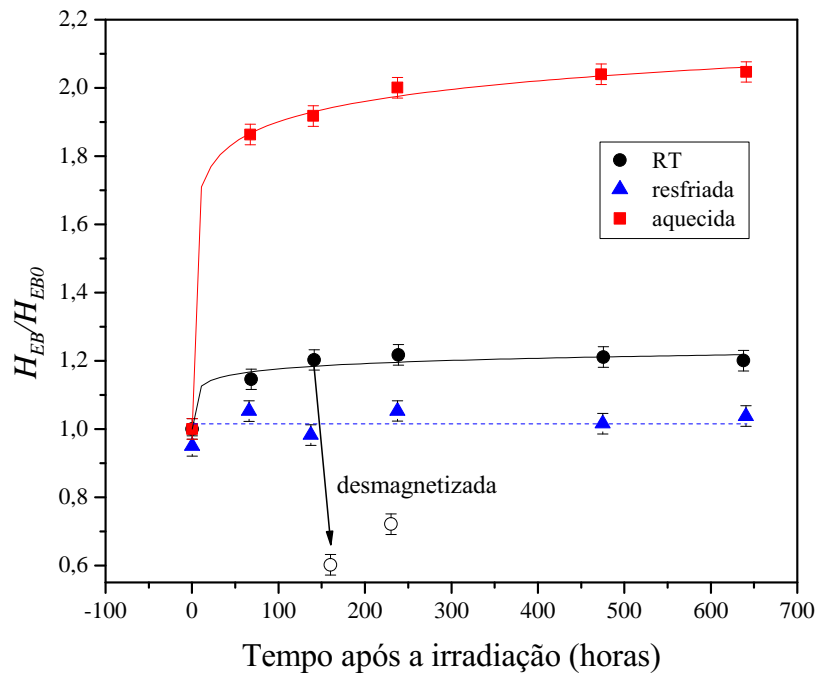


Figura 4.20:  $H_{EB}/H_{EB0}$  como função do tempo da medida após a irradiação para a amostra irradiada à fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> mantida a três temperaturas distintas: ambiente (círculos); 200 K (triângulos) e 350 K (quadrados). A linha tracejada serve de guia aos olhos e as demais representam um ajuste logarítmico dos dados. Os círculos vazados representam a amostra submetida à desmagnetização.

Na literatura é mostrado que amostras mantidas na presença de campo na direção contrária a da deposição mostram uma reversão temporal do EB<sup>[34]</sup> na direção contrária. No presente trabalho, as amostras são mantidas na ausência de campo externo, mas estão sujeitas à magnetização remanente da camada FM. De modo a verificar a influência deste último fator, a amostra irradiada com fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> foi desmagnetizada aproximadamente 150 h após a irradiação, como pode ser visto na figura 4.20 (símbolos vazados). A amostra foi mantida nesta condição e medida 24 h depois, desmagnetizada novamente e medida 3 dias depois (todos os procedimentos feitos em temperatura ambiente).

Na figura 4.20 podemos ver uma drástica redução do EB 24h após a desmagnetização, o que mostra uma grande instabilidade magnética em um tempo no qual o valor de  $H_{EB}$  atingiu um valor de saturação. O fato de a redução do  $H_{EB}$  observada no processo de desmagnetização ser o dobro (40%) do que o aumento temporal obtido na ausência de campo, nos leva à hipótese de que o  $H_{EB}$  já havia acumulado um aumento de 20% até o momento da primeira medida e que (até aproximadamente 150 h) a amostra não havia ainda atingido um estado estável.

Outro fato interessante a respeito do aumento temporal nestes sistemas pode ser visto na

figura 4.21. Podemos ver que o aumento temporal obtido em temperatura ambiente é maior para a amostra irradiada à fluência de  $5 \times 10^{15}$  ( $\approx 25\%$ ) se comparado à fluência de  $5 \times 10^{13}$  ( $\approx 20\%$ ) íons/cm<sup>2</sup>. Isto pode ser explicado pelo fato de a fluência mais elevada gerar mais defeitos que levariam a uma instabilização térmica de uma maior quantidade de grãos AF. Porém, para temperatura de 350 K a situação se inverte e vemos um aumento temporal percentual maior para a amostra irradiada com fluência de  $5 \times 10^{13}$  ( $\approx 100\%$ ) se comparada à  $5 \times 10^{15}$  ( $\approx 60\%$ ) íons/cm<sup>2</sup>. Por outro lado, o valor absoluto de saturação temporal do  $H_{EB}$  a 350 K da amostra irradiada à fluência de  $5 \times 10^{15}$  é 15% maior que o da amostra irradiada à fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>. Tal fato pode nos levar à suposição de que o aumento no  $H_{EB}$  obtido com a fluência mais elevada à temperatura de 350 K seria um limite físico para o sistema, daí a impossibilidade de um aumento maior que 60%, ao passo que a fluência mais baixa pode apresentar um aumento percentual maior por não atingir tal limite.

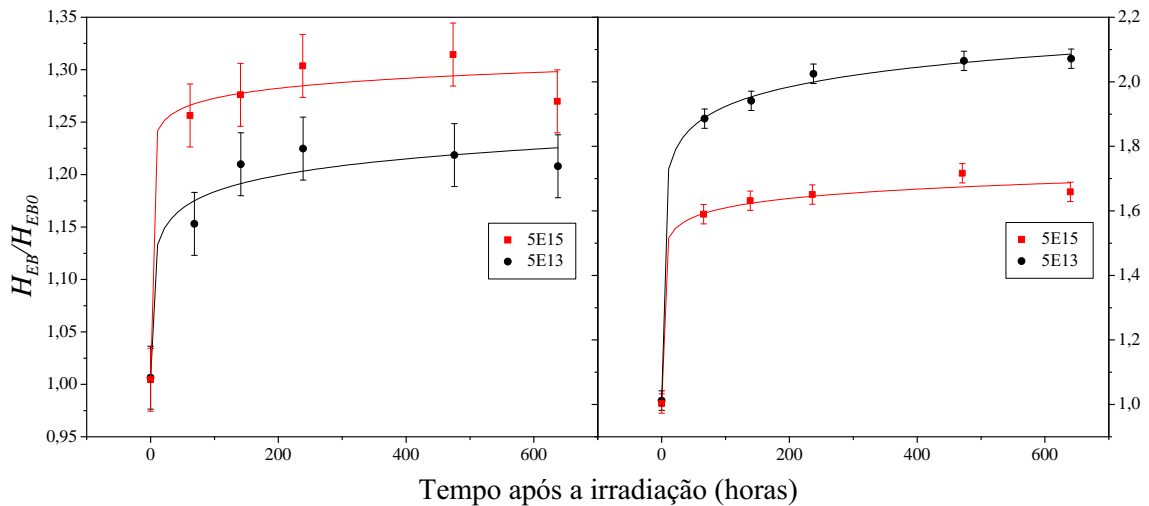


Figura 4.21:  $H_{EB}/H_{EB0}$  como função do tempo após a irradiação para as amostras mantidas à temperatura ambiente (esquerda) e 350 K (direita) para as fluências de  $5 \times 10^{13}$  (círculos) e  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> (quadrados).

Como já mencionado, o efeito de mudança temporal do EB depende da temperatura e não é observado em amostras submetidas a tratamentos térmicos. Sendo assim, esperaríamos que pudessem haver diferenças nas mudanças temporais do EB em amostras submetidas a irradiações com correntes diferentes uma vez que o aumento desta pode provocar aquecimento macroscópico, através de recozimento dinâmico (*dynamic annealing*).<sup>[81, 15]</sup>

O efeito acima citado foi estudado no nosso sistema, onde foram feitas irradiações à fluência de  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> e correntes variando de 100 a 1000 nA/cm<sup>2</sup>. A figura ?? mostra o valor

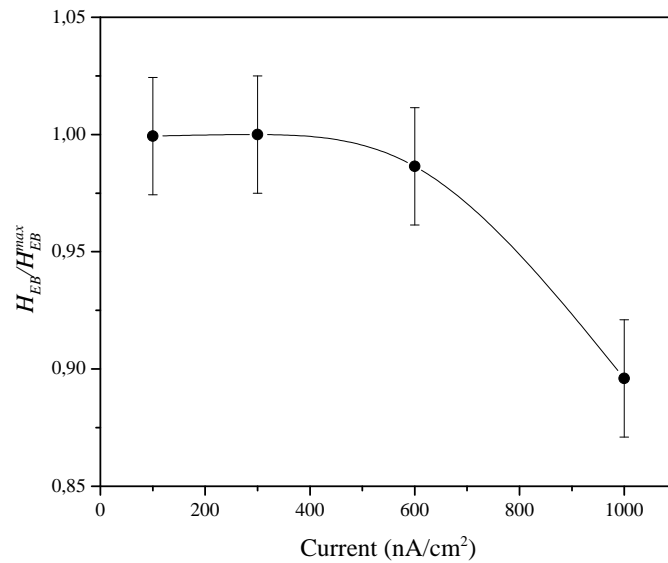


Figura 4.22:  $H_{EB}/H_{EB}^{max}$  como função da densidade de corrente das irradiações iônicas, para fluência constante de  $5 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>.

de  $H_{EB}$  normalizado pelo seu máximo valor  $H_{EB}^{max}$  (isto é, o valor no eixo fácil), imediatamente após a irradiação, como função da corrente. Podemos notar que para correntes elevadas há uma leve redução de  $H_{EB}$  que pode ser explicada pelo recozimento dos defeitos criados durante a irradiação iônica. Porém no estudo da dependência temporal a temperatura ambiente (análogo à figura 4.19), não foi observada nenhuma diferença entre as amostras irradiadas a diferentes correntes. Talvez nenhuma diferença tenha sido observada na taxa de variação temporal pois a redução observada com a corrente foi pequena (da ordem de 10%) fazendo com que as possíveis variações fiquem dentro do erro experimental. Dentre os experimentos futuros planejados estão irradiações a correntes ainda mais elevadas e em alta temperatura.

## 5 *Conclusões*

Neste trabalho foram analisadas as modificações provocadas pelo tratamento térmico e irradiações iônicas nos sistemas NiCu/IrMn e NiFe/IrMn, este último em configurações *bottom* e *top pinned*, onde foi verificado o efeito da fluência e natureza dos íons irradiados. Uma análise da dinâmica temporal do EB foi feita no sistema IrMn/NiFe *bottom pinned*, onde foram estudados efeitos de fluência, corrente, temperaturas de armazenamento e estado remanente da camada ferromagnética.

Para o sistema IrMn/NiCu observamos um grande aumento na coercividade para amostras implantadas com íons de Ge<sup>+</sup>. Tal aumento foi consideravelmente maior que o obtido com tratamentos térmicos ou irradiações com He<sup>+</sup> e Ar<sup>+</sup> e foi atribuído a mudanças na estrutura do material FM, que permitem o aumento da rugosidade interfacial ou quebra da estrutura magnética em domínios pela interação com o material AF. Foi mostrado que defeitos na região interfacial levam apenas a uma redução de  $H_C$  assim como é necessário o acoplamento com o material FM para observarmos um aumento neste último. Tais experimentos reforçam a ideia de que a interação FM/AF é responsável pelo aumento de  $H_C$ , o que ocorre mesmo na ausência de  $H_{EB}$ .

Para o sistema IrMn/NiFe as mudanças de  $H_{EB}$  e  $H_C$  observadas com a fluência para os sistemas *bottom pinned* e *top pinned* corroboram a teoria de que defeitos gerados no material AF são responsáveis pelas modificações. O papel dos defeitos gerados na interface foi investigado com medidas de MEIS, feitas nas amostras como-feita, tratada e irradiada, mostrando que não ocorre interdifusão interfacial significativa. Tais resultados reforçam a teoria de que o dano estrutural causado é devido a defeitos pontuais gerados no sistema, que não afetam de forma considerável a estrutura interfacial.

Uma investigação mais apurada da estrutura das amostras foi feita através de medidas de XANES, que revelaram um processo de ordenamento químico induzido apenas pela irradiação iônica. Tal processo está de acordo com as modificações nas propriedades magnéticas, uma vez que a fase quimicamente ordenada corresponde a valores mais elevados de EB.



As modificações na coercividade mostraram um comportamento similar ao EB que foi investigado pela técnica FMR. A contribuição da coercividade vinda da anisotropia rodável foi obtida do ajuste das medidas através de simulações baseadas em um modelo fenomenológico.  $H_{RA}$  negativa foi explicada considerando grãos rodáveis com acoplamento antiparalelo capazes de mudar a orientação na presença de campos magnéticos mais elevados. A anticorrelação observada nas modificações em  $H_C$  e  $H_{RA}$  foi explicada devido aos defeitos criados pela irradiação iônica, que causam mudanças inversas em  $K_{RA}$  e  $H_{RA}$ .

As mudanças temporais no EB de amostras irradiadas mostram uma instabilidade termicamente ativada, similar às observadas na literatura para sistemas irradiados e recém-depositados. Os aumentos obtidos em diferentes fluências e temperaturas nos levam à conclusão da existência de um limite físico para o aumento do EB no sistema. Além disso é mostrado que o aumento ocorre somente quando uma remanência residual é presente na camada FM, e que efeitos de aquecimento devido à corrente de irradiação não afetam a evolução temporal do EB.

Em resumo, o estudo aqui apresentado trouxe uma maior compreensão de sistemas com acoplamento interfacial FM/AF irradiados com íons, especialmente pela análise cautelosa das modificações na coercividade dos sistemas, ignorada na literatura na maioria dos casos. Tal análise mostrou que mesmo na ausência de EB, podemos manipular a coercividade de filmes finos se estes últimos apresentam acoplamento FM/AF. A técnica de FMR associada a simulações nos possibilitou relacionar a  $H_C$  com a  $H_{RA}$  e assim explicar as modificações induzidas pela irradiação iônica na coercividade dos filmes, assim como obter informações sobre a orientação do acoplamento interfacial relacionado a  $H_C$ . Além disso, o ordenamento químico é apontado aqui pela primeira vez como um possível fator responsável pelo maior aumento de  $H_{EB}$  induzido pela irradiação iônica em comparação a tratamentos térmicos.

## 6 *Publicações*

No decorrer do presente trabalho de Doutorado resultaram três artigos:

- Artigo publicado, relacionado à presente tese de Doutorado:
  - K. D. Sossmeier, D. Schafer, A. P. O. Bastos, J. E. Schmidt, J. Geshev. *Tailoring coercivity of unbiased exchange-coupled ferromagnet/antiferromagnet bilayers* **Journal of Applied Physics** v. 112, 013904, 2012.
  
- Artigo submetido à publicação relacionado à presente tese de Doutorado:
  - D. Schafer, P. L. Grande, L. G. Pereira, G. M. Azevedo, A. Harres, M. A. de Souza, F. Pelegrini, J. Geshev. *Antiparallel interface coupling evidenced by negative rotatable anisotropy in IrMn/NiFe bilayers*
  
- Artigo publicado durante o período de desenvolvimento do Doutorado:
  - D. Schafer, P. L. Grande, L. G. Pereira, J. Geshev. *Ion irradiation effects on the exchange bias in IrMn/Co films* **Journal of Applied Physics** v. 109, 023905, 2011.

## *Referências Bibliográficas*

- 1 ISI Web of Knowledge – Thompson. Disponível em: <<http://portal.isiknowledge.com/>>.
- 2 NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 2, p. 203, 1999.
- 3 BERKOWITZ, A.; TAKANO, K. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1-3, p. 552, 1999.
- 4 BAIBICH, M. N. et al. **Physical Review Letters**, v. 61, p. 2472, 1988.
- 5 MIYAZAKI, T.; TEZUKA, N. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 139, p. L231, 1995.
- 6 KODAMA, R. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1–3, p. 359, 1999.
- 7 HÄFELI, U. et al. **Scientific and Technological Applications of Magnetic Materials**. New York: Plenum, 1997.
- 8 SKUMRYEV, V. et al. **Nature**, v. 423, p. 850, 2003.
- 9 MEWES, T. et al. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 8, p. 1057, 2000.
- 10 FASSBENDER, J.; RAVELOSONA, D.; SAMSON, Y. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, n. 16, p. R179, 2004.
- 11 NASTASI, M.; MAYER, J.; HIRVONEN, J. K. **Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- 12 DEVOLDER, T. **Physical Review B**, v. 62, n. 9, p. 5794, 2000.
- 13 FASSBENDER, J.; MCCORD, J. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 3-4, p. 579, 2008.
- 14 JURASZEK, J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 6896, 2002.
- 15 SCHAFER, D. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 2, p. 023905, 2011.
- 16 EHRESMANN, A. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 2, p. 023910, 2011.
- 17 SCHMIDT, C. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 11, p. 113911, 2011.
- 18 COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

- 19 CARGIL III, G. S.; MIZOGUCHI, T. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 3, p. 1753, 1978.
- 20 MEIKLEJOHN, W.; BEAN, C. **Physical Review**, v. 105, n. 3, p. 904, 1957.
- 21 MEIKLEJOHN, W. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 3, p. 1328, 1962.
- 22 O'GRADY, K.; FERNANDEZ-OUTON, L.; VALLEJO-FERNANDEZ, G. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 8, p. 883–899, 2010.
- 23 FULCOMER, E.; CHARAP, S. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 10, p. 4190, 1972.
- 24 NÉEL, L. **Annals of physics**, v. 2, p. 61, 1967.
- 25 MAURI, D.; SIEGMANN, H. C.; KAY, E. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 3047, 1987.
- 26 NOWAK, U. et al. **Physical Review B**, v. 66, n. 1, p. 014430, 2002.
- 27 MALOZEMOFF, A. **Physical Review B**, v. 35, n. 7, p. 3679, 1987.
- 28 KOON, N. C. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 25, p. 4865, 1997.
- 29 STILES, M.; MCMICHAEL, R. **Physical Review B**, v. 59, n. 5, p. 3722–3733, 1999.
- 30 PROSEN, R. J.; HOLMEN, J. O.; GRAN, B. E. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. S91, 1961.
- 31 EHRESMANN, a. et al. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 6, p. 801–806, 2005.
- 32 JACOBS, I.; KOUVEL, J. **Physical Review**, v. 122, n. 2, 1961.
- 33 FUJIKATA, J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 7210, 1998.
- 34 PAETZOLD, A.; RÖLL, K. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 7748, 2002.
- 35 ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. **SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter**. Disponível em: <<http://www.srim.org>>.
- 36 BOHR, N. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 25, p. 10, 1913.
- 37 BETHE, H. A. **Annals Physik**, v. 5, p. 325, 1930.
- 38 ARISTA, N. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 195, p. 91, 2002.
- 39 FERMI, E. **Physical Review**, v. 57, n. 6, p. 485, 1940.
- 40 FERMI, E.; TELLER, E. **Physical Review**, v. 72, n. 5, p. 399, 1947.
- 41 ABRIL, I. et al. **Physical Review A**, v. 58, p. 357, 1998.
- 42 SCHIWIEZ, G. **Physical Review A**, v. 42, n. 1, p. 296, 1990.
- 43 GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. **Physical Review A**, v. 44, n. 5, p. 2984, 1991.

- 44 GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. **Physical Review A**, v. 47, n. 2, p. 1119, 1993.
- 45 GRANDE, P.; SCHIWIEZ, G. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 195, p. 55, 2002.
- 46 SCHIWIEZ, G.; GRANDE, P. **CasP - Convolution Approximation for Swift Particles**. Software. Disponível em: <<http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>>.
- 47 SIGMUND, P.; SCHINNER, A. **The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics**, v. 12, n. 3, p. 425, 2000.
- 48 EHRESMANN, A. et al. **Physica Status Solidi (B)**, v. 243, n. 1, p. 29, 2006.
- 49 ALEY, N. et al. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 45, n. 10, p. 3869, 2009.
- 50 HARRES, A. et al. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 2398, 2011.
- 51 SMIT, J.; BELJERS, H. G. **Philips Research Reports**, v. 10, p. 113, 1955.
- 52 GESHEV, J.; PEREIRA, L.; SCHMIDT, J. **Physical Review B**, v. 64, n. 18, p. 184411, 2001.
- 53 HARRES, A.; GESHEV, J. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 32, p. 326004, 2012.
- 54 GESHEV, J. **Physical Review B**, v. 62, n. 9, p. 5627, 2000.
- 55 SORTICA, M. a. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 11, p. 114320, 2009.
- 56 MAYER, M. **SIMNRA**. Software. Disponível em: <<http://home.rzg.mpg.de/~mam/>>.
- 57 SORTICA, M. A. **Simulmeis**. Software - Comunicação Privada.
- 58 IMAGEJ - Image Processing and Analysis in Java. Software. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>>.
- 59 ANKUDINOV, A. L. et al. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 7565–7576, 1998.
- 60 LEIGHTON, C. et al. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 15, p. 3466–9, abr. 2000. ISSN 1079-7114.
- 61 VATSKITCHEV, L.; VATSKITCHEVA, M. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 41, p. 185, 1984.
- 62 MA, Y.; ARDELL, A. J. **Journal of Phase Equilibria Diffusion**, v. 33, p. 4, 2012.
- 63 LI, Z.; ZHANG, S. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 3, p. 423, 2000.
- 64 TANG B. ROOS, T. M.-S. O. D. B. H. Y. J.; WANG, Y. J. **Applied Physics Letters**, n. 75, p. 707, 1999.
- 65 AMBROSE, T.; SOMMER, R. L.; CHIEN, C. L. **Physical Review B**, v. 56, p. 83–86, Jul 1997.

- 66 MICHEL, R. P. et al. **Physical Review B**, v. 58, p. 8566–8573, Oct 1998.
- 67 GESHEV, J. et al. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 9, p. 095002, 2011.
- 68 BLOMEIER, S. et al. **The European Physical Journal B**, v. 45, n. 2, p. 213–218, 2005.
- 69 SOSSMEIER, K. D. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 1, p. 013904, 2012.
- 70 CHU J. W. MAYER, M.-A. N. W.-K. **Backscattering spectrometry**. New York: New York Academic Press, 1978.
- 71 SAKUMA, A. et al. **Physical Review B**, v. 67, n. 2, p. 024420, jan. 2003.
- 72 SRINIVASAN, K. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, p. 07B738, 2009.
- 73 RAVELOSONA, D. et al. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 2, p. 236, 2000.
- 74 RAVELOSONA, D. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 8082, 2002.
- 75 KOHN, A. et al. **Scientific Reports**, v. 3, p. 2412, jan. 2013.
- 76 SCHAFER, D. et al. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 042501, 2008.
- 77 GRAËT, C. L. et al. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 26, p. 262502, 2009.
- 78 NICOLODI, S. et al. **Physical Review B**, v. 85, n. 22, p. 224438, 2012.
- 79 MCMICHAEL, R. D. et al. **Physical Review B**, v. 58, n. 13, p. 8605, 1998.
- 80 BARRETO, P. G. et al. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 20, 2014.
- 81 HOLLAND, O. W.; NARAYAN, J. **Applied Physics Letters**, v. 44, n. 8, p. 758, 1984.