

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

Exchange Bias em Sistemas com Óxidos de Metais
de Transição: Modificações via Implantação Iônica e
Efeito de Treinamento*

Thiago Dias

Trabalho realizado sob orientação do Prof. Dr. Julian Penkov Geshev e co-orientação da Prof. Dra. Raquel Giulian, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS como requisito final para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

2014

*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq

Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram com este trabalho. Esta tese é resultado do esforço coletivo de muitas pessoas, em especial:

- meus pais, Ero e Jussara Dias, por terem se dedicado desde o momento em que nasci até hoje (e por muitos mais anos, espero) para que eu fosse feliz e tivesse acesso à educação de qualidade (abrindo mão de muitas coisas para que esse objetivo fosse alcançado), independentemente das minhas escolhas;
- Rodrigo, meu irmão, por ter sempre me apoiado e me incentivado à crescer continuamente;
- Daniele, minha esposa, pela compreensão em todos os momentos, e por “segurar a barra” na minha ausência, pelo amor e carinho que me dá há um bom tempo;
- meus filhos, Cecília e Francisco, sem eles certamente minha vida não seria tão prazerosa e feliz (e por, mesmo sem entender, passarem oito meses de suas vidas sem o pai e mesmo assim continuarem sendo crianças maravilhosas);
- Julian, pela orientação, pela calma, pela capacidade de me explicar o que não entendi, por ser um exemplo de como fazer ciência e pela amizade;
- Raquel, uma entusiasta, pela vontade de colaborar, por me ensinar muito do que achava não ter capacidade de compreender e pela orientação;
- Teco, pela crucial ajuda na fabricação das amostras e pelos “milhares” de padrões de difração;
- aos colegas do LAM, em especial à Sabrina, pela ajuda desde o fim do mestrado; ao Artur e ao Cica, pelas medidas de remanência;
- to the professors that supervised my staying in Leuven, Kristiaan and André. Sure those eight months were great to my scientific career;
- to the friends I have met in Leuven, in special to Hiwa, Dániel, Manisha, Vera, Ricardo, Simone, Jake and a lot more: many thanks;
- ao Camilo pelas festas de salsa e samba, por me apresentar Leuven e pela especial amizade;
- to Jeroen, for being such a good friend;
- to *meu amic* Enric, for everything, for being such a great person and scientist: *una abraçada molt forta!*
- aos amigos que fiz durante essa longa jornada na UFRGS;
- à Michele e ao Éder pela ENORME ajuda na preparação das amostras para TEM. À Aline, por ser tão solícita em me auxiliar na obtenção das imagens;
- ao DAEF, por ter os sofás pra dormir durante o expediente (e pelas cervejas!!!);
- a todos os professores e servidores da UFRGS que fazem dessa uma “Universidade Pública e de Qualidade”;
- aos produtores de café: sem vosso produto, nada na ciência seria possível;
- enfim, ao CNPq, pelo financiamento.

“Cadê o paper?”

Renato Zamora Flores

Resumo

Neste trabalho foram estudados filmes finos que contêm camadas antiferromagnéticas de óxidos naturais, i.e., NiO e CoO, e que apresentam exchange bias.

Os estudos nos filmes de NiO envolveram implantação iônica com os íons de Fe e de Co. Um conjunto de sistemas bicamadas compostos por NiO/Co foi implantado com íons de Fe e apresentou uma diminuição do campo de exchange bias e da coercividade em função do aumento da fluência de implantação.

Íons de Co foram implantados em uma matriz de NiO com o intuito de formar nanopartículas ferromagnéticas em seu interior. Tratamentos térmicos foram realizados assim como caracterizações estruturais e magnéticas, nas quais verificou-se que as amostras apresentam histerese magnética e também que as nanopartículas formadas interagem entre si e as interações favorecem o estado desmagnetizado.

Amostras de Co, que foram parcialmente oxidadas em ambiente controlado, apresentaram efeitos de treinamento. Medidas de magnetização e de magnetorresistência anisotrópica foram feitas e seus resultados foram simulados numericamente utilizando um modelo policristalino para o exchange bias. A boa concordância entre os dados experimentais e os resultados da simulação mostra que a reversão da magnetização é dominada por rotação coerente, e que modificações dos domínios que apresentam anisotropia rodável são responsáveis pelo treinamento.

Um estudo sistemático da influência da implantação de íons de O em filmes de Co foi feito, o qual demonstrou que o processo de reversão da magnetização é bastante sensível à fluência de implantação, assim como o efeito de treinamento. Os resultados indicam que tratamentos térmicos tornam o sistema mais estável, com efeito de treinamento reduzido e maior temperatura de bloqueio.

Abstract

In the present work, thin films which contain antiferromagnetic oxides, namely NiO and CoO, and present exchange bias, were studied.

NiO films were implanted with Fe and Co ions. One set of NiO/Co films was implanted with Fe ions and a decrease in both exchange bias field and coercivity was observed with increasing implantation fluence.

NiO films were also implanted with Co ions to form ferromagnetic nanoparticles inside of them. After annealing, the samples exhibit magnetic hysteresis and the results suggest the formation of nanoparticles whose interactions promote a demagnetized state.

Cobalt samples, which were partially oxidized in a controlled environment, presented training effects. Magnetization and anisotropic magnetoresistance measurement data were reproduced via numerical simulations through a polycrystalline model for exchange bias. The good agreement between experiments and simulations suggests that the magnetization reversal process is dominated by a coherent rotation and that modifications of the rotatable grains are responsible for the training.

A systematic study of the influence of O ion implantation in Co films was performed. It was observed that the magnetization reversal process as well as the training effect are implantation-fluence dependent. The results indicate that magnetic annealing increases the samples' stability, reduces the training effects and increases the system's blocking temperature.

Sumário

Introdução	7
1 Definições e Características Gerais do Magnetismo	8
1.1 Introdução	8
1.1.1 Origem do Magnetismo	8
1.1.2 Ordenamentos Magnéticos: Ferro- e Antiferromagnetismo	9
1.1.3 Curvas de Magnetização	10
1.2 Anisotropia Magnética	11
1.2.1 Anisotropia Magnetocristalina	12
1.2.2 Anisotropia de Forma	14
1.2.3 Anisotropia de Superfície	17
1.2.4 Determinação da Anisotropia Magnética	19
1.3 Modelo de Rotação Coerente	20
2 Nanopartículas Magnéticas	24
2.1 Partículas Mono- e Multidomínio	24
2.2 Superparamagnetismo	26
3 <i>Exchange Bias</i>	29
3.1 Aspectos Gerais	29
3.2 <i>Exchange Bias</i> em Nanopartículas	33
3.3 Modelo Policristalino para o <i>Exchange Bias</i>	36
4 Técnicas e Procedimentos Experimentais	41

4.1	Preparação das Amostras	41
4.1.1	Tratamentos Térmicos	42
4.2	Implantação Iônica	46
4.3	Técnicas de Obtenção de Curvas de Histerese	48
4.3.1	Magnetometria de Gradiente de Força Alternada	48
4.3.2	Magnetômetro de Amostra Vibrante	50
4.3.3	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>	51
4.4	Refletividade de Neutron Polarizado	51
4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	53
4.6	Demais Procedimentos Utilizados	55
4.6.1	Difratometria de Raios-X	55
4.6.2	Mangetorresistência Anisotrópica	56
4.6.3	Curvas de Remanência	57
4.6.4	Espectroscopia Raman	59
5	Resultados e Discussões	61
5.1	Amostras de NiO	61
5.1.1	Bicamadas NiO/Co Implantadas com Fe ⁺	61
5.1.2	Implantação de Co ⁺ em Filmes de NiO	69
5.2	Amostras de CoO	74
5.2.1	Efeito de Treinamento em Bicamadas Co/CoO	74
5.2.2	Implantação de O ⁺ em Filmes de Co	81
6	Conclusões e Perspectivas	94
	Referências Bibliográficas	97

Introdução

O fenômeno *exchange bias*^[1, 2] resulta do acoplamento magnético entre um ferromagneto e os *spins* interfaciais não-compensados de uma camada antiferromagnética adjacente. Desde sua descoberta, em 1956, tal fenômeno vem sendo estudado intensivamente em diferentes sistemas: sistemas particulados, filmes finos, nanopartículas inseridas em uma matriz antiferromagnética, entre outros.^[3-5] A manifestação mais conhecida do *exchange bias* é o deslocamento horizontal do centro do ciclo de histerese, chamado campo de *exchange bias*, acompanhado de um aumento na coercividade quando comparada com a coercividade do material ferromagnético sem interação com o antiferromagneto.^[3, 5]

Uma característica importante em sistemas que apresentam *exchange bias* é o efeito de treinamento, i.e., diminuição do deslocamento e da coercividade após sucessivos ciclos magnéticos.^[6] Neste trabalho o efeito de treinamento em um filme de Co/CoO é estudado através de uma interpretação realista da interface, levando em conta as modificações sofridas pelos *spins* não-compensados a cada reversão da magnetização.

A irradiação e a implantação iônicas têm se mostrado como ferramentas importantes na modificação das características magnéticas dos materiais.^[7, 8] Exclusivamente para o caso do *exchange bias*, a irradiação com íons leves na presença de campo magnético pode alterar a distribuição angular dos momentos magnéticos^[9] e o campo de *exchange bias* apresenta modificações dependentes da corrente e da fluência de implantação.^[10]

A implantação de íons de oxigênio em filmes finos de Co e Ni, é uma forma bastante eficaz de gerar o *exchange bias*.^[11-13] Um estudo recente mostra que o perfil de implantação de O⁺ tem impacto tanto no campo de *exchange bias* e no efeito de treinamento.^[14] Neste trabalho, são estudados sistemas Co–CoO nos quais íons de oxigênio foram implantados em diferentes fluências e energias. Este trabalho também tem como objetivo estudar a implantação de íons de Co e Fe (ferromagnetos naturais) em matrizes antiferromagnéticas de NiO e em sistemas do tipo bicamada de NiO/Co.

1 Definições e Características Gerais do Magnetismo

1.1 Introdução

1.1.1 Origem do Magnetismo

O momento magnético ($\boldsymbol{\mu}$) de um átomo isolado tem origem no número quântico de *spin* dos elétrons e no momento angular de sua órbita. Prótons, neutrons e elétrons apresentam momento de *spin* cuja intensidade é de $s = \pm 1/2\hbar$. Todavia, pode-se negligenciar as contribuições magnéticas dos núcleons uma vez que estas são muito menores que as eletrônicas. Pode-se quantificar o momento magnético de *spin* eletrônico com a expressão:^[15, 16]

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{m_e}\mathbf{s}, \quad (1.1)$$

onde $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C é a carga do elétron e $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg corresponde à sua massa.

Já o momento magnético associado ao angular (\mathbf{L}) de um elétron em uma órbita definida é representado por:^[15, 16]

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L}, \quad (1.2)$$

com \mathbf{L} assumindo valores $\hbar(\pm 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$.

O *Magneton de Bohr*, μ_B , é o momento magnético total associado entre o momento angular e o *spin* de um elétron no átomo de hidrogênio, a partir de $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ ^[16, 17] pode-se quantificar o momento magnético dos outros átomos em magnetons de Bohr. O momento magnético total de um elétron em um átomo é calculado pela soma dos operadores de *spin* ($\hat{\mathbf{S}}$) e de momento angular orbital ($\hat{\mathbf{L}}$), que em termos de magnetons de Bohr é:^[16]

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}). \quad (1.3)$$

No estudo de Física da Matéria Condensada, os momentos magnéticos atômicos, juntamente com suas interações, acabam se somando gerando o fenômeno chamado de magnetização, \mathbf{M} .^a Aplicando-se um campo magnético \mathbf{H} em um material, sua resposta magnética é descrita pela relação

$$\mathbf{M} = \tilde{\chi}\mathbf{H}, \quad (1.4)$$

onde $\tilde{\chi}$ é o tensor susceptibilidade magnética, a qual depende da forma como se dão as interações interatômicas e também das relações das direções espaciais de \mathbf{H} e do material.

1.1.2 Ordenamentos Magnéticos: Ferro- e Antiferromagnetismo

Define-se material ferromagnético, FM, aquele em que existe magnetização espontânea mesmo na ausência de campo magnético \mathbf{H} aplicado.^[16–18] Todavia, é comum que sejam encontrados materiais de ordem FM sem momento magnético macroscópico. Isto se dá porque a estrutura magnética pode se dividir em domínios, os quais tendem a anular a magnetização total do material.^[19] Para descrever as origens dos materiais FM e antiferromagnéticos, AF, o hamiltoniano de Heisenberg^[20] leva em conta as possíveis interações entre os momentos magnéticos dos átomos em uma rede cristalina. Este hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i \neq j} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j, \quad (1.5)$$

onde J é a integral de troca e $\boldsymbol{\mu}_{i,j}$ são os momentos magnéticos totais dos átomos i e j . Caso $J > 0$, é energeticamente favorável que $\boldsymbol{\mu}_i$ e $\boldsymbol{\mu}_j$ alinhem-se paralelamente, favorecendo a ordem FM. Aplicando-se \mathbf{H} de magnitude suficiente para que todos os momentos magnéticos internos do material se alinhem na direção deste, é possível atingir a magnetização de saturação \mathbf{M}_S da amostra. \mathbf{M}_S é dependente da temperatura, T , decaindo em módulo a medida que T aumenta, pois com a temperatura aumenta a agitação térmica dos momentos magnéticos fazendo com que estes sofram desvios em torno de sua posição de equilíbrio. A temperatura crítica na qual o material tem sua magnetização anulada é chamada de temperatura de Curie, T_C , acima da qual o material não apresenta mais característica FM e se comporta como um paramagneto. A figura 1.1 demonstra qualitativamente a magnetização de saturação em função da temperatura para um sistema ferromagnético. A magnetização decai com o aumento da temperatura, pois a agitação térmica dos momentos magnéticos é aumentada. Quando $T = T_C$, a magnetização macroscópica extingui-se e o material apresenta característica paramagnética.

^aEmbora as origens do magnetismo tenham sua base em fenômenos quânticos, a magnetização macroscópica pode ser tratada classicamente nos casos estudados neste trabalho.

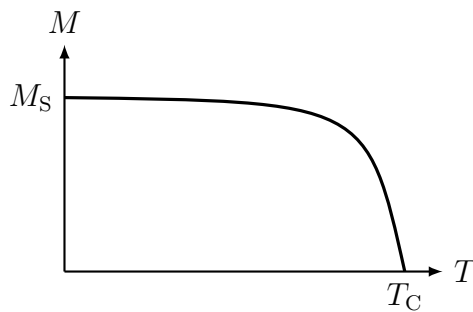


Figura 1.1: Representação ilustrativa da magnetização de um ferromagneto em função da temperatura.

Outra possibilidade de ordenamento magnético é o antiferromagnetismo, o qual ocorre quando $J < 0$. Neste caso a energia é minimizada se $\boldsymbol{\mu}_i$ e $\boldsymbol{\mu}_j$ se alinham antiparalelamente. Um material AF apresenta duas sub-redes com magnetizações opostas, resultando em uma magnetização total nula. As configurações podem ser antissimétricas tanto entre primeiros vizinhos quanto entre camadas atômicas. Embora o modelo de Heisenberg^[20] tenha sido proposto em 1928 demonstrando a existência do AF, a primeira evidência experimental desta forma de ordenamento magnético foi publicada em 1949 para o qual Shull e Smart^[21] usaram a técnica de difração de nêutrons e encontraram duas sub-redes com magnetizações opostas.

1.1.3 Curvas de Magnetização

A magnetização de um material depende do campo magnético aplicado. Sendo assim, uma das formas mais comuns de se obter as características magnéticas em função do campo aplicado é através de curvas de magnetização $M \times H$, também chamadas de curvas de histerese (do grego *ysterisis*, atraso). Neste tipo de medição, o campo magnético é variado de um valor positivo capaz de saturar a magnetização do material e então é invertido, seguindo passos de campo de valor definido, até um valor negativo, i.e., \mathbf{H} é aplicado no sentido inverso do inicial, também capaz de saturar magneticamente o material. Depois \mathbf{H} retorna a sua direção e valor iniciais. A magnetização medida é a projeção da magnetização de saturação, \mathbf{M}_S , na direção de \mathbf{H} . A figura 1.2 apresenta uma curva típica de magnetização juntamente com os parâmetros importantes que podem ser extraídos deste tipo de técnica experimental.

Da figura 1.2 pode-se definir a coercividade, ou o campo coercivo como

$$H_C = \left| \frac{H_{C1} - H_{C2}}{2} \right|, \quad (1.6)$$

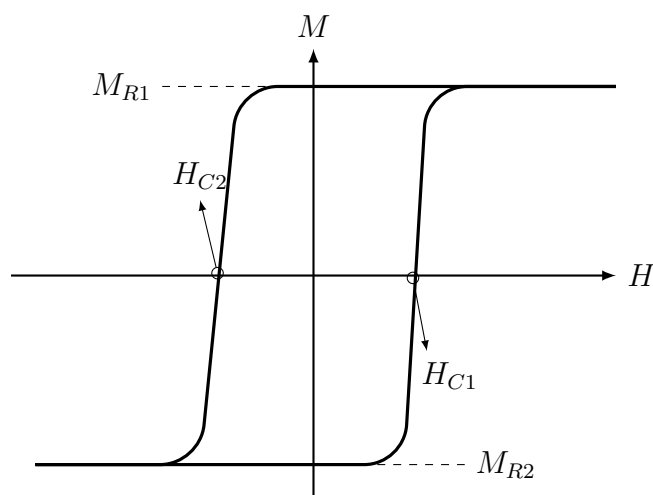


Figura 1.2: Curva de histerese típica para uma amostra macroscópica ferromagnética, onde estão definidas as grandezas H_{C1} , H_{C2} , M_{R1} e M_{R2} .

onde H_{C1} e H_{C2} correspondem ao campos que devem ser aplicados de forma que $M = 0$ nos subciclos de descida e subida da magnetização, respectivamente. A magnetização remanente, M_R , é a medida da magnetização a campo magnético nulo após a saturação, tanto positiva quanto negativa, do material. Geralmente $M_R = M_{R1} = M_{R2}$ ^b.

As grandezas H_C e M_R são de extrema importância para classificar os materiais magnéticos e suas anisotropias. Por exemplo, um ímã permanente deve ter tanto H_C quanto M_R elevados, pois apresentam grande magnetização a campo nulo e a aplicação de um campo magnético usual não deve ser suficiente para inverter o sentido dos momentos magnéticos internos do ímã.

1.2 Anisotropia Magnética

Materiais magnéticos possuem uma energia livre que diz respeito à facilidade (ou dificuldade) de orientar a magnetização em certas direções.^[22] Devido a esta energia se evidencia o fenômeno chamado anisotropia magnética, no qual diferentes valores de campo magnético aplicado são necessários para saturar magneticamente o material em orientações diferentes. O estudo da anisotropia magnética apresenta uma física fascinante, além de ser de extrema importância para aplicações tecnológicas.

Naturalmente, os materiais apresentam direções de fácil, intermediária e difícil magnetização. Estes são definidos pelo custo energético para orientar a magnetização naquela direção. Várias formas de anisotropia magnética são conhecidas, sendo as mais importan-

^bExceto quando há *exchange bias*, que será discutido no capítulo 3.

tes para o caso de nanopartículas magnéticas a anisotropia magnetocristalina, relacionada à estrutura cristalina do material (subseção 1.2.1); a anisotropia de forma (subseção 1.2.2), e a anisotropia de superfície (subseção 1.2.3). A origem das anisotropias de forma e de superfície está somente nas dimensões das amostras, sendo que a última se torna mais significativa com a diminuição destas.

1.2.1 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia de origem intrínseca do material é a chamada anisotropia magnetocristalina e tem sua origem na rede cristalina e nos acoplamentos entre esta, a órbita e o *spin* do elétron. Os *spins* eletrônicos se acoplam com os orbitais cristalinos^[18] e quando o campo magnético tende a reorientar o *spin* do elétron, é alterada a forma de sua órbita. Como a órbita e a rede estão fortemente acopladas, uma resistência a esta variação faz com que seja cedida maior energia para orientar os *spins* fora dos eixos preferenciais, uma vez que a energia do campo magnético deve superar a energia do acoplamento órbita-rede. Assim sendo, as direções fáceis e difíceis para a magnetização estão altamente relacionadas aos eixos de simetria do cristal.

O ferro, cuja célula unitária é cúbica de corpo centrada, tem suas direções de fácil magnetização ao longo das arestas do cubo, família de direções $\langle 100 \rangle$, enquanto as diagonais do cubo, $\langle 111 \rangle$, são as direções nas quais a saturação é mais difícil de ser alcançada. Já para o caso do níquel, de estrutura cúbica de face centrada, a saturação é mais facilmente atingida nas direções $\langle 111 \rangle$.^[16] Não há uma relação óbvia entre o arranjo atômico e as direções de fácil, média e difícil magnetização. O Fe tem a direção de maior densidade atômica como eixo duro;^c em contraponto, para o Ni as direções $\langle 110 \rangle$ são o eixo de magnetização intermediária, mesmo sendo aquela em que a densidade atômica é maior.

Como o campo aplicado precisa exercer trabalho, há um acúmulo de energia potencial quando \mathbf{M} aponta em alguma direção que não o eixo fácil. Uma boa forma de descrever a energia magnetocristalina cúbica foi proposta primeiramente por Akulov^[23] em 1929, cuja expressão fenomenológica para a energia é dada em função dos cossenos diretores da magnetização

$$\varepsilon_c = K_1^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots, \quad (1.7)$$

onde $\alpha_1 = \sin \varphi \cos \theta$, $\alpha_2 = \sin \varphi \sin \theta$ e $\alpha_3 = \cos \varphi$ são os cossenos diretores da magne-

^cEixos fácil e duro são definidos como o de mais fácil e o de mais difícil magnetização, respectivamente. A partir deste ponto, será utilizada preferencialmente esta nomenclatura.

tização. As constantes de anisotropia cúbica de primeira e segunda ordens por unidade de volume são K_1^c e K_2^c , respectivamente, e φ e θ são os ângulos polar e azimutal da magnetização em relação aos eixos cristalinos, como representado na figura 1.3.

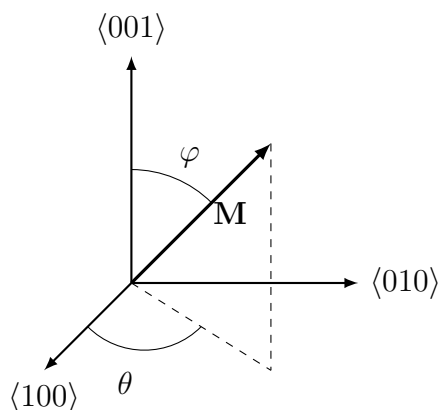


Figura 1.3: Representação da magnetização em relação aos eixos cristalinos de um sistema cúbico.

No caso de cristais hexagonais, como o Co (quando na estrutura hexagonal compacta), é comum encontrar o eixo fácil ao longo do eixo hexagonal c e as direções do plano basal igualmente de difícil magnetização. Este tipo de anisotropia magnetocristalina é o mais simples, chamado de anisotropia uniaxial. Fenomenologicamente, podemos expressar a energia magnética anisotrópica do Co e de outros materiais que apresentam anisotropia uniaxial como uma série de potências de $\sin^2 \varphi$ da forma^[16, 17]

$$\varepsilon_u = K_1^u \sin^2 \varphi + K_2^u \sin^4 \varphi + \dots, \quad (1.8)$$

onde K_1^u e K_2^u são as constantes de anisotropia uniaxial de primeira e segunda ordem e φ é o ângulo entre a magnetização e o eixo cristalino c . Se K_1^u é maior que zero e $K_2^u > -K_1^u$ a energia tem um mínimo em $\varphi = 0$, indicando que o eixo fácil é o eixo c . Todavia, dependendo de K_1^u e K_2^u , outras formas de anisotropia são possíveis. O plano basal pode ser um plano de fácil magnetização quando $K_2^u < -K_1^u$ e $K_1^u > 0$, ou ainda caso K_1^u for negativo juntamente com $K_2^u < -|K_1^u|/2$. Uma terceira forma de anisotropia magnetocristalina é aquela na qual há um cone de fácil magnetização, ou seja, um ângulo entre 0 e 90° é aquele que representa o mínimo de energia. Esta configuração acontece quando a condição $K_2^u > |K_1^u|/2$ é satisfeita.

A figura 1.4 apresenta as superfícies tridimensionais da energia associada à anisotropia magnetocristalina para o Fe, o Co e o Ni. Na figura é possível ver que o ferro apresenta três mínimos de energia do tipo $\langle 100 \rangle$, o cobalto apenas um, ao longo do eixo $[001]$ e o

níquel quatro do tipo $\langle 111 \rangle$.

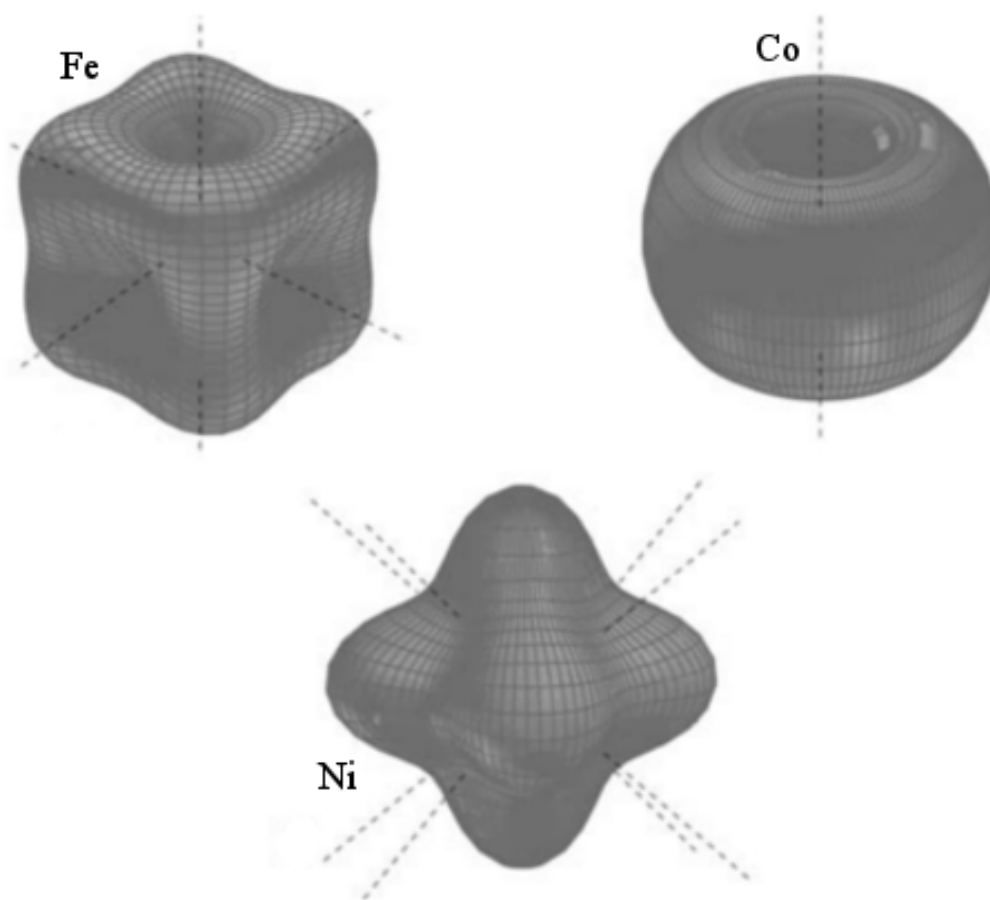


Figura 1.4: Superfícies de energia magnetocristalina para Fe, Co e Ni. O ferro apresenta três eixos fáceis $\langle 100 \rangle$, o cobalto h.c.p. apresenta apenas um, $[001]$, e o níquel quatro $\langle 111 \rangle$. (As linhas tracejadas representam os eixos de fácil magnetização). Figura extraída da referência [16].

1.2.2 Anisotropia de Forma

A orientação espontânea da magnetização de um material é dependente da forma deste. O mesmo módulo de campo magnético aplicado em uma amostra esférica livre de qualquer tipo de anisotropia magnetiza-la-á igualmente em qualquer direção, todavia uma amostra anesférica é mais facilmente magnetizada na direção do eixo maior.^[17, 18] A origem da anisotropia de forma se encontra no campo desmagnetizante, \mathbf{H}_d , o qual é ocasionado pela própria magnetização do material.

Um material magnetizado apresenta polos norte (N) e sul (S). As linhas de campo magnético no interior do material apontam do polo norte ao sul, desta forma tendendo a desmagnetizá-lo, conforme ilustra a figura 1.5.

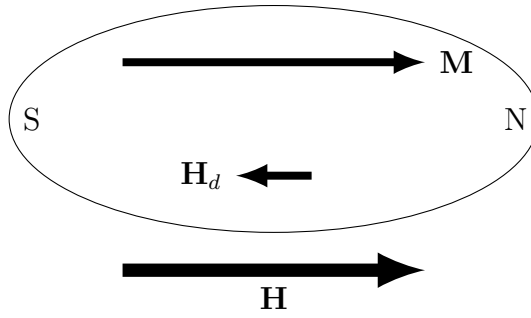


Figura 1.5: Configurações da magnetização e do campo desmagnetizante no interior de uma partícula elipsoidal.

O campo desmagnetizante, neste caso, é proporcional à magnetização e pode ser expresso como:

$$\mathbf{H}_d = -\mathcal{N}\mathbf{M}, \quad (1.9)$$

onde \mathcal{N} é o tensor desmagnetizante.

Um elipsoide de revolução é a única forma na qual a magnetização pode ser uniforme quando \mathbf{H} é uniforme. A uniformidade de M e a indução magnética, B , são responsáveis por um campo desmagnetizante uniforme em todo o volume do material.^[17] O valor de \mathcal{N} pode ser calculado fazendo-se a soma dos fatores desmagnetizantes correspondentes aos semieixos x , y e z e igualando-a a 1 (no SI):

$$\mathcal{N}_x + \mathcal{N}_y + \mathcal{N}_z = 1. \quad (1.10)$$

A figura 1.6 representa um elipsoide de revolução. A rotação sobre o eixo menor, de comprimento $2x$, gera um esferoide prolato enquanto a rotação sobre o eixo maior, $2z$, dá origem a um esferoide oblato.

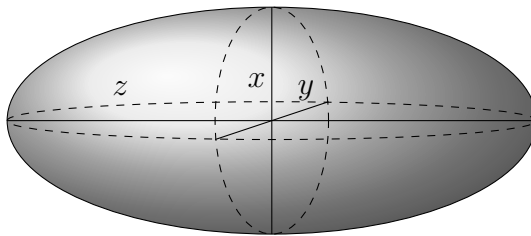


Figura 1.6: Elipsoide geral, com eixos $2x$, $2y$ e $2z$.

Stoner^[24] e Osborn^[25] calcularam os fatores desmagnetizantes \mathcal{N}_z para os esferoides e obtiveram como principais resultados:

- Esferoide prolato; $x = y < z$, onde $z/x = \gamma$:

$$\mathcal{N}_z = \frac{1}{\gamma^2 - 1} \left[\frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \ln \left(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1} \right) - 1 \right]; \quad (1.11)$$

$$\mathcal{N}_x = \mathcal{N}_y = \frac{1 - \mathcal{N}_z}{2}. \quad (1.12)$$

- Esferoide oblato; $x < y = z$:

$$\mathcal{N}_z = \mathcal{N}_y = \frac{1}{2(\gamma^2 - 1)} \left[\frac{\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \arcsen \left(\frac{\sqrt{\gamma^2 - 1}}{\gamma} \right) - 1 \right]; \quad (1.13)$$

$$\mathcal{N}_x = 1 - 2\mathcal{N}_z. \quad (1.14)$$

A figura 1.7 mostra os gráficos das equações 1.11 e 1.13. Nota-se que \mathcal{N}_z tende a zero quando a razão entre os semieixos maior e menor tende a infinito.

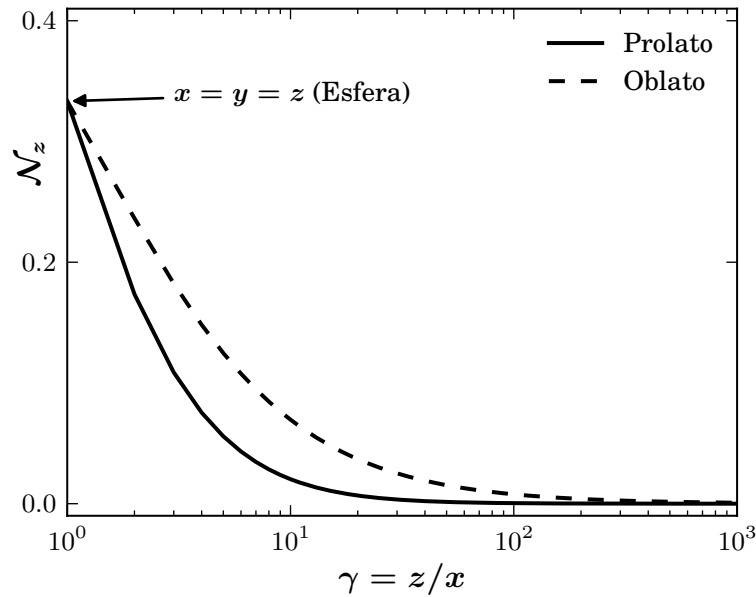


Figura 1.7: Fator desmagnetizante no semieixo z para esferoides prolato e oblato em função da razão entre os semieixos maior e menor.

Outra conclusão que pode ser retirada da figura 1.7 é que para uma esfera perfeita ($x = y = z$) $\mathcal{N}_x = \mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 1/3$, como pode ser notado quando $\gamma = 1$ tanto para o caso de esferoide prolato quanto oblato.

A energia associada a anisotropia de forma pode ser calculada da seguinte forma:^[16]

$$E_F = -\frac{1}{2} \int \mu_0^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (1.15)$$

onde $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ e $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ são a magnetização e o campo magnético em um dado elemento de volume, respectivamente. Sendo o campo magnético efetivo local o campo desmagnetizante, obtém-se

$$\begin{aligned} E_F &= -\frac{1}{2} \int_V \mu_0 [-\mathcal{N}\mathbf{M}(\mathbf{r})] \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 \mathcal{N} \int_V M^2(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Como um elipsoide apresenta magnetização uniforme em todo o volume do material, a integral 1.16 resulta em

$$E_F = \frac{1}{2} \mu_0 \mathcal{N} M^2 V, \quad (1.17)$$

e esta é a energia que deve ser minimizada.

Para o caso de um esferoide prolato, considerando-se a direção da magnetização em um ângulo θ em relação ao semieixo z , pode-se escrever a energia magnetoestática por unidade de volume considerando-se as componentes paralela e perpendicular a z

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} \mu_0 \mathcal{N}_z M^2 + \frac{1}{2} \mu_0 (\mathcal{N}_z - \mathcal{N}_x) M^2 \sin^2 \theta, \quad (1.18)$$

onde observa-se um comportamento uniaxial da anisotropia, dependência com $\sin^2 \theta$ diminuindo a energia quando a magnetização está alinhada ao eixo maior, e identifica-se a constante de anisotropia de forma, K_F , como

$$K_F = \frac{1}{2} \mu_0 (\mathcal{N}_z - \mathcal{N}_x) M^2. \quad (1.19)$$

Pode-se concluir até aqui que a magnetização tende a orientar-se na direção do eixo de maior dimensão para o caso de partículas. Extrapolando os resultados para a situação de um filme fino, que pode ser aproximado a um esferoide oblato com $c \rightarrow \infty$, é preferível para a magnetização manter-se no plano do filme.

1.2.3 Anisotropia de Superfície

A diminuição das dimensões dos materiais leva a um aumento da contribuição da superfície em suas características, pois o número de átomos superficiais torna-se comparável ou maior que o número de átomos no núcleo.^[26] As características magnéticas também são afetadas pela contribuição da anisotropia de superfície em partículas de pequenas dimensões. As modificações das propriedades magnéticas na superfície de uma partícula

são governadas pela quebra de simetria translacional da rede cristalina, associada a efeitos físicos e químicos, que resultam em uma energia superficial local. Geralmente a contribuição local desta anisotropia é uniaxial e normal à superfície da partícula.^[27–29]

Ao estudar nanopartículas de ferro via espectroscopia Mössbauer, Bødker e colaboradores^[28] observaram um aumento da constante de anisotropia efetiva, K_{eff} com a diminuição do raio das partículas. Assumindo diâmetro (d) fixo das partículas, obtiveram uma expressão fenomenológica para K_{eff} da seguinte forma:

$$K_{\text{eff}} = K_V + \frac{6}{d}K_s, \quad (1.20)$$

onde K_V é a constante de anisotropia do núcleo por unidade de volume, proveniente das anisotropias de forma e magnetocristalina, e K_s é a constante de anisotropia superficial por unidade de superfície.

Embora assumindo partículas totalmente esféricas, os autores consideram que esta simetria levaria a uma anisotropia de superfície efetiva nula, pois a soma sobre todas as contribuições levaria a um $K_s = 0$. Desta forma, a contribuição deve estar relacionada a pequenos desvios na forma esférica e por isso K_s é muito menor em partículas do que em filmes finos.

Kodama e Berkowitz^[30] estudaram a distribuição de *spin* e a rede de momentos magnéticos para nanopartículas ferri- e antiferromagnéticas. Considerando a anisotropia de superfície como uma anisotropia magnetocristalina com quebra de simetria, obtiveram uma expressão para o campo local cristalino, $\hat{\mathbf{u}}$, na superfície a partir dos momentos de dipolo dos átomos mais próximos. Para um átomo no sítio i

$$\hat{\mathbf{u}}_i \propto \sum_j^{\text{pv}} (\boldsymbol{\mu}_j - \boldsymbol{\mu}_i), \quad (1.21)$$

onde $\boldsymbol{\mu}_i$ e $\boldsymbol{\mu}_j$ são os momentos de dipolo magnético dos átomos nos sítios i e j . O índice pv indica que a soma é feita somente entre os primeiros vizinhos. A falta de alguns vizinhos ao átomo na posição i na superfície faz com que $\hat{\mathbf{u}} \neq 0$ e aponte aproximadamente na direção normal à superfície.

1.2.4 Determinação da Anisotropia Magnética

Magnetometria de Torque

Entre as formas mais usuais de determinar a anisotropia magnética e as direções preferenciais de magnetização, está a curva de torque, a qual mede o torque necessário para rotacionar a magnetização em um sentido diferente do eixo fácil. A medida consiste em aplicar um campo magnético sobre a amostra e fazer a rotação mecânica da mesma sob a ação do campo. Este tipo de medida fornece diretamente o perfil de anisotropia em um plano.

O torque necessário para fazer a rotação da amostra é medido em função do ângulo θ_H de aplicação de \mathbf{H} e uma direção cristalográfica (geralmente a direção de menor energia, o eixo fácil). Se \mathbf{H} é aplicado em um ângulo θ_H e a magnetização forma um ângulo θ com o eixo fácil, a energia por unidade de volume pode ser escrita da seguinte forma^[16]

$$\varepsilon = \varepsilon_a - MH \cos(\theta_H - \theta), \quad (1.22)$$

onde ε_a é a energia de anisotropia. Todavia, \mathbf{M} é praticamente paralelo a \mathbf{H} ($\theta_H \approx \theta$) quando este é suficiente para saturar magneticamente a amostra. Desta forma o torque por unidade de volume pode ser calculado segundo a seguinte expressão:

$$\tau = \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \theta_H}. \quad (1.23)$$

Por exemplo, no caso de um material com anisotropia uniaxial, a energia é dada pela equação 1.8, portanto $L = -K_1^u \sin(2\theta_H) + \dots$, e a amplitude da curva relacionada ao período $2\theta_H$ é o próprio K_1^u . Assim é possível determinar as constantes de anisotropia. Esta técnica não deve ser utilizada para determinar a anisotropia de forma, pois esta é sempre oposta à magnetização e, conseqüentemente, não exerce torque sobre esta.

Curvas de Magnetização

Curvas $M \times H$ não determinam diretamente as constantes de anisotropia; todavia é possível obtê-las fazendo-se valer da definição da anisotropia. A energia de anisotropia é a energia acumulada no material quando \mathbf{M} está em uma direção que não a preferencial. Portanto, o campo magnético precisa realizar trabalho sobre a amostra, definido como^[17]

$$W = \mu_0 \int_0^M H dM. \quad (1.24)$$

A constante efetiva de anisotropia pode ser obtida fazendo-se a subtração entre o trabalho realizado para saturar magneticamente o eixo duro e o eixo fácil. Em outras palavras, consiste em calcular a área entre as curvas com campo magnético aplicado entre dois eixos ortogonais. Quando a histerese magnética se faz presente, é necessário tomar a média entre os ramos de descida e subida da curva.^[31]

Por exemplo, considerando-se uma amostra que apresenta apenas anisotropia de forma, é possível obter a constante de anisotropia através de medidas ao longo do eixo mais longo e do eixo mais curto. A área entre estas curvas forneceria diretamente K_F .

1.3 Modelo de Rotação Coerente

Até a publicação do artigo de Stoner e Wohlfarth em 1947,^[32] os modelos teóricos previam que a reversão da magnetização se dava por movimentos de paredes de domínio, mas estes pecavam no cálculo de H_C para imãs permanentes. Atentos à possibilidade da existência de partículas monodomínio, onde o movimento de paredes do domínio seria impossível, os autores desenvolveram o modelo de rotação coerente (também conhecido como modelo de Stoner-Wohlfarth). Este modelo se aplica bem a imãs permanentes pois estes podem ser considerados como ligas que possuem partículas magnéticas monodomínio (a ser explicado na seção 2.1) em seu interior.

Embora no trabalho da referência 32 sejam apresentados diferentes tipos de anisotropia, o maior tratamento matemático foi dado a elipsoides de revolução. Nesta seção dar-se-á ênfase ao elipsoide prolato por motivos de ilustração dos aspectos importantes do modelo.

Como visto na seção 1.2, um esferoide prolato apresenta anisotropia uniaxial devido à sua forma e a aplicação de um campo magnético exerce um torque no momento magnético \mathbf{m} da partícula. O sentido da magnetização é obtido minimizando a energia apresentada na equação 1.25 com respeito à θ ,

$$E = K_F \sin^2 \theta - mH \cos(\theta_H - \theta). \quad (1.25)$$

A figura 1.8 apresenta de forma esquemática os ângulos θ e θ_H em relação ao eixo de anisotropia, EA, da partícula, quando um campo magnético aplicado em uma direção θ_H exerce torque sobre a magnetização de uma partícula.

Define-se uma quantidade adimensional $h \equiv H/(\mathcal{N}_z - \mathcal{N}_x)m_0$, onde m_0 é a magne-

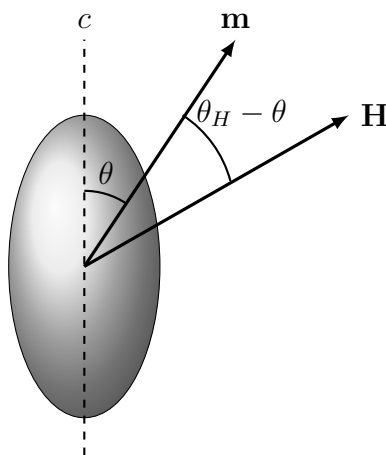


Figura 1.8: Representação da direção do momento magnético \mathbf{m} da partícula em relação ao eixo de anisotropia, c , quando um campo magnético \mathbf{H} é aplicado em uma direção cujo ângulo entre este e o c é θ_H .

tização espontânea da partícula (i.e., a magnetização total na direção de c) por unidade de volume. À exceção de $\theta_H = 0^\circ$, a variação da magnitude e, conseqüentemente, o sentido de h leva à rotação contínua da magnetização até um valor crítico h_0 onde ocorre um salto descontínuo no sentido de m . Na situação de $\theta_H = 0^\circ$, $h_0 = 1$ ($= h_C$, campo coercivo normalizado), pois a magnetização é constante para $|h| > |h_0|$ em seu valor de saturação (tanto positiva quanto negativa). A figura 1.9 apresenta curvas de magnetização para $\theta_H = 0, 30, 45, 60, 84$ e 90 graus; para a curva com h aplicado perpendicularmente a c , $h_0 = 1$, porém a coercividade é nula.

Nota-se na figura 1.9 que, tanto para $\theta_H = 30^\circ$ quanto para 60° , o campo crítico é o mesmo, $h_0 = 0.542$, todavia os h_C diferem, sendo 0.5 para $\theta_H = 30^\circ$ e 0.4 para $\theta_H = 60^\circ$.

Outro resultado deste modelo é que, para determinados ângulos, a projeção de \mathbf{m} no sentido de \mathbf{H} antes de h_0 é maior que logo após a descontinuidade, levando à presença de picos na curva de magnetização, como pode ser visto no cálculo para $\theta_H = 84^\circ$.

A figura 1.10 apresenta a curva total um conjunto de partículas cujos eixos fáceis estão aleatoriamente distribuídos em todas as direções. O valor estimado para h_C é de ≈ 0.479 e para a magnetização remanente obtém-se $m_R = 0.5m_0$.

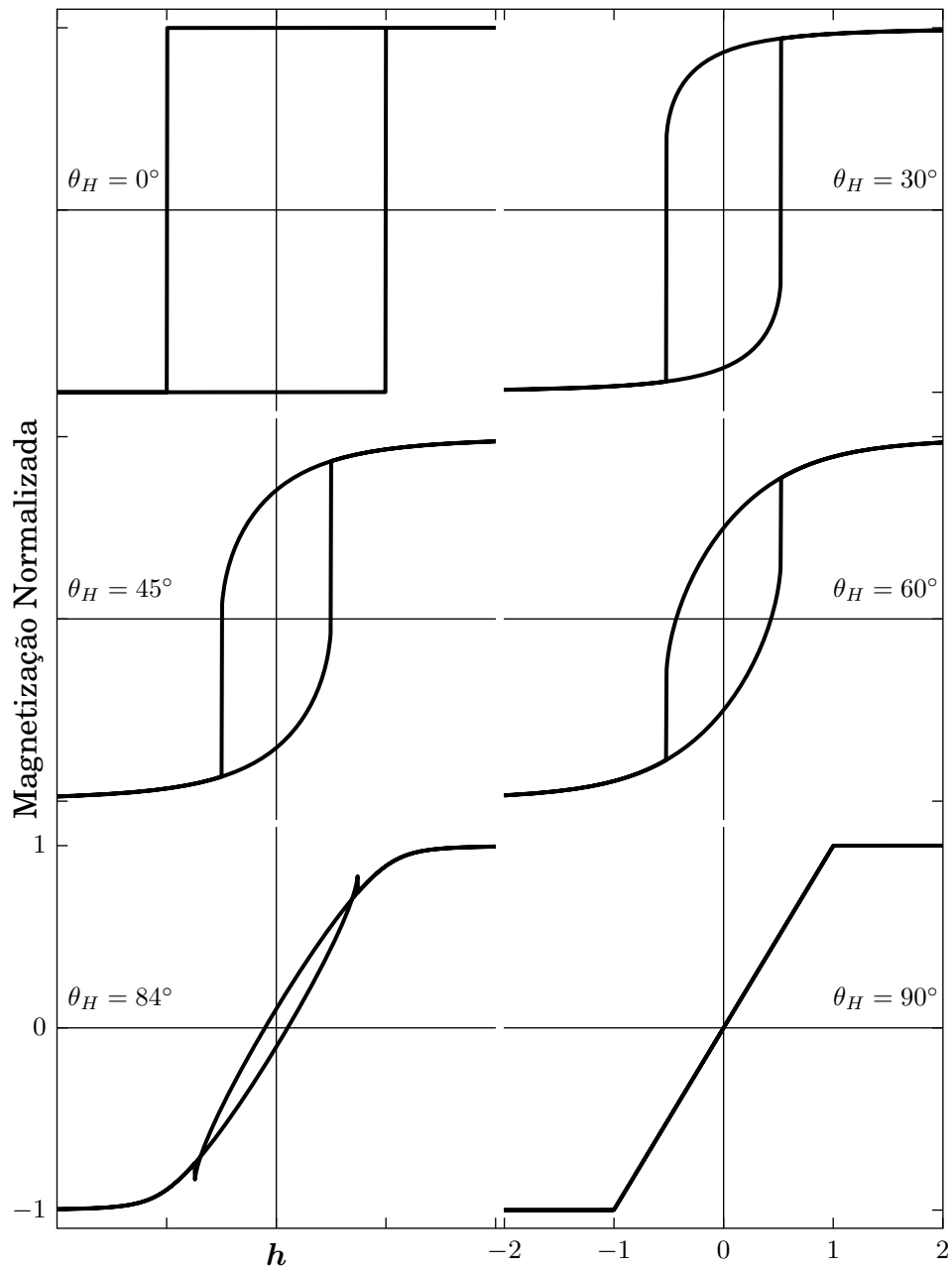


Figura 1.9: Ciclos magnéticos para uma partícula com diferentes ângulos de aplicação do campo magnético em relação ao EA.

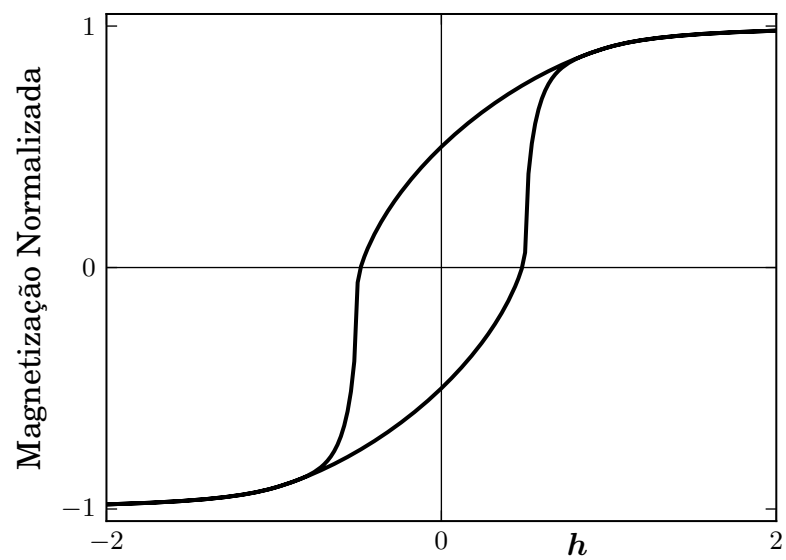


Figura 1.10: Curva de histerese calculada utilizando o modelo de rotação coerente para um conjunto de partículas cujas direções dos eixos de anisotropia estão aleatoriamente distribuídos.

2 Nanopartículas Magnéticas

2.1 Partículas Mono- e Multidomínio

A organização dos domínios magnéticos é dependente do tamanho do grão.^[33] Tendo-se em vista que uma amostra magnética cria ao seu redor um campo magnético devido à característica dipolar da energia magnetostática, é energeticamente favorável que seja diminuída a intensidade do campo magnético externo à amostra.^[19] Todavia, existe uma competição entre a energia de troca, a anisotropia do material e a energia magnetostática. A última favorece a formação de domínios no interior da amostra enquanto as duas primeiras dificultam a formação da paredes de domínio. A figura 2.1 apresenta algumas das possíveis orientações magnéticas no interior de amostras formadas por único cristal de rede cúbica.

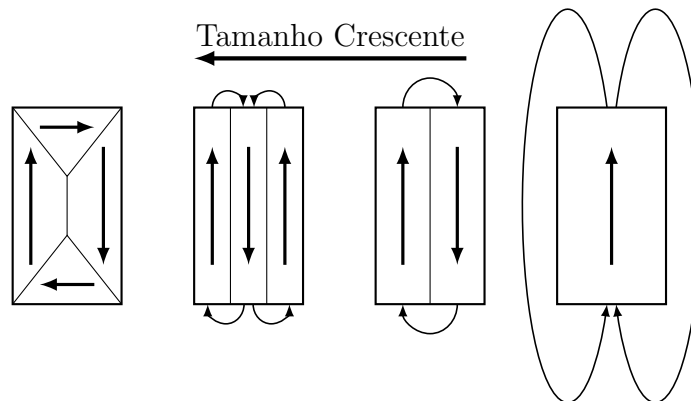


Figura 2.1: Domínios formados dentro de uma amostra magnética que apresenta estrutura cúbica de forma a minimizar a energia magnetostática.

A formação de domínios no interior do material acontece quando a energia magnetostática fora da amostra é maior que o custo energético para formar paredes de domínio. Todavia, se torna mais difícil a formação de paredes de domínio quando o tamanho da amostra é reduzido, pois a largura da parede pode ser da ordem ou até maior que o próprio

raio da amostra (por exemplo, o raio para que uma partícula de Fe seja obrigatoriamente monodomínio é de aproximadamente 20 \AA pois este valor é muito próximo à largura de uma parede de domínio^[18]).

Dependendo da disposição interna dos momentos magnéticos, mono- ou multidomínio, os processos de reversão da magnetização são diferentes. Quando há mais de um domínio magnético no interior de uma amostra, os domínios maiores crescem enquanto os menores diminuem até que a amostra toda seja um único domínio e sua magnetização rotacione à direção do campo magnético, sendo que esta rotação é o único mecanismo presente no caso de amostras de domínio único. No primeiro caso, o campo coercivo é baixo e a magnetização de saturação é alta; já para o segundo caso, a coercividade é maior, todavia M_R é reduzido. Isto acontece pelo fato de que é menos custoso energeticamente crescer um domínio cujo sentido de \mathbf{M} está próximo do sentido de \mathbf{H} que rotacionar a magnetização como um todo para fora de um eixo de anisotropia da amostra.

A figura 2.2 apresenta H_C em função do raio de uma partícula onde podem ser consideradas quatro regiões de estados diferentes: multidomínio (MD), monodomínio (*single domain*, SD), pseudo-monodomínio (PSD, partícula MD que apresenta altos H_C e M_R) e superparamagnetismo (SPM), explicado na seção 2.2.

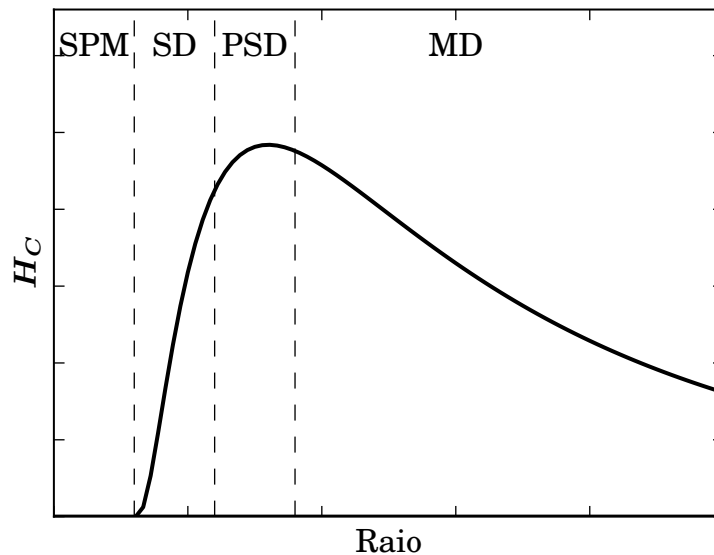


Figura 2.2: Classificação quanto à organização dos domínios magnéticos em função do raio da partícula. Figura adaptada da referência 34.

O cálculo do raio crítico (r_C) é deveras complicado, e a energia magnetostática leva em conta a geometria e a M_S da partícula. Já a energia da parede de domínio é dependente

dos valores das constantes de anisotropia, da rigidez^a da interação de troca e ainda das constantes de magnetostricção. Outro fator que dificulta bastante o cálculo de r_C é que o estado de magnetização de uma partícula sub-micrométrica pode não ser tão simples quanto um estado puramente FM ou duas regiões FM separadas por uma parede de domínio.

2.2 Superparamagnetismo

O termo “superparamagnetismo” (SPM) foi introduzido por Bean e Jacobs^[35] no ano de 1956. Ao estudar o comportamento termodinâmico de partículas SD, os autores encontraram um comportamento bastante parecido com o paramagnetismo, todavia com momento magnético muito maior devido à quantidade de átomos em uma única partícula. O primeiro estudo teórico neste sentido foi realizado por Kittel,^[33] em 1946 e melhorado por Néel^[36] três anos mais tarde. Para poder classificar uma partícula como SPM são necessários pelo menos dois requerimentos:^[37]

- a curva de magnetização não pode apresentar histerese, i .e., $H_C = M_R = 0$;
- os ciclos magnéticos medidos a temperaturas diferentes devem se sobrepor em uma curva $M \times H/T$, após corrigida a dependência da magnetização espontânea das partículas com a temperatura [vide figura 2.3 (b)].

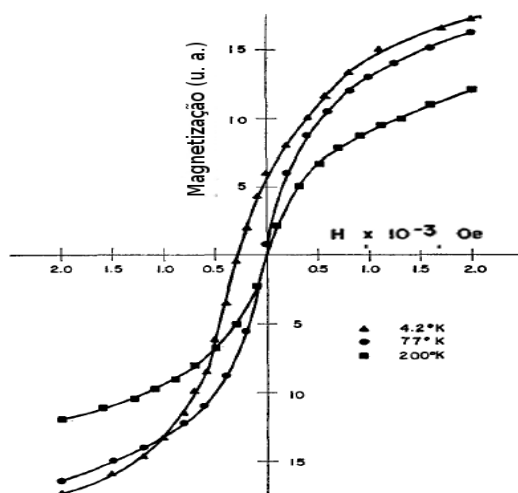
A primeira evidência experimental de SPM foi encontrada em curvas de magnetização^[35] e pode ser vista na figura 2.3.

Partículas de raio bastante reduzido têm, pelo menos, um eixo preferencial, relacionado com a anisotropia de forma. Considerando-se um esferoide prolato, a energia de anisotropia de forma pode ser escrita como:

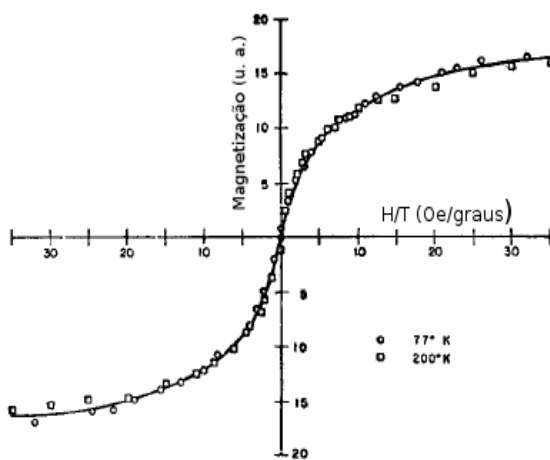
$$E_F = K_F V \sin^2 \theta . \quad (2.1)$$

A magnetização, por sua vez, apresenta dois estados de equilíbrio. A barreira de potencial entre estes é $K_F V$. No caso em que a energia térmica ($k_B T$) é maior que a barreira de potencial, é possível que a magnetização modifique espontaneamente seu sentido ativada somente pela temperatura, mesmo na ausência de campo magnético externo.^[37]

^aDo inglês: *stiffness*



(a)



(b)

Figura 2.3: (a) Ciclos magnéticos de um conjunto de partículas de Fe de aproximadamente 22 \AA de diâmetro mergulhadas em mercúrio obtidas em diferentes temperaturas. (b) Superposição das curvas de M por H/T obtidas para 77 e 200 K. Figuras retiradas da referência 35.

O estudo de Néel^[36] mostra que a frequência entre estes “saltos” pode ser descrita como

$$\nu = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{K_F V}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

de onde podemos definir o tempo característico entre saltos:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_F V}{k_B T}\right). \quad (2.3)$$

Nas equações 2.2 e 2.3, τ_0 é uma constante que pode ser determinada experimentalmente. O valor desta situa-se entre 10^{-9} e 10^{-10} s.^[17] O tempo τ é dependente do volume; por exemplo, uma partícula de Co com diâmetro de 6.8 nm tem $\tau \approx 0.1$ s, enquanto para uma partícula cujo diâmetro é de 9.0 nm, o tempo característico é de 3.2×10^9 s (aproximadamente um século) à temperatura ambiente.

Outro fator que se deve levar em conta na determinação do superparamagnetismo é o tempo de medida (T_m) de cada experimento; por exemplo, espectroscopia Mössbauer tem $T_m \approx 10^{-8}$ s, enquanto técnicas como magnetômetro de gradiente de força alternada apresentam T_m da ordem de alguns segundos. Pode-se, então, caracterizar uma partícula como SPM por uma técnica com T_m mais elevado e como SD em um experimento com T_m curto.

3 *Exchange Bias*

3.1 Aspectos Gerais

Em 1956, estudando partículas de Co com diâmetro médio de aproximadamente 20 nm parcialmente oxidadas, Meiklejohn e Bean se depararam com um fenômeno até então desconhecido o qual foi por eles chamado de “nova anisotropia magnética”.^[1, 2] Esta anisotropia tinha como principal característica o deslocamento em campo do ciclo de histerese, i.e., $|H_{C1}| \neq |H_{C2}|$, causado pela presença de uma camada superficial de CoO. Em temperatura menor que a ambiente (neste caso de 77 K) o óxido de cobalto se ordena anti-ferromagneticamente com anisotropia muito superior à do Co. Desta forma, durante a reversão da magnetização o CoO exerce um torque sobre os momentos magnéticos do Co, o que acaba por deslocar o centro da curva de histerese por uma quantidade denominada campo de *exchange bias*, H_{EB} . Os autores perceberam também que este deslocamento só acontecia quando a amostra era resfriada de 300 a 77 K na presença de campo magnético, o que indica a necessidade de um tratamento com \mathbf{H} aplicado para dar origem, ou até amplificar, o efeito. Dentre os tratamentos mais usuais destacam-se o resfriamento em campo, FC (*field-cooling*),^[4] e irradiação iônica na presença de \mathbf{H} .^[7]

Meiklejohn nomeou esta anisotropia como anisotropia de troca^[38] quatro anos mais tarde. Hoje este fenômeno é conhecido como *exchange bias*, EB (em português viés ou polarização de troca). Desde então um enorme número de trabalhos sobre o tema vêm sendo realizados.^[3-5] Embora descoberto em partículas do tipo núcleo-casca, onde o AF está na superfície e o FM no interior, a possibilidade de um maior número de combinações FM e AF levou o estudo do EB a ser realizado principalmente em filmes finos. Com o advento dos dispositivos magnetoeletrônicos, o EB se tornou parte importante do magnetismo e da tecnologia modernos.

Um modelo intuitivo para o EB, proposto por Nogués *et al.*^[4] (figura 3.1), considera uma bicamada AF/FM, onde os materiais interagem ferromagneticamente na interface. Quando o sistema se encontra em uma temperatura $T_N < T < T_C$ na presença de um

forte campo magnético \mathbf{H}_{FC} , a camada AF se encontra no regime paramagnético, sem orientação definida para os *spins* enquanto os momentos magnéticos da camada FM mantêm-se alinhados na direção de \mathbf{H}_{FC} [figura 3.1(a)]. Durante o resfriamento na presença do campo para $T < T_N$, os *spins* interfaciais da camada AF alinham-se aos da camada FM [figura 3.1(b)] e arranjam-se de forma a manter a magnetização total nula. A reversão do campo magnético tende a girar os *spins* da camada FM enquanto os da camada AF mantêm-se presos à sua anisotropia. Os momentos magnéticos interfaciais da camada AF exercem um torque nos *spins* da camada FM [figura 3.1(c)], exigindo um campo de maior magnitude para que seja vencido o torque e a camada FM sature magneticamente [figura 3.1(d)] para \mathbf{H} antiparalelo ao H_{FC} . Revertendo novamente o campo aplicado, para o mesmo sentido do campo de resfriamento, o torque exercido pelos *spins* interfaciais da camada AF favorece a rotação dos *spins* da camada FM [figura 3.1(e)], pois o estado de equilíbrio do sistema é aquele no qual os momentos magnéticos interfaciais estão paralelos.

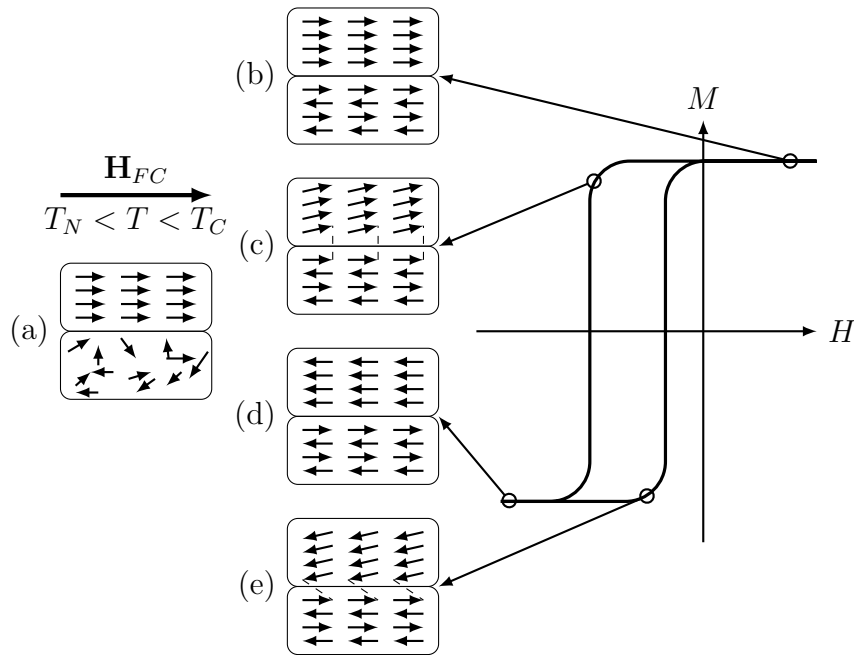


Figura 3.1: Diagrama simples das configurações de *spin* de uma bicamada AF/FM durante o ciclo de histerese. Figura adaptada da referência 4.

Esta representação esquemática mostra que há um sentido único para o efeito. Este comportamento “unisental” do EB havia sido apresentado por Meiklejohn e Bean no seu primeiro artigo sobre EB.^[1] No estudo das partículas de Co/CoO os autores realizaram medidas de torque e encontraram uma dependência com $\sin \theta$, e não $\sin 2\theta$ como esperado para amostras com anisotropia uniaxial, por exemplo. Esta dependência com

sen θ apresenta somente um mínimo de energia, geralmente no sentido do campo \mathbf{H}_{FC} , i.e., $\theta = 0$.

Apesar de útil para explicar o fenômeno de maneira simples, este modelo deve ser usado com cautela. Ele não prevê muitos efeitos associados com o EB comumente observados em laboratório, tais como a formação de domínios magnéticos nos materiais AF e/ou FM e efeitos da rugosidade da interface.

Outro efeito relacionado ao EB é o aumento do campo coercivo quando comparados resultados entre um material que contém a interface FM/AF e outro cujas características do FM sejam as mesmas à exceção do contato atômico com a camada AF. A anisotropia rodável, *rotatable anisotropy*, RA, pode ser responsável por este aumento na coercividade.

O aumento de H_C pode ser atribuído aos momentos magnéticos AF na interface FM/AF que acompanham os momentos FM adjacentes durante o ciclo de histerese. A camada AF interfacial pode ser dividida em três partes em relação à estabilidade. A primeira parte é a dos domínios magnéticos pequenos e instáveis. Estes domínios são superparamagnéticos e não contribuem para H_{EB} e H_C . Outra parte diz respeito aos domínios maiores, os quais possuem maior estabilidade e são os responsáveis pelo deslocamento do ciclo de histerese. A última parte desta divisão considera os domínios de tamanho intermediário que não contribuem para o EB, mas causam o aumento da coercividade.

Ao estudar o deslocamento isotrópico do campo de ressonância ferromagnética em função do ângulo de aplicação do campo magnético DC em sistemas que apresentam EB, McMichael *et al.*^[39] propuseram a anisotropia rodável na forma $\mathbf{M}_{FM} \cdot \mathbf{H}_{RA}$, onde \mathbf{M}_{FM} é a magnetização do FM e \mathbf{H}_{RA} é o campo efetivo associado à RA. Estes domínios intermediários acompanham os momentos FM adjacentes. O acoplamento FM com os domínios “rodáveis” AF fazem com que o primeiro sofra uma espécie de anisotropia unidirecional adicional cuja direção é, normalmente, a direção do campo aplicado.

O modelo de McMichael não é adequado quando processos irreversíveis de magnetização são considerados. Com a finalidade de explicar a RA em processos irreversíveis, bem como a sua dependência com a temperatura, Geshev *et al.*^[40] propuseram um modelo fenomenológico que considera uma distribuição de eixos fáceis AF. Este modelo considera também que o FM pode estar dividido em domínios, cada um acoplado com um único domínio AF estável. Neste modelo, a energia associada à anisotropia rodável pode ser

descrita da seguinte forma:

$$E_{RA} = K_{RA} \left(\frac{\mathbf{M}_{FM} \cdot \hat{h}}{M_{FM}} \right)^2, \quad (3.1)$$

onde K_{RA} a constante de anisotropia rodável e \hat{h} é o vetor unitário que indica a direção do campo aplicado.

Atualmente entende-se que filmes policristalinos podem ser divididos em duas fases magnéticas, FM e AF, ambas desordenadas (pelo menos parcialmente); na interface entre estas fases há *clusters* de spin ordenados ferromagneticamente. Cada *cluster* se comporta como um domínio FM e interage com os domínios FM e/ou AF adjacentes por interação de troca direta. Estes *clusters* podem ser, por exemplo, *spins* AF congelados espontaneamente,^[41] ou partículas ferro- ou ferrimagnéticas magneticamente duras resultantes de reações químicas na interface AF/FM.^[42] Estes *clusters*, quando não estão magneticamente compensados, dão origem aos *spins não-compensados*, UCSs (do inglês *uncompensated spins*). O deslocamento da curva de histerese é causado pela fração destes UCSs cujos momentos magnéticos se mantêm relativamente fixos durante a reversão da magnetização FM. Os UCSs cujas magnetizações rotacionam juntamente com a magnetização da camada FM são responsáveis pela anisotropia rodável. Para o FM, a anisotropia rodável age como uma anisotropia uniaxial adicional, levando ao aumento de H_C .

Outra característica importante de sistemas que apresentam EB é o efeito de treinamento, i.e., diminuição dos campos de *exchange bias* e coercivo durante sucessivos ciclos de histerese. Este comportamento foi primeiramente observado em sistemas que apresentam as interfaces Co/CoO e NiFe/AF,^[6] e pode ser dividido em treinamento atérmico e térmico. O primeiro acontece apenas no primeiro ciclo e sua principal característica é um decréscimo acentuado do campo coercivo. O trabalho de Brems *et al.*^[43] mostra uma forma de, após sucessivos laços de histerese, obter novamente o estado “não-treinado” em filmes de Co/CoO através da aplicação de um campo magnético alto perpendicular à direção do EB. Via simulação numérica, Hoffmann^[44] propôs que o efeito de treinamento atérmico tem sua origem num acoplamento do tipo *spin-flop* e sua configuração inicial não é mais possível de se alcançar. Em um modelo mais recente, Harres e Geshev^[45] mostraram que o efeito de treinamento atérmico pode ser devido a interações de troca e/ou dipolar entre os UCS estáveis, cujo sentido da magnetização não pode ser alterado com tratamentos usuais e os UCSs, que são responsáveis pelo aumento de H_C .

Enquanto o efeito de treinamento atérmico é independente da temperatura, o treina-

mento térmico apresenta decaimentos monótonos de H_C e de H_{EB} que cessam em baixas temperaturas.^[46, 47] Usando termodinâmica de não-equilíbrio, Binek^[48] mostrou que se pode obter o campo de *exchange bias* $H_{EB}(n+1)$ do ciclo $n+1$ a partir do deslocamento de seu predecessor $H_{EB}(n)$, conforme a seguinte equação:

$$|H_{EB}(n+1)| = |H_{EB}(n)| - \gamma(|H_{EB}(n)| - |H_{EB}(\infty)|)^3, \quad (3.2)$$

onde $H_{EB}(\infty)$ é o campo de *exchange bias* de equilíbrio e γ é um parâmetro fenomenologicamente determinado e que depende da temperatura.

3.2 Exchange Bias em Nanopartículas

Alguns óxidos dos metais de transição apresentam ordenamento AF, por exemplo, CoO, NiO, FeO e α -Fe₂O₃; por conseguinte, é bastante comum observar EB em nanopartículas a partir da oxidação parcial de nanopartículas magnéticas de Fe, Co ou Ni (ou ligas que contenham pelo menos um destes materiais).^[4] Outro tipo de modificação da superfície de nanopartículas é a nitretação, técnica utilizada para obtenção sistemas como Fe-FeN^[49] e Co-CoN.^[50]

O problema de utilizar a modificação parcial da superfície de um FM é o limitado número de possibilidades, mantendo-se em vista que o precursor há de formar uma liga AF, seja com O ou com N.^[4] Para contornar este problema pode-se usar a moagem por bolas (em inglês *ball milling*), técnica na qual partículas dos precursores de ambos materiais FM e AF são colocadas em um moinho. A energia transferida das bolas aos precursores é capaz de, em determinadas condições, auxiliar na formação da estrutura na qual o acoplamento de troca se faz presente.^[4, 51, 52]

Neste tipo de sistema evidencia-se um aumento significativo da coercividade mesmo sem nenhum tratamento térmico pois os eixos fáceis de cada partícula orientam-se de forma aleatória, alinhando consigo os momentos AF interfaciais. Estes momentos fazem com que seja necessário \mathbf{H} maior para haver a reversão da magnetização, todavia o deslocamento horizontal da curva de histerese não se apresenta pois há contribuições do EB apontando em todas as direções.^[4, 53]

Para haver deslocamento horizontal da curva de histerese se faz necessário que as contribuições dos monodomínios sejam descompensadas. Normalmente esta descompensação é ativada via FC. Na literatura se encontram resultados para sistemas do tipo núcleo-casca, como um deslocamento de aproximadamente 90 Oe conforme apresenta a referência 52

para o caso de MnO+FeCo; $H_{EB} = 120$ Oe para o sistema formado por FeNi+CoO moído por 50 h e entre os principais resultados encontra-se $H_{EB} \approx 600$ Oe em nanopartículas de SrFe₁₂O₁₉/CoO como pode ser visto no trabalho de Liu e colaboradores.^[54]

Pode-se obter nanopartículas FM(AF) imersas em uma matriz AF(FM) pela co- evaporação de materiais AF e FM (onde a diferença entre as taxas de deposição torna possível a formação de partículas com um dado ordenamento magnético dentro de uma matriz de outro ordenamento), evaporação reativa incompleta^[4] (onde a quantidade necessária de gás reativo não é suficiente para a quantidade de material depositado) e implantação iônica^[11-13] (após fabricado o filme fino AF implantam-se íons FM; ou em filmes FM, algum íon cuja liga com a matriz produz um AF).

Um estudo de partículas FM imersas em um AF foi realizado por Skumryev *et al.*^[55] onde partículas de Co de diâmetro entre 3 e 4 nm foram fabricadas por condensação gasosa formando partículas de Co/CoO em uma matriz paramagnética de C ou Al₂O₃. Para obter uma matriz AF, a densidade de partículas foi aumentada de forma que as cascas AF pudessem interagir, formando assim a matriz. Comparou-se, então, partículas de Co isoladas na matriz de alumina, partículas núcleo-casca (Co-CoO) não-interagentes e partículas de Co na matriz AF de CoO. Evidenciou-se que no primeiro caso não há coercividade nem magnetização remanente; já no das partículas não-interagentes Co/CoO, H_C se faz evidente mesmo com tratamento térmico na ausência de campo (*zero-field cooling*, ZFC); quando a amostra é submetida ao procedimento de FC, também observa-se EB. Para o último caso, tanto H_C e H_{EB} são bastante significativos e H_C varia de 39 kOe (ZFC) para 59 kOe após FC. A figura 3.2 apresenta os ciclos de histerese para os três casos.

A implantação de O⁺ em Co, por exemplo, pode levar à formação de nanopartículas de Co_xO_{1-x},^[11, 12] assim como a implantação de O⁺ em um filme de Ni pode dar origem a nanopartículas de Ni_xO_{1-x}.^[13] A formação destas nanopartículas de CoO ou NiO causa EB, pois estas exercem torque sobre os momentos magnéticos do Co ou Ni, respectivamente. A fração não-compensada de nanopartículas AF dá origem aos UCSs que agem sobre FM. Devido às anisotropias e aos acoplamentos de troca, estes UCSs podem ser do tipo rodável ou estável. Quando o sistema é submetido ao procedimento de FC, o número de UCSs na direção de \mathbf{H}_{FC} aumenta e observa-se um crescimento significativo em H_{EB} . Um estudo da importância da fluência para o EB^[12] mostrou um aumento monótono de H_{EB} de ≈ 10 Oe no caso do filme implantado com 3.3×10^{16} íons/cm² para ≈ 460 Oe quando a fluência foi de 2.0×10^{17} íons/cm². A energia dos íons incidentes também deve ser

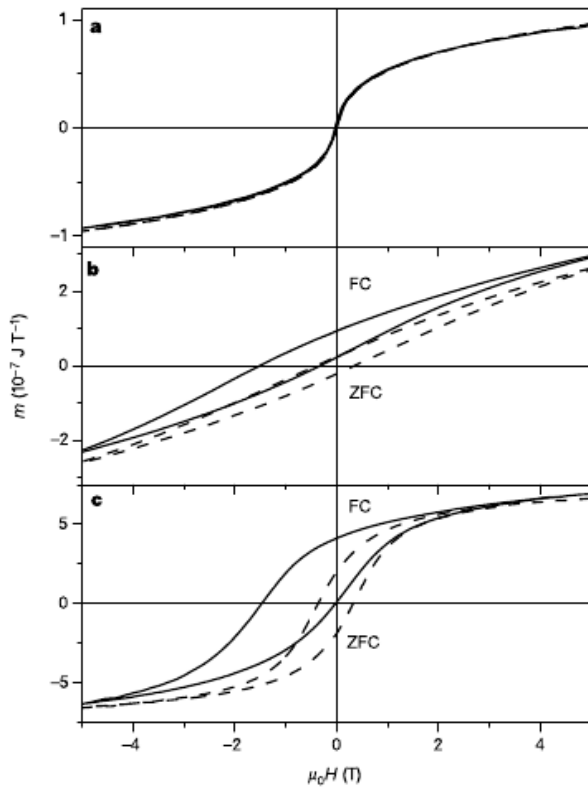


Figura 3.2: Curvas de histerese para três casos diferentes de nanopartículas de Co: (a) imersas em uma matriz paramagnética de alumina; (b) em matriz de alumina, envoltas por uma camada de CoO; e (c) imersas em uma matriz de CoO. Figura retirada da referência 55.

controlada e, juntamente com a fluência,^[14] faz desta técnica uma importante ferramenta para fabricação de sistemas com controlados H_C e H_{EB} .^[11-13]

Um trabalho recente mostra que o perfil de implantação impacta diretamente na forma da curva de histerese, pode levar a valores maiores de H_{EB} e também diminui o efeito de treinamento.^[14] A figura 3.3 mostra como as características magnéticas são modificadas de acordo com o perfil de concentração de O em um filme de Co, onde são comparadas curvas $M \times H$ em bicamadas Co/CoO, e filmes de Co nos quais se implanta O^+ com perfil gaussiano e com perfil uniforme.

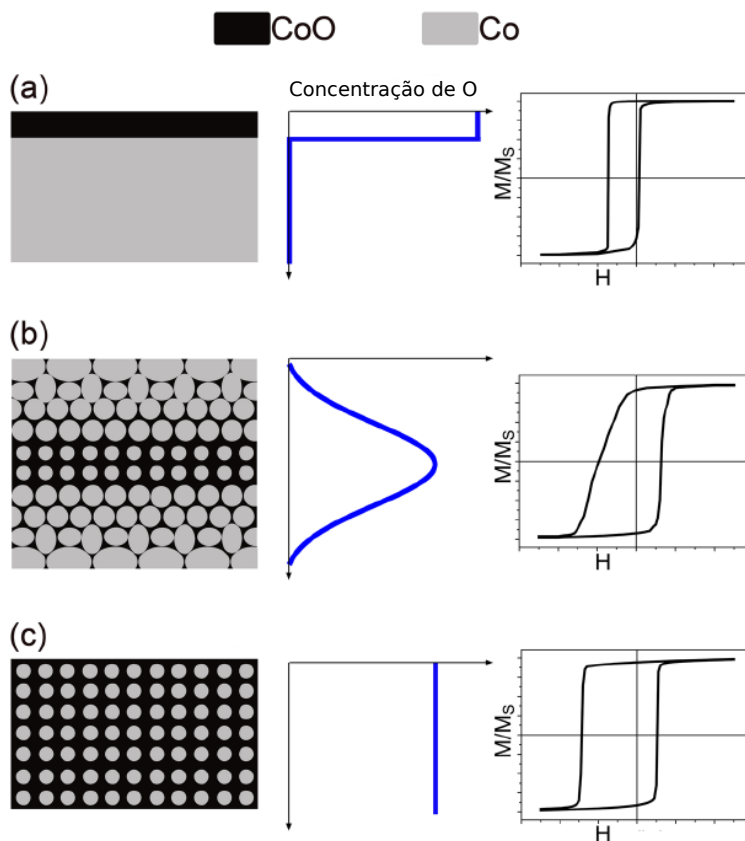


Figura 3.3: Influência dos perfis de concentração de O em função da profundidade nas curvas de histerese onde (a) representa uma bicamada Co/CoO; (b) um filme de Co no qual o perfil de implantação é gaussiano e (c) implantação com perfil uniforme em um filme de Co. Figura retirada da referência 14.

3.3 Modelo Policristalino para o *Exchange Bias*

Desde o descobrimento do fenômeno de EB, modelos para tentar explicá-lo vêm sendo desenvolvidos. Um dos grandes problemas para uma total compreensão do EB é que ainda não há um conhecimento total da estrutura na interface.^[56] Os sistemas que apresentam o fenômeno são muitos e variados:^[5] filmes finos, ferromagnetos amorfos e policristalinos em contato com óxidos AF ordenados e desordenados, entre outros. Mesmo considerando o caso mais ordenado de dois monocristais em contato, diferenças de parâmetros de rede, tensões e defeitos podem alterar as características magnéticas na interface.

O primeiro modelo foi desenvolvido pelos próprios descobridores do EB,^[1, 2, 38] onde ambas camadas FM e AF eram consideradas monodomínio e um termo de acoplamento entre estas seria responsável pelo deslocamento; todavia os valores encontrados para H_{EB} eram duas ordens de grandeza maiores. Em 1967, Néel^[36] propôs que a estrutura de *spins* da camada AF sofreria modificações reversíveis durante a reversão da magnetização da camada FM como paredes de domínio parciais que armazenam energia, diminuindo H_{EB} em relação ao modelo anterior. Porém, este modelo considerava cada camada atômica uniformemente magnetizada e uma espessura mínima para o filme AF muito maior que a

encontrada experimentalmente.

Embora Néel tenha considerado a possível existência de imperfeições e rugosidade na interface, foi o modelo de campos aleatórios^[57] que apresentou resultados condizentes com os dados experimentais. A partir desta ideia, a interface AF exerce torques diferentes no FM e a possibilidade de uma parede de domínio no interior reduz a energia do sistema. Os principais problemas deste modelo são (i) a dependência direta da concentração de defeitos e (ii) ele somente é aplicável a monocristais AF.

Mauri *et al.*^[58] revisaram a consideração de Néel sobre a formação de paredes de domínio. O chamado modelo de Mauri trata do acoplamento entre uma camada FM ultrafina e uma camada AF infinitamente espessa, obrigando a formação de uma parede de domínio perto da interface no AF. Os resultados deste modelo são compatíveis com os valores observados experimentalmente, já que a formação desta parede de domínio leva a um limite superior da energia da anisotropia de troca. Todavia este modelo somente é aplicável para uma interface perfeitamente lisa, o que geralmente não é encontrado em amostras reais.

Nos últimos anos, diversos modelos foram propostos, tais como o modelo de Kiwi,^[59, 60] que explica o EB positivo, o modelo de Stiles e McMichael,^[61] que considera o acoplamento dos grãos AF com um filme FM tanto como acoplamento direto quanto como acoplamento do tipo *spin-flop*, e o *domain state model* de Nowak *et al.*,^[62, 63] o qual considera defeitos diluídos no volume AF e não apenas na interface. Estes modelos mais recentes, muitas vezes, são apenas aperfeiçoamentos e combinação dos modelos anteriores.

Portanto, um modelo realístico para o EB deve levar em conta as características dos UCSs^[41, 42] em interfaces parcialmente compensadas, onde os grãos interfaciais podem ser divididos em estáveis e parcialmente estáveis ou instáveis. O conjunto dos estáveis pode ser dividido em dois subconjuntos: (i) ajustáveis (do inglês *settable*, *set*), que considera aqueles que podem ser alinhados por procedimentos padrões como FC ou irradiação iônica na presença de \mathbf{H} e contribuem para H_{EB} e (ii) inajustáveis, que representa aqueles cuja orientação preferencial não é modificada por tratamentos pós-produção. Os parcialmente estáveis podem ser rodáveis (*rot*), cuja magnetização acompanha a magnetização FM, \mathbf{M}_{FM} , e contribuem para o aumento de H_C , ou então os grãos que são tão pequenos ou sua anisotropia é tão reduzida que são SPM. Os grãos do tipo *set* e *rot* que não possuem equivalentes que tendam a compensá-los são, então, os UCSs. Tanto os grãos inajustáveis quanto os SPM não contribuem para H_C e H_{EB} . O modelo também pode considerar que \mathbf{M}_{FM} interage com os dois tipos de UCS e que, para acoplamento suficientemente forte,

o AF “quebra” o FM adjacente em pequenos domínios. Todas as premissas necessárias são cumpridas pelo modelo de Harres & Geshev, o Modelo Policristalino para o *Exchange Bias*,^[45, 64] baseado no modelo de Fulcomer e Charap.^[65] Neste, pode-se escrever a energia livre magnética como:

$$E = E_{FM} + E_{UCS} + E_{int}, \quad (3.3)$$

onde o primeiro termo corresponde ao FM, de volume V , área A e espessura t , e cuja energia de anisotropia é E_{an} . Este termo pode ser escrito como

$$E_{FM} = E_{an} - V\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}_{FM}. \quad (3.4)$$

O termo correspondente aos UCSs, cada um com volume v_i e magnetização \mathbf{m}_i , pode ser escrito como

$$E_{UCS} = \sum_i (E_{an}^i - v_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{m}_i), \quad (3.5)$$

onde E_{an}^i corresponde à energia de anisotropia do grão i . Há de se considerar a área efetiva de contato entre os UCSs, de área a_i e o FM na interface. Dada a existência dos outros grãos, inajustáveis e SPM, tem-se a condição limite $\sum a_i = A_i \leq A$. Assim, podemos escrever o terceiro termo da equação 3.3 como

$$E_{int} = - \sum_i a_i J_i \frac{\mathbf{M}_{FM} \cdot \mathbf{m}_i}{M_{FM} m_i} + E_{UCS}^{int}. \quad (3.6)$$

O primeiro termo da equação 3.6 diz respeito ao acoplamento de troca FM/UCS, onde J_i é a constante de acoplamento. O segundo termo se refere à possível interação entre UCSs. O valor de J_i pode variar de acordo com o tamanho do grão e sua forma, por exemplo. Na figura 3.4 são mostradas as magnetizações dos UCSs e/ou grãos que são levados em conta no modelo de Harres & Geshev, \mathbf{M}_{FM} , \mathbf{m}_{set} , \mathbf{m}_{rot} e \mathbf{m}_n , a magnetização de um grão não-ajustável vizinho, n , ao grão rodável que pode estar acoplado com este via interação dipolar.^[66]

Considerando o caso mais simples, ou seja, o de anisotropia uniaxial sem interação intra-granular e \mathbf{H} aplicado no plano do filme, a energia livre do sistema pode ser escrita como

$$E = VK_{FM} \sin^2(\phi - \phi_0) - VHM_{FM} \cos(\phi_H - \phi) + \sum_{i=1} [v_i K_i \sin^2(\phi_i - \phi_{i,0}) + a_i J_i \cos(\phi_i - \phi)], \quad (3.7)$$

onde K_i é a constante de anisotropia do i -ésimo UCS.

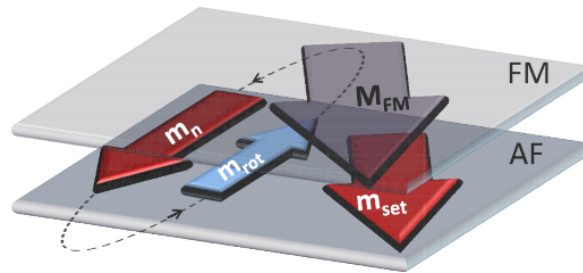


Figura 3.4: Representação de uma interface FM/AF granular. A linha tracejada entre os grãos n e rot indica interação dipolar. Figura retirada da referência 66.

Entre os méritos deste modelo pode-se destacar que ele é apropriado para descrever tanto sistemas do tipo bi- e multicamada quanto sistemas nanoparticulados. Também, é um modelo capaz de reproduzir a coercividade não-nula do ciclo de histerese do eixo de difícil magnetização. Além disto, conforme dito na seção 3.1, é capaz de reproduzir o efeito de treinamento atérmico como consequência das interações entre um UCS do tipo rot e um vizinho não-ajustável.^[45] Este modelo também prevê que não somente a anisotropia, mas o conjunto anisotropia+acoplamento são necessários para determinar se um UCS é do tipo rot ou set , como pode ser visto na figura 3.5. Neste caso, tanto J quanto K são variados em um sistema composto por um momento FM acoplado a um único UCS de anisotropia uniaxial.

Este modelo se mostrou propício para a realização das simulações numéricas das curvas de histerese obtidas neste trabalho.

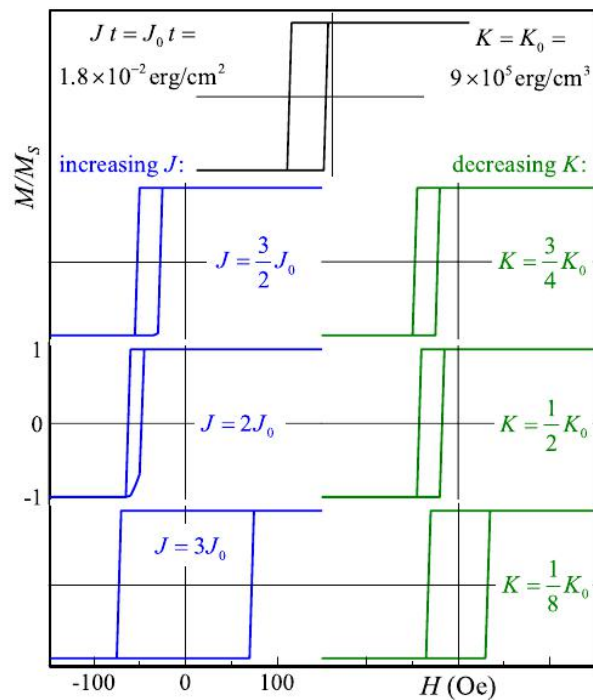


Figura 3.5: Ciclos de histerese calculados para um sistema com um único momento FM acoplado com um UCS de anisotropia uniaxial. No painel esquerdo vê-se a variação crescente de J , cujo aumento leva, num primeiro momento, ao aumento de H_{EB} até que o UCS (que era do tipo *set*) passa a se comportar como *rot*, aumentando a coercividade e anulando o deslocamento. O painel à direita mostra que a diminuição da constante de anisotropia leva a um gradual decréscimo de H_{EB} até que este seja zero, e a interação de troca apenas aumenta a coercividade. Figura retirada da referência 64.

4 Técnicas e Procedimentos Experimentais

4.1 Preparação das Amostras

A produção das amostras se deu pelas técnicas de desbastamento iônico (*sputtering*) e *molecular beam epitaxy* (MBE). A primeira consiste do uso de colisões elásticas entre íons (geralmente de Ar^+) com o alvo. As colisões em cascata fazem com que átomos do alvo, material a ser depositado, sejam arrancados em direção ao substrato, em cima do qual o filme é crescido. Todo este processo é feito em uma câmara de vácuo, esvaziada até uma pressão de base e depois parcialmente preenchida por um gás inerte até atingir a pressão de deposição.

Quando aplicada a diferença de potencial (d.d.p.) o gás é ionizado, abrindo plasma dentro da câmara. A d.d.p. é tal que o pólo negativo é o alvo e o positivo é, consequentemente, o substrato. Os íons positivos do gás são atraídos para o alvo, e por colisões elásticas boa parte dos átomos do alvo são ejetados em direção ao substrato, fazendo assim a deposição propriamente dita. O *magnetron sputtering* é o processo de desbastamento iônico no qual o alvo é posto acima de um arranjo circular de ímãs permanentes. O campo magnético proveniente destes ímãs faz com que os elétrons que foram separados dos íons sejam confinados próximo ao alvo por dois motivos principais: 1) garantir que os elétrons não sejam atraídos para o filme que está sendo depositado e 2) aumentar o número de íons, uma vez que a colisão eletrônica entre os elétrons livres e os dos átomos do gás também o ioniza, desta forma crescendo a taxa de deposição. Atualmente, o *magnetron sputtering* é utilizado em aproximadamente 95% dos processos de *sputtering* tanto na indústria quanto na academia.

Tratando-se do MBE, pode-se dizer que seu funcionamento se baseia na evaporação de um alvo sólido para o substrato. Para minimizar a contaminação se faz necessária a condição de ultra-alto vácuo (pressões abaixo de 10^{-9} mbar). Este processo pode produzir filmes epitaxiais de alta qualidade, inclusive monocristalinos – mesmo que para tal seja necessária alta temperatura. O alvo sólido pode ser evaporado por dois processos

diferentes: via Célula Knudsen, a qual é baseada em aquecimento de um filamento por Efeito Joule ou via canhão de elétrons, no qual a transferência de energia pela colisão dos elétrons com os átomos do alvo é responsável pelo aquecimento, e posterior deposição no substrato.

Para o estudo realizado foram produzidos dois sistemas diferentes de amostras dependendo do óxido antiferromagnético usado, NiO e CoO. Cada sistema apresenta subconjuntos de processos pelos quais foram submetidos, relacionados conforme as tabelas 4.1 e 4.2.

4.1.1 Tratamentos Térmicos

Como citado na seção 3.1, uma das mais eficazes formas de fortalecimento, controle e manipulação do EB é o tratamento térmico.

Os tratamentos térmicos deste trabalho realizaram-se em um forno resistivo, o qual opera em vácuo de aproximadamente 4×10^{-6} mbar para evitar a oxidação da amostra. O mesmo consiste em uma haste em cuja extremidade se encontra o porta-amostras e um resistor, o qual é alimentado por um controlador de potência linear. Além de alimentar o resistor, o controlador é conectado a um sensor de temperatura do tipo termopar; com este é possível programar a temperatura máxima do tratamento térmico com um erro de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Foram estudadas as modificações causadas pela implantação de íons de Fe^+ nas características magnéticas de amostras compostas por Si(100)/Ta (15 nm)/NiO (25 nm)/Co (5 nm)/Ta (10 nm) e Si(100)/Ta (15 nm)/Co (5 nm)/NiO (25 nm). A principal diferença para o fenômeno de *exchange bias* apresentado por estas amostras é a posição relativa das camadas de Co e NiO; a estrutura na qual a camada de NiO foi depositada antes da camada de Co é chamada *bottom-pinned* enquanto a outra amostra está na configuração *top-pinned* (substrato/FM/AF).

A estrutura *bottom-pinned* é aquela na qual o material AF é depositado antes do FM e um sistema *top-pinned* é tal cuja ordem de deposição é FM/AF. Geralmente, estruturas *top-pinned* apresentam menor H_{EB} no estado como-feita, pois durante a deposição da camada AF a magnetização do FM previamente depositado induz um sentido preferencial na sua camada interfacial.^[67] Todavia, essa condição não é a mais favorável ao filme AF como um todo, uma vez que existe uma minimização da energia quando os *spins* AF estão antiparalelos. Por isso quando aquecidos, filmes nesta estrutura tendem a recuperar

alguns destes *spins*. Já no caso de sistemas *bottom-pinned* o aquecimento na presença de um campo magnético tende a modificar a estrutura do AF, fazendo com que um número maior de momentos magnéticos se oriente no sentido da magnetização da camada FM, aumentando o deslocamento.^[67, 68]

Durante a fabricação, estas amostras foram submetidas a um campo magnético aplicado no plano do filme de 2 kOe com a finalidade de induzir um sentido preferencial da magnetização.

Foi realizado um estudo comparativo entre as amostras supracitadas nos estados como-implantada e tratada termicamente. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno resistivo à temperatura de 150 °C em vácuo, sob pressão de $\approx 5 \times 10^{-6}$ mbar, e o campo magnético aplicado foi $H_{FC} = 2$ kOe. As curvas de histerese foram medidas no VSM presente no Laboratório de Magnetismo à temperatura ambiente.

Com a finalidade de alcançar um sistema que apresenta EB por implantação de íons de material FM, foi fabricada uma amostra composta por NiO (15 nm)/Au (6 nm) sobre Si(100). Essa amostra foi fabricada por MBE no *Interuniversity Microelectronics Centre* em Leuven, Bélgica. Esta amostra foi submetida à implantação de Co^+ cuja energia dos íons foi de 40 keV e as fluências de implantação variaram entre 5.8×10^{16} e 1.6×10^{17} . Após a implantação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à temperatura de 227 °C e campo magnético aplicado de 5 kOe sob pressões de aproximadamente 5×10^{-6} mbar) por 5 h. O tratamento térmico tem duas principais funções: (i) dar energia ao sistema e possibilitar a movimentação dos átomos de Co para formar nanopartículas e (ii) induzir EB.

A figura 4.1 apresenta o conjunto de amostras que contém NiO, enquanto a figura 4.2 mostra o conjunto das de CoO.

Para o estudo do efeito de treinamento em uma bicamada Co/CoO, um filme fino de 30 nm de Co foi crescido por MBE por sobre um substrato de Si(100) onde fora depositada uma camada de 10 nm de Au, a qual tem duas funções: (i) evitar a formação de CoO por interdifusão de O proveniente do SiO_2 ; (ii) auxiliar a textura (111) da camada de Co e, por conseguinte, da camada de CoO. Ambas as camadas foram depositadas sobre o substrato à temperatura ambiente e em ultra-alto vácuo de 3×10^{-10} mbar.

Após a deposição, a amostra foi submetida a uma atmosfera de oxigênio puro por 5 min. Um estudo anterior do grupo de Menéndez e colaboradores^[14] mostra que, para filmes finos de Co crescidos sob as mesmas condições, este último processo forma uma

Tabela 4.1: Amostras cuja camada AF é NiO produzidas e estudadas neste trabalho. O conjunto de amostras pode ser dividido de acordo com as modificações para obter-se EB.

* Amostras produzidas por MBE

** Amostras produzidas por *Magnetron Sputtering*

Filmes contendo NiO	Tipo de Íon e Fluência na Implantação	
	Co ⁺ [íons/cm ²]	
*NiO (15 nm)/Au (6 nm)	5.80 × 10 ¹⁶	
	1.00 × 10 ¹⁷	
	1.50 × 10 ¹⁷	
**Ta (15 nm)/NiO (25 nm)/Co (5 nm)/Ta (10 nm)	Fe ⁺ [íons/cm ²]	
	0	
	1.00 × 10 ¹⁵	
	3.00 × 10 ¹⁵	
	5.00 × 10 ¹⁵	
	7.00 × 10 ¹⁵	
**Ta (15 nm)/Co (5 nm)/NiO (25 nm)	Fe ⁺ [íons/cm ²]	
	0	
	1.00 × 10 ¹⁵	
	3.00 × 10 ¹⁵	
	5.00 × 10 ¹⁵	
	7.00 × 10 ¹⁵	
1.00 × 10 ¹⁶		

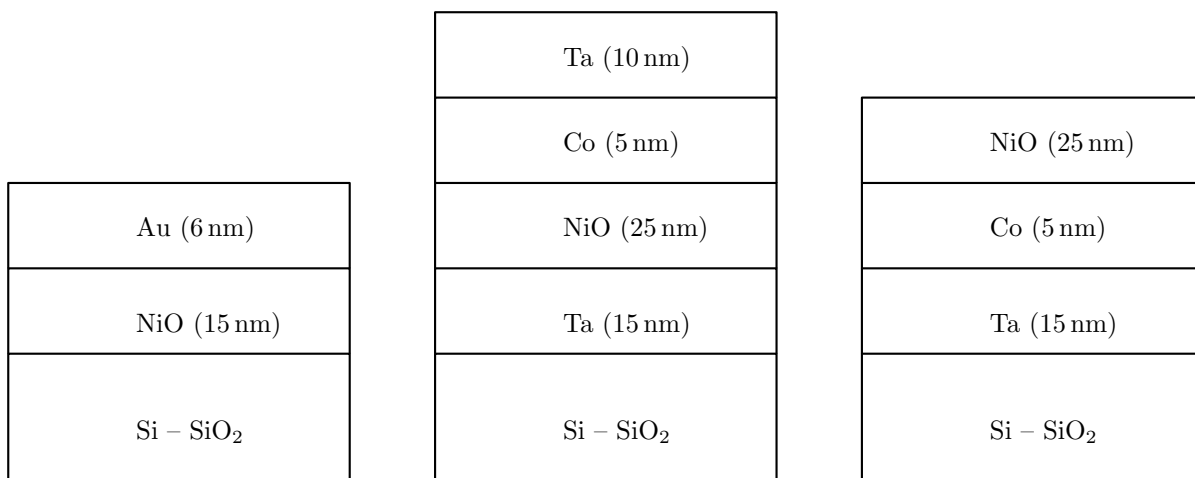


Figura 4.1: Amostras cuja camada AF é composta por NiO estudadas. Figura fora de escala.

camada de CoO de aproximadamente 3 nm.

Com a finalidade de estudar as modificações estruturais e magnéticas que a implantação de O^+ realiza em filmes policristalinos de Co, diversas amostras foram preparadas, de forma a relacionar grandezas como H_C e H_{EB} com a quantidade de oxigênio implantado. Notou-se que, além de um aumento do deslocamento do laço histerético, a temperatura de bloqueio também aumenta consideravelmente com o aumento da fluência de íons de O implantados na amostra. O estudo também mostrou que tratamentos térmicos apropriados levam o sistema a apresentar T_B bastante próxima da temperatura de Néel para CoO *bulk*.

Dois sistemas precursores foram fabricados por MBE, i.e, filmes cujas espessuras nominais são Si(100)/Au (15 nm)/Co (30 nm)/Au (15 nm) e Si(100)/Au (15 nm)/Co (30 nm)/Au (30 nm), nos quais a primeira camada de Au possui as mesmas funções explicitadas na seção anterior e a segunda camada de Au serve como *capping layer* para evitar a oxidação do filme.

O sistema cuja *capping layer* é de 30 nm foi fabricado para que a camada superior de Au não seja totalmente desbastada pelas colisões sucessivas com íons incidentes^[69] implantados com as mais altas fluências (3.25×10^{17} e 5.50×10^{17} íons/cm²) que levaria a formação de uma camada indesejada de CoO.

Os tratamentos térmicos neste conjunto de amostras foram realizados no equipamento de SQUID por 1 h à temperatura de 300 °C em pressões menores que 1×10^{-6} mbar. As taxas de aquecimento e resfriamento foram baixas (5 °C/min) para evitar a têmpera e outros efeitos que possam estar relacionados com a variação brusca de temperatura, principalmente com o resfriamento muito rápido dos materiais.^[26]

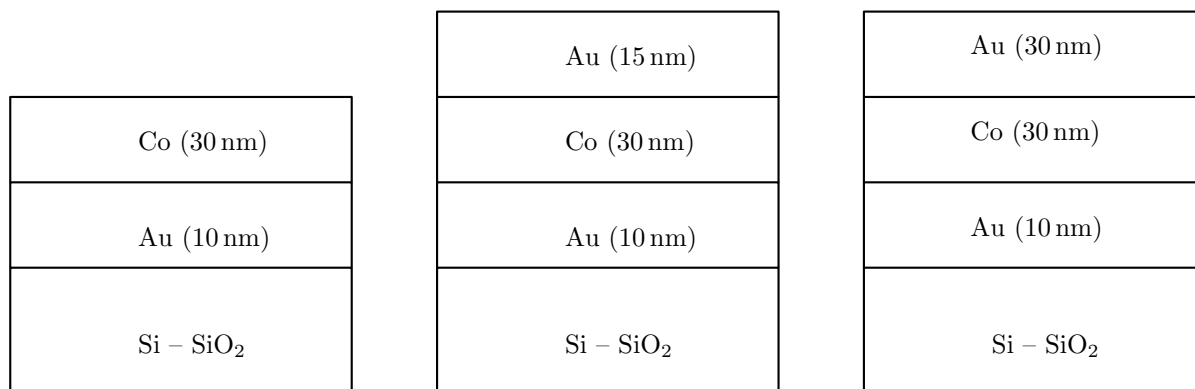


Figura 4.2: Amostras cuja camada AF é composta por CoO estudadas. Figura fora de escala.

Tabela 4.2: Amostras cuja camada AF é CoO produzidas e estudadas neste trabalho. O conjunto de amostras pode ser dividido de acordo com as modificações para obter-se EB. Todas as amostras deste conjunto foram fabricadas pela técnica de MBE.

Filmes contendo CoO	Modificação Magnética e Estrutural
Au (10 nm)/Co(30 nm)	Atmosfera de O puro
	Implantação de O ⁺ e Fluência [íons/cm ²]
	3.00 × 10 ¹⁶
Au (10 nm)/Co (30 nm)/Au (15 nm)	5.00 × 10 ¹⁶
	1.00 × 10 ¹⁷
	1.20 × 10 ¹⁷
	2.00 × 10 ¹⁷
	Implantação de O ⁺ e Fluência [íons/cm ²]
Au (10 nm)/Co (30 nm)/Au (30 nm)	3.25 × 10 ¹⁷
	5.50 × 10 ¹⁷

4.2 Implantação Iônica

A técnica de implantação iônica é geralmente utilizada para introdução de íons em substratos e matrizes sólidos, com a finalidade de modificar as propriedades do material.^[70] Na indústria de semicondutores, a dopagem — inserção de impurezas eletricamente ativas — é largamente utilizada, desde a fabricação de transistores até televisões de LED (*light-emitting diode*).

A implantação iônica também pode ser utilizada no estudo e fabricação de nanopartículas. Esta técnica é muito versátil, pois permite a introdução de íons de (praticamente) qualquer espécie em qualquer substrato sólido, com controle da quantidade (variando-se a fluência) e profundidade (variando-se a energia). O tamanho e a estrutura das nanopartículas podem ser manipulados com tratamento térmico e/ou irradiação iônica.^[71–75] A implantação iônica é, portanto, uma ferramenta muito eficaz para o propósito deste trabalho, i.e., formação de partículas FM em uma matriz AF e vice-versa.

Íons acelerados dentro de um material podem perder energia por dois processos distintos: transferindo energia para os elétrons (perda de energia eletrônica) ou para os núcleos (perda de energia nuclear). Portanto, em uma boa aproximação, pode-se considerar o material como sendo constituído por um sistema de elétrons e um de núcleos independentes.^[76] Desta forma, a quantidade total de energia cedida ao sistema pelos íons é a soma das contribuições eletrônicas e nucleares:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_E + \left(\frac{dE}{dx} \right)_N, \quad (4.1)$$

onde $(\frac{dE}{dx})_E$ é o poder de freamento eletrônico, $(\frac{dE}{dx})_N$ o poder de freamento nuclear, e x indica o comprimento percorrido pelo feixe no interior da amostra.

O poder de freamento eletrônico é mais pronunciado em energias mais altas e baixo número atômico (átomos leves). Neste processo o íon não sofre deflexões significativas em sua trajetória e apresenta como principais efeitos a ionização de átomos, excitação e/ou troca de elétrons com o alvo. Por outro lado, as interações íon-núcleo que dão origem ao poder de freamento nuclear são predominantes na região de baixas energias para átomos de alto número atômico (átomos pesados) e são responsáveis pelos fônons e pela produção de defeitos estruturais (vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais).^[76, 77]

Durante a realização deste trabalho, dois implantadores iônicos diferentes foram utilizados: um no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física – UFRGS, Brasil, e outro no *Ion and Molecular Beam Laboratorium* do *Instituut voor Kern- en Stralingsfysica* – KU Leuven, Bélgica.

Em ambos os implantadores utilizados, se introduz gás ou se evapora material sólido que contém átomos do material a ser implantado, os quais são ionizados por colisões com elétrons. Os íons são pré-acelerados por uma diferença de potencial negativo cuja magnitude é entre 5 e 30 kV. Para garantir que não haja íons espúrios, a fração ionizada passa por um separador de massas (um analisador magnético que deflexiona o feixe dependendo da massa do íon) e são enviados para a linha de transmissão apenas os íons desejados. Os íons selecionados são acelerados em um sistema de eletrodos coaxiais que fornecem um gradiente de potencial ao longo da linha; a focalização é feita através de anéis magnéticos que comprimem o feixe no plano xy , sendo z o comprimento da linha. A varredura do feixe sobre a amostra é realizada por um *scanner* eletrostático que deflexiona o feixe nas direções x e y . A figura 4.3 apresenta um esquema básico de um sistema de implantação iônica.

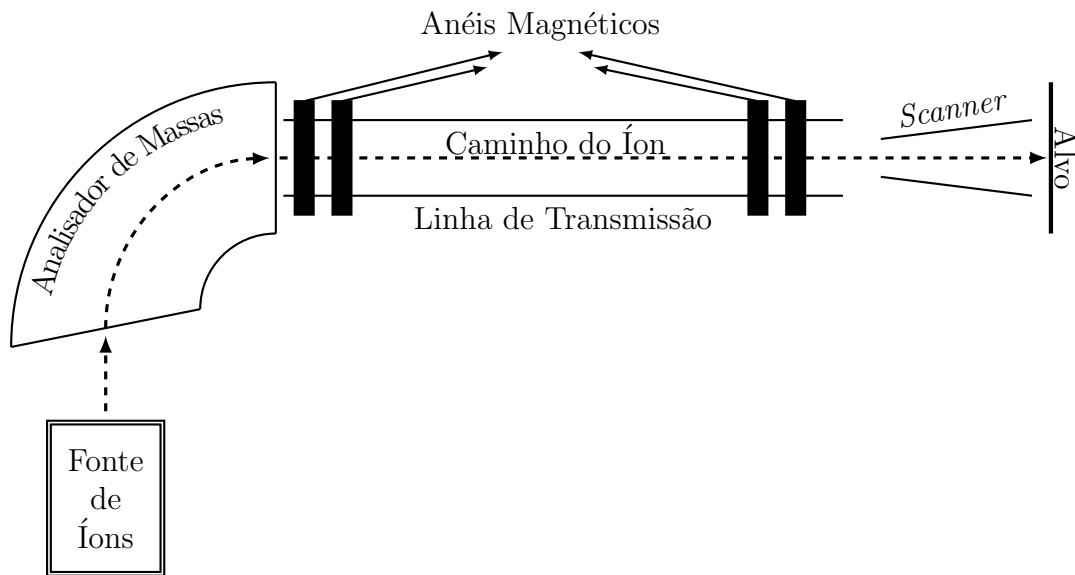


Figura 4.3: Esquema simples de um implantador de íons.

4.3 Técnicas de Obtenção de Curvas de Histerese

Para determinação das características magnéticas das amostras estudadas, a técnica utilizada neste trabalho foi obtenção de curvas de magnetização. Para tal foram utilizadas as técnicas de Magnetometria de Gradiente de Força Alternada, Magnetometria de Amostra Vibrante e *Superconducting Quantum Interference Device*, explicados a seguir.

4.3.1 Magnetometria de Gradiente de Força Alternada

O magnetômetro de gradiente de força alternada, *alternating gradient force magnetometer* (AGFM) é bastante indicado para caracterizações dos materiais estudados devido à sua alta sensibilidade ($\approx 10^{-9} \text{ Am}^2$).^[17] Neste equipamento é possível caracterizar filmes finos com espessuras de alguns poucos nanômetros^a.

Seu funcionamento se baseia na força que um momento magnético sofre quando submetido a um gradiente de campo magnético^[78] produzido por bobinas de gradiente, as quais estão dispostas na chamada configuração de par de Maxwell, ligadas em série e em oposição, fazendo com que o gradiente entre as mesmas seja máximo. As bobinas de gradiente são alimentadas por um gerador de funções de corrente alternada. A amostra é colocada entre estas bobinas e aplica-se um campo magnético DC (\mathbf{H}_{DC}). Quando submetida a um gradiente alternado, uma amostra que apresenta magnetização sofre uma

^aEsta seção é toda baseada na referência 78.

força, \mathbf{F}_m , que também alterna no tempo, a qual pode ser descrita como:

$$\mathbf{F}_m = \mathbf{m} \cdot \nabla \mathbf{h} , \quad (4.2)$$

onde \mathbf{m} é o momento magnético da amostra e $\nabla \mathbf{h}$ é o gradiente de campo. O AGFM faz a medição desta força conforme mostra a figura 4.4. A amostra é colocada em uma lamínula de vidro na extremidade inferior de uma haste também de vidro; na extremidade superior da haste se encontra um material piezoelétrico que emite sinais de tensão quando sofre deformações mecânicas. Este sinal elétrico é proporcional à força sofrida pela amostra, que por sua vez é proporcional à componente da magnetização na direção do campo DC aplicado.

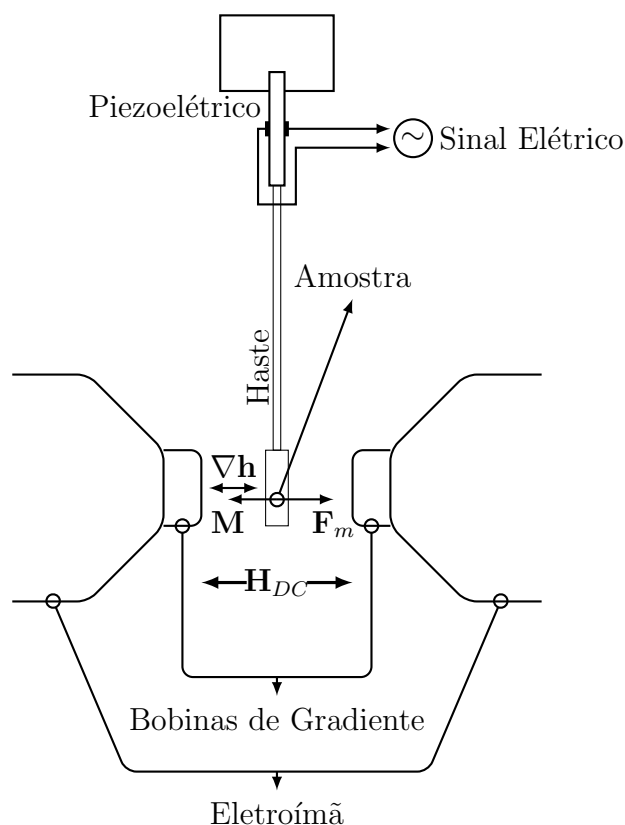


Figura 4.4: Esquema simplificado do AGFM.

O eletroímã gera o campo magnético DC responsável pela magnetização do material. As bobinas de gradiente fazem o gradiente de campo alternado. O sinal proporcional à magnetização é medido por um amplificador *Lock-In* o qual é sensível a tensões da ordem de nV. A frequência de oscilação do gradiente de campo é, geralmente, a mesma frequência de ressonância mecânica do sistema amostra-porta-amostras-haste-piezoelétrico, melhorando assim a relação sinal/ruído. Como o sistema de medição do AGFM é deveras

sensível, o mesmo é montado em uma câmara anti-vibração com isolamento acústico, uma vez que a frequência de ressonância do sistema é, na maior parte das vezes, dentro do espectro de frequências do som.

4.3.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (*vibrating sample magnetometer*, VSM) é uma técnica que também foi utilizada para o estudo das características magnéticas dos sistemas que compõem o presente trabalho. Uma característica importante desta técnica é que a medida da magnetização é feita sob um campo magnético uniforme; ao contrário do AGFM, no qual se faz necessário um gradiente de campo magnético.^[79]

O VSM faz uso da Lei da Indução de Faraday-Neumann-Lenz, a qual descreve a indução de corrente elétrica em um circuito fechado devida à variação do fluxo magnético Φ_B :

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d}{dt}\Phi_B \quad (4.3)$$

O funcionamento do VSM se baseia em uma amostra que vibra verticalmente com frequência determinada enquanto um eletroímã gera e aplica campo magnético sobre a amostra. A magnetização da amostra alinha seus dipolos magnéticos. Existem no equipamento bobinas sensoras, nas quais os dipolos magnéticos da amostra induzem, ao vibrar, a corrente elétrica que é proporcional à magnetização da amostra no sentido do campo magnético aplicado. Um amplificador *Lock-In* faz a medida do campo elétrico proveniente da movimentação dos portadores de carga nas bobinas sensoras.

A figura 4.5 apresenta simplificada os componentes presentes em um VSM.

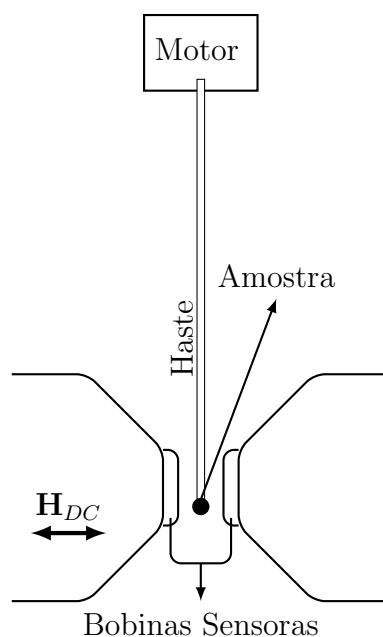


Figura 4.5: Ilustração dos componentes principais de um VSM.

Para a realização deste trabalho, as medidas de histerese magnética foram realizadas em um VSM (modelo EZ9) fabricado pela MicroSense.

4.3.3 *Superconducting Quantum Interference Device*

Curvas de histerese também foram obtidas via *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), localizado no *Vaste State en Magnetisme*, KU Leuven, Bélgica. O SQUID gera o campo magnético através de bobinas supercondutoras resfriadas a 4 K. Para cada valor de H o sistema desloca a haste na qual é colocada a amostra entre bobinas sensoras e, da mesma forma que o VSM, a mudança da posição da amostra em relação às bobinas sensoras causa a variação de Φ_B que por sua vez dá origem a uma corrente elétrica proporcional à magnetização.

4.4 Refletividade de Neutron Polarizado

Em medidas de Refletividade de Neutron Polarizado (*Polarized Neutron Reflectivity*, PNR), os neutrons com *spins* polarizados ao longo de um eixo de quantização são refletidos pela interface entre dois materiais. A interação magnética entre o $spin^{-1/2}$ do neutron e a indução magnética dentro do material é o cerne desta técnica. Se a magnetização do material está completamente alinhada ao longo do eixo de polarização, os *spins* dos neutrons refletidos não sofrem alteração alguma. Devido à interação magnética,

há diferentes ângulos críticos quando a magnetização e os *spins* estão paralelos (*down*) ou antiparalelos (*up*). Quando a magnetização não está alinhada com a polarização dos *spins*, estes modificam seu estado de *down* para *up* e vice-versa (*spin-flip*). Com esta técnica é possível conhecer, a um dado H , qual a estrutura de domínios de um material magnético e, conseqüentemente, determinar o processo de reversão da magnetização – se por rotação coerente ou por nucleação e movimentação de paredes de domínio.^[80]

Tem-se, então, quatro tipos diferentes de neutrons refletidos: dois em que o *spin-flip* se faz presente, SF, que podem ser identificadas como R^{ud} (neutron *up* que mudou a direção de sua polarização para *down*) e R^{du} (variação inversa), e dois em que não houve *spin-flip*, NSF, R^{uu} e R^{dd} . A diferença $R^{uu} - R^{dd}$ é proporcional à componente da magnetização paralela à polarização do neutron e $R^{ud} = R^{du}$ é proporcional ao quadrado da componente perpendicular da magnetização, em relação aos *spins* dos neutrons incidentes.

Separando-se as contribuições de cada tipo de neutron refletido, é possível identificar o processo de magnetização dominante. Quando $R^{ud} = R^{du}$ se mantém aproximadamente nulo, há formação de paredes de domínio que se propagam pelo material; neste caso, as intensidades de R^{uu} e R^{dd} se invertem em função de H [figura 4.6 (a)]. Durante o processo de rotação coerente, uma das componentes NSF é praticamente constante enquanto a outra é favorecida, próximo à inversão da magnetização, e as componentes perpendiculares da magnetização ocasionam um aumento na contagem de neutrons SF refletidos que, após a reversão completa do sentido da magnetização, não são mais evidentes [figura 4.6 (b)]. Como o fluxo de neutrons é conservado, quando há diminuição em uma das componentes, a soma das outras contribuições deve equivaler à quantidade diminuída da primeira.

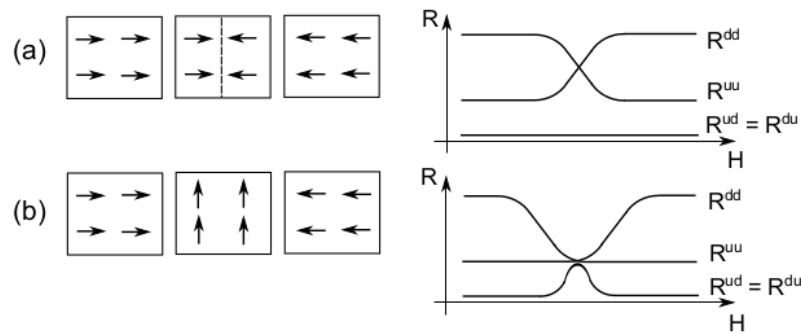


Figura 4.6: Representação esquemática da reversão da magnetização por (a) nucleação e movimentação de paredes de domínio e (b) rotação coerente, e suas respectivas varreduras em campo para medidas de PNR. Figura retirada da referência 81.

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*, TEM) utiliza a dualidade onda-partícula de De Broglie^[82] para imagear uma amostra com detalhamento a nível atômico. Para tal, um feixe de elétrons é acelerado e passa por uma região ultra-fina (poucos nanômetros) de uma amostra.

A primeira proposta de um microscópio de transmissão de elétrons data de 1932.^[83] Com o passar do tempo, TEM se tornou uma ferramenta bastante importante para o estudo de física do estado sólido, ciência dos materiais, biologia e medicina.

Na figura 4.7 é esquematizado um microscópio eletrônico de transmissão. Entre os elementos básicos para o bom funcionamento de tal equipamento estão:

- canhão de elétrons: responsável pela geração do feixe eletrônico; dada sua baixa função trabalho,^[84] é usado um filamento de LaB₆ que é aquecido e emite os elétrons que são depois acelerados;
- lentes magnéticas: com a finalidade de condensar e orientar o feixe de elétrons que passa pela amostra e projetá-lo no ecrã (ou detetor CCD, *charge-coupled device*) são utilizados conjuntos de eletroímãs, que interagem com o feixe;^[85]
- ecrã fluorescente ou detetor CCD: responsáveis pela projeção da imagem (ecrã) e sua gravação digital (CCD).

Para evitar contaminação e oxidação da amostra, e também o espalhamento dos elétrons emergentes em átomos que não os presentes na amostra, toda a coluna de geração de elétrons e imageamento é submetida à ultra-alto vácuo.

Como no caso de íons energéticos, elétrons acelerados que atravessam a matéria perdem energia por causa das colisões elásticas e inelásticas com os átomos nela presentes. As interações do feixe com as nuvens eletrônicas resultam em pequenos desvios angulares dos elétrons. Já a interação coulombiana dos elétrons com os núcleos atômicos causa uma deflexão maior do feixe. Dada a perda energética, pode-se compor a imagem de acordo com as regiões com maior e menor intensidade. A imagem gerada é analisada justamente pelo contraste entre as intensidades. Vários fatores podem influenciar o contraste da imagem, como a diferença entre massas de dois átomos adjacentes, diferenças locais de espessura da amostra, ou diferenças de fase entre feixes que passam direto pela amostra mais os espalhados por colisão com os átomos.^[86]

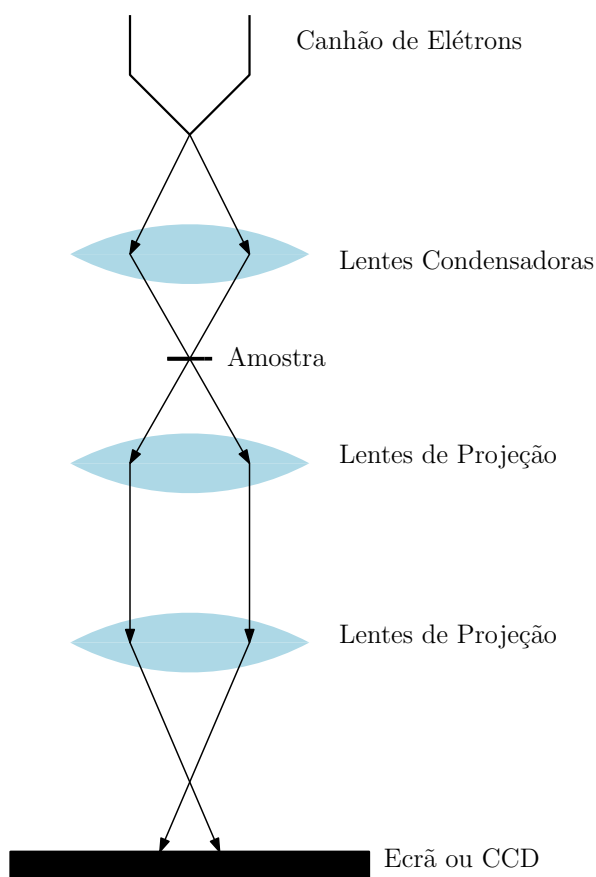


Figura 4.7: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão.

A aquisição das imagens mostradas neste trabalho foram realizadas em Barcelona, no *Servei de Microscòpia* da *Universitat Autònoma de Barcelona*, em um microscópio modelo JEOL JEM-2011.

Para obter boas imagens se faz necessário que a amostra tenha espessura ultra-fina. Para tal, a preparação das amostras é constituída de várias etapas. Primeiramente a amostra a ser analisada é colada em substratos de Si, formando um “sanduíche” que é posteriormente cortado em um círculo de 3 mm de diâmetro. A amostra é então polida em ambas as faces; desta forma eliminam-se imperfeições que podem influenciar nos passos posteriores.

Quando a amostra tem sua espessura bastante reduzida (da ordem de $100\ \mu\text{m}$), se faz uso de um esmeril (*dimple grinder*) que desbasta a região central da amostra e forma um sulco com algumas dezenas de nanômetros de espessura.

O último passo da preparação das amostras é o polimento iônico. A amostra é submetida a dois feixes de íons com aproximadamente 3.5 keV de energia, um incidente na face superior e outro na face inferior da amostra. O ângulo de incidência é rasante (entre 2°

e 6° em relação à superfície da amostra), proporcionando o desbaste da região mais fina, próxima ao sulco. Assim é possível obter regiões com poucos nanômetros de espessura, finas o suficiente para que os elétrons sejam transmitidos.

4.6 Demais Procedimentos Utilizados

4.6.1 Difractometria de Raios-X

Para investigação da estrutura cristalina das amostras, foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X (DRX). Neste processo os átomos da rede de um determinado material espalham os raios-X incidentes em todas as direções. Todavia, somente em algumas direções os raios-X espalhados estarão completamente em fase e interferirão construtivamente. A condição para interferência construtiva acontece quando a diferença de caminho óptico corresponda a um múltiplo do comprimento de onda incidente.^[87] Esta condição é expressa pela Lei de Bragg^[88]

$$2d \sin \theta_i = n\lambda, \quad (4.4)$$

onde d indica a distância entre planos atômicos; θ_i , o ângulo de incidência dos raios-X em relação ao plano do filme; λ , seu comprimento de onda e $n = 1, 2, 3 \dots$

As medidas foram feitas no difratômetro do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS na configuração $\theta_i - 2\theta_i$, sendo θ_i o ângulo de incidência do raios-X, utilizando a linha K_α do cobre (1.5418 \AA).

Uma parte das amostras estudadas foi submetida à técnica de Difração de Raios-X em Incidência Rasante (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*, GIXRD) na linha BM20 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), operada pelo *Helmholtz Zentrum Dresden*. Nesta configuração, os raios-X incidem em baixos ângulos e a maior parte dos fótons incidentes são refletidos. Como há baixo espalhamento, a relação sinal/ruído é bastante baixa. Para contornar o problema do relativo baixo sinal, são usados fótons em altas energias (entre 6 e 33 keV) cuja intensidade é de aproximadamente $\approx 10^{13}$ fótons/segundo.

Os fótons são gerados a partir de elétrons circulantes confinados em um anel. Os elétrons têm energia de 6 GeV; quando acelerados emitem radiação, cujo comprimento de onda para os experimentos realizados foi de 1.199 \AA . Após a geração, os fótons seguem a linha utilizada até incidir na amostra e serem detectados. A ótica da linha usa um monocromador formado por dois cristais de Si(111) e dois espelhos colimadores de Si e Pt que também funcionam como elementos de focalização do feixe. O ângulo de incidência

utilizado foi de 1.5° .

4.6.2 Magnetorresistência Anisotrópica

A descoberta da magnetorresistência anisotrópica (*Anisotropic Magnetoresistance*, AMR) data de 1857.^[89] Dentre as possíveis variações da resistividade em ferromagnetos, aquela em que o sentido da magnetização relativo ao sentido da corrente elétrica é o mecanismo principal chama-se de AMR.

A uma dada temperatura, pode-se quantificar a variação resistividade de um FM ao comparar-se as contribuições em que a corrente é paralela ρ_{\parallel} e perpendicular ρ_{\perp} à \mathbf{M} .^[90] Sendo ϕ_M o ângulo que indica a direção da magnetização no plano de um filme fino, é possível obter uma função que relaciona a resistência e a direção da magnetização [$R(\phi_M)$], expressa por

$$R(\phi_M) = R_{\perp} + \Delta R_0 \cos^2 \phi_M, \quad (4.5)$$

onde $\Delta R_0 = R_{\parallel} - R_{\perp}$, com R_{\parallel} e R_{\perp} sendo a resistência paralela e perpendicular à magnetização, respectivamente.

Neste trabalho foi utilizada a configuração de quatro pontas padrão. Nesta, quatro contatos em linha são feitos na amostra, dos quais os dois externos aplicam a corrente elétrica (i) e os dois contatos internos (V) são responsáveis pela aquisição da diferença de potencial.

O estudo da magnetorresistência anisotrópica neste trabalho foi realizado sobre a amostra de Si(100)/Au/Co que foi submetida a uma atmosfera de O puro, formando uma camada de CoO sobre a camada FM de Co. Como CoO é um isolante, fez-se necessária a técnica de litografia com a finalidade de que os contatos fossem feitos diretamente na camada FM. A figura 4.8 apresenta a montagem utilizada para realizar as medidas na bi-camada de Co-CoO.

As medidas foram realizadas no *Vaste State en Magnetisme*. A amostra é colocada no interior do aparato experimental, e é então submetida a um campo magnético H_{FC} suficientemente alto para saturar a amostra e resfriada até uma temperatura T . Varia-se o campo magnético de H_{FC} até um valor $-H_{FC}$ aplicando-se a corrente elétrica. A cada ponto são medidos a corrente elétrica, a diferença de potencial e o campo magnético aplicado. Fazendo uso da lei de Ohm obtém-se a resistência do material para um determinado valor de H .

As condições utilizadas nas medidas de AMR foram: $T = 10$ K; $i = 10$ mA; $H_{FC} =$

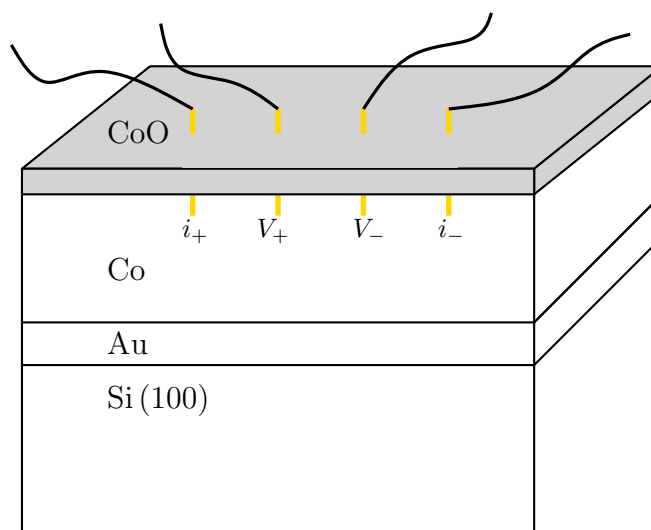


Figura 4.8: Esquema representativo da configuração dos contatos feitos por litografia na amostra de Si/Au/Co/CoO.

4000 Oe.

4.6.3 Curvas de Remanência

A magnetização remanente apresentada por um material ferromagnético é, geralmente, dependente da história magnética do sistema. Por este motivo, é possível caracterizar esses materiais analisando a magnetização remanente a campo magnético nulo em função do campo magnético aplicado anteriormente. Em especial analisam-se as *isothermal remanence curves* (IRM) e as chamadas *DC demagnetization remanence curves* (DCD). Uma curva IRM é obtida a partir de um sistema no estado desmagnetizado, sobre o qual aplica-se um campo magnético H_i que depois é retirado e o valor de magnetização remanente M_r é medido. Aumenta-se, então, H_i e mede-se novamente M_r . Este processo é realizado até que a saturação do FM seja alcançada.

Nas curvas DCD, a medida de remanência é adquirida depois da saturação da amostra em um dado sentido de aplicação de um campo magnético, H_j . Em seguida é aplicado um H_j menor que novamente é retirado e a magnetização remanente, M_d , é medida. Repete-se o procedimento até que a saturação negativa^b seja alcançada.

Usando-se $M_r(H)/M_r(\infty)$ e $M_d(H)/M_d(\infty)$ obtém-se as grandezas m_r e m_d , respectivamente. A figura 4.9 apresenta exemplos de curvas IRM e DCD.

^bEntenda-se: a magnetização do FM é saturada no sentido contrário do primeiro campo magnético aplicado.

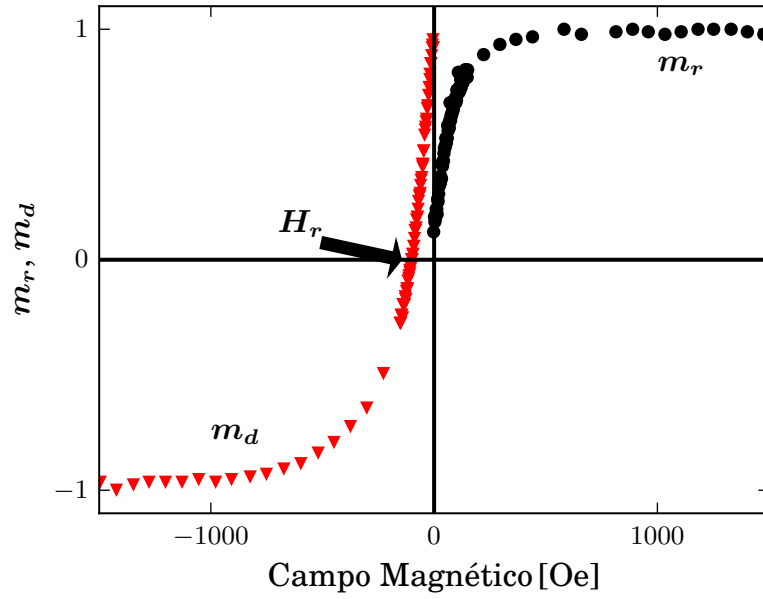


Figura 4.9: Exemplo de curvas IRM (em preto) e DCD (vermelho). H_r é o campo magnético em que a magnetização da curva DCD é nula.

Sistemas magnéticos podem ser desmagnetizados de duas formas, AC e DC; a primeira é aquela na qual laços magnéticos são realizados sequencialmente e com o campo máximo aplicado em cada laço é reduzido, de forma que se alcance o limite em que não há mais magnetização remanente na amostra. A desmagnetização DC consiste em aplicar um campo negativo tal que sua remanência associada seja nula. O processo de desmagnetização utilizado neste trabalho foi o de desmagnetização DC.

Para sistemas de partículas monodomínio não-interagentes submetidas à desmagnetização DC, Bissel *et al.*^[91] obtiveram

$$\begin{cases} m_r(H) = 1 - m_d(H) & \text{para } H < H_r, \\ m_r(H) = 1 & \text{para } H \geq H_r, \end{cases} \quad (4.6)$$

onde H_r é o valor de campo para o qual $m_d = 0$, mostrado na figura 4.9.

As equações em 4.6 são aplicáveis a um conjunto de partículas muito específico; todavia é possível caracterizar qualquer tipo de material desmagnetizado DC comparando-se os valores experimentais obtidos com as retas teóricas. Henkel^[92] foi o primeiro a propor que fossem analisadas gráficos $m_d(H) \times m_r(H)$, os chamados *Henkel Plots*, gráficos de Henkel. Geralmente, admite-se que dados experimentais abaixo destas curvas são resultado de interações desmagnetizantes (dipolares, por exemplo) enquanto valores acima destas retas são devido a interações magnetizantes (interações de troca).

Para que não seja perdida a informação em campo do tipo de interação foram propostos^[93] os gráficos de δ_m , que para partículas desmagnetizadas DC valem

$$\begin{cases} \delta_m(H) = m_r(H) - 1 + m_d(H) & \text{para } H < H_r; \\ \delta_m(H) = m_r(H) - 1 & \text{para } H \geq H_r. \end{cases} \quad (4.7)$$

Valores positivos de δ_M indicam interações magnetizantes e negativos desmagnetizantes.

4.6.4 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é devido à mudança de frequência de um feixe luminoso incidente quando espalhado pela matéria. Tal fenômeno da interação fóton–matéria foi descoberto por C. V. Raman em 1928 após estudos do espalhamento da luz por sólidos e líquidos.^[94, 95] Moléculas e sólidos são sistemas quânticos constituídos por átomos que interagem via potencial coulombiano. Cada sistema possui modos de vibração definidos, cujos *quanta* são os fônons.

Embora o espalhamento Raman seja puramente quântico, tal fenômeno pode ser descrito classicamente. O campo elétrico, \mathbf{E} , que varia no tempo induz um momento de dipolo elétrico em cada átomo ou molécula devido à distorção da nuvem eletrônica da sua posição de equilíbrio em torno do caroço iônico. O momento de dipolo gerado pelo campo elétrico é dado por $\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E}$, onde α é a polarizabilidade da molécula. α é função das coordenadas normais de vibração, cujas frequências de vibração ν_V são definidas para cada sistema.

Quando um fóton proveniente de um LASER (com energia $\hbar\nu_L$) é espalhado por um material, este é destruído e simultaneamente um segundo fóton (de energia $\hbar\nu_S$) é criado. Durante este processo a quantidade de energia é conservada; desta forma pode-se obter a energia relacionada ao modo vibracional ($\hbar\nu_V$) da molécula ou íon a partir da expressão:

$$\nu_V = \nu_L - \nu_S, \quad (4.8)$$

onde ν_L é a frequência do LASER e ν_S a frequência do fóton emitido, também chamada de frequência Stokes.

Os espectros Raman, obtidos nas medidas, são apresentados em contagem de fótons (ou intensidade) em função do deslocamento Raman (*Raman Shift*, ou número de onda), cuja unidade é cm^{-1} . Sendo λ_S o comprimento de onda do feixe espalhado e λ_L o com-

primento de onda do feixe incidente, pode-se calcular o número de onda como $\frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S}$. Como a frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda, o número de onda é proporcional à frequência do modo vibracional.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento *Renishaw inVia Spectrometer System*, disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, em Porto Alegre. As frequências ν_L utilizadas foram de 532 nm e 785 nm.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos durante este trabalho. Os mesmos são divididos por material AF que origina o EB, óxido de níquel e óxido de cobalto, onde para cada tipo de AF diferente subdivide-se o conjunto de amostras de acordo com as formas de modificação magnética e/ou estrutural dos sistemas.

5.1 Amostras de NiO

5.1.1 Bicamadas NiO/Co Implantadas com Fe⁺

Perfis de Implantação

Nestas amostras foram investigadas as possíveis mudanças estruturais causadas pela implantação de Fe⁺ em diferentes fluências assim como as modificações nos campos coercivo e de *exchange bias*. Os íons de Fe foram implantados utilizando energias de 60 keV no sistema *bottom-pinned* e 45 keV no sistema *top-pinned*. Essas energias foram calculadas utilizando o *software* SRIM^[96] de forma a obter maior número de íons próximo à interface conforme mostra a figura 5.1 . As fluências utilizadas foram de 1×10^{15} , 3×10^{15} , 5×10^{15} , 7×10^{15} e 1×10^{16} íons/cm².

Caracterização Estrutural

Assim que depositadas a estrutura das amostras foi caracterizada utilizando a difração de raios-X. Na figura 5.2 encontra-se o padrão de difração para a estrutura *top-pinned* no estado como-feita, na qual podem-se identificar os picos referentes às famílias de planos NiO (111), Co (101) e Ta (220). A largura à meia-altura dos picos identificados mostra que os grãos de Co são menores que os de NiO, cuja cristalinidade parece bastante definida ao considerar a altura do pico. O pico encontrado em $2\theta = 32.99^\circ$ corresponde ao substrato de Si e o localizado em $2\theta = 33.6^\circ$ não foi identificado entre os elementos presentes na amostra. Não foram realizadas medidas de DRX nas amostras pós-implantação pois

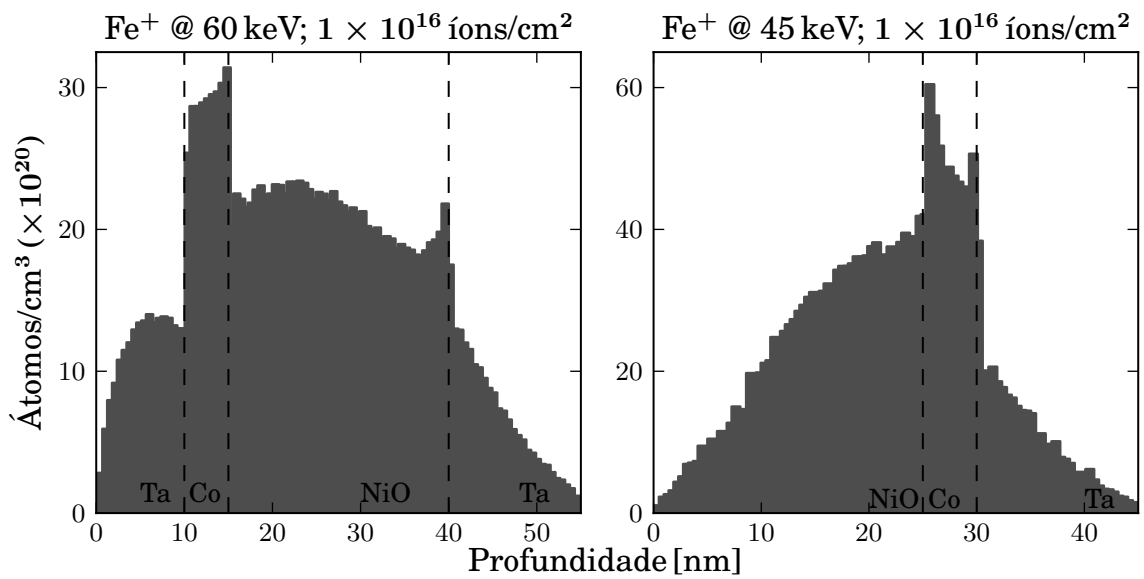


Figura 5.1: Perfis de implantação de Fe⁺ calculados utilizando o *software* SRIM para a fluência de 1×10^{16} íons/cm².

as amostras eram de tamanho muito reduzido, o que traria problemas na obtenção dos padrões (tempo elevado de medida e baixa relação sinal/ruído).

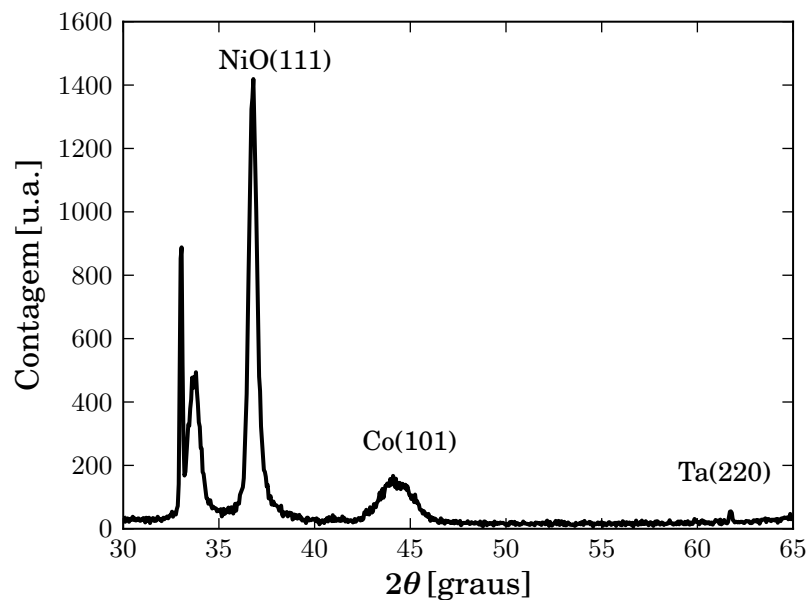


Figura 5.2: Padrão de difração de raios-X da amostra cujas espessuras nominais são Si(100)/Ta (15 nm)/Co (5 nm)/NiO (25 nm) (*top-pinned*).

As amostras também foram analisadas por espectroscopia Raman. Foram comparados os espectros obtidos para as diferentes fluências de implantação nos estados como-implantado e após o tratamento térmico. Embora haja pequena diferença entre os es-

pectros obtidos para os diferentes estados em cada amostra, pode-se dizer que, no caso das amostras *top-pinned* a convolução de dois picos (Si, em 520 cm^{-1} números de onda próximos) parece constante, indicando que a estrutura da camada de NiO não é modificada com o tratamento térmico, principalmente que a estequiometria se mantém 1:1 (Ni:O), como pode ser visualizado na figura 5.3. Portanto, as modificações nas características magnéticas devem ser causadas por mudanças na configuração de UCSs apenas na interface. Um resultado que chama atenção nos espectros obtidos é que não se encontra o pico referente aos dois magnons (localizado em 1500 cm^{-1}) que indica ordem antiferromagnética do NiO.^[97–99] Como há *exchange bias* (a ser visto na subseção seguinte) este resultado é contraditório e merece maiores estudos relacionando EB e espectroscopia Raman. O degrau visto em aproximadamente 850 cm^{-1} é característico do Si.

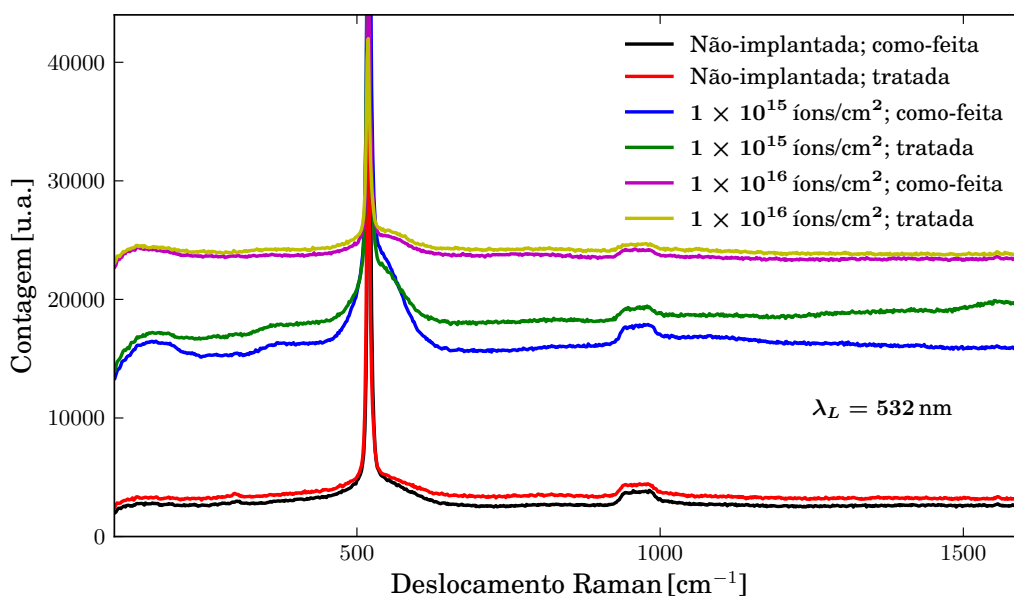


Figura 5.3: Comparação dos espectros Raman nos estados como-feita e tratada termicamente para as amostras *top-pinned* como-implantada e com fluências de implantação de 1×10^{15} e 1×10^{16} íons/cm². As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

A figura 5.4 apresenta os espectros Raman para duas amostras *bottom-pinned* (não-implantada e com Fe⁺ implantado à fluência de 5×10^{15} íons/cm²) como-feitas e tratadas termicamente. A concordância entre os espectros para os dois estados de cada amostra indica que, também neste caso, não há grandes modificações estruturais na camada de NiO. O pico do Si(100) é menos intenso relativo ao *background* pois há maior espessura de camadas metálicas, as quais absorvem os fótons.

Não são mostrados os espectros obtidos com $\lambda_L = 785\text{ nm}$ porque sobre os resultados não se pode concluir alguma característica relevante para este estudo.

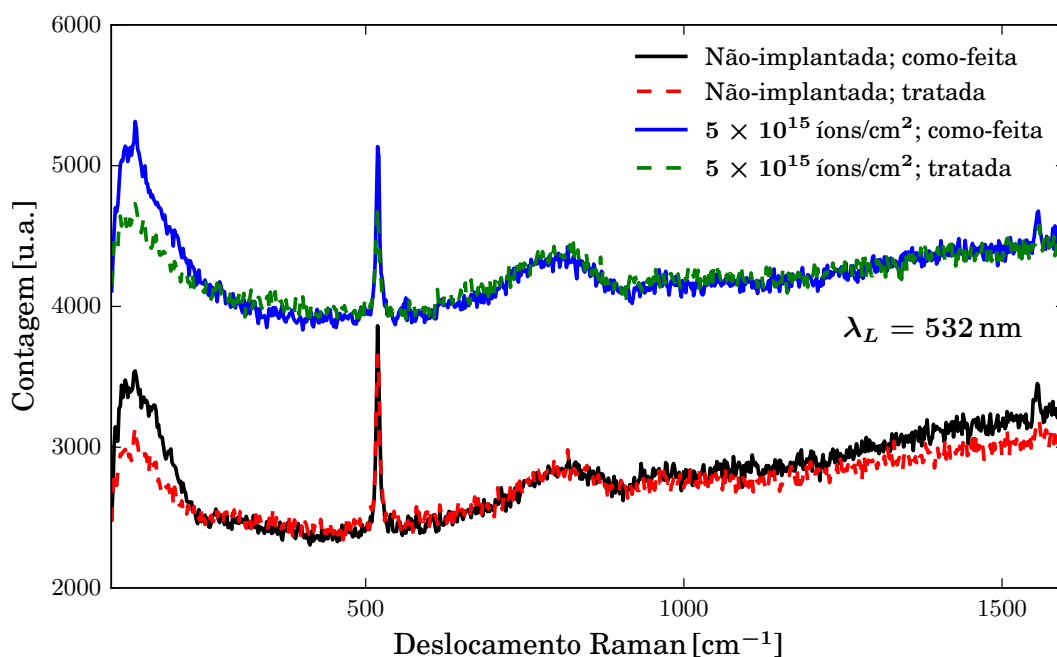


Figura 5.4: Comparação dos espectros Raman nos estados como-feita e tratada termicamente para as amostras *bottom-pinned* como-implantada e com fluência de implantação de 5×10^{15} íons/cm².

Caraterização Magnética

As figuras 5.5 e 5.6 mostram as curvas de histerese obtidas nas amostras nas configurações *bottom-* e *top-pinned* para todas as fluências utilizadas nas implantações bem como a comparação das amostras como-implantadas e pós-tratamento térmico.

Na figura 5.5 é possível visualizar que a implantação tende a tornar o laço mais arredondado, i.e., transições menos abruptas na magnetização dos grãos. Este resultado pode estar relacionado com reorientações de uma parte dos UCSs na interface com o acréscimo de íons implantados. Os íons de Fe podem “quebrar” os *spins* não-compensados em domínios magnéticos menores; os quais, devido à sua forma, podem assumir diferentes anisotropias e, por conseguinte, diferentes eixos fáceis. Outra característica resultante da implantação de Fe⁺ é a diminuição do campo de *exchange bias*, o que leva a duas possíveis interpretações:

- o aumento da fluência leva à “quebra” sucessiva de UCSs, resultando em uma configuração em que a maior parte dos domínios são superparamagnéticos;
- os íons de Fe se aglomeram na interface NiO/Co, diminuindo o contato entre o UCS e o domínio FM.

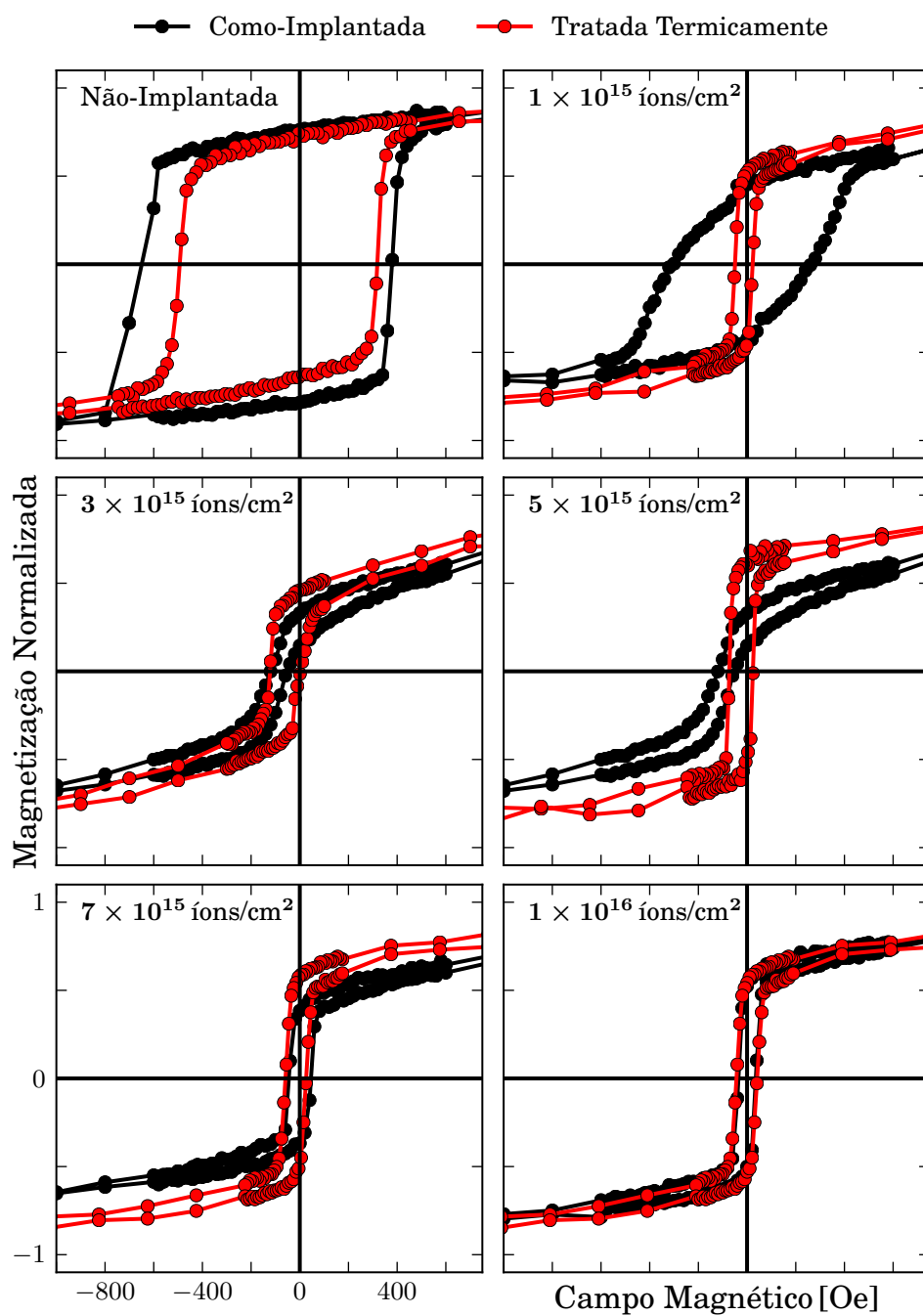


Figura 5.5: Curvas de histerese obtidas via VSM para o sistema *bottom-pinned* para diferentes fluências antes e após tratamento térmico.

Na tentativa de aumentar o deslocamento horizontal do ciclo histerético, foram realizados tratamentos térmicos, uma vez que estes podem reorientar os UCSs, ocasionando um maior H_{EB} . As curvas em vermelho na figura 5.5 mostram que há um decréscimo de H_{EB} para todas as amostras estudadas. Para as amostras implantadas pode-se inferir que a energia térmica faz com que o “*bulk*” de NiO recupere os UCSs menores cuja forma foi modificada durante a implantação. A forma da curva de histerese está relacionada com a distribuição de eixos-fáceis dos domínios interfaciais.^[100] Portanto, o fato das curvas tornarem-se mais quadradas com o tratamento térmico (i.e., menor distribuição de eixos-fáceis) se relaciona com a recuperação dos UCSs em magnetizações que tornam a camada AF mais estável.^[67]

Todavia, este comportamento não é esperado para a amostra não-implantada, uma vez que para sistemas *bottom-pinned* orienta os UCSs na direção de H_{FC} ,^[1, 4, 38] em contradição com os resultados encontrados neste trabalho. Desta forma, estes resultados levam à conclusão de que o campo magnético aplicado durante a deposição do filme é, de alguma forma, mais eficaz para o *exchange bias* que o campo de resfriamento durante o o tratamento térmico.

O mesmo comportamento foi encontrado nas amostras do sistema *top-pinned*. Na figura 5.6 vê-se que a fluência leva à diminuição do deslocamento do laço de histerese, relacionado com os mesmos efeitos microscópicos já explicados. A principal diferença é que, para este sistema, é esperada a diminuição de H_{EB} com o tratamento térmico.

O trabalho publicado em 2011 por Geshev *et al.*^[67] estuda os efeitos do tratamento térmico em interfaces FM/AF/FM. O alvo deste estudo foram filmes compostos por IrMn/Co, mas suas conclusões podem ser facilmente aplicadas às amostras estudadas neste trabalho, uma vez que o referido trabalho investiga o papel dos *spins* não-compensados em sistemas que apresentam *exchange bias*. Uma das conclusões deste trabalho é que quando um sistema *top-pinned* é fabricado sob a ação de um campo magnético, os UCSs interfaciais seguem a orientação da camada FM magneticamente saturada. Esta configuração é destruída quando energia térmica é cedida ao sistema porque a configuração mais energeticamente favorável para um material antiferromagnético é aquela em que os momentos magnéticos estão em oposição. Quanto maior o número de momentos magnéticos em oposição (magneticamente compensados), tanto menor é o campo de *exchange bias*.

Em suma, na figura 5.7 são comparados os campos coercivos e de *exchange bias* em função da fluência nos estados como-implantado e tratado termicamente. Nesta figura é visível que no sistema *top-pinned* o decréscimo de H_{EB} com a fluência é mais

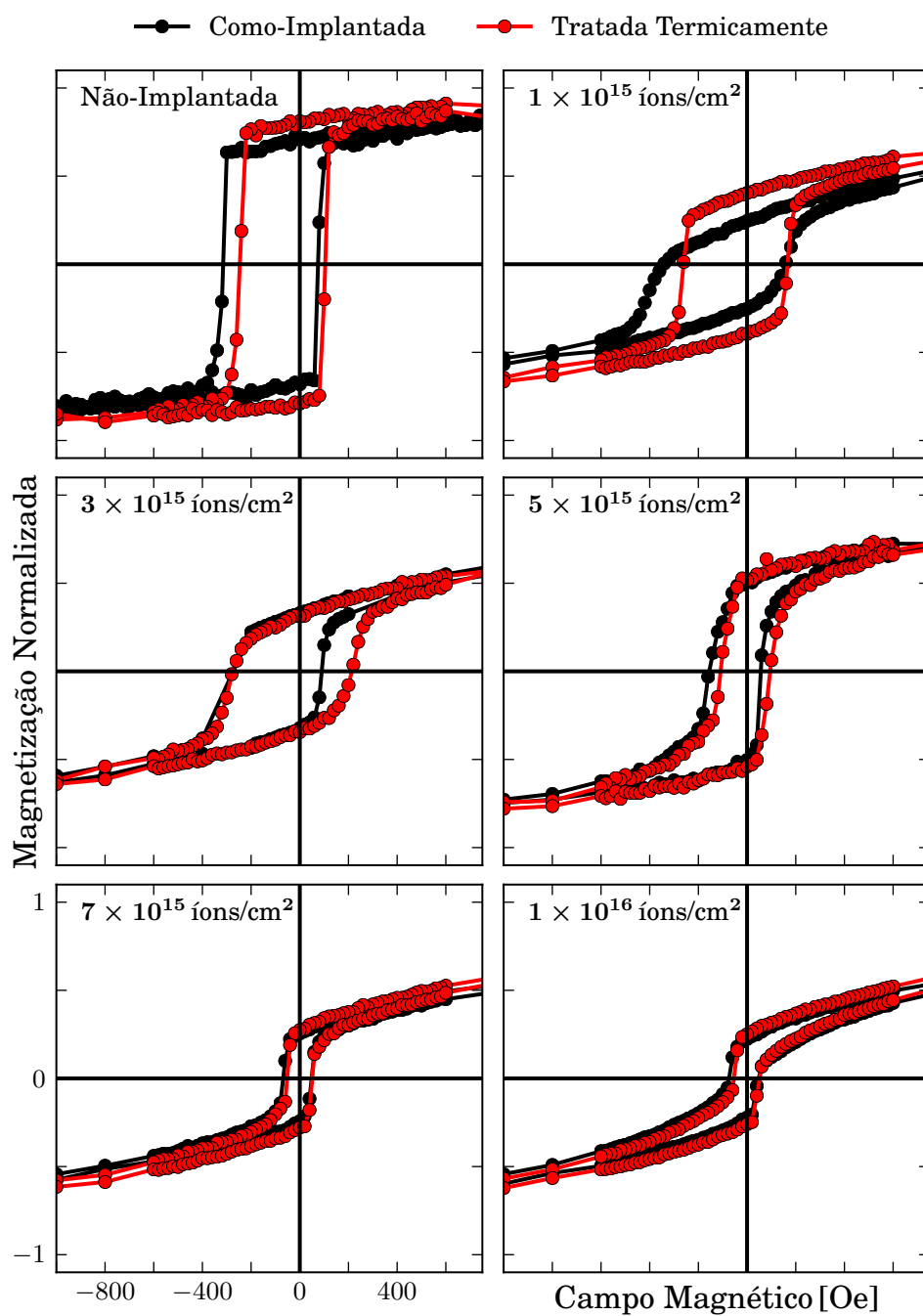


Figura 5.6: Curvas de histerese obtidas via VSM para o sistema *top-pinned* para diferentes fluências antes e após tratamento térmico.

monótono que no sistema *bottom-pinned*. Sobre os campos coercivos, para o sistema *bottom-pinned* tratado termicamente, a queda acontece somente entre o estado não implantado e a implantação à menor fluência, se mantendo praticamente constante. Já no caso da amostra *top-pinned* tratada termicamente, H_C aumenta gradualmente com a fluência até 3×10^{15} íons/cm².

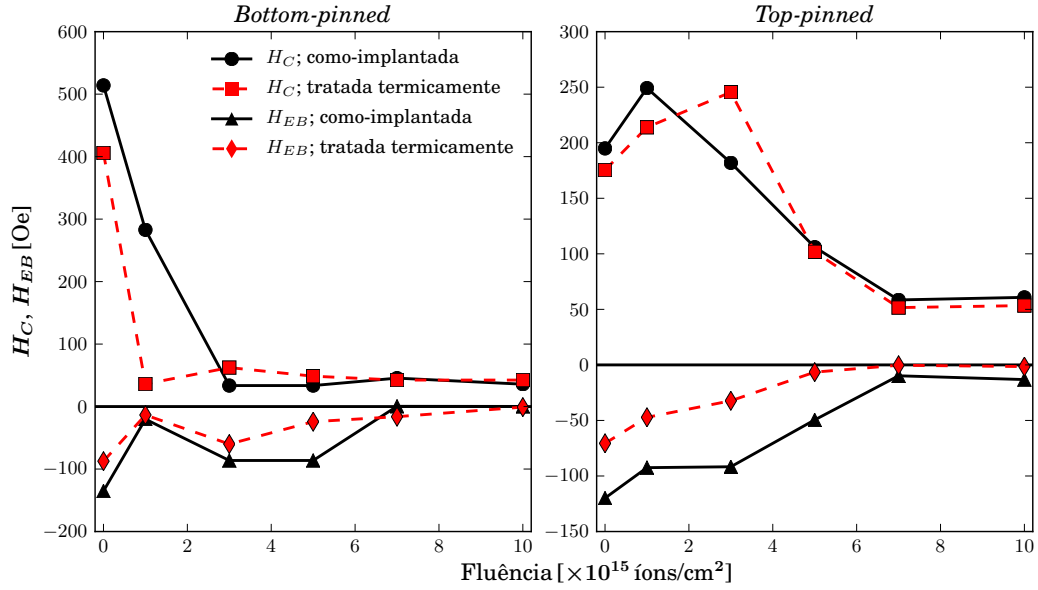


Figura 5.7: Campos coercivo e de *exchange bias* em função da fluência de implantação de Fe^+ apresentados pelos sistemas *bottom-* e *top-pinned*.

A comparação dos valores de H_C e H_{EB} encontrados mostra que, embora com menor deslocamento, o sistema *top-pinned* se mostra menos susceptível à implantação de íons de ferro. Talvez esse comportamento esteja relacionado com o fato de que a camada FM de Co é menos afetada pela implantação (a maior parte dos íons implantados se aloca bastante próximo à interface).

5.1.2 Implantação de Co^+ em Filmes de NiO

Perfil de Implantação

A espessura da camada de Au desta amostra foi feita com base nas simulações utilizando o SRIM^[96] para que a distribuição de íons implantados na camada de NiO fosse a mais homogênea possível. Desta forma, otimizou-se a espessura de 6 nm. Para esta configuração, a energia necessária para maior homogeneidade foi de 40 keV. A figura 5.8 apresenta o perfil de implantação para a fluência de 1.5×10^{17} íons/cm², na qual é possível que não há grandes variações na concentração de Co na camada de NiO em função da espessura.

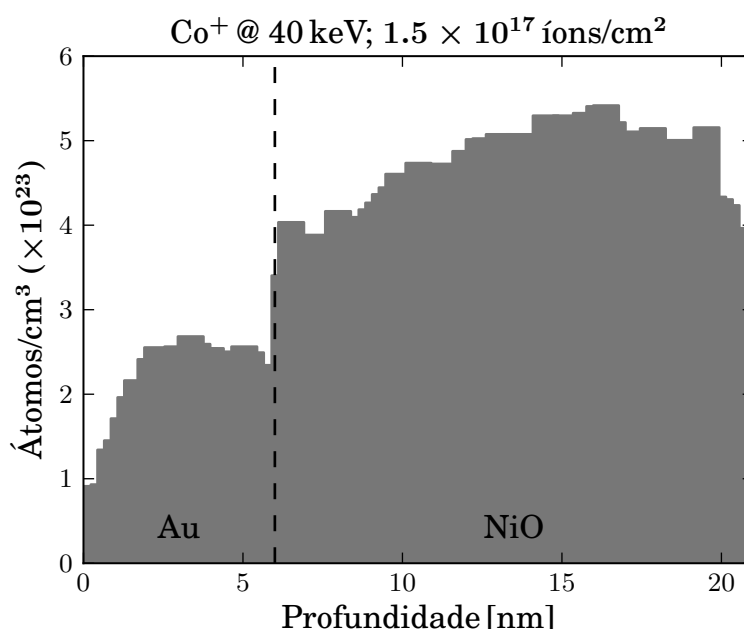


Figura 5.8: Perfil de implantação de Co^+ calculado utilizando o SRIM para a fluência de 1.5×10^{17} íons/cm².

Caracterização Estrutural

A determinação das características estruturais das amostras com a menor e a maior fluências foi feita no ESRF nas configurações de XRD e GIXRD. A figura 5.9 apresenta os resultados de GIXRD obtidos com estas amostras. Nesta figura, nota-se que há bastante ruído e que os picos (como o visto para a fluência de 5×10^{16} íons/cm² em 44°, por exemplo) são bastante largos. O fato de haver muito ruído indica que a implantação com essas doses acaba amorfizando a camada de NiO. Não é possível identificar pico algum nos

padrões apresentados, pois a largura dos picos leva à convolução dos picos característicos do NiO e do Co em ambas as configurações de medida.

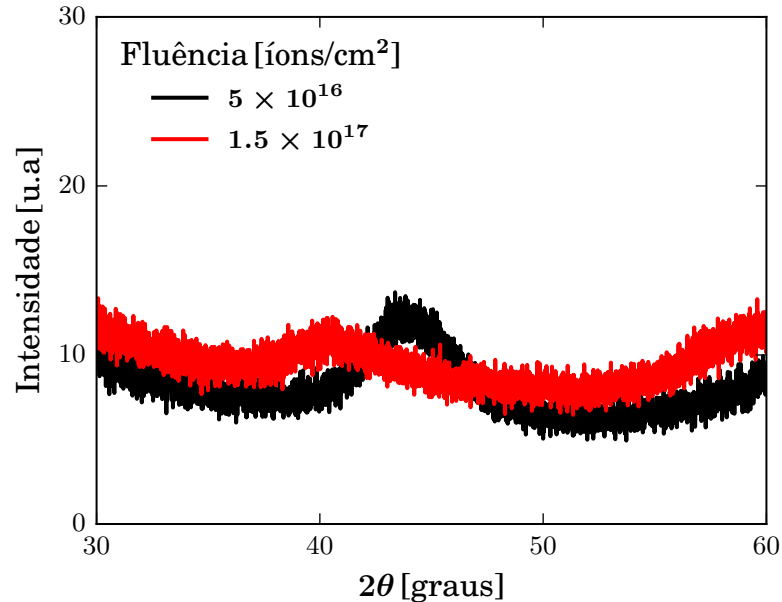


Figura 5.9: Resultados de medidas de GIXRD nas amostras de NiO/Au implantadas com Co^+ (fluências de 5.8×10^{16} e 1.5×10^{17} íons/cm²). A largura dos picos torna impossível a determinação das fases estruturais presentes e o grande ruído indica que as fluências utilizadas amorfizaram grande parte da camada de NiO.

Caraterização Magnética

Para caracterizar magneticamente as amostras, duas técnicas foram utilizadas, AGFM e SQUID. Como pode ser visto na figura 5.10, as medidas realizadas via SQUID apresentam grande ruído. Ao se comparar os resultados provenientes das duas técnicas, nota-se que os resultados mais confiáveis são aqueles medidos utilizando o AGFM. Por isto os resultados obtidos (a partir da figura 5.11) para este conjunto de amostras são aqueles obtidos via magnetômetro de gradiente de força alternada.

Na figura 5.11 são comparadas as curvas de histerese obtidos aplicando o campo em dois ângulos diferentes, 0 e 90°, em relação à direção de aplicação de \mathbf{H}_{FC} .

Não foi encontrado *exchange bias*, i.e., o ciclo magnético tem seu centro na origem. Todavia, este resultado evidencia a existência de uma anisotropia no sistema, pois as curvas são diferentes, assim como os campos coercivos de cada laço. Este resultado se mantém para todas as amostras estudadas nesta seção.

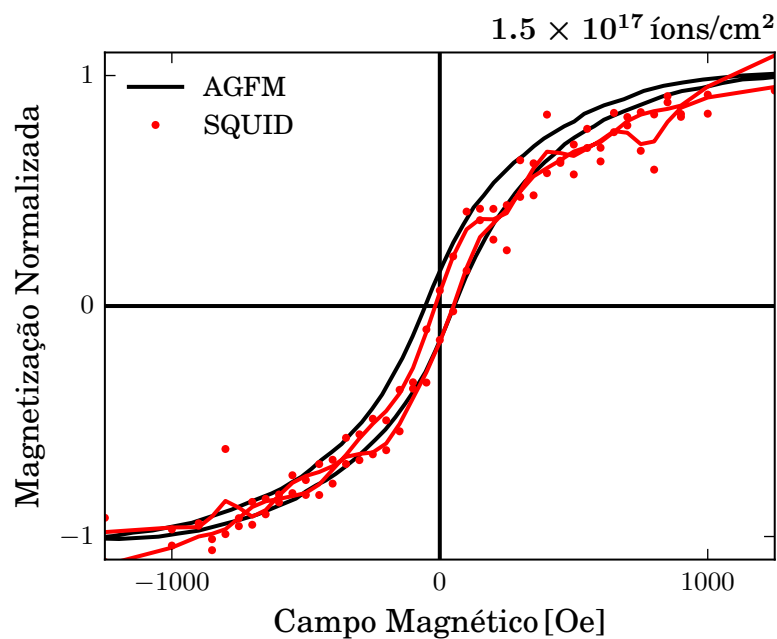


Figura 5.10: Curvas de histerese obtidas via AGFM (linha preta) e via SQUID (linha círculos vermelhos).

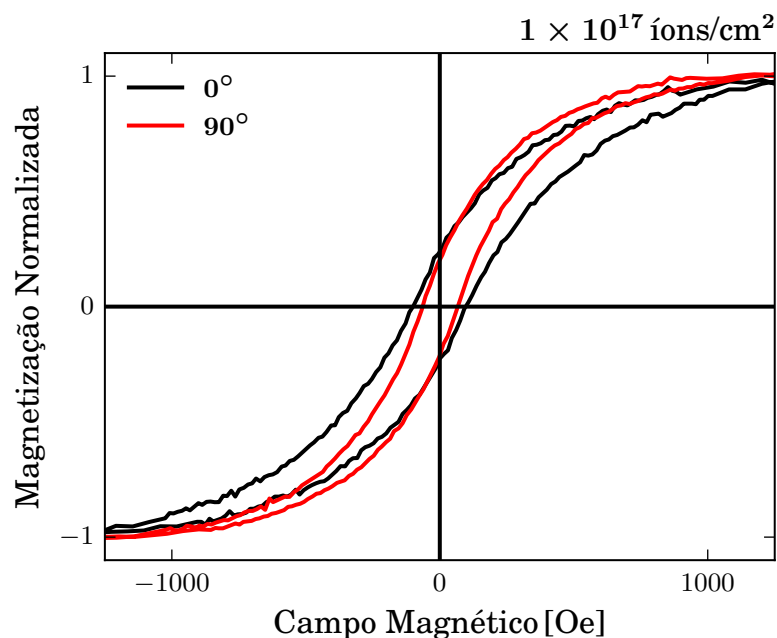


Figura 5.11: Curvas de histerese obtidas em dois ângulos diferentes em relação ao sentido de \mathbf{H}_{FC} . Nota-se que há anisotropia no sistema, pois as curvas são diferentes, assim como suas coercividades.

A anisotropia encontrada pode estar relacionada com a formação das nanopartículas de Co nas fronteiras de grão, cuja forma assumida pela partícula é aquela existente na fronteira.

Na tabela 5.1 são apresentados os valores de H_C obtidos para as diferentes fluências. Como a variação é bastante pequena (menor que 10 Oe) pode-se dizer que não há influência da fluência na coercividade das amostras.

Tabela 5.1: Coercividade obtidas para as diferentes fluências de implantação de Co^+ .

Fluência [íons/cm ²]	Coercividade [Oe]
5.0×10^{16}	58
1.0×10^{17}	66
1.5×10^{17}	56

A diminuta variação no campo coercivo com a fluência indica que (i) as fluências utilizadas são muito próximas para se observar um comportamento ou (ii) as fluências estão acima de um limite de saturação de H_C , na qual não há variações expressivas.

Foram também realizadas medidas de curvas de remanência na amostra implantada com a fluência de 1.5×10^{17} íons/cm². Na figura 5.12 é mostrado o gráfico de Henkel obtido. Neste, visualiza-se que as interações desmagnetizantes predominam neste sistema. Este resultado pode ser interpretado se for considerado que as nanopartículas formadas distam uma da outra de forma que a indução magnética de cada nanopartícula interage de forma a desmagnetizar as nanopartículas vizinhas.

A curva de δ_m obtida nesta amostra é apresentada na figura 5.13, na qual se vê uma grande contribuição desmagnetizante para baixos campos, entre 0 Oe e ≈ 500 Oe, com maior intensidade próximo à $H_r = 66$ Oe.

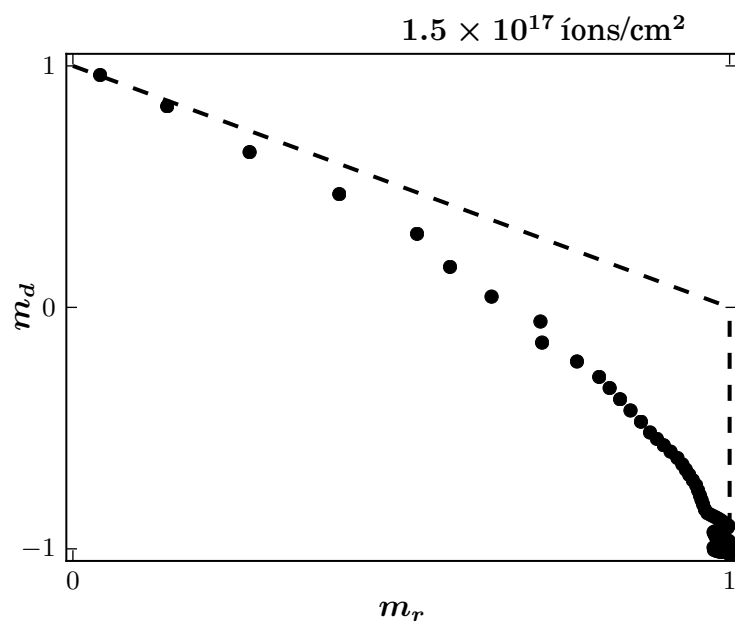


Figura 5.12: Gráfico de Henkel, $m_d \times m_r$, obtido para a amostra implantada com fluência de 1.5×10^{17} íons/cm².

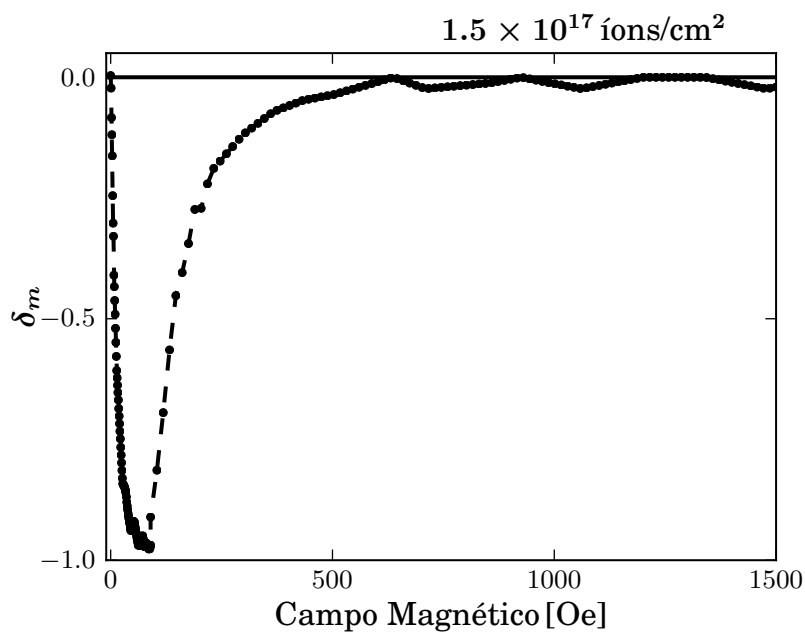


Figura 5.13: Curva de δ_M obtida na amostra cuja fluência de implantação foi de 1.5×10^{17} íons/cm².

5.2 Amostras de CoO

5.2.1 Efeito de Treinamento em Bicamadas Co/CoO

Curvas $M \times H$ foram obtidas via SQUID após resfriar a amostra até 10 K sob $H_{FC} = 4$ kOe. A escolha da temperatura abaixo de 77 K é necessária para manter a camada CoO em sua ordem AF. Nove curvas de histerese foram medidas e notou-se que as variações de H_C e H_{EB} entre a 5ª e a 9ª curvas estão muito próximas do erro do equipamento, tornando factível a consideração de que estas curvas estão muito próximas do estado de equilíbrio.

Para compreensão dos mecanismos que predominam na reversão da magnetização bem como as mudanças na estrutura de UCSs que podem levar ao efeito de treinamento, simulações numéricas utilizando o modelo policristalino foram realizadas. Para os cálculos foram considerados uma camada FM e os UCSs dos tipos *rot* e *set* não-interagentes entre si. A figura 5.14 apresenta os primeiros quatro e o oitavo ciclos de histerese e seus respectivos melhores ajustes.

A fim de separar as contribuições da anisotropia uniaxial do FM e do UCS do tipo *rot* para H_C , uma amostra de Co fabricada com as mesmas condições, e coberta por uma camada de 15 nm de Au, foi caracterizada magneticamente depois de ser submetida ao mesmo processo de FC. Desta forma foi possível quantificar a anisotropia uniaxial do filme de Co, eliminando-se assim um dos parâmetros. Mantendo-se fixa a constante de anisotropia uniaxial do filme fino de Co em 7×10^4 erg/cm³, alguns parâmetros correspondentes aos UCSs tiveram de ser modificados para acompanhar as modificações dos campos coercivo e de *exchange bias*.

O óxido de cobalto apresenta estrutura fcc;^[17, 101] por este motivo, trabalhos usando anisotropia magnetocristalina cúbica (por exemplo o trabalho de Brems^[102] e suas referências) como sendo a anisotropia dos UCSs que leva ao EB continuam a ser realizados.

As simulações numéricas foram realizadas por minimização da energia da equação 3.7 com respeito às direções ϕ e ϕ_i , com parâmetros livres:

- $M_{FM} = 1400$ emu/cm³;
- $2K_i/M_{FM} = 100$ Oe;
- $M_{FM}/m_i = 3.1$;
- $a_i = v_i/t_i$, onde $V/v_i = 20$;

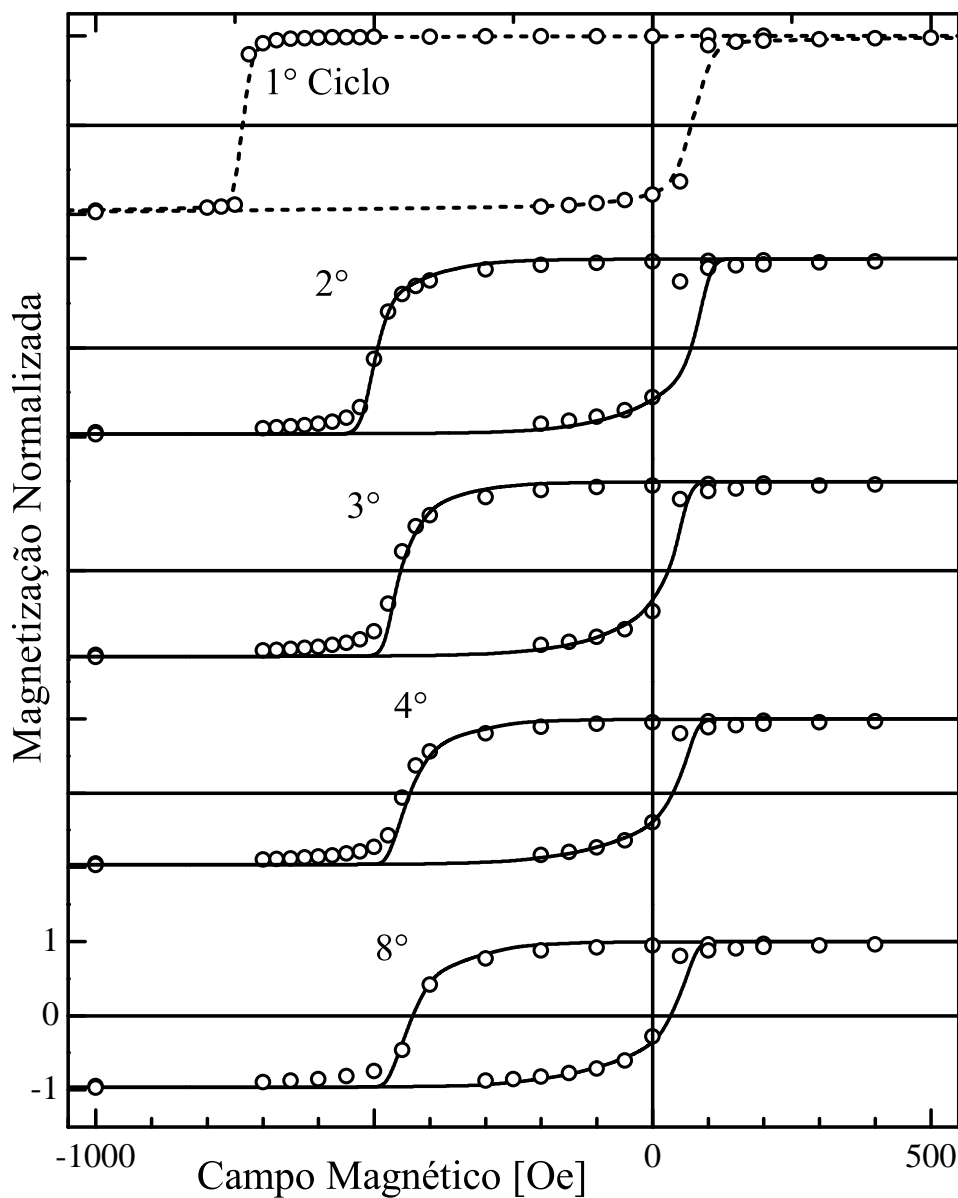


Figura 5.14: Primeiros quatro e oitavo laços de histerese. Enquanto os pontos representam os dados experimentais, as linhas cheias correspondem aos resultados dos ajustes computacionais. A linha tracejada no painel superior é apenas guia para os olhos.

- $K_{FM} = 7 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$;
- J_i e K_i foram variados para cada ciclo para melhor concordância entre os dados experimentais e as simulações numéricas;
- foi considerada distribuição gaussiana centrada em 0° para os eixos fáceis dos UCSs dos tipos *rot* e *set*, onde a última é igual à distribuição angular dos eixos fáceis dos domínios FM. Esta distribuição foi variada para cada ciclo com a finalidade de melhor ajustar aos dados experimentais.

Todos os parâmetros elencados acima estão em concordância com os valores obtidos na literatura.^[103, 104]

Neste trabalho, foi considerada a anisotropia de forma (uniaxial) dos UCSs. O uso de anisotropia uniaxial para os UCSs é justificada uma vez que cálculos fenomenológicos mostram que partículas ou grãos AF monodomínio podem levar a uma competição entre as anisotropias magnetocristalinas (cúbica no caso de CoO) e de forma (uniaxial).^[105]

Resultados de difração de neutrons e difração de alta-resolução via síncrotron^[106] indicam que distorções na estrutura cristalina provocam transições dos tipos cúbica–tetragonal e cúbica–monoclínica à baixas temperaturas; tais transições ocasionam magnetostricção, que resulta em uma anisotropia uniaxial. Cálculos via teoria do funcional da densidade e densidade local de *spin*,^[107] mostram que distorções na cela unitária, bem como interações dipolo-dipolo são responsáveis pelo surgimento de apenas um eixo de fácil magnetização.

Um estudo recente em filmes finos de Fe/CoO mostra que a direção de crescimento do CoO influencia tanto nos valores de H_C e H_{EB} quanto no tipo de anisotropia que o sistema apresenta.^[108] Ao comparar filmes de Fe por sobre CoO(001) e CoO(111), os autores visualizaram que para o primeiro caso o sistema apresenta anisotropia cúbica à temperatura ambiente e que o segundo apresenta anisotropia uniaxial. Sendo que para o filme composto por Fe/CoO(111) a origem da anisotropia não deve ser magnetocristalina, a anisotropia de forma pode ser responsável por esta diferença. Outra informação importante da referência 108 é que, a 88 K, a orientação (001) do CoO apresenta H_{EB} aproximadamente 10 vezes menor que a orientação (111) e H_C também é reduzido para o caso da primeira orientação, por um fator de 60.

Na figura 5.15 observa-se um decréscimo gradual de $|H_{EB}|$ de 330 para 210 Oe entre o primeiro e o quarto ciclos. A coercividade tem um decréscimo mais acentuado, de 190 Oe e, tanto para H_C quanto para H_{EB} , as variações após o quarto laço são virtualmente negligíveis. São mostrados os parâmetros utilizados para o ajuste de cada um dos ciclos.

Se faz importante ressaltar que o primeiro laço de histerese não foi simulado pois resultados anteriores de PNR^[109, 110] e AMR^[43] mostraram que a primeira reversão da magnetização em bicamadas de Co/CoO é dominada por nucleação e movimento de paredes de domínio; como o modelo utilizado neste trabalho leva em conta apenas rotação coerente dos entes magnéticos, não foi possível realizar o ajuste da primeira curva de histerese. A variação percentual de aproximadamente 30% entre o primeiro e o segundo laços é bastante maior que as subseqüentes ($< 5\%$ para os ciclos posteriores). Tanto a mudança do processo de magnetização quanto a diferença acentuada na variação percentual de H_{EB} indicam que entre o primeiro e o segundo ciclos o efeito de treinamento é atérmico, enquanto que para os laços seguintes é térmico.

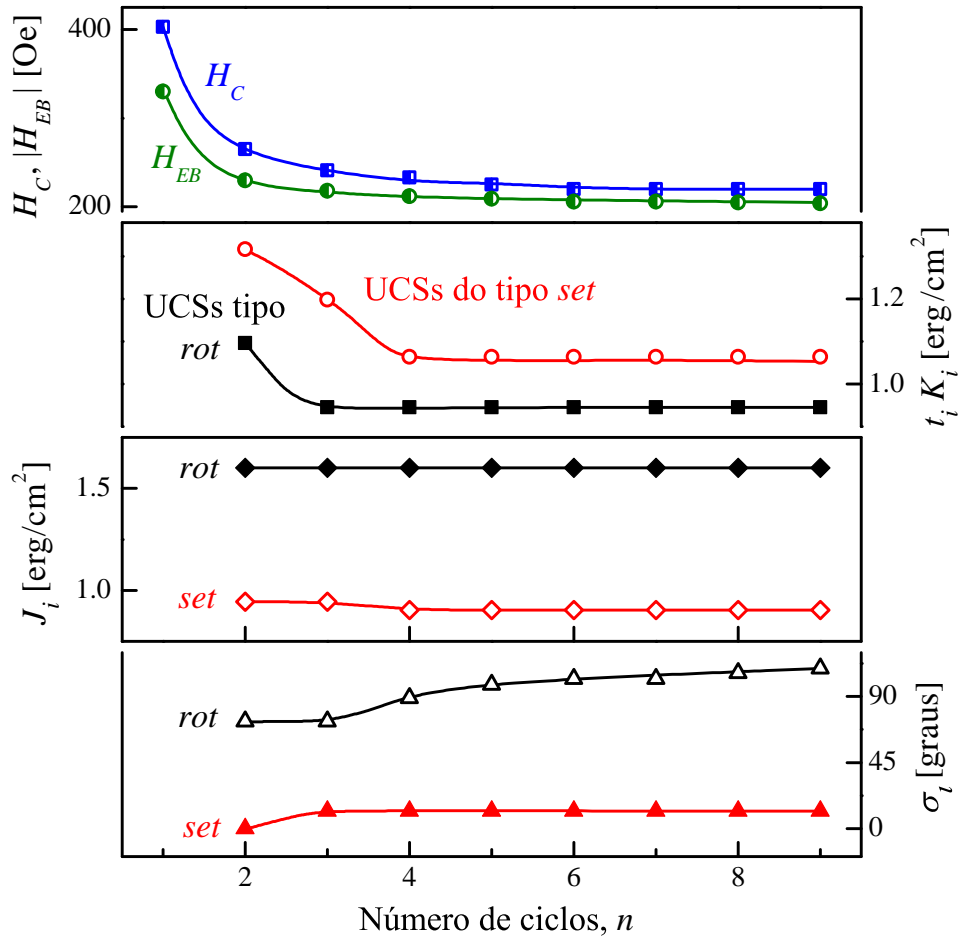


Figura 5.15: Painel superior: $|H_{EB}|$ e H_C e os parâmetros utilizados para os ajustes referente ao número de ciclos subseqüentes (painéis inferiores). i diz respeito aos UCSs dos tipos *set* e *rot*; as linhas são guia para os olhos.

A variação dos parâmetros apresentada na 5.15 mostra que as interações FM/*rot* e FM/*set* não são afetadas durante os ciclos. Todavia, o produto $t_{rot}K_{rot}$ é modificado entre o segundo e o terceiro ciclos e se mantém constante durante os laços seguintes. Já

$t_{set}K_{set}$ apresenta um decaimento menos acentuado até o quarto ciclo; esta mudança não tem grande efeito sobre os campos coercivo e de *exchange bias* apresentados nas curvas, pois J_{set} é aproximadamente duas vezes menor que J_{rot} .

A forma da curva de histerese é dominada pela distribuição em ângulo de eixos fáceis,^[100] tornando-se mais arredondada com o aumento da distribuição de eixos fáceis. Tal distribuição também impacta diretamente em H_{EB} e H_C ; em geral, quanto maior a distribuição, tanto menores são essas grandezas. Foram consideradas distribuições gaussianas destas direções, caracterizadas por seu desvio-padrão, σ_i , tanto para o FM quanto para os UCSs *rot* e *set*. Enquanto σ_{set} apresenta um pequeno aumento entre o segundo e o terceiro ciclos e se mantém constante para os laços seguintes, σ_{rot} apresenta um aumento contínuo com o número de ciclos, n . Isto indica que há reorientação das direções dos UCSs rodáveis, a qual pode ser ocasionada por interações de troca e/ou dipolares entre estes e domínios magnéticos estáveis vizinhos à interface que tendem a orientar a magnetização do UCS em um mínimo local. Os ciclos magnéticos seguintes não conseguem mais modificar estes UCSs. O trabalho da referência 45 apresenta processos similares para explicar o efeito de treinamento atérmico. Medidas de ressonância ferromagnética mostram que, para filmes de Co/CoO, há uma fração dos momentos magnéticos AF não-compensados cuja direção do eixo de fácil magnetização modifica durante a medida.^[111] Os resultados obtidos neste trabalho podem estar, de certa forma, relacionados com este fenômeno.

Pode-se entender pictorialmente as modificações que os UCSs sofrem ciclo a ciclo. Na figura 5.16 está representada a superfície AF em contato com a camada FM, na qual pode-se identificar um UCS do tipo *set* (seta verde) e mais três do tipo *rot* (setas vermelhas). Na configuração inicial os eixos fáceis dos UCSs estão alinhados com \mathbf{H}_{FC} . Com o aumento do número de laços de histerese sofridos pela amostra, nota-se que há uma diminuição gradual da anisotropia do UCS estável (esquematisada pela variação da sua forma) enquanto os *spins* não-compensados sofrem, além de uma diminuição da sua anisotropia um aumento gradativo do ângulo que os eixos fáceis desses UCSs fazem com o sentido de \mathbf{H}_{FC} .

Tradicionalmente, é considerado que os UCSs rodáveis são menos anisotrópicos que os estáveis.^[4, 41, 42] Entretanto, durante as simulações fizeram-se necessários produtos $t_{rot}K_{rot} > t_{set}/K_{set}$ para todos os ciclos simulados. Na literatura encontram-se trabalhos que reportam que filmes de CoO com baixa anisotropia magnetocristalina podem apresentar grande anisotropia rodável.^[112–114] Conforme ilustrado na seção 3.3, um *spin* não-compensado altamente anisotrópico pode ser do tipo *rot* desde que sua interação

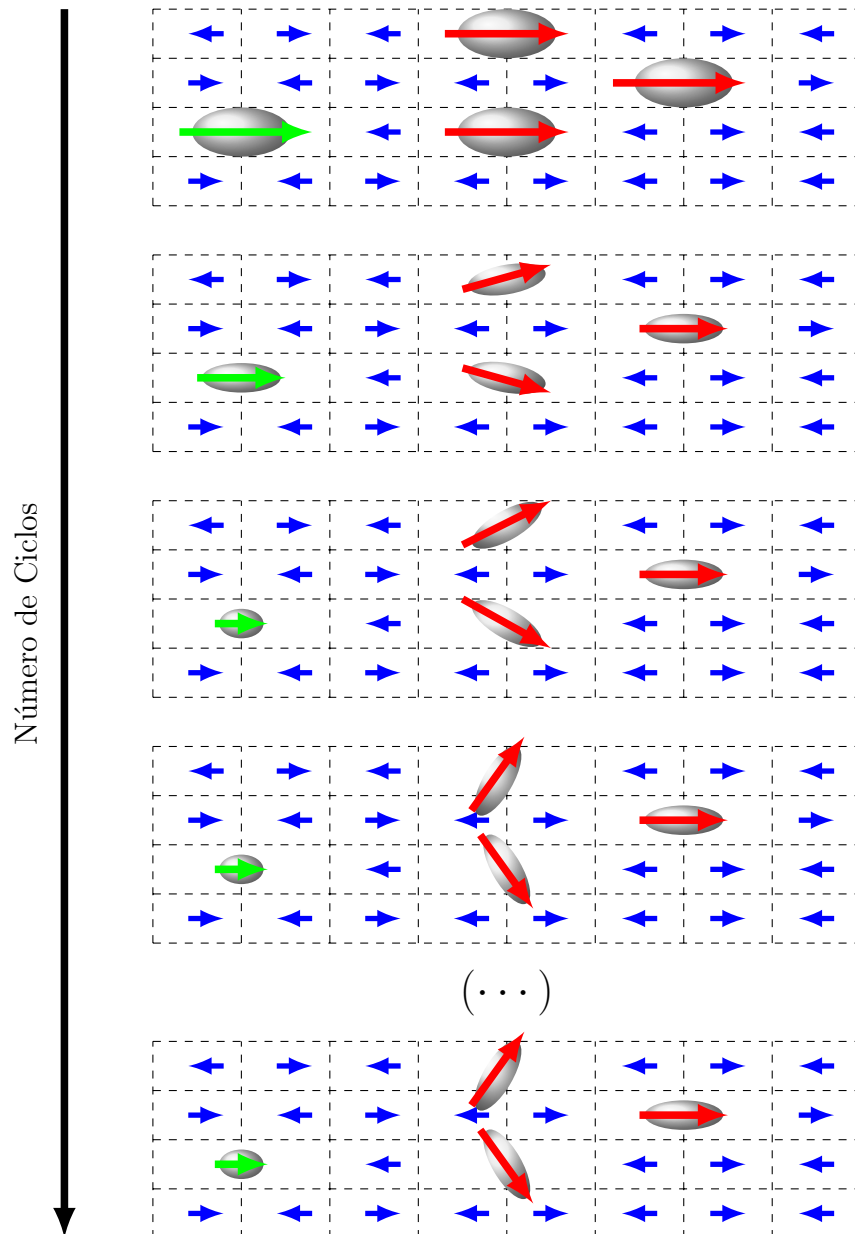


Figura 5.16: Esquema representativo das modificações que os UCSs dos tipo *set* (setas verdes) e *rot* (setas vermelhas) sofrem com o número de ciclos. Notar que entre os dois últimos painéis não há modificações, indicando que o equilíbrio foi atingido.

com o grão FM correspondente seja suficientemente grande para que as magnetizações de ambos rotacione em conjunto. Dado que os experimentos realizados neste sistema não fornecem características magnéticas em nível atômico na interface (foram estudadas apenas as características magnéticas macroscópicas), há duas interpretações possíveis que resultam em $t_{rot}K_{rot}$ maior que $t_{set}K_{set}$:

- Todos os grãos que contém UCSs são originados em apenas uma das fases, por exemplo, AF, e caracterizados por $K_{set} = K_{rot}$. Como é levada em conta a área de contato entre o UCSs e o domínio FM, da figura 5.15 obtém-se que $v_{set} > v_{rot}$;
- Os grãos dos tipo *set* e *rot* são fases magnéticas diferentes e podem ter formas diferentes. Desta forma, se $v_{set} \geq 1.2v_{rot}$, K_{set} seria menor que K_{rot} para todos os ciclos e a interação FM/*rot* é suficientemente alta para que as magnetizações FM e relacionadas aos grãos do tipo *rot* rotacionem relativamente juntos.

Medidas de AMR cíclicas em campo realizadas em sequência sob mesmas condições que as curvas $M \times H$ foram, também, ajustadas pelo mesmo modelo. Mantendo os mesmos parâmetros mostrados na figura 5.15, as curvas de AMR simuladas computacionalmente estão em relativa concordância com os dados experimentais. A figura 5.17 apresenta os dados experimentais do quarto e do oitavo ciclos e seus correspondentes ajustes.

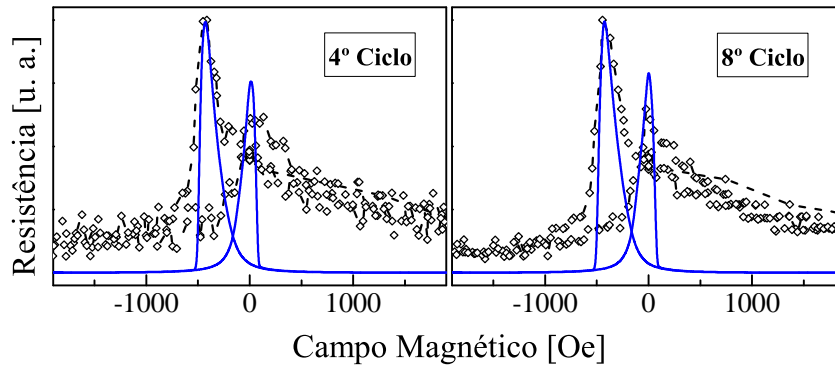


Figura 5.17: Dados experimentais (símbolos abertos) de AMR referentes ao quarto e ao oitavo laços magnéticos. As linhas cheias azuis correspondem aos ajustes enquanto as linhas tracejadas servem de guia para os olhos.

A concordância entre os dados experimentais e as curvas ajustadas não é tão evidente quanto o que se nota na figura 5.14; uma vez que o ruído aparente nos dados é bastante relevante e o modelo não leva em conta possíveis fontes de ruído/erro do aparato experimental. Pode-se considerar os ajustes válidos, pois a posição dos picos é praticamente a mesma.

Por fim, fazendo uso da equação 3.2, que leva em conta os valores de campo de *exchange bias* de um dado ciclo $n + 1$ a partir do seu predecessor, entre o segundo e o terceiro laços obteu-se $\gamma = 1.18 \times 10^{-4}$ e $H_{EB}(\infty) = 183$ Oe, que posteriormente foram utilizados para ajustar as quantidades obtidas experimentalmente. Na figura 5.18 vê-se que existe grande concordância entre os dados experimentais e o modelo proposto por Binek,^[48] o que indica que efeito de treinamento presente nesta amostra é relacionado com reconfigurações irreversíveis na interface FM/AF.^[113-115]

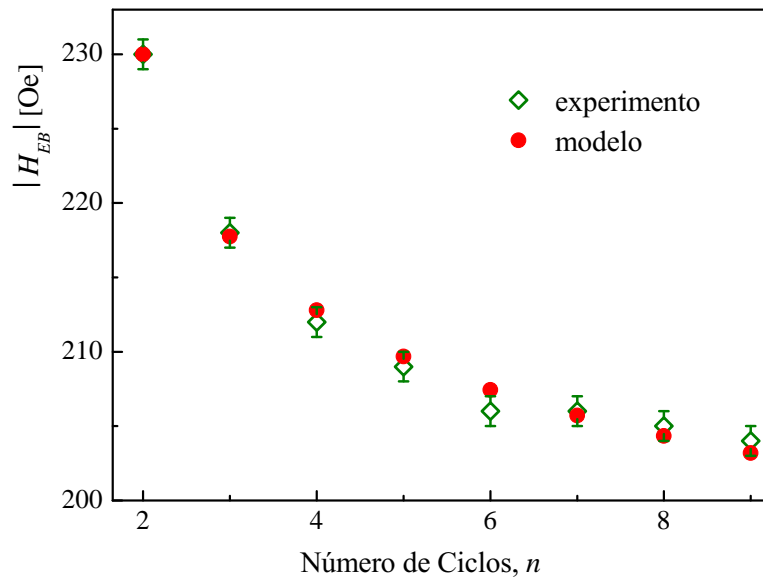


Figura 5.18: Efeito de treinamento de $|H_{EB}|$ em função de n para $n > 1$. Os círculos sólidos representam os dados calculados a partir da equação 3.2.

5.2.2 Implantação de O^+ em Filmes de Co

Perfis de Implantação

O perfil da distribuição dos íons implantados foi simulado com o *software* SRIM^[96] para determinar os melhores parâmetros para as implantações, de forma a obter um perfil aproximadamente uniforme e com grande concentração de O^+ na camada de Co. A figura 5.19 apresenta os perfis de implantação calculados para as amostras. Foram também calculadas as concentrações atômicas percentuais de O na camada de Co para cada amostra; a nomenclatura delas até o fim desta seção segue na tabela 5.2.

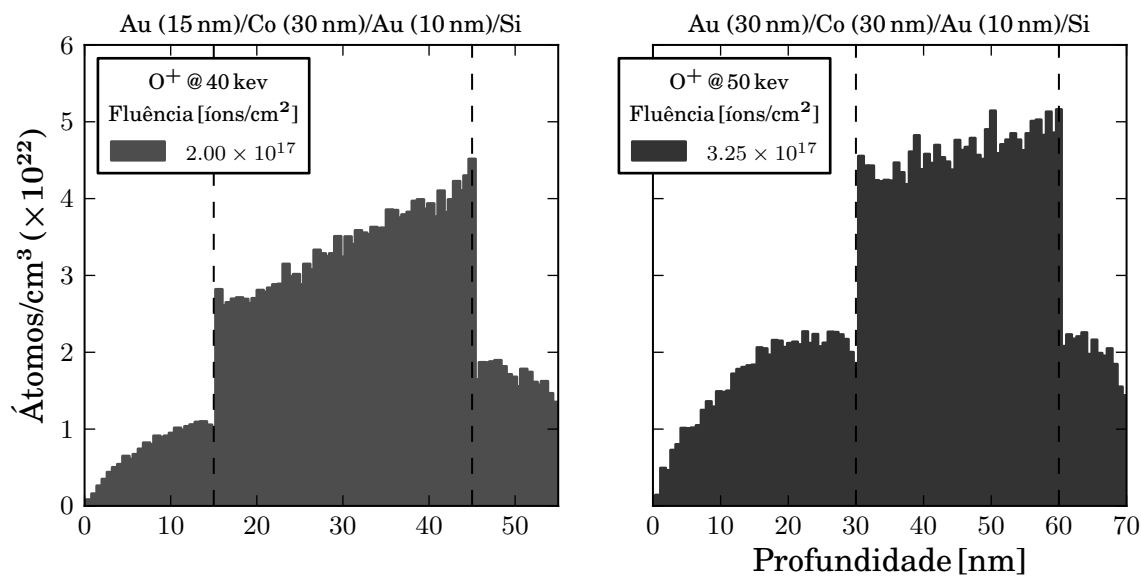


Figura 5.19: Perfis de implantação calculados utilizando SRIM para as amostras compostas por Si/Au/Co/Au. As linhas tracejadas indicam as interfaces.

Tabela 5.2: Classificação das amostras de acordo com seus respectivos percentuais atômicos de oxigênio.

Amostra	Energia [keV]	Fluência [íons/cm ²]	Quantidade de Oxigênio
Au (10 nm)/Co (30 nm)/Au (15 nm)	40	3.00×10^{16}	5 at. %
	40	5.00×10^{16}	8 at. %
	40	1.00×10^{17}	15 at. %
	40	1.20×10^{17}	18 at. %
	40	2.00×10^{17}	26 at. %
Au (10 nm)/Co (30 nm)/Au (30 nm)	50	3.25×10^{17}	34 at. %
	50	5.50×10^{17}	44 at. %

Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das amostras de Co implantada com O^+ foi realizada utilizando GIXRD no ESRF e TEM em Barcelona.

A figura 5.20 apresenta os resultados de GIXRD para as amostras com 5 at.%, 15 at%, 26 at%, 34 at% e 44 at% de O em Co, na qual pode ser visto que a camada de Co cresce em uma mistura das fases hcp e fcc, de acordo com resultados recentemente publicados para filmes policristalinos de Co.^[14] Pode-se identificar os picos referentes aos óxidos CoO e Co_3O_4 .

Gradativamente a fluência da implantação tende a aumentar o ruído, o que indica que quanto maior a quantidade de O^+ maior é o grau de amorfização do filme como um todo.

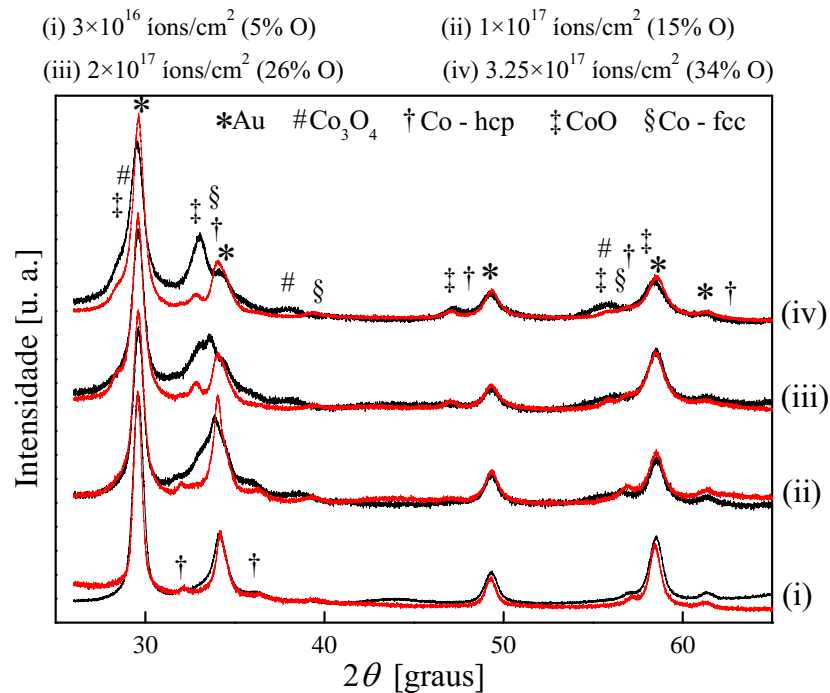


Figura 5.20: Padrões de difração na configuração de GIXRD obtidas para as amostras com 5 at.%, 15 at%, 26 at%, 34 at% de O como-implantadas (em preto) e tratadas termicamente (vermelho) pós-implantação. Os picos foram identificados utilizando a referência 116

Entre os efeitos do tratamento térmico sobre estas amostras, é notável na figura 5.20 que os picos do Au ficam mais intensos e estreitos. Isto se dá por dois motivos principais: (1) crescimento dos grãos de Au e (2) migração do excesso de O entre os grãos para a superfície da amostra. O tratamento realizado não resulta em novas fases e/ou misturas dos materiais presentes.

Sobre a camada de Co pode-se afirmar que, principalmente para os padrões de difração

(i) e (ii), os picos referentes às fases hcp e fcc do Co ficam bastante mais definidos. Para todos os padrões medidos, o aumento da qualidade cristalina do Co com o tratamento térmico acontece em detrimento dos seus óxidos formados pela implantação. Nos padrões (iii) e (iv) se vê uma grande supressão dos picos do CoO (em $2\theta = 32.8^\circ$)^[116] e do Co₃O₄ ($2\theta = 37.9^\circ$).^[116] Além da relaxação estrutural dos grãos de Co, há migração do O para fora da camada de Co ativada pela temperatura. Este resultado está em concordância com a imagem de TEM da amostra cuja fluência de implantação foi de 3.25×10^{17} íons/cm² (34 at.%) mostrada na figura 5.22.

Imagens de TEM obtidas para a amostra de Si/Au (10 nm)/Co (30 nm)/Au (15 nm) como-feita e implantada com 1×10^{17} íons/cm² são mostradas na figura 5.21. Vê-se na figura 5.21 (a) que o crescimento do filme formou interfaces Au/Co bem definidas. O processo de implantação faz com que haja interdifusão entre as camadas, aumentando a rugosidade das interfaces e também levando à misturas Au-Co e Au-SiO₂. Não é possível concluir algo sobre as modificações causadas pela implantação de O⁺ na camada de Co, pois o processo de preparo das amostras para o imageamento não foi feito em vácuo e o oxigênio presente na atmosfera oxida muito rapidamente o cobalto.

O *inset* na figura 5.21 (b) mostra que os íons implantados tendem, prioritariamente, a ocupar as regiões entre-fronteiras dos grãos de Au, formando regiões de O puro e de regiões de Au rico em O. A região de fronteira Co–O leva à formação dos grãos Co_xO_{1-x} que geram o EB.

Na figura 5.22 são comparadas imagens de microscopia para a amostra com 34 at.% de O nos estados como-implantada e tratada termicamente. Nota-se que o estado como-implantado apresenta uma região de Au rica em O próxima à interface Co/Au, tal como apresentado na figura 5.21 (b). O tratamento térmico ativa a migração do oxigênio para a superfície do filme, resultado que é corroborado por resultados anteriores no estudo da solubilidade de oxigênio em ouro.^[117] Além de aumentar a cristalinidade das camadas, o tratamento parece induzir uma melhora nas interfaces, recuperando a estrutura Au/Co/Au.

Caracterização Magnética

Para investigar qual a influência do O implantado e os efeitos dos tratamentos térmicos (realizados posteriormente) nas propriedades magnéticas, curvas de histerese foram obtidas via SQUID para ambos os casos e as grandezas H_C e H_{EB} foram comparadas. Os laços de histerese foram obtidos após resfriamento em campo ($H_{FC} = 4$ kOe) com campo

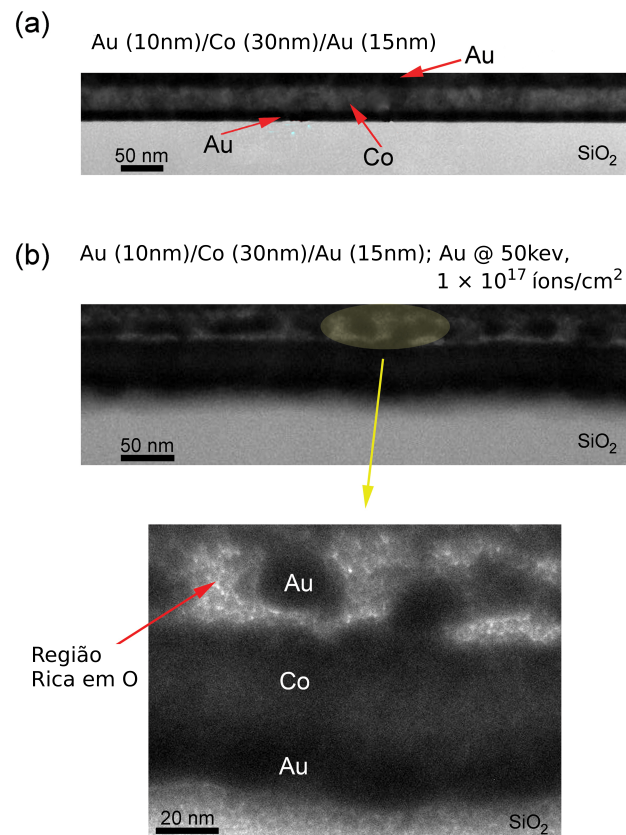


Figura 5.21: Imagens de TEM obtidas para a amostra com *capping layer* de Au com 15 nm no estado como-feita (a) e após a implantação de O⁺ com fluência de 1×10^{17} íons/cm² (b).

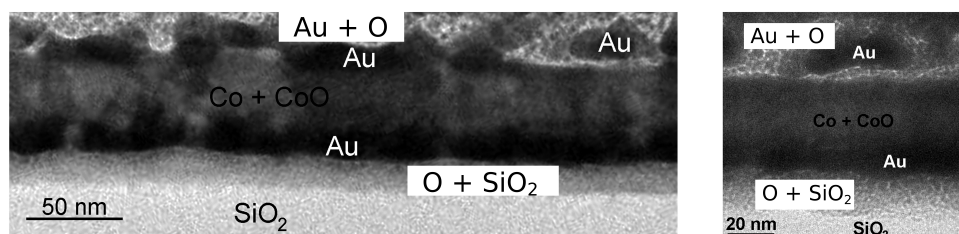


Figura 5.22: Imagens de TEM da amostra de Si/Au (15 nm)/Co (30 nm)/Au (30 nm) (34 at.%) comparando os estados como-implantado (esquerda) e tratado termicamente (direita).

de medida aplicado no plano do filme.

A figura 5.23 apresenta o efeito de treinamento para as amostras com 8 at.% e 18 at.% de O. No painel à esquerda [figuras 5.23 (a)] pode ser visto que, para a amostra com 8 at.%, H_{EB} varia de 219 Oe para 117 Oe no primeiro e no décimo ciclos, respectivamente. As variações de H_{EB} e H_C são bastante abruptas entre o primeiro e segundo ciclos, a partir do segundo as variações são bastante reduzidas. Entre o sétimo e o décimo laços as variações na curva são virtualmente inexistentes.

Na figura 5.23 (b) são mostradas as quatro primeiras curvas de histerese juntamente com a sétima e a décima obtidas na amostra com 18 at.% de O. Nesta amostra, o decréscimo de H_C é de 44% entre a o primeiro e o décimo laços, sendo que somente entre o primeiro e o segundo H_C sofre uma variação de 33% (entre 1455 Oe e 985 Oe). A diferença nos valores de H_{EB} obtidos para o primeiro e o segundo ciclos é de 300 Oe; já entre o segundo e o décimo é de apenas 85 Oe, representando 10% do valor inicial do campo de *exchange bias* obtido para o estado não-treinado.

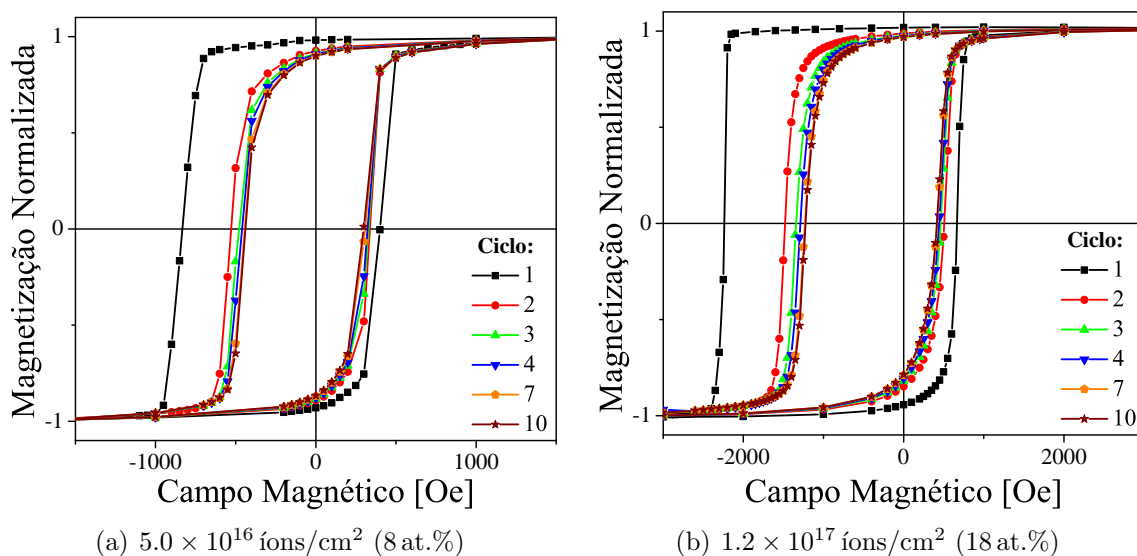


Figura 5.23: Medidas sequenciais de curvas de histerese via SQUID evidenciando o efeito de treinamento para as amostras para diferentes fluências.

Em complementaridade, varreduras em campo realizadas em medidas de PNR foram obtidas à temperatura de 13 K, nas quais as amostras foram resfriadas sob ação de um campo magnético $H_{FC} = 4$ kOe; o comprimento de onda associado aos neutrons incidentes foi de 4.66 Å.

Uma vez que as medidas disponíveis na linha utilizada só podem ser realizadas a campos magnéticos positivos, para obter acesso aos sub-ciclos descendentes (que normalmente

acontece em campos magnéticos negativos para $H_{FC} > 0$), foi preciso proceder com um *field-cooling* com $H_{FC} < 0$. Por este motivo, os sub-ciclos descendentes (i.e., para os quais a magnetização rotaciona para o sentido oposto ao do campo de resfriamento) são apresentados em campos positivos nas figuras 5.24 e 5.25.

Na figura 5.24 são apresentadas medidas de PNR para a amostra implantada com O^+ cuja fluência foi de 1.2×10^{17} íons/cm² (18 at.%). Em concordância com os resultados para bicamadas Co/CoO,^[109, 110] os resultados obtidos para esta amostra mostram a assimetria no mecanismo de reversão da magnetização dominante entre os laços de histerese. A primeira reversão [figura 5.24 (a)] é praticamente totalmente dada por nucleação e movimento de paredes de domínio. Durante a segunda reversão [5.24 (b), primeiro sub-ciclo ascendente] o processo parece ser o mesmo. Todavia, a partir do segundo sub-ciclo, a contribuição perpendicular aos sentidos dos neutrons *up* e *down* se faz presente e permanece (contribuição R^{ud}), indicando que a partir do segundo ciclo magnético a magnetização é dominada por rotação coerente.

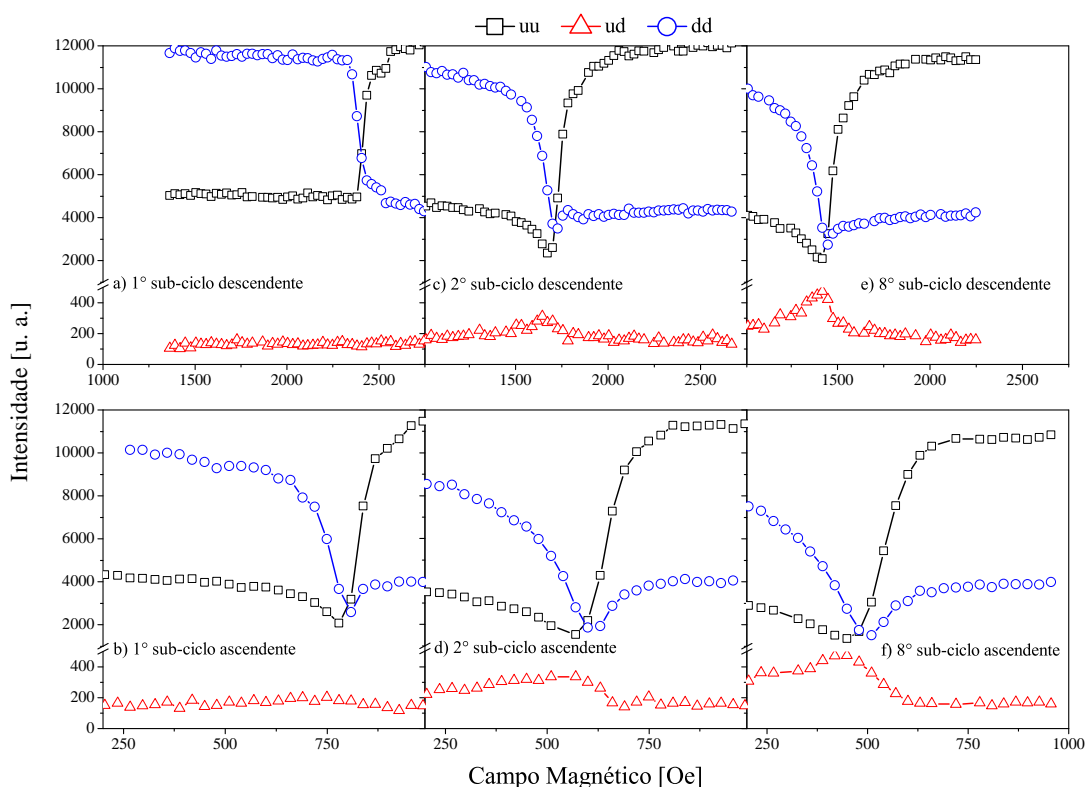


Figura 5.24: Varreduras em função do campo magnético aplicado em medidas de refletividade de neutrons polarizados à temperatura de 13 K para a amostra implantada com fluência de O de 1.2×10^{17} íons/cm².

Notou-se durante as medidas de PNR para a amostra com 18 at.% de O uma diferença do sinal total, i.e., uma parte dos neutrons incidentes não foi propriamente refletida. Este

fenômeno pode estar relacionado com espalhamento não-especular pela amostra, que pode ser ocasionado pela rugosidade da superfície e/ou das interfaces. Outra possível razão para tal diferença entre os sinais incidente e refletido é a existência de magnetização fora do plano do filme; a refletividade de neutrons polarizados é sensível apenas às contribuições magnéticas no plano do filme.^[80]

Em contraste com os resultados explicados acima, as medidas de PNR realizadas na amostra cuja fluência de implantação foi de 5.5×10^{17} íons/cm² não apresenta mudança na maneira com que a magnetização é revertida. No primeiro ciclo o processo de magnetização é virtualmente dado apenas por movimento de paredes de domínio; o mesmo acontece para os ciclos subsequentes, conforme pode ser visto na figura 5.25.

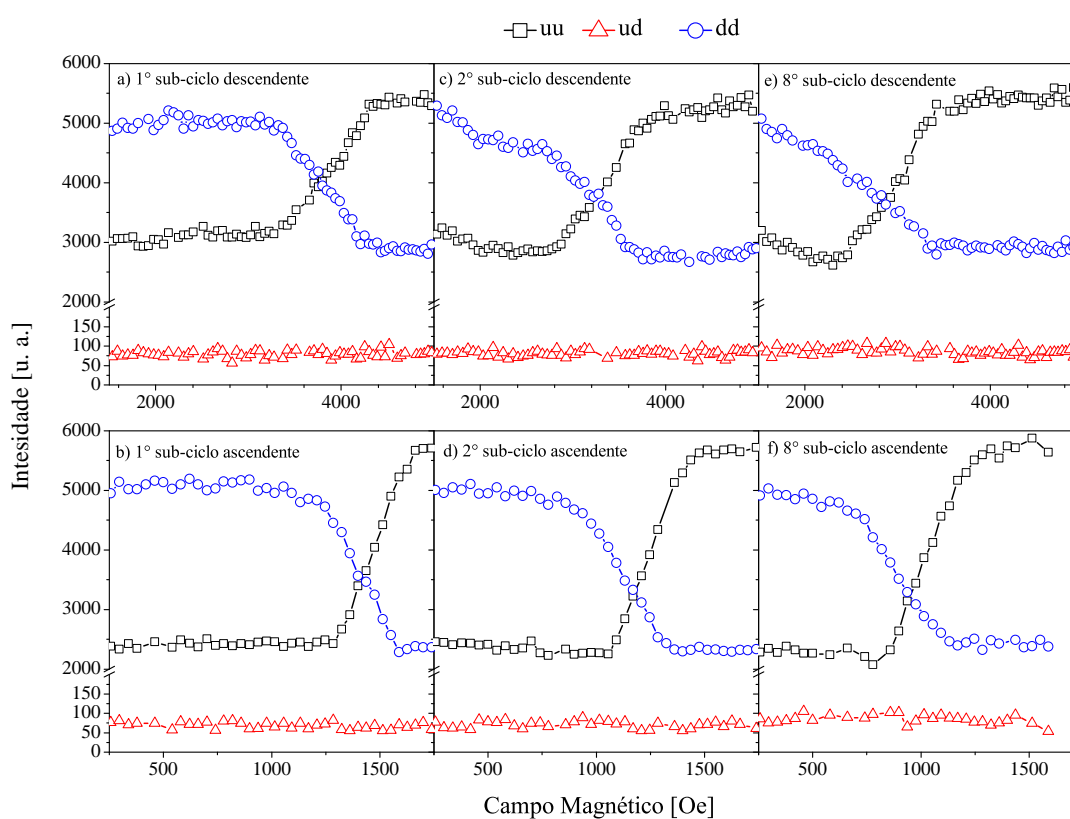


Figura 5.25: Varreduras em função do campo magnético aplicado em medidas de refletividade de neutrons polarizados à temperatura de 13 K para a amostra implantada com fluência de O de 5.5×10^{17} íons/cm².

O comportamento geral para as amostras como-implantadas é de que com o aumento da quantidade de oxigênio na amostra, maior é o número de ciclos necessários para que a estabilização do efeito de treinamento aconteça. A figura 5.26 apresenta essa característica das amostras estudadas neste trabalho; para fins de visualização os valores do deslocamento são apresentados normalizados pelo valor do deslocamento da décima curva

$$[H_{EB}(n) - H_{EB}(10)].$$

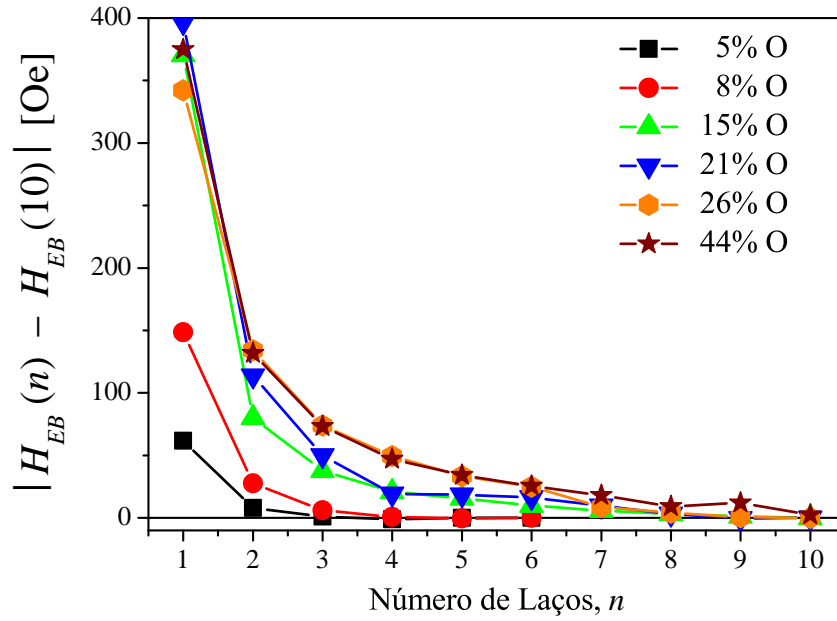
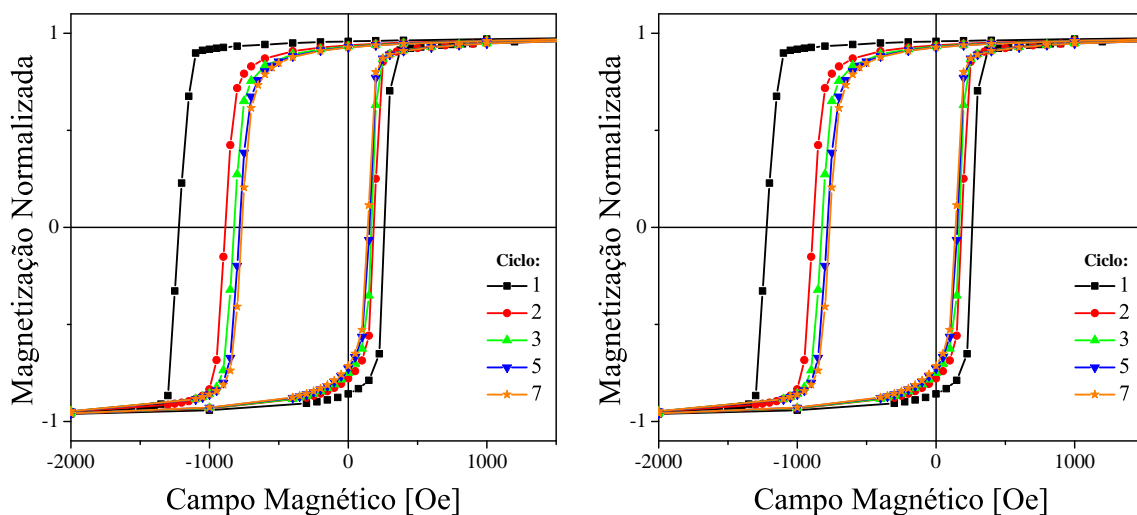


Figura 5.26: Efeito de treinamento normalizado pelo valor de H_{EB} no décimo laço de acordo com a fluência de oxigênio.

A influência do tratamento térmico nas características magnéticas apresentadas pelos sistemas de Co implantados com O^+ também foi investigada neste trabalho. A figura 5.27 mostra curvas de histerese obtidas para as amostras com 5 e 15 at.% de oxigênio na camada de cobalto. Nesta figura nota-se que o efeito de treinamento é bastante reduzido, pois cinco ciclos são suficientes para que o sistema esteja no seu estado de equilíbrio. Outra modificação importante que o tratamento térmico proporciona é que os valores tanto de H_C e H_{EB} são reduzidos.

Conforme mostrado na figura 5.22, a temperatura de 300 K ativa a migração do O para a superfície da amostra, diminuindo a quantidade de oxigênio em contato direto com a camada de cobalto. A consequência disto é a diminuição de CoO formado e, por conseguinte o deslocamento da curva de histerese. A melhora da cristalinidade está relacionada com o aumento dos grãos de Co; como o AF é formado principalmente nas fronteiras de grão, a diminuição destas dificulta a formação de UCSs que resultam no *exchange bias*.

Na figura 5.28 são comparados os resultados dos campos coercivo e de *exchange bias* para as amostras nos estados como-implantadas e tratadas termicamente. Para a amostra com 44 at.%, por exemplo, H_C decresce mais de 1000 Oe com o tratamento térmico enquanto que H_{EB} da amostra tratada termicamente é quase três vezes menor que o valor



(a) 3.0×10^{16} íons/cm² (5 at.%) tratada termicamente. (b) 1.0×10^{17} íons/cm² (15 at.%) tratada termicamente.

Figura 5.27: Medidas sequenciais de curvas de histerese via SQUID evidenciando o efeito de treinamento para as amostras para diferentes fluências.

obtido para o estado como-implantada.

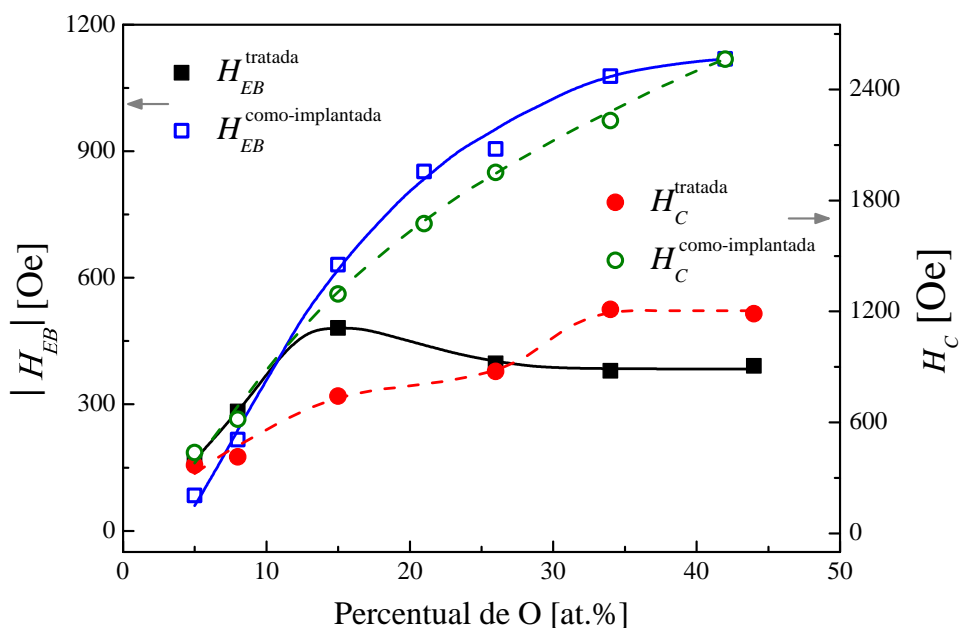


Figura 5.28: Comparação dos campos coercivo e de *exchange bias* obtidos para as amostras como-implantadas e tratadas termicamente.

O tratamento térmico diminuiu o campo coercivo para todas as fluências. Este resultado pode estar relacionado com a diminuição da quantidade dos UCSs rodáveis, seja por migração do O ou até por causa do aumento do volume magnético dos UCSs rodáveis, tornando-os estáveis. Um dos possíveis mecanismos para a transição de um ou mais UCSs

de rodável para estável é a captação de mais O que migra para fora da camada de Co, aumentando seu volume.

Para fluências mais baixas – 3×10^{16} e 5×10^{16} íons/cm² – a ativação térmica resultou em um aumento de H_{EB} , o que também pode estar relacionado com o aumento no volume dos UCSs pelo mesmo mecanismo exposto no parágrafo anterior. A redução da interação de troca também pode ser uma consequência do tratamento térmico. Como não é possível determinar a anisotropia nem a magnitude da interação de troca diretamente por experimentos, estas interpretações são especulativas.

A temperatura de bloqueio também foi investigada nas amostras de Co implantadas com O. A determinação da temperatura de bloqueio é feita realizando medidas de curvas de histerese a temperaturas diferentes, com intuito de encontrar a temperatura na qual o deslocamento não é mais evidenciado. A figura 5.29 mostra estas medidas para a amostra com 44 at.% de O na camada de Co. A temperatura de bloqueio nesta amostra é de 270 K (21 K menor que a temperatura de Néel do CoO). Para a mesma amostra sem o tratamento térmico, $T_B \approx 210$ K.

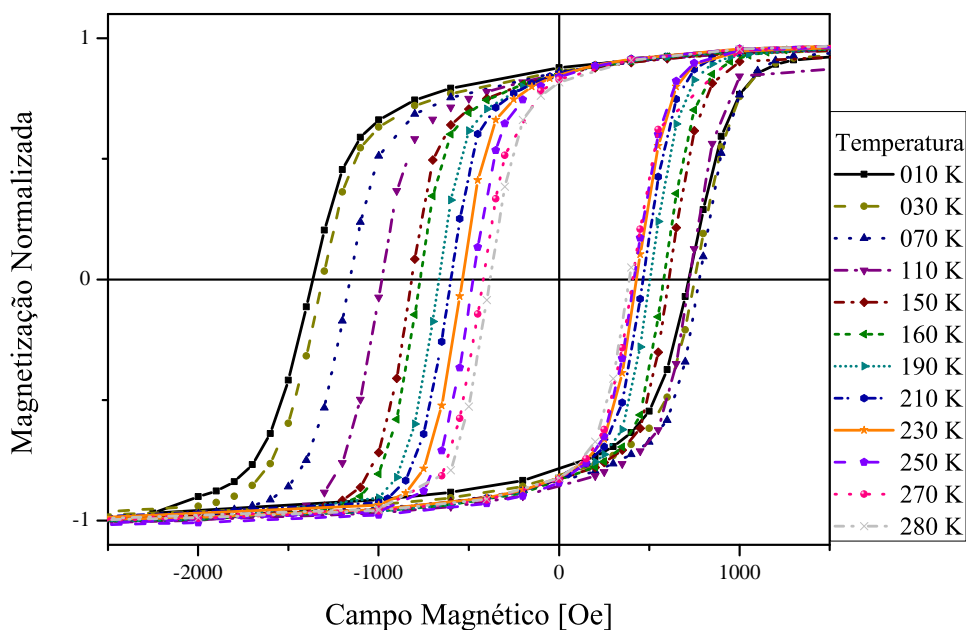


Figura 5.29: Curvas de histerese obtidas a temperaturas diferentes na amostra cuja fluência de O^+ foi de 5.5×10^{17} íons/cm². A temperatura de bloqueio é de aproximadamente 270 K.

A figura 5.30 mostra os valores de H_{EB} em função da temperatura para as amostras estudadas. Nota-se que, embora o deslocamento seja maior nas amostras como-implantadas na maioria dos casos, suas temperaturas de bloqueio são menores que as respectivas temperaturas de bloqueio nas amostras tratadas termicamente. Este resultado evidencia que

embora haja maior número de UCSs contribuindo para o *exchange bias* nas amostras implantadas sem nenhum tratamento posterior, suas anisotropias individuais são menores, pois uma temperatura menor consegue fazer com que estes deixem de exercer torque sobre os grãos de Co. Este resultado está em concordância com os resultados da caracterização estrutural, uma vez que as amostras com maior quantidade inicial de O fornecem regiões de CoO mais estequiométricas e maiores.

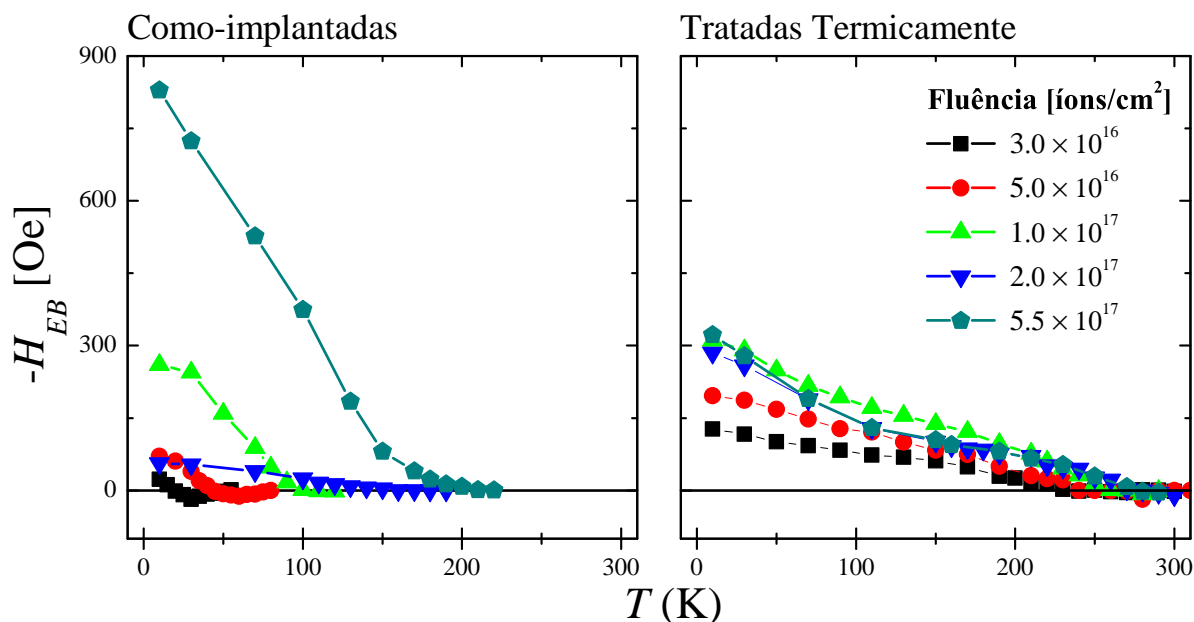


Figura 5.30: Campo de *exchange bias* em função da temperatura de medida.

O estudo apresentado na referência 118 relaciona as características estruturais e magnéticas em filmes de CoO/Fe monocristalinos. Neste trabalho encontrou-se relação entre a temperatura de bloqueio com a estequiometria da camada AF, e medidas de *Rutherford backscattering spectroscopy* mostraram que entre os efeitos do aquecimento de filmes compostos por CoO remove o excesso de oxigênio. Estes filmes mais próximos de uma camada de CoO puro exibem maior temperatura de bloqueio, bastante próximo da temperatura de Néel esperada para o material maciço. Outro efeito relacionado ao aquecimento de sistemas CoO/FM é que o CoO aumenta sua qualidade estrutural, diminuindo assim os *spins* não-compensados na interface e, conseqüentemente, H_{EB} . Os resultados para a temperatura de bloqueio dos filmes aqui estudados corroboram com os apresentados para filmes de CoO/Fe.

Os valores positivos de H_{EB} em temperaturas próximas à T_B , evidentes para as amostras com fluências de 3×10^{16} e 3×10^{17} íons/cm², podem estar relacionados com UCSs com diferentes temperaturas de bloqueio. Se for considerado que há momentos magnéticos

AF cujos eixos-fáceis possuem diferentes orientações, é possível dividir os momentos nas interfaces em duas sub-redes: sendo A a sub-rede em que os eixos-fáceis estão orientados no sentido de H_{FC} ; e B a sub-rede cujos momentos AF têm eixos-fáceis orientados no sentido oposto. Admitindo que cada sub-rede A e B possui temperatura de bloqueio $T_{B,A}$ e $T_{B,B}$, respectivamente, se $T_{B,A} < T_{B,B}$, em temperaturas entre $T_{B,A}$ e $T_{B,B}$, a interface pode possuir UCSs estáveis que contribuem para $H_{EB} > 0$.^[119, 120] A verificação de deslocamento positivo em sistemas que apresentam EB em filmes de CoO/Co está relacionado com a presença de fronteiras de grão, nas quais o AF apresenta quebra da simetria translacional.^[120]

Os filmes de Co implantados com oxigênio estudados neste trabalho são policristalinos. Como o oxigênio se concentra principalmente na região entre os grãos e que os UCSs para baixas doses devem se orientar de acordo com a região entre os grãos,^[14] pode-se esperar que haja uma quantidade relevante de *spins* não-compensados cuja orientação seja diferente daquela de H_{FC} e que estes contribuam para $H_{EB} > 0$ próximos à temperatura de bloqueio.

6 Conclusões e Perspectivas

Durante a execução deste trabalho, diversos tipos de sistemas foram estudados, e os resultados mais promissores e relevantes foram apresentados.

Os conjuntos de amostras apresentados podem ser divididos em dois grupos de acordo com a respectiva camada AF, com dois sub-grupos cada, correspondentes às modificações realizadas. Do universo de resultados, os aspectos principais e as conclusões obtidas são expostos a seguir.

Bicamadas NiO/Co implantadas com Fe⁺: Sistemas *bottom-* e *top-pinned* foram implantados com íons de Fe cujas fluências variaram entre 1×10^{15} e 1×10^{16} íons/cm². Nestes, notou-se que as implantações não ocasionaram grandes modificações estruturais. A caracterização magnética mostrou que domínios magnéticos tiveram seus eixos de fácil magnetização modificados. Também foi notada a diminuição do campo de *exchange bias* com o aumento da fluência, o que pode ser resultado das sucessivas “quebras” dos UCSs ou da aglomeração de átomos de Fe na interface, o que diminui o contato entre os UCSs e os domínios FM (de Co) adjacentes. Tratamentos térmicos com campo magnético aplicado diminuem H_{EB} para todas as fluências e H_C no caso do sistema *bottom-pinned*. O conjunto de amostras *top-pinned* apresenta um aumento gradativo de H_C até 3×10^{15} íons/cm² e seu deslocamento também é diminuído com a implantação iônica, mostrando que as modificações na estrutura magnética dos UCSs são reversíveis.

Filmes de NiO implantados com Co⁺: Filmes policristalinos de NiO de espessura nominal de 15 nm foram submetidos a implantações de íons de Co sob fluências de 5×10^{16} , 1×10^{17} e 1.5×10^{17} íons/cm². Ainda não foi reportado na literatura formação de nanopartículas FM em filmes de material AF. Medidas de magnetização mostraram que há sinal magnético nas amostras pós-implantação, indicação de que há material FM. Todavia, a camada de NiO foi parcialmente amorfizada por causa dos choques entre os íons implantados e os átomos que constituem o filme.

Efeito de Terinamento em Bicamadas Co/CoO: Curvas de histerese e medidas de AMR foram realizadas e seus dados experimentais foram simulados numericamente. A concordância entre os dados e suas respectivas simulações indica que as hipóteses são realistas. O efeito de treinamento destas amostras é ocasionado principalmente por modificações irreversíveis das características dos UCSs rodáveis, tais como: diminuição da sua anisotropia e aumento da distribuição de seus eixos fáceis. A interação de troca entre estes UCSs e a camada FM é maior do que aquelas entre o FM e os UCSs estáveis.

Implantação de O⁺ em Filmes de Co: A implantação de íons de O em filmes finos de Co se mostra como uma alternativa bastante eficaz para controle do *exchange bias*. As diversas fluências, assim como os tratamentos térmicos realizados, modificaram as características magnéticas das amostras. Varreduras em campo em medidas de PNR mostram que a reversão da magnetização é dependente da fluência de implantação. Para fluências menores, a reversão é dominada por rotação coerente a partir do segundo ciclo de histerese, enquanto o primeiro é dominado por nucleação e movimentação de paredes de domínio. Para fluências maiores, a movimentação de paredes de domínio é o modo de reversão da magnetização. Fluências maiores também causam efeito de treinamento maior tanto em valores percentuais de H_{EB} quanto em número de ciclos para que a estabilização aconteça.

Tratamentos térmicos tendem a diminuir os campos coercivo e de *exchange bias*. Isto se dá pela migração dos átomos de oxigênio para a interface Co/Au, o que diminui a superfície de contato. O efeito de treinamento também diminui, indicativo de que esta estrutura é mais estável que a como-implantada. Esta afirmação é corroborada com a investigação da temperatura de bloqueio, pois as amostras implantadas e posteriormente tratadas termicamente apresentam temperatura de bloqueio mais próximas à temperatura de Néel do CoO.

Durante este trabalho, o autor publicou quatro artigos:

- J. Geshev, T. Dias, S. Nicolodi, R. Cichelero, A. Harres, J. J. S. Acuña, L. G. Pereira, J. E. Schimdt, C. Deranlot, F. Petroff; Role of the uncompensated interface spins in polycrystalline exchange-biased systems; *Journal of Physics D, Applied Physics* **44**, 095002 (2011)
- * E. Menéndez, H. Modarresi, T. Dias, J. Geshev, L. M. C. Pereira, A. Vantomme, K. Temst; Tuning the ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces of granular Co-

CoO exchange bias systems by annealing; *Journal of Applied Physics* **115**, 133915 (2014)

- * E. Menéndez, T. Dias, J. Geshev, J. F. Lopez-Barbera, J. Nogués, R. Steitz, B. J. Kirby, J. A. Borchers, L. M. C. Pereira, A. Vantomme, K. Temst; Interdependence between training and magnetization reversal in granular Co-CoO exchange bias systems; *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics* **89**, 144407 (2014)
- * T. Dias, E. Menéndez, H. Liu, C. Van Haesendonck, A. Vantomme, K. Temst, J. E. Schmidt, R. Giulian, J. Geshev; Rotatable anisotropy driven training effects in exchange biased Co/CoO films; *Journal of Applied Physics* **115**, 243903 (2014).

Os artigos indicados com * estão diretamente relacionados com esta tese.

Referências Bibliográficas

- 1 MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. **Physical Review**, v. 102, n. 5, p. 1413, 1956.
- 2 MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. **Physical Review**, v. 105, n. 3, p. 904, 1957.
- 3 BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy — a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, p. 552, 1999.
- 4 NOGUÉS, J. *et al.* Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, p. 65, 2005.
- 5 NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 203, 1999.
- 6 PACCAR, D. *et al.* A new proprierty of ferromagnetic-antiferromagnetic coupling. **Physica Status Solid (B)**, v. 16, n. 1, p. 301, 1966.
- 7 FASSBENDER, J. *et al.* Ion irradiation of exchange bias systems for magnetic sensor applications. **Applied Physics A**, v. 77, p. 51, 2003.
- 8 FASSBENDER, J.; RAVELOSONA, D.; SAMSON, Y. Tailoring magnetism by light-ion irradiation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 72, p. R179, 2004.
- 9 SCHAFER, D. *et al.* Controlled rotation of the exchange-bias direction in IrMn/Cu/Co via ion irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 042501, 2008.
- 10 SCHAFER, D. *et al.* Ion irradiation effects on the exchange bias in irmn/co films. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 2, p. 023905, 2011.
- 11 DEMETER, J. *et al.* Exchange bias by implantation of O ions into Co thin films. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 132503, 2010.
- 12 DEMETER, J. *et al.* Fluence dependence of ions implantation-induced exchange bias inm face centered cubic Co thin film. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 123902, 2011.
- 13 DEMETER, J. *et al.* Exchange bias induced by O ions implantation in ferromagnetic thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, n. 45, p. 405004, 2012.
- 14 MENENDEZ, E. *et al.* Improving the magnetic properties of Co–CoO systems by designed oxygen implantation profiles. v. 5, n. 10, p. 4320, ACS Applied Materials & Interfaces.
- 15 MESSIAH, A. **Quantum Mechanics**. New York: Dover Publications, 1999.

- 16 COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK: Cambridge University Press, 2010.
- 17 CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Menlo Park: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- 18 CHIKAZUMI, S.; CHARAP, S. H. **Physics of Magnetism**. 1^a. ed. Huntington: Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., 1978.
- 19 WEISS, A. W. Calculations of the $2sns\ ^1S$ and $2p3p\ ^3,1P$ levels of Be. **Physical Review A**, v. 6, n. 4, p. 1261, 1972.
- 20 HEINSEBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. **Zeitschrift für Physik**, v. 49, p. 619, 1928.
- 21 SHULL, C. G.; SMART, J. S. Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction. **Physical Review**, v. 76, p. 1256, 1949.
- 22 ISHIKAWA, Y.; MIURA, N. **Physics and Engineering Applications of Magnetism**. Tokyo: Springer-Verlag, 1991.
- 23 AKULOV, N. S. Über das magnetische quadrupolmoment des eisenatoms. **Zeitschrift für Physik**, v. 57, n. 3-4, p. 249, 1929.
- 24 STONER, E. C. Demagnetization factors for ellipsoids. **Philosophical Magazine**, v. 36, p. 803, 1945.
- 25 OSBORN, J. A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. **Physical Review**, v. 67, n. 11 & 12, p. 351, 1945.
- 26 CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering An Introduction**. 5^a. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- 27 HICKEN, R. J.; RADO, G. T. Magnetic surface anisotropy in ultrathin amorphous Fe₇₀B₃₀ and Co₈₀B₂₀ multilayer films. **Physical Review B**, v. 46, n. 18, p. 46, 1992.
- 28 BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron particles. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 2, p. 282, 1994.
- 29 PÉREZ, N. *et al.* Surface anisotropy broadening of the energy barrier distribution in magnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 19, p. 8, 2008.
- 30 KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. **Physical Review B**, v. 59, p. 6321, 1999.
- 31 JOHNSON, M. T. *et al.* Magnetic anisotropy in metallic multilayers. **Report Progress in Physics**, v. 59, p. 1409, 1996.
- 32 STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 27, n. 4, p. 3475, 1947.
- 33 KITTEL, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. **Physical Review**, v. 70, n. 11 and 12, p. 965, 1946.

- 34 MILLER, J. S.; DRILLON, M. **Magnetism: Molecules to Materials IV**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- 35 BEAN, C. P.; JACOB, I. S. Magnetic granulometry and super-paramagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 2, p. 1448, 1956.
- 36 NÉEL, L. **The Select Works of Louis Néel**. Editado por Nicholas Kurti. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- 37 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120, 1959.
- 38 MEIKLEJOHN, W. H. Exchange anisotropy – a review. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 3, p. 1328, 1962.
- 39 MCMICHAEL, R. D. *et al.* Ferromagnetic resonance studies of NiO-coupled thin films of Ni₈₀Fe₂₀. **Physical Review B**, v. 58, n. 13, p. 8605, 1998.
- 40 GESHEV, J.; PEREIRA, L. G.; SCHMIDT, J. E. Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers. **Physical Review B**, v. 66, n. 9, p. 134432, 2002.
- 41 O'GRADY, K.; FERNANDEZ-OUTON, L.; VALLEJO-FERNANDEZ, G. A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 883, 2010.
- 42 BERKOWITZ, A. E. *et al.* Refining the exchange anisotropy paradigm: Magnetic and microstructural heterogeneity at the Permalloy-CoO interface. **Physical Review B**, v. 81, n. 13, p. 134404, 2010.
- 43 BREMS, S. *et al.* Reversing the training effect in exchange biased CoO/Co bilayers. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 157202, 2005.
- 44 HOFFMANN, A. Symmetry driven irreversibilities at ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 097203, 2004.
- 45 HARRES, A.; GESHEV, J. Atherman training due to exchange and dipolar coupling within a granular model for exchange bias. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, p. 216003, 2011.
- 46 BITERNAS, A. G.; NOWAK, U.; CHANTRELL, R. W. Training effect of exchange-bias bilayers within domain state model. **Physical Review B**, v. 80, p. 134419, 2009.
- 47 FERNANDEZ-OUTON, L. *et al.* Thermal instabilities in exchange biased materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 303, n. 2, p. 296, 2006.
- 48 BINEK, C. Training of the exchange-bias effect: A simple analytic approach. **Physical Review B**, v. 70, n. 1, p. 014421, 2004.
- 49 HSU, C.-M. *et al.* High resolution transmission electron microscopy and magnetic properties of nanocrystalline iron particles with oxidized and nitrated surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 8, p. 4793, 1994.
- 50 LIN, H.-M. *et al.* Magnetic study of both nitrated and oxidized Co particles. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 977, 1995.

- 51 MISHRA, S. R. *et al.* Magnetic behavior of mechanically milled FeNi-CoO nanocomposites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 40, n. 4, p. 2716, 2004.
- 52 HERNANDEZ, E. P. *et al.* Magnetic properties of mechanically alloyed MnO+FeCo. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 369, p. 269, 2004.
- 53 GANGOPADHYAY, S. *et al.* Magnetism in ultrafine Fe and Co particles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 29, n. 6, p. 2602, 1993.
- 54 LIU, X. S. *et al.* Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange couplings in SrFe₁₂O₁₉/CoO composites. **Applied Physics A**, v. 77, n. 5, p. 673, 2003.
- 55 SKUMRYEV, V. *et al.* Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. **Nature**, v. 423, p. 850, 2003.
- 56 KIWI, M. Exchange bias theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, p. 584, 2001.
- 57 MALOZEMOFF, A. P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. **Physical Review B**, v. 35, n. 7, p. 3679, 1987.
- 58 MAURI, D. *et al.* Simple model for thin magnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 3047, 1987.
- 59 KIWI, M. *et al.* Exchange-bias systems with compensated interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 25, p. 3995, 1999.
- 60 KIWI, M. *et al.* Positive exchange bias model: Fe/FeF₂ and Fe/MnF₂ bilayers. **Solid State Communications**, v. 116, n. 6, p. 315, 2000.
- 61 STILES, M. D.; MCMICHAEL, R. D. Temperature dependence of exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers. **Physical Review B**, v. 60, n. 18, p. 12950, 1999.
- 62 NOWAK, U. *et al.* Domain state model for exchange bias. I. Theory. **Physical Review B**, v. 66, n. 1, p. 014430, 2002.
- 63 KELLER, J. *et al.* Domain state model for exchange bias. II. Experiments. **Physical Review B**, v. 66, n. 1, p. 014431, 2002.
- 64 HARRES, A.; GESHEV, J. A polycrystalline model for magnetic exchange bias. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 326004, 2012.
- 65 FULCOMER, E.; CHARAP, S. H. Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 10, p. 4190, 1972.
- 66 OLIVEIRA, A. H. de. **Exchange Bias em filmes policristalinos: estudo da importância dos spins de interface e de volume do antiferromagneto**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

- 67 GESHEV, J. *et al.* Role of the uncompensated interface spins in polycrystalline exchange-biased systems. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 9, p. 095002, 2011.
- 68 DIAS, T. **Controle de Fase do *Exchange Bias* em Filmes de Co/IrMn/Cu/Co**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- 69 WAS, G. S. Ion beam modification of metals: compositional and microstructural changes. **Progress in Surface Science**, v. 32, p. 211, 1990.
- 70 DEARNALEY, G. *et al.* **Ion Implantation**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1973.
- 71 ÓRLEANS, C. D. *et al.* Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions. **Physical Review B**, v. 67, p. 220101, 2003.
- 72 SPROUSTER, D. J. *et al.* fcc phase transformation in Co nanoparticles induced by swift heavy ions. **Physical Review B**, v. 80, p. 115438, 2009.
- 73 SPROUSTER, D. J. *et al.* Ion-irradiation induced amorphization of cobalt nanoparticles. **Physical Review B**, v. 81, p. 155414, 2010.
- 74 KENNEDY, J. *et al.* Fabrication of surface magnetic nanoclusters using low energy ion implantation and electron beam annealing. **Nanotechnology**, v. 22, p. 115602, 2011.
- 75 RIDGWAY, M. C. *et al.* Role of thermodynamics in the shape transformation of embedded metal nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation. **Physical Review Letters**, v. 106, p. 095505, 2011.
- 76 MAYER, J. M.; ERIKSSON, L.; DAVIES, J. A. **Ion Implantation in Semiconductors**. New York: Academic Press, 1970.
- 77 KUMAKOHV, M. A.; KOMAROV, F. F. **Energy Loss and energy ranges in solids**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1981.
- 78 FLANDERS, P. J. An alternating-gradient magnetometers (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 3940, 1988.
- 79 FONER, S. Verastile and sensitive vibrating-sample magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, p. 548, 1959.
- 80 MAJKRZAK, C. F.; O'DONOVAN, K. V.; BERK, N. F. Polarized neutron reflectometry. <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/pbr/pnrchapti.pdf>, Acessado em: 25/08/2014.
- 81 DEMETER, J. **Exchange Bias by ion implantation: from the classical bilayer system to a new induction method**. Tese (Doutorado) — KU Leuven, 2012.
- 82 BROGLIE, L. D. La nouvelle dynamique des quanta. **Électrons et Photons: Rapports et Discussions du Cinquième Conseil de Physique**. Solvay, 1928.
- 83 KNOLL, M.; RUSKA, E. Das elektronenmikroskop. **Zeitschrift für Physik**, v. 78, p. 318, 1932.

- 84 BUCKINGHAM, J. D. Thermionic emission properties of a lanthanum hexaboride/rhenium cathode. **British Journal of Applied Physics**, v. 16, p. 1821, 1965.
- 85 RUSKA, E.; KNOLL, M. Die magnetische sammelpule für schnelle elektronen- strahlen. **Zeitschrift für Technishe Physik**, v. 12, p. 389, 1931.
- 86 GIULIAN, R. **Pt Nanocrystals formed by ion implantation and modified by swift heavy ion irradiation**. Tese (Doutorado) — Australian National University, 2009.
- 87 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- 88 BRAGG, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 17, p. 43, 1913.
- 89 THOMSON, W. On the electro-dynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and iron. **Proceedings of Real Society of London**, v. 8, p. 546, 1857.
- 90 MCGUIRE, T. R.; POTTER, R. I. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. **IEEE Transactions on Magnetics**, MAG-11, n. 4, p. 1018, 1975.
- 91 BISSEL, P. *et al.* Remanent magnetisation and demagnetisation measurements on particulate recording media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 25, p. 3650, 1989.
- 92 HENKEL, O. Remanenzverhalten und wechselwirkungen in hartmagnetischen teilchenkol- lektiven. **Physica Status Solidi**, v. 7, p. 919, 1964.
- 93 MAYO, P. *et al.* Interaction effects in the remanence curves of CoTi-WPED BaFe systems. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 25, p. 3881, 1989.
- 94 RAMAN, C. V. The scattering of light in amorphous solids. **Journal of the Optical Society os America and Review of Scientific Instruments**, v. 15, n. 4, p. 185, 1927.
- 95 RAMAN, C. V.; KHRISHNA, K. S. The negative absorption of radiation. **Nature**, v. 122, p. 12, 1928.
- 96 ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. **SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter**. Software. Disponível em www.srim.org.
- 97 DIETZ, R. F.; PARISOT, G. I.; MEIXNER, A. E. Infrared absorption and raman scattering by two-magnon processes in NiO. **Physical Review B**, v. 4, p. 2302, 1971.
- 98 MERLIN, R. *et al.* Two magnon resonant raman scattering in transition metal oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 9, p. 83, 1978.
- 99 GRIMSDITCH, M.; MCNEIL, L. E.; LOCKWOOD, D. J. Unexpected behavior of the antiferromagnetic mode of NiO. **Physical Review B**, v. 58, p. 14462, 1998.
- 100 GESHEV, J. *et al.* Exchange bias through a Cu interlayer in IrMn/Co system. **Physical Review B**, v. 75, p. 214402, 2007.

- 101 PENG, D. L. *et al.* Enhancement of magnetic coercivity and macroscopic quantum tunneling in monodispersed Co/CoO cluster assemblies. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 24, p. 3856, 1999.
- 102 BREMS, S.; TEMST, K.; HAESSENDONCK, C. V. Origin of the training effect and asymmetry of the magnetization in polycrystalline exchange bias systems. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 067201, 1999.
- 103 MILLER, B. H.; DHALBERG, E. D. Use of anisotropic magnetoresistance to measure exchange anisotropy in Co/CoO bilayers. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 3932, 1996.
- 104 STRÖM, V. *et al.* Determination of exchange anisotropy by means of ac susceptometry in Co/CoO bilayers. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 5003, 1997.
- 105 GESHEV, J.; VIEGAS, A. D. C.; SCHMIDT, J. E. Negative remanent magnetization of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 3, p. 1488, 1998.
- 106 ROTH, W. L. Magnetic structures of MnO, FeO, CoO and NiO. **Physical Review**, v. 110, p. 1333, 1958.
- 107 SCHRÖN, A.; RÖDL, C.; BECHSTEDT, F. Crystalline and magnetic anisotropy of the 3d-transition metal monoxides MnO, FeO, CoO and NiO. **Physical Review B**, v. 86, p. 115134, 2012.
- 108 MLYNCZAK, E. *et al.* Fe/CoO(001) and Fe/CoO(111) bilayers: Effect of crystal orientation on the exchange bias. **Physical Review B**, v. 88, n. 8, p. 085442, 2013.
- 109 RADU, F. *et al.* Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers. **Physical Review B**, v. 67, p. 134409, 2003.
- 110 DEMETER, J. *et al.* Influence of magnetocrystalline anisotropy on the magnetization reversal mechanism in exchange bias Co/CoO bilayers. **Solid State Communications**, v. 152, n. 4, p. 292, 2012.
- 111 MCMICHAEL, R. D. *et al.* Exchange bias relaxation in CoO-biased films. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 6406, 2000.
- 112 OHL DAG, H. *et al.* Parallel versus antiparallel interfacial coupling in exchange biased Co/FeF₂. **Physical Review Letters**, v. 96, p. 027203, 2006.
- 113 GREDIG, T.; KRIVOROTOV, I. N.; DAHLBERG, E. D. Magnetization reversal in exchange biased Co/CoO probed with anisotropic magnetoresistance. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 7760.
- 114 GREDIG, T.; KRIVOTOROV, N.; DHALBERG, E. D. Temperature dependence of magnetization reversal and angular torque in Co/CoO. **Physical Review B**, v. 74, p. 094431, 2006.
- 115 RADU, F.; ZABEL, H. **Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures. *Em* Magnetic Heterostructures; Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport.** Editado por H. Zabel, Samuel D. Bader. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

- 116 FIZ KARLSRUHE. **ICSD - Inorganic Crystal Structure Database**. http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html – Acessado em 14/11/2013.
- 117 TOOLE, F. J.; JOHNSON, F. M. G. The solubility of oxygen in gold and in certain silver-gold alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 37, n. 3, p. 331, 1933.
- 118 NOWAK, G. *et al.* Structural and magnetic properties of stoichiometric epitaxial CoO/Fe exchange-bias bilayers. **Physical Review B**, v. 75, p. 174405, 2007.
- 119 GREDIG, T. *et al.* Unidirectional coercivity enhancement in exchange-biased Co/CoO. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 7, p. 1270, 2002.
- 120 PRADOS, C. *et al.* Reversal of exchange bias in nanocrystalline antiferromagnetic-ferromagnetic bilayers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 10063, 2002.