U. Miguel Tafur T.

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE VÁLVULAS DE SPIN TIPO *BOTTOM* COM MONOCAMADAS DE ÓXIDOS

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Física

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Orientadora: **Dra. Elisa Baggio Saitovitch**

Rio de Janeiro
MARÇO 2005

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

IV

Preguntó:
Quién detiene al pueblo en su avance hacia el futuro?
Todos responden "NADIE".
Y entre humo y pólvora y fusiles, se le ve
avanzar de frente a la historia.
Javier Heraud
1942-1963

Pensei em escrever uma dedicatória original
mais depois de muito pensar, é difícil negar
embora esta dissertação seja o resultado
de um tempo afastado de casa
é para toda minha familia que à dedico.
Pois apesar da distância,
em momento algum deixaram de representar muito para mim.

AGRADECIMENTOS

Nestas linhas gostaria de agradecer em primeiro lugar a minha orientadora Dra. Elisa Baggio Saitovitch, pela confiança depositada, pela orientação e por todas as ajudas que deu para o término deste trabalho.

Agradeço também à Dra. Ana Paula Dornelles de Alvarenga pelo entusiasmo e suas valiosas contribuições e discussões que resultaram na elaboração deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos do laboratório de *Sputtering*, ao Dr. Armando Biondo pelos primeiros ensinamentos sobre o trabalho, a Alexandre Mello pela ajuda amigável e ensinamentos sobre a instrumentação, a Valberto Pedruzzi e Larisa pela amizade e o tempo compartilhado durante o processo de preparação e medição das amostras.

Para *Karina de Oliveira* pelos gratos momentos compartilhados. A galera do bairro; Gabriel, Victor, Daniel, Julio, William, Elmer, aos amigos do CBPF; Jorge e Jandira, Virginia, Alexander, Rafael . . . . . em alguns casos velhas e novas amizades que surgiram nestes anos, agradeço a todos eles pelas ajudas acadêmicas, hospitalidade, aos meus amigos da UNMSM, Mileidy Milagros, Hector e Yazmyn.

Minha gratidão ao Laboratório Nacional De Luz Síncroton (LNLS) e à Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLuS), pelas facilidades e apoio fornecidos durante o tempo das medições, assim também minha gratidão ao pessoal técnico e administrativo.

Finalmente agradeço ao CBPF e à CAPES pela apoio financeiro concedido para a realização da minha tese de mestrado.

RESUMO

Este trabalho de dissertação de Mestrado trata do crescimento e análise das propriedades magnéticas do sistema válvula de spin tipo *bottom*, crescidas pela técnica de *magnetron sputtering*. As caracterizações de propriedades de transporte e magnetização foram feitas pelas técnicas de resistividade e magnetometria usando SQUID. As caracterizações do dicroísmo magnético circular de raios X (XMCD) foram realizadas na linha de luz D08A-SGM no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Este trabalho tem como objetivo principal obter o maior valor da magnetoresistência (MR) com a inserção de uma camada de nano-óxido (NOL) no meio da camada ferromagnética (FM) livre, o número total de amostras preparadas foi ao redor de 100, das quais 58 amostras foram para a obtenção da espessura ótima e 38 amostras para a oxidação da nano-camada. O sistema preparado tem a seguinte estrutura:

- Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/WTi
- Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/NOL/NiFe/WTi

As análises destas estruturas mostram notáveis diferenças nas propriedades estruturais e magnéticas devido à inserção da camada nano-oxidada (NOL), como por exemplo a formação do anti-ferromagnético (AF) NiO na camada magnética livre, o aumento tanto do valor da MR como do campo de *exchange bias*. Os valôres dos momentos magnéticos calculados a partir dos espectros XMCD usando as regras de soma mostram algumas diferenças em comparação aos valôres teóricos, sendo a mais notável a variação do valor do momento magnético de spin nas camadas ferromagnéticas (FM), tanto na estrutura com NOL como na sem NOL.

ABSTRACT

This Master dissertation is focussed on the study of system grown by magnetron sputtering. The transport properties and magnetization were characterized by resistivity measurements and magnetometry using a SQUID, respectively. X ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements were performed at the D08A-SGM beam line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS).

The main objetive of this work is the increase in the magnetoresistance (MR) value by inserting a nano-oxide layer (NOL) in the middle of the free ferromagnetic (FM) layer for the following structures:

- Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/WTi
- Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/NOL/NiFe/WTi

The insertion of the NOL layer has led do notable changes on the structural and magnetic properties of these systems: antiferromagnetics NiO growed in the free ferromagnetic layer, the value of the MR has increased as well as exchange bias. The magnetics moments obtained from the XMCD spectra differ from the theoretical values, being the changes in the spin moment values the most prominent, for the samples with NOL and without NOL as well.

The analyses of these structures show to notables differences in the structural and magnetic properties due to insertion of the nano-oxide layer (NOL), as for example the formation of the anti-ferromagnético (AF) NiO in the free magnetic layer the addition in such a way of the value of the MR and the field of *exchange bias binding* . The valôres of the magnetic moments calculated from specters XMCD using the addition rules, show some differences in comparison to the theoretical valôres, being more the notable, the variation of the value of the magnetic moment of spin, in the ferromagnéticas layers (FM), as much in the structure with and without NOL.

Conteúdo

1 Introdução **1**

2 Magnetismo em Filmes Finos **4**
2.1 Ferromagnetismo 5
2.2 Magnetismo Associado aos Elétrons Itinerantes 7
2.3 Magnetoresistência Anisotrópica 9
2.4 Magnetoresistência Gigante 10
2.4.1 Tipo de Geometria 11
2.4.2 Mecanismo Fenomenológico do Efeito de GMR 12
2.4.3 Parâmetros que Determinam a GMR 16
2.5 *Exchange Bias* 18

3 Válvulas de Spin **20**
3.1 Configurações das Válvulas de Spin 21
3.2 Materiais 24
3.2.1 Camada Ferromagnética 25
3.2.2 Camada Não-Magnética 26
3.2.3 Camada Anti-Ferromagnética 26
3.3 Tipos de Válvulas de Spin 27
3.4 Camada de Nano-Óxido NOL 29
3.5 Conclusões 30

4 Dicroísmo Circular Magnético de Raios X **31**
4.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) 32
4.2 Dicroísmo Circular Magnético de Raios X 33
4.3 Modelos Teóricos do XMCD 37
4.3.1 Modelo de Dois Passos 37
4.3.2 Regras de Soma 37
4.4 Análises dos Dados 40
4.4.1 Normalização do Espectro de Absorção 40
4.4.2 A Função Degrau 44
4.4.3 Área Isotrópica 44
4.4.4 Aplicação das Regras de Soma 45
4.5 Conclusões 47

5 Experimental **48**
5.1 Sistema *Magnetron Sputtering* 48
5.2 Preparação das Válvulas de Spin 52
5.3 Caracterização das Válvulas de Spin 54
5.3.1 Caracterização Estrutural 54
5.3.2 Caracterização das Propriedades de Transporte Eletrônico: Magnetoresistência 54
5.3.3 Caracterização Magnética: Magnetização 55
5.4 Medidas de Dicroísmo: Montagem Experimental 56
5.5 A Linha SGM 56
5.5.1 Câmara de Dicroísmo 58

6 Apresentação e Discussão dos Resultados **60**
6.1 Medidas de Difração de Raios X 60
6.2 Medidas de Magnetoresistência 62
6.2.1 Obtenção das espessuras ótimas 62
6.3 Medidas de Magnetização 67
6.4 Medidas de XMCD 71

7 Conclusões **87**

A Propagação das Incertezas **89**

Lista de Figuras

2.1 Esquema de uma multicamada magnética 5
2.2 Esquema da densidade de estados (DOS) como uma função da energia para Cu e Co. No caso do Cu a estrutura de bandas é a mesma para os dois canais de spin e no caso do Co as bandas de spin minoritário e majoritário apresentam um deslocamento relativo entre elas [17]. 8
2.3 Esquema da diferença entre a geometria CPP e CIP 12
2.4 Ilustração do transporte eletrônico num sistema de multicamada para alinhamento paralelo (a) e antiparalelo(b) das magnetizações das camadas magnéticas. Os sentidos das magnetizações são indicados pelas setas. A figura representa as trajetórias dos elétrons para os dois sentidos dos spins. O espalhamento nas interfaces é menor para os spins majoritários do que para os minoritários. A figura inferior representa o esquema equivalente de resistores. 14
2.5 Variação da MR à temperatura ambiente da válvula de spin, MR versus espessura da camada NM (a), MR versus a espessura da camada FM livre [26] 18
2.6 Curvas de histerese: a)material ferromagnético massivo, b)material FM em contacto com um material AF, note-se o aumento da coercitividade, c) quando o sistema é aquecido acima da temperatura de Neél e resfriado em presença de um campo magnético 19

3.1 Esquema de uma válvula de spin, na forma descrita por Dieny *et al.*[11] com a estrutura Si/Ta (50Å)/NiFe(60Å)/Cu(20Å)/NiFe(45Å)/FeMn(70Å)/Ta(50Å) . . 21
3.2 Curva de Magnetização e magneto-resistência de uma SV 23
3.3 Esquema dos tipos de estruturas das válvulas de spin, a) Válvula de spin do tipo *top* b) Válvula de spin do tipo *bottom* c) Válvula de spin simétrica d)Pseudo válvula de spin e) Interface adicional. 28

4.1 Esquema representando o modelo de dois passos. A luz polarizada circularmente é absorvida na borda $L_{2,3}$ originando uma transição dos spins *up* e *down*, dependendo do seu estado de polarização [43]. 38
4.2 Espectro de absorção experimental nas bordas L_3 (706,8 eV) e L_2 (719,9 eV) do elemento Fe, quando o vetor de onda do fóton incidente k é paralelo à magnetização M (∘) e quando a magnetização é antiparalela (•). O espectro XMCD é obtido pela diferença dos espectros de absorção, sendo $A_3 < 0$ e $A_2 > 0$ as áreas dicróicas nas bordas L_3 e L_2 respectivamente. 41

4.3 Espectro experimental de absorção na borda do Fe, para o espectro sem a normalização (∘) e espectro normalizado (•). A presença do elemento Au nesta borda de energia (linha contínua) não altera a sinal do espectro de Fe, devido a sua diferente energia de transição eletrônica. 43
4.4 Média do espectros de absorção na borda $L_{2,3}$ do Fe, para o cálculo da curva degrau. 45
4.5 Média do espectros de absorção na borda $L_{2,3}$ do Fe mostrando a curva degrau, a área isotrópica é obtida a partir da diferença da média dos espectros de absorção e a curva degrau. 46

5.1 Esquema do processo de preparação de filmes finos através da técnica de *Magnetron Sputtering*. As linhas tracejadas, em vermelho, referem-se às linhas de campo magnético gerado pelos ímãs colocados na base da fonte, [58]. 49
5.2 Esquema do sistema de produção de filmes finos pelo método de *Magnetron Sputtering* do laboratório de filmes finos do CBPF, [59]. 51
5.3 Esquema do porta amostras para medidas de MR pelo método de 4 pontos e campo transverso [59]. 55
5.4 Esquema das linhas de Luz em operação no LNLS. As linhas da cor azul operam na região do raio X, e as da cor vermelho operam na região do ultravioleta e raio X mole. 57
5.5 Esquema da linha de Luz SGM, onde HFM, VFM e TFM são os espelhos horizontal, vertical e toroidal respectivamente. 59

6.1 Difracção de raios X a alto ângulo da estrutura de *bottom* válvula de spin. . . . 61
6.2 Gráficos da MR da estrutura de válvula de spin *bottom*, em função da espessura da camada não magnética. 63
6.3 Gráficos da MR da estrutura de válvula de spin *bottom*, em função da espessura da camada *buffer* de NiFe. 64
6.4 Gráficos da MR da estrutura de válvula de spin do tipo *bottom*, com a variação da espessura da camada nano-oxidada NOL. 65
6.5 Modelo para o processo de oxidação, a) camada depositada sem a presença de surfactante, b) O processo de oxidação minimiza as descontinuidades do crescimento da estrutura c) O maior tempo de oxidação ocasiona a presença de rugosidade nas interfaces que diminui o valor da MR. 66
6.6 Gráficos da MR (a) e magnetização (b) da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*. 67
6.7 Gráficos da MR (a) e magnetização (b) da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, com a inserção da camada nano-oxidada (NOL). 69
6.8 Gráficos da magnetização da camada FM livre da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, a) sem NOL b) com NOL. 70
6.9 Espectros de absorção nas bordas do Fe, Ni e Cu da válvula de spin do tipo *bottom*, obtidos após diferentes tempos de *sputtering*. 72
6.10 Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni do válvula de spin do tipo *bottom*, em função do tempo de *sputtering*. 73

6.11 Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, para diferentes tempos de *sputtering*. 74
6.12 Espectros de absorção nas bordas do O, Mn, Fe, Ni e Cu da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada (NOL), para diferentes tempos de *sputtering*. 75
6.13 Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada, em função do tempo de *sputtering*. 76
6.14 Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada (NOL), para diferentes tempos de *sputtering*. 77
6.15 Variação da razão $\frac{Fe}{Ni}$ em função da profundidade, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom*. 80
6.16 Variação da razão $\frac{Fe}{Ni}$ em função da profundidade, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada. 81
6.17 Momento magnético de spin da estrutura *bottom* válvula de spin sem NOL para o elemento Fe ∘ e Ni • em função da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*. 83
6.18 Momentos magnético de spin da estrutura *bottom* válvula de spin com a inserção da camada nano-oxidada para o elemento Fe ∘ e Ni • em função do tempo da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*. 84
6.19 Momento magnético orbital da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* sem NOL para o elemento Fe ∘ e Ni • em função da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*. 85
6.20 Momento magnético orbital da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada NOL para o elemento Fe ∘ e Ni • em função da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*. 86

7.1 Gráficos da MR final da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com e sem NOL. 87

Lista de Tabelas

4.1 Valôres teóricos dos momentos magnéticos em μ_B; Söderlind [42]. 36
4.2 Energias de ligação eletrônica de alguns elementos de transição em suas formas naturais, em electron volts [44]. 41
4.3 Momentos magnéticos orbitais para FM $3d$, onde M_l (calc.) é obtido a partir de cálculos teóricos e M_l(r.s.) é obtido através das regras de soma. M_s é o momento magnético de spin e n_h são os números de buracos na banda $3d$, [51]. 47

5.1 Constantes de deposição utilizadas durante a preparação da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* 53

6.1 Tempo de oxidação e valôres da MR, do campo coercitivo H_C, e do campo de *exchange bias* H_{EB}. 69
6.2 Áreas das bordas $L_{2,3}$, área de absorção isotrópica e profundidade erodida para os elementos Fe e Ni na estrutura válvula de spin do tipo *bottom*. 78
6.3 Áreas das bordas $L_{2,3}$, área de absorção isotrópica e profundidade erodida para os elementos elemento Fe e Ni na estrutura válvula de spin tipo do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada. 79
6.4 Valôres obtidos da razão $\frac{Fe}{Ni}$ na borda L_3 e a profundidade erodida, em função do tempo de *sputtering*, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom*. 79
6.5 Razão $\frac{Fe}{Ni}$ na borda L_3 e profundidade erodida, em função do tempo de *sputtering*, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada. 80
6.6 Momento magnético orbital e de spin para os elementos Fe e Ni na estrutura válvula de spin do tipo *bottom* sem NOL. 82
6.7 Momento magnético orbital e de spin para os elementos Fe e Ni na estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com NOL. 82

Capítulo 1

Introdução

O estudo dos materiais preparados na forma de filmes finos tem sido beneficiado com o desenvolvimento de equipamentos de ultra-alto vácuo que permitem o crescimento de novos materiais na forma de multicamadas. Atualmente, filmes finos com a espessura de nanometros podem ser fabricados usando técnicas como MBE (fluxo molecular epitaxial), *sputtering* (pulverização catódica) e eletrodeposição, entre outras. O empilhamento dos materiais na forma de multicamadas possibilita a criação de sistemas estratificados com propriedades muito diferentes de seus materiais constituintes. A produção destes filmes usualmente ocorre através das etapas de nucleação e crescimento. Tais etapas implicam em adsorção, difusão superficial, ligações químicas e outros processos químicos na superfície.

Os primeiros trabalhos feitos na forma de multicamadas foram realizados pelos cientistas Dumont e Youtz [1] no ano 1940 nas estruturas de Cu-Au, as quais foram evaporadas sobre um substrato de cristal. Nos anos de 1960 Cook e colaboradores [2]- [3], utilizando duas fontes de evaporação em estruturas metálicas FCC, tais como Ag-Au e Cu-Pd, fizeram medidas de interdifusão entre as camadas constituintes. Posteriormente, Esaki e colaboradores [4] propuseram a utilização de multicamadas com materiais semicondutores, com espessuras menor que o livre caminho médio dos elétrons, como base para novos dispositivos tecnológicos.

Hoje em dia, o interesse no estudo das propriedades magnéticas de filmes finos e multicamadas é devido às suas aplicações tecnológicas e aos estudos dos fundamentos físicos envolvidos, particularmente na tecnologia de registro magneto-ótico [5]. Vários fenômenos novos foram encontrados nestes materiais, incluindo propriedades elásticas anômalas [6], anisotropia magnética perpendicular ao plano do filme [7] e um acoplamento de troca

entre as camadas ferromagnéticas separadas por uma camada não magnética. Este acoplamento oscila com a espessura da camada não magnética [8], sendo a magnetoresistência gigante (GMR) uma das propriedades mais valorizadas devido às suas aplicações [9].

A primeira evidência do aumento do valor da magnetoresistência em multicamadas formadas por camadas magnéticas, separadas por uma camada não magnética, foi obtida por Binash [10] nos sistemas Fe/Cr acoplados antiferromagneticamente, crescido por MBE. A primeira evidencia experimental da GMR foi feita por Baibich [9], mostrando uma diminuição na resistividade por um fator de 2 a 4K, pela aplicação de um campo magnético de 20 kOe. Posteriormente Parkin [8] mostrou que os valores de GMR poderiam ser maiores se as amostras fossem crescidas pela técnica de *Sputtering*.

No ano 1991 Dieny e colaboradores [11] produziram um novo tipo de estrutura com propriedades interessantes, por eles denominados de ***Efeito Valvula de Spin*** (*Spin-Valve Effect*). Ela consiste de duas camadas ferromagnéticas não acopladas, separadas por uma camada não magnética, sendo que uma das camadas ferromagnéticas tem uma magnetização fixa criada pelo contato com uma camada antiferromagnetica, devido a uma anisotropia chamada de polarização por troca ou de intercâmbio (*exchange bias*). Atualmente estes sistemas vêm sendo desenvolvidos com algumas mudanças nas suas estruturas como, por exemplo, adicionando uma fina camada (alguns ângstrons) de um outro material ferromagnético nas interfaces. Dessa forma obtém-se uma maior valor da GMR [12]. Mais recentemente, foram estudadas válvulas de spin contendo uma camada de óxido de alguns nanômetros (*nano-oxide layer NOL*) na estrutura CoFe/Cu/CoFe/Cu/CoFe, registrando maiores valores de GMR [13].

Nesta dissertação de Mestrado será apresentado um estudo mais detalhado dos efeitos da inserção de uma camada NOL na camada FM livre de uma válvula de spin tipo *bottom* FeMn/NiFe/Cu/NiFe

Com o desenvolvimento da radiação síncrotron no Brasil, é possível estudar os efeitos magneto-ópticos que atuam na faixa dos raios X. O dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD), proposto por Erskine e Stern [14], e explorado posteriormente por Schütz [15] e Chen [16] é uma ferramenta poderosa para a pesquisa de nanoestruturas magnéticas, pois apresenta um carácter seletivo tanto em relação ao elemento químico quanto em relação

à banda de energia de interesse. A principal vantagem é a possibilidade da determinação das contribuições individuais dos momentos orbitais e de spin separadamente, para cada elemento químico, através do uso das regras de soma. A seletividade e a sensibilidade fazem esta técnica ser única no estudo de materiais magnéticos.

Aplicadas aos resultados experimentais o XMCD tem potencialidades que não são encontradas nas técnicas magnéticas tradicionais. Um de seus maiores potenciais é a determinação quantitativa dos momentos magnéticos de spin e orbital e as anisotropias.

Nesta dissertação de Mestrado à técnica de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) foi usado para o estudo tanto das interfaces como do meio da camada da estrutura válvulas de spin tipo *bottom*.

- No capítulo (2) faz-se uma descrição do magnetismo em filmes finos.
- O capítulo (3) é dedicado ao estudo do efeito de válvulas de spin e das modificações nelas produzidas pela inserção de uma camada de óxido.
- No capítulo (4) descreve-se os aspectos teóricos do dicroísmo circular magnético de raios X.
- No capítulo (5) apresentam-se os detalhes experimentais: produção e técnicas de caracterizações (magnetoresistência e magnetização), e a montagem experimental das medidas de XMCD feitas na linha de luz D08A-SGM no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
- No capítulo (6) apresentam-se os resultados experimentais e as discussões.
- O capítulo (7) apresenta as conclusões.

Capítulo 2

Magnetismo em Filmes Finos

O magnetismo é uma manifestação macroscópica de um fenômeno microscópico que é conhecido desde a antigüidade, mas seu entendimento teve que aguardar o desenvolvimento completo da mecânica quântica. As propriedades magnéticas da materia se originam a partir dos momentos magnéticos dos elétrons no átomo. As descobertas do elétron (J. J.Thompson 1892) e do núcleo (Rutherford 1910), a observação do efeito Zeeman no ano 1896, a descoberta do momento angular intrínseco do elétron "*spin*"(Uhlenbeck e Gousmit 1925), comprovados experimentalmente por Stern e Gerlach no ano 1922, assim como o nascimento da teoria quântica no inicio do 1900, permitiram o entendimento das propriedades fundamentais do magnetismo na matéria. O magnetismo é um fenômeno de condução eletrônica, fraco em comparação aos efeitos electrostáticos, e sutil em suas manifestações. É explicado pela teoria da mecânica quântica, tendo sua origem no princípio de exclusão de Pauli e na existência do spin do elétron, conduzindo a uma grande variedade de forças de curto e longo alcance.

Nanoestruturas podem ser definidas como materiais constituídos por cristais ou moléculas com dimensões da ordem de 1-100 nm. O interesse nestes materiais nas últimas décadas surgiu devido às consideráveis variações em suas propriedades fundamentais, sejam elétricas, ópticas ou magnéticas, decorrentes da redução das dimensões à uma escala nanomêtrica [17]. Materiais estruturados artificialmente, compostos de diferentes fases, são conhecidos geralmente como heteroestruturas e podem ser formadas por duas ou mais camadas. Sistemas de multicamadas são heteroestruturas formadas por muitas camadas ordenadas de forma geralmente periódica. Assim, os materiais compostos de monocristais que têm a mesma estrutura cristalina, e apresentam um perfeito empilhamento das

camadas, são denominadas super-redes. Os filmes finos formados segundo uma determinada ordem, alternando materiais metálicos de diferentes composições magnéticos ou não [18], podem formar estruturas não encontradas na natureza. A Figura 2.1 ilustra uma multicamadas magnética.

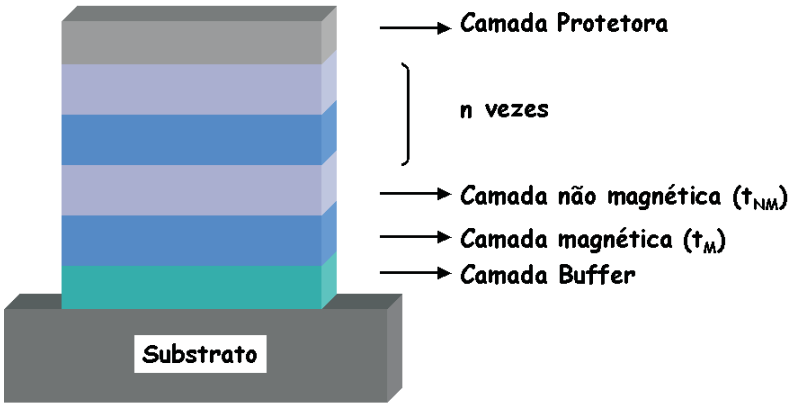

Figura 2.1: Esquema de uma multicamada magnética

2.1 Ferromagnetismo

O termo ferromagnetismo (FM) é usado para caracterizar o comportamento magnético intenso. A origem deste forte magnetismo é a presença de uma magnetização espontânea produzida por um alinhamento paralelo dos spins. De todos os elementos puros, o ferromagnetismo só ocorre em três metais de transição *3d*, ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) e suas ligas, e nas Terras Raras *4f*. As propriedades destes materiais são resumidas a seguir [19]

1. Abaixo da temperatura de Curie, T_C, eles possuem uma magnetização espontânea $M_S(T)$. Esta é resultado de uma complexa interação de troca explicada pela mecânica quântica (interação de Heisenberg) na qual a energia é mínima quando os momentos magnéticos estão paralelos.

2. A intensidade da magnetização espontânea $M_S(T)$ depende da temperatura, e tem o valor máximo em 0K, diminuindo quando a temperatura aumenta, e é zero acima da temperatura de Curie T_C.

3. Se os materiais forem aquecidos acima da temperatura de Curie, a magnetização espontânea desaparece, e o material torna-se paramagnético com seus momentos magnéticos iônicos orientados aleatoriamente.

4. Resfriando-os a uma temperatura inferior à T_C, a magnetização espontânea reaparece com mesma intensidade, mostrando que não há mudanças estruturais ou químicas durante o aquecimento.

5. Os materiais ferromagnéticos podem apresentar, mesmo com magnetização espontânea, ausência de magnetização macroscópica aparente.

Weiss (1907) propôs a existência de momentos magnéticos, os quais estão acoplados em um metal ferromagnético por um campo macroscópico, conhecido como campo molecular. Este modelo que relaciona a natureza dos momentos magnéticos em materiais FM, conduz a dois pontos de vista diferentes: pode ser associado ao modelo de Heisenberg (momentos magnéticos localizados) ou com o modelo de Stoner (magnetismo itinerante ou teoria de banda). O primeiro inclui os modelos de spin clássico (tipo Heisenberg *3D*, Ising *2D* ou modelo XY com anisotropia axial e planar), relacionados com as transições de fase magnéticas. O segundo, pela teoria de banda com polarização de spin, considerando a aproximação de densidade de spin local, descreve o estado fundamental magnético de sistema *3D* ou *2D*.

O comportamento magnético próximo a uma superfície (ou interface) em um sólido magneticamente ordenado pode diferir muito em relação ao seu interior. Os átomos próximos à superfície de um material mostram constantes de rede diferentes na direção normal à sua superfície (geralmente menor). Existem também evidências de que os momentos atômicos próximos à superfície apresentam valores que são diferentes dos seus valores massivos. As propriedades magnéticas fundamentais vão depender do meio local, do tipo de simetria, do tipo de rede e da distância entre átomos vizinhos. De forma que não é surpresa que os momentos magnéticos, a temperatura de Curie, a anisotropia magnética e o acoplamento magneto-elástico possam diferir quando comparados aos valores massivos.

2.2 Magnetismo Associado aos Elétrons Itinerantes

Uma das propriedades mais importantes das multicamadas é a estrutura de banda eletrônica que determina a condução dependente de spin e é responsável pelo efeito da magnetoresistência gigante (GMR). A teoria de elétrons itinerantes é usada para descrever as propriedades magnéticas dos metais; ela está baseada no fato de que os elétrons não permanecem ligados aos átomos, ou seja, eles viajam através de todo o sólido, de forma que o ferromagnetismo dos metais de transição (Fe, Co e Ni) e suas ligas, assim também como o paramagnetismo de Pauli podem ser explicados

Em sistemas metálicos em geral, os elétrons responsáveis pela condução são principalmente aqueles que ocupam estados próximos ao nível de Fermi (ϵ_F). Nos metais nobres a condução é feita basicamente pelos elétrons que ocupam as bandas s e p, pois as bandas d nestes metais estão totalmente preenchidas e bem abaixo do nível de Fermi. Entretanto, nos metais de transição, além das bandas d cortarem o nível de Fermi, elas estão altamente hibridizadas com as bandas s-p, portanto, os elétrons d participam ativamente da condução, sendo também estes, os principais responsáveis pelo magnetismo. Por outro lado, num metal magnético, estabelece-se uma distinção entre elétrons com spin majoritário (spin na direção paralelo ao vetor de magnetização) e spin minoritário (na direção antiparalela ao vector magnetização) de maneira tal que os momentos magnéticos são o reflexo de um desbalanço entre estes dois tipos de spin. Para ilustrar este desbalanço na população na densidade de estados próximo ao nível de Fermi, tomemos por exemplo o sistema Co/Cu (Figura 2.2).

Num metal não magnético, como o Cu, as bandas para os spin majoritário e minoritário são idênticas, dando lugar, a um momento magnético efetivo nulo e portadores de corrente não polarizados. No entanto, para um metal ferromagnético, como o Co, para evitar uma alta energia que representa ter uma alta densidade de estados no nível de Fermi, apresenta um deslocamento relativo entre as bandas de spin majoritário e minoritário que permite diminuir a energia total do sistema. Aqui é onde acontece o desbalanço de spin, sendo o momento magnético efetivo, a diferença entre as ocupações das duas bandas de spin disponíveis. Este deslocamento em energia entre as duas bandas de spin majoritário e minoritário recebe o nome de energia de troca.

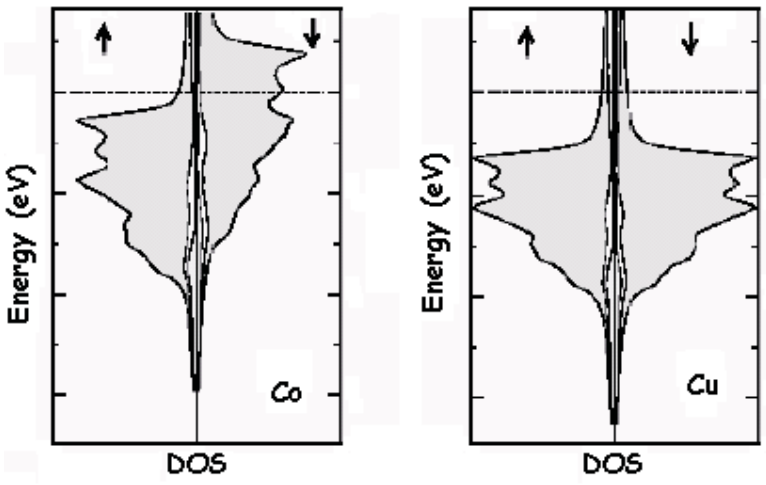

Figura 2.2: Esquema da densidade de estados (DOS) como uma função da energia para Cu e Co. No caso do Cu a estrutura de bandas é a mesma para os dois canais de spin e no caso do Co as bandas de spin minoritário e majoritário apresentam um deslocamento relativo entre elas [17].

Um dos mecanismos principais para que a GMR ocorra é a existência de espalhamento eletrônico dependente do spin, isto é, que os elétrons com spin majoritário e minoritário sejam espalhados com diferentes intensidades, o que equivale à assumir que a corrente é carregada por dois canais independentes de elétrons de condução associados com os dois tipos de spin. As causas que produzem esta assimetria nos resultados do espalhamento dependem das características do sistema considerado, sendo algumas delas os potenciais espalhadores dependentes de spin na amostra, diferentes densidades de estados eletrônicos para cada tipo de spin próximo ao nível de Fermi, diferentes velocidades de Fermi para cada spin, etc. Assim nos metais FM, não é necessário que existam potenciais espalhadores dependentes de spin, a dependência da condutividade com o spin eletrônico decorre do fato dos estados de spin majoritário e minoritário estarem deslocados em energia, e portanto serem diferentes próximos ao nível de Fermi. Por tal motivo, a razão com que os elétrons são espalhados e a condutividade são dependentes de spin mesmo que os centros espalhadores sejam independentes de spin.

A presença de interfaces em uma multicamada magnética adiciona novas e importantes características à nossa discussão do transporte eletrônico. Cabe salientar ainda que a presença de rugosidades nas interfaces entre as camadas desempenha, também, um papel

importante.

2.3 Magnetoresistência Anisotrópica

As propriedades de transporte eletrônico que envolvem campos magnéticos são chamadas efeitos galvanomagnéticos ordinários. Estes efeitos para os materiais ferromagnéticos (FM) são denominados *extraordinários*, devido a sua maior intensidade em comparação aos efeitos ordinários. Os efeitos anômalos variam sua intensidade porque o papel exercido pelo campo externo é substituído por um campo interno proporcional à magnetização, a qual é geralmente de maior intensidade do que o campo aplicado. O mecanismo pelo qual o campo interno microscópico associado com a magnetização (M) acopla-se à densidade de corrente nos FM está associado à interação spin-órbita entre a trajetória do elétron (órbita) e à magnetização (spin). Assim, enquanto os efeitos ordinários são clássicos, os efeitos anômalos são quânticos na sua origem. Logo, os efeitos galvanométricos ordinários surgem da parte macroscópica da densidade de fluxo, $\mu_0 H$, onde μ_0 e a permeabilidade do vácuo e H o campo aplicado enquanto que os efeitos anômalos surgem da parte microscópica da densidade de fluxo $\mu_0 M$.

A magnetoresistência extraordinária ou magnetoresistência anisotrópica (AMR), depende do sentido da magnetização espontânea. Temos assim como parâmetros a $R_\perp$ quando o sentido da corrente é perpendicular ao sentido da magnetização e a $R_\parallel$ quando o sentido da corrente é paralelo ao sentido do magnetização; definimos a magnetoresistência como a mudança relativa da resistência entre um estado de saturação magnética e um estado desmagnetizado;

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_\parallel - R_\perp}{R_0} \tag{2.1}$$

onde R_0 é a resistência em campo zero. Antes de chegar à saturação, as magnetizações dos diferentes domínios magnéticos podem apontar para diferentes sentidos, e assim a medição da resistência é a soma de duas componentes;

$$R(\theta) = R_\perp \sin^2(\theta) + R_\parallel \cos^2(\theta) \tag{2.2}$$

onde θ é o ângulo entre o sentido da corrente e a magnetização. Esta dependência com o ângulo é devida ao acoplamento spin-órbita, o qual induz uma mistura dos spins *up* e *down* na sub-banda *d*. Uma explicação mais rigorosa deste fenômeno é apresentada na referência [20].

2.4 Magnetoresistência Gigante

A magnetoresistência gigante (GMR) é uma das mais fascinates descobertas no campo do magnetismo em filmes finos e é de grande interesse tecnológico. Após seu descobrimento em 1988, dispositivos baseados neste novo fenômeno foram fabricados tais como cabeças de leitura magnética, discos rígidos para computadores e sensores de campo magnético, já disponíveis no mercado. O estudo detalhado do transporte eletrônico dependente do spin nas estruturas magnéticas levaram à uma compreensão da física da GMR, possibilitando estes avanços nas suas aplicações. A GMR distingue-se da magnetoresistência ordinária e da magnetoresistência anisotropica (AMR), as quais estão presentes também nos sistemas de multicamadas e granulares. A magnetoresistência ordinária é devida ao efeito da força de Lorentz sobre a trajetória de um elétron, e ao campo magnético aplicado. A AMR tem sua origem na interação spin-órbita e leva à resistência a depender das orientações relativas das magnetizações e da corrente elétrica. Assim, também a magnetoresistência túnel (TMR) é observada em junções magnéticas de efeito túnel, na qual o FM é separado por uma camada de material isolante. A GMR e a TMR são determinadas pela orientação relativa dos momentos magnéticos às camadas FM. A GMR é observada em estruturas de multicamadas magnéticas, e portanto a física está relacionada ao transporte eletrônico dependente de spin em sistemas metálicos complexos. Por outro lado, a TMR é observada em sistemas multicamadas, onde o transporte é uma conseqüência do tunelamento do spin polarizado.

Para que o efeito de GMR aconteça em multicamadas magnéticas, duas condições devem-ser consideradas:

- A obtenção de duas configurações magnéticas, uma com alinhamento antiparalelo e outra com alinhamento paralelo das camadas magnéticas.

- As espessuras das camadas individuais devem ser pequenas comparadas ao livre caminho médio dos elétrons de condução ($\simeq 100$Å).

Para aplicação tecnológica, o ideal é encontrar sistemas que, à temperatura ambiente, apresentem a mais alta GMR possível para valores do campo de saturação relativamente baixos. A procura desses sistemas requer, do ponto de vista teórico, o melhor conhecimento dos mecanismos envolvidos no efeito da GMR. Na atualidade, com o progresso extraordinário que vem sendo feito na área da engenharia dos materiais, é cada vez maior a diversidade de sistemas nano e microestruturados que apresentam GMR, e de acordo com as particularidades de cada sistema e o grau de refinamento desejado é que se determinam os modelos utilizados para descrever o efeito.

2.4.1 Tipo de Geometria

O efeito GMR tem sido obtido em dois tipos de geometria: quando a corrente é aplicada no plano das camadas magnéticas (geometria CIP[1]), quando a corrente é aplicada perpendicular às camadas (denominada também geometria CPP[2]).

Na geometria CIP (usada nesta tese), a corrente elétrica flui paralelamente aos planos das camadas (Figura 2.3). Nesta geometria, as resistências das amostras são relativamente grandes, e portanto, podem ser medidas utilizando técnicas convencionais. A principal fonte de espalhamento neste sistema são as impurezas nas camadas (*bulk*), sendo esse efeito de menor grau nas interfaces e suas rugosidades, ocorrendo quando os elétrons passam de uma camada para a outra.

A geometria CPP (Figura2.3) é mais complicada do ponto de vista experimental. Nesta geometria o comprimento da amostra é justamente a espessura da camada, a qual é bem menor do que as dimensões laterais da amostra. O espalhamento nas interfaces é dominante se as dimensões (perpendiculares à superfície) das camadas na estrutura são menores do que o livre caminho médio dos elétrons. Neste tipo de geometria, um problema é a resistência baixa devido às espessuras pequenas das camadas.

[1]Do inglês *Current in-plane*
[2]Do inglês *Current perpendicular to plane*

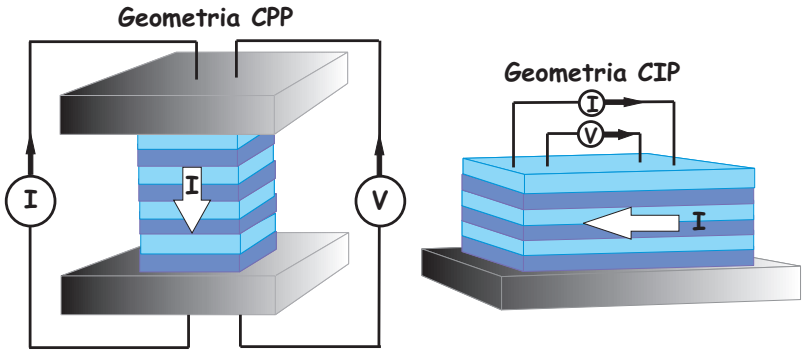

Figura 2.3: Esquema da diferença entre a geometria CPP e CIP

Sabe-se atualmente, que o espalhamento nas interfaces é a causa principal da GMR em sistemas com camadas FM feitas de Fe e de Co; enquanto que nos sistemas com a liga NiFe o espalhamento do *bulk* é considerado predominante [21].

Em resumo, pelo fato das espessuras das camadas na maioria dos sistemas empregados serem macroscópicas, o papel da rugosidade interfacial pode ser muito importante para a GMR na geometria CIP, enquanto que, o efeito de impurezas e defeitos na interface podem ser desprezíveis na geometria CPP, dependendo das dimensões da amostra na direção da corrente. Isto ocorre, por exemplo, se a espessura da amostra for muito menor que o livre caminho médio devido ao espalhamento por impurezas neste caso, o regime de transporte é chamado de balístico.

2.4.2 Mecanismo Fenomenológico do Efeito de GMR

Nos metais, os elétrons com energias próximas ao nível de Fermi contribuem para o transporte mas para entender a GMR é importante considerar que os elétrons se propagam com uma alta velocidade e sentidos arbitrários através das camadas, e a diferença de potencial aplicado implica numa aceleração dos elétrons, no sentido do campo magnético. Os processos de espalhamento são a causa da resistividade elétrica. O mecanismo fenomenológico do efeito GMR pode ser explicado com base no espalhamento eletrônico dependente de spin. Assim, nas multicamadas magnéticas, o efeito de GMR depende da resistência e do ângulo entre as orientações das magnetizações das sucessivas camadas magnéticas. A variação angular da resistência nas estruturas de válvulas de spin é descrita pela expressão

fenomenológica:

$$R(\theta) = R_{(\theta=0)} + \Delta R_{GMR}(\frac{1-\cos\theta}{2}) \tag{2.3}$$

$$\frac{\Delta R_{GMR}}{R(\theta=0)} \tag{2.4}$$

onde θ é o ângulo entre as orientações das magnetizações na camada ferromagnética livre e presa [11]. A equação (2.4) é denominada a razão GMR, onde o numerador indica a diferença entre os estados de máxima e mínima resistência sendo normalizadas com o valor no estado de saturação magnética (estado de mínima resistência), isto quando o ângulo entre a magnetização das camadas magnéticas é zero.

A GMR pode ser explicada qualitativamente usando o modelo de Baibich *et al.* [9], no qual a condutividade elétrica em metais pode ser descrito, em termos de dois canais de condução independentes, correspondendo aos elétrons com spin *up* e *down*, os quais são distinguíveis conforme a projeção de seus spins ao longo do eixo de quantização. Assim, em metais FM as razões de espalhamento dos elétrons com spin *up* e *down* são diferentes. De acordo com este modelo, a corrente elétrica é devida aos elétrons das bandas de valência *sp* com sua baixa massa efetiva e alta mobilidade. A banda *d* é importante porque proporciona estados finais para o espalhamento dos elétrons *sp*. Para os FM a banda *d* tem uma desdobramento, de modo que a densidade dos estados não é a mesma para os elétrons com spin *up* e *down* no nível de Fermi. A probabilidade de espalhamento nestes estados é proporcional à sua densidade, de modo que o espalhamento seja dependente do spin, isto é, não é a mesma para os dois canais de condução. Temos que a condutividade de um metal é a soma de duas condutividades independentes para os dois tipos de spin e esta pode ser definida de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \tag{2.5}$$

onde $\sigma_{\uparrow}$ e $\sigma_{\downarrow}$ são as condutividades para o spin up $\uparrow$ e spin down $\downarrow$ respectivamente.

Uma descrição da origem da GMR na geometria CIP pode ser obtida através do uso do modelo simples de resistor [22]. Considerando as configurações magnéticas colineares,

como na Figura 2.4, é assumido que o espalhamento é intenso (fraco) para os elétrons com spin antiparalelo (paralelo) ao sentido da magnetização. Para as camadas magnéticas alinhadas em paralelo, os elétrons com spin *up* passam através da estrutura quase sem espalhamento, pois a orientação do seu spin tem o mesmo sentido da magnetização das camadas. Os elétrons com spin *down* são fortemente espalhados nas camadas FM, pois seu spin é antiparalelo ao sentido da magnetização das camadas. Se a condução acontece em paralelo para os dois canais de spin, a resistência total da multicamadas é mínima, sendo determinada principalmente pela elevada condutância dos spin *up*. Para as multicamadas com alinhamento antiparalelo, os elétrons com spin *up* e *down* são espalhados fortemente em cada uma das camadas FM, pois nestas camadas o spin é antiparalelo ao sentido da magnetização, e neste caso a resistência total da multicamada é elevada.

De acordo com este modelo, cada camada magnética (e cada interface) é tratada como um resistor independente Dentro de cada um dos canais de condução, os resistores são adicionados em paralelo ou em série, dependendo da relação entre o livre caminho médio e as espessuras das camadas. Em um sistema de quatro camadas, como mostra a Figura 2.4 de dois filmes com duas camadas FM e NM cada um, pode-se escolher o eixo de quantização do spin como sendo colinear ao sentido da magnetização. Dentro de cada camada FM, o spin do elétron pode ser paralelo (spin majoritário) ou antiparalelo (spin minoritário) ao sentido de magnetização. As resistividades dos spin majoritário e minoritário

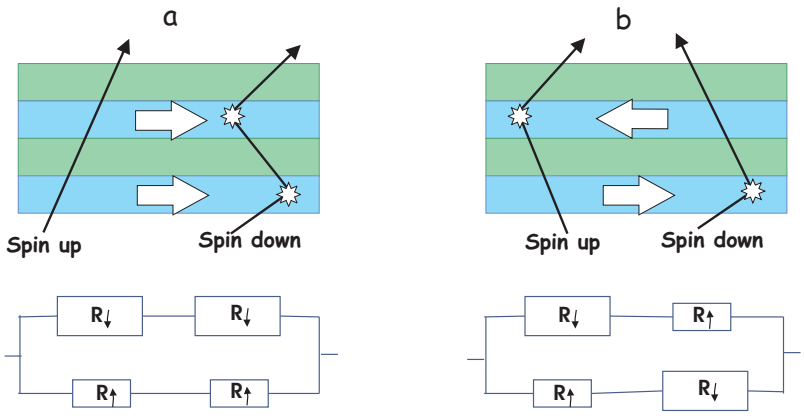

Figura 2.4: Ilustração do transporte eletrônico num sistema de multicamada para alinhamento paralelo (a) e antiparalelo(b) das magnetizações das camadas magnéticas. Os sentidos das magnetizações são indicados pelas setas. A figura representa as trajetórias dos elétrons para os dois sentidos dos spins. O espalhamento nas interfaces é menor para os spins majoritários do que para os minoritários. A figura inferior representa o esquema equivalente de resistores.

das camadas FM são diferentes e podem ser definidas como $\rho_\uparrow$ e $\rho_\downarrow$, respectivamente. A resistência da bicamada, constituída pelas camadas FM e NM, para os dois canais de spin é definida como:

$$R_{\uparrow\downarrow} = \rho_{NM} d_{NM} + \rho_{\uparrow\downarrow} d_{FM} \tag{2.6}$$

onde ρ_{NM} e d_{NM} denotam a resistividade e a espessura da camada NM e d_{FM} é a espessura da camada FM. A resistência total é dada pelas seguintes relações:

$$R_P = 2(\frac{R_\uparrow R_\downarrow}{R_\uparrow + R_\downarrow}) \tag{2.7}$$

$$R_{AP} = (\frac{R_\uparrow + R_\downarrow}{2}) \tag{2.8}$$

onde R_P e R_{AP} são as resistências para o alinhamento paralelo e antiparalelo, respectivamente.

A razão MR é determinada pela expressão:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{(R_\uparrow - R_\downarrow)^2}{2R_\uparrow R_\downarrow} \tag{2.9}$$

Note que nesta equação a GMR é normalizada em relação ao estado de saturação magnética. De acordo com esta definição a GMR, pode ser maior do que 100% o que é usado na maioria das vezes na literatura dedicada à GMR, e será adotado neste trabalho. Os principais fatores que determinam a GMR são obtidos substituindo-se a equação (2.5) em (2.8), obtendo uma expressão geral que leva em conta a resistividade da intercamada:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(\alpha - 1)^2}{2(\alpha + \frac{\rho_{NM} d_{NM}}{\rho_\uparrow d_{FM}})(1 + \frac{\rho_{NM} d_{NM}}{\rho_\uparrow d_{FM}})} \tag{2.10}$$

onde o parâmetro de assimetria do spin é definido por $\alpha = \rho_\downarrow / \rho_\uparrow$. Desta equação, a magnitude da GMR é fortemente dependente da assimetria do spin na resistividade entre os dois canais de condução nas camadas FM. Maior assimetria, $\alpha >> 1$ ou $\alpha << 1$, é um

requisito importante para obter valores maiores da GMR. Se não existem assimetrias de spin na resistividade dos canais de spin, $\alpha = 1$, a GMR será zero. Para obter maiores valores da GMR, é importante ter uma baixa resistividade da camada NM. Assumindo que a resistência na intercamada é pequena em comparação à resistência nas camadas FM, neste limite, a expressão para a GMR é dada por:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(\rho_\downarrow - \rho_\uparrow)^2}{2\rho_\downarrow \rho_\uparrow} = \frac{(\alpha - 1)^2}{4\alpha} \tag{2.11}$$

Varias teorias foram propostas para modelar a GMR, nos sistemas de multicamadas. Uma delas propõe a resolução da equação do transporte de Boltzmann, para as diversas camadas do sistema. Esta teoria ignora a estrutura real da banda da multicamada, e portanto, não pode ser aplicada para descrever a GMR quantitativamente, devido à sua incapacidade em descrever os efeitos quânticos, decorrentes das dimensões nanométricas das estruturas onde é necessário uma abordagem com a mecânica quântica. Existem diferentes formulações dentro da mecânica quântica para descrever a teoria de transporte como as feitas por Kubo e Landauer [23, 24]. A teoria feita por Kubo considera o transporte eletrônico num sistema metálico desordenado como uma resposta linear ao campo elétrico aplicado. O segundo formalismo, de Landauer, descreve a condutância do ponto de vista dos elétrons de transmissão através de um condutor, e é aplicada ao transporte mesoscópico. Os modelos teóricos desenvolvidos para explicar a GMR podem ser encontradas nas referências: [21, 24, 23, 25, 26], entre outras.

2.4.3 Parâmetros que Determinam a GMR

O efeito de GMR é resultado da condutância e do espalhamento, ambos dependentes do spin, nas camadas FM e nas interfaces FM/NM. Nas multicamadas magnéticas existem fatores tais como as espessuras, rugosidades, composição, impurezas, temperatura e a dependência angular; que são parâmetros que vão determinar um valor ótimo ou ruim da GMR. A seguir alguns destes fatores serão abordados exemplificando com resultados experimentais.

Um dos parâmetros principais que vai determinar a magnitude da GMR é a espessura

tanto da camada NM como da camada FM [3]. A primeira permite fazer comparações entre as configurações paralela e antiparalela das magnetizações, e a presença do acoplamento de troca nas oscilações entre os estados FM e AF. Esta contribuição oscilatória se reflete no grau de acoplamento AF, o qual é alcançado quando o campo magnético é nulo. A válvula de spin é a estrutura onde melhor se pode observar esta dependência, e isto é devido ao fato de ter uma camada FM com uma magnetização fixa. Entretanto, para pequenas espessuras da intercamada, as camadas magnéticas podem ter um acoplamento FM devido à presença de centros de aprisionamento ou *pinholes* (buracos) na camada NM, levando à diminuição da razão de GMR.

A dependência da GMR com a espessura da camada NM foi estudada por Dieny *et al.* [27] que concluiram que o valor da GMR diminui com o aumento da espessura da camada NM (ver Figura 2.5a). A explicação é que o aumento da espessura da camada NM favorece o aumento da probabilidade de espalhamento quando os elétrons passam através desta camada, o que reduz o fluxo de elétrons entre as camadas FM, causando a redução da GMR. Os maiores valores da GMR podem ser alcançados quando a camada NM é a mais fina possível, de forma a ter a menor quantidade de espalhamento no *bulk*. Assim, deve ser levado em conta que esta redução é limitada pela presença de *pinholes* (buracos) através desta camada, o que impede o alinhamento antiparalelo das magnetizações e suprime a MR.

Na Figura 2.5b, mostra-se a variação da espessura da camada FM livre, observa-se as três curvas que estão caracterizadas por um máximo na mesma faixa de espessuras (entre 6 e 10 nm), esta faixa depende da posição dos centros de espalhamento dependentes do spin [28]. No caso do espalhamento interfacial dependente de spin, o máximo ocorre para pequenas espessuras. A diminuição da GMR para maiores espessuras é devido ao aumento do desvio (*shunting*) da corrente na parte interna das camadas FM. A diminuição para menores espessuras é devido ao espalhamento nos limites externos (substrato, *buffer* e *capping layer*).

[3] Nesta caso nos referimos à camada FM livre, nas válvulas de spin

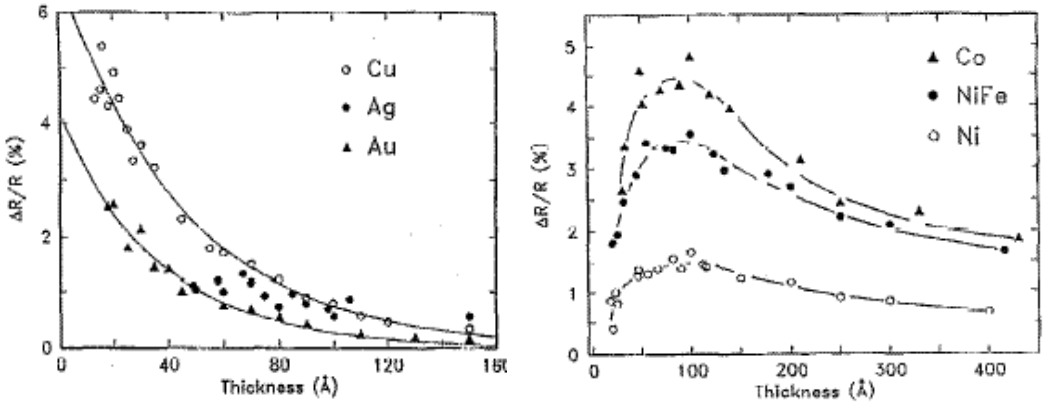

Figura 2.5: Variação da MR à temperatura ambiente da válvula de spin, MR versus espessura da camada NM (a), MR versus a espessura da camada FM livre [26]

2.5 *Exchange Bias*

Grande parte da pesquisa no magnetismo de filmes finos tem sido relacionada às propriedades associadas às interfaces destes materiais. Uma das mais interessantes, tanto para o estudo básico como por suas aplicações tecnológicas, é a interface entre um material FM e um material AF. Nesta estrutura, a anisotropia pode se comportar como unidireccional, pois o ciclo de histerese associado à estrutura AF/FM é deslocado do centro em campos magnéticos diferentes de zero (Figura 2.6). Esta é uma característica que não se encontra em materiais ferromagnéticos massivos. Este fenômeno é conhecido como *exchange bias* (EB). Experimentalmente o EB ocorre quando os spins da interface AF/FM estão ordenados numa direção preferencial. Isto pode ser obtido pelo crescimento da amostra na presença de um campo magnético estático, ou resfriando a amostra a uma temperatura entre a temperatura de Neél e a de Curie, em presença de um campo magnético, ($T_N < T < T_C$ onde T_N e T_C são a temperatura de Neél e Curie, respectivamente). Isto causa um deslocamento unidireccional da curva de histerese do FM no sentido contrário ou no mesmo sentido do campo aplicado, além de ocorrer um aumento na coercitividade.

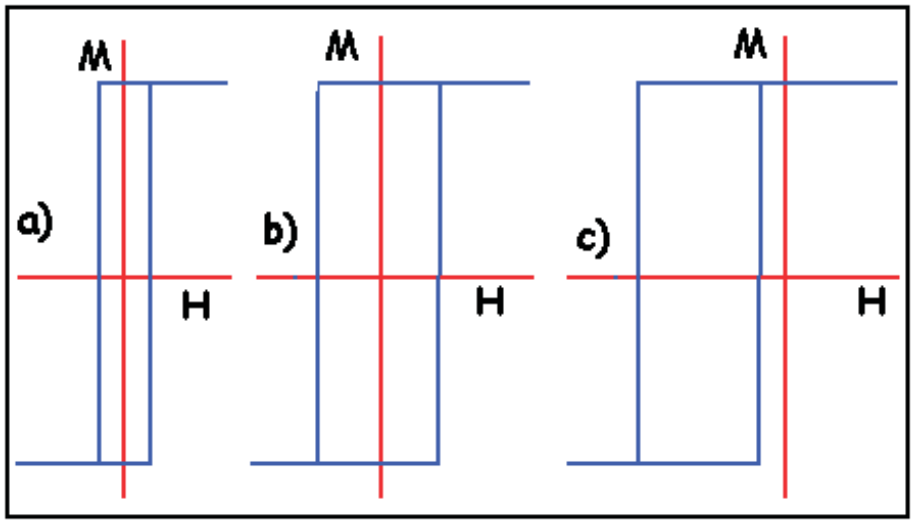

Figura 2.6: Curvas de histerese: a)material ferromagnético massivo, b)material FM em contacto com um material AF, note-se o aumento da coercitividade, c) quando o sistema é aquecido acima da temperatura de Neél e resfriado em presença de um campo magnético

Se este deslocamento do centro da curva de histerese é contrário ao campo aplicado durante o crescimento ou resfriamento, H_R é conhecido como EB negativo ou normal e foi descoberto por Meiklejhon e Bean [29]. Quando o deslocamento é no mesmo sentido do campo aplicado, H_R chama-se EB positivo e foi descoberto por Nogués *et al.* [30]. Embora a descoberta original tenha mais de 40 anos, uma compreensão completa do fenômeno de EB e dos mecanismos que o acompanham não foi alcançada até agora. Vários modelos tentam explicar os resultados experimentais obtidos. Estes apresentam diferentes abordagens sobre a estrutura da interface e a formação de domínios no AF. Embora estes modelos expliquem em graus diferentes a maioria dos fenômenos comuns relacionados ao EB negativo, não conseguem explicar alguns resultados experimentais mais recentes como a transição do EB negativo ao EB positivo, e a inversão assimétrica da magnetização, entre outras.

Capítulo 3
Válvulas de Spin

A spintrônica e a magneto-eletrônica, apesar de possuírem nomes diferentes, estão relacionadas ao mesmo efeito, isto é, à manipulação ativa do grau de liberdade do spin do elétron em sistemas do estado sólido. Pode-se afirmar que este é um novo campo da eletrônica, a qual não se baseia na condução por elétrons ou buracos, como em um semicondutor, mas sim nas propriedades de transporte dos spins majoritários e minoritários dos elétrons. Estes fenômenos de spin eletrônico tiveram aplicações imediatas desde a primeira observação da magneto- resistência gigante (GMR). O sucesso da spintrônica está no entendimento da interação entre uma partícula e o spin e seu meio ambiente.

Após a descoberta da GMR no ano 1988 [9], uma grande variedade de novas classes de materiais foram pesquisadas visando aplicações em sensores de baixo campo. Vários tipos de estruturas de multicamadas têm sido encontradas e apresentam uma maior sensibilidade da resistência elétrica em função dos campos aplicados. A partir do trabalho de Dieny *et al.* [11] nas multicamadas do tipo válvulas de spin, outras inovações foram feitas procurando atingir um maior valor para a MR e uma maior sensibilidade. Uma característica geral das estruturas de multicamadas é o acoplamento entre as camadas magnéticas ao redor de uma camada não-magnética. Nas válvulas de spin este tipo de acoplamento magnético é fraco, pelo qual esta estrutura tem tido um enorme interesse, devido às suas aplicações na indústria tais, como registro magnético-ótico, mídias magnéticos e memórias magnéticas de aceso aleatório (MRAM), entre outros. Deve-se notar que em microestruturas os fenômenos magnéticos são afetadas pelas condições de preparação e configuração escolhida.

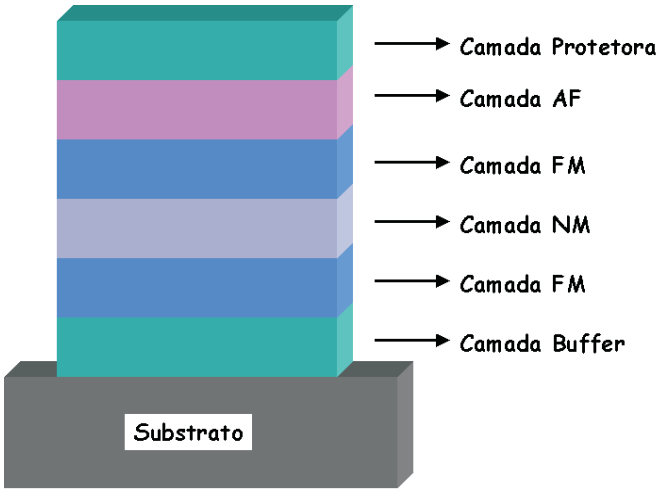

Figura 3.1: Esquema de uma válvula de spin, na forma descrita por Dieny *et al.*[11] com a estrutura Si/Ta (50Å)/NiFe(60Å)/Cu(20Å)/NiFe(45Å)/FeMn(70Å)/Ta(50Å)

3.1 Configurações das Válvulas de Spin

Uma válvula de spin em sua forma original consiste de duas camadas ferromagnéticas (FM) não acopladas (com anisotropia no plano), separadas por uma camada não magnética (NM). Agora adiciona-se uma terceira camada de um material devidamente escolhido (tanto na estrutura como na composição) o qual é usualmente um anti-ferromagnético (AF), fazendo contato com uma das camadas ferromagnéticas e fixando a direção da sua magnetização como um resultado da interação de troca entre as superficies, também chamado efeito *exchange bias* (EB) ou de anisotropia de troca.

Estas estruturas permitem medir diretamente a dependência da resistência em função das orientações das magnetizações, que são forçadas a permanecer em um estado de mono-domínio. Costuma-se denominar a camada FM adjacente à camada AF como "camada presa", e a outra camada FM como a camada livre (usualmente o material escolhido para esta camada é magneticamente mole), ver Figura 3.1. Existe atualmente uma ampla variedade de configurações particulares do sistema válvula de spin, decorrentes de variações da estrutura das multicamadas, tipos de materiais, espessuras das camadas e condições de deposição.

A estrutura apresentada anteriormente difere do efeito válvula magnética, ou junção de tunelamento de spin [1], proposto por Julliere [31], no qual as duas camadas magnéticas estão separadas por uma camada de material semicondutor (Ge). A condutância depende da orientação dos momentos magnéticos das camadas magnéticas. Os resultados obtidos foram analisados com base no modelo das duas correntes, considerando que é nenhum processo de spin flip acontece durante o tunelamento. Uma teoria mais recente foi desenvolvida por Slonczewski [32], considerando o tunelamento da carga e spin através de uma barreira retangular.

Uma forte fixação da magnetização criada por anisotropia de troca (*exchange bias*) possibilita estudar o magneto- transporte de sistemas de multicamadas arbitrárias que não exibem acoplamento intercamada. A variação da resistência com a orientação relativa das magnetizações nas camadas FM foi denominada de efeito válvula de spin [27]. Uma das razões que motivou a escolha deste nome foi o fato da amplitude do efeito ser pequeno em algumas multicamadas (ao redor de 1%), não podendo, portanto, ser classificado de GMR.

Considerando o transporte eletrônico em um sistema estratificado formado por duas camadas ferromagnéticas separadas por uma camada não magnética, deve-se considerar os seguintes aspectos:

- As espessuras das camadas devem ser menores ou da ordem do livre caminho médio dos elétrons de condução.
- As interações magnéticas entre as camadas devem ser de forma tal que a orientação relativa das magnetizações em camadas vizinhas seja dependente do campo aplicado.
- Assume-se também que o espalhamento dos elétrons na camada FM ou nas interfaces seja dependente da orientação do spin do elétron (*up* $\uparrow$ e *down* $\downarrow$).
- A espessura da camada não magnética deve ter uma alta transparência para os elétrons de condução, ou seja, uma baixa probabilidade de espalhar os elétrons. Assim, além de necessitar de uma espessura apropriada que separe magneticamente as camadas FM estas devem ter um acoplamento nulo.

[1] Em uma junção túnel (TMR) a camada não magnética é um isolante

A Figura 3.2 mostra uma descrição ilustrativa da operação de uma válvula de spin cujas curvas de magnetização e magneto-resistência são apresentadas. Aplicando um campo externo ao longo do eixo de anisotropia *exchange bias*, o qual é menor que o campo de *bias*, só a camada não acoplada (camada livre) muda a orientação de sua magnetização. Esta inversão da magnetização é essencialmente determinada pelo campo de anisotropia desta

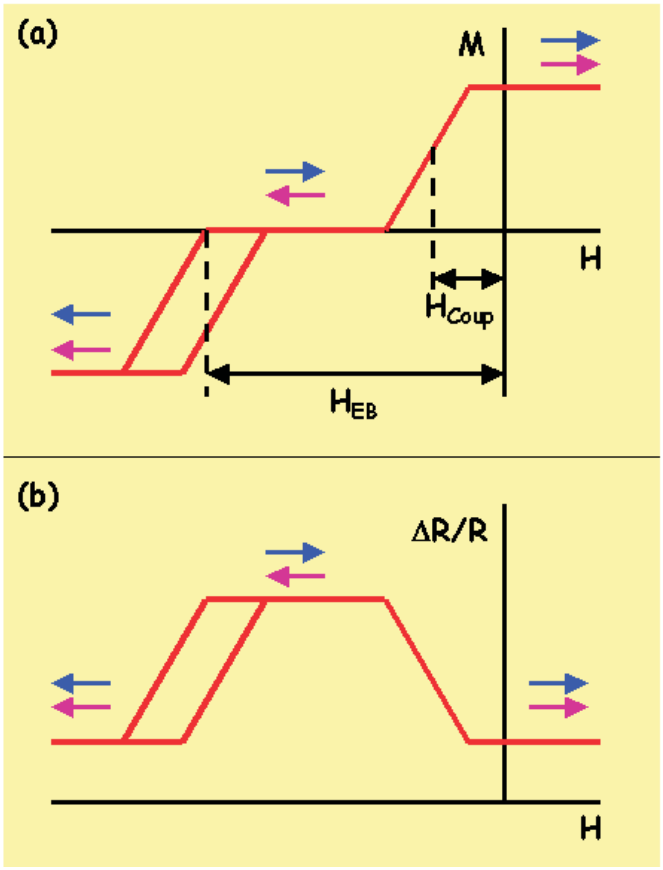

Figura 3.2: Curva de Magnetização e magneto-resistência de uma SV

camada livre (pode acontecer também algum tipo de acoplamento através da camada não magnética, o qual é pequeno próximo $H = 0$). Aumentando o campo até que exceda o valor do campo de bias, a segunda camada FM (a camada presa) inverte a sua magnetização, de modo que a orientação da magnetização das camadas FM seja paralela para campos $H > 0$. Em um pequeno intervalo de campo, próximo à $H = 0$, a magnetização da camada livre inverte sua orientação (seta rosa). Visto que a magnetização da camada presa permanece fixa (seta azul), ela só inverte a orientação sob a aplicação de um campo

negativo intenso (igual ao campo de H_{EB}) onde a interação por EB é dominada.

Em resumo, a orientação relativa das magnetizações das camadas FM é paralela para campos abaixo de H_{EB} e acima do zero, sendo antiparalela entre estes campos, (Figura 3.2a). A transição de uma configuração magnética paralela à antiparalela é acompanhada por uma transição de estado de baixa resistência até atingir um estado de alta resistência, (Figura 3.2b). Para combinações e composições de materiais FM e NM, para o qual o efeito MR é maior, deve-se observar que a curva MR apresenta uma queda rápida para valores de campo próximo a zero. Temos que nas multicamadas com acoplamento anti-paralelo a magnetização de camadas adjacentes é anti-paralela em campo magnético nulo, mudando para um alinhamento paralelo a campos intensos. Para multicamadas com acoplamento ferromagnético, a aplicação de um campo não altera o ângulo relativo das magnetizações, para que o efeito válvula de spin não seja observado [33].

Deve-se entender que a mudança relativa na orientação das magnetizações das duas camadas FM não é necessariamente devido à existência do acoplamento AF entre as camadas FM. As forças de fixação assimétricas atuam sobre as magnetizações das camadas FM; portanto, é sempre possível mudar as orientações destas camadas deste que o alinhamento seja totalmente paralelo ou antiparalelo. O único requisito é que a espessura da camada NM seja suficiente para desacoplar as camadas FM.

3.2 Materiais

As propriedades dos filmes finos e multicamadas dependem muito da escolha dos materiais e suas espessuras. A qualidade estrutural das multicamadas é a propriedade que pode ser controlada, já que todas as outras propriedades físicas, em geral, dependem de como as camadas atômicas de uma multicamada estão dispostas. Do ponto de vista metalúrgico, a qualidade e caracterização de um material não é dada apenas pela sua composição e pureza, mas também significa o estado dos defeitos cristalinos, a estrutura de grão, a tensão e stress e a ordem química. Uma escolha adequada destes parâmetros fornecerá ótimos valores das quantidades físicas necessárias para aplicações.

As estruturas tipo válvulas de spin, em geral, exibem uma grande magnetoresistência e apresentam uma resposta linear para pequenos campos aplicados. Para aumentar o valor

da MR é necessário alterar alguns outros parâmetros, como minimizar o campo coercitivo (H_C) da camada livre e aumentar o campo de *exchange bias* H_{EB}. Vários materiais FM e AF têm sido utilizados para aumentar os valores de MR e H_{EB} [34].

3.2.1 Camada Ferromagnética

Como já foi mencionado, as válvulas de spin têm duas camadas FM (a presa e a livre). Costuma-se escolher para estas camadas os materiais que tenham uma alta permeabilidade [2], ou seja, que tenham uma alta magnetização de saturação e uma baixa coercitividade. A alta permeabilidades aparece quando a anisotropia cristalina K_1 e a magnetostricção λ têm os valores mais baixos possíveis [35], ou quando a coercitividade têm o menor valor possível, já que este último é um parâmetro magnético altamente sensível à estrutura (depende de propriedades intrínsecas e extrínsecas). Pode-se falar então que dependem fortemente da composição de modo que eles sejam escolhidos para otimizar todos os fatores simultaneamente, tais como;

- Os efeitos das propriedades magnéticas (magnetização de saturação, efeitos de anisotropia e magnetostricção).
- Os efeitos de estrutura na escala atômica e na microestructura (defeitos cristalográficos, ordem atômico, impurezas, a presença de segunda fase e a sua dependência com o tratamento térmico).

A liga mais usada para a produção destas camadas é $Ni_{80}Fe_{20}$, conhecida como permalloy (Py)[3], e o elemento puro Co, devido a seu alto grau de espalhamento dependente de spin. Recentemente foram utilizadas ligas de CoFe que exibem uma alta magnetização de saturação (em torno de 2.4T à temperatura ambiente), uma estrutura BCC e uma alta temperatura de Curie ($T_C = 900^oC$) que fazem desta liga um candidato potencial para aplicações a altas temperaturas [35, 36].

[2]Materiais que na presença de pequenos campos magnéticos fornecem grandes mudanças em sua densidade de fluxo magnético.

[3]Maior conteúdo de Ni mostra maiores valores da permeabilidade, e um baixo conteúdo tem um alto valor da resistência elétrica.

3.2.2 Camada Não-Magnética

Para a camada não magnética normalmente usa-se um metal de transição na estrutura FCC (Cu,Ag e Au) pelas propriedades elétrica e térmica que apresenta. Um parâmetro importante na escolha desta camada é a constante da rede e para minimizar o espalhamento independente do spin na intercamada é necessário uma correspondência entre a banda de condução da camada NM e o canal dos spin *up* da camada FM. As inter-camadas com alta resistividade (como Ta), ou interfaces de pobre qualidade cristalográfica podem limitar a troca de elétrons entre as camadas FM [11] e portanto levar a um menor valor da MR. Deste modo a escolha do material desta camada dependerá da camada FM utilizada. Assim, considerando os parâmetros de rede com a estrutura da liga Py, o maior valor da MR deve ser esperado para uma camada NM de Cu. A variação da MR nestes sistemas é devido ao espalhamento dependente do spin nas camadas FM e não nas interfaces como acontece nas multicamadas Fe/Cr [27].

3.2.3 Camada Anti-Ferromagnética

Nas estruturas do tipo válvula de spin temos que fixar a magnetização de uma das duas camadas FM, e para isso um material apropriado é necessário para obter um intenso acoplamento de troca; pode-se optar então pelos materiais AF e ferrimagnéticos, cada um deles com uma vantagem particular. Esta camada tem uma importância especial devido a seu campo de acoplamento, temperatura de bloqueio e condutividade elétrica, características estas que afetam fortemente a performance destes sistemas.

Um dos materiais mais usados é o γ-FeMn, na fase anti-ferromagnética FCC, na qual deve ter uma camada *buffer* de Py, para favorecer um ótimo crescimento. Logo o depósito de outra camada de Py para desenvolver uma anisotropia num sentido [4] e favorecer um ótimo crescimento cristalino. O valor do campo de troca pode ser controlado através das espessuras da camada FM presa, o sentido deste campo de troca induzido pode ser escolhido fazendo a deposição na presença de um campo magnético, ou por um tratamento térmico posterior [37]. A desvantagem de usar este material é devido a uma baixa resistência à corrosão e uma baixa temperatura de bloqueio [38]. Entre outros materiais

[4] Este efeito vem desde um acoplamento de troca na interface entre os spins do NiFe e FeMn (exchange bias).

usados temos PtMn, NiMn e NiO, apesar de apresentarem alguns problemas tais como corrosão, baixo campo de acoplamento e complicados processos de fabricação. Usa-se também as ligas ferrimagnéticas amorfas de terras raras-metais de transição Tb_xCo_{1-x}, já que para uma determinada composição estas podem fazer acoplamento com o Py. A vantagem destas ligas é a possibilidade de ajustar o campo mudando ligeiramente a sua composição [39].

Recentemente foi utilizado a liga IrMn por apresentar um moderado campo de fixação (200-400 Oe) para valores de espessura em torno de 100Å; esta liga é recozida a baixas temperaturas para facilitar a transição de fase cristalina FCC a FCT [40]. Esta camada quando é depositada sobre CoFe mostra um grande campo de acoplamento de troca de mais de 500 Oe; além de resistir melhor à corrosão, apresenta maior temperatura de bloqueio, superior àquela do FeMn [38].

3.3 Tipos de Válvulas de Spin

A partir da primeira estrutura da válvula de spin obtida por Dieny *et al.* [11], outras mudanças foram feitas com o objetivo de obter o maior valor da GMR. Estas novas mudanças podem se classificar da seguinte maneira, tomando como referência a camada AF:

- **Válvula de Spin do Tipo *Top***: Foi a primeira estrutura introduzida por Dieny *et al.* [11]. Neste tipo de estrutura a camada AF fica na parte superior, e a estrutura de empilhamento assume a forma geral S/CB/FM/NM/FM/AF/CP, onde S é o substrato, CB e CP são a camada *buffer* e protetora, respectivamente.

- **Válvula de spin do tipo *bottom***: Neste tipo de estrutura a camada AF fica na parte inferior, pode-se dizer que a estrutura da multicamada é crescida começado a partir desta camada. Para um ótimo crescimento (dependendo do material AF) é recomendável introduzir uma camada buffer adicional. Logo a estrutura assume a forma geral S/CB1/CB2/AF/FM/NM/FM/CP.

- **Dual Válvula de Spin**: Este tipo de estrutura é a que fornece os maiores valores da MR, uma vez que os elétrons atravessam quatro interfaces em vez de duas,

fornecendo um maior diferença no espalhamento entre os spins up e down. A desvantagem desta estrutura é que a camada livre fica no meio das duas camadas FM presas formado o sistema duplamente acoplado. A estrutura nesse caso fica; S/CB/AF/FM/NM/FM/NM/FM/AF/CP.

- **Interface Adicional**: Esta estrutura foi introduzida por Parkin [12], e tem como característica a adição de uma pequena quantidade de Co nas interfaces NiFe/Cu (para o caso de uma estrutura do tipo *top* válvula de spin), de forma a obter um aumento da MR, por um fator de dois. A inserção desta camada origina um aumento da coercitividade da camada livre. Esta estrutura assume a configuração; S/CB/NiFe/Co/Cu/NiFe/FeMn/CP.

Existem na literatura outros tipos de classificações, mas todas elas podem pertencer a algumas das estruturas citadas acima e apresentada na Figura 3.3, assim temos o *pseudo spin valve* na qual a camada AF é removida tendo as duas camadas FM's diferente coercitividade. Finalmente, é possível misturar vários tipos destas estruturas para otimizar o valor da GMR. Os tipos de estruturas descritos acima são esquematizados na Figura 3.3.

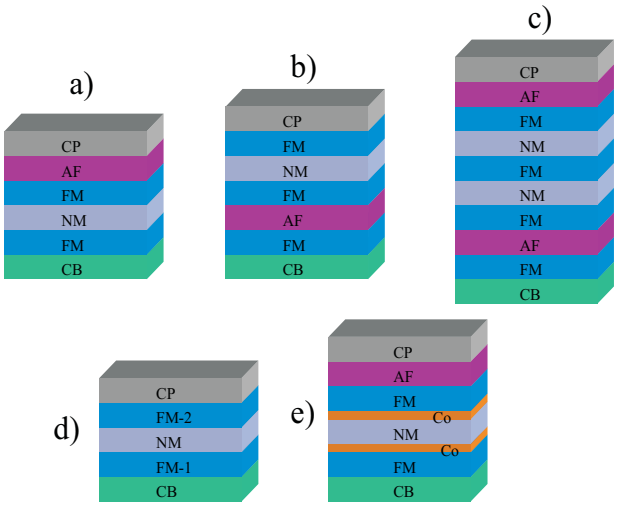

Figura 3.3: Esquema dos tipos de estruturas das válvulas de spin, a) Válvula de spin do tipo *top* b) Válvula de spin do tipo *bottom* c) Válvula de spin simétrica d)Pseudo válvula de spin e) Interface adicional.

3.4 Camada de Nano-Óxido NOL

O aumento da reflexão especular do elétron próximo da parte ativa da válvula de spin favorece a mobilidade dos elétrons debilmente espalhados. Isto ocorre quando a geometria é do tipo CIP; onde a corrente e campo elétrico são paralelos à interface. Quando a reflexão especular ocorre os elétrons são refletidos na interface sem a perda da componente de seu vetor de onda paralelo a esta interface, uma vez que a componente perpendicular muda de sinal. Como resultados disto, os elétrons se comportam como que se a estrutura tivesse uma repetição periódica (espelho) sendo o plano de simetria a interface refletora. Portanto, o aumento da reflexão especular nas interfaces externas das camadas livre ou presa é equivalente ao aumento do numero de repetições numa multicamada (número de períodos), conduzindo a um aumento do valor da MR.

A natureza eletrônica e estrutural das interfaces são partes importantes nas válvulas de spin. Nos modelos teóricos, as interfaces internas têm um papel relevante para a descrição do transporte eletrônico; elas são representadas em termos de refletividade, transmissão e espalhamento nas interfaces FM/NM. O papel da refletividade não tem uma explicação experimental simples, por isto a sua contribuição não é considerada nos cálculos sobre MR [5]. As observações experimentais da refletividade têm sido observado nas partes externas das estruturas metálicas onde uma válvula de spin é crescida no meio duas camadas isolantes (como camada *buffer* e protetora). Devido à presença de um alta barreira de potencial na interface com o isolante, espera-se que os elétrons sejam refletidos internamente, resultando em uma maior ocorrência do espalhamento dependente do spin. Desde que a refletividade aumenta o tempo de vida dos elétrons, eles podem ir e voltar entre as camadas FM um maior número de vezes. Assim, o livre caminho médio não é limitado pela presença dos limites externos de espalhamento (camadas externas). Portanto, pode levar a um aumento da razão da MR, desde que a estrutura (neste caso uma tri-camada) agora se comporte como um sistema multicamada [42]. Um parâmetro limitante da reflexão especular é a rugosidade, pois quando esta é pequena a reflexão é parcialmente especular, caso contrário ela é difusa.

[5] Esta suposição é freqüente na teoria semi-clássica, onde ela é totalmente desprezível tanto nas interfaces como nos limites externos [41].

Em geral, as propriedades físicas e químicas de um filme fino dependem fortemente da sua estrutura e morfologia. Na maioria dos casos são desejadas superfícies lisas e interfaces planas, mas são difíceis ou impossíveis de obter, devido a variação dos parâmetros de crescimento (temperatura de substrato e taxa de deposição). Alguns vezes, entretanto, o modo de crescimento pode ser melhorado pela presença de um adicional adsorvente chamado surfactante que altera o balanço de energia livre das interfaces. Este efeito tem sido explicado em termos de um adsorvente induzido que minimiza a energia livre superficial, o surfactante *flutua* sobre as camadas depositadas. Além deste argumento puramente termodinâmico, deve-se considerar os efeitos cinéticos.

Levando em conta o papel da reflexão especular para a MR, um método para otimizar este modelo é a inserção de uma camada nano-oxidada na parte ativa da válvula de spin (camada livre, presa ou em ambas), como apresentado por Kamiguchi *et al.* [13].A exposição de oxigênio sobre qualquer superfície metálica dá origem a uma reação que é conhecida como oxidação. A inserção desta camada nano-oxidada é considerada ótima quando a reflexão especular introduzida pela camada adicional for maior que a reflexão especular já existente nas interfaces NM/FM. O NOL deve ser discontínuo ou magnético para que o forte acoplamento ferromagnético na camada mesma não fique alterado. O aumento da MR da válvula de spin surge devido à maior difusão de spin pelo espalhamento elástico na camada oxidada.

3.5 Conclusões

Neste capítulo fizemos uma descrição da estrutura válvula de spin com o qual trabalhamos, as interações magnéticas (o campo de *exchange bias* e o acoplamento entre as camadas ferromagnéticas), as configurações das camadas magnéticas e a dependência desta com os estados de máxima e mínima resistência. Assim também discutimos sobre os materiais utilizados tanto na camada ferromagnética, antiferromagnética e não magnética, as propriedades e características que estas devem ter. E por último descrevemos o efeito que ocorre quando adicionamos uma camada de nano-oxido na camada ferromagnética livre em termos de reflexão e espalhamento especular.

Capítulo 4

Dicroísmo Circular Magnético de Raios X

Este capítulo descreve os princípios físicos básicos do dicroísmo circular magnético de raios X e sua potencialidade no estudo das propriedades magnéticas da materia. Em termos gerais, podemos definir o dicroísmo como a propriedade que tem alguns materiais, de dividir um feixe de luz em dois feixes de comprimentos de onda (chame-se cores) diferentes. Em geral, a resposta de uma distribuição de carga eletrônica a uma perturbação eletromagnética é anisotrópica, devido por exemplo à orientação das ligações químicas, campos cristalinos, etc.

Existem várias técnicas para medir as propriedades magnéticas dos materiais; a maioria delas tem a característica de ser sensível à magnetização total e não pode diferenciar entre as contribuições de diferentes átomos de um sistema, seja de multicamada, liga, ou entre seus momentos orbital e de spin. É necessário dispor de um método mais sensível de medição para pequenas quantidades do material presente em muitas amostras tecnologicamente interessantes, como as nanoestruturas magnéticas.

A melhor técnica com estas características é o dicroísmo circular magnético de raios X. A absorção dos raios X polarizados circularmente em meios FM depende da direção de magnetização do alvo em relação ao vetor de polarização do fóton k. Este fenômeno é denominado dicroísmo circular magnético de raios X, foi observado com raios X duros nas bordas K de elementos do tipo $3d$ e nas bordas L dos elementos $4f$, $5p$ e $5d$ em materiais com momento magnético total diferente de zero. Também com raios X moles polarizados circularmente foi observado as bordas de absorção L dos metais de transição e nas bordas M das terras raras.

O dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD), incorpora as características mais importantes da espectroscopia de raios X, tais como:

- Seletividade da espécie atômica, o nível atômico e a simetria dos estados finais.
- Caracterização estrutural local (não é necessário a existência de ordem cristalina de longo alcance).
- Separação das contribuições orbital e de spin dos momentos magnéticos (sendo esta a característica mais importante do XMCD).

4.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica experimental que fornece informação sobre a estrutura eletrônica e estrutural dos materiais.

Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo através de diversos processos, como por exemplo o efeito Compton, o efeito foto-elétrico, a criação de pares pósitron-elétron, etc. Cada um destes processos tem uma probabilidade de ocorrer dependendo da energia do fóton incidente. Na região dos raios X duros ($E > 1000eV$), o processo mais comum é o efeito foto-elétrico, enquanto que o efeito Compton e a criação de pares passa a ser mais relevante para energias muito superiores ($E > 1MeV$). O processo de absorção de raios X ocorre devido à absorção dos fotons por um átomo quando possuem energia suficiente para promover elétrons desse átomo para níveis superiores de energia. Para o caso em que o elétron é arrancado do átomo, a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo e, portanto é uma característica de cada elemento químico, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Quando os elétrons ligados ao átomo fotoabsorvedor pertencem à camada *1s*, a borda é chamada de borda K, e para o caso da camada *2p* a borda correspondente é chamada de borda L.

Quando um feixe de raios X monocromático incide sobre uma amostra de espessura x, a intensidade I, transmitida através do material, está relacionada ao coeficiente de absorção μ dado pela seguinte relação:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{4.1}$$

onde I_0 é a intensidade do fóton incidente. O coeficiente de absorção depende do material que se estuda e é uma função da energia. O produto $\mu.x$ é chamado de absorbância e é uma grandeza adimensional. É fácil visualizar a absorção de raios X, considerando a aproximação de um elétron: assim a absorção é vista como um único fóton sendo absorvido por um único elétron, que por sua vez é excitado a um nível atômico de energia mais alta. O gráfico que relaciona a absorbância de uma amostra com a energia é chamado de espectro de absorção.

4.2 Dicroísmo Circular Magnético de Raios X

O XMCD é obtido pela diferença entre dois espectros de absorção de raios X obtidos com polarizações circulares opostas (direita e esquerda) para um campo magnético estático, aplicado ao longo do eixo do fóton incidente, ou mantendo-se a helicidade ($h = \pm 1$) do raio X fixa e invertendo-se a magnetização da amostra pela inversão do campo magnético aplicado. O XMCD pode ser classificado dentro dos efeitos magneto-ópticos que relacionam as propriedades espectroscopicas e ópticas com o estado magnético de um sistema. Na absorção de raios X, o átomo absorve um fóton, dando lugar a uma transição de um elétron do caroço até um estado vazio acima do nível de Fermi. As bordas de absorção têm energias características de cada elemento, e devido às regras de seleção dipolar, os estados finais, com diferentes simetrias, podem ser explorados escolhendo o estado inicial.

Os materiais magnéticos quando iluminados com raios X absorvem de forma diferente a luz circularmente polarizada à direita daquela circularmente polarizada à esquerda, se existir uma componente da magnetização paralela à direção de propagação dos fotons. Essa diferença é chamada de dicroísmo circular magnético, e é definida através de:

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} \tag{4.2}$$

onde σ^+ e σ^- são as seções eficazes de absorção do material para a luz circularmente polarizada à esquerda è a direita respectivamente. Estas seções eficazes podem ser expressas pela regra de ouro de Fermi [43]

$$\sigma^{\pm} = \frac{\pi\omega}{2I} \sum_f |\langle\psi_f|H^{\pm}|\psi_i|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega) \tag{4.3}$$

onde ω é a freqüência angular do fóton incidente, I e o módulo do vetor de Poynting da luz incidente, $|\psi_f\rangle$ e $|\psi_i\rangle$ são as funções de onda atômica dos estados inicial e final do fotoelétron, $H^{\pm}$ é o hamiltoniano de interação (que é diferente para diferentes polarizações de luz incidente) e $\rho(E)$ é a densidade de estados de energia do átomo. E_i e E_f são as energias dos estados inicial e final do elétron.

O hamiltoniano de interação se exprime na forma de observáveis de posição, não agindo sobre o spin, o que significa que o spin do fotoelétron não se altera no processo de absorção. Seguindo este argumento, podemos separar as expressões da seções eficazes de absorção em duas partes, uma para o spin majoritário $\uparrow$ e outra para o spin minoritário $\downarrow$, de forma que

$$\begin{aligned}\sigma^{\pm} = \frac{\pi\omega}{2I} \sum_f |\langle\varphi_f^{\uparrow}|H^{\pm}|\varphi_i^{\uparrow}\rangle|^2 \rho_{\uparrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) + \\ \frac{\pi\omega}{2I} \sum_f |\langle\varphi_f^{\downarrow}|H^{\pm}|\varphi_i^{\downarrow}\rangle|^2 \rho_{\downarrow}(E_f = E_i + \hbar\omega)\end{aligned} \tag{4.4}$$

onde $\rho^{\uparrow}$ e $\rho^{\downarrow}$ são as densidades de estados vazios para spin majoritário e minoritário acima do nível de Fermi. φ representa a parte espacial da função de onda do elétron, enquanto $\uparrow$ ou $\downarrow$ exprimem o número quântico de spin da função de onda.

A equação anterior é ainda complicada; portanto, é necessário fazer algumas aproximações adicionais. Supondo que a densidade de estados $\rho(E)$ seja independente da projeção do momento angular orbital m_l, e que os elementos de matriz não sejam sensíveis à separação de energia dos sub-níveis magnéticos, podemos reescrever as equações para as seções de absorção do seguinte modo:

$$\sigma^+ = \alpha_\uparrow^+ \rho_\uparrow + \alpha_\downarrow^+ \rho_\downarrow \tag{4.5}$$

$$\sigma^- = \alpha_\uparrow^- \rho_\uparrow + \alpha_\downarrow^- \rho_\downarrow \tag{4.6}$$

Onde $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm}$ é um somatório de elementos de matriz entre o estado inicial e todos os estados finais, cada um caracterizado por uma projeção de momento angular m_l^f. Estes coeficientes $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm}$ são as probabilidades de excitar um elétron de spin $\uparrow$ ou $\downarrow$ com radiação circularmente polarizada à esquerda (+) ou à direita (-).

$$\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm} = \sum_{m_l^f} |\langle \varphi_{m_l^f}^{\uparrow\downarrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\uparrow\downarrow} \rangle|^2 \tag{4.7}$$

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \sum_{E_f} \rho_{\uparrow\downarrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) \tag{4.8}$$

Com estas aproximações feitas, podemos redefinir o sinal do dicroísmo, dado na equação 4.2, como:

$$\sigma^+ - \sigma^- = \rho_\uparrow(\alpha_\uparrow^+ - \alpha_\uparrow^-) + \rho_\downarrow(\alpha_\downarrow^+ - \alpha_\downarrow^-) \tag{4.9}$$

Agora, se o campo magnético aplicado é suficiente para saturar a amostra, podemos assumir, de acordo com [44], que $\alpha_\uparrow^+ = \alpha_\downarrow^-$ e $\alpha_\downarrow^+ = \alpha_\uparrow^-$; assim também definindo $\Delta\rho = \rho_\uparrow - \rho_\downarrow$ e $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$, temos a seguinte equação:

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} = \frac{\alpha_\uparrow^+ - \alpha_\downarrow^+}{\alpha_\uparrow^+ + \alpha_\downarrow^+} . \frac{\Delta\rho}{\rho} \tag{4.10}$$

Onde define-se o fator de Fano como;

$$P_e = \frac{\alpha_\uparrow^+ - \alpha_\downarrow^+}{\alpha_\uparrow^+ + \alpha_\downarrow^+} \tag{4.11}$$

Este fator valoriza o grau de polarização do fotoelétron originado no processo de absorção, o qual varia de sistema para sistema, sendo para as bordas L_2 e L_3 igual à -0,5 e -0,25, respectivamente [45]. Até agora temos considerado que a polarização da luz é 100%, mas isto no caso geral, não é verdadeiro, e em nossas medições temos trabalhado com 75%. Assim podemos resumir que a medida XMCD é proporcional à diferença de densidade de estados vazios acima do nível de Fermi, e como essa diferença é proporcional ao momento magnético de spin da camada de valência, a técnica XMCD fornece informação sobre o momento magnético da amostra, de forma seletiva ao elemento. Assim também o sinal XMCD indica o sentido do momento magnético da camada de valência.

O magnetismo nos metais de transição depende do comportamento coletivo dos elétrons itinerantes, e suas propriedades são determinadas pelos elétrons $3d$. Para os elementos Fe, Co e Ni a contribuição combinada dos estados $4s$ e $4p$ ao momento de spin magnético é menor que 5%, e o momento magnético orbital pode ser considerado "integralmente"devido aos elétrons $3d$, descrito por Söderlind *et al.* [46], como mostrado na Tabela 4.1. De particular importância são a interação de troca magnética e a interação spin-órbita, as quais são a origem dos momentos magnéticos de spin e orbital. O momento magnético total é a soma das contribuições orbital e de spin, e na maioria dos casos é dominada (quase 90%)pelo momento de spin. Apesar do seu pequeno valor absoluto, o momento orbital tem um papel importante no magnetismo, podendo ser visto como a origem macroscópica da anisotropia magnetocristalina Esta é interpretada como a diferença na energia da interação spin-órbita, quando a direção de magnetização é mudada a partir do eixo fácil até o eixo difícil de magnetização [47].

Tabela 4.1: Valôres teóricos dos momentos magnéticos em μ_B; Söderlind [42].

Elemento	M_{Tot}	M^d_{spin}	M^{sp}_{spin}	M_{orb}
Fe	2,28	2,26	-0,07	0,09
Co	1,71	1,64	-0,07	0,14
Ni	0,69	0,64	-0,02	0,07

4.3 Modelos Teóricos do XMCD

4.3.1 Modelo de Dois Passos

O origem do XMCD para os metais de transição *3d* pode ser explicada com o modelo qualitativo de dois passos, descrito por Schütz *et al.* [15].

No primeiro passo; assume-se que a magnetização $\overrightarrow{M}$ e o vector de onda $\overrightarrow{k}$ são colineares. O raio X polarizado circularmente tem seu spin paralelo $+\hbar$ (spin up $\uparrow$) ou antiparalelo, $-\hbar$ (spin down $\downarrow$) em relação ao vector $\overrightarrow{M}$. Um fóton de polarização circular excita e polariza um elétron do caroço desde a camada p; ele ganha polarização de spin na interação, e pode-se dizer que transfere seu momento angular, $+\hbar$ e -$\hbar$, respectivamente ao foto-elétron excitado. Como o estado 2p é dividido pela interação spin-órbita em $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, logo o momento angular do fóton é transferido a ambos os graus de liberdade spin e orbital do elétron excitado. No modelo de Stoner para o ferromagnetismo, existe uma assimetria no número de estados com spin *up* e *down*; a interação de troca ocasiona uma diferença de energia entre as duas bandas, gerando um momento magnético resultante.

No segundo passo; a banda de valência d atua como um detector para os elétrons de caroço excitados; o foto-elétron é capturado nos estados vazios da banda de valência e assim a probabilidade de transição é dependente do número de estados finais disponíveis com spin paralelo ao spin do foto-elétron. O desequilíbrio de estados vazios na banda $3d$ conduz a um processo de excitação seletiva de spin, e fornece a informação sobre a polarização do spin nos estados *d*. Portanto, o efeito dicróico é proporcional à diferença dos estados não ocupados com spin *up* e spin *down*, isto é, proporcional ao momento de spin magnético. Na Figura 4.1 este modelo é apresentado.

Em resumo, a existência do XMCD nas bordas $L_{2,3}$ é devida à interação spin-órbita dos elétrons do caroço e ao acoplamento de troca na banda de valência.

4.3.2 Regras de Soma

As regras de soma magneto-ópticas surgiram dentro do formalismo dos elétrons localizados e foram descritas por Thole *et al.* [48] e Carra *et al.* [49]. Estas regras, com alguns aproximações, relacionam quantitativamente o valor do sinal da área dicroíca ao valor no

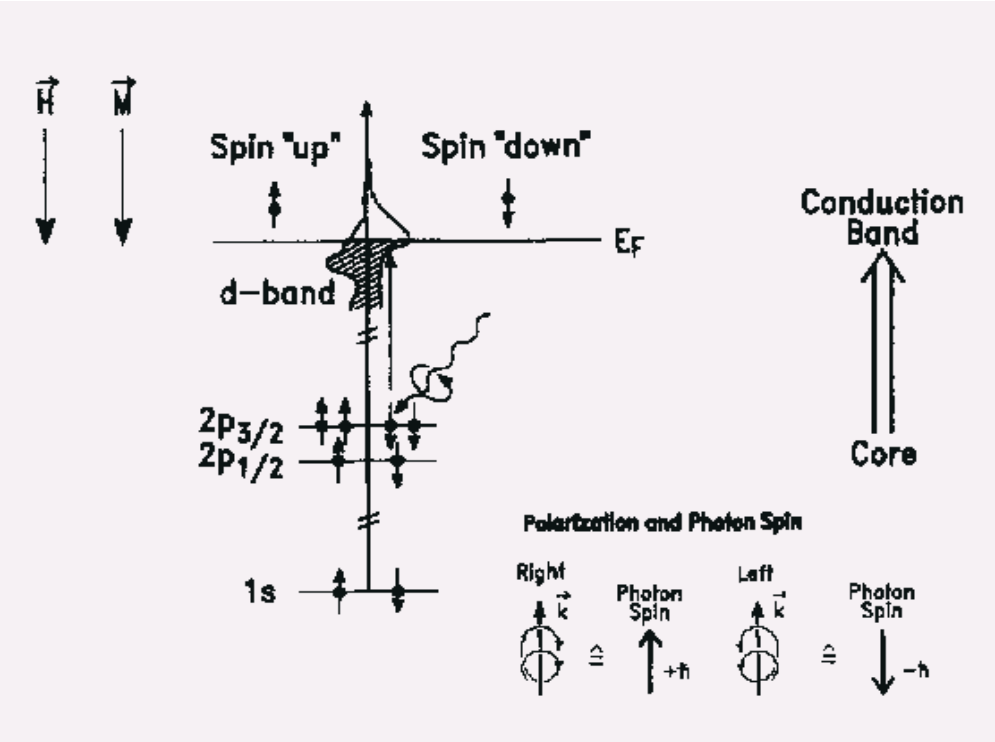

Figura 4.1: Esquema representando o modelo de dois passos. A luz polarizada circularmente é absorvida na borda $L_{2,3}$ originando uma transição dos spins *up* e *down*, dependendo do seu estado de polarização [43].

estado fundamental do operador magnético de spin S_Z e orbital L_Z, projetados sobre o eixo de quantização (eixo de aplicação do campo magnético). As transições $2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3d$ e $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3d$, tem o mesmo sinal e valor de polarização orbital, enquanto que a polarização do spin da transição $2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3d$ tem sinal oposto e apresenta o dobro do valor da transição $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3d$. Devido a este comportamento diferente do sinal na borda $L_{2,3}$, as contribuições dos momentos magnéticos de spin e orbital definem uma base ortonormal, e pode ser usada para separar o sinal em suas componentes de spin e orbital, a qual é descrita pelas regras de soma [50]. Na descrição a seguir suporemos que a borda de absorção analisada seja uma borda L. Assim aqui serão apresentados somente os resultados finais; para um aprofundamento no tema, recomenda-se a leitura das seguintes referencias [48, 49, 51].

De acordo com Thole *et al.* [48], a primeira regra de soma está relacionada ao momento orbital, esta associa à área sobre a curva XMCD na borda de um nível fundamental com o valor médio por elétron do operador momento orbital L_Z da camada de valência, segundo

a expressão:

$$\langle L_Z \rangle = \frac{2l(l+1)(4l+2-n_h)}{l(l+1)+2-c(c+1)} \times \frac{\sigma^+_{tot} - \sigma^-_{tot}}{\sigma^+_{tot} + \sigma^-_{tot} - \sigma^0_{tot}} \tag{4.12}$$

onde l é o número quântico orbital do estado final no processo de absorção, c é o do caroço, n_h é o número de vacâncias na camada de valência (isto é a camada que recebe ao fotoelétron) e σ^+_{tot}, σ^-_{tot} e σ^0_{tot} são as integrais dos espectros de absorção para a luz circularmente polarizada à esquerda, à direita e linearmente polarizada.

Entretanto a regra de soma para o momento de spin, baseia-se na separação num nível profundo de energia por efeito do acoplamento spin-órbita; esta regra fornece um resultado que é uma combinação linear dos valores médios do operador de momento de spin S_Z e do operador dipolo magnético T_Z. Esta regra de soma tem uma expressão complexa, já que envolve algumas aproximações adicionais. De acordo com Carra *et al.*, [49], a expressão completa para a regra de soma, é a seguinte:

$$\langle S_Z \rangle = \frac{3c(4l+2-n_h)}{l(l+1)-2-c(c+1)} \times \frac{\sigma^+_{j+} - \sigma^-_{j+} - \frac{c+1}{c}(\sigma^+_{j-} - \sigma^-_{j-})}{\sigma^+_{tot} + \sigma^-_{tot} - \sigma^0_{tot}} - \frac{l(l+1)[l(l+1)+2c(c+1)+4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n_h)} \langle T_Z \rangle \tag{4.13}$$

onde σ_{j+} e σ_{j-} são as seções de choque parciais para os estados finais $(c+\frac{1}{2})$ e $(c-\frac{1}{2})$ que correspondem às bordas L_3 e L_2, respectivamente, e $\langle T_Z \rangle$ é o valor esperado do operador momento magnético dipolar. Esta última regra de soma não permite obter separadamente os valores de S_Z e T_Z, o que a torna pouco aplicável. Assim, para muitos sistemas este valor pode ser desprezado, ou então calculado a partir do conhecimento do campo cristalino.

Existem duas contribuições principais na derivação destas duas regras de soma, (i) os elementos radiais de matriz são constantes para todas as transições, (ii) nenhum processo de hibridização existe entre diferentes camadas l (l é um bom número quântico). O valor de $\langle T_Z \rangle$ também tem que ser desprezível para a determinação de $\langle S_Z \rangle$ diretamente do espectro XMCD. As suposições (i) e (ii) falham em materiais reais, e $\langle T_Z \rangle$ é pequeno

somente para átomos com simetria cúbica [52]. Assim, foi necessária a verificação experimental destas regras, o que foi feito para o Fe e o Co massivos, no trabalho feito por Chen *et al.* [53], que determinaram que o momento magnético orbital para um filme de cobalto é de $0,154\mu_B$ e o momento de spin é $1,62\mu_B$, enquanto que para o Fe os momentos orbital e de spin são $0,085\mu_B$ e $1,98\mu_B$ respectivamente.

4.4 Análises dos Dados

A análise dos dados experimentais é baseada na aplicação das regras de soma para o cálculo das magnitudes dos momentos magnéticos orbital e de spin [48, 49]. Nesta seção serão abordados temas como normalização do espectro de absorção, função degrau, área isotrópica, entre outros.

Para efeitos de ilustração apresentamos na Figura 4.2 um espectro característico XMCD de um filme do Fe, obtido na linha de luz SGM do LNLS. Na parte superior mostra-se os espectros de absorção na borda do Fe das transições $2p \rightarrow 3d$ mantendo-se constante a polarização circular do fóton incidente, com vetor de onda $\overrightarrow{k}$, e variando a orientação do campo magnético aplicado. Assim para uma amostra com magnetização $\overrightarrow{M}$ paralela ao vetor de onda k do fóton incidente, a absorção na borda L_3 (transições $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3d$) é maior quando comparada à configuração antiparalela, ocorrendo uma situação oposta na borda L_2 (transições $2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3d$). Mostra-se também a diferença entre os dois espectros de absorção que é denominada o sinal dicróico, [50], que dá origem às áreas dicróicas A_3 e A_2 correspondentes às bordas de absorção L_3 e L_2, respectivamente.

Para a obtenção dos dados, é recomendável registrar os espectros de absorção com energia pelo menos 20eV inferior às bordas L_3 e L_2, respectivamente, seguindo a Tabela 4.2. Assim também é recomendável obter 2 ou 3 espectros de absorção para cada orientação de magnetização, isto para ter uma melhor estatística.

4.4.1 Normalização do Espectro de Absorção

O primeiro passo para obter bons resultados a partir dos espectros obtidos é o seu processo de normalização, o qual é necessário devido ao fato de que o sinal dicróico é muito menor

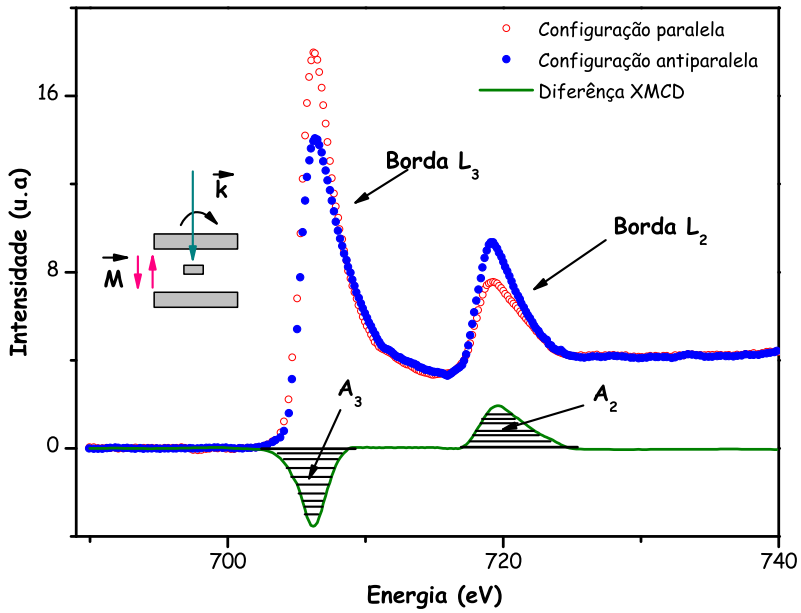

Figura 4.2: Espectro de absorção experimental nas bordas L_3 (706,8 eV) e L_2 (719,9 eV) do elemento Fe, quando o vetor de onda do fóton incidente k é paralelo à magnetização M (○) e quando a magnetização é antiparalela (●). O espectro XMCD é obtido pela diferença dos espectros de absorção, sendo $A_3 < 0$ e $A_2 > 0$ as áreas dicróicas nas bordas L_3 e L_2 respectivamente.

Tabela 4.2: Energias de ligação eletrônica de alguns elementos de transição em suas formas naturais, em electron volts [44].

Elemento	K 1s	$L_2 2p_{\frac{1}{2}}$	$L_3 2p_{\frac{3}{2}}$	Intervalo de Energia
O	543,1			[530-560]
Mn	6539	649,9	638,7	[630-660]
Fe	7112	719,9	706,8	[690-735]
Ni	8333	870,0	852,7	[840-880]
Cu	8979	952,3	932,7	[915-970]
Au	80725	13734	11919	

do que sinal da absorção; portanto, cuidados especiais devem ser tomados para reduzir o nível de ruido e evitar problemas como a instabilidade da órbita dos elétrons no anel, efeitos de variações térmicas no *hall* experimental, entre outros.

O processo de normalização dos espectros leva em conta o decaimento da energia. Minimiza os efeitos de instabilidade, tanto em energia quanto em intensidade do feixe do luz síncrotron, além de outras diferenças entre as absorbâncias, tais como variações ao longo do tempo na posição do feixe e na escala de energia e eficiência do monocromador de *grade* esférica (SGM).

Para o processo de normalização foi implementada uma instrumentação que permite a normalização durante a aquisição dos dados. Isto é possível devido à presença de uma tela de ouro anterior à amostra, que não altera o sinal de absorção dos espectros analisados, pois a energia para as transições eletrônicas do elemento ouro ocorrem em energias muito maiores do que para os elementos analisados neste trabalho (Fe, Ni, Mn, Cu e O).

Na Figura 4.3 mostra-se os espectros de absorção do Fe, para uma configuração do vetor de onda do fóton incidente paralelo ao sentido do campo magnético aplicado, sem normalização (∘) e normalizado (•) onde pode-se ver o espectro correspondente à tela de ouro. O procedimento de normalização consiste em obter a relação linear de ajuste para a tela de ouro, que é dado por uma equação do tipo *y=a+bx*, e logo fazendo a divisão do espectro que se deseja normalizar. Este mesmo procedimento é usado para todos os espectros.

Após o processo de normalização dos espectros de absorção, é feita a diferença destes para os dois tipos de magnetização para obter o sinal dicróico. A partir deste sinal é possível calcular os valôres das áreas dicróicas A_3 e A_2 nas bordas L_3 e L_2, respectivamente, tomando os limites de integração das bordas no lugar onde elas são nulas.

Fazendo um cálculo das regras de soma para o caso das bordas $L_{2,3}$ dos metais de transição, estudados neste trabalho de dissertação, onde *l=2 (3d)* e *c=1 (2p)*, substituindo estes valôres na equação (4.12) e (4.13) temos o seguinte resultado:

$$\langle L_Z \rangle = 2(10 - n_h) \times \frac{\sigma^+_{tot} - \sigma^-_{tot}}{\sigma^+_{tot} + \sigma^-_{tot} - \sigma^0_{tot}} \tag{4.14}$$

$$\langle S_Z \rangle = \frac{3(10 - n_h)}{2} \times \frac{\sigma^+_{j+} - \sigma^-_{j+} - 2(\sigma^+_{j-} - \sigma^-_{j-})}{\sigma^+_{tot} + \sigma^-_{tot} - \sigma^0_{tot}} - 3,5\langle T_Z \rangle \tag{4.15}$$

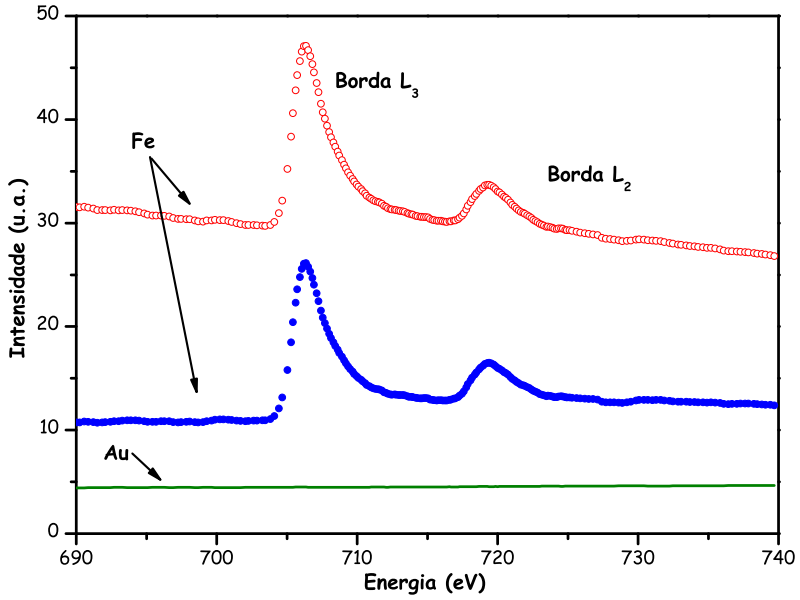

Figura 4.3: Espectro experimental de absorção na borda do Fe, para o espectro sem a normalização (○) e espectro normalizado (●). A presença do elemento Au nesta borda de energia (linha contínua) não altera a sinal do espectro de Fe, devido a sua diferente energia de transição eletrônica.

Fatores que geram erros nos resultados obtidos são o número de vacâncias na camada *3d*, o valor de n_h que pode apresentar grande margem de incerteza e a falta de um procedimento adequado para o cálculo da integral de normalização que aparece no denominador das regras de soma (no caso principal que se refere à separação das bordas L_2 e L_3 e na retirada da parte contínua do espectro de absorção). Estes problemas podem ser eliminadas se ao invés de calcularmos $\langle L_Z \rangle$ e $\langle S_Z \rangle$ separadamente, calcularmos a razão entre estas duas grandezas, uma vez que nesse caso, o fator de normalização que aparece nos denominadores das equações (4.15) e (4.16) e o número de vacâncias (n_h) são simplificadas. Assim de acordo com Wu e Freeman [54] temos a seguinte relação:

$$\frac{\langle L_Z \rangle}{2\langle S_Z \rangle + 7\langle T_Z \rangle} = \frac{2}{3} \times \frac{\sigma^+_{tot} - \sigma^-_{tot}}{\sigma^+_{j+} - \sigma^-_{j+} - 2(\sigma^+_{j-} - \sigma^-_{j-})} \tag{4.16}$$

4.4.2 A Função Degrau

Para a aplicação das regras de soma é necessário eliminar as contribuições das excitações dos foto-elétrons dos estados do continuo. Na condição de que o momento magnético dos metais de transição é devido aos estados *3d*, os estados não ocupados *s* e *p* são sempre subtraídos como uma função degrau. Esta curva degrau é obtida a partir da média dos espectros de absorção para a configuração paralela e antiparalela à direção do vetor de onda do fóton incidente, como é apresentada na Figura 4.4 que mostra também as principais variáveis utilizadas no cálculo. Experimentalmente usa-se uma função introduzida por Chen *et al.* [53], na forma apresentada por Alvarenga *et al.* [55]:

$$y = \frac{h_3}{1 + e^{-k_3(x-x_3)}} + \frac{h_2}{1 + e^{-k_2(x-x_2)}} \tag{4.17}$$

sendo as alturas dos degraus h_3 e h_2 obtidas a partir das seguintes relações:

$$h_3 = \tfrac{2}{3} I_3 \text{ e } h_2 = \tfrac{1}{3} I_2$$

as demais variáveis representam:

- I_3 e I_2 são as intensidades dos últimos 15 eV.
- x_3 e x_2 são os centros das linhas.
- k_3 e k_2 são a meia largura das linhas.

4.4.3 Área Isotrópica

Após ter calculado a função degrau, o passo seguinte é o cálculo da área de absorção isotrópica A^{ISO}. Este cálculo depende da seção de absorção da luz linearmente polarizada que é raramente calculada I^0 que é necessária para aplicação das regras de soma. Em lugar disto fazemos o cálculo aproximado através da diferença da média dos espectros de absorção e a função degrau, como pode ser visto na Figura 4.5.

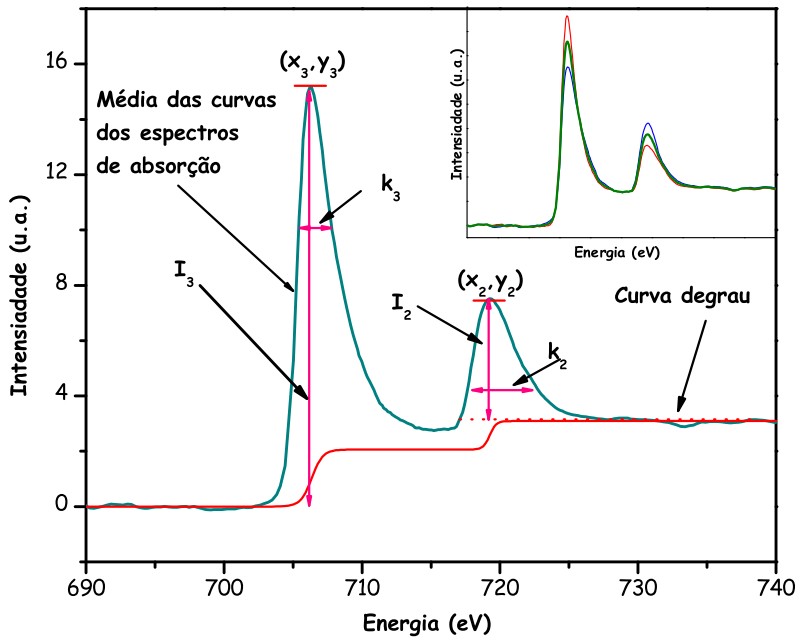

Figura 4.4: Média do espectros de absorção na borda $L_{2,3}$ do Fe, para o cálculo da curva degrau.

4.4.4 Aplicação das Regras de Soma

A aplicação das regras de soma fornece os valôres dos momentos orbitais m_{orb} e de spin m_{spin}^{eff} que podem ser determinados utilizando as seguintes equações [56];

$$m_{spin}^{eff} = -\frac{2n_h}{P_c \cos\theta} \cdot \frac{A_3 + 2A_2}{2A^{ISO}} \tag{4.18}$$

$$m_{orb} = -\frac{4n_h}{3P_c \cos\theta} \cdot \frac{A_3 - A_2}{2A^{ISO}} \tag{4.19}$$

onde n_h é o número de estados-d vazios, P_c é o grau de polarização circular dos raios X, θ é o ângulo entre o vetor de onda do fóton incidente e à normal à superfície da amostra, A_3 e A_2 são as áreas dos espectros XMCD, representadas na Figura 4.2. O valor do n_h

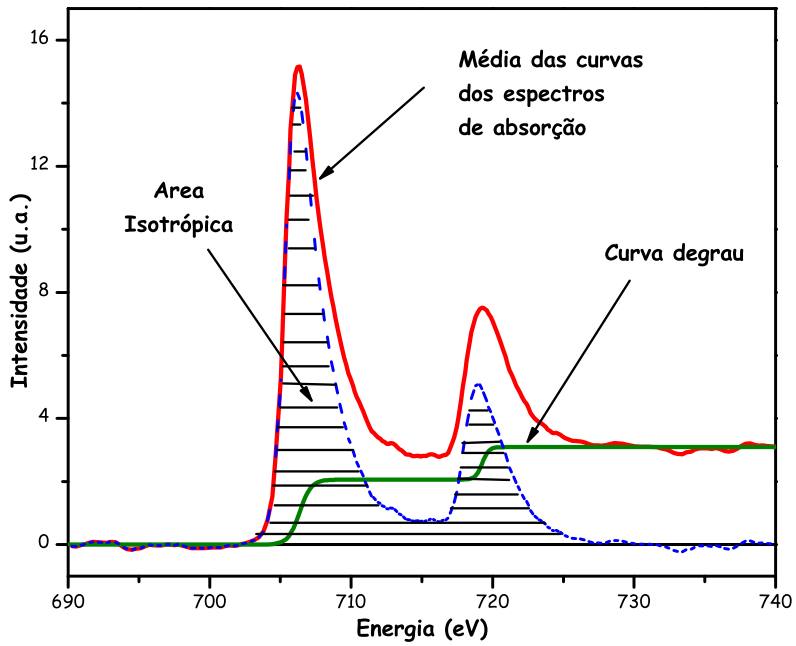

Figura 4.5: Média do espectros de absorção na borda $L_{2,3}$ do Fe mostrando a curva degrau, a área isotrópica é obtida a partir da diferença da média dos espectros de absorção e a curva degrau.

é obtido de cálculos teóricos feitos por Kunes *et al.* [57] fornecidos na Tabela 4.3 e P_c é uma quantidade específica da linha do feixe (ao redor de 75%).

Por definição, o momento magnético de um material magnético é a soma do momento magnético orbital e de spin, não existindo outra contribuição como o momento magnético dipolar; portanto, definimos o momento de spin efetivo m_{spin}^{eff} como a soma das contribuições do momento de spin m_s e a de momento do dipolo magnético m_T, isto de acordo com a equação (4.13) tem a seguinte forma [56];

$$m_s^{eff} = m_s + \frac{(4l+6)}{l} m_T \tag{4.20}$$

Tabela 4.3: Momentos magnéticos orbitais para FM $3d$, onde M_l (calc.) é obtido a partir de cálculos teóricos e M_l(r.s.) é obtido através das regras de soma. M_s é o momento magnético de spin e n_h são os números de buracos na banda $3d$, [51].

Elemento	$M_l(calc)$	$M_l(r.s.)$	n_h	M_s
Fe (FeNi)	0,072	0,067	6,04	2,76
Ni (FeNi)	0,056	0,052	8,26	0,71
bcc Fe	0,047	0,041	6,04	2,23
fcc Ni	0,052	0,043	8,18	0,62

4.5 Conclusões

Alguns materiais magnéticos quando iluminados com raios X absorvem de forma diferente a luz circularmente polarizada à direita daquela circularmente à esquerda. O dicroísmo circular magnético de raios X traduz a dependência do processo de absorção em relação à vetor de magnetização da amostra é a helicidade da luz circularmente polarizada. Como foi descrevido neste capítulo nas medidas de XMCD, n a região dos raios X moles adotam como forma de detecção o rendimento total de elétrons, o qual é sensível a parte superficial da amostra, por exemplo, uma profundidade de escape ao redor de 50 Å a 70 Å. Assim a técnica de XMCD mede diretamente as diferenças entre densidades de estados vazios de spin majoritário e minoritário no nível de Fermi, sendo portanto diretamente proporcional ao momento magnético do átomo. E com a aplicação das regras de soma, pode-se quantificar a contribuição dos momentos magnéticos orbital e de spin para o magnetismo total da amostra.

Capítulo 5
Experimental

Neste capítulo serão descritos alguns detalhes do processo de preparação e controle das amostras, bem como uma descrição geral das técnicas de medida de magnetoresistência, de magnetização e difração de raios X. Na segunda parte será apresentado o perfil da linha de luz SGM do LNLS, a qual foi utilizada nestas experiências, assim como outros detalhes experimentais relevantes à sua realização.

Existem numerosas técnicas disponíveis para a deposição de filmes finos e o *sputtering* é um das mais versáteis e muito empregada na tecnologia de filmes finos para a preparação de vários tipos de materiais. Algumas vantagens sobre as outras técnicas são:

- Alta uniformidade das espessuras dos filmes depositados.
- Boa adesão ao substrato.
- Melhor reprodutibilidade dos filmes.
- Relativa simplicidade no controle das espessuras.

5.1 Sistema *Magnetron Sputtering*

O processo de *sputtering* consiste na extração de átomos da superfície de um eletrodo devido à troca de momentos dos íons que bombardeiam os átomos da superfície. O termo "deposição por *sputtering*", é vinculado a uma grande quantidade de processos, todos tendo em comum o uso de um material alvo que será depositado como catodo durante a descarga luminosa. O material é arrancado deste alvo e transportado até o

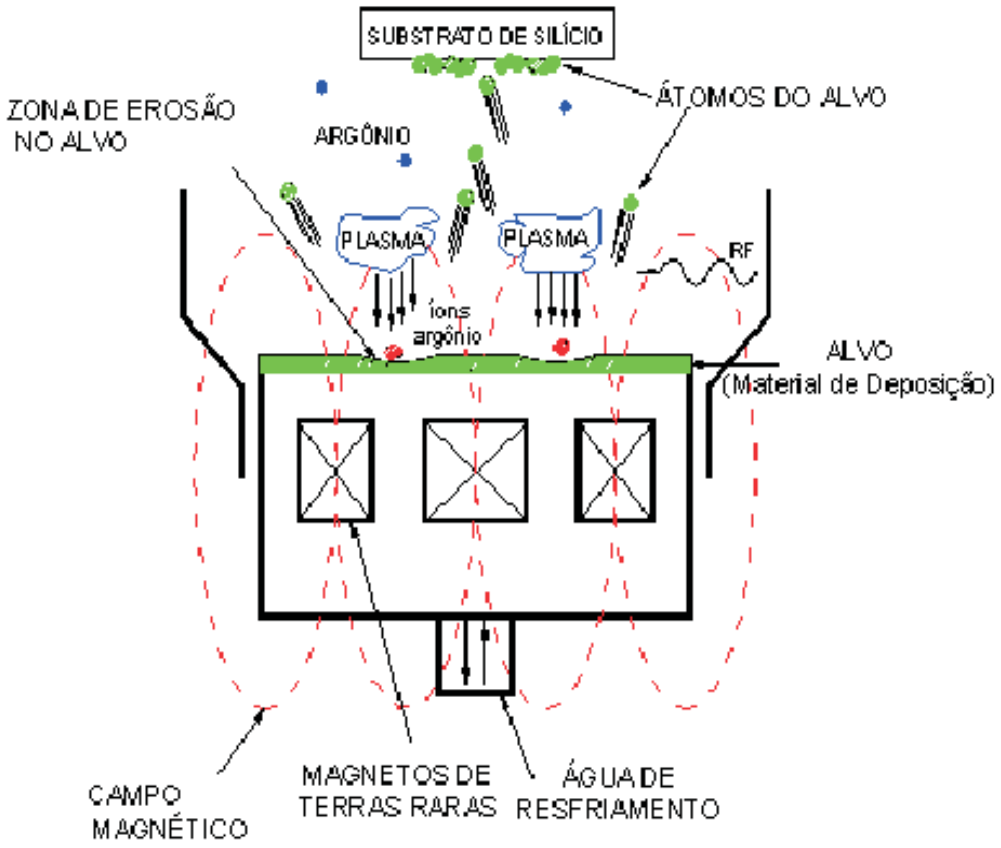

Figura 5.1: Esquema do processo de preparação de filmes finos através da técnica de *Magnetron Sputtering*. As linhas tracejadas, em vermelho, referem-se às linhas de campo magnético gerado pelos ímãs colocados na base da fonte, [58].

substrato onde se forma o filme. Assim pode-se depositar filmes de metais puros ou ligas usando descargas de gases nobres. É possível também depositar materiais compostos por *sputtering* utilizando alvos elementares com adição de gases reativos (Figura 5.1).

Uma técnica de deposição baseada neste princípio é o *magnetron sputtering*, caracterizado pelo uso de campos magnéticos transversais ao campos elétricos da superfície do alvo. Os elétrons produzidos no cátodo são acelerados na direção do ânodo pelo campo elétrico *DC* em um movimento helicoidal ao redor das linhas do campo magnético devido à força de Lorentz. A aplicação deste campo magnético transversal dá lugar a mudanças importantes no processo básico do *sputtering*. Os elétrons secundários originados no alvo não bombardeiam o substrato pois são capturados em trajetórias cicloidais perto do alvo, aumentando a eficiência da ionização dos átomos de argônio, como se a pressão do gás

fosse maior. Dois eletrodos são instalados na câmara: um deles é o alvo e tem potencial negativo. Um suporte com um substrato é colocado no lado oposto ao alvo e é aterrado, ou mantido em potencial flutuante. Os íons produzidos pelo campo elétrico no gás rarefeito são acelerados em direção ao alvo, arrancando átomos e moléculas (neutras) pela transferência de energia. As partículas pulverizadas do alvo se deslocam através do gás e se depositam sobre o substrato. A energia ótima dos íons está entre 10 e 5 keV [58]. A técnica do *magnetron sputtering*, emprega um plasma[1] confinado magneticamente, próxima à superfície do alvo. Este plasma pode ser produzido por uma corrente DC para alvos metálicos ou por radio freqüência (RF), para os materiais isolantes à temperatura ambiente (óxidos, cerâmicas supercondutoras, etc).

As amostras do tipo válvulas de spin foram produzidas pela técnica de *magnetron sputtering* no Laboratório de Filmes Finos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. O sistema de deposição é do tipo *ATC-2400 AJA*, cujo esquema está representado na Figura 5.2, o qual permite a deposição de diversas configurações de multicamadas, dependendo do tipo de estrutura que se deseja produzir. O sistema pode operar de dois modos: corrente direta (DC) ou rádio freqüência (RF). É composto por duas câmaras de forma cilíndrica; na principal encontram-se dispostas circularmente quatro fontes "magnetron"(duas de 5cm e duas de 3cm de diâmetro) que podem ser mudadas dependendo do tipo de material alvo desejado (magnético, não magnético ou isolantes). A câmara secundária possui um sistema de vácuo independente, o que permite introduzir e retirar o porta-substratos da câmara principal, sem a perda do vácuo da mesma. Uma das características do sistema *ATC-2400 AJA* é a pressão de base, que é muito baixa (8-10 mTorr), possibilitando o crescimento dos filmes com baixa quantidade de defeitos e impurezas, originárias do gás residual utilizado para manter o plasma e fazer o *sputtering*. O sistema contém dois manipuladores: um para trasladar o porta substrato da câmara secundária para a principal e viceversa, e outro é utilizado para girar o porta substrato dentro da câmara principal. O porta substrato está apoiado sobre uma base rotatória, na qual pode-se fixar até 6 porta-substratos, caso que se pretenda fazer uma deposição seqüencial das amostras, sem mudar as condições de preparação. O substrato sobre o qual é feita a deposição fica na caixa de deposição. No momento da deposição, com o objetivo de manter isolado os plasmas

[1]Um plasma é um estado gasoso complexo da matéria, composto de radicais livres, elétrons, fotons, íons e várias espécies neutras.

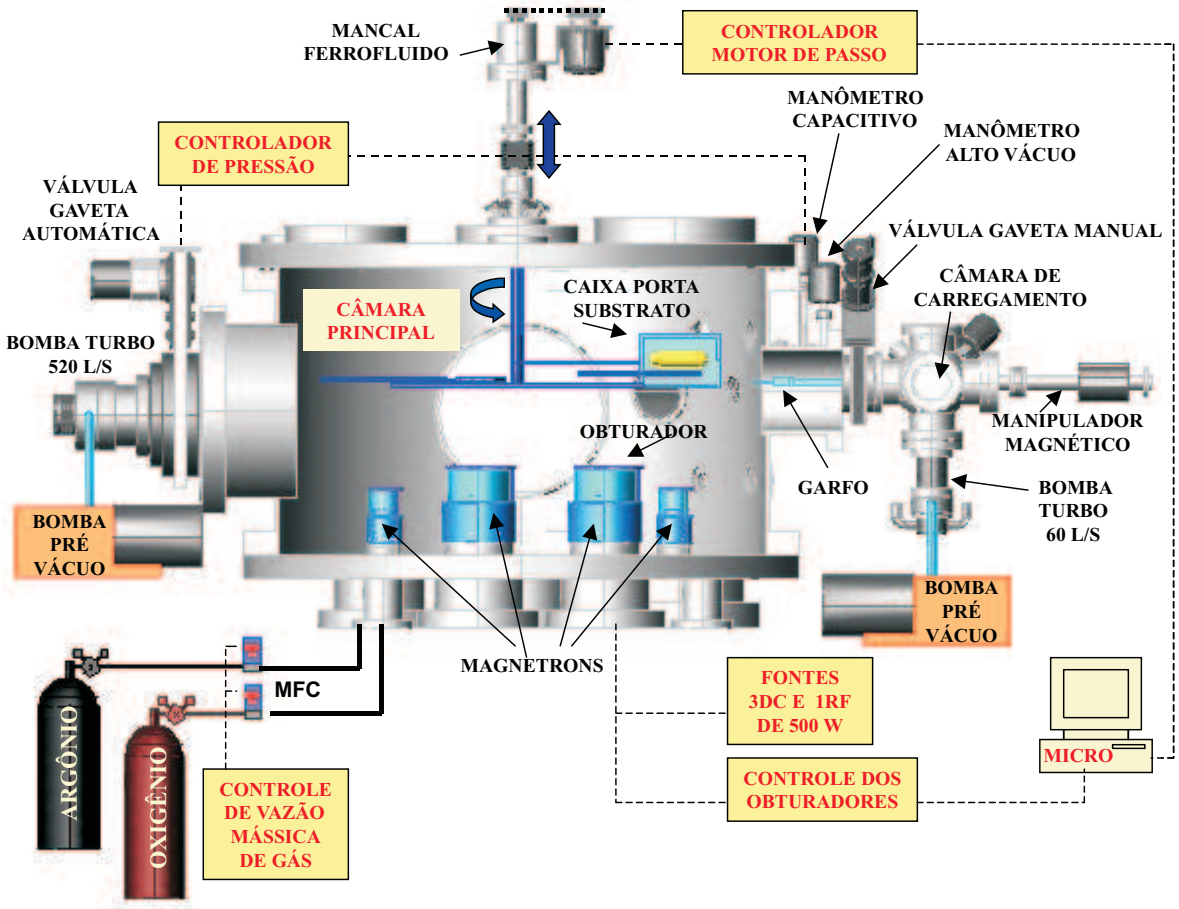

Figura 5.2: Esquema do sistema de produção de filmes finos pelo método de *Magnetron Sputtering* do laboratório de filmes finos do CBPF, [59].

de cada alvo e também o substrato, utilizam-se chaminés metálicas com obturadores circulares (*shutters*) no seu extremo superior. A operação destes manipuladores é feita por um programa de computador que controla simultaneamente o posicionamento do porta-substrato (o movimento da base rotatória), a seqüencia das camadas, o tempo de cada deposição, e também a abertura e o fechamento dos obturadores.

O controle do plasma, do fluxo de massa do gás e da pressão do gás é feito manualmente; estes dois últimos são regulados pelos controladores modelo MKS 247C e VAT-modelo PM5 respectivamente. O controle da pressão é regulado pela abertura de uma válvula tipo gaveta, que se mantém estável em uma pressão pré-fixada (pressão de trabalho). A variação da pressão é controlada por um sistema de realimentação (*feedback*) na válvula gaveta. A entrada dos gases é feita por duas vias: diretamente nos alvos

através da entrada que passa por baixo da fonte, ou pela entrada lateral da câmara de deposição. O sistema possui dois controladores, permitindo controlar simultaneamente o fluxo de dois gases diferentes, como por exemplo argônio puro e o oxigênio, que podem ser misturados ao entrar na câmara principal, por qualquer uma das duas entradas citadas anteriormente.

***Sputtering* reativo**

A técnica de *sputtering* e suas variantes permitem a deposição de filmes em atmosfera de argônio ou na presença de gás reativo. Uma das possibilidades do uso deste acessório, foi utilizada na elaboração das amostras da presente dissertação de tese, que é o *sputtering* reativo, ou seja *sputtering* com uma pressão parcial de argônio e oxigênio, o que permitiu a obtenção de diferentes óxidos, a partir de alvos de elementos puros [59]. A pressão residual força das câmaras principal e a secundaria é controlada independentemente por uma bomba primaria marca *ALCATEL* e uma bomba *Turbo Drag* da marca *Balzers*. Detalhes do sistema de deposição, instrumentação e descrição detalhada do funcionamento e manutenção do sistema *magnetron sputtering*, são dadas por Mello [58].

5.2 Preparação das Válvulas de Spin

Nosso interesse é conhecer o comportamento dos momentos magnéticos orbital e de spin nas interfaces NM/FM e também no meio da camada FM e sua variação ao inserir uma camada nano-oxidada, dependendo da distância ou profundidade à camada desejada (seja a camada FM fixa ou livre ou a camada AF). Não tendo a disponibilidade de preparar os filmes e realizar as medições *in situ* após a deposição de cada camada [2], utiliza-se uma forma alternativa partindo das amostras prontas, fazendo o procedimento inverso, reduzindo a espessura por procedimento de *sputtering in-situ* na camada de medida de XMCD. Controlando o tempo de *sputtering* e a tensão aplicada, é possível controlar a espessura da camada retirada, seguindo as medições de dicroísmo circular magnético de raios X e fazendo para cada ensaio esta rotina. Portanto, fica claro o uso deste tipo de configuração do válvula de spin do tipo *bottom*.

[2]Este método é o mais usado pelos grupos de pesquisa

O processo de preparação das amostras consistiu das seguintes etapas:

- O sistema desenvolvido e estudado nesta dissertação tem a seguinte composição e estrutura; Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/WTi. Todas as amostras foram crescidas em presença de um campo magnético (480 Oe) de modo a induzir um eixo de anisotropia preferencial.

- Para a determinação das taxas de deposição, utilizou-se os valôres das taxas calculadas nos trabalhos anteriores feitos no laboratório como é apresentado na Tabela 5.1.

- A escolha das espessuras, foi feita para obter o maior valor da MR, tomando como referência trabalhos reportados na literatura [11, 12], e nos trabalhos feitos no mesmo laboratório com a mesma metodologia e sistema de deposição.

- Finalmente faz-se a inserção da camada nano-oxidada, de acordo com trabalhos relatados na literatura, [13, 60, 61]. O processo de oxidação natural *in situ*, é feito pela exposição da camada a uma mistura de gases composta por um fluxo de argônio e oxigênio de $0,065cm^3/s$ $0,25cm^3/s$, respectivamente, com uma pressão do trabalho de 120 mTorr. O controle da oxidação é feito pelo tempo de exposição da camada livre na mistura destes gases, conforme mostra a Tabela 5.1. A inserção da camada nano-oxidada no meio da camada livre foi feita em duas etapas: após a deposição das camadas AF, FM fixa e NM, deposita-se a camada FM livre até a metade e expõe-se a superfície ao fluxo dos gases e obtida a oxidação de uma nano-camada o restante da camada magnética continua a ser depositado.

Tabela 5.1: Constantes de deposição utilizadas durante a preparação da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*

Alvo	Taxa (Å/Seg)	Pressão Trabalho (mTorr)	I (mA)
Cu	1,43	2,00	54,0
FeMn	0,81	2,00	88,0
NiFe	1,36	2,00	97,0
WTi	1,43	2,00	157,0

5.3 Caracterização das Válvulas de Spin

As estrutura válvula de spin do tipo *bottom* foram caracterizadas *ex-situ*, à temperatura ambiente. O processo de caracterização consistiu em medições de transporte eletrônico (magnetoresistência) e de magnetização (SQUID), estas duas foram realizadas nas instalações do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF, de difração de raios X realizadas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade do São Paulo, e de dicroísmo circular magnético de raios X realizado nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS na linha D08A-SGM.

5.3.1 Caracterização Estrutural

Foram realizadas medidas de difração de raios X em alto ângulo (2θ variando desde 35 a 50 graus), com a radiação K_α do Cu ($\lambda = 1,5418$); isto para obter informação sobre a estrutura e a direção cristalográfica do sistema válvula de spin do tipo *bottom*.

5.3.2 Caracterização das Propriedades de Transporte Eletrônico: Magnetoresistência

O laboratório de *sputtering* do CBPF, dispõe de um sistema para medições da magnetoresistência à temperatura ambiente, utilizando o método das quatro pontas. Esta medida consiste da aplicação de uma corrente paralela ao plano do filme com um campo magnético perpendicular à corrente, ($\mathcal{J}vs\mathcal{H}$), conforme a Figura 5.3. Este sistema consiste de um porta-amostras que é composto de duas bases de circuito integrado, que fixam a amostra, quatro pontas finas de prova dotadas de molas internamente, da marca *Everett Charles Technologies*, que garantem os contatos elétricos por pressão mecânica. Um amplificador *Sincrono Lock-in* da *EGG PAR* modelo 5210, um multímetro *Scanner* de 10 canais marca *Keithley* modelo 2001, um gerador de função marca *Keithley Function Synthetizer* modelo 3910. O campo magnético é gerado por um eletroímã de até 12 kOe (1,2T), uma sonda *Hall* para medir e controlar o campo. Todos os aparelhos mencionados possuem possuem uma interface GPIB com o microcomputador.

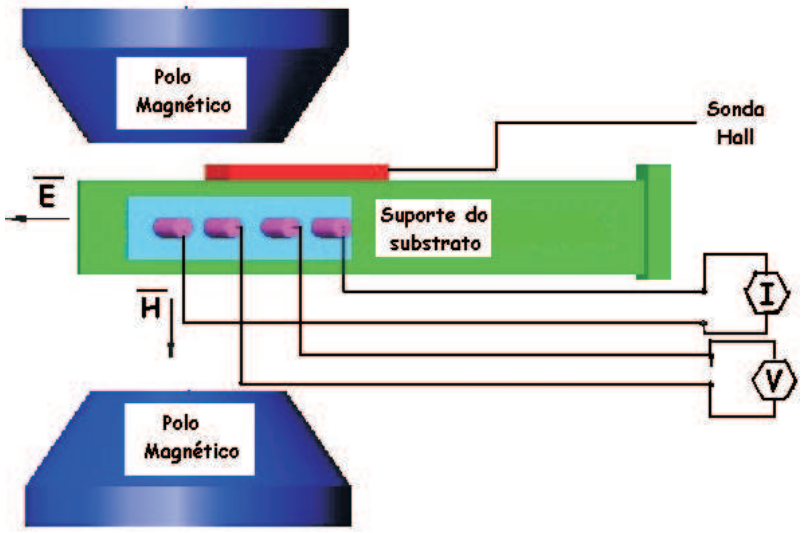

Figura 5.3: Esquema do porta amostras para medidas de MR pelo método de 4 pontos e campo transverso [59].

5.3.3 Caracterização Magnética: Magnetização

Para a caracterização da magnetização, utilizou-se o *Magnetic Property Measurement System (MPMS)*, da marca *Quantum Design*. Este sistema consiste de um criostato de metal, no qual se insere o sistema para medidas, um console que contém a eletrônica digital, uma fonte de corrente, um compressor, um dispositivo *Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)*, um eletroímã superconductor, um sistema de controle de temperatura e a interface com o usuário através do computador. Este sistema é capaz de alcançar campos de até 5,5 T e temperaturas variando de 2K até 400K. O campo magnético gerado pela bobina é energizado por uma fonte de corrente externa, e que trabalha em um regime de correntes confinadas, dando como resultado uma maior estabilidade e baixo ruido de campo nas medidas.

O fundamento deste dispositivo está baseado nas propriedades físicas de uma junção Josephson, que consiste de duas camadas de material superconductor separadas por uma camada de material isolante, que atua como barreira para o fluxo de elétrons. Se a espessura desta intercamada é pequena, é possível sobrepor as funções de onda dos pares de Cooper entre as duas camadas supercondutoras criando a possibilidade de tunelamento dos elétrons através da barreira isolante. Assim, a máxima corrente I_C que circula através

da junção é igual à corrente critica, a qual vai depender da junção, do material supercondutor e da temperatura. Assim, o sistema SQUID consiste de duas junções Josephson conectadas em paralelo, formando um anel supercondutor. A vantagem do uso deste equipamento é devido a sua alta sensibilidade ($10^{-9} emu$) que é necessária nas estruturas analisadas em comparação à técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) que tem uma menor sensibilidade ($3x10^{-6} emu$).

5.4 Medidas de Dicroísmo: Montagem Experimental

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), é uma fonte de radiação de segunda geração, que começou a operar no ano 1997, colocando o Brazil na vanguarda da pesquisa tanto na ciência básica quanto na tecnologia nesta parte do continente. Podemos dizer que a radiação síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida quando os elétrons atingem velocidades próximas à da luz em trajetórias circulares. A radiação síncrotron no LNLS é produzida num acelerador linear *LINAC* de 18m de comprimento, onde os elétrons são arrancados desde uma placa metálica por radiofreqüência (476 MHz) com uma energia de 120MeV e impulsionados em linha reta em uma câmara de ultra alto-vácuo ($10^{-9} Torr$). Este feixe de elétrons é encaminhado a um acelerador circular intermediário, *booster* de 33m de diâmetro, onde a energia é ampliada para 500MeV. Com esta nova impulsão o feixe é direcionado para o acelerador principal (anel de armazenamento), com 93m de circunferência, onde o feixe de elétrons atinge uma energia máxima de 1,37GeV. O anel de armazenagem é o local onde vai ser gerada a radiação síncrotron, tem 12 eletroímãs (dipolos) que desviam a trajetória do feixe de elétrons (trajetória circular) em 30 graus, 18 quadrupolos, 8 sextupolos e 12 monitores de posição do feixe. Na atualidade o LNLS tem 11 linhas de luz ativas de um total previsto de 24 linhas.

5.5 A Linha SGM

A linha de luz SGM (*Spherical Grating Monochromator*) opera na faixa de energia de 250 a 1000 eV, faixa de energia que inclui a radiação ultravioleta de vácuo e os raios X moles,

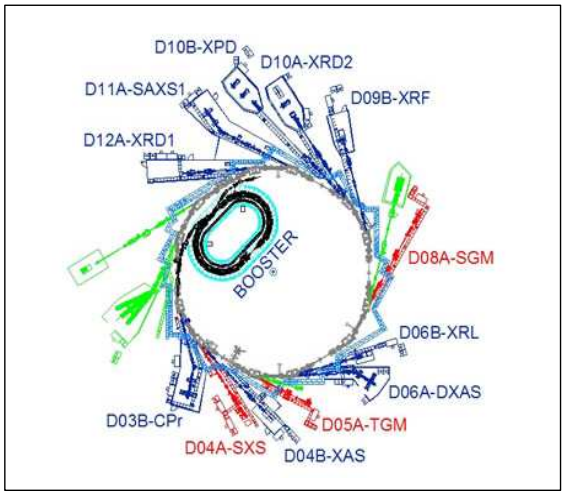

Figura 5.4: Esquema das linhas de Luz em operação no LNLS. As linhas da cor azul operam na região do raio X, e as da cor vermelho operam na região do ultravioleta e raio X mole.

que é ideal para fazer pesquisas relacionadas às propriedades magnéticas dos materiais. Devido à natureza da radiação que se utiliza nesta linha, são necessárias condições de ultra alto vácuo, uma vez que o feixe de fotons chega diretamente sem que tenha que atravessar nenhuma janela, isto é, a estação experimental está diretamente conectada com o anel em condições de ultra alto vácuo. Esta linha está dedicada à espectroscopia de foto-elétrons, à foto-absorção da borda K do carbono e ao dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD).

Os principais parâmetros da linha de luz SGM [62] estão listados abaixo:

- **Fonte** : Ímã defletor D08(4^o), S_y=0,263 mm
- **Monocromador** : Uma (*grade*) esférica
- **Elemento focalizante** : Dois espelhos esféricos e 1 espelho toroidal
- **Faixa de energia** : 250-1000 eV (250-1500 eV em condições de fluxo e resolução reduzidos)
- **Resolução espectrosl** : E/DE melhor que 3.000

- **Tamanho do feixe na amostra** : 0,5x0,5 mm^2
- **Detetores** : Analisadores de energia de elétrons *channeltrons, microchannel plates*, eletrômetros.

5.5.1 Câmara de Dicroísmo

A câmara de dicroísmo tem como componentes básicos um sistema porta-amostra, um manipulador de precisão para o alinhamento da amostra com o feixe, um monocromador que permite escolher a freqüência da luz síncrotron que vai ser utilizada. Com o objetivo de medir o XMCD das amostras do válvula de spin tipo *bottom*, estas são montadas numa câmara de alto vácuo (10^{-8} Torr) na qual finas camadas de material são removidas por *Sputtering*, utilizando-se íons de argônio controlado por uma tensão de 1, 1,5 e 2.0 kV. As medições de XMCD são feitas à temperatura ambiente.

A luz branca proveniente do anel atravessa uma fenda vertical automatizada com motor de passo, onde 75% de polarização circular é selecionada. Posteriormente a radiação é monocromatizada, atravessa uma fina telinha de ouro (na realidade, níquel coberto com ouro) onde mede-se o fluxo de entrada e finalmente entra na câmara onde está localizada a amostra. Na frente da amostra há um anel metálico que gera um campo elétrico a fim de coletar os elétrons ejetados e evitar a reabsorção na amostra. Os espectros de absorção foram obtidas variando-se os comprimentos de onda da luz incidente e medindo-se a corrente na amostra por meio de um eletrômetro. Um magneto permanente de 0,2T é posicionado atrás da amostra gerando um campo magnético paralelo à direção de propagação dos raios X. As medidas de XMCD foram feitas com campos alternados pela inversão do magneto, os espectros foram levantados com o campo paralelo e anti-paralelo à helicidade dos fotons, mantida fixa. Os espectros de absorção foram medidos nas bordas $L_{2,3}$ do Fe, Ni, Cu e O, com ângulos de incidência de 45^o ao plano do filme. Após a normalização dos espectros com o fluxo incidente, o sinal de XMCD é obtido pela diferença de dois espectros tomados seqüêncialmente, com campos opostos. A Tabela 4.2 mostra alguns valôres das energias de absorção bem como os intervalos varridos para os espectros de absorção. Note-se que estes começam muito antes do borda da absorção.

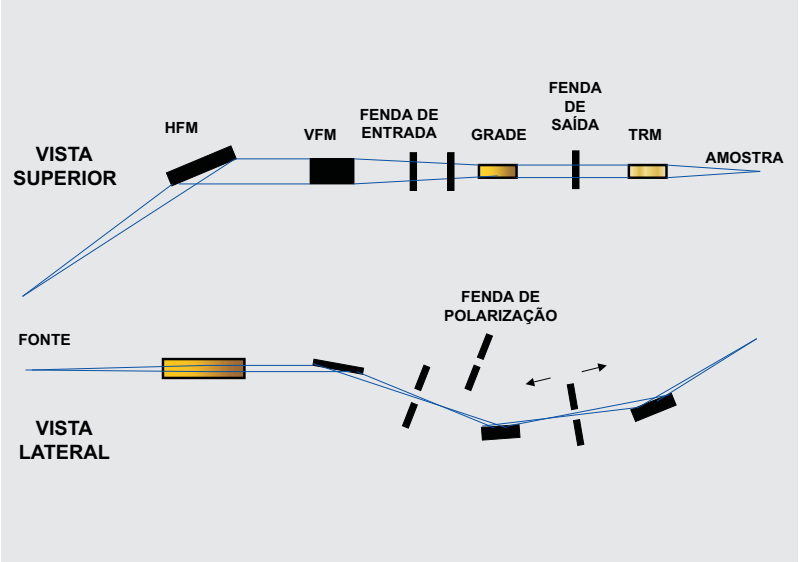

Figura 5.5: Esquema da linha de Luz SGM, onde HFM, VFM e TFM são os espelhos horizontal, vertical e toroidal respectivamente.

Capítulo 6

Apresentação e Discussão dos Resultados

Este capitulo está divido em quatro partes: as três primeiras correspondem às caracterizações das propriedades estruturais, de transporte eletrônico e magnetização, a quarta parte consiste nas análises dos dados de dicroísmo circular magnético de raios X.

6.1 Medidas de Difração de Raios X

A estrutura cristalina das multicamadas, no caso especial as válvulas de spin, o valor da MR vem acompanhado de um empilhamento ordenado. Isto é atingido levando-se em conta o parâmetro da rede dos elementos utilizados. Em estruturas válvula de spin do tipo *bottom* onde usamos o FeMn como a camada AF, estas constantes são próximas e todas elas têm a estrutura FCC. Assim temos que para o Cu: $a = 3,61$, NiFe: $a = 3,57$ e FeMn na fase γ: $a = 3,63$ [63]. O uso da camada *buffer* de WTi induz uma forte textura (111) em uma camada de NiFe crescida acima dela, embora nenhuma relação estrutural exista entre elas; o grau de cristalinidade do WTi está relacionado com a origem da textura (111) na camada crescida acima dela.

A Figura 6.1 mostra os difratogramas de raios X em alto ângulo da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, (2θ variando de 38 até 50 graus) com a radiação K_α do Cu ($\lambda = 1,5418$); para uma melhor análise da estrutura seguimos a rotina de depositar camada por camada, para um melhor registro do crescimento. Uma descrição da Figura 6.1 é feita a seguir (a ordem é de baixo para acima, conforme gráfico e seta à esquerda), o primeiro não apresenta nenhum pico de Bragg, resultado esperado pois foi depositada a camada *buffer* de WTi. Nas seguintes camadas pode-se notar, na posição angular

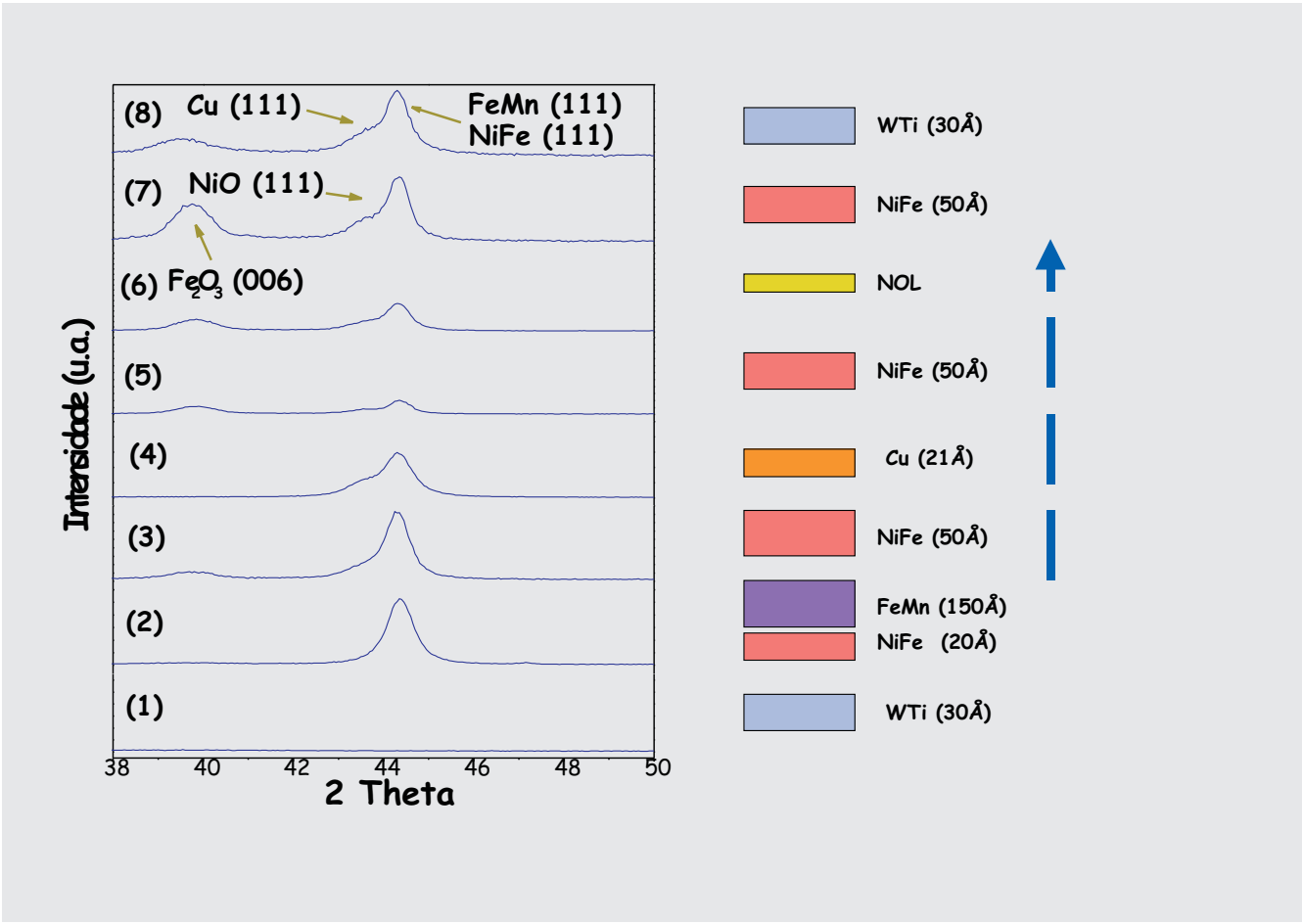

Figura 6.1: Difracção de raios X a alto ângulo da estrutura de *bottom* válvula de spin.

2θ=44,3 o pico de Bragg que corresponde à reflexão (111) na fase FCC da liga NiFe. A presença do pico de Bragg para $2\theta = 43.0$ corresponde ao AF FeMn (111) [64]; a aparição do pico na posição 2θ= 43.55, no quarto difratograma, é devido à presença da camada NM de Cu na fase FCC. A partir do quinto difratograma observa-se, na posição angular $2\theta = 39,8$, a presença do pico de Bragg correspondente à reflexão (006) do Fe_2O_3. No sexto difratograma pode-se notar, na posição $2\theta = 44.1$, a presença do pico de Bragg correspondente ao AF NiO que corresponde à reflexão (111). A presença da camada nano-oxidada pode ser observada neste último difratograma, devido à presença dos picos de Bragg correspondentes aos óxidos Fe_2O_3 e NiO.

6.2 Medidas de Magnetoresistência

Como foi comentado no Capítulo [04], correspondente à parte experimental, a primeira fase compreende a otimização da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, através da procura das espessuras ótimas, isto é, para qual estrutura o valor da magnetoresistência é maior.

6.2.1 Obtenção das espessuras ótimas

Variação da espessura da camada não magnética

Si/WTi(30Å)/NiFe(300Å)/FeMn(150Å)/NiFe(50Å)/Cu(X)/NiFe(100Å)/WTi(30Å)

A espessura da camada não magnética é o parâmetro principal que vai determinar o valor da MR, assim a fase inicial do trabalho foi otimizar esta estrutura através da variação deste parâmetro. A Figura 6.2 apresenta os valôres obtidos para a MR em função das espessuras da camada não magnética. Podemos observar que o maior valor da MR ocorre quando a

espessura da camada NM é igual a 21Å, onde as camadas FM têm um acoplamento antiferromagnético. Observa-se que o valor encontrado da MR para 9Å é pequeno; isto ocorre devido à uma forte interação entre as camadas magnéticas, as quais induzem um acoplamento ferromagnético, fazendo com que as magnetizações das camadas FM presa e livre mudem de orientação simultâneamente, não ocorrendo o efeito válvula de spin. Para maiores espessuras, a queda da MR é atribuída ao fato de ocorrer um maior espalhamento dos elétrons na camada NM, o que impede a livre passagem destes através das camadas magnéticas.

Variação da espessura da camada *Buffer*

Si/WTi(30Å)/NiFe(X)/FeMn(150Å)/NiFe(50Å)/Cu(21)/NiFe(100Å)/WTi(30Å)

O uso de duas camadas *buffer* deve-se a que a primeira camada de WTi tem como objetivo fixar um ordenamento cristalino (como foi comentado na primeira parte correspondente à análise estrutural) e a segunda camada *buffer* de NiFe favorece o crescimento da fase metastável γ do AFM FeMn (FCC), mostrando a textura (111). Este estágio é importante porque o FeMn tem a tendência a cristalizar na fase α-Mn (BCC), que na temperatura ambiente é não magnética, e a ausência desta segunda camada *buffer* de NiFe

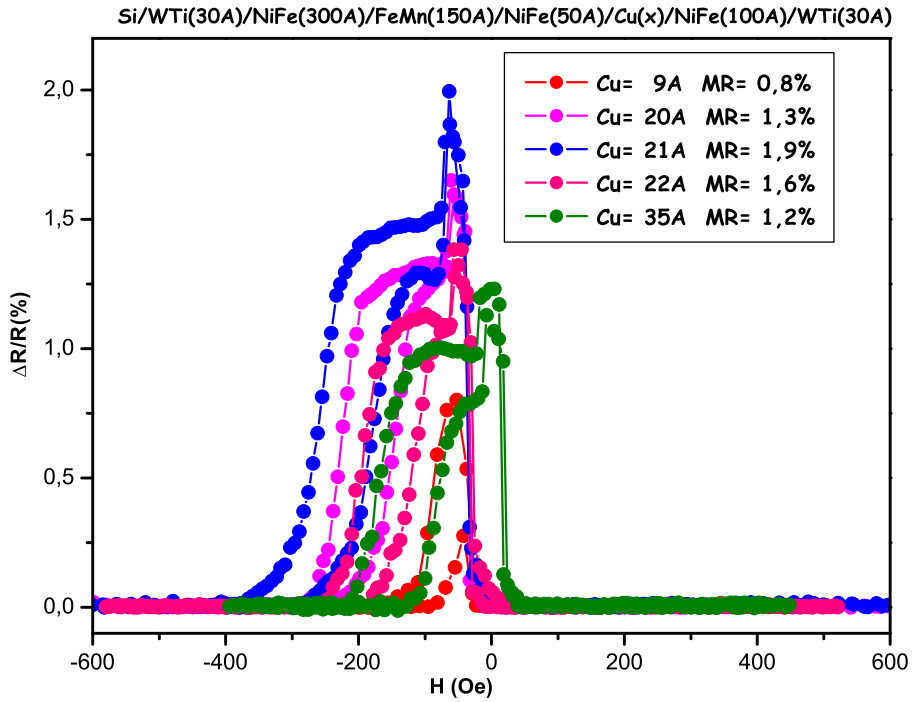

Figura 6.2: Gráficos da MR da estrutura de válvula de spin *bottom*, em função da espessura da camada não magnética.

resultará em um valor nulo da MR. Assim as estruturas policristalinas sem uma intensa orientação preferencial não apresentam o efeito válvula de spin; isto pode ser devido a rugosidades nas interfaces ou pequenos campos de *exchange bias*.

Fixando o valor da espessura da camada NM, obtida no estágio anterior, varia-se seqüencialmente a segunda camada *buffer* NiFe, como é apresentada na Figura 6.3. Para uma espessura de 20 Å a MR atinge o maior valor (MR=3,15%), que está de acordo com os trabalhos reportados por Kools, [63] e Lenssen *et al.* [65], diminuindo à medida que aumentamos a espessura. Para uma espessura de 300Å tem-se a presença de um pequeno pico da MR o qual é devido a um forte acoplamento entre a camada *buffer* e a camada presa.

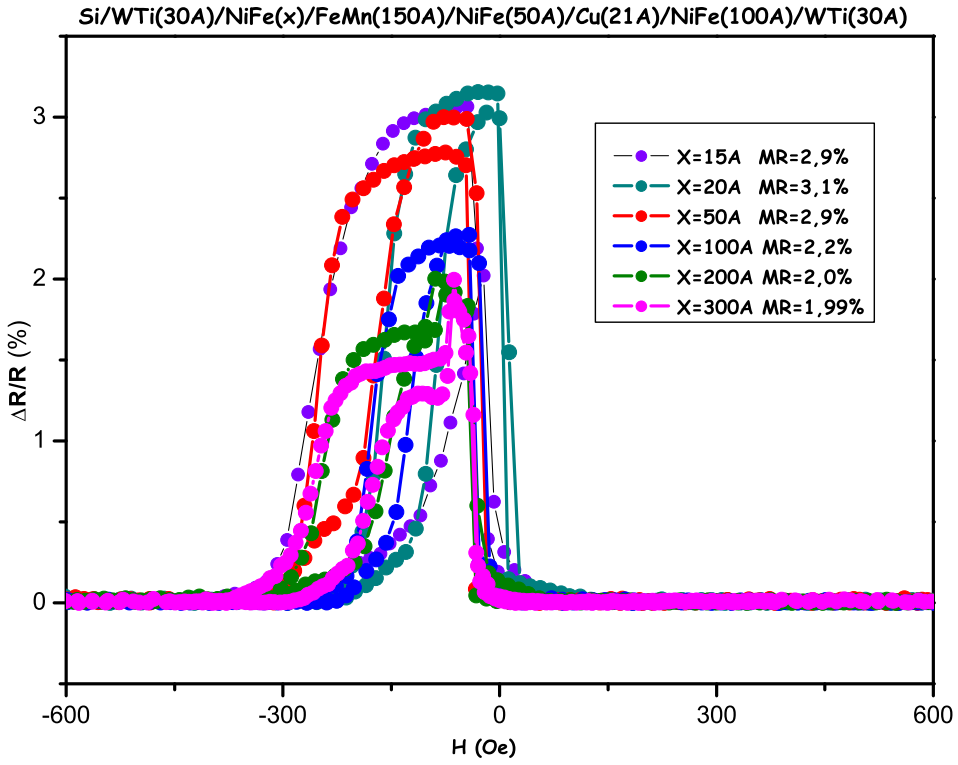

Figura 6.3: Gráficos da MR da estrutura de válvula de spin *bottom*, em função da espessura da camada *buffer* de NiFe.

Inserção da camada nano-oxidada

Tendo estabelecido as espessuras ótimas das camadas NM e *buffer*, o passo seguinte para continuar a aumentar a MR é a inserção da camada de nano-óxido no meio da camada magnética livre. A inserção da camada nano-oxidada no meio da camada livre é feita em duas etapas: tendo já depositado a camada AF, FM presa e a NM, deposita-se a camada FM livre até a metade e expomos a superfície ao fluxo dos gases; obtida a oxidação de uma nano-camada o restante da camada magnética continua a ser depositado. A inserção é feita expondo a camada a uma mistura de argônio e oxigênio na mesma câmara de deposição aumentando durante este estágio a pressão de trabalho até 120 mTorr. A Figura 6.4 apresenta o comportamento da MR em função do tempo de exposição da superfície da camada FM livre à mistura dos gases Ar/O_2. Partindo do valor inicial atingido no

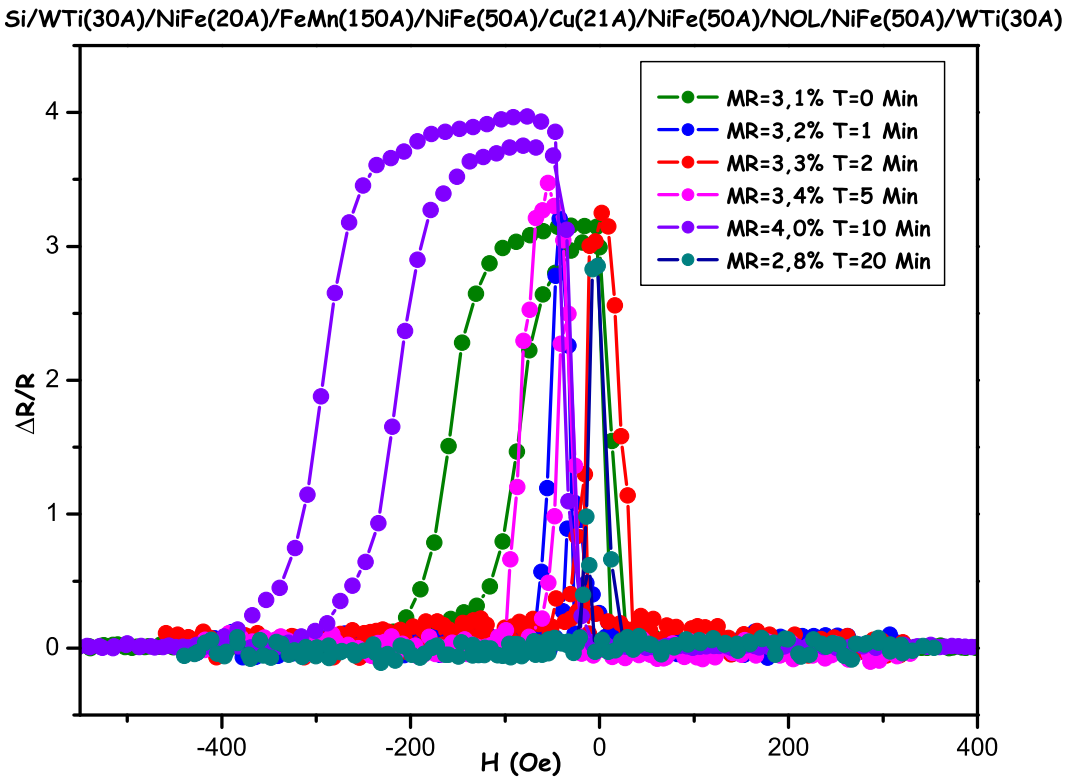

Figura 6.4: Gráficos da MR da estrutura de válvula de spin do tipo *bottom*, com a variação da espessura da camada nano-oxidada NOL.

estágio anterior da MR=3,1%, a inserção da camada nano-oxidada leva a um aumento da MR atingindo um valor máximo de MR=4,0 % para um tempo de exposição de 10 minutos, ocorrendo uma diminuição para tempos maiores. Este comportamento da MR pode ser explicado nos seguintes termos:

- Esta estrutura pode ser considerada como uma válvula de spin com duas camadas presas, a primeira devido ao FeMn e a segunda devido a presença do NiO, formado na camada nano-oxidada, conforme foi confirmada pelos dados da difração.

- O maior valor da MR atingido é devido ao aumento da reflexão especular pela presença das duas camadas AF nos extremos da estrutura, que tem uma alta resistividade.

- A queda do valor da MR para tempos maiores de exposição é devida à presença da camada nano-oxidada que separa magneticamente a camada FM livre, possivelmente devido ao aumento da rugosidade nas interfaces criadas pela NOL.

Um exemplo do que acontece na camada livre devido a inserção da camada nano-oxidada é apresentado na Figura 6.5. São mostrados três estágios do crescimento desta estrutura: na parte a) a estrutura sem a presença da camada NOL, devido à natureza da deposição das camadas a estrutura não tem um ótimo crescimento camada por camada, apresentando descontinuidades (vales), na parte b) a presença do oxigênio atua como um surfactante, isto é, minimiza a presença destes vales e não sendo uma camada totalmente fechada, esta camada não deve separar magneticamente a camada magnética, ela deve apresentar descontinuidades, e c) para maiores tempos de oxidação a NOL separa magneticamente a camada FM, criando interfaces rugosas.

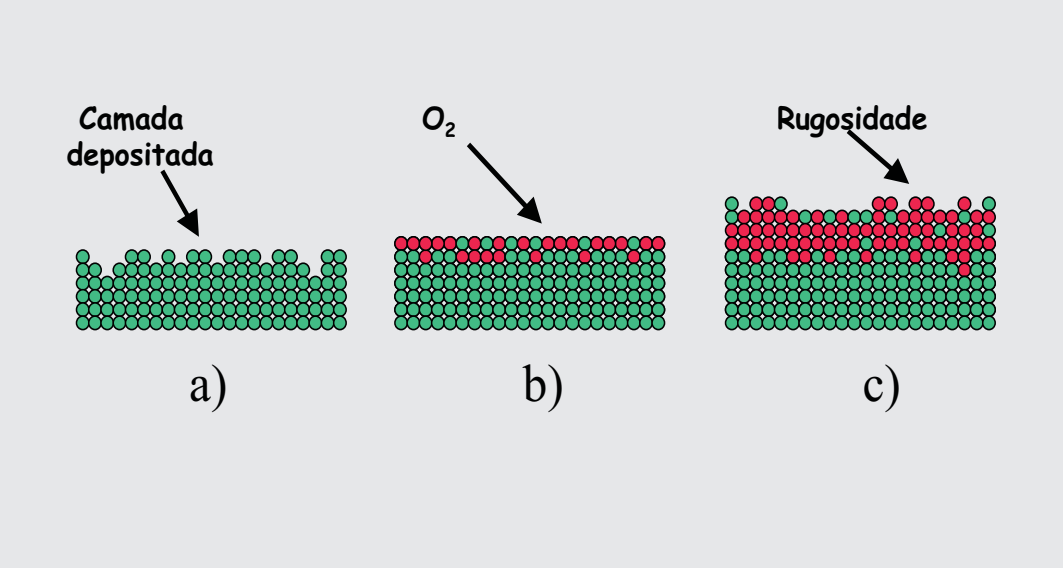

Figura 6.5: Modelo para o processo de oxidação, a) camada depositada sem a presença de surfactante, b) O processo de oxidação minimiza as descontinuidades do crescimento da estrutura c) O maior tempo de oxidação ocasiona a presença de rugosidade nas interfaces que diminui o valor da MR.

6.3 Medidas de Magnetização

O comportamento magnético da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* é apresentado na Figura 6.6a, onde também é mostrada a curva da MR, Figura 6.6b, para fins de comparação. As mudanças da orientação da magnetização das camadas magnéticas estão relacionadas com a mudança da resistência. A curva de magnetização, Figura 6.6a, mostra dois laços de histerese separados, a que tem a menor coercividade correspondente à camada FM livre, que está centrada ao redor de 10 Oe. Sob a aplicação de um campo magnético externo, ao longo do eixo de anisotropia ou *exchange bias* que é menor que o campo de fixação *bias* $H_{EB} = 130Oe$, só a camada FM livre muda a sua orientação.

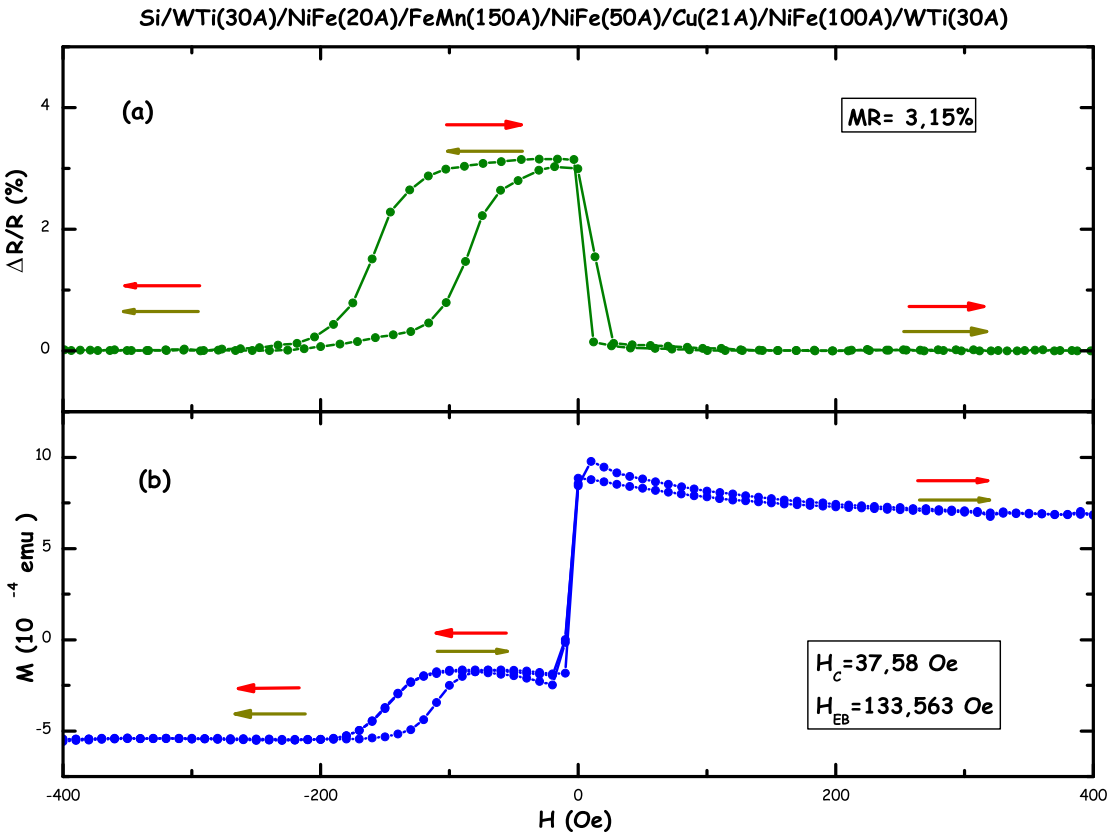

Figura 6.6: Gráficos da MR (a) e magnetização (b) da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*.

Quando o campo aplicado tem um aumento que supera o campo de *bias*, a camada FM presa muda a sua orientação, exibindo a mudança da magnetização ao redor do campo de *bias*. Podemos resumir isto da seguinte forma, as camadas têm a magnetização paralela para campos inferiores de -130 Oe e superiores a 20 Oe, sendo anti-paralelos entre estes dois valôres. A curva da MR apresentada na Figura 6.6b exibe uma queda rápida correspondente à mudança da camada FM livre próxima a campo zero, seguido por uma gradual diminuição quando a magnetização da camada presa muda de orientação. Esta queda rápida da MR vem acompanhada por a mudança na orientação relativa das magnetizações das camadas magnéticas conforme a curva de histerese apresentada na Figura 6.6a.

O comportamento magnético da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, com a inserção da camada nano-oxidada NOL para um tempo de oxidação de 10 minutos, é apresentado na Figura 6.7a, onde também é mostrada a curva da MR, Figura 6.7b. A curva de histerese apresenta o mesmo comportamento que a estrutura anterior, quer dizer dois laços de histerese, tendo as camadas magnéticas a orientação paralela para campos menores que -216 Oe e maiores que 10 Oe, sendo antiparalelo entre estes dois valôres. Um resultado inesperado é o aumento do valor do campo de *exchange bias* (133 Oe a 216 Oe); isto é possivelmente devido ao fato da presença do AF NiO, formado pela NOL na camada FM livre. Este AF dá origem a um campo de *exchange bias*, que é adicionado ao campo já existente devido à camada AF de FeMn. Este tipo de estrutura denominada "*exchange bias* duplo"foi proposta por Lu *et al.* [66], e podemos observar que a presença da NOL não altera o campo coercitivo da camada FM presa mantendo quase o mesmo valor. A relação deste comportamento magnético com a resistência é apresentada na Figura 6.7a, onde a transição, desde um estado magnético paralelo ao antiparalelo, vem acompanhada pela transição de um estado de baixa resistência ao estado de alta resistência.

Na Figura 6.8, apresentamos o laço de histerese correspondente à camada FM livre, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com e sem a inserção da camada nano-oxidada, notando-se uma diminuição no valor do campo de acoplamento intercamada em relação à estrutura sem NOL, por um fator de dois. Esta diminuição é devida à redução das rugosidades na superfície da camada magnética livre, originada pela inserção da NOL,

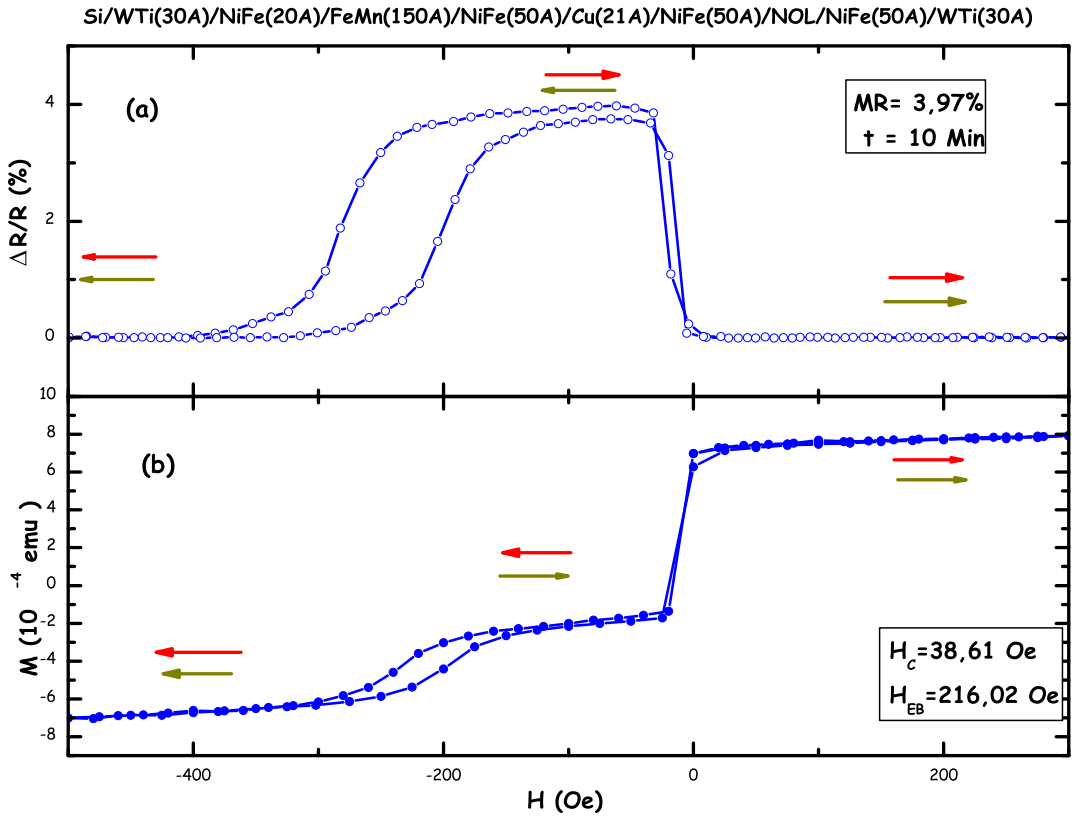

Figura 6.7: Gráficos da MR (a) e magnetização (b) da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, com a inserção da camada nano-oxidada (NOL).

um resultado esta em concordância com os trabalhos feitos por Li *et al.* [67].

Na Tabela 6.1 apresentamos os valôres da MR en função do tempo assim como os valôres do campo coercitivo H_C e de *exchange bias* H_{EB}.

Tabela 6.1: Tempo de oxidação e valôres da MR, do campo coercitivo H_C, e do campo de *exchange bias* H_{EB}.

Tempo de oxidação (minutos)	MR %	H_C (Oe)	H_{EB} (Oe)
0	3,15	38,61	133,5
10	3,97	37.58	216,0

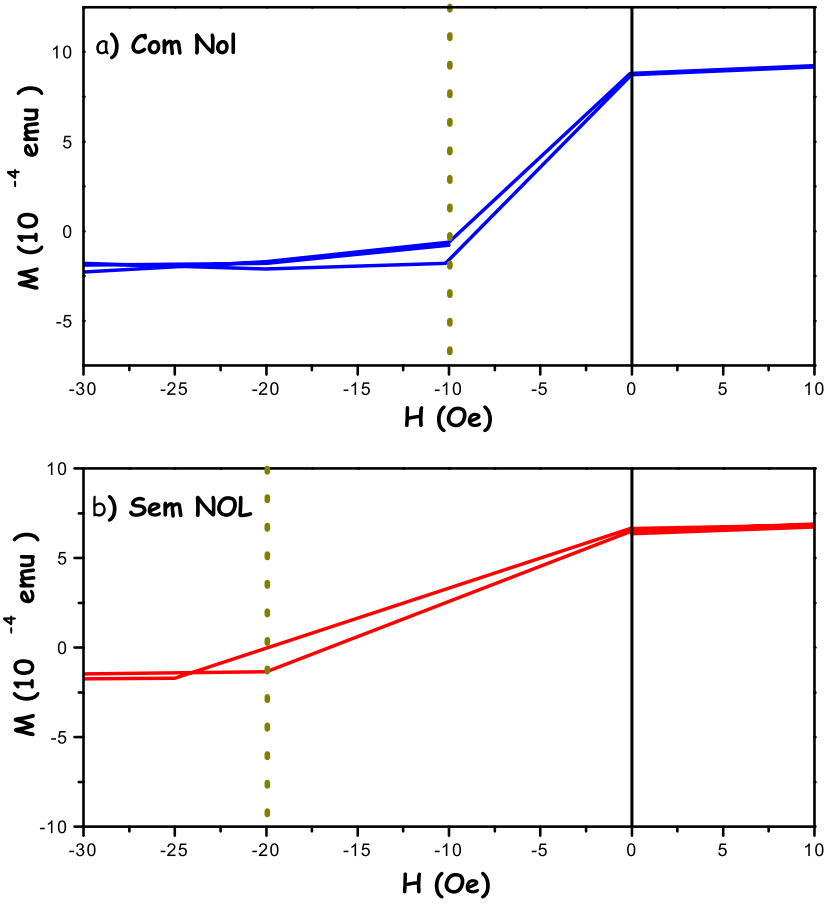

Figura 6.8: Gráficos da magnetização da camada FM livre da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, a) sem NOL b) com NOL.

6.4 Medidas de XMCD

As análises das medidas de dicroísmo circular magnético de raios X, para uma melhor compreensão, foram divididas em três partes: a primeira contém os dados da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* sem NOL, a segunda está dedicada os dados da mesma válvula de spin com a inserção da camada nano-oxidada, e terceira parte trata da comparação dos resultados obtidos para os dois sistemas. Estes resultados revelam as mudanças no valor do momento magnético de spin devido à inserção da camada nano-oxidada comparadas com os valôres teóricos fornecidos na Tabela 4.3. Os valôres obtidos do momento orbital (m_{orb}) e momento de spin (m_{spin}^{eff} dos elementos Fe e Ni para a estrutura válvula de spin tipo *bottom* sem e com NOL são apresentados nas Tabelas 6.6 e 6.7, respectivamente; estes valôres foram calculados usando as equações (4.18) e (4.19). O ângulo de incidência do fóton circularmente polarizado foi mantido constante e igual a $\theta = 45^o$ e o grau de polarização $P_c = 0,75$. O campo magnético aplicado foi de 0,2T (que é suficiente para saturar a magnetização das amostras). Os procedimentos para os cálculos de erros são apresentados no Apêndice A.

Sistema Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/WTi

As medidas de XMCD para esta estrutura foram realizadas nas bordas de energia dos elementos Fe, Ni e Cu, seguindo os valôres de energia de transição fornecidos na Tabela 4.3. A Figura 6.9 apresenta os espectros de absorção, obtidos com diferentes tempos de *sputtering* com o desgaste progressivo das camadas ate atingir as camadas mais internas que desejamos estudar. Estes espectros são caracterizados pela intensidade de absorção da camada não magnética. Para ilustrar é adicionado à direita a estrutura correspondente, indicando pela seta a região que gera cada sinal, conforme as análises feitas a partir das intensidades dos espectros de absorção.

Uma descrição do espectros de absorção correspondente à estrutura apresentada na Figura 6.9 é dada a seguir. É possível notar uma ligeira ondulação no início da borda do Fe, conseqüência da presença do elemento Fluor (devido ao uso de teflon para prender as amostras no porta-substrato). Para um tempo de *sputtering* de 60 segundos não se observa sinal da borda do elemento Cu. Isto se deve ao fato de estarmos no inicio da camada

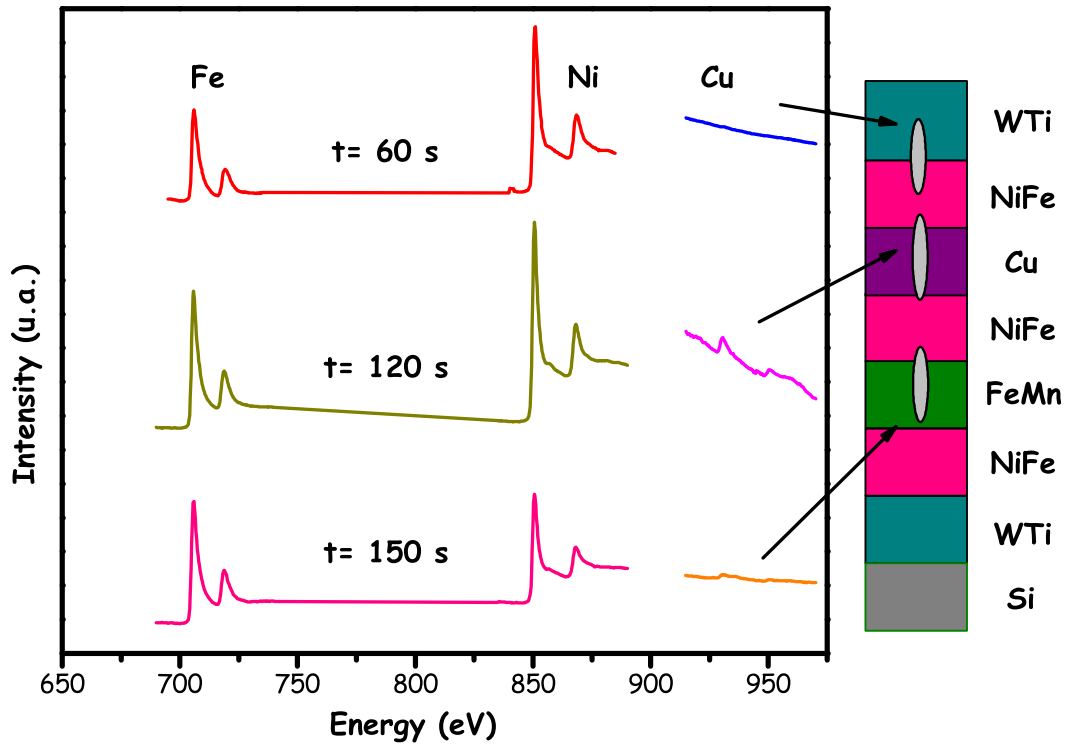

Figura 6.9: Espectros de absorção nas bordas do Fe, Ni e Cu da válvula de spin do tipo *bottom*, obtidos após diferentes tempos de *sputtering*.

FM livre, e os fótons que atingem a amostra serem absorvidos pelas camadas anteriores (em parte devido as camadas de proteção WTi e FM livre) não podendo excitar ao elemento Cu. Comprova-se isto observando as bordas do Fe e do Ni que apresentam um forte sinal correspondente à camada FM livre. Para 120 segundos de *sputtering* observa-se um pequeno pico na borda de absorção do elemento Cu. Este pico está associado à remoção de uma parte da camada FM livre neste caso a camada de WTi já foi removida, os sinais das bordas de Fe e Ni agora apresentam uma maior intensidade devido tanto à camada FM livre como a camada FM presa. Para um tempo de *sputtering* de 150 segundos o sinal do elemento Cu é desprezível, ocorrendo uma diminuição da intensidade da borda do Ni, devido a remoção da camada FM livre e da camada NM, restando apenas a contribuição

da camada FM presa.

Na Figura 6.10 são apresentados os espectros XMCD correspondentes às bordas de Fe e Ni, para o tempo de sputtering de 60, 120 e 150 segundos respectivamente, conforme a descrição dos espectros de absorção da Figura 6.9 feita no parágrafo anterior.

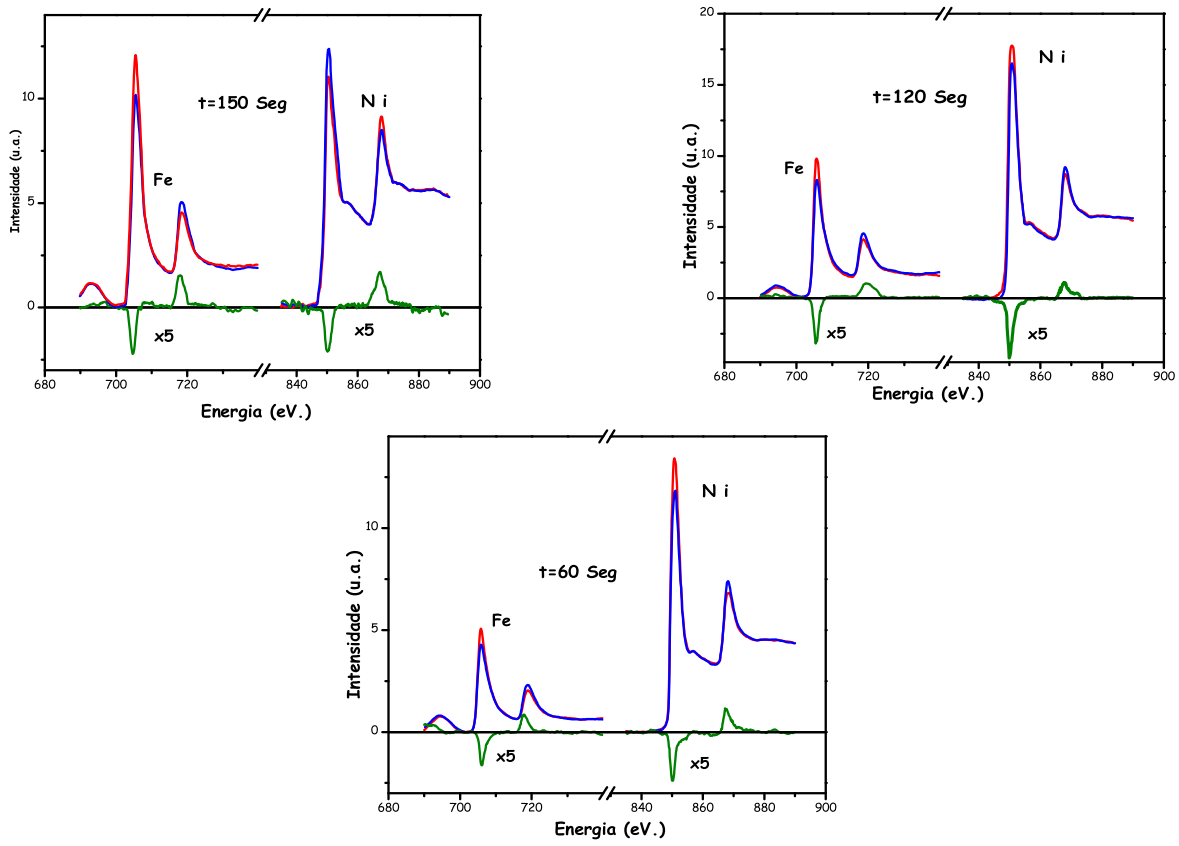

Figura 6.10: Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni do válvula de spin do tipo *bottom*, em função do tempo de *sputtering*.

Na Figura 6.11 apresenta as variações das áreas dicróicas em função do tempo de *sputtering*, indicando a razão dos momentos orbital-spin, a partir dos valôres das áreas dicróicas. Para ilustrar foi incluída no lado direito a estrutura indicando com as setas a região correspondente, conforme as análises feitas a partir dos espectros de absorção.

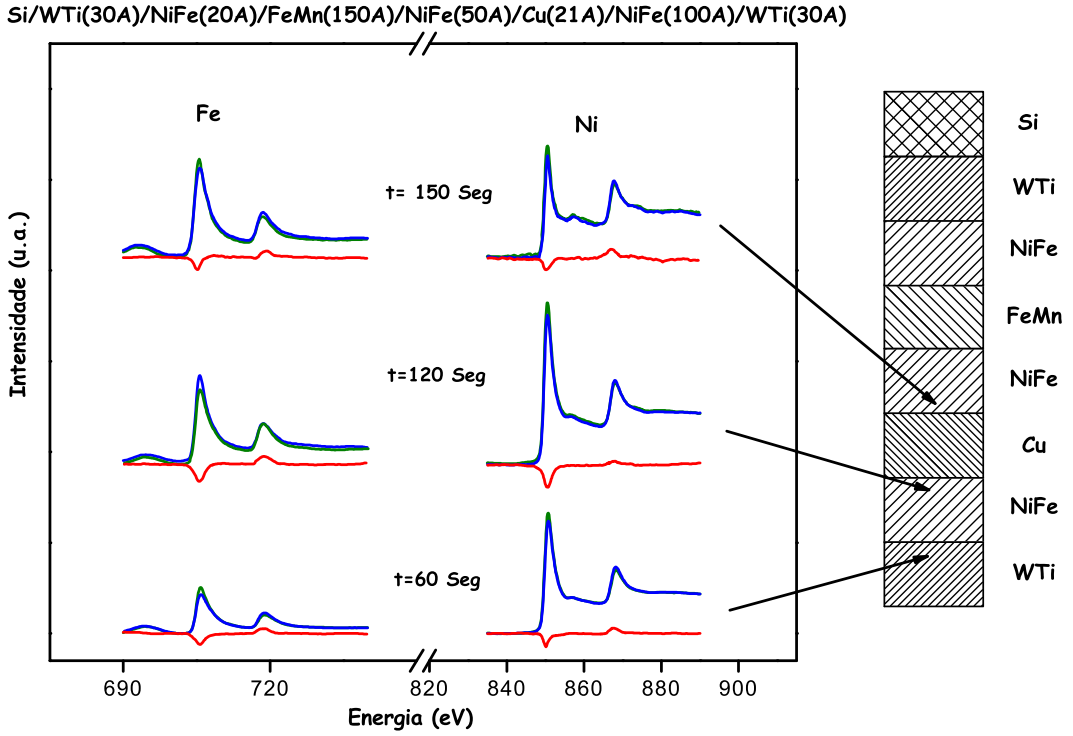

Figura 6.11: Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom*, para diferentes tempos de *sputtering*.

Sistema Si/WTi/NiFe/FeMn/NiFe/Cu/NiFe/NOL/NiFe/WTi

Os espectros de absorção e XMCD para este sistema foram medidos nas bordas de energia $L_{2,3}$ correspondentes dos elementos Fe, Ni, Cu, O e Mn, seguindo os valôres de energia de transição conforme apresentadas na Tabela 4.2.

A Figura 6.12 apresenta os espectros de absorção, medidos para diferentes tempos de *sputtering*, incluindo as bordas de oxigênio e manganês. Para fins ilustrativos, é adicionada à direita a estrutura correspondente, indicando pela seta a região a que pertence este sinal, de acordo com as análises feitas a partir das intensidades dos espectros de absorção. Uma descrição do espectros de absorção correspondente a esta estrutura é dada a seguir. O primeiro espectro mostra a intensidade inicial no borda do Ni e Fe, bastante fracos devido à presença da camada protetora (WTi). Para um tempo de *sputtering* de 30 segundos sobressai a presença de um pico correspondente à borda do oxigênio, conseqüência da presença da camada nano-oxidada, com sinais fracos das bordas de Fe e Ni. Logo, para um tempo de *sputtering* de 120 segundos ocorre um aumento no sinal tanto na borda de oxigênio, do Fe e do Ni, (esta intensidade é devido a contribuição da segunda parte da camada FM livre). Para um tempo de *sputtering* de 150 segundos, desaparece o sinal da

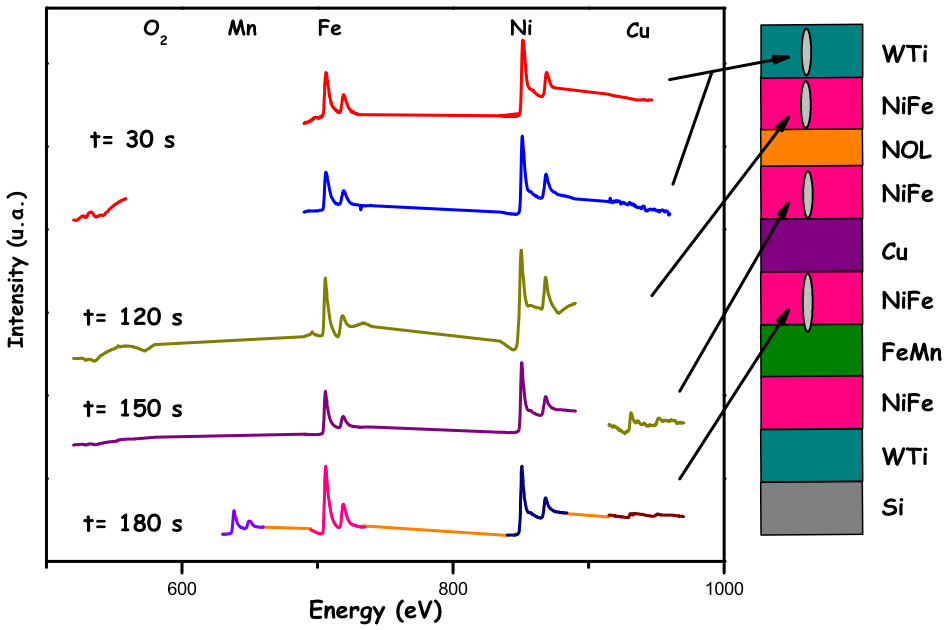

Figura 6.12: Espectros de absorção nas bordas do O, Mn, Fe, Ni e Cu da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada (NOL), para diferentes tempos de *sputtering*.

borda de oxigênio, devido à remoção completa da camada nano-oxidada, ficando os sinais das bordas de Fe e Ni mais intensos, provavelmente devido à contribuição da camada FM presa. Finalmente para um tempo de 180 segundos observa-se sinais da borda de Cu e de Mn que correspondem à contribuição da camada FM presa, já tendo sido removida a segunda metade da camada FM livre e parte da camada NM.

Na Figura 6.13 são apresentados os espectros XMCD correspondentes às bordas de Fe e Ni, para o tempo de sputtering de 120, 150 e 180 segundos respectivamente, conforme a descrição dos espectros de absorção da Figura 6.12 feita no parágrafo anterior.

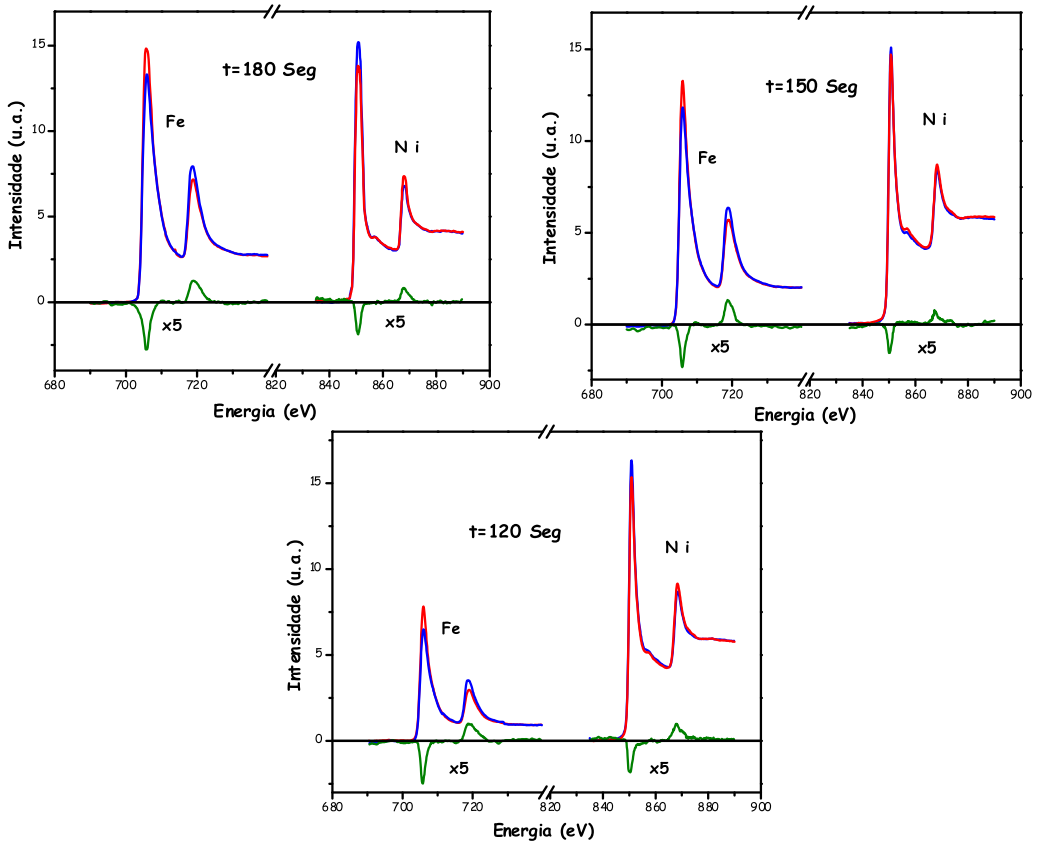

Figura 6.13: Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada, em função do tempo de *sputtering*.

A Figura 6.14 apresenta os espectros XMCD medidos em função do tempo de *sputtering*, mostrando os valôres da razão dos momentos orbital-spin obtidos a partir dos valôres das áreas dicróicas.

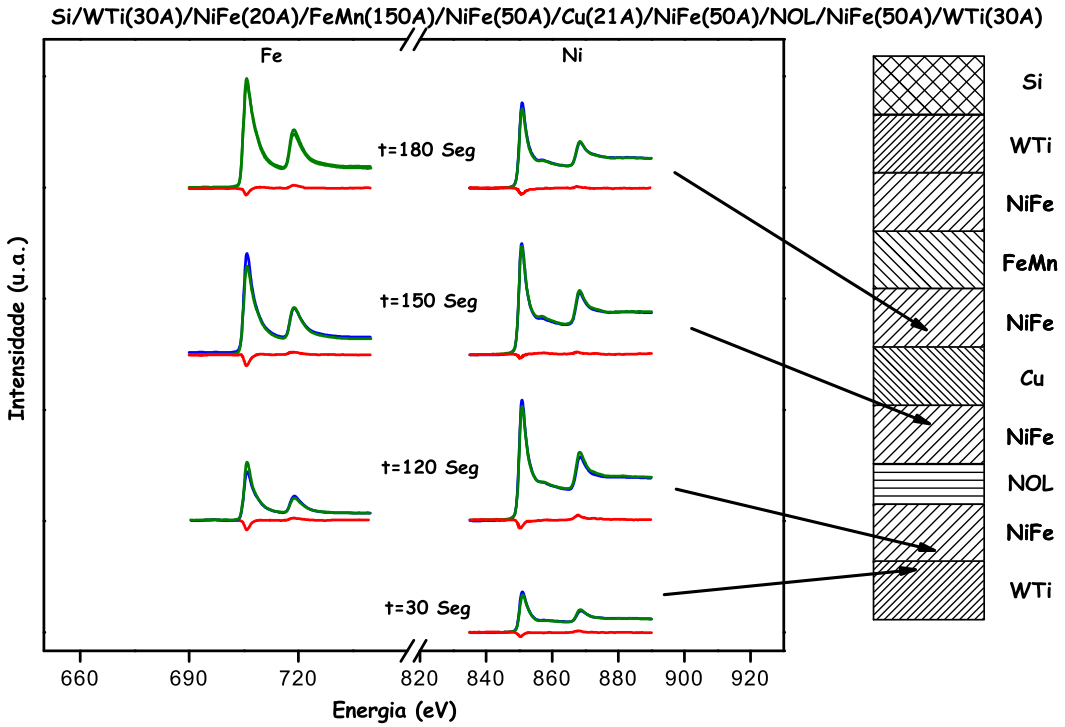

Figura 6.14: Espectros XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada (NOL), para diferentes tempos de *sputtering*.

Análises dos resultados

Pelos resultados apresentados fica claro que a inserção da camada nano-oxidada ocasiona mudanças notáveis, tanto nas propriedades estruturais quanto de transporte e magnética na estrutura *bottom* válvula de spin do tipo *bottom*. Tentaremos relacionar estas mudanças às contribuições individuais dos momentos magnéticos orbital e de spin, obtidos a partir dos cálculos das regras de soma apresentados nas equações 4.9 e 4.10.

A última parte desta seção corresponde às análises dos resultados obtidos dos cálculos feitos a partir dos espectros de absorção. Os valôres das áreas dicróicas (diferença entre os dois espectros de absorção para diferentes orientações da magnetização), isotrópicas (diferença entre a média dos espectros de absorção e a curva degrau) e a profundidade de camada erodida são apresentados nas tabelas seguintes.

Na Tabela 6.2, apresentamos os valôres das áreas de absorção dicroíca e área isotrópicas correspondente à borda do elemento Fe e Ni para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom*.

Tabela 6.2: Áreas das bordas $L_{2,3}$, área de absorção isotrópica e profundidade erodida para os elementos Fe e Ni na estrutura válvula de spin do tipo *bottom*.

Tempo de	Profundidade	Fe			Ni	
Sputtering(s)	Å	A_3	A_2	A^{ISO}	A_3	A_2
60	20 ± 10	-3,58	3,19	25,42	-4,53	3,22
120	100 ± 10	-5,15	4,57	44,02	-6,33	2,58
150	171 ± 10	-4,55	3,55	45,05	-4,66	3,00

Na Tabela 6.3, apresentamos os valôres das áreas dicróicas e isotrópicas correspondentes as bordas do elemento Fe e Ni para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada.

Tabela 6.3: Áreas das bordas $L_{2,3}$, área de absorção isotrópica e profundidade erodida para os elementos elemento Fe e Ni na estrutura válvula de spin tipo do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada.

Tempo de	Profundidade	Fe			Ni	
Sputtering(s)	Å	A_3	A_2	A^{ISO}	A_3	A_2
30	10 ± 10	-2,39	0,79	37,81	-1,91	1,34
120	30 ± 10	-4,79	4,42	36,29	-2,31	1,49
150	90 ± 10	-5,67	5,03	68,15	-2,10	1,32
180	126 ± 10	-6,86	6,23	67,44	-2,94	2,21

O cálculo da variação dos momentos magnéticos em função da profundidade, é analisado pelo método fornecido por Hofmann [68], em função das intensidades [1] das bordas de absorção dos elementos Fe e Ni, levando em consideração a razão entre estes na liga $Ni_{80}Fe_{20}$, conforme a descrição feita das Figuras 6.9 e 6.12.

Na Tabela 6.4, apresentamos os valores do tempo de *sputtering*, razão $\frac{Fe}{Ni}$ e a profundidade erodida, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom*.

Tabela 6.4: Valôres obtidos da razão $\frac{Fe}{Ni}$ na borda L_3 e a profundidade erodida, em função do tempo de *sputtering*, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom*.

Tempo (s)	$\frac{Fe}{Ni}$	Profundidade (Å)
60	0,647	20 ± 10
120	0,685	100 ± 10
150	1,123	171 ± 10

O perfil de profundidade é determinado com ajuda da Figura 6.15, onde temos que o aumento da razão $\frac{Fe}{Ni}$ com o tempo de *sputtering*, vem acompanhada com a diminuição da espessura da estrutura, quer dizer, a intensidade do Fe tem um valor maior quando esta fica próxima à camada AF. Tendo em consideração estes argumentos determinamos um perfil de profundidade de 50Å.

[1] A diferença entre o valor máximo e mínimo correspondente à borda L_3 do Fe e do Ni)

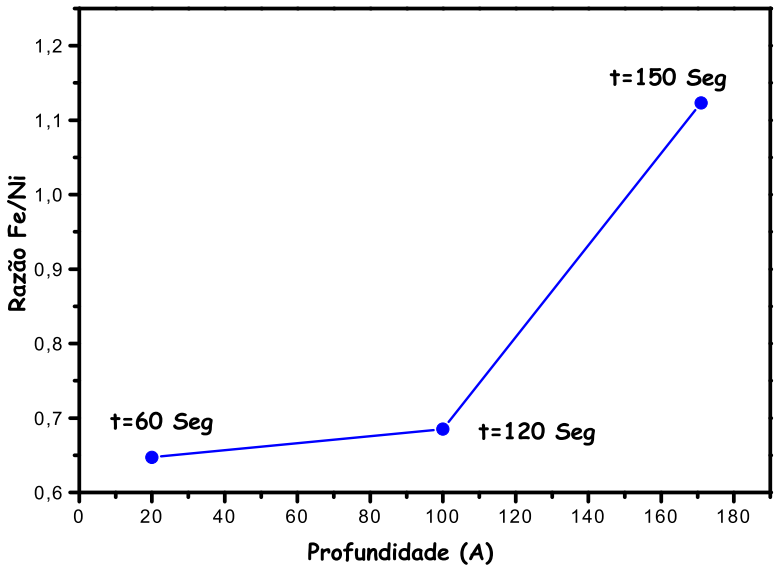

Figura 6.15: Variação da razão $\frac{Fe}{Ni}$ em função da profundidade, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom*.

Na Tabela 6.5, apresentamos os valores do tempo de *sputtering*, razão $\frac{Fe}{Ni}$ e a profundidade erodida, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com NOL.

Tabela 6.5: Razão $\frac{Fe}{Ni}$ na borda L_3 e profundidade erodida, em função do tempo de *sputtering*, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada.

Tempo (s)	$\frac{Fe}{Ni}$	Profundidade (Å)
30	0,461	10 ± 10
120	0,6125	30 ± 10
150	0,623	90 ± 10
180	0,998	126 ± 10

A partir da razão $\frac{Fe}{Ni}$ e o tempo de *sputtering* pode ser calculado o perfil de profundidade que é determinada com ajuda da Figura 6.16. O aumento da razão com o tempo de *sputtering*, vem acompanhada com a diminuição da espessura da estrutura. No intervalo entre 30 e 90 a razão se mantém constante devido a que a maior contribuição é dada pelo

elemento Ni. Logo, a intensidade do Fe aumenta devido a que esta fica mais proxima à camada AF. Tendo em consideração estes argumentos determinamos um perfil de profundidade de 70Å para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada NOL.

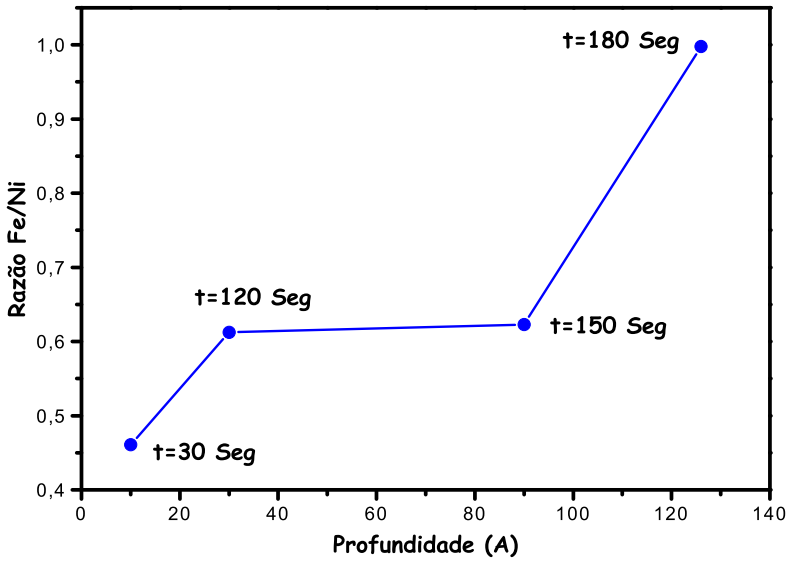

Figura 6.16: Variação da razão $\frac{Fe}{Ni}$ em função da profundidade, para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada.

Com os valôres obtidos fornecidos nas tabelas 6.2 e 6.3 para a estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com e sem NOL, respectivamente, calcula-se os momentos magnéticos orbital e de spin, a partir das equações dadas no Capítulo 4, os quais são apresentados a seguir:

$$m_{spin}^{eff} = -\frac{2n_h}{P_c \cos\theta} \cdot \frac{A_3 + 2A_2}{2A^{ISO}} \tag{6.1}$$

$$m_{orb} = -\frac{4n_h}{3P_c \cos\theta} \cdot \frac{A_3 - A_2}{2A^{ISO}} \tag{6.2}$$

Na Tabela 6.6 apresentamos os valôres dos momentos magnéticos orbital e de spin correspondentes aos elementos Fe e Ni da estrutura válvula de spin *bottom* sem a presença da camada nano-oxidada.

Tabela 6.6: Momento magnético orbital e de spin para os elementos Fe e Ni na estrutura válvula de spin do tipo *bottom* sem NOL.

Profundidade	Fe		Ni	
Å	m_{orb} $(\frac{\mu_B}{atomo})$	m_{spin}^{eff} $(\frac{\mu_B}{atomo})$	m_{orb} $(\frac{\mu_B}{atomo})$	m_{spin}^{eff} $(\frac{\mu_B}{atomo})$
20 ± 10	$1,33 \pm 0,11$	$2,93 \pm 0,28$	$0,32 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,05$
100 ± 10	$1,10 \pm 0,12$	$2,42 \pm 0,19$	$0,28 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,06$
171 ± 10	$0,89 \pm 0,10$	$1,93 \pm 0,22$	$0,26 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,06$

Na Tabela 6.7 apresentamos os valores calculadas dos momentos magnéticos orbital e de spin correspondentes aos elementos Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada.

Tabela 6.7: Momento magnético orbital e de spin para os elementos Fe e Ni na estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com NOL.

Profundidade	Fe		Ni	
Å	m_{orb} $(\frac{\mu_B}{atomo})$	m_{spin}^{eff} $(\frac{\mu_B}{atomo})$	m_{orb} $(\frac{\mu_B}{atomo})$	m_{spin}^{eff} $(\frac{\mu_B}{atomo})$
10 ± 10	$0,42 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,07$
30 ± 10	$1,26 \pm 0,12$	$2,81 \pm 0,22$	$0,14 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,05$
90 ± 10	$0,78 \pm 0,08$	$1,72 \pm 0,13$	$0,13 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,05$
126 ± 10	$0,97 \pm 0,08$	$2,14 \pm 0,14$	$0,25 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,06$

Na Figura 6.17 apresentamos o comportamento do momento magnético de spin para os elementos Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* sem a inserção da camada nano-oxidada, conforme os valôres descritos na Tabela 6.5 e 6.6 respectivamente. As linhas pontilhadas indicam os valôres teórico do m_{spin} calculado por Kunes *et al.* [57]. Uma descrição deste comportamento é dada a seguir:

- Os valôres iniciais dos momentos magnéticos de spin para os elementos Fe e Ni concordam com resultados teóricos conhecidos.

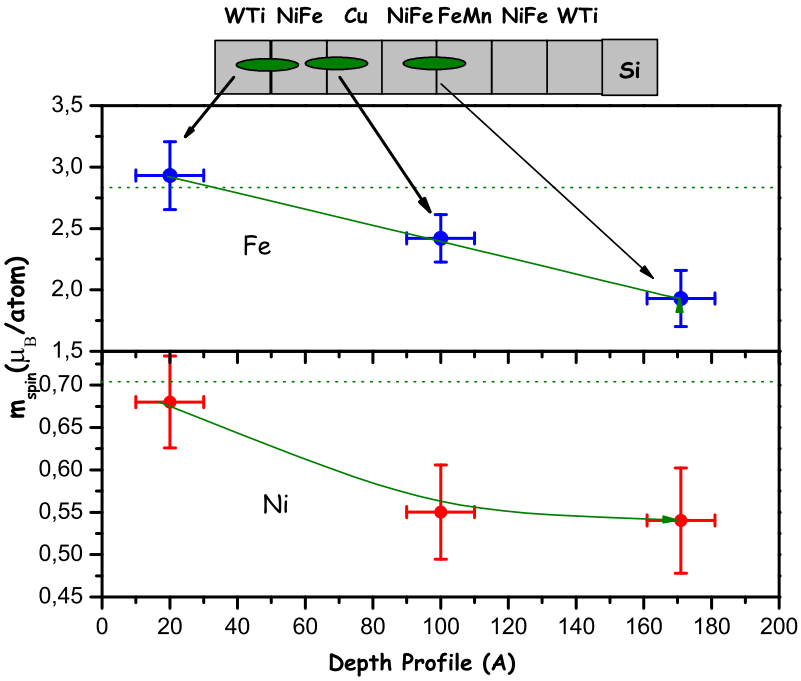

Figura 6.17: Momento magnético de spin da estrutura *bottom* válvula de spin sem NOL para o elemento Fe ∘ e Ni • em função da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*.

- O valor do momento magnético de spin para o elemento Fe vai diminuindo à medida que se aproxima a camada AF.
- Para o elemento Ni, a diminuição do momento magnético de spin é lenta, conforme aproxima da camada AF, isto porque a liga NiFe contem maior percentagem do Ni em comparação ao Fe.
- Em geral, pode-se afirmar que os valôres obtidos do momento magnético de spin, a partir das regras de soma, variam em função da profundidade, uma relação com o campo de *exchange bias* pode ser estabelecida, sendo necessária mais medições para confirmar este comportamento.

Na Figura 6.18 apresentamos o comportamento do momento magnético de spin para os elementos Fe e Ni da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada

nano-oxidada, conforme os valôres descritos na Tabela 6.7 e 6.8, respectivamente. As linhas pontilhadas indicam os valôres teóricos do m_{spin} calculado por Kunes *et al.* [57].

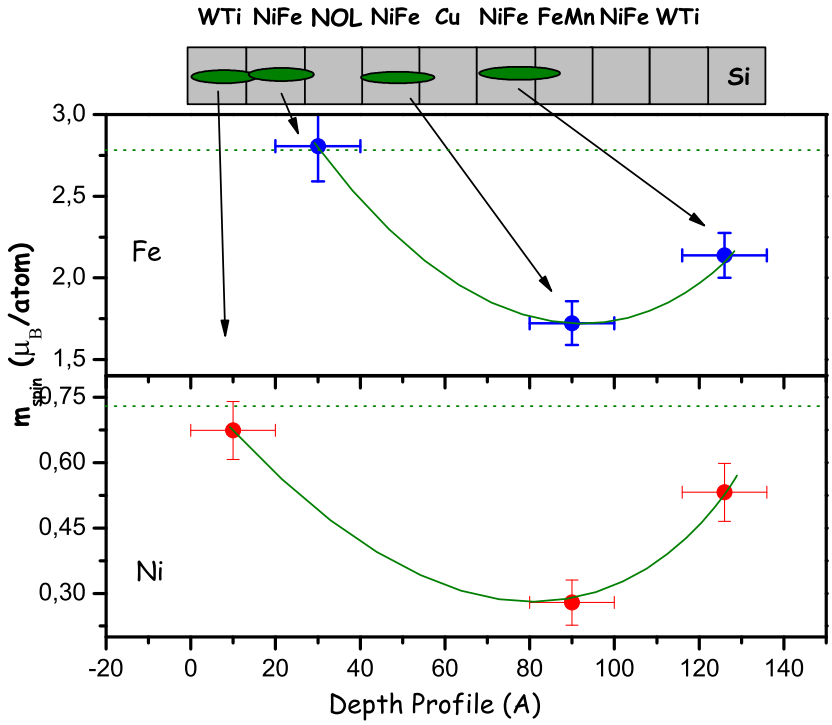

Figura 6.18: Momentos magnético de spin da estrutura *bottom* válvula de spin com a inserção da camada nano-oxidada para o elemento Fe ∘ e Ni • em função do tempo da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*.

Uma descrição deste comportamento é dada a seguir;

- O valor inicial do momentos de spin do Ni para esta estrutura apresenta concordância com os valôres teóricos, por enquanto o valor inicial do momento de spin esta afastado tendo o valor mais proximo para uma espessura de 30 Å.

- O momento magnético de spin tanto para o Fe e Ni tem um diminuição para um tempo de 150 segundos, conforme as descrições feitas a partir dos espectros de absorção, isto devido à presença da camada nano-oxidada (a camada AF de NiO favorece este comportamento).

- Um resultado interessante é o aumento do momento magnético de spin após remoção da camada nano-oxidada; isto devido as contribuições tanto das camadas FM, a camada AF de NiO foi removida, conduzindo a este aumento.

Nas Figuras 6.19 e 6-20 apresentamos o comportamento dos momentos magnéticos orbitais, para a estrutura com e sem NOL, respectivamente; os valôres obtidos são muito maiores do que os obtidos por cálculos teóricos. Estes apresentam o mesmo comportamento quando comparado com o momento de spin: o seu valor diminui conforme a camada AF fica mais próxima.

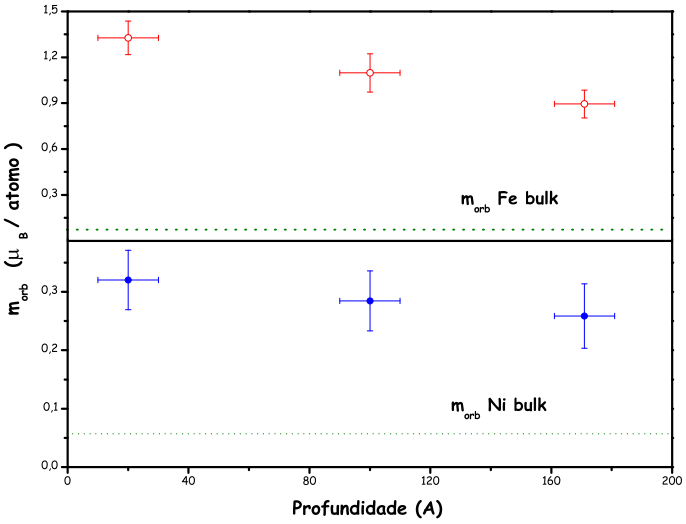

Figura 6.19: Momento magnético orbital da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* sem NOL para o elemento Fe ∘ e Ni • em função da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*.

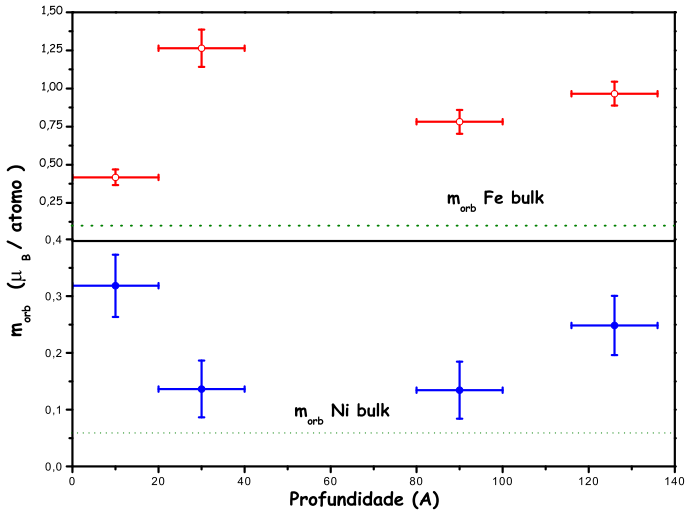

Figura 6.20: Momento magnético orbital da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com a inserção da camada nano-oxidada NOL para o elemento Fe ∘ e Ni • em função da profundidade. A linha pontilhada indica os valôres *bulk*.

Algumas limitações ocorreram nas medições de dicroísmo circular magnético de raios X devido às seguintes razões; i) Instabilidades do feixe, que aumentam o nível de ruido dos espectros, e medições com uma corrente de anel muito baixa (em torno de 51 mA), o que influencia notavelmente os resultados. ii) O processo de erosão por *sputtering*: não se tem calculado a taxa de erosão para cada tipo de elemento ou liga, de forma que pudesse ser controlado o nível de erosão pela comparação com a intensidade obtida no espectro de absorção. Como foi difícil um controle deste processo, ocorreram resultados não esperados como erodir quase toda uma camada; uma alternativa para evitar isto é que o crescimento e a medição da amostra sejam feitos *in situ*.

O tempo de feixe foi limitado: durante o primeiro tempo de máquina no LNLS praticamente não houve feixe disponível para os usuários devido aos sérios problemas no sistema de injeção. As medidas resultaram muito ruins devido as instabilidades do feixe. No segundo tempo de maquina somente dispusemos de 2 dias para o experimento, o que não foi suficiente para obter resultados mais precisos.

Capítulo 7

Conclusões

Nesta tese de mestrado foram estudadas válvulas de spin tipo *bottom* através de quatro técnicas de medidas: estruturais, de transporte eletrônico, de magnetização e de dicroísmo circular magnético de raios X.

O objetivo deste trabalho foi obter um valor de MR otimizada, com a adição de uma camada de nano-oxido no meio da camada FM livre. O valor de $3,1\%$ obtido para válvula de spin sem NOL è comparável aos resultados reportados na literatura, [65], pois este sistema não apresenta valôres altos de MR. A inserção da NOL aumenta o valor da MR para $4,0\%$ o que é um efeito significativo.

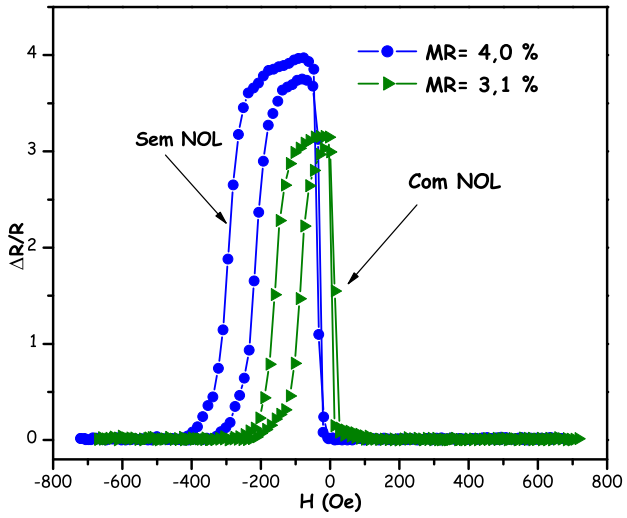

Figura 7.1: Gráficos da MR final da estrutura válvula de spin do tipo *bottom* com e sem NOL.

A partir dos gráficos da magnetização pudemos determinar que a inserção da camada nano-oxidada diminui o campo de acoplamento entre as camadas magnéticas este acoplamento é uma função de vários parâmetros incluindo a espessura da camada FM livre. Esta diminuição pode ser relacionado com a diminuição das rugosidades.

As medidas de XMCD dão valôres para os momentos magnéticos do Fe e do Ni. A comparação dos resultados para as duas estruturas analisadas sugere que a presença de uma camada nano-oxidada no meio da camada livre altera tanto o valor do momento magnético orbital quanto do momento de spin. A diminuição do valor do momento de spin em função do tempo de *sputtering* ou profundidade, vem acompanhada da diminuição do sinal dicróico, devido ao fato de que esta é a magnitude dominante no momento magnético total. Este comportamento da queda do valor do momento magnético não depende da presença da camada nano-oxidada.

Apêndice A

Propagação das Incertezas

Temos que uma grandeza obtida através de um procedimento experimental é sempre uma aproximação do valor verdadeiro da mesma grandeza; a idéia de propagação da incerteza surge de como esta pode ser calculada para uma grandeza que é obtida a partir de outras. Assim podemos representar uma grandeza w em função de outras grandezas A, B, C,... como

$$w = w(A, B, C, ..., Z) \tag{A.1}$$

das quais conhecemos as respectivas incertezas, S_{wA}, S_{wB},... Se estas grandezas são independentes entre si, a incerteza padrão pode ser dada pela seguinte expressão;

$$S_{w_A} \cong \mid \frac{\partial w}{\partial A} \mid \cdot S_A \tag{A.2}$$

A incerteza da grandeza obtida S_w, pode ser obtida através da seguinte relação:

$$S_w = \sqrt{S_{w_A}^2 + S_{w_B}^2 + S_{w_C}^2 + ... + S_{w_Z}^2} \tag{A.3}$$

A razão dos momentos vem dada pela seguinte relação,

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{2}{3} \cdot \frac{A_3 + A_2}{A_3 - 2A_2} = r \tag{A.4}$$

Derivando com respeito às áreas A_3 e A_2 e substituindo na equação [A.2];

$$\frac{\partial r}{\partial A_3} = -\frac{2A_2}{(A_3 - 2A_2)^2} \Rightarrow S_{A_3} \cong \mid \frac{2A_2}{(A_3 - 2A_2)^2} \mid \cdot \Delta A_3 \tag{A.5}$$

$$\frac{\partial r}{\partial A_2} = +\frac{2A_3}{(A_3 - 2A_2)^2} \Rightarrow S_{A_2} \cong \mid \frac{2A_3}{(A_3 - 2A_2)^2} \mid \cdot \Delta A_2 \tag{A.6}$$

agora utilizando estes resultados na equação [A.3], obtemos

$$S_{\frac{m_l}{m_s}} = [(\frac{2A_2}{(A_3 - 2A_2)^2})^2 \cdot (\Delta A_3)^2 + (\frac{2A_3}{(A_3 - 2A_2)^2})^2 \cdot (\Delta A_2)^2]^{\frac{1}{2}} \tag{A.7}$$

Define-se então o desvio padrão e a flutuação da média, respectivamente, como

$$\Delta A_3 = (A_3 - \overline{A_3})$$
$$\Delta_m A_3 = \frac{\overline{A_3}}{\sqrt{N}} \tag{A.8}$$

As expressões para os momentos efectivos de spin e orbital são respectivamente;

$$m_{spin}^{eff} = -\frac{2n_h}{P_c \cos\theta} \cdot \frac{A_3 - 2A_2}{2A_{ISO}} \tag{A.9}$$
$$m_{orb}^{eff} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{n_h}{P_c \cos\theta} \cdot \frac{A_3 + A_2}{2A_{ISO}} \tag{A.10}$$

onde $\cos\theta$ e A_{ISO} não possuem desvio (são consideradas constantes); temos assim as seguintes relações, conforme a equação [A.2];

$$\frac{\partial m_{spin}^{eff}}{\partial A_3} = -\frac{2n_h}{P_c \cos\theta \cdot 2A_{ISO}} \tag{A.11}$$
$$\frac{\partial m_{spin}^{eff}}{\partial A_2} = +\frac{4n_h}{P_c \cos\theta \cdot 2A_{ISO}} \tag{A.12}$$
$$\frac{\partial m_{orb}^{eff}}{\partial A_3} = -\frac{4n_h}{3P_c \cos\theta \cdot 2A_{ISO}} \tag{A.13}$$
$$\frac{\partial m_{orb}^{eff}}{\partial A_2} = -\frac{4n_h}{3P_c \cos\theta \cdot 2A_{ISO}} \tag{A.14}$$

Substituindo estes resultados na equação [A.3] obtemos

$$S_{m_{spin}^{eff}} = [(\frac{2n_h}{P_c \cos\theta \cdot 2A_{ISO}})^2 \cdot ((\Delta A_3)^2 + 4(\Delta A_2)^2) + (\Delta n_h)^2 + (\Delta P_c)^2]^{\frac{1}{2}} \tag{A.15}$$

$$S_{m_{orb}^{eff}} = [(\frac{4n_h}{3P_c \cos\theta \cdot 2A_{ISO}})^2 \cdot ((\Delta A_3)^2 + (\Delta A_2)^2) + (\Delta n_h)^2 + (\Delta P_c)^2]^{\frac{1}{2}} \tag{A.16}$$

Estas expressões fornecem então os valôres de incertezas constantes nas Tabelas 6.6 e 6.7.

Bibliografia

[1] Jesse Dumont and Paul Youtz. An x-ray of determining rates of diffusion in the solid state. *J. Appl. Phys*, 11(5):357–365, 1940.

[2] H. E. Cook and J. E. Hilliard. Effect of gradient energy on diffusion in gold-silver alloys. *J. Appl. Phys*, 40(05):2191–2198, 1969.

[3] E. M. Philofsky and J. E. Hilliard. Effect of coherency strains on diffusion in copper-palladium alloys. *J. Appl. Phys*, 40(05):2198–2205, 1969.

[4] Robert C. Camarata. *Nanomateriales; Syntesis, Properties and Appications*, chapter Multilayered Artificially Materials, pages 113–144. Institute of Physics (IOP); Bristol, England, 1996.

[5] L. M. Falicov, Daniel T. Pierce, S. D. Bader, R. Gronsky, Kristl B. Hathaway, Herbert J. Hopster, David N. Lambeth, S. S. P. Parkin, Myron Salamon Gary Prinz., Ivan K. Schuller, and R. H. Victoria. Surface, interface, and thin film magnetism. *J. Mater Res.*, 05(06):1299–1340, 1990.

[6] Alan F. Jankowski. Superhardness effect in `Au/Ni` multilayers. *J. Magn. Magn. Matter.*, 126(01-03):185–191, 1993.

[7] Ulrich Gradmann and Joachim Müller. Flat ferromagnetic epitaxial `48Ni/52Fe(111)` films of few atomic layers. *Phys. Stat. Solidi*, 27(01):313–, 1968.

[8] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche. Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: `Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr`. *Phys. Rev. Lett.*, 64(19):2304–2307, 1990.

[9] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61(21):2472–2475, 1988.

[10] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys Rev. B.*, 39(07):4828–4830, 1989.

[11] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B.*, 43(01):1297–1300, 1991.

[12] S. S. P. Parkin. Origin of enhanced magnetoresistance of magnetic multilayers: Spin-dependent scattering from magnetic interface states. *Phys. Rev Lett.*, 71(10):1641–1644, 1991.

[13] Y. Kamiguchi, H. Yuasa, H. Fukuzawa, K. Koui, and M. Sahashi. CoFe specular spin valves with a nano oxide layer. In Digest of INTERMAG 99., editor, *Magnetics Conference, 1999*, volume 02 of *Magnetics Conference, 1999*, pages DB01–DB01, 1999.

[14] J. L. Erskine e E. A. Stern. Calculation of the m_{23} magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. B.*, 12(11):5016–5024, 1975.

[15] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized X-rays in iron. *Phys. Rev. Lett.*, 58(7):737–740, 1987.

[16] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti. Soft X-ray magnetic circular dichroism at the $L_{2,3}$ edges of nickel. *Phys. Rev. B.*, 42(11):7262–7265, 1990.

[17] Philip Moriarty. Nanoestructured materials. *Rep. Prog. Phys.*, 64(3):297–381, 2001.

[18] L. M. Falicov. Metallic magnetic superlattices. *Physics Today*, 46(10):46–51, 1992.

[19] Robert C. O'Handley. *MODERN MAGNETIC MATERIALS Principles and Applications*. John Wiley, 1999.

[20] T. R. MacGuire and R. I. Potter. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic *3d* alloys. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-11(4):1018–1038, 1975.

[21] P. M. Levy. Current understanding and open questions on giant magnetoresistance. *J. Magn. Magn. Mater.*, 140-144(01):485–487, 1995.

[22] D. M. Edwards, R. B. Muniz, and J. Mathon. A resistor network theory of giant magnetoresistance in magnetic superlattices. *IEEE Trans. Magn.*, 27(4):3548–3552, 1991.

[23] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes .1. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys Soc. Jpn*, 12(06):570–586, 1957.

[24] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due localized scatterers in metallic conductors. *IBM J. Res. Dev.*, 44(1/2):251–260, 2000.

[25] R. E. Camley and J. Barnas. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 63(6):664–667, 1989.

[26] S. H. Sondheimer. The mean free path of elétrons in metals. *Adv. Phys*, 1(1):1–42, 1952.

[27] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, P. Baumgart B. A. Gurney, and D. R. Wilhoit. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures. *J. Appl. Phys.*, 69(8):4774–4779, 1991.

[28] B. Dieny. Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers. *J. Magn. Mag. Mater.*, 136(3):335–359, 1994.

[29] W. H. Meiklejhon and C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 105(3):904–913, 1957.

[30] J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran, and Ivan K. Schuller. Positive exchange bias in `FeF2-Fe` bilayers. *Phys. Rev. Lett.*, 76(24):4624–4627, 1996.

[31] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, 54A(3):225–226, 1975.

[32] J. C. Slonczewski. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B.*, 39(10):6995–7002, 1989.

[33] V. S. Speriosu, P. Humbert B. Dieny, and, B. A. Gurney, and H. Lefakis. Nonoscillatory magnetoresistance in `Co/Cu/Co` layered structures with oscillatory coupling. *Phys. Rev. B.*, 44(10):5358–5361, 1991.

[34] Takashi Umemoto, Atsushi Maeda, Seiichirou Takahashi, Toshio Tanuma, and Minoru Kume. Physical properties of `Cofe/IrMn` spin valves prepared using ion beam sputteing with an $Xe-H_2$ mixture gas. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(11):6746–6748, 1997.

[35] F. Pfeifer and C. Radeloff. Soft magnetic ni-fe and `Co-Fe` alloys some physical and metallurgical aspects. *J. Magn. Magn. Matter.*, 19(2):190–207, 1980.

[36] R. V. Major and C. M. Orrock. High saturation ternary `Cobalt-Iron` based alloys. *IEEE Trans. Magn*, 24(2):1856–1858, 1988.

[37] R. D. Hempstead, S. Krongelb, and D. A. Thompson. Unidirectional anisotropy in nickel-iron films by exchange coupling with antiferromagnetics films. *IEEE Trans. Magn.*, 14(5):521–523, 1978.

[38] Hiromi Niu Fuke, Kazushiro Saito, Hitoshi Iwasaki Yuzo Kamiguchi, and Masashi Sahashi. Spin-valve giant magnetoresistive films with antiferromagnetic `Ir-Mn` layers. *J. Appl. Phys.*, 81(8):4004–4006, 1997.

[39] P. P. Freitas, J. L. Leal, T. S. Plaskett, and L. V. Mello. Spin valve structures exchange biased with a-$\mathtt{Tb}_{0.23}\mathtt{Co}_{0.77}$ layers. *J. Appl. Phys.*, 75(10):6480–6482, 1994.

[40] Mark Tondra and Dexin Wang. High temperature pinning properties of `IrMn` versus `FeMn` in spin valves. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(4):2220–2222, 199.

[41] H. J. M. Swagten, G. J. Strijkers, R. H. J. N. Bitter, and W. J. M. de Jonge. Specular reflection in spin valves bounded by niquel oxide layers. *IEEE Trans. Magn.*, 34(04):948–953, 1998.

[42] H. J. M. Swagten, G. J. Strijkers, P. J. H. Bloemen, M. M. H. Willekens, and W. J. M. de Jonge. Enhanced giant magnetoresistance in spin-valves sandwiched between insulating niquel oxide. *Phys. Rev. B.*, 53(14):9108–9114, 1996.

[43] Hubert Ebert and Gisela Schütz, editors. *Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, volume 466 of *Lecture Notes in Physics*. Proceedings, Herrsching, Germany-1995, Springer-Verlag Heidelberg 1996, 1995.

[44] C. Brouder and J. P. Kappler. *Prolegomena to magnetic circular dichroism in X-ray absorption spectroscopy*, pages 19–32. Les Edition de Physique, 1996.

[45] J. C. Cezar, F.C. Vicentin, and H. C. N. Tolentino. Aplicação de técnicas de absorção de raios x no estudo de materiais magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino de FÍsica*, 22(03):363–377, 2000.

[46] Per Söderlind, Olle Eriksson, Börge Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring. Spin and orbital magnetism in `FeCo` and `CoNi` alloys. *Phys. Rev. B.*, 45(22):12911–12916, 1992.

[47] J. Stöhr. X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 75(01):253–272, 1995.

[48] B. T. Thole, Paolo Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12):1943–1946, 1992.

[49] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(05):694–697, 1993.

[50] Wolfgang Kuch. X-ray magnetic circular dichroism for quantitative element resolved magnetic microscopy. *Physica Scripta*, T109(01):89–95, 2004.

[51] A. Ankudinov and J. J. Rehr. Sum rules for folarization dependent `X-ray` absorption. *Phys. Rev. B.*, 51(2):1282–1285, 1995.

[52] Ruqian Wu, Dingsheng, and A. J. Freeman. Validity and the applicablity of magnetic circular dichroism sum rules for transitions metals. *J. Appl. Phys.*, 75(10):5802–5806, 1994.

[53] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75(01):152–155, 1995.

[54] Ruqian Wu and A. J. Freeman. Limitation of the magnetic circular dichroism spin rule sum for transition metals and importance of the magnetic dipole term. *Phys. Rev. Lett.*, 73(14):1994–1997, 1994.

[55] A. D. Alvarenga, F. Garcia, L. C. Sampaio, C. Giles, F. Yokaichiya, C. A. Achete, R. A. Simão, and A. P. Guimarães. X-ray magnetics circular dichroism in "fe/nio"thin films. *J. Magn. Magn. Matter.*, 233(01-02):74–77, 2001.

[56] Fabrice Wilhelm. *Magnetic Properties of Ultrathin Films, Coupled Trilayers and 3d/5d Multilayers studied by X-ray Magnetics Circular Dichroism.* Tese de doutorado, Freien Universität Berlin, Berlin-Alemanha, 2000.

[57] J. Kunes, P. M. Oppeneer, H.-Ch. Mertins, F. Schäfers, A. Gaupp, W. Gudat, and P. Novak. X-ray faraday effect at the $L_{2,3}$ edges of Fe, Co and Ni: Theory and experiment. *Phys. Rev. B.*, 64(17):174417–174427, 2001.

[58] Alexandre Mello de Paula Silva. Instrumentação para produção e caracterização de filmes finos nanoestruturados. Tese de mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas, Rio de Janeiro-Brasil, 2002.

[59] Armando Biondo Filho. *Propriedades Estructurais, Magnéticas e de Transporte de Multicamadas* Co/Cu *e* Py/X *(X=Cu, Zr e WTi).* Tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro-Brasil, 2002.

[60] W. F. Egelhoff, P. J. Chen Jr., M. D. Stiles C. J. Powell, and R. D. McMichael. Oxygen as a surfactant in the growth of giant magnetoresistance spin valves. *J. Appl. Phys.*, 82(12):6142–6151, 1997.

[61] W. Zou, H. N. G. Wadley, X. W. Zhou, and D. Brownell R. A. Johnson. Surfactant-mediated grwth giant magnetoresistance multilayers. *Phys. Rev B.*, 64(17):174418–1, 2001.

[62] Aldo F. Craievich and A. Ricardo Rodriguez. Lnls synchroton source and beamlines status, first experiments and user access. *Braz. J. Phys.*, 27(4):417–424, 1997.

[63] J.C.S. Kools. Exchange-biased spin-valves for magnetic storage. *IEEE Trans. Magn.*, 32(04):3165–3184, 1996.

[64] Ryoichi Nakatani, Katsumi Hoshino, Shin Noguchi, and Tutaka Sugita. Magnetoresistance and prefered orientation in `Fe-Mn/Ni-Fe/Cu/Ni-Fe` sandwiches with various buffer layer materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(1A):133–137, 1994.

[65] K.-M. H. Lenssen, A. E. M. De Veirman, and J. J. T. M. Donkers. Inverted spin valves for magnetic heads and sensors. *J. Appl. Phys.*, 81(08):4915–4917, 1997.

[66] Zhengqi Lu, Wuyan Lai, and Yuankai Zheng. Doubly exchange biased `FeMn/NiFe/Cu/NiFe/CrMnPt` spin valves. *IEEE Trans. Magn.*, 36(5):2899–2901, 2000.

[67] Kebin Li, Yihong Wu, Jinjun Qiu, Guchang Han, Zaibing Guo, Hong Xie, and Towchong Chong. Suppression of interlaying coupling and enhancement of magnetoresistance in spin valves with oxide layer. *Appl. Phys. Lett.*, 79(22):3663–3665, 2001.

[68] S. Hofmann. Sputter depth profile analyses of interfaces. *Rep. Prog. Phys.*, 61(7):827–888, 1998.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo