

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES

**ESTUDO DO ACOPLAMENTO MAGNÉTICO ENTRE FILMES DE ÓXIDO DE
CÉRIO E MULTICAMADAS DE COBALTO/PLATINA COM ANISOTROPIA
MAGNÉTICA PERPENDICULAR**

CURITIBA

2016

NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES

**ESTUDO DO ACOPLAMENTO MAGNÉTICO ENTRE FILMES DE ÓXIDO DE
CÉRIO E MULTICAMADAS DE COBALTO/PLATINA COM ANISOTROPIA
MAGNÉTICA PERPENDICULAR**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física, no Programa de Pós-Graduação em Física, setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dante Homero Mosca
Coorientadora: Juliana Zarpellon

CURITIBA

2016

Prestes, Nicholas Figueiredo

Estudo do acoplamento magnético entre filmes de óxido de cério e multicamadas de Cobalto/Platina com anisotropia magnética perpendicular / Nicholas Figueiredo Prestes. – Curitiba, 2016.

92 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós Graduação em Física

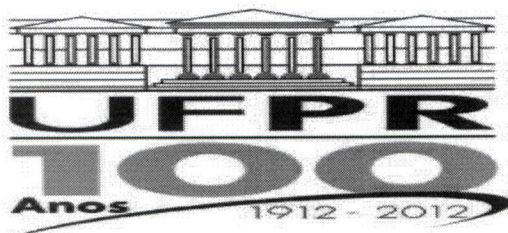
Orientador: Dante Homero Mosca

Coorientadora: Juliana Zarpellon

Bibliografia: p. 86-92

1. Cobalto. 2. Platina. 3. Filmes finos – Propriedades ópticas.
I. Mosca, Dante Homero. II. Zarpellon, Juliana. III. Título.

CDD 530.4175



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: *“Estudo do Acoplamento Magnético entre Filmes de Óxido de Cério e Multicamadas de Cobalto/Platina com Anisotropia Magnética Perpendicular”*.

Curitiba, 28 de julho de 2016.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior (UFPR)

Prof^ª. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)

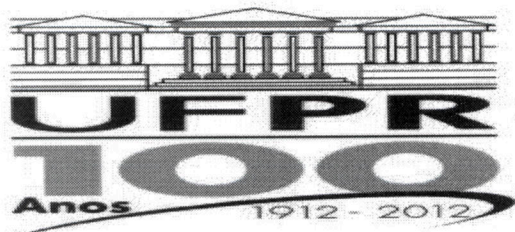
Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho (UNESP)

Assinatura

Dante Homero Mosca Junior

Lucimara Stolz Roman

Paulo Noronha Lisboa Filho



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


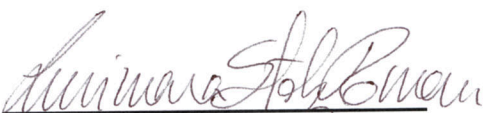
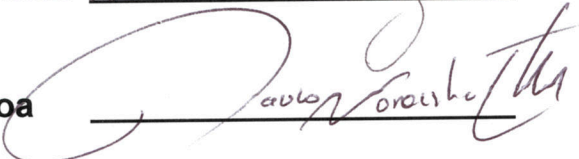
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Estudo do acoplamento magnético entre filmes de óxido de cério e multicamadas de cobalto/platina com anisotropia magnética perpendicular”.

ALUNO

NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES

Em sessão pública iniciada às nove horas e trinta minutos do dia 28 de julho de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior (UFPR)		<u>A</u>
Prof ^a . Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho (UNESP)		<u>A</u>

Dedico este trabalho à minha mãe.
A pessoa mais importante desse mundo,
quem me concedeu a vida e a alegria, que
jamais deixou de estar ao meu lado.
Para que eu pudesse retribuir todo o amor que
recebi precisaria de mais de uma vida.
Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Os dois anos de trabalho que resultaram na presente dissertação, começaram de uma maneira bastante peculiar. Sem a ajuda, amparo e consideração de algumas pessoas tudo teria sido ainda mais desafiador do que foi. Estas pessoas fizeram os meus dias mais leves, cheios de carinho, me fizeram acreditar e desejar o futuro. Muito obrigado!

Agradeço especialmente:

Ao Professor Dr. Dante Homero Mosca, o orientador que me aguenta desde a graduação. Que me guiou através do plano A, B e C, com MUITA paciência.

À Doutora Juliana Zarpellon. Amiga, companheira, tradutora, confidente e coorientadora. Muito, muito obrigado por sua dedicação e atenção ao meu trabalho e meus e-mails cheios de choradeira. Tenho de agradecer também a grande pequena UrsaAlice, por ter, tão gentilmente, cedido sua mãe nestes últimos meses.

Aos professores Dr. José Varalda e Dr. Wido Schreiner, que forneceram diversas contribuições de relevância tanto a este trabalho quanto à minha vida acadêmica e pessoal.

Aos professores doutores Paulo Noronha Lisboa, Lucimara Stolz Roman e Ismael Leandro Graff, que aceitaram o convite e participaram, inclusive sob condições pessoais incrivelmente adversas, da defesa de minha dissertação. Agradeço a dedicação em avaliar, corrigir e propor sugestões que contribuíram sobremaneira para a qualidade deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos que acompanharam toda essa jornada, Ronei C. Oliveira, Deize C. Grodniski, Greici Gubert, Ana Paula de Mendonça, Daiane de Mello Schaefer, Itamar Tomio Neckel, Jéssica Rego, Vinícius Gasparello Ramlow, Jean Souza, Mateus Radaelli, Kevin Pakuszewski, Wagner William, Rapahel (Barman), Petra Laus Henning, Renata Brito, Jean Bernard Viski, Willy Stelmachuck, Elielson André, Camilla Ferreira, Felipe Giacomitti, Amanda Vicentini e Sara Schneider.

E, finalmente, à minha família. A quem este trabalho é dedicado, minha mãe Lourdes, que segurou tantas pontas e fez tudo por mim. Os meus avós maternos, que sempre estiveram tão próximos, me auxiliando e me cuidando, Milton Alves Figueiredo e Maria de Carvalho Figueiredo. O meu pai Manoel Carlos Marçal Prestes. Minha vó Irene Marçal Prestes. A minha tia-avó (do coração), Ana Natel (a nossa Tia Landa), Rosana, Amarildo e Nicole Calegari, que mesmo de longe (e às vezes de perto) sempre torceram por mim e me paparicaram. A tia Josiane dos Rocio Marçal Prestes, meus tios César Maurício Prestes, Lincoln Prestes e Milton César Alves Figueiredo. Os meus primos Rafael Trinity da Silva Figueiredo, Caio Fernando Prestes e Laís Fernanda Prestes. Obrigado!

E ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, descrevemos as propriedades magnéticas do sistema composto por multicamadas de cobalto e platina (Co/Pt) recobertas por um filme nanocristalino de óxido de cério (CeO_2 ou céria). O óxido de cério nanocristalino com vacâncias de oxigênio é um material com grande potencial tecnológico devido a algumas propriedades peculiares como ser transparente, isolante e ferromagnético à temperatura ambiente. Por sua vez, as multicamadas de (Co/Pt) apresentam grande anisotropia perpendicular magnética e um alto valor de magnetização de saturação. Neste trabalho, estudamos o acoplamento magnético entre estas duas estruturas em função da espessura da camada e do material de separação, ouro (Au) ou platina (Pt). As nanoestruturas analisadas podem ser descritas como FM1 / X / FM2, onde FM1 corresponde à camada de 20 nm de CeO_2 , FM2 corresponde a multicamada Co(0.6 nm) /Pt (0.8 nm) repetida 5 vezes, e X uma camada de 10 nm de Au ou camadas de Pt com espessuras de 20, 10, 5 e 3 nm. Essas nanoestruturas foram crescidas sobre substratos comerciais de silício (Si) monocristalino cobertos por uma camada de óxido (SiO_2) recoberta por uma camada de 20 nm de Pt.

As amostras de multicamadas de Co/Pt e as camadas espaçadoras de Au ou Pt foram fabricadas através da técnica de pulverização catódica e, posteriormente, filmes de CeO_2 foram integrados à estrutura por eletrodeposição potencioestática. Difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão em modo de seção transversal foram utilizadas para caracterização estrutural do sistema. As medidas magnéticas foram executadas pela técnica de magnetometria por amostra vibrante, usando o método de análise dos ciclos menores de histerese magnética para investigar a reversão da magnetização das camadas individuais. Através da análise dos ciclos de histerese magnética, diferentes regimes de acoplamento magnético entre os filmes de céria e multicamadas (Co/Pt) são observados para diferentes materiais e espessuras da camada espaçadora. Destas medidas experimentais, também é possível observar o caráter magnético dipolar da interação de acoplamento, isto é, o campo magnético de fuga criado pelas multicamadas Co/Pt através da camada espaçadora de ouro ou platina. O modelo fenomenológico de Stoner-Wohlfarth estendido com um termo de acoplamento magnético intercadas foi usado

para descrever o comportamento magnético dos filmes acoplados magneticamente. Deste modelo obtivemos o valor de $18 \mu\text{J}/\text{m}^2$ para a densidade energia de acoplamento magnético, em torno de 10 vezes menor que o caso do acoplamento antiferromagnético intercamadas no sistema Co/Cu(1 monocamada)/FeMn. Este acoplamento é praticamente independente da temperatura no intervalo investigado de 10 K a 300 K. A análise de energia magnética da configuração de estados de magnetização dentro deste modelo mostrou que o termo de acoplamento contribui para a estabilização da magnetização perpendicular na nanoestrutura magnética em estado de remanência e dentro da região de campo magnético entre +250 Oe e -250 Oe. Essa região de campo da ordem de várias dezenas de Oersted é interessante para aplicações como eletrodos ferromagnéticos em dispositivos spintrônicos baseados em magnetização perpendicular.

ABSTRACT

Here we describe the magnetic properties of the system composed by cobalt and platinum multilayers (Co / Pt) covered with nanocrystalline films of cerium oxide (CeO_2 or ceria). The nanocrystalline oxygen defective cerium oxide is a material with high technological potential due to some peculiar properties such as being transparent, insulating, and ferromagnetic at room temperature. In turn, the multilayer (Co/Pt) present a large perpendicular magnetic anisotropy and a high saturation magnetization value. We studied the magnetic coupling between these two structures depending on the spacer layer thickness and the spacer material, gold (Au) or platinum (Pt). The nanostructures analyzed can be described as FM1 / x / FM2 where the FM1 corresponds to a 20nm layer of CeO_2 , FM2 corresponds to $[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pt}(0.8 \text{ nm})] \times 5$ multilayer and X, a 10 nm thick Au layer or Pt layers with thicknesses of 20, 10, 5 and 3 nm. These nanostructures were grown on commercial substrates of silicon (Si) covered with a monocrystalline oxide layer (SiO_2) coated with a 20 nm Pt layer.

Samples of Co/Pt Multilayer with Au or Pt spacer layers were fabricated by sputtering technique and then, CeO_2 films were integrated to the structure by potentiostatic electrodeposition. X-ray diffraction and transmission electron cross-sectional microscopy were used for structural characterization of the system. Magnetic measurements were performed by vibrating sample magnetometry, using the minor magnetic hysteresis cycles analysis method to investigate the magnetization reversal of the individual layers. By analyzing the magnetic hysteresis cycles, different magnetic coupling schemes between ceria films and (Co/Pt) multilayers are observed for different materials and thicknesses of the spacer layer. From these experimental measurements, it is also possible to observe the magnetic dipole character of the coupling interaction, i.e. the stray magnetic field created by the multilayer Co/Pt through the spacer layer of gold or platinum. The phenomenological model of Stoner-Wohlfarth extended with an interlayer magnetic coupling term was used to describe the magnetic behavior of films magnetically coupled. In this model we obtained the value of $18 \text{ mJ} / \text{m}^2$ for the magnetic coupling energy. This coupling is virtually temperature independent in the range investigated 10 K to 300 K. The magnetic energy analysis of the magnetization states in this model showed that the coupling term

contributes to stabilizing the perpendicular magnetization in the field region between +250 and -250 Oe. Perpendicular stabilization within this field is interesting for applications such as ferromagnetic electrodes in spintronic devices based on perpendicular magnetization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquemas comparativos do processo de gravação magnética longitudinal (LMR) e perpendicular (PMR). Adaptado da referência [6].	17
Figura 1.2: Esquema da nanoestrutura híbrida estudada neste trabalho, confeccionado pelo bacharel Ronei Cardoso de Oliveira.	19
Figura 2.1: Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente para o sistema Si/SiO ₂ //[Co/Pt]x5. No caso (a) a camada de platina teve a espessura fixa em 0,2 nm e no caso (b) a espessura da platina é variável e a de cobalto fixa em 0,6 nm [8]. ...	21
Figura 2.2: Medidas experimentais da energia de anisotropia magnética vezes a espessura de cobalto em função da espessura. Gráfico extraído da referência [19].	23
Figura 2.3: Ciclos de histerese medidos em temperatura ambiente para um filme eletrodepositado de CeO ₂ sob campo magnético aplicado perpendicularmente e paralelamente ao plano do filme.	25
Figura 2.4: Representação esquemática de um monodomínio ferromagnético com seu eixo de anisotropia (linha tracejada) e magnetização M orientados em relação a direção do campo magnético externo aplicado H [27].	28
Figura 2.5: Representação das densidades de energia individuais em função da orientação da magnetização em relação ao campo magnético aplicado e ao eixo de anisotropia.	29
Figura 2.6: Densidade de energia livre magnética para diversos valores de campo aplicado. A linha tracejada indica a evolução da magnetização inicialmente saturada em campo positivo.	31
Figura 2.7: Ciclos de histerese normalizada em função do campo reduzido simulados através do modelo de Stoner-Wohlfarth para diferentes ângulos entre o eixo de fácil magnetização e o campo aplicado [28].	32
Figura 3.1: Esquema de uma célula de pulverização mostrando no detalhe o processo de desbaste. Esquema adaptado por Márcio ... a partir da Ref. [39]	36
Figura 3.2: Fotografia do equipamento de pulverização catódica utilizado. Em detalhe as câmaras principal e primária, e válvula gaveta que as separa [8].	37
Figura 3.3: Esquema representativo do arranjo experimental da técnica de eletrodeposição, adaptado de [44].	39

Figura 3.4: Esquema da reflexão dos feixes de raios por planos atômicos paralelos [45].	40
Figura 3.5: Geometria Bragg-Brentano no experimento de difração de raios X, adaptado de [48].	41
Figura 3.6: Interpretação qualitativa dos aspectos experimentais observados em medidas de refletividade de raios X em filmes finos. Esquema adaptado da referência [50].	42
Figura 3.7: Fotografia do difratômetro comercial Brüker Advance D8 [50].	42
Figura 3.8: Fotografia do PPMS Evercool II da Quantum Design [53].	44
Figura 4.1: Difractogramas de raios X dos filmes MC-(Co/Pt) recobertos com camadas de 10 nm de espessura de (a) Pt e (b) Au. Gaussianas usadas nos ajustes são mostradas através de linhas sólidas.	47
Figura 4.2: Medidas de perfis de refletividade de raios X e ajustes teóricos para as amostras MC-(Co/Pt) recobertas com camadas de 10 nm de (a) Pt e (b) Au.	47
Figura 4.3: Imagem de microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução em seção transversal do filme MC-(Co/Pt)/Au/CeO ₂	48
Figura 4.4: Ciclos de histerese magnética da amostra de filme multicamadas MC-(Co/Pt)/Au medidos à temperatura ambiente com o campo magnético aplicado perpendicular (à esquerda) e paralelo (à direita) à superfície do filme. O <i>inset</i> mostra em detalhe a região de coercividade magnética.	50
Figura 4.5: Os ciclos de histerese magnética medidos à temperatura ambiente do filme multicamada MC-(Co/Pt)/Au/CeO ₂ medidos com o campo magnético perpendicular (a) e paralelo (b) à superfície da amostra.	50
Figura 4.6: Ciclos de histerese magnética maior (círculos pretos) e menores (círculos vermelhos) da amostra MC-(Co/Pt)/ Au/CeO ₂ juntamente da esquematização das orientações das magnetizações.	51
Figura 4.7: Ciclo de histerese magnética menor da camada de CeO ₂ , conforme medida realizada à temperatura de 100 K. Em detalhe abaixo são apresentadas curvas das derivadas correspondentes a cada ramo de magnetização. O deslocamento do centróide do ciclo menor ΔH é indicado neste caso.	52
Figura 4.8: Ciclos de histerese magnética de multicamadas Co/Pt recobertas por filmes de platina de diversas espessuras. No detalhe é mostrado o intervalo de campo magnético em torno do campo coercivo.	54

Figura 4.9: Valores de H_c do sistema MC-(Co/Pt)/Pt para diferentes espessuras da camada de recobrimento de Pt obtidas de ciclos de histerese medidas em 200 K e 300 K. As curvas em vermelho referem-se ao melhor ajuste dos dados experimentais a equação (4-2).	56
Figura 4.10: Ciclos de histerese magnética de multicamadas (Co/Pt) recoberto ou não por uma camada de CeO_2 para diferentes espessuras camada espaçadora de Pt: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm e (d) 20 nm, em temperatura ambiente.	59
Figura 4.11: (a) Magnetização remanente normalizada pela magnetização de saturação para amostras de MC-(Co/Pt) com e sem recobrimento de CeO_2 . (b) Diferença entre as remanências das respectivas amostras com e sem recobrimento CeO_2 .	60
Figura 4.12: Variação da magnetização remanescente em função do inverso da espessura da camada espaçadora elevada ao cubo para amostras com $t_{Pt} < 20$ nm. Em vermelho é mostrado um ajuste linear.	61
Figura 4.13: Ciclos de histerese magnética de MC-(Co/Pt)/Pt(20 nm)/ CeO_2 e do sistema MC-(Co/Pt) /Pt(20 nm) medidos à temperatura ambiente com campo magnético aplicado perpendicular ao plano dos filmes.	62
Figura 4.14: (a) Esquema ilustrativo do comportamento magnético esperado para as camadas ferromagnéticas desacopladas e com características magnéticas semelhantes as observadas em camadas de MC-(Co/Pt) e CeO_2 (b) Superposição das magnetizações normalizadas descritas em (a).	63
Figura 5.1: Ciclo de histerese experimental e simulado para o sistema MC-(Co/Pt)/Au. Utilizando a equação (5-2).	65
Figura 5.2: Ciclo de histerese simulado usando a equação (5-6) juntamente da aproximação para $\theta_{Co/Pt}$ para a camada de CeO_2 . Ciclos obtidos admitindo o termo de acoplamento $A = 0$ (pontos pretos) e $A > 0$ (pontos vermelhos). A linha tracejada indica o deslocamento em campo do centroide do ciclo de histerese para a simulação com acoplamento.	68
Figura 5.3: Ciclos de histerese experimental e simulado usando as equações (5-6) e (5-2) para o sistema MC-(Co/Pt)/Au/ CeO_2 .	69
Figura 5.4: Comparação entre o deslocamento dos ciclos de histerese menores e magnetização de remanência do sistema MC-(Co/Pt) em função da temperatura.	71
Figura 5.5: Isolinhas de contorno da energia livre magnética para os sistemas nanoestruturados MC-(Co/Pt)/(Au ou Pt)/ CeO_2 . O contraste de cor quente/frio foi	

utilizado para indicar o contraste máximo/mínimo de energia. A constante de acoplamento em a) é 33% menor do que em b).73

Figura 5.6: Diagramas tridimensionais de isolinhas de energia livre magnética para nanoestruturas de camadas ferromagnéticas separadas por uma camada espaçadora em função da orientação de suas magnetizações sob um acoplamento magnético intercamadas $A \approx 1 \times 10^{-7} m$. As setas em preto indicam a reorientação das magnetizações para campo mais intensos.....74

Figura 5.7: Diagramas tridimensionais de isolinhas de energia livre magnética para nanoestruturas de camadas ferromagnéticas separadas por uma camada espaçadora sob um acoplamento intercamadas intenso correspondente a $A \approx 1 \times 10^{-5} m$. As setas em preto indicam a reorientação das magnetizações das camadas ferromagnéticas para campos mais intensos.....75

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1: Deslocamento dos ciclos de histerese menores da camada de CeO_2 em função da Temperatura	53
Tabela 4-2: Valores de $H_{Co/Pt}$ e H_{in} obtidos através dos ajustes dos dados experimentais à equação (4-2).....	57

LISTA DE SIGLAS

PMA: Anisotropia magnética perpendicular, do inglês *Perpendicular Magnetic Anisotropy*.

Co/Pt, MC-(Co/Pt): Cobalto/Platina, sistema de multicamadas de Cobalto/Platina

LMR: Gravação magnética longitudinal, do inglês *Longitudinal Magnetic Recording*.

PMR: Gravação magnética perpendicular, do inglês *Perpendicular Magnetic Recording*.

LED: Diodo emissor de luz, do inglês *Light Emitting Diode*.

CeO₂: Dióxido de cério, óxido de cério ou céria.

Pt, Au, Cu, Pd: Platina, ouro, cobre, paládio.

Si, SiO₂: Silício, óxido de silício.

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

DFT: Teoria do funcional da densidade, do inglês *Density Functional Theory*.

SW: Stoner-Wohlfarth.

Ar: Argônio.

Ag/AgCl: Prata/Cloreto de Prata.

DRX: Difração de raios X.

RRX ou XRR: Refletividade de raios X ou, do inglês, *X-Ray Reflectivity*.

VSM: Magnetometria de amostra vibrante, do inglês *Vibrating Sample magnetometry*.

PPMS: Sistema de medidas de propriedades física, do inglês *Physical Properties Measurement System*.

HRTEM: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês *High Resolution Transmission Microscopy*.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	MATERIAIS UTILIZADOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	MULTICAMADAS DE COBALTO E PLATINA.....	20
2.1.1	A origem da anisotropia perpendicular nas MC-(Co/Pt).....	22
2.2	FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO	24
2.2.1	A origem do ferromagnetismo e da anisotropia no CeO_{2-x}	25
2.3	FUNDAMENTOS DO MODELO DE STONER-WOHLFARTH	26
2.3.1	A energia livre magnética.....	27
2.3.2	Minimização da energia livre magnética	30
2.3.3	Aplicabilidade e limites do modelo	33
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	34
3.1	PULVERIZAÇÃO CATÓDICA OU <i>SPUTTERING</i>	34
3.2	ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	37
3.3	DIFRAÇÃO E REFLETOMETRIA DE RAIOS X	39
3.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	43
3.5	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	44
3.5.1	Multicamadas de Cobalto e Platina.....	45
3.5.2	Filmes nanocristalinos de óxido de Cério.....	45
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	49
4.2.1	O sistema de multicamadas MC-(Co/Pt)/Au.....	49
4.2.2	O sistema MC-(Co/Pt)/Au/CeO ₂	50

4.2.3	O sistema MC-(Co/Pt)/Pt.....	54
4.2.4	O sistema MC-(Co/Pt)/Pt/CeO ₂	58
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÕES	64
5.1	O SISTEMA Co/Pt.....	64
5.2	O MODELO DE STONER-WOHLFARTH ESTENDIDO.....	66
5.3	ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO PERPENDICULAR E SUPERACOPLAMENTO	72
6	CONCLUSÕES	77
7	TRABALHOS PUBLICADOS	80
	<i>Stabilization of perpendicular magnetic anisotropy in CeO films deposited on Co/Pt multilayers. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, 2016.....</i>	80
8	REFERÊNCIAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 90 discute-se o desenvolvimento da chamada spintrônica como rota alternativa para a integração entre dispositivos de processamento e armazenamento de informação [1]. Porém, atualmente, a estrutura física de nossos equipamentos é modular. Os dispositivos de processamento de informação são baseados no movimento de cargas em estruturas semicondutoras e o armazenamento de dados é, majoritariamente, resultado da manipulação de domínios magnéticos em multicamadas metálicas-isolantes [2]. Apesar de oferecer uma solução que unificaria esses dois aspectos, assim como a comunicação e lógica de dados, a eletrônica de spin em semicondutores ainda tem sérios desafios a resolver antes de ser capaz de substituir a tradicional eletrônica de semicondutor [2]. A busca por materiais que possibilitem a miniaturização dos dispositivos spintrônicos, que apresentem robustez energética e expressiva capacidade de polarização de spin é bastante intensa na comunidade científica e industrial atualmente.

O desenvolvimento de novas tecnologias está profundamente atrelado a capacidade de miniaturização física do dispositivo, seja dos transístores, para a manipulação lógica de dados, ou dos bits, para o armazenamento. Nos processos de armazenamento o bit era, inicialmente, composto por vários grãos ferromagnéticos fracamente acoplados, cuja magnetização era mantida no plano da mídia. A leitura da informação do bit provinha da média estatística sobre centenas dos grãos que o compunham. O aumento da capacidade de armazenamento exigia um aumento na densidade destes bits na mídia e, por consequência, uma diminuição do tamanho do bit e dos grãos que o compunham. Existe, porém, um limite fundamental para a redução do tamanho de grão ferromagnético. Isso ocorre quando a energia magnética contida nele é da ordem da energia térmica, pois fenômenos de reversão magnética espontânea podem ocorrer [3]. Uma solução encontrada que causou um salto na capacidade de armazenamento em mídias magnéticas foi bits, que antes eram registrados longitudinalmente em relação à superfície da mídia, passarem a ser gravados perpendicularmente. Isso possibilitou um aumento expressivo na densidade de informação armazenável por unidade de área de mídia, conforme mostra a Figura 1.1. No entanto, esta mudança drástica no processo de gravação magnética somente foi possível graças ao desenvolvimento e engenharia de materiais com alta anisotropia

magnética perpendicular (PMA) [4]. Apesar da tecnologia de escrita perpendicular já ser onipresente, a busca por novos materiais, ou heteroestruturas, com PMA robusta ainda é muito intensa pois a miniaturização de dispositivos spintrônicos, como válvulas de spin e junções túnel magnéticas, ainda está em processo de desenvolvimento [5].

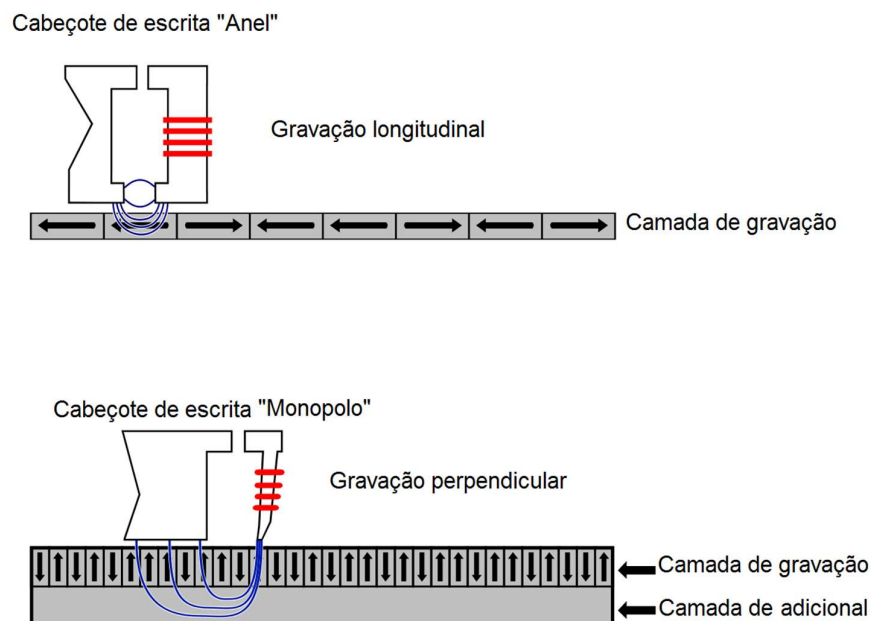


Figura 1.1: Esquemas comparativos do processo de gravação magnética longitudinal (LMR) e perpendicular (PMR). Adaptado da referência [6].

Uma estratégia que vem atraindo grande interesse desde dos anos 90 é o uso da anisotropia de superfície, que é intensificada nas nanoestruturas em multicamadas devido ao aumento expressivo no número de átomos na interface e superfície [7]. A emergência de anisotropia perpendicular em multicamadas compostas é comumente observada com o uso de filmes alternados de metais ferromagnéticos 3d e outros metais de transição. Uma destas nanoestruturas com grande potencial tecnológico é o sistema de multicamadas de cobalto e platina (Co/Pt) que apresenta propriedades magnéticas, como anisotropia magnética e magnetização de saturação, até mesmo superiores ao cobalto na forma massiva ou em filme fino. Este sistema tem apresentado na literatura valores de magnetização até 10% maiores que o obtido para um bloco de cobalto metálico (*bulk*) e com constantes de anisotropia uniaxial que chegam a 2 vezes o deste último [8]. Especificamente, com relação as multicamadas

Co/Pt usadas nesse trabalho, destacamos o seu potencial para aplicações tecnológicas com a demonstração de uso na elaboração de um protótipo dispositivo spin-LED [9].

Exploramos nesse trabalho a integração de multicamadas de Co/Pt com PMA com filmes finos de óxido de Cério (CeO_2) nanocristalinos não-estequiométricos (a rigor, CeO_{2-x}) que quando crescidos sob condições específicas apresentam propriedades físicas peculiares [10, 11]. Dentre elas destacam-se a observação de ferromagnetismo a temperatura ambiente, uma considerável anisotropia perpendicular e transparência na região visível do espectro luminoso. Portanto, filmes finos de CeO_{2-x} formam uma camada isolante ferromagnética com potencial de aplicações como barreiras polarizadoras de spin em dispositivos spintrônicos. Além disso, as propriedades ópticas do óxido de cério são favoráveis à integração com materiais semicondutores, tornando possível a investigação de aplicações em optoeletrônica e magnetóptica.

Neste trabalho descrevemos a fabricação e investigamos as propriedades magnéticas de sistemas nanoestruturados híbridos metal-isolante que integram multicamadas de Cobalto-Platina (Co/Pt) e filmes finos de Óxido de Cério (CeO_2) através de uma camada espaçadora de Platina (Pt) ou Ouro (Au), Figura 1.2. As amostras foram preparadas anteriormente através da eletrodeposição de filmes finos de CeO_{2-x} nanocristalinos sobre camadas de Pt ou Au que recobrem multicamadas Co/Pt fabricadas pela técnica de pulverização catódica (*DC sputtering*). Além dos processos de fabricação e de integração, apresentamos e discutimos os resultados prévios, não publicados, de caracterizações estruturais e magnéticas de nosso sistema. Como resultado original decorrente deste projeto de pesquisa de mestrado apresentaremos uma descrição fenomenológica do comportamento magnético de nosso sistema, que é baseada na extensão do modelo de Stoner-Wohlfarth para a minimização da energia livre magnética. Isso permitiu simularmos os ciclos de histerese magnética associados a reversão da magnetização das camadas ferromagnéticas e determinar uma constante de acoplamento magnético intercamadas efetiva.

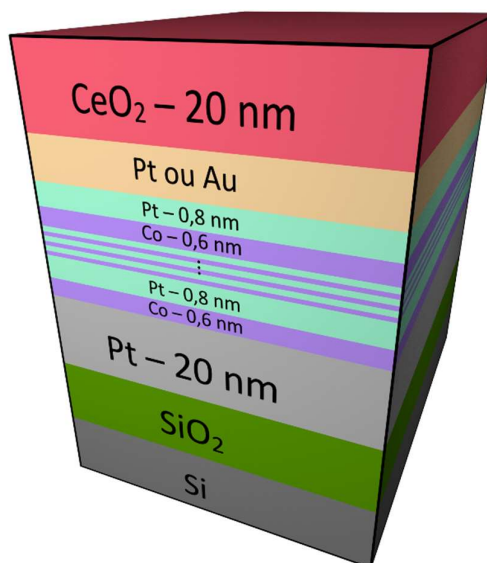


Figura 1.2: Esquema da nanoestrutura híbrida estudada neste trabalho, confeccionado pelo bacharel Ronei Cardoso de Oliveira.

Este trabalho encontra-se dividido em 8 capítulos. Este primeiro capítulo destina-se a uma exibição inicial das motivações e objetivos de nosso estudo. O segundo capítulo reúne uma revisão acerca das propriedades dos materiais utilizados e uma breve fundamentação teórica acerca do modelo de Stoner-Wohlfarth e suas extensões. O capítulo 3 oferece uma introdução sucinta sobre as técnicas experimentais de fabricação e caracterização das amostras. No quarto capítulo são expostos e discutidos em detalhe os resultados experimentais das caracterizações magnéticas e estruturais. O capítulo 5 contém os detalhes de nosso modelo estendido de Stoner-Wohlfarth e os resultados teóricos obtidos a partir dele. As conclusões deste trabalho são apresentadas no sexto capítulo. Mostramos no sétimo capítulo o artigo publicado originado a partir deste trabalho e, por fim, o capítulo 8 lista as referências utilizadas.

2 MATERIAIS UTILIZADOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo revisamos as principais características dos materiais e fundamentamos os métodos de modelagem utilizados neste trabalho. Exibimos inicialmente as propriedades magnéticas das multicamadas de Co/Pt e, em seguida, discutimos as origens de sua expressiva anisotropia magnética perpendicular. Em sequência, discutimos as propriedades magnéticas dos filmes finos nanocristalinos de CeO₂. Por fim, o modelo de Stoner-Wohlfarth, que é utilizado na descrição da magnetização de nossos sistemas posteriormente, é introduzido e tem suas principais características explicadas em detalhe.

2.1 MULTICAMADAS DE COBALTO E PLATINA

Na década de 80, a busca por dispositivos com alta densidade de armazenamento de dados impulsionou o desenvolvimento de inúmeras tecnologias de gravação magnética [12]. Várias técnicas foram exploradas, desde a usual escrita em fitas e mídias magnéticas até a utilização das propriedades magnetópticas de filmes finos em sistemas de armazenamento óptico [13, 14]. Uma propriedade magnética comum a todas essas tecnologias é a anisotropia magnética perpendicular, que permite a realização de *bits* menores e mais estáveis termicamente. A partir de 1985 começaram a ser relatados sistemas com grande anisotropia perpendicular compostos por bicamadas ultrafinas de cobalto/metal-não-magnético [15]. Em pouco tempo, altos valores de anisotropia perpendicular, alta magnetização de remanência e de saturação já tinham sido observados e reportados em multicamadas Co/Au, Co/Pd, e Co/Cu [16, 17, 18]. As multicamadas Co/Pt exibem magnetizações de saturação até 57% maiores que o cobalto na forma massiva e têm remanência em torno de 98% em relação à magnetização de saturação [9]. Estas propriedades, no entanto, são fortemente dependentes das espessuras de seus componentes e da qualidade das interfaces da nanoestrutura. Essa dependência é mostrada na Figura 2.1, que exhibe os ciclos de histerese para multicamadas Co/Pt com diferentes espessuras de cobalto e platina.

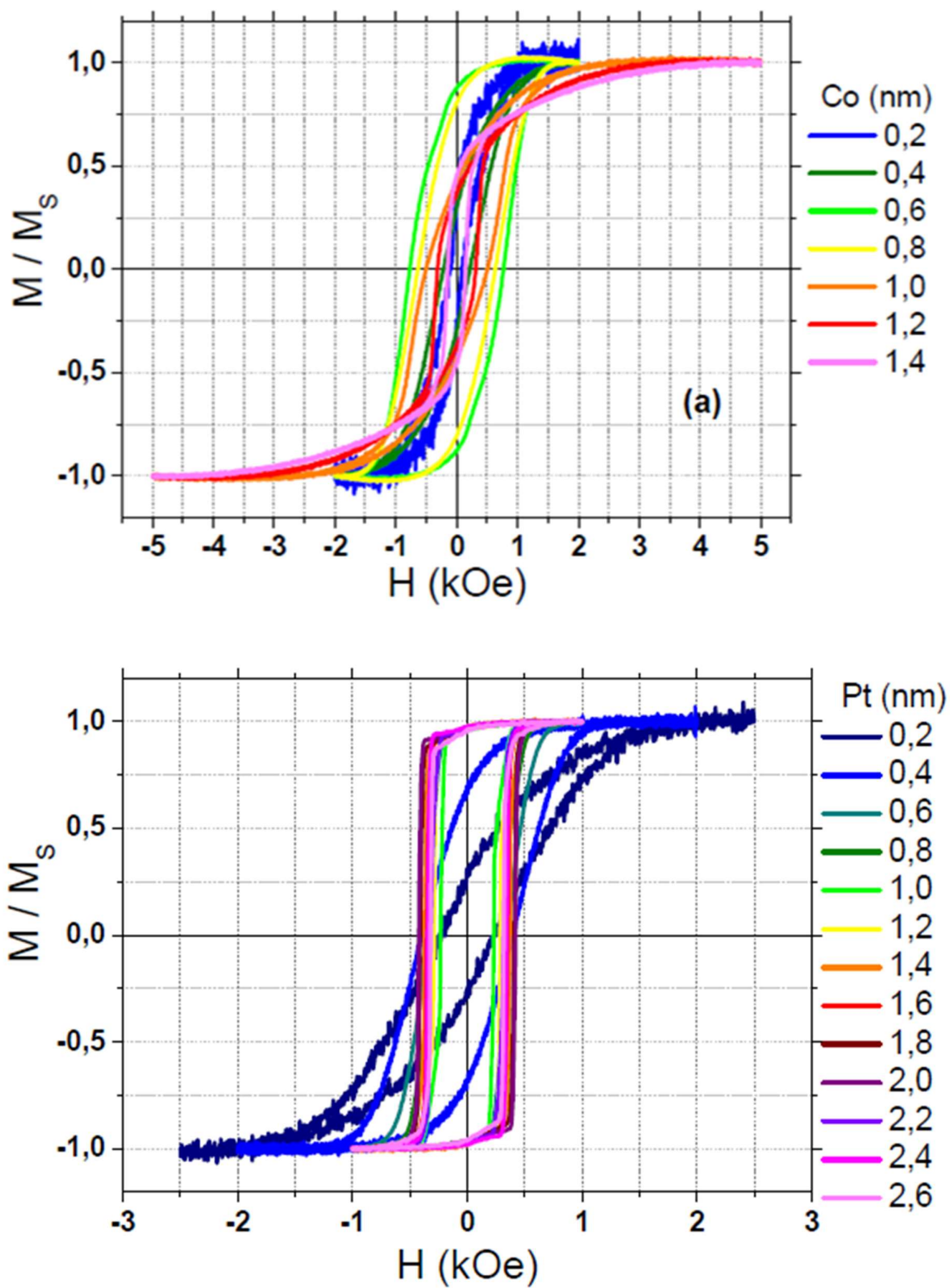


Figura 2.1: Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente para o sistema Si/SiO₂/[Co/Pt]_{x5}. No caso (a) a camada de platina teve a espessura fixa em 0,2 nm e no caso (b) a espessura da platina é variável e a de cobalto fixa em 0,6 nm [8].

A Figura 2.1 mostra os ciclos de histerese magnética medidos com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme de multicamadas composto por cinco repetições das bicamadas Co/Pt depositadas sobre um substrato de óxido de silício comercial. No gráfico superior, os ciclos correspondem a multicamadas com diferentes espessuras de cobalto, enquanto a espessura de platina nas bicamadas foi mantida fixa em 0,2 nm. Nota-se que nos sistemas com espessuras de 0,6 nm e 0,8 nm da camada de cobalto os valores do campo coercivo e da magnetização de remanência são superiores aos das outras espessuras. No gráfico inferior é mostrado o caso inverso, a camada de platina foi mantida constante, em torno de 0,6 nm, e a espessura de cobalto foi variada. Altos valores de coercividade e magnetização remanescente são observados em sistemas com espessuras maiores que 0,4 nm de platina. Na próxima seção discutiremos a origem da forte anisotropia perpendicular e da grande influência das espessuras nas propriedades magnéticas desse sistema.

2.1.1 A ORIGEM DA ANISOTROPIA PERPENDICULAR NAS MC-(CO/PT)

Os princípios físicos que determinam a direção preferencial de orientação dos momentos magnéticos em filmes ultrafinos e multicamadas magnéticas podem ser expressivamente diferentes dos fatores que definem o eixo de fácil magnetização em materiais em forma massiva. Uma das principais fontes de anisotropia magnética é o acoplamento spin-órbita que atrela os *spins* aos orbitais eletrônicos que, por sua vez, são influenciadas pelo ordenamento atômico que pode não ser geometricamente isotrópico. A interação de um espécime magnetizado com seu próprio campo desmagnetizante também é relevante para a definição do eixo de fácil magnetização e dá origem à chamada anisotropia de forma. Além destes, Neél [19] previu, em 1954, uma forma de anisotropia magnética atribuída a situações de baixa simetria. Devido a formação de superfícies e interfaces, quebras de simetria são intrínsecas aos sistemas de baixa dimensionalidade como os filmes ultrafinos e multicamadas magnéticas. Nestes sistemas, a contribuição dos momentos magnéticos localizados nas superfícies e interfaces passa ser tanto quanto, ou mais importante que a contribuição dos momentos magnéticos pertencentes ao seio da estrutura. Porém, esta contribuição superficial para a anisotropia magnética depende fortemente das características eletrônicas e estruturais da interface e é de difícil previsão [20].

No caso do cobalto, especificamente, foi observado experimentalmente que se diminuindo a espessura do filme de Co, o eixo de fácil magnetização tende a orientar-se perpendicularmente à superfície do filme. A Figura 2.2 mostra o gráfico da energia de anisotropia magnética de um sistema de multicamadas composto por bicamadas de cobalto e paládio para diferentes espessuras de cobalto. Na notação utilizada, $K_{eff}^1 < 0$ indica uma direção de fácil magnetização paralela ao plano do filme, enquanto um valor positivo para a densidade de energia de anisotropia magnética significa uma orientação preferencial perpendicular à superfície da amostra. Percebemos, claramente, que para espessuras menores do que 1,2 nm a contribuição anisotrópica da superfície é suficiente para sobrepujar o forte campo desmagnetizante gerado pela orientação perpendicular dos momentos magnéticos no filme de cobalto.

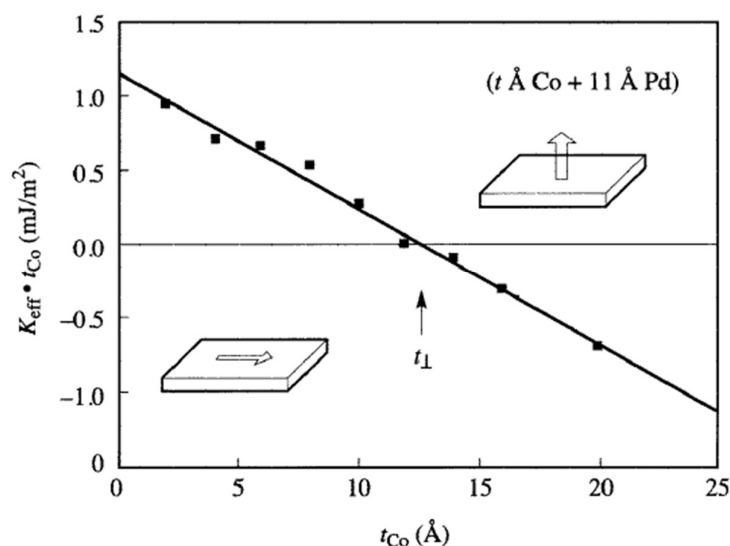


Figura 2.2: Medidas experimentais da energia de anisotropia magnética vezes a espessura de cobalto em função da espessura. Gráfico extraído da referência [19].

A anisotropia magnética de multicamadas de cobalto e platina observada experimentalmente tem um comportamento bastante similar ao exibido na Figura 2.2, que mostra o efeito da anisotropia de interface para o caso das bicamadas Co/Pd. Desta maneira, associamos a anisotropia perpendicular efetiva observada em multicamadas ultrafinas de Co/Pt à influência da anisotropia superficial da camada de cobalto.

¹ K_{eff} é chamada constante de anisotropia efetiva e representa a densidade de energia de interação entre a magnetização e a direção do eixo de fácil magnetização.

O aumento da magnetização de saturação das multicamadas Co/Pt em relação ao cobalto massivo está relacionado a outro efeito interfacial, mas desta vez atribuído à platina. Apesar da platina ser paramagnética, foi observado que átomos de platina nas vizinhanças de um átomo magnético podem ser significativamente polarizados [21]. Isto é, o momento magnético líquido dos átomos de platina passam a ter valor tão elevado quanto o de um ferromagneto. Medidas de dicroísmo circular magnético mostram que o perfil de polarização de uma camada de platina depositada sobre cobalto decai exponencialmente, e que 90% de toda magnetização induzida na platina está contida nas primeiras 4 monocamadas atômicas mais próximas da interface, ou seja, cerca de 1 nm de espessura [21]. Desta maneira observamos que as propriedades de interesse no sistema de multicamadas Co/Pt provém destes dois fenômenos de interface: a anisotropia perpendicular superficial das camadas ultrafinas de Co e da polarização magnética da camada de Pt induzida pelo cobalto ferromagnético.

2.2 FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO

O cério é um dos elementos mais abundantes do grupo dos lantanídeos, também conhecidos por elementos de terras raras. Em sua forma oxidada mais estável (CeO_2), o cério é amplamente utilizado como elemento catalisador em sistemas de exaustão automotiva. O óxido de cério, ou simplesmente céria, é capaz de se transformar de maneira contínua e reversível em sesquióxido de cério (Ce_2O_3) dependendo da concentração de oxigênio no ambiente [22]. Além disso, a céria possui outras propriedades de grande interesse para aplicações em microeletrônica, tais como, boa epitaxia em silício, alta constante dielétrica e transparência na faixa de radiações visíveis do espectro eletromagnético [23]. Ademais, observou-se recentemente resposta ferromagnética em filmes finos nanocristalinos de óxido de cério eletrodepositados [24, 11, 23, 10]. A Figura 2.3 mostra ciclos de histerese característicos para filmes nanocristalinos de CeO_2 eletrodepositados potenciostaticamente sobre *wafer* de silício [22]. A magnetização de saturação observada nestes filmes e uma significativa anisotropia da magnetização de saturação com componente perpendicular agrega potencial tecnológico aos filmes de céria para aplicações na área de spintrônica e magneto-ótica.

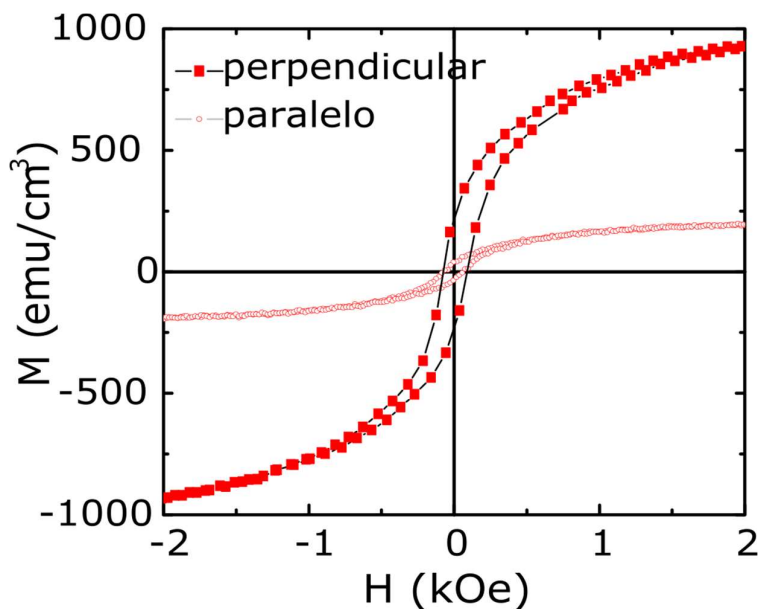


Figura 2.3: Ciclos de histerese medidos em temperatura ambiente para um filme eletrodepositado de CeO_2 sob campo magnético aplicado perpendicularmente e paralelamente ao plano do filme.

Tendo em vista que filmes de CeO_2 altamente cristalinos e estequiométricos são um material diamagnético, as magnetizações observadas na Figura 2.3 são realmente surpreendentes. Na próxima seção apresentamos a explicação para o surgimento do ferromagnetismo nos filmes nanocristalinos de óxido de cério não-estequiométrico que são denotados por CeO_{2-x} .

2.2.1 A ORIGEM DO FERROMAGNETISMO E DA ANISOTROPIA NO CeO_{2-x}

O óxido de cério é um cristal iônico quando se encontra completamente estabilizado e estequiométrico, apresentando majoritariamente íons de cério na valência Ce^{4+} . No entanto, medidas de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) em filmes de céria nanocristalinos indicam concentrações de aproximadamente 23% de íons de cério com valência Ce^{3+} . A presença destes cátions está associada à deficiência de oxigênio nestes filmes. Devido à formação de vacâncias de oxigênio, alguns átomos de cério não se encontram completamente oxidados, o que se reflete na presença de cátions Ce^{3+} ao redor de sítios vacantes de oxigênio. A região de carga espacial ao redor de cada vacância de oxigênio com vizinhança de dois sítios Ce^{3+} dentro da estrutura cristalina do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$) adotada pelo CeO_2 são

precisamente a fonte do comportamento ferromagnético observado nos filmes eletrodepositados [11, 24, 10, 22]. Cálculos de estrutura de bandas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) indicam que a remoção de um átomo de oxigênio do CeO_2 provoca alterações profundas nos perfis da densidade de estados do material. Resulta, desses cálculos, que a inserção de vacâncias de oxigênio torna a céria um ferromagneto semi-metálico, cujo momento magnético provém dos estados 4f do Ce [25, 24]. É necessário notar que o ferromagnetismo da céria provém da presença de vacâncias de oxigênio que são, basicamente, defeitos na estrutura cristalina. Portanto, é natural que suas propriedades magnéticas, como campo coercivo, magnetização de saturação e anisotropia, sejam menos expressivas do que as das multicamadas estudadas na seção anterior. Outro resultado dos cálculos de DFT, é o de que as vacâncias de oxigênio tendem a formar pares que se alinham ao longo das direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$. Este arranjo de pares de vacâncias forma-se pois é a configuração energeticamente mais favorável. Como filmes de céria fabricados por eletroquímica tendem a ficar com o plano cristalino mais denso, o plano (111), paralelo à superfície do substrato, os pares de vacância de oxigênio tendem a se alinhar perpendicularmente ao plano do filme. Isso foi utilizado para explicar a anisotropia da magnetização de saturação com componente perpendicular dominante observada na Figura 2.3. Isto é, verificamos que a direção de crescimento perpendicular à superfície do filme é privilegiada magneticamente, apresentando uma maior magnetização de saturação e remanência em relação à direção paralela à superfície do filme.

2.3 FUNDAMENTOS DO MODELO DE STONER-WOHLFARTH

A partir da década de 30, considerável progresso foi alcançado no entendimento do comportamento de ferromagnetos em baixos e moderados campos. Inicialmente, os modelos propostos associavam as mudanças de magnetização à nucleação e movimento das paredes de domínios magnéticos. Um domínio magnético é uma região, de dimensões nanométrica a milimétrica, do material em que a magnetização é uniforme, ou seja, os momentos individuais que compõe o domínio encontram-se alinhados na mesma direção e sentido. Nestes primeiros modelos as mudanças macroscópicas da magnetização eram resultado da ampliação ou redução do tamanho dos domínios magnéticos. Isto é, a ação de um campo magnético externo

sobre o ferromagneto induzia o avanço das paredes dos domínios, cuja magnetização se encontra paralela ao campo, sobre os domínios alinhados em outras direções. No entanto, estes modelos não descreviam satisfatoriamente as altas coercividades observadas em ímãs permanentes, por exemplo [26]. Em um artigo de 1948, Edmund C. Stoner e Erich P. Wohlfarth propuseram um modelo para a descrição do comportamento ferromagnético que era capaz de explicar altos valores de coercividade já observados experimentalmente. No modelo de Stoner-Wohlfarth, o mecanismo de mudança na magnetização está relacionado à rotação uniforme da magnetização de domínios magnéticos isolados [26]. Desde então este modelo tem sido aplicado, com bastante êxito, a diversos sistemas de baixa dimensionalidade que realmente se comportam como monodomínios, como nanopartículas magnéticas. Apesar deste modelo não incluir a dinâmica de paredes, ele também apresenta resultados apropriados quando aplicado em sistemas onde os mecanismos de movimentação de paredes e rotação de domínios estão ambos presentes. Na próxima seção discutiremos as principais características da energia livre magnética de um monodomínio conforme a proposta de Stoner e Wohlfarth.

2.3.1 A ENERGIA LIVRE MAGNÉTICA

No modelo de Stoner-Wohlfarth (SW) a magnetização de um ferromagneto é uniforme e definida por um único vetor \mathbf{M} , que tem módulo constante e pode rotacionar em função do campo magnético \mathbf{H} aplicado. Este campo, por sua vez, tem uma direção única em relação ao ferromagneto, porém sua intensidade pode variar e o sentido está relacionado ao seu sinal. O modelo assume também a existência de um eixo de fácil magnetização definido pelo parâmetro de anisotropia uniaxial K_U . A Figura 2.4 mostra, esquematicamente, um monodomínio elipsoidal juntamente com os três parâmetros do modelo, a magnetização \mathbf{M} , a direção do campo externo \mathbf{H} , e o eixo de anisotropia.

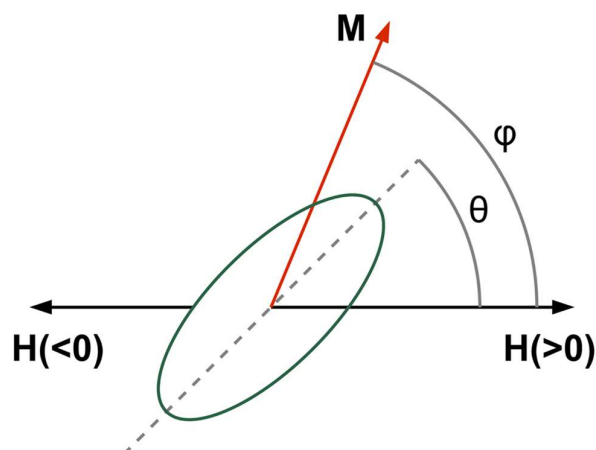


Figura 2.4: Representação esquemática de um monodomínio ferromagnético com seu eixo de anisotropia (linha tracejada) e magnetização \mathbf{M} orientados em relação a direção do campo magnético externo aplicado \mathbf{H} [27].

A energia livre magnética total do sistema (energia livre de Gibbs, uma vez que é definida em termos da pressão, temperatura e de H aplicado) é resultado de dois termos de interação magnética. O primeiro refere-se à energia relacionada ao acoplamento da magnetização ao campo externo, chamada de energia Zeeman. O segundo termo descreve o custo energético correspondente ao afastamento da magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização, chamado de energia de anisotropia uniaxial. Utilizando-se o esquema mostrado na Figura 2.4, a densidade de energia de Zeeman pode ser escrita como:

$$E_Z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 M H \cos(\varphi) \quad (2-1)$$

Onde φ é o ângulo que define a orientação da magnetização, de módulo M , em relação à direção do campo magnético, de módulo H . Observando a Eq. (2-1) percebemos que a energia de Zeeman é mínima quando a magnetização se encontra paralela ao campo aplicado e máxima quando estes encontram-se antiparalelos. Por outro lado, para a energia de anisotropia ser mínima basta que a magnetização esteja alinhada ao eixo de fácil magnetização, sendo indiferente o seu sentido. Desta maneira, a densidade de energia de anisotropia pode ser descrita por:

$$E_A = K_U \sin^2(\varphi - \theta) \quad (2-2)$$

Onde θ é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo aplicado. Desta maneira, a diferença $\varphi - \theta$ representa o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização. Da Eq. (2-2) temos que a energia de anisotropia é maximizada quando a magnetização está alinhada perpendicularmente ao eixo de anisotropia. A Figura 2.5 mostra as densidades de energia em função do ângulo de orientação da magnetização em relação ao campo magnético, para o caso Zeeman, e em relação ao eixo de fácil magnetização, para o caso da anisotropia.

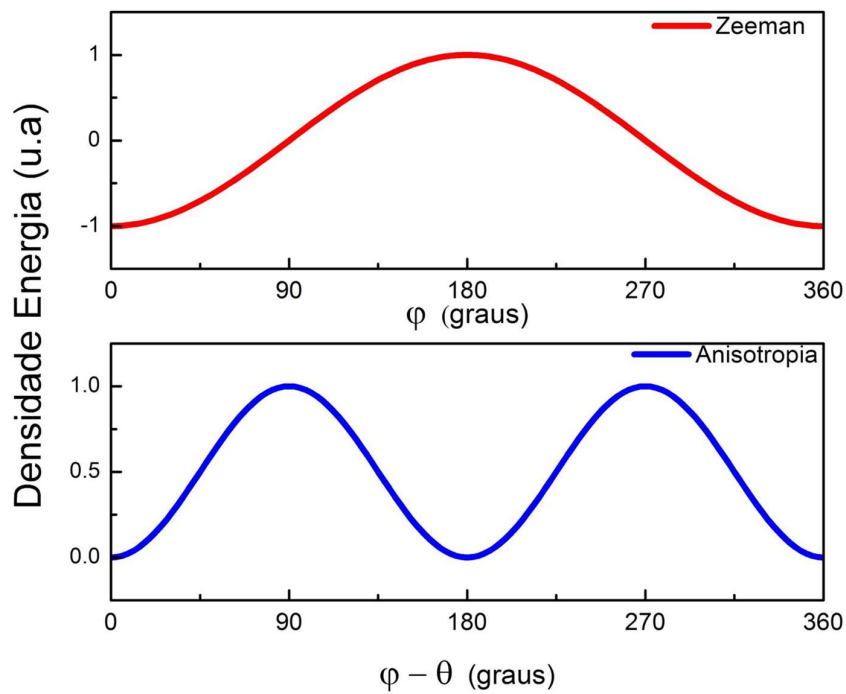


Figura 2.5: Representação das densidades de energia individuais em função da orientação da magnetização em relação ao campo magnético aplicado e ao eixo de anisotropia.

A soma dos dois termos energéticos dados pelas Eqs. (2-1) e (2-2) fornece a energia livre total do monodomínio magnético. Esta energia é dada por:

$$E = E_Z + E_A = K_U \sin^2(\varphi - \theta) - \mu_0 M H \cos(\varphi) \quad (2-3)$$

Como é o balanço energético entre os termos de energia Zeeman e de anisotropia que define a orientação de equilíbrio da magnetização para um dado campo externo H , a minimização da energia livre magnética total nos fornece o estado de magnetização do monodomínio magnético ao longo da direção do campo. Na próxima seção discutiremos em mais detalhes este processo de minimização e os seus resultados.

2.3.2 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE MAGNÉTICA

A densidade de energia magnética descrita pela Eq. (2-3) pode ser escrita de maneira adimensional expressando a energia Zeeman em termos do chamado campo reduzido $h = H/H_K$. Onde H_K é denominado campo de anisotropia e seu valor é dado por $2 K_U/M$. A expressão da densidade de energia normalizada é:

$$E_N = \frac{E}{2K_U} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cos[2(\varphi - \theta)] - \frac{H}{H_K} \cos(\varphi) \quad (2-4)$$

Para cada valor do campo reduzido h podemos obter o perfil do valor normalizado da densidade de energia do sistema para todas as orientações possíveis da magnetização ao redor da direção do campo magnético aplicado, isto é, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. A Figura 2.6 mostra estes perfis para vários valores de campo aplicado ao longo da direção de fácil magnetização ($\theta = 0$). A orientação da magnetização é tal que o sistema se encontra em equilíbrio, ou seja, em um mínimo de energia. Da figura observamos que, para um valor de campo positivo saturante ($H \geq H_K$), o monodomínio tem sua magnetização paralela ao campo, pois o mínimo de energia se encontra em $\varphi = 0$. Apesar de $\varphi = 0$ continuar sendo um mínimo de energia local, a evolução do campo aplicado para valores mais negativos cria um novo mínimo de energia em $\varphi = \pi$, ou seja, no sentido do campo negativo. A reversão efetiva da magnetização ocorre somente quando o campo negativo é intenso o suficiente para que o mínimo em $\varphi = 0$ deixe de ser um mínimo local e o sistema evolua para o próximo mínimo. Este campo é chamado de campo de anisotropia H_K no modelo de SW. Aumentando-se o campo até valores positivos o mesmo processo se observaria, ou seja, a magnetização somente se reverteria de $\varphi = \pi$ para $\varphi = 0$ quando o campo atingisse o campo de reversão H_K e o mínimo local em π passasse a ser apenas um ponto crítico. De

maneira geral, podemos obter a orientação da magnetização para diferentes valores de campo aplicado utilizando as técnicas usuais de minimização, isto é, a primeira derivada de E_N deve ser nula em um ponto de mínimo e sua segunda derivada deve ser positiva neste mesmo ponto.

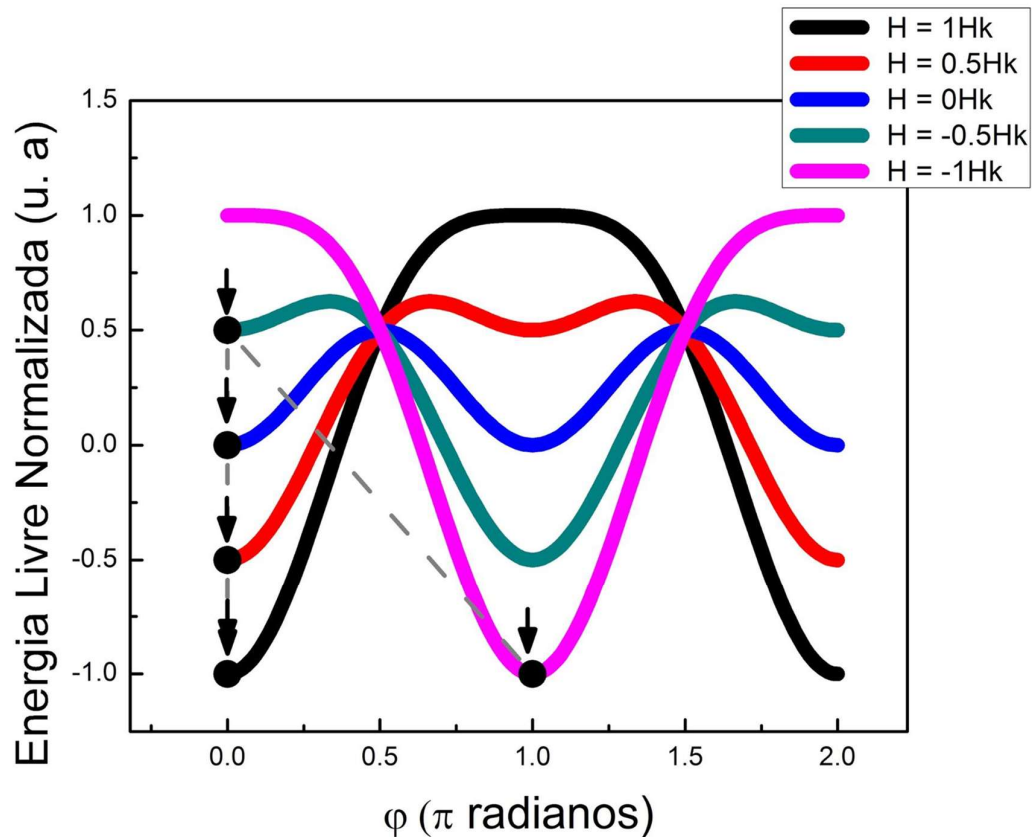


Figura 2.6: Densidade de energia livre magnética para diversos valores de campo aplicado. A linha tracejada indica a evolução da magnetização inicialmente saturada em campo positivo.

Aplicando a primeira condição de minimização à Eq.(2-4) podemos obter uma relação entre o campo reduzido e o ângulo φ que define a orientação da magnetização:

$$\frac{dE_N}{d\varphi} = 0 = \frac{1}{2} \text{sen}[2(\varphi - \theta)] + \frac{H}{H_K} \text{sen}(\varphi) \quad (2-5)$$

Com o auxílio da Eq.(2-5) sabemos a orientação da magnetização que minimiza a energia do sistema magnético para diferentes valores do campo e, assim, podemos construir os ciclos de histerese. Para isso, basta associar o valor campo magnético à componente da magnetização na direção do campo, isto é, $M\cos(\varphi)$. A Figura 2.7 mostra os ciclos de histerese obtidos através da solução geral do modelo de Stoner-Wohlfarth. As curvas contidas nesta figura referem-se a diferentes orientações possíveis de aplicação do campo em relação eixo de fácil magnetização, isto é, diferentes valores de θ .

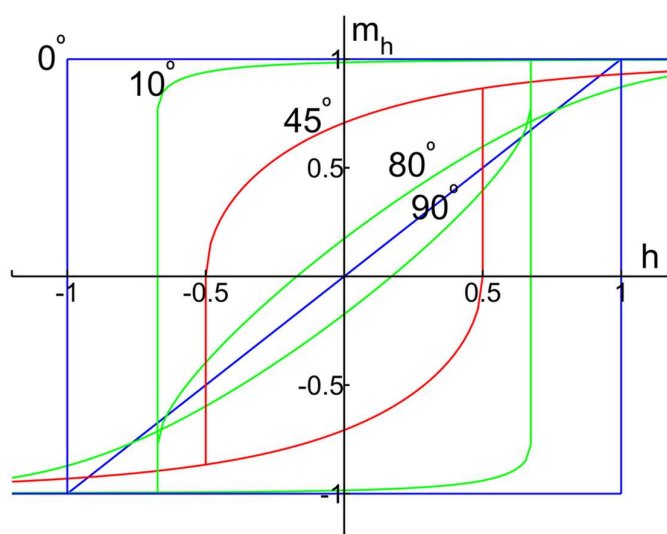


Figura 2.7: Ciclos de histerese normalizada em função do campo reduzido simulados através do modelo de Stoner-Wohlfarth para diferentes ângulos entre o eixo de fácil magnetização e o campo aplicado [28].

É importante notar que neste modelo o campo coercivo, quando medido na direção de fácil magnetização, é igual ao campo de anisotropia H_K , que é definido como o campo de saturação medido na direção perpendicular ao eixo de fácil magnetização. No entanto, os campos coercivos observados experimentalmente são, em geral, muito menores que o campo de anisotropia. Na prática, os valores dos campos coercivos sofrem forte influência de defeitos, os quais podem gerar a nucleação de domínios e que, via de regra, impedem o deslocamento de paredes de domínios.

2.3.3 APLICABILIDADE E LIMITES DO MODELO

Como discutido anteriormente, o modelo de Stoner-Wohlfarth é baseado no mecanismo de rotação coerente da magnetização, fenômeno que acontece somente dentro de monodomínios magnéticos [29]. Porém, devido a possibilidade de se adicionar outros termos energéticos à expressão da energia livre magnética, este modelo tem sido aplicado com sucesso em diversos sistemas, desde magnetos macroscópicos [30] até filmes finos e nanoestruturas [31]. Inclusive, o método de Monte Carlo tem sido aplicado ao modelo original a fim de incluir efeitos de temperatura em seus resultados e flutuações magnéticas [32, 33, 34]. Duas vantagens evidentes da abordagem são a relativa simplicidade matemática e a conexão direta com fenômenos físicos que promovem reorientações espaciais da magnetização. Porém, a descrição de fenômenos de nucleação e extinção de domínio magnéticos, dinâmica de paredes e reversões não-coerentes escapam do escopo do modelo de Stoner-Wohlfarth.

Apesar do sistema estudado neste trabalho não apresentar processo de magnetização unicamente por rotação magnética coerente, mostramos que o modelo de Stoner-Wohlfarth estendido para duas camadas de magnetização uniforme com um termo de acoplamento magnético intercamadas fornece uma descrição satisfatória dos processos de acoplamento e reversão das magnetizações perpendiculares observados.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos uma breve introdução às técnicas experimentais utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Iniciamos com os detalhes experimentais e os princípios físicos básicos das técnicas de fabricação de filmes e nanoestruturas usando pulverização catódica e eletrodeposição. Em seguida, descrevemos as principais técnicas de caracterização, como a magnetometria por amostra vibrante usada no estudo de nossas amostras.

3.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA OU *SPUTTERING*

A técnica de pulverização catódica, ou mais comumente *sputtering*, é uma das técnicas de deposição física mais utilizadas para a síntese de filmes finos. Além de ser capaz de depositar filmes metálicos ou isolantes, esta técnica não utiliza solventes nocivos e nem requer níveis de vácuo extremos [35]. Devido a sua grande versatilidade e praticidade, a técnica de *sputtering* está presente na linha de produção na indústria de semicondutores, onde é utilizado extensivamente na deposição de filmes finos metálicos [36]. Em laboratórios de pesquisa, essa técnica é empregada no desenvolvimento de materiais e heteroestruturas multifuncionais. Apesar da literatura científica descrever o *sputtering* desde a metade do século passado, esta técnica já passou por inúmeros avanços e realinhamentos conceituais que a mantém essencial no desenvolvimento e produção de novos materiais e dispositivos tecnológicos.

A técnica de *sputtering* é baseada na erosão e ejeção de átomos a partir do bombardeamento de um substrato sólido por íons ou partículas energéticas. A incidência contínua de íons ou partículas neutras aceleradas na superfície do alvo resulta na remoção dos átomos desta superfície e sua dispersão num vapor de baixa pressão que podem vir a se depositar em outro substrato. Via de regra, o plasma é usado como fonte de íons, aplicando-se uma alta tensão negativa sobre o alvo. Então, íons carregados positivamente são acelerados a partir do plasma em direção ao cátodo, isto é, o alvo. Da colisão dos íons acelerados com a superfície, átomos serão ejetados do alvo e se depositarão por toda a câmara, inclusive em um substrato convenientemente posicionado.

Como em uma lâmpada de descarga, o plasma é formado e sustentado através da descarga contínua entre os contatos imersos em um gás de baixa pressão. Na câmara de pulverização, uma grande diferença de potencial é aplicada entre o ânodo e o alvo, de maneira a ionizar o chamado gás de trabalho. Os elétrons provenientes dos átomos ionizados são acelerados em direção ao ânodo e colidem com outros átomos do gás contribuindo para o processo de ionização, num processo conhecido como efeito cascata. Existe uma extensa literatura especializada na determinação das condições de vácuo, do gás precursor do plasma, do fluxo ideal deste e outros parâmetros para a obtenção de filmes finos de maior qualidade e com maior eficiência. Usualmente o argônio (Ar) é utilizado como gás de base para a geração do plasma devido a sua baixa reatividade, baixo custo e boa eficiência de desbaste. Por outro lado, diferentes métodos de deposição por pulverização catódica utilizam-se exatamente da reatividade do gás do plasma e se denominam por técnicas de *reactive sputtering* [37].

A pressão ideal do gás inerte dentro da câmara de deposição reflete numa competição entre duas situações extremas. Se a pressão for demasiadamente baixa, o livre caminho médio dos elétrons secundários é relativamente grande. Dessa maneira, a probabilidade de existir colisões entre elétrons e átomos de argônio é muito baixa e, como resultado, o processo de ionização contínuo que acontece no plasma deixa de acontecer e o plasma se extingue. Por outro lado, se a pressão de Ar for muito alta, o livre caminho médio dos íons de Ar, e mesmo dos átomos ejetados do alvo, torna-se muito pequeno em relação as dimensões da câmara. Se os íons de Ar colidirem demasiadamente com átomos do gás, devido ao curto livre caminho médio, estes atingirão o alvo com menos energia e, por consequência, os átomos ejetados serão poucos e com baixa energia cinética. Os átomos ejetados podem ainda colidir com átomos do gás, diminuindo ainda mais sua energia e sua probabilidade de atingirem o substrato, reduzindo a taxa de deposição. Desta maneira, a condição para a preservação do plasma reflete-se sobre a taxa de deposição no substrato.

A fim de melhorar as taxas de deposição dos filmes usa-se o chamado *Magnetron Sputtering*, ou Pulverização Catódica Assistida por Campo Magnético [38]. A utilização de ímãs junto ao porta-alvo possibilita o aprisionamento dos elétrons do plasma em movimento helicoidal ao redor das linhas de campo. Estes elétrons aprisionados permanecem, em média, mais tempo próximos ao alvo, ionizando mais

átomos de Ar e, conseqüentemente, aumentando a taxa de desgaste dos alvos. Esta técnica é atualmente um modo padrão de operação de sistemas *sputtering*. A Figura 3.1 contém um esquema de uma célula de *Magnetron Sputtering* e, em detalhe, uma representação do processo de desgaste.

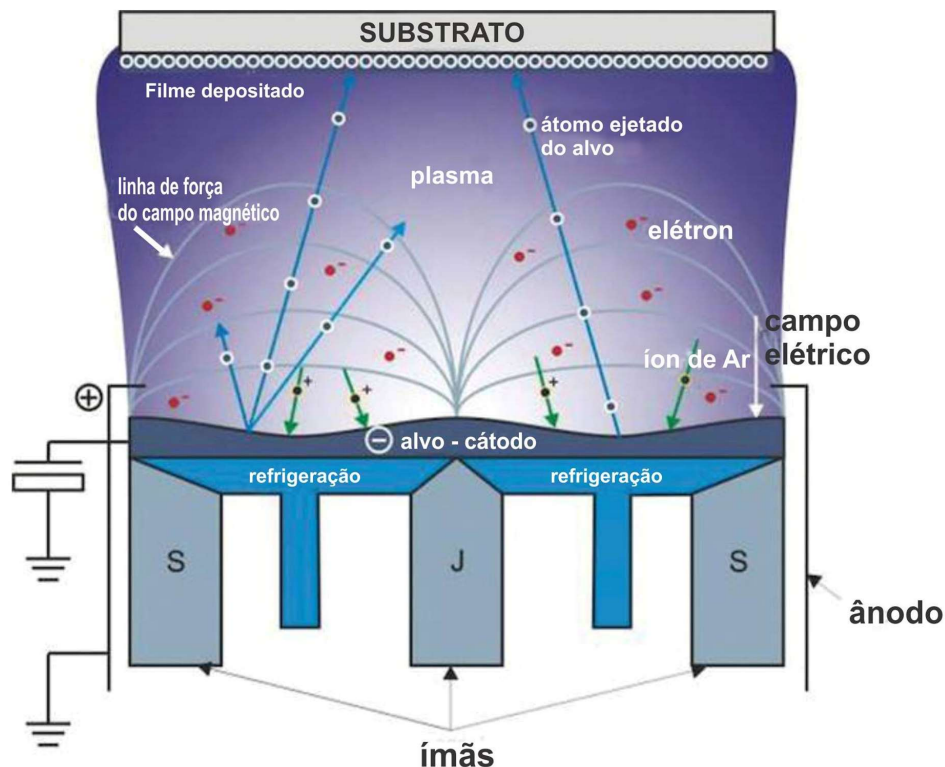


Figura 3.1: Esquema de uma célula de pulverização mostrando no detalhe o processo de desgaste. Esquema adaptado por Márcio Luz a partir da Ref. [39]

O modo de operação descrito até este ponto baseia-se em alvo condutores, onde a diferença de potencial pode gerar uma descarga e, subsequentemente, plasma entre o ânodo e o alvo. No entanto, alvos isolantes previnem a formação do plasma pela descarga direta entre os contatos, impossibilitando a deposição de materiais isolantes. Uma maneira de se contornar este problema é a aplicação de uma tensão alternada na região de radiofrequências entre os contatos, ou seja, entre o alvo e o anodo. A frequência padrão usada é aproximadamente 13,56 MHz [40].

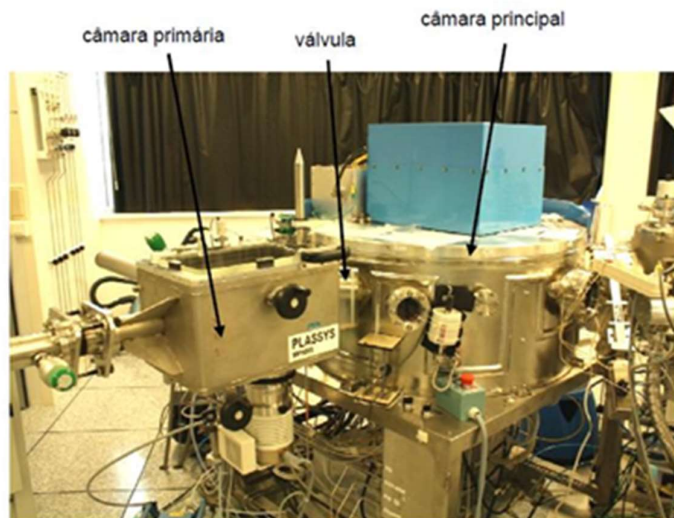


Figura 3.2: Fotografia do equipamento de pulverização catódica utilizado. Em detalhe as câmaras principal e primária, e válvula gaveta que as separa [8].

O equipamento utilizado para as deposições por pulverização catódica encontra-se instalado na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales* (UMP-CNRS/Thales), França. As deposições foram executadas no sistema marca Plassys e modelo MP900s, exibido na Figura 3.2, pelo engenheiro pesquisador Cyrille Deranlot e pela Doutora Juliana Zarpellon. Os detalhes desta figura mostram a câmara primária, onde o porta amostras é inserido, e a câmara principal onde o processo de deposição ocorre efetivamente.

3.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

A eletrodeposição é uma técnica físico-química de deposição de filmes baseada na manipulação elétrica de espécimes iônicos em soluções eletrolíticas, sejam sólidas ou líquidas [41, 42]. Esta técnica tem sido utilizada há várias décadas para revestimento e metalização de objetos como estátuas, moedas, espelhos entre outros. Bastante versátil, esta técnica permite a síntese de filmes finos ou espessos de inúmeros compostos a partir de soluções contendo íons do material a ser depositado. Variando-se a concentração destes íons na solução pode-se obter diferentes estequiometrias no filme depositado. Efetivamente, a deposição dos filmes ocorre devido a reações de oxi-redução nas proximidades do substrato, que age como um dos eletrodos na célula eletrolítica.

Uma célula eletroquímica destinada a deposição de filmes finos contém, usualmente, 2 eletrodos imersos na solução eletrolítica usados como injetores da corrente que percorre a célula. No processo potenciostático, usa-se um terceiro eletrodo chamado eletrodo de referência. Um esquema da célula eletrolítica se encontra na Figura 3.3. As soluções eletrolíticas são compostas, geralmente, por sais metálicos em solução aquosa. Por dissociação, resulta em uma solução rica em íons metálicos. Uma fonte de tensão (ou corrente) externa acoplada à célula eletrolítica atua sobre os eletrodos, gerando um campo elétrico no seio da solução. Sob ação deste campo os íons movem-se através da célula e, de fato, este movimento de migração iônica é o responsável pelo transporte elétrico através da solução. Além da migração, outro fenômeno que ocorre na célula, de extremo interesse para a deposição eletroquímica, são as reações de óxido-redução. Analisaremos, especificamente, as reações de redução que ocorrem no cátodo, já que utilizamos esta técnica na síntese de nossas amostras. Na deposição catódica, o substrato age como cátodo e é chamado de eletrodo de trabalho. O ânodo, por outro lado, é chamado de contra-eletrodo e é feito de um material inerte, agindo somente como receptor de elétrons. Sob ação do campo elétrico, os íons metálicos positivos migram em direção ao cátodo, populando a região ao redor do substrato. Se o potencial do eletrodo for suficientemente negativo, pode ocorrer a redução dos espécimes sobre os sítios ativos presentes na superfície do eletrodo de trabalho, iniciando-se assim a nucleação e a cristalização do eletrodepósito sobre o substrato.

A eletrodeposição é, efetivamente, este processo de formação de uma fase sólida a partir da redução dos íons adsorvidos no substrato ou solvatados nas imediações do eletrodo [43]. Esta redução iônica é resultado da troca de cargas na interface sólido-líquido e depende fortemente de inúmeras condições e fatores, como temperatura, fator pH, perfil da concentração parcial dos espécimes iônicos, taxa de migração e depleção, formação e dinâmica de camada de transferência de carga, ação de aditivos e surfactantes, dentre outros. Dessa maneira, a morfologia e outras propriedades do filme depositado dependem destes fatores. A determinação dos melhores parâmetros de deposição, a escolha dos sais precursores para a solução eletrolítica e a busca de aditivos para a complexação iônica correspondem por si só a uma grande parte da pesquisa científica em eletroquímica e passam ao largo do escopo deste trabalho. Aspectos mais técnicos e específicos da eletrodeposição de

óxido de cério têm sido extensivamente estudados por nosso grupo nos últimos anos, incluindo trabalhos de mestrado, doutorado e publicações [23, 10, 22].

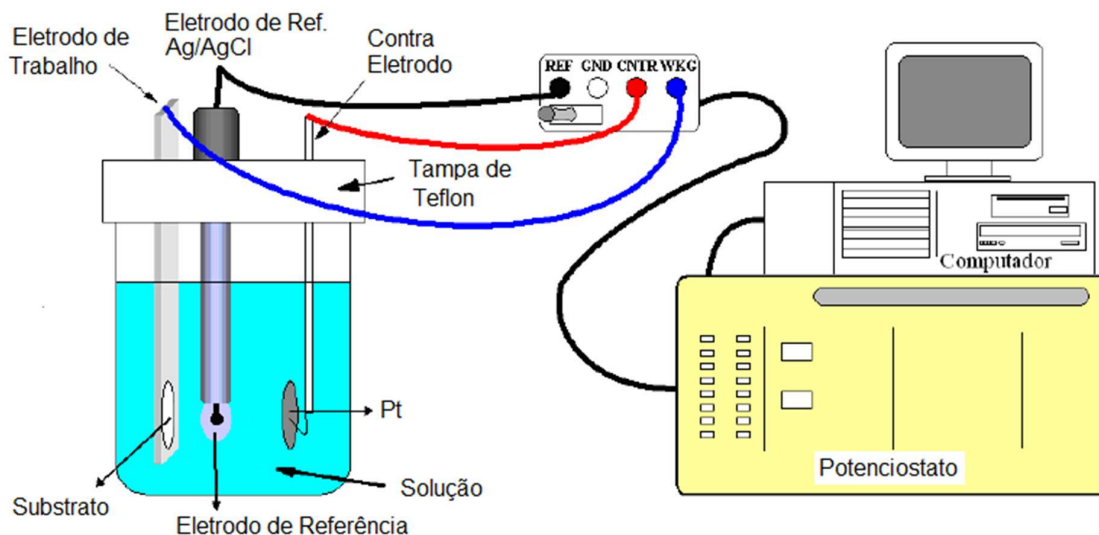


Figura 3.3: Esquema representativo do arranjo experimental da técnica de eletrodeposição, adaptado de [44].

Para a eletrodeposição dos filmes finos de CeO_2 foi utilizado um potenciostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A, no modo potenciostático. Foram usados um contra-eletródo circular de platina e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). As deposições foram executadas pelos Doutores Juliana Zarpellon e Hugo F. Jurca.

3.3 DIFRAÇÃO E REFLETOMETRIA DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) é a técnica mais comumente utilizada para a determinação estrutural de materiais cristalinos e policristalinos, seja em amostras massivas, em pó ou em filmes finos. É uma técnica que permite determinar a estrutura cristalina, bem como, a existência de tensões na estrutura ou a rugosidade das interfaces presentes na amostra. Isto ocorre porque a distância entre planos atômicos é da ordem do comprimento de onda dos raios X. Dessa maneira, o próprio ordenamento atômico da matéria atua como uma rede de difração para a radiação eletromagnética. A difração dos raios X é resultado da interferência entre as diversas

reflexões causadas pelos vários planos atômicos paralelos e consecutivos, conforme mostra a Figura 3.4.

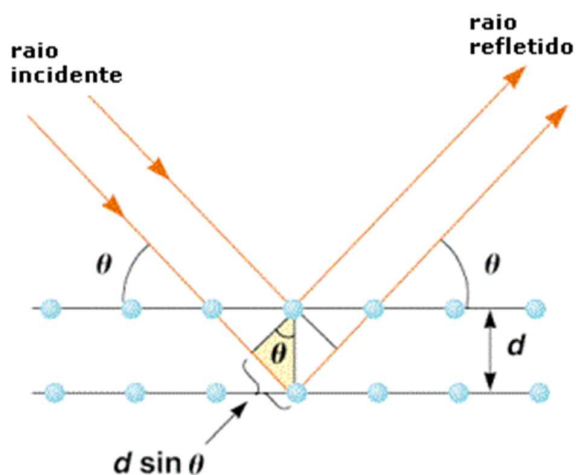


Figura 3.4: Esquema da reflexão dos feixes de raios por planos atômicos paralelos [45].

Para que exista a interferência construtiva os feixes que emergem da reflexão no primeiro e no segundo plano devem estar em fase [46]. O efeito cumulativo da reflexão dos raios X por sucessivos planos atômicos de uma rede cristalina sob a condição de difração é descrito através da lei de Bragg:

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (3-1)$$

Onde d refere-se à distância interplanar, θ é o ângulo de incidência da radiação, λ é o comprimento de onda da radiação e n é um número inteiro que indica a ordem da difração. Porém, geralmente apenas a primeira ordem de difração é observada, ou seja, $n=1$. Desta maneira, a lei de Bragg relaciona a distância entre planos atômicos a um ângulo de incidência específico para o qual a interferência dos raios X refletidos é construtiva e, por consequência, detectável.

A Figura 3.5 mostra, esquematicamente, o arranjo experimental para a execução das medidas de DRX. Nesta configuração, chamada de geometria de Bragg-Brentano, a radiação proveniente de um tubo de raios X incide na amostra em um ângulo ω . Em oposição à fonte, um detector de raios X é posicionado em um ângulo 2θ relativo a direção de incidência do feixe, a fim de detectar as reflexões especulares que resultam das condições de interferência construtiva descritas pela lei de Bragg. O feixe de raios

X e o detector podem varrer a amostra angularmente de maneira contínua ou discreta. Num difratograma é registrada a intensidade da radiação que incide no detector em função do ângulo de reflexão. Na realidade, os difratogramas geralmente exibem a intensidade de raios X em função do dobro do ângulo de incidência, já que é este o ângulo entre o feixe difratado e o incidente [47].

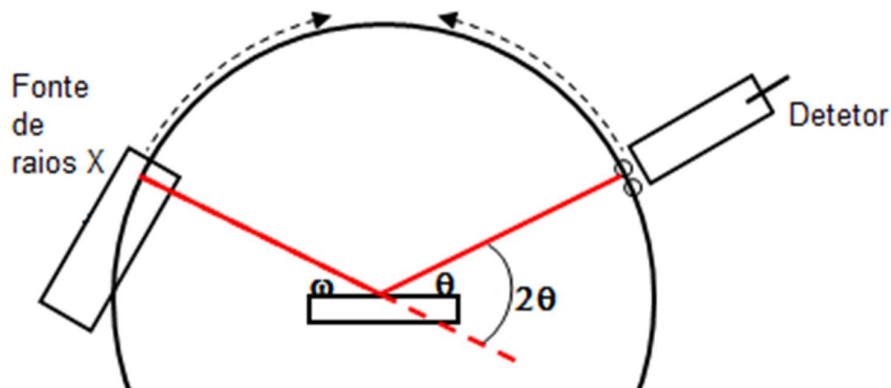


Figura 3.5: Geometria Bragg-Brentano no experimento de difração de raios X, adaptado de [48].

Além das medidas de difração com varredura θ - 2θ convencionais, apresentamos também medidas de varreduras θ - 2θ sob baixos ângulos ou refletividade de raios X (XRR, do inglês *X Ray Reflectivity*). As oscilações da intensidade de raios X refletidos imediatamente acima da condição de reflexão externa total permitem sondar as espessuras das camadas de filmes finos e multicamadas. O padrão de refletometria contém a chamadas franjas de Kiessig descritas pela relação [49]:

$$\theta^2 - \theta_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \quad (3-2)$$

Onde θ é o ângulo de incidência, θ_c o ângulo crítico de reflexão externa total, m a ordem da oscilação, λ o comprimento de onda dos raios X e d a espessura da camada. Além da espessura das camadas a simulação do perfil RRX permite obter as rugosidades das superfícies e interfaces, bem como, a densidade e o gradiente de densidade das camadas. A Figura 3.6 mostra a interpretação qualitativa de curvas experimentais observadas em medidas de refletometria de raio X a baixo ângulo.

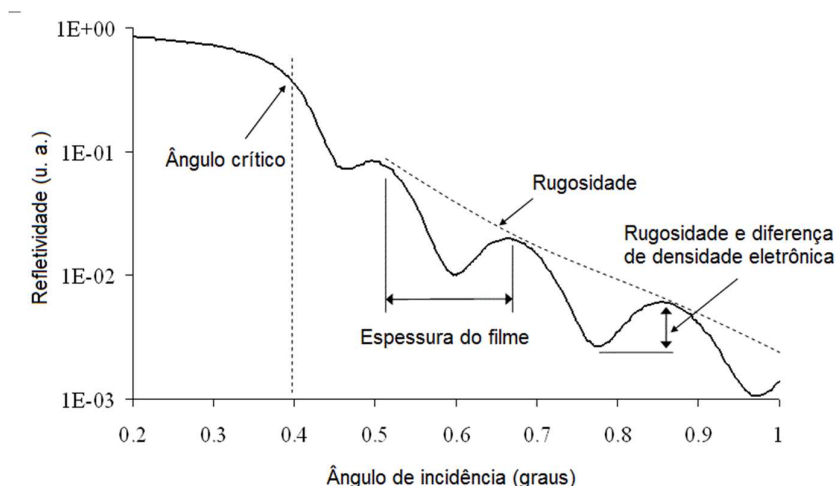


Figura 3.6: Interpretação qualitativa dos aspectos experimentais observados em medidas de refletividade de raios X em filmes finos. Esquema adaptado da referência [50].

Utilizando um software para modelagem de medidas de XRR podemos simular curvas de refletividade de um sistema de multicamadas ideal. Podemos, então, ajustar estas curvas às medidas experimentais e assim obter parâmetros que quantificam, aproximadamente, as espessura e rugosidade da amostra estudada.

Para os experimentos de raios x utilizou-se o equipamento Brüker Advance D8, Figura 3.7, instalado no Laboratório Multiusuário de difração de raios X da Universidade Federal do Paraná. As medidas experimentais de difração de raios X e refletividade de raios a baixo ângulo foram executadas pelo Professor Dr. Irineu Mazzaro e pelo técnico responsável pelo equipamento Msc. Daniel da Silva Costa, que também foi responsável pelas simulações das curvas de XRR.



Figura 3.7: Fotografia do difratômetro comercial Brüker Advance D8 [51].

3.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas de magnetização foram executadas no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN-UFPR) utilizando-se a sonda de magnetometria de amostra vibrante do equipamento *Physical Property Measurement System* (PPMS), modelo Evercool II, fabricado pela Quantum Design, cuja fotografia é mostrada Figura 3.8. Este equipamento dispõe da técnica de magnetometria por amostra vibrante (em inglês, *Vibrating Sample Magnetometry* – VSM) [52, 53]. Nesta técnica, a amostra é fixa a uma haste de quartzo e posta a vibrar no interior de uma sonda detectora indutiva constituída por um arranjo de bobinas sensoras, instalada no interior de uma bobina supercondutora. Caso esta amostra possua alguma magnetização líquida não nula o seu movimento resulta em uma variação de fluxo magnético sobre as bobinas sensoras. Pela lei de Faraday-Lenz, a taxa de variação temporal do fluxo magnético gera uma força eletromotriz induzida que, nesta configuração experimental, é medida como uma tensão entre os terminais da sonda detectora. A diferença de potencial $\Delta V(t)$ gerada é proporcional a variação de fluxo magnético, tal que:

$$\Delta V(t) = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (3-3)$$

Onde Φ é o fluxo magnético e t é o tempo. O fluxo magnético dado por $\Phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A}$, onde $\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, contém uma contribuição constante que é proveniente do campo magnético externo H gerado por uma bobina supercondutora que é usado para induzir na amostra uma magnetização M . Portanto, a magnetização da amostra gera um sinal induzido que varia periodicamente no tempo, em uma frequência conhecida, isto é, a frequência de vibração da amostra. A amplitude do sinal induzido é diretamente proporcional à magnetização da amostra, sendo conhecidos todos os fatores experimentais como as dimensões das bobinas e frequência de oscilação. Através da calibração do valor da amplitude da tensão induzida na bobina por uma amostra de massa conhecida de paládio, o valor absoluto da magnetização da amostra pode ser obtido.



Figura 3.8: Fotografia do PPMS Evercool II da Quantum Design [54].

No sistema *PPMS* o campo magnético externo é gerado através de uma bobina supercondutora imersa em um banho de hélio líquido. Utilizando esta reserva térmica o equipamento é capaz de resfriar, de maneira controlada, a amostra e executar medidas magnéticas em diferentes temperaturas. O sistema disponível no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN-UFPR) permite medidas desde 400 K até 1.8 K em campos de até 9 Tesla. As medidas magnéticas foram executadas pelos Doutores Juliana Zarpellon e Hugo F. Jurca.

3.5 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Cinco amostras diferentes são estudadas neste trabalho: multicamadas de Co/Pt recobertas por 10 nm de Au e multicamadas de Co/Pt recobertas por 3 nm, 5 nm, 10 nm e 20 nm de Pt. Estas amostras foram preparadas por pulverização catódica e, posteriormente, foram recobertas por um filme de 20 nm de CeO₂ eletrodepositado potenciostaticamente.

3.5.1 MULTICAMADAS DE COBALTO E PLATINA

Bicamadas de cobalto de 6 Å e platina de 8 Å foram depositadas por *sputtering* sobre uma camada de *buffer* de 20 nm de platina, que por sua vez também foi depositada por *sputtering* sobre um *wafer* comercial de silício oxidado. Estas bicamadas foram repetidas 5 vezes resultando no sistema Si/SiO₂/Pt(20nm)/[Co(0,6nm)/Pt(0,8nm)]x5. Doravante este sistema será indicado como MC-(Co/Pt). Utilizando-se a mesma técnica, camadas de proteção de ouro (Au) ou platina (Pt) de diversas espessuras foram depositadas sobre as amostras de MC-(Co/Pt). Desta maneira obtivemos os sistemas MC-(Co/Pt)/Au(10 nm), MC-(Co/Pt)/Pt(3 nm), MC-(Co/Pt)/Pt(5 nm), MC-(Co/Pt)/Pt(10 nm), MC-(Co/Pt)/Pt(20 nm).

As deposições por pulverização catódica foram executadas em temperatura ambiente e pressão de base de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar de argônio. A orientação cristalográfica da superfície do *wafer* de Si utilizado era (001), enquanto que a camada *buffer* de Pt cresceu com texturização (111), isto é, planos cristalinos preferencialmente orientados paralelamente à superfície do filme, conforme medidas difração de raios X.

3.5.2 FILMES NANOCRISTALINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO

Os sistemas obtidos por pulverização catódica descritos na seção anterior foram posteriormente recobertos por uma camada de 20 nm de óxido de cério através de eletrodeposição catódica. A solução eletrolítica era composta por 800 µmol/L de cloreto de cério hidratado (CeCl₃• 7H₂O), qualidade pró-análise dissolvido em água bidestilada. A deposição cronoamperométrica foi executada em potencial negativo de 1,2 V em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl em um sistema de três eletrodos estacionários. Os sistemas resultantes são MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂, MC-(Co/Pt)/Pt(3 nm)/CeO₂, MC-(Co/Pt)/Pt(5 nm)/CeO₂, MC-(Co/Pt)/Pt(10 nm)/CeO₂, MC-(Co/Pt)/Pt(20 nm)/CeO₂.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos resultados experimentais referentes à caracterização estrutural e magnética das amostras descritas no final do capítulo anterior. Inicialmente, medidas de difração e refletividade de raios X a baixo ângulo para duas amostras características (MC-(Co/Pt)/Au(10 nm) e MC-(Co/Pt)/Pt(10 nm)) são apresentadas e discutidas. Em seguida, ciclos de histerese magnética são utilizados para a descrição do comportamento magnético de todas as amostras.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Medidas de difração de raios X em geometria Bragg-Brentano com varredura θ - 2θ ao redor da reflexão de Bragg correspondente aos planos cristalinos (111) da Pt paralelos à superfície dos filmes são mostradas na Figura 4.1. No perfil de intensidade de ambas as amostras, o sinal medido em torno de $2\theta = 39,54^\circ$ é proveniente das reflexões nos planos (111) dos filmes de platina contidos nas multicamadas e também da camada de *buffer*, que consiste em 20 nm de Pt depositada sobre SiO₂. Na amostra MC-(Co/Pt)/Pt (10 nm) a camada de recobrimento também contribui para o pico observado. No difratograma da amostra MC-(Co/Pt)/Au (10 nm) é possível observar, em torno de $2\theta = 38,18^\circ$ o pico referente as reflexões nos planos cristalinos (111) do ouro que encontram-se paralelos à superfície dos filmes. Atribuímos, inicialmente, o ombro observado à direita do pico da platina às reflexões das camadas ultrafinas e tensionadas de platina no interior das multicamadas. Porém, estudos mais aprofundados são necessários para a confirmação.

As medidas de refletividade de raios X a baixo ângulo para as amostras com recobrimento de Au e Pt são mostradas na Figura 4.2. Utilizando-se o *software Leptos*, disponível no Laboratório de Difração de Raios X Multiusuário, simulamos o perfil de intensidade refletida pelas amostras para ângulos de incidência rasante de raios X. Estas simulações foram executadas com os parâmetros nominais de espessura e admitindo uma rugosidade nula. Posteriormente, os resultados das simulações foram ajustados às curvas experimentais deixando-se livre as espessuras e rugosidades interfaciais. Apesar de utilizarmos as condições nominais de espessura e rugosidade, podemos observar, na Figura 4.2, a boa concordância entre as simulações computacionais e os dados experimentais.

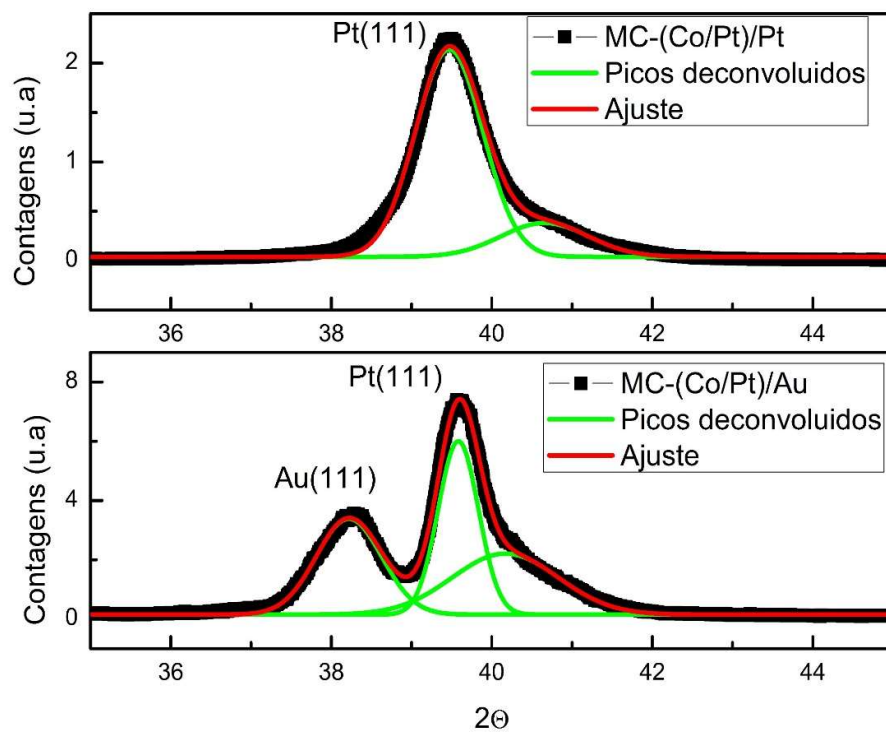


Figura 4.1: Difractogramas de raios X dos filmes MC-(Co/Pt) recobertos com camadas de 10 nm de espessura de (a) Pt e (b) Au. Gaussianas usadas nos ajustes são mostradas através de linhas sólidas.

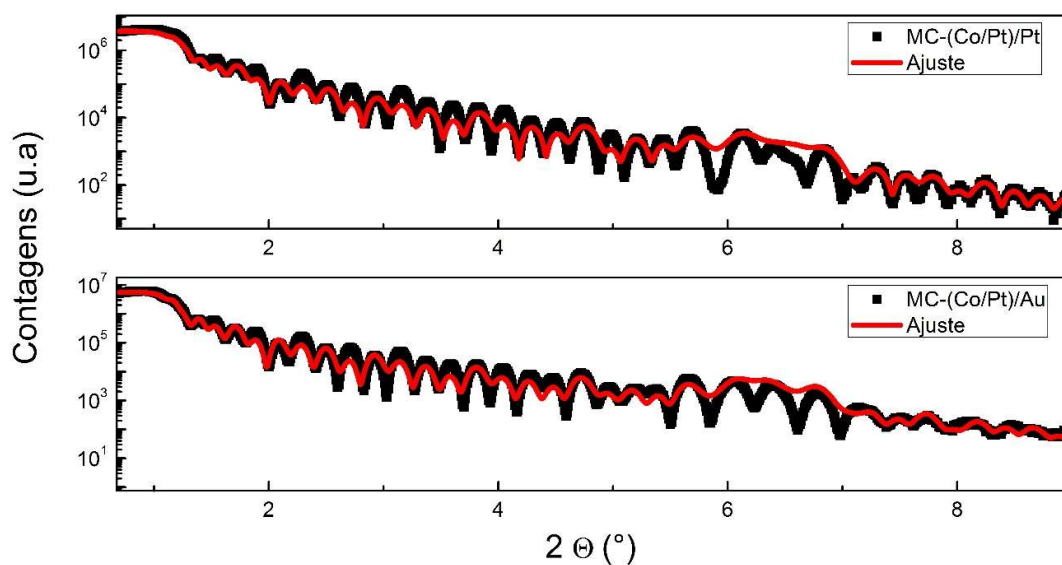


Figura 4.2: Medidas de perfis de refletividade de raios X e ajustes teóricos para as amostras MC-(Co/Pt) recobertas com camadas de 10 nm de (a) Pt e (b) Au.

Dos parâmetros obtidos a partir das curvas ajustadas podemos extrair valores experimentais para as espessuras das camadas e suas rugosidades. No entanto, o tratamento numérico usado não é sensível a fenômenos de interface como interdifusão e formação de ligas [49]. Então, mostramos apenas o ajuste obtido variando as espessuras deixando todas as rugosidades interfaciais nulas. Verificamos nas simulações que a atenuação da intensidade para a amostra MC-(Co/Pt)/Au para $2\theta > 7^\circ$ está relacionada à rugosidade da camada de recobrimento. Aproximadamente, a rugosidade da camada de Au é quase o dobro da rugosidade da camada de platina utilizada para recobrir a amostra MC-(Co/Pt)/Pt. Após a deposição dos filmes de céria foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo de seção transversal. Uma destas imagens pode ser observada na Figura 4.3.

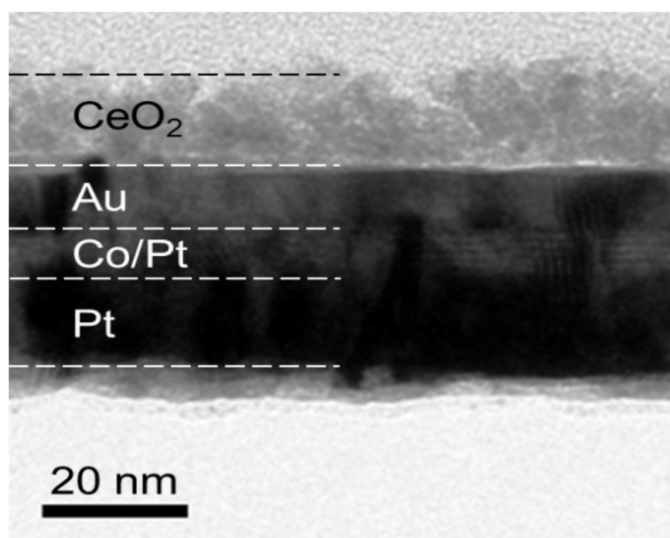


Figura 4.3: Imagem de microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução em seção transversal do filme MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂

. As linhas tracejadas horizontais indicam as regiões de interface entre os diferentes filmes.

A Figura 4.3 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) obtida para a seção transversal do filme MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂. Estas medidas foram executadas pela equipe do professor Dr. Paulo Fichtner do centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Nesta figura é possível, inclusive, observar o contraste claro-escuro decorrente da diferença de densidade eletrônica entre a platina e o cobalto na região da multicamada. Este contraste evidencia o empilhamento regular e bem definido das camadas de Co/Pt. A imagem também permite observar a estrutura nanocristalina da camada de céria.

Em suma, as caracterizações estruturais acima demonstram a integridade e uniformidades das camadas discutidas nesse trabalho. Salientamos também que o uso das espessuras nominais das diversas camadas está em excelente acordo com os resultados experimentais e que a presença de compostos e fases intermediárias nas interfaces pode ser desconsiderada em muito boa aproximação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

O objetivo principal deste trabalho é estudar o comportamento magnético do sistema oriundo da integração de filmes finos de CeO_2 em multicamadas de Co/Pt que apresentam anisotropia perpendicular. Nesta seção apresentamos e analisamos os ciclos de magnetização para as amostras com e sem o recobrimento de CeO_2 .

4.2.1 O SISTEMA DE MULTICAMADAS MC-(CO/PT)/AU

Devido à manifestação de uma intensa anisotropia de superfície em camadas ultrafinas (< 1 nm) de cobalto [15] e aos fenômenos de polarização magnética na interface Co/Pt [21], as propriedades magnéticas de multicamadas de cobalto/platina são extremamente dependentes das espessuras de seus constituintes [8]. Nesse trabalho utilizamos multicamadas Co/Pt que, previamente, tiveram um processo de otimização das espessuras de cobalto e platina, do número de repetições de bicamadas Co/Pt e das condições gerais de fabricação das amostras. Desse processo de otimização resultou a amostra $\text{Si/SiO}_2//[\text{Co}(0,6 \text{ nm})/\text{Pt}(0,8 \text{ nm})] \times 5$, que encontra-se descrita na literatura juntamente de outras possíveis configurações de espessuras [9, 8].

A Figura 4.4 mostra os ciclos de histerese magnética da amostra MC-(Co/Pt)/Au(10 nm) medidos à temperatura ambiente aplicando-se o campo perpendicular e paralelamente à superfície da amostra. Estes ciclos de histerese demonstram claramente a presença da forte anisotropia perpendicular, já descrita na literatura [9]. Para este sistema é observada uma magnetização de saturação de 1700 emu/cm^3 [9], valor bastante superior ao cobalto hcp em forma massiva (1422 emu/cm^3) [55]. Sobre este sistema de filme multicamada MC-(Co/Pt) recoberto com um filme fino de ouro, apresentando forte anisotropia perpendicular e alto valor de

remanência ($M_r/M_s \sim 88\%$), foi eletrodepositada uma camada de filme fino nanocristalino de CeO_2 .

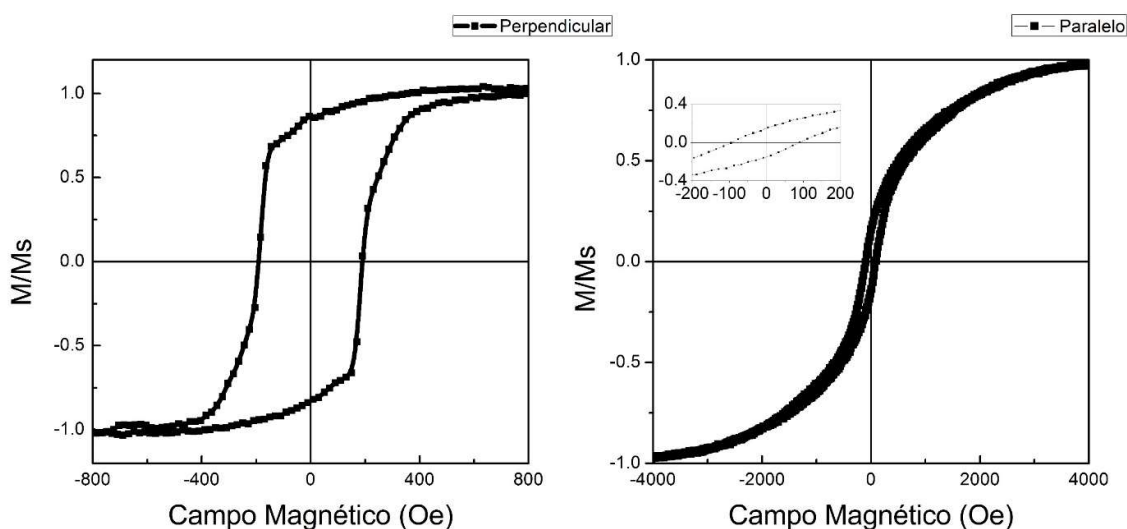


Figura 4.4: Ciclos de histerese magnética da amostra de filme multicamadas MC-(Co/Pt)/Au medidos à temperatura ambiente com o campo magnético aplicado perpendicular (à esquerda) e paralelo (à direita) à superfície do filme. O *inset* mostra em detalhe a região de coercividade magnética.

4.2.2 O SISTEMA MC-(CO/PT)/AU/CEO2

A Figura 4.5 mostra os ciclos de histerese magnética medidos à temperatura ambiente para as multicamadas recobertas pelo filme de óxido de cério. As Figura 4.5 (a) e (b) referem-se à orientação do campo magnético externo em relação à superfície da amostra.

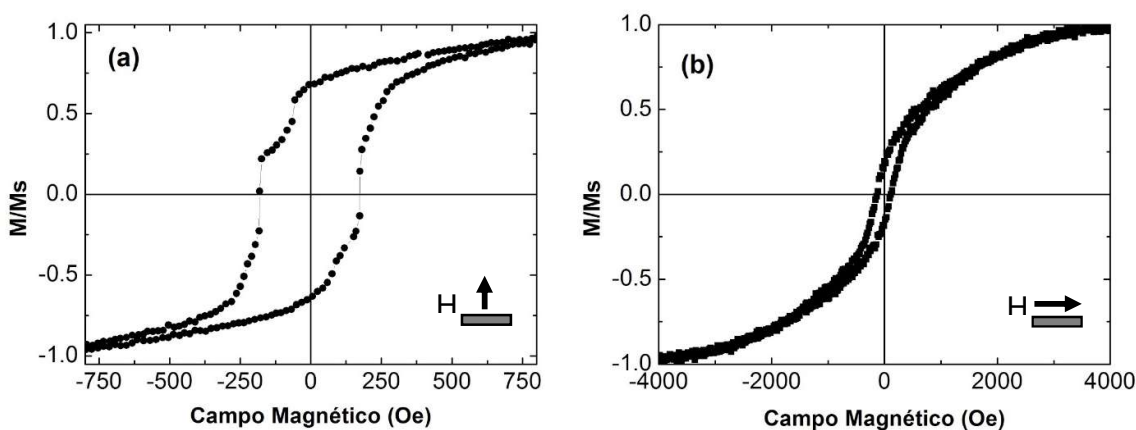


Figura 4.5: Os ciclos de histerese magnética medidos à temperatura ambiente do filme multicamada MC-(Co/Pt)/Au/ CeO_2 medidos com o campo magnético perpendicular (a) e paralelo (b) à superfície da amostra.

A nanoestrutura MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂ exibe as principais características magnéticas gerais das multicamadas de Co/Pt, i.e., alta anisotropia perpendicular e remanência da ordem de 70%. Porém, é possível observar um degrau na magnetização perpendicular para valores de campos magnéticos em torno de ± 125 Oe. Este degrau está relacionado à transição da magnetização da camada de céria de um estado paralelo para um estado antiparalelo em relação à magnetização da camada MC-(Co/Pt). Basicamente, para campos magnéticos suficientemente altos, a magnetização de saturação de ambas as camadas magnéticas CeO₂ ($= M_{S1}$) e MC-(Co/Pt) ($= M_{S2}$) estão paralelas ao campo magnético externo. Nesse caso, temos $M_s = M_{S1} + M_{S2}$. Reduzindo-se o campo magnético para valores negativos além do campo coercivo da céria, a magnetização desta camada passa a alinhar-se novamente com o campo magnético, mas antiparalelamente à magnetização da multicamada MC-(Co/Pt) causando o salto observado. Ou seja, o patamar corresponde, em boa aproximação, à $M_{S2} - M_{S1}$. Reduzindo-se o campo ainda mais, abaixo do valor do campo coercivo da camada MC-(Co/Pt), a multicamada sofre a reversão completa (*switching*) da magnetização. Isto é, a amostra satura sua magnetização negativamente. Para analisarmos com mais detalhe o comportamento magnético do filme de CeO₂ foram executadas medidas ao redor dos pontos de reversão da magnetização do filme de CeO₂. Medidas ao redor do campo coercivo para esta camada obtidos a partir de estados de saturação da magnetização são chamados ciclos de histerese menores. Medidas desses ciclos de histerese menores à temperatura ambiente são mostrados na Figura 4.6.

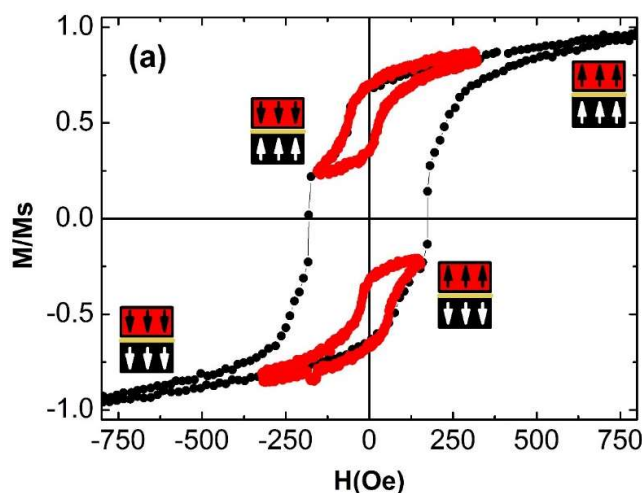


Figura 4.6: Ciclos de histerese magnética maior (círculos pretos) e menores (círculos vermelhos) da amostra MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂ juntamente da esquematização das orientações das magnetizações.

Os ciclos menores em vermelho estão relacionados, principalmente, à dinâmica magnética da camada de recobrimento de CeO_2 . Podemos notar, na Figura 4.6, que os ciclos menores, superior e inferior, encontram-se deslocados em sentidos opostos em relação à origem, no sentido dos campos de saturação. Para quantificarmos com maior precisão esses deslocamentos efetuamos a derivada de ambos os ramos da curva e associamos os máximos de variação da magnetização em função do campo aos prováveis campos coercivos. Uma melhor ilustração dos deslocamentos em campo dos centróides dos ciclos menores e especificação do método de quantificação usado pode ser observada na Figura 4.7. Desta maneira, a partir da diferença entre a posição dos máximos das derivadas de cada ramo de magnetização podemos obter o valor da translação lateral dos ciclos menores.

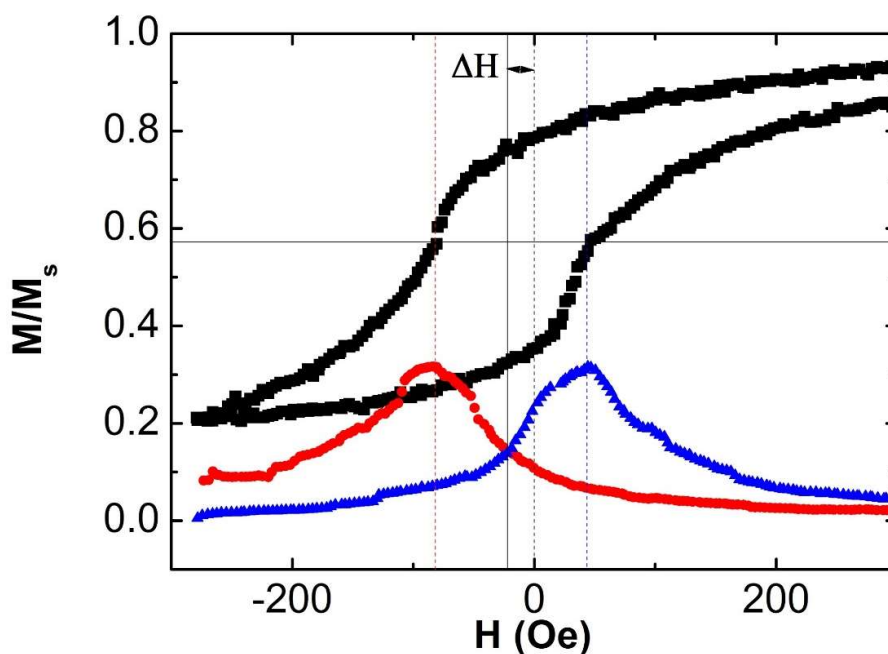


Figura 4.7: Ciclo de histerese magnética menor da camada de CeO_2 , conforme medida realizada à temperatura de 100 K. Em detalhe abaixo são apresentadas curvas das derivadas correspondentes a cada ramo de magnetização. O deslocamento do centróide do ciclo menor ΔH é indicado neste caso.

Atribuímos a explicação para os deslocamentos dos ciclos menores ao acoplamento magnético entre a camada de óxido de cério e as multicamadas (Co/Pt). O campo magnético que efetivamente atua sobre a camada de céria é resultado da combinação do campo externo aplicado, que provém do magnetômetro, e do campo magnético de fuga emanado pela camada de MC-(Co/Pt) através da camada

espaçadora de Au. Desta maneira, quando as magnetizações das camadas estão paralelas, a reversão da magnetização do óxido de cério ocorre para campos externos mais intensos, pois o campo resultante que efetivamente atua sobre a camada de céria é menor que o campo externo aplicado. Por outro lado, quando as magnetizações das camadas estão antiparalelas, o campo proveniente das multicamadas de (Co/Pt) soma-se ao campo externo, resultando em um campo efetivo mais intenso. Desta forma, a presença das multicamadas (Co/Pt) promove um “ancoramento” da magnetização da camada de CeO₂, dificultando a reversão da camada de CeO₂. Desta forma, as magnetizações das duas camadas ficam paralelas em campos magnéticos aplicados superiores ao campo de reversão da camada de CeO₂ individual. Esta assimetria na dinâmica de reversão magnética fica expressa no deslocamento lateral dos ciclos menores associados à dinâmica magnética do óxido de cério. A Tabela 4-1 contém os valores dos deslocamentos laterais ΔH dos ciclos de histerese menores da camada de CeO₂ para diferentes temperaturas.

Tabela 4-1: Deslocamento dos ciclos de histerese menores da camada de CeO₂ em função da Temperatura

ΔH (Oe)	T (K)
15.5	10
16.4	50
22.8	100
20	200
16.4	300

Este comportamento magnético corresponde a um efetivo acoplamento magnético intercamadas através da camada espaçadora (*spacer*) de ouro. Para obtermos mais informações acerca deste acoplamento entre camadas magnéticas seria de grande utilidade estudar o comportamento dos ciclos menores, associados à magnetização do CeO₂, para diferentes distâncias entre as camadas magnéticas. Porém, o mecanismo de crescimento do espaçador de ouro não garante recobrimento total do substrato para deposições com espessuras inferiores a 6 nm [56, 57]. A fim de investigarmos o perfil da intensidade do acoplamento em relação à distância das camadas alteramos o material da camada de espaçamento, passamos de ouro para platina, que permite deposições contínuas com espessuras menores do que 6 nm. Na próxima seção descrevemos as propriedades magnéticas do sistema de

multicamadas (Co/Pt) recoberto por filmes de platina. Em especial, exploraremos a influência das diferentes espessuras da camada espaçadora de Pt sobre coercividade e reversão da magnetização do sistema.

4.2.3 O SISTEMA MC-(CO/PT)/PT

Para variar-se a distância entre as camadas ferromagnéticas de CeO_2 e as MC-(Co/Pt) foram fabricadas multicamadas (Co/Pt) recobertas com filmes de diferentes espessuras de Pt. Estes filmes têm espessuras nominais de 3 nm, 5 nm, 10 nm, e 20 nm. Experimentos de refletometria de raios X a baixo ângulo para a amostra recoberta por 20 nm de Pt evidenciam a boa concordância entre as espessuras nominais, os resultados experimentais e as simulações computacionais realizadas usando o programa de operação e análise do difratômetro Brucker Advance instalado no Laboratório de Difração de Raios X Multiusuário. A Figura 4.8 mostra os ciclos de histerese magnética medidos à 300K do sistema MC-(Co/Pt)/Pt para as diferentes espessuras da camada de recobrimento de platina. A inserção posta nesta figura detalha a região do campo coercivo positivo destes ciclos de histerese.

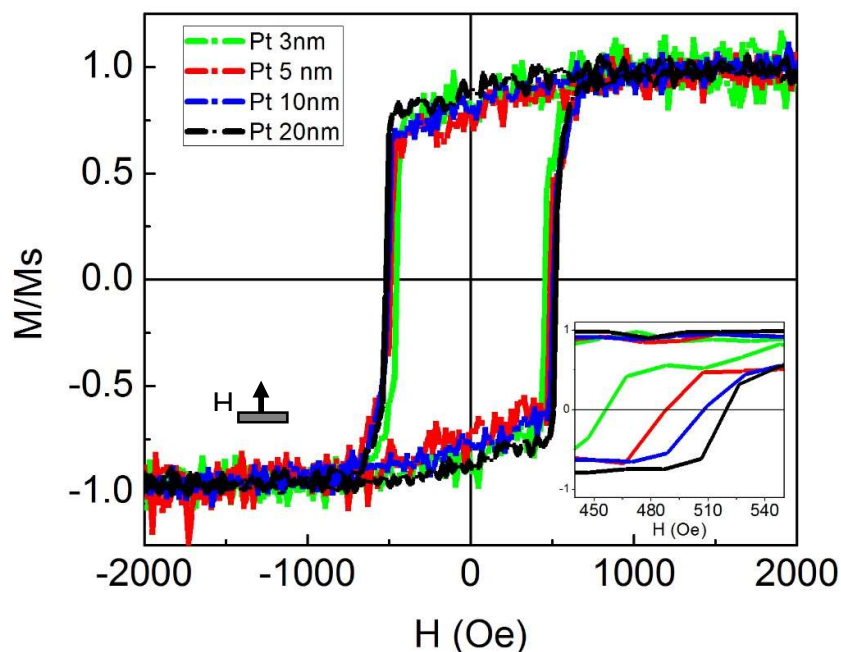


Figura 4.8: Ciclos de histerese magnética de multicamadas Co/Pt recobertas por filmes de platina de diversas espessuras. No detalhe é mostrado o intervalo de campo magnético em torno do campo coercivo.

Da Figura 4.8 observamos que a espessura da camada de recobrimento de Pt altera o campo coercivo das multicamadas Co/Pt. Variação relativa de até 12% no campo coercivo é observada variando-se de 3 a 20 nm a espessura da camada de recobrimento.

Dentro do contexto do modelo de Stoner-Wohlfarth, o campo de saturação é equivalente ao campo de anisotropia H_K em medidas com campo aplicado na direção perpendicular ao eixo fácil magnetização. Assim, a magnetização está relacionada à anisotropia uniaxial efetiva do sistema. O modelo fornece, inclusive, uma relação direta entre o campo H_K , a magnetização de saturação M_S e a constante de anisotropia uniaxial K_U . Esta relação é dada no sistema CGS como $H_K = 2K_U/M_S$. Devido a todos os efeitos extrínsecos que influenciam no valor do campo coercivo, como defeitos estruturais, microestrutura e existência de interfaces no material, por exemplo, é extremamente difícil formular uma relação tão direta como a anterior entre o campo coercivo observado e a constante de anisotropia. No modelo de Stoner-Wohlfarth, H_C também é igual ao campo de anisotropia ($2K_U/M_S$), quando medido na direção de fácil magnetização. O modelo Stoner-Wohlfarth estabelece uma relação direta entre a coercividade e a anisotropia magnetocristalina da amostra.

Desta maneira, a dependência da coercividade com a espessura da camada de recobrimento observada na Figura 4.8 pode indicar a existência de uma anisotropia magnética adicional na MC-(Co/Pt)/Pt. Um termo de adição natural para a anisotropia magnética perpendicular nesse caso é uma anisotropia de superfície ou interface. A anisotropia de superfície está relacionada aos fenômenos de quebra de simetria e interfaceamento que ocorrem na superfície de materiais ferromagnéticos e não magnéticos. Não existe clara relação entre a anisotropia volumétrica de um material massivo e sua contraparte superficial. Esta inclusive pode ser tão dissimilar que provoca ordenamentos magnéticos opostos em materiais semelhantes com dimensionalidades diferentes. Este um é fenômeno característico das superfícies e interfaces e, como tal, é proporcional à fração do material que efetivamente faz parte da superfície/interface. Ou seja, é proporcional à razão área por volume. No caso de filmes finos temos que o volume é igual à área da interface entre camadas vezes a espessura deste filme. Portanto, a contribuição anisotrópica proveniente dos fenômenos de interface é proporcional ao inverso da espessura ($A/V=A/A*t=1/t$).

Assim, anisotropia total de um sistema pode ser escrita como a soma da contribuição volumétrica do material e a contribuição da interface, ou seja:

$$K = K_V + K_S \frac{1}{t} \quad (4-1)$$

A Figura 4.9 mostra os valores dos campos coercivos do sistema MC-(Co/Pt)/Pt para as diversas espessuras da camada de recobrimento de Pt. Este gráfico claramente evidencia um comportamento característico do campo coercivo em relação à espessura de Pt.

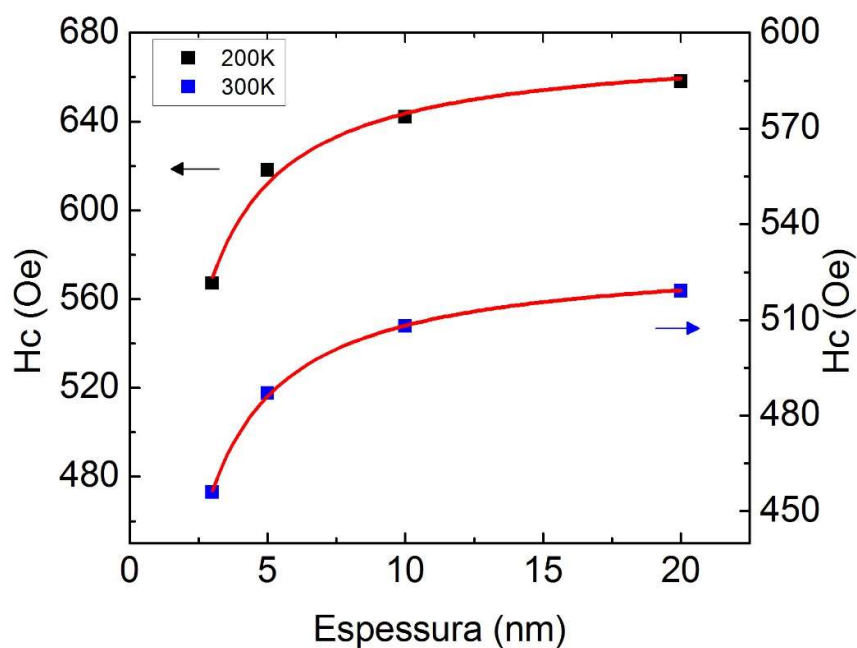


Figura 4.9: Valores de H_c do sistema MC-(Co/Pt)/Pt para diferentes espessuras da camada de recobrimento de Pt obtidas de ciclos de histerese medidas em 200 K e 300 K. As curvas em vermelho referem-se ao melhor ajuste dos dados experimentais a equação (4-2).

As curvas em vermelho na Figura 4.9 são descritas por um termo proporcional ao inverso da espessura além de um termo independente desta e seus parâmetros são os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Com base na discussão anterior acerca da anisotropia de superfície, identificamos o termo linear com a coercividade das multicamadas isoladas, resultado da associação das anisotropias volumétricas e superficiais, dos defeitos e outras propriedades extrínsecas dos constituintes da

multicamada de Co/Pt. Por outro lado, o termo dependente do inverso da espessura está associado com a interface entre as multicamadas de Co/Pt e a camada de recobrimento de platina. De maneira geral:

$$H_C = H_{Co/Pt} + H_{in} \frac{1}{t} \quad (4-2)$$

Na Tabela 4-2 encontram-se os valores obtidos para $H_{Co/Pt}$ e H_{in} em 300 K e 200 K.

Tabela 4-2: Valores de $H_{Co/Pt}$ e H_{in} obtidos através dos ajustes dos dados experimentais à equação (4-2).

T (K)	$H_{Co/Pt}$ (Oe)	H_{in} (Oe.nm)
300	530,37	-221,68
200	675,26	-316,18

Podemos observar que a contribuição da interface para a coercividade do sistema é negativa, ou seja, quanto maior a fração de átomos de platina que se encontra próxima à interface MC-(Co/Pt)/Pt, tanto menor será a coercividade da nanoestrutura. Essa contribuição negativa pode ter diversas origens. Ela pode incluir desde relaxamentos mecânicos de tensões residuais na estrutura decorrentes da deposição da camada de platina sobre a multicamada até uma contribuição anisotrópica interfacial negativa, como discutido anteriormente.

Além da variação do valor da coercividade (no máximo 12%) para as diferentes espessuras da camada de recobrimento de platina e um aumento expressivo da coercividade média em relação a amostra com recobrimento de ouro, as demais propriedades do sistema de multicamadas (Co/Pt) permanecem inalteradas. O alto valor da magnetização de remanência e de saturação e a grande anisotropia magnética perpendicular, tão características deste sistema, continuam a ser observadas mesmo após a mudança do material de recobrimento. Na próxima seção estudaremos, em detalhe, os efeitos da deposição de filmes de CeO_2 sobre estas amostras.

4.2.4 O SISTEMA MC-(CO/PT)/PT/CEO₂

A camada espaçadora (*spacer*) de platina permite o recobrimento uniforme do substrato para deposições com espessura a partir de 3 nm. Assim, ele foi utilizado para investigar a influência da separação entre camadas nos fenômenos de acoplamento magnético entre o CeO₂ e as MC-(Co/Pt). A Figura 4.10 mostra os ciclos de histerese das amostras MC-(Co/Pt)/Pt(t_{Pt})/CeO₂, bem como para amostras MC-(Co/Pt)/Pt. Todas as medidas exibidas na Figura 4.10 foram efetuadas em temperatura ambiente e com o campo aplicado perpendicularmente à superfície do filme.

Podemos observar na Figura 4.10 que para $t_{Pt} < 20$ nm as curvas de magnetização não apresentam os degraus de magnetização como observado no sistema MC-(Co/Pt)/Au(10 nm)/CeO₂. Isto indica que não ocorre reversão independente da magnetização da camada de céria. Ou seja, para $t_{Pt} < 20$ nm a camada de CeO₂ experimenta um campo tão intenso proveniente da camada de MC-(Co/Pt) que o campo externo não é suficientemente forte para provocar sua reversão. Este é o estado que chamamos de superacoplado. Nesta situação a reversão das magnetizações ocorre simultaneamente e a magnetização da céria se encontra ancorada à magnetização da multicamada (Co/Pt). A nanoestrutura MC-(Co/Pt)/Pt(5 nm)/CeO₂ também apresenta um aumento da coercividade após a adição da camada de CeO₂. Este aumento pode estar relacionado a fenômenos extrínsecos devidos ao procedimento de eletrodeposição, como deformações mecânicas, defeitos e tensões causadas no processo de eletrodeposição da camada de céria. Estes fenômenos são eventuais e únicos para cada amostra. As demais amostras com outras espessuras de Pt não apresentaram variação tão expressiva de H_c após a integração do CeO₂.

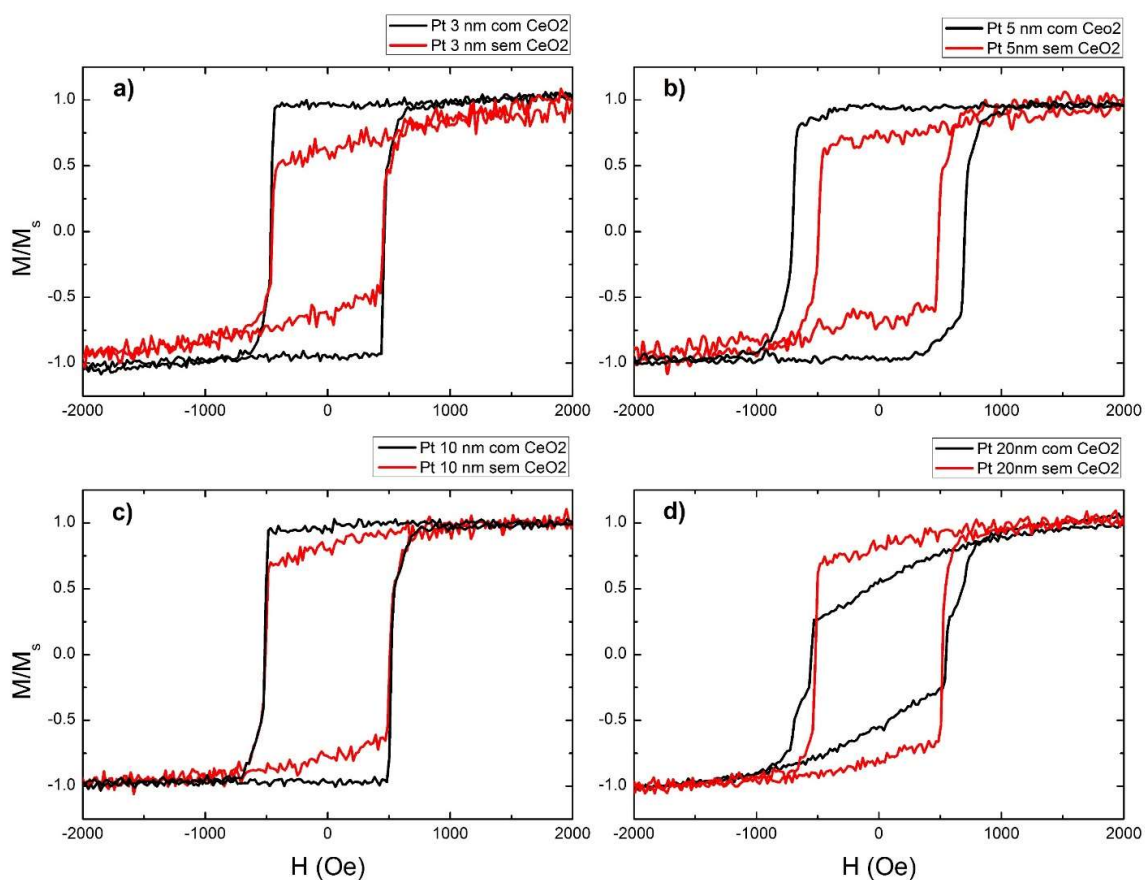


Figura 4.10: Ciclos de histerese magnética de multicamadas (Co/Pt) recoberto ou não por uma camada de CeO_2 para diferentes espessuras camada espaçadora de Pt: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm e (d) 20 nm, em temperatura ambiente.

Outro fator que podemos associar à integração da céria no sistema de multicamadas (Co/Pt) é o aumento da magnetização remanente. Quanto maior a magnetização de remanência, maior a componente da magnetização paralela à direção de aplicação do campo. Neste caso, maiores valores de remanência perpendicular ao plano do filme são obtidos. A estabilização da magnetização perpendicular nesta estrutura fica evidente na Figura 4.11, onde mostramos o aumento da remanência para as diferentes espessuras de Pt.

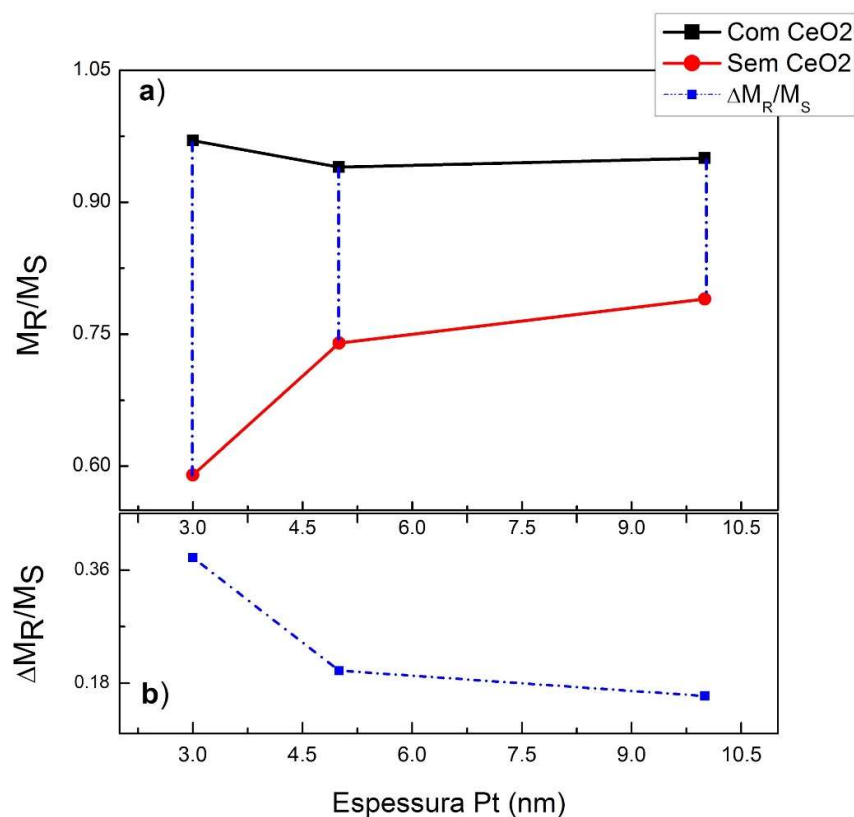


Figura 4.11: (a) Magnetização remanente normalizada pela magnetização de saturação para amostras de MC-(Co/Pt) com e sem recobrimento de CeO₂. (b) Diferença entre as remanências das respectivas amostras com e sem recobrimento CeO₂.

No caso dos sistemas superacoplados, ou seja, amostras com $t_{Pt} < 20$ nm, o campo magnético de fuga que permeia a camada de platina proveniente das multicamadas de (Co/Pt) é suficientemente intenso para manter grande parte dos momentos magnéticos do CeO₂ orientados perpendicularmente à superfície do filme. Portanto, o aumento da remanência do sistema está diretamente relacionado à estabilização da magnetização perpendicular da camada de céria. Por outro lado, esta estabilização da magnetização depende diretamente do campo de fuga emanado das multicamadas Co/Pt. Em uma primeira aproximação este campo teria um perfil dipolar, isto é, decrescente com o cubo da distância. Essa hipótese simplificadora pode ser admitida tanto para o caso da camada espaçadora de ouro, que é diamagnético, quanto para a platina, que é paramagnética.

A Figura 4.12 evidencia a relação linear entre a variação da magnetização de remanência e o inverso cúbico da espessura da camada de *spacer*, que define a distância separadora entre as camadas ferromagnéticas. Este é um forte indício de que o mecanismo de acoplamento entre as camadas MC-(Co/Pt) e CeO₂ é realmente o campo dipolar emanado das multicamadas Co/Pt.

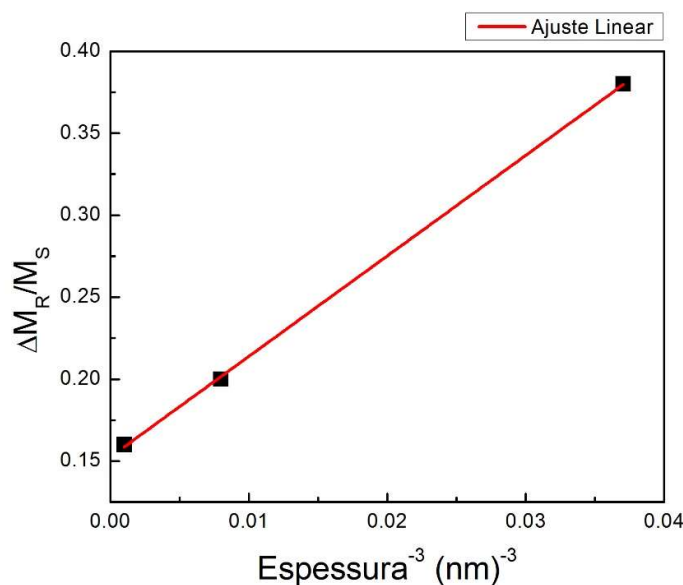


Figura 4.12: Variação da magnetização remanescente em função do inverso da espessura da camada espaçadora elevada ao cubo para amostras com $t_{Pt} < 20$ nm. Em vermelho é mostrado um ajuste linear.

O ciclo de histerese da amostra com $t_{Pt} = 20$ nm, mostrado na Figura 4.10 (d) e reproduzido na Figura 4.13, difere dos ciclos de histerese das amostras com $t_{Pt} < 20$ nm. Associamos esta dissimilaridade a uma súbita mudança do regime de acoplamento magnético, devido ao aumento da intensidade do campo de fuga proveniente das multicamadas que, neste caso, envolve a polarização magnética da camada de Pt paramagnética. A comparação direta entre amostras com camadas espaçadoras de ouro e platina com 10 nm de espessura coloca em evidência a diferença na natureza magnética do espaçador. Enquanto o ouro é diamagnético e, efetivamente, deixa permear apenas um fraco campo magnético, a platina é paramagnética e polariza-se magneticamente, propiciando uma intensificação do campo de acoplamento.

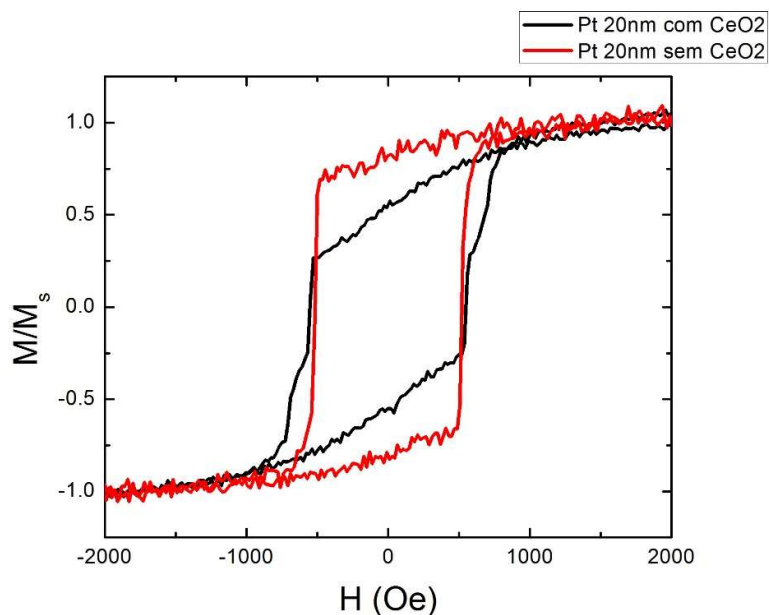


Figura 4.13: Ciclos de histerese magnética de MC-(Co/Pt)/Pt(20 nm)/CeO₂ e do sistema MC-(Co/Pt)/Pt(20 nm) medidos à temperatura ambiente com campo magnético aplicado perpendicular ao plano dos filmes.

Cabe ressaltar que, no caso da amostra com camada espaçadora de ouro de 10 nm, os ciclos menores ainda que deslocados em campo reproduzem, razoavelmente, o ciclo de histerese da camada da céria quando isolada. Por outro lado, no caso da amostra com camada espaçadora de platina com 20 nm, o acoplamento não é mais suficientemente intenso para impedir a reversão da magnetização da céria, mas é ainda forte o suficiente para modificar o ciclo de histerese da camada de CeO₂. As diferenças no ciclo de histerese menor da céria decorrem, principalmente, do ancoramento magnético causado pelo acoplamento magnético. No entanto, cabe salientar que também podem ter contribuição decorrente de características químicas e estruturais intrínsecas aos filmes nanocristalinos de óxido de cério eletrodepositados sobre diferentes substratos (ouro e platina). O caráter nanocristalino dos filmes de céria tende a minimizar, no entanto, tensionamentos e deformações mecânicas e estruturais nos filmes eletrodepositados e, por consequência, suas contribuições para as propriedades magnéticas nos filmes depositados sobre diferentes substratos.

A Figura 4.14 mostra o comportamento magnético previsto para as camadas isoladas. Conforme podemos observar, da superposição das magnetizações resultam ciclos de histerese em bom acordo com o observado experimentalmente para amostras de MC-(Co/Pt)/Pt(20 nm)/CeO₂.

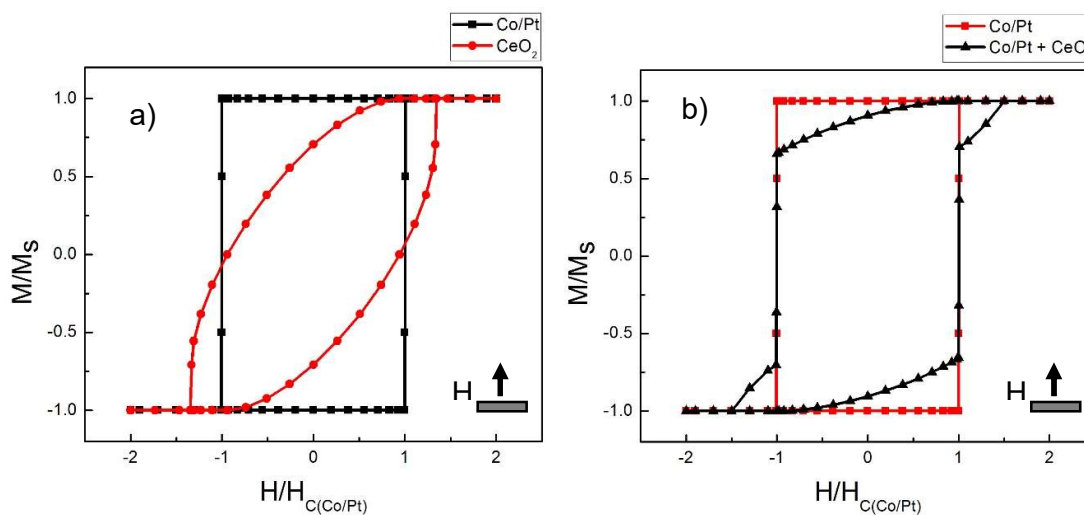


Figura 4.14: (a) Esquema ilustrativo do comportamento magnético esperado para as camadas ferromagnéticas desacopladas e com características magnéticas semelhantes às observadas em camadas de MC-(Co/Pt) e CeO₂ (b) Superposição das magnetizações normalizadas descritas em (a).

No sistema oriundo da integração do filme de óxido de cério às multicamadas Co/Pt recobertas por uma camada de 20 nm de platina, a camada de céria acoplou-se fortemente às MC-(Co/Pt). Este acoplamento resultou na modificação radical da forma do ciclo de histerese atribuído à camada de céria. Para as espessuras de 3 nm, 5 nm e 10 nm, observamos o acoplamento forte entre as camadas de CeO₂ e MC-(Co/Pt), caracterizado por um aumento da magnetização de remanência do sistema e pela reversão simultânea das magnetizações de ambas as camadas. Esse comportamento magnético é o usual para dois ferromagnetos em contato direto. No próximo capítulo discutimos em detalhe um modelo fenomenológico proposto para a descrição do acoplamento magnético intercamadas.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÕES

Neste capítulo apresentamos o modelo teórico baseado no modelo de Stoner-Wohlfarth utilizado para a interpretação dos ciclos de histerese do sistema MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂. Apresentamos comparações entre as curvas experimentais e os ciclos simulados a partir deste modelo. Inicialmente discutimos a simulação do ciclo de histerese das multicamadas de Co/Pt isoladas (MC-(Co/Pt)) e, em seguida, propomos uma extensão a este modelo que descreva o acoplamento intercadas no sistema MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂. Por fim, analisamos a influência do acoplamento intercadas sobre os sistemas MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂ e MC-(Co/Pt)/Pt/CeO₂.

5.1 O SISTEMA CO/PT

Como discutido no Capítulo 2, seção 3, o modelo de Stoner-Wohlfarth é baseado na energia livre magnética que descreve a magnetização por rotação coerente de um elipsóide com magnetização uniforme em relação ao campo magnético externo. São usados um termo de energia de Zeeman expressa em relação ao eixo de fácil magnetização e um termo de energia de anisotropia. Em nosso caso, as multicamadas de Co/Pt são tratadas como uma única camada com anisotropia perpendicular uniaxial efetiva $K_{Co/Pt}$, espessura $t_{Co/Pt}$, e magnetização de saturação $M_{Co/Pt}$. Desta maneira, a densidade superficial de energia livre magnética para o sistema MC-(Co/Pt) pode ser escrita como:

$$E = t_{Co/Pt} [K_{Co/Pt} \text{sen}^2(\theta_H - \theta_K) - \mu_0 M_{Co/Pt} H \cos(\theta_H)] \quad (5-1)$$

Admitindo que a temperatura e pressão na amostra são mantidos fixos e que apenas o campo magnético aplicado é variado, descrevemos termodinamicamente uma energia livre de Gibbs por unidade de volume que se torna superficial ao multiplicarmos por conveniência pela espessura da camada ferromagnética. Na expressão (5-1), θ_H é o ângulo entre a magnetização $M_{Co/Pt}$ e o campo externo H , θ_K é o ângulo entre o campo externo e o eixo de fácil magnetização, ou seja, $\theta_H - \theta_K$ é ângulo entre o eixo de fácil magnetização e a magnetização. Minimizando-se a energia do

sistema em relação a θ_H podemos obter uma relação entre o campo magnético aplicado e o estado de magnetização longitudinal ao campo aplicado, isto é, $M=M_{Co/Pt} \cos(\theta_H)$. Da minimização obtemos:

$$\mu_0 H = \frac{-K_{Co/Pt} \text{sen}[2(\theta_H - \theta_K)]}{M_{Co/Pt} \text{sen}(\theta_H)} \quad (5-2)$$

No caso dos ciclos experimentais exibidos no capítulo anterior as medidas foram executadas com o campo alinhado perpendicularmente à superfície do filme. Porém, admitiremos aqui desvios de até 5° graus em relação à normal devido às dificuldades experimentais no alinhamento exato da amostra no equipamento de medida. Utilizando os valores obtidos anteriormente para $K_{Co/Pt}=3,4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $M_{Co/Pt}=1,7 \times 10^3 \text{ emu/cm}^3$ e espessura nominal das multicamadas $t_{Co/Pt}=7 \text{ nm}$, na Equação (5-2) obtemos a curva simulada mostrada na Figura 5.1. Por conveniência, usamos como variável independente o campo reduzido expresso como H/H_K . Juntamente com a simulação, mostramos na Figura 5.1 o ciclo de histerese experimental correspondente a amostra simulada. Nesta figura o ciclo experimental também está sendo exibido em termos do campo reduzido H/H_K .

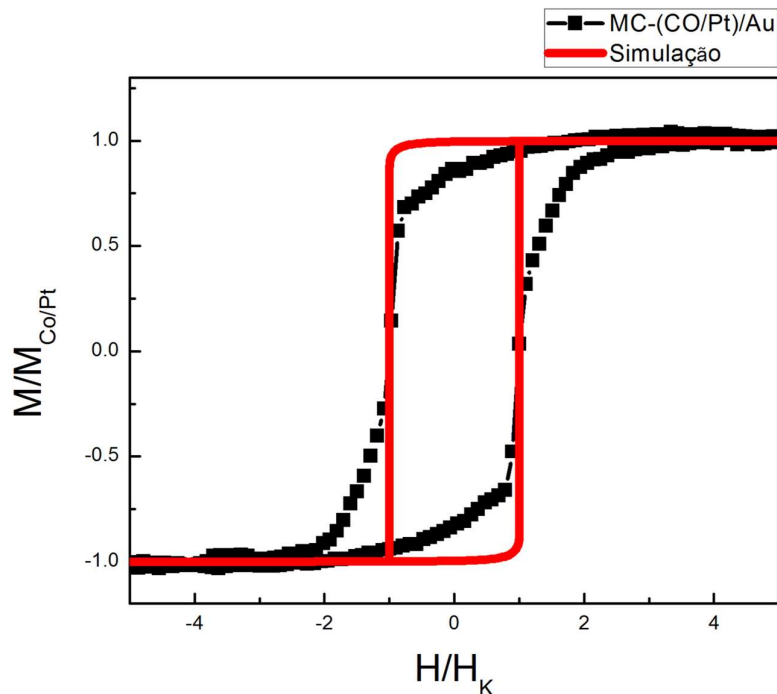


Figura 5.1: Ciclo de histerese experimental e simulado para o sistema MC-(Co/Pt)/Au. Utilizando a equação (5-2).

É possível observar que os resultados previstos no modelo SW estão em bom acordo com o ciclo de histerese experimental. Porém, podemos perceber que na região ($|H_K| < 1$) a reversão da magnetização do ciclo experimental é muito mais suave do que a mesma região do ciclo simulado, que por sua vez é abrupta. Isso acontece principalmente por dois motivos. O primeiro é relacionado à dificuldade experimental no alinhamento das amostras ao se realizar medidas com o campo aplicado perpendicularmente à superfície do filme, o que faz com que sempre tenhamos que admitir uma divergência em θ_K de até 5° graus em relação a sua normal. O segundo é relacionado ao modelo SW, pois nele a reversão da magnetização ocorre unicamente por rotação coerente e uniforme. Na realidade, a amostra contém diversos domínios magnéticos que interagem entre si e que podem ter sua reversão alterada por nucleação e deslocamento de paredes de domínios magnéticos, sendo comum a intervenção de centros de aprisionamento (ou ancoramento) como defeitos e interfaces no material. Além disso, o modelo não leva em consideração a energia térmica do sistema que, via de regra, tem uma grande influência no processo de magnetização dos materiais [58].

5.2 O MODELO DE STONER-WOHLFARTH ESTENDIDO

Para simular a amostra MC-(Co/Pt) com a camada de CeO₂ utilizamos o mesmo procedimento descrito na seção anterior. No entanto, para reproduzir a baixa remanência e o alto campo de saturação na direção de fácil magnetização observados experimentalmente, fizemos o ângulo entre o campo externo aplicado e o eixo de fácil magnetização $\theta_K \approx 70^\circ$. Desta maneira, é possível escrever a energia total do sistema MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂ através da soma dos termos de energia Zeeman e energia de anisotropia, como descrito na Equação (5-1), para cada uma das camadas magnéticas. Além da superposição linear desses termos de energia livre magnética, admitimos a existência de um termo de interação magnética entre as camadas MC-(Co/Pt) e CeO₂. De acordo com a literatura, o acoplamento magnético intercamadas pode ser expresso como uma expansão onde os principais termos são [59]:

$$E = A\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 + B(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2)^2 + D \cdot (\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2) + \dots \quad (5-3)$$

Nessa expansão os dois primeiros termos são chamados, respectivamente, bilineares e biquadráticos, enquanto o terceiro é um termo do tipo interação de Dzialoszynskii-Moriya [60]. Por simplicidade, propomos aqui uma abordagem fenomenológica usando somente um termo de energia "orientacional" descrito pelo produto interno entre os vetores magnetização das camadas Co/Pt e CeO₂:

$$E = -\mu_0 A \mathbf{M}_{Co/Pt} \cdot \mathbf{M}_{CeO_2} \quad (5-4)$$

Este termo de energia expresso na Equação (5-4) indica o custo energético relacionado à orientação relativa das magnetizações das camadas de MC-(Co/Pt) e CeO₂. Desta forma, quando as magnetizações das camadas estão paralelas, a energia total do sistema é decrescida por um valor $\mu_0 A M_{Co/Pt} M_{CeO_2}$ e, no caso oposto, a energia total do sistema é elevada pelo mesmo valor. Como inicialmente propusemos descrever a energia magnética E utilizando uma densidade superficial de energia, A deve ter unidades de comprimento e é um parâmetro relacionado à intensidade do acoplamento, que dado a grande separação entre as camadas, iremos admitir como tendo origem no campo dipolar magnético de fuga através da camada espaçadora. A densidade superficial de energia da nanoestrutura MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂ pode ser escrita como:

$$E = \sum_{i=Co/Pt, CeO_2} \{t_i [K_i \sin^2(\theta_i - \theta_{Ki}) - \mu_0 M_i H \cos(\theta_i)]\} - \mu_0 A \mathbf{M}_{Co/Pt} \cdot \mathbf{M}_{CeO_2} \quad (5-5)$$

θ_i representa o ângulo entre a magnetização da camada i e o campo externo, θ_{Ki} o ângulo efetivo entre o campo externo e o eixo de fácil magnetização de cada camada. Como o campo é o mesmo para as duas camadas, podemos escrever $-\mu_0 A \mathbf{M}_{Co/Pt} \cdot \mathbf{M}_{CeO_2}$ como $-\mu_0 A M_{Co/Pt} M_{CeO_2} \cos(\theta_{Co/Pt} - \theta_{CeO_2})$. Assim, minimizamos a Equação (5-5) em relação à θ_{CeO_2} para obtermos o comportamento da magnetização da camada de céria em função do campo externo. A relação obtida é:

$$\mu_0 H = \frac{-K_{CeO_2} \sin[2(\theta_{CeO_2} - \theta_{KCeO_2})]}{M_{CeO_2} \sin(\theta_{CeO_2})} + \left[\frac{\mu_0 A M_{Co/Pt}}{t_{CeO_2}} \right] \left[\frac{\sin[(\theta_{Co/Pt} - \theta_{CeO_2})]}{\sin(\theta_{CeO_2})} \right] \quad (5-6)$$

Verificamos que a equação acima é idêntica à relação obtida para a camada isolada de Co/Pt (Eq. (5-2)) a não ser pela adição do termo $[\mu_0 A M_{Co/Pt}/t_{CeO_2}][\sin(\theta_{Co/Pt} - \theta_{CeO_2})/\sin(\theta_{CeO_2})]$. Como discutido anteriormente, a reversão da magnetização da camada de céria ocorre para campos menos intensos que o campo coercivo das multicamadas Co/Pt. Desta maneira, a magnetização da camada MC-(Co/Pt) se encontra alinhada perpendicularmente à superfície do filme durante o processo de reversão do CeO₂, ou seja, $\theta_{Co/Pt} = 0$. Neste caso o segundo termo da Equação (5-6) torna-se constante em relação a θ_{CeO_2} e implica em um deslocamento em campo no valor de $\Delta H = -[\mu_0 A M_{Co/Pt}/t_{CeO_2}]$. A Figura 5.2 mostra o efeito de uma constante de acoplamento A positiva sobre o ciclo de histerese do óxido de cério simulado através da Equação (5-6). A linha tracejada indica o deslocamento do ponto médio entre as coercividades do ciclo simulado com acoplamento.

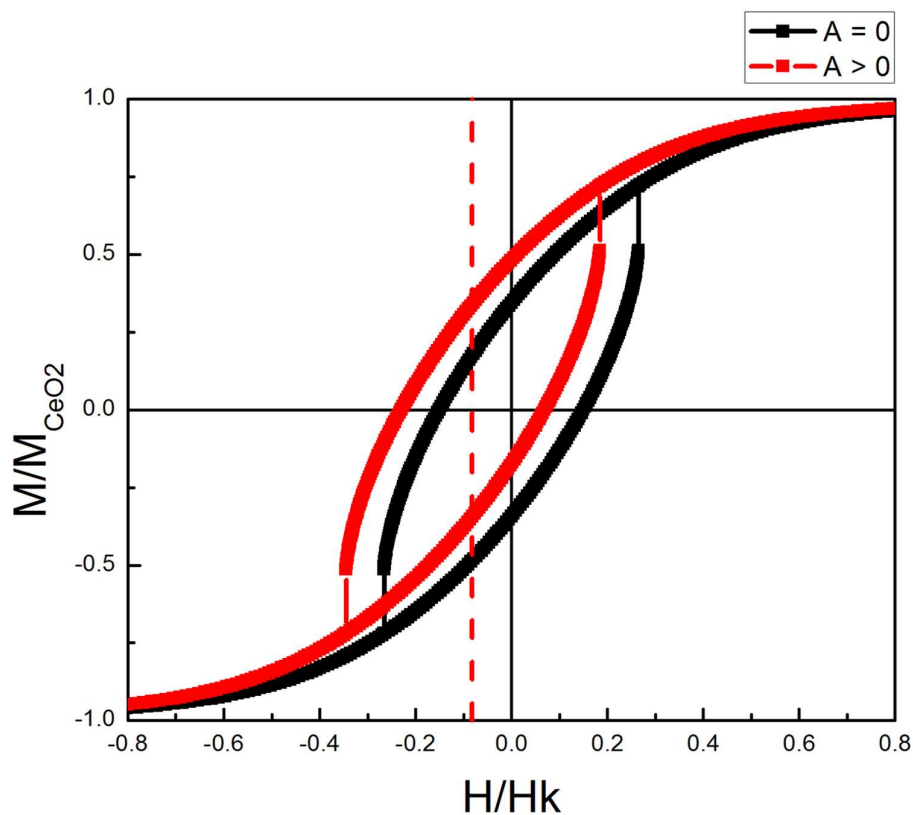


Figura 5.2: Ciclo de histerese simulado usando a equação (5-6) juntamente da aproximação para $\theta_{Co/Pt}$ para a camada de CeO₂. Ciclos obtidos admitindo o termo de acoplamento $A = 0$ (pontos pretos) e $A > 0$ (pontos vermelhos). A linha tracejada indica o deslocamento em campo do centroide do ciclo de histerese para a simulação com acoplamento.

De acordo com a Equação (5-4) percebemos que o sinal da constante de acoplamento indica o tipo de acoplamento entre as multicamadas. No caso de uma constante positiva, a energia total do sistema é decrescida quando as magnetizações se encontram paralelas, ou seja, um acoplamento do tipo “ferromagnético”. Por outro lado, uma constante “A” negativa refere-se a um acoplamento do tipo “antiferromagnético”. O caráter dipolar do acoplamento intercadas aliado à escala das distâncias entre as camadas não oferece razões para considerarmos acoplamentos antiferromagnéticos, que usualmente são resultados de interações de curto alcance como a interação de troca direta ou indireta, ou ainda tipo RKKY ou Dzialoszynskii-Moriya [60].

A Figura 5.3 mostra a simulação da camada de CeO_2 associada aos resultados já obtidos para o comportamento das multicamadas Co/Pt. Neste caso, a magnetização total do sistema é dada por $M = M_{\text{CoPt}} \cos(\theta_{\text{CoPt}}) + M_{\text{CeO}_2} \cos(\theta_{\text{CeO}_2})$. Novamente mostramos a curva experimental para comparação.

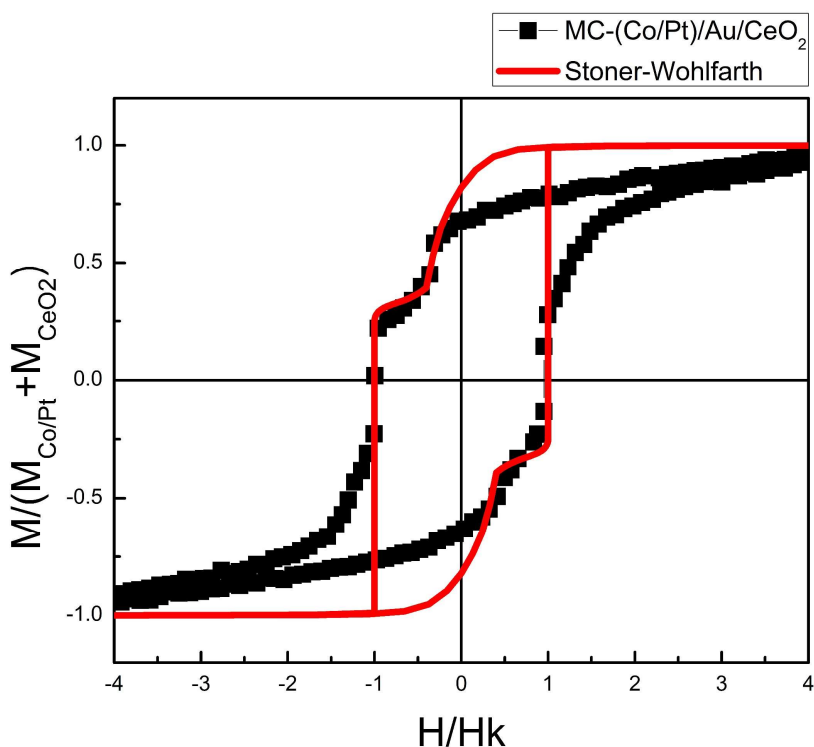


Figura 5.3: Ciclos de histerese experimental e simulado usando as equações (5-6) e (5-2) para o sistema MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂.

Os parâmetros para a camada de céria utilizados nas simulações foram: $K_{CeO_2} = 1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $M_{CeO_2} = 800 \text{ emu/cm}^3$ e espessura nominal $t_{CeO_2} = 20 \text{ nm}$ e $A = 0,4 \text{ nm}$. Esses valores são todos bastante próximos aos esperados e medidos experimentalmente em trabalhos anteriores [24, 10]. O parâmetro de acoplamento A é um comprimento de acoplamento característico arbitrário. Em princípio, pode-se comparar A aos chamados comprimentos de intercâmbio (*exchange length*), magnetostático $L_{mag} = (2A_s / \mu_0 M_s^2)^{1/2}$ e magnetocristalino $L_{mc} = (A_s / |K|)^{1/2}$, sendo $A_s = JS^2/a^2$ a chamada constante de rigidez magnética de um material com constante de interação de troca J , spin S e parâmetro de rede a . Esses dois comprimentos são usados para examinar a transição do sentido de orientação da magnetização em interfaces em diferentes direções relativas ao eixo de fácil magnetização no interior de um material ferromagnético. Tomando o cobalto puro como referência de um acoplamento ferromagnético forte, temos $L_{mag} = 3 \text{ nm}$ e $L_{mc} = 5 \text{ nm}$ com $A_s = 10^{-11} \text{ J/m}$ [61]. Essa comparação aponta, portanto, para um fraco acoplamento intercadas tipo ferromagnético.

Em suma, apesar das limitações inerentes ao modelo com respeito à descrição dos fenômenos de formação de domínio magnéticos, movimento de paredes e rotação independente de domínios, a Figura 5.3 evidencia uma boa concordância da simulação com o resultado experimental. Em outras palavras, há um bom acordo entre a dinâmica de reversão das camadas magnéticas e nossa descrição fenomenológica para o acoplamento.

O deslocamento do ciclo simulado da céria mostrado na Figura 5.2 foi obtido admitindo-se que a magnetização da camada de Co/Pt está completamente alinhada à normal do filme. Esta é uma aproximação baseada nos resultados da simulação das multicamadas Co/Pt isoladas, que exibe remanência bastante elevada ($M_R/M_S > 99\%$). Experimentalmente, no entanto, a magnetização das multicamadas em campos baixos é consideravelmente menor. Relaxando a condição de alinhamento das MC-(Co/Pt) para $\theta_{CoPt} \approx 0$ obtemos para o ciclo de histerese menor da céria:

$$\mu_0 H = \frac{-K_{CeO_2} \text{sen}[2(\theta_{CeO_2} - \theta_{K_{CeO_2}})]}{M_{CeO_2} \text{sen}(\theta_{CeO_2})} - \left[\frac{\mu_0 A M_{Co/Pt}}{t_{CeO_2}} \right] [\text{cos}(\theta_{Co/Pt})] \quad (5-7)$$

Pois, onde adotamos as aproximações para $\theta_{CoPt} \approx 0$, $\text{sen}(\theta_{CoPt} - \theta_{CeO_2})$ é, aproximadamente, $-\text{sen}(\theta_{CeO_2})\text{cos}(\theta_{CoPt})$. Neste caso, associamos $M_{CoPt}\text{cos}(\theta_{CoPt})$ à magnetização remanescente ou remanente em baixos valores de campo nas multicamadas de Co/Pt, ou seja, $M_{CoPt}\text{cos}(\theta_{CoPt}) = M_{RCoPt}$. Desta maneira, o termo de deslocamento em campo do ciclo de histerese menor da céria tem a forma de:

$$\Delta H = - \left[\frac{\mu_0 A M_{RCoPt}}{t_{CeO_2}} \right] \quad (5-8)$$

A relação entre os deslocamentos do ciclo de histerese menor da céria e a magnetização descrita na Equação (5-8) fica evidente quando observamos os dados da Tabela 4-1 juntamente com os valores da magnetização de remanência das MC-(Co/Pt). Ambos valores são mostrados na Figura 5.4. Este é um forte indício de que os ciclos menores discutidos no capítulo anterior descrevem razoavelmente bem a dinâmica de reversão da magnetização da camada de CeO₂.

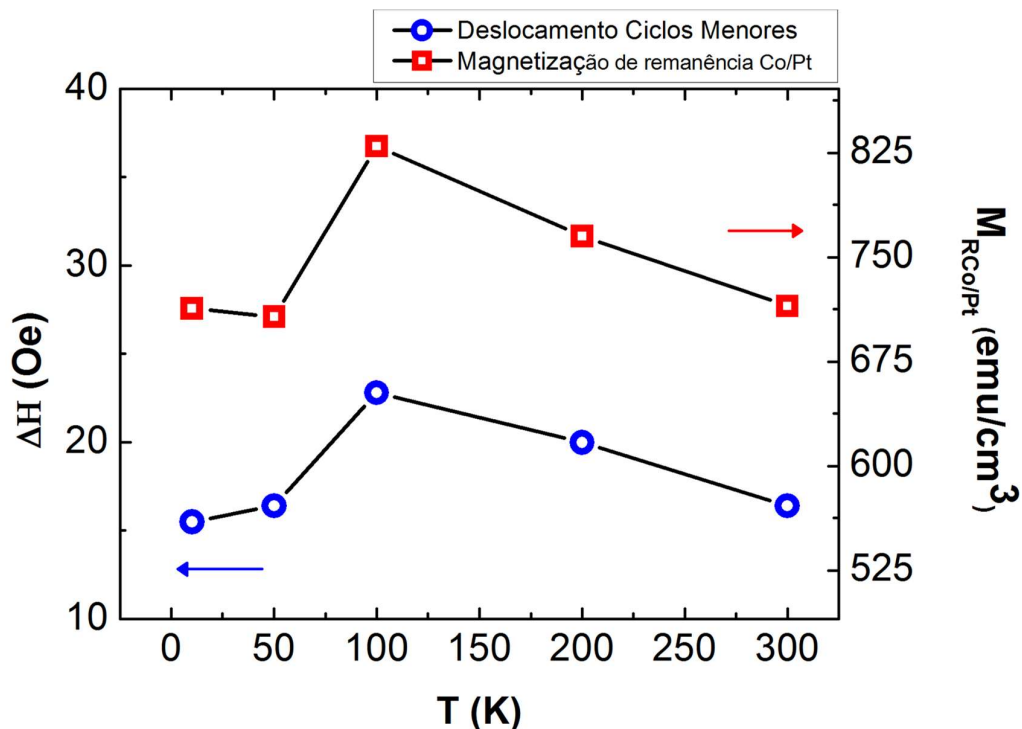


Figura 5.4: Comparação entre o deslocamento dos ciclos de histerese menores e magnetização de remanência do sistema MC-(Co/Pt) em função da temperatura.

Observamos na Figura 5.4 que a dependência dos deslocamentos com a temperatura reflete, com boa concordância, o comportamento da magnetização de remanência das multicamadas Co/Pt. Utilizando os valores experimentais de deslocamento ΔH e os valores da magnetização das camadas magnéticas obtemos valores para a constante de acoplamento A em torno de 0,01 nm, aproximadamente independentes da temperatura. Como em nosso modelo ΔH depende somente da constante de acoplamento e da magnetização MC-Co/Pt, essa concordância do nosso modelo com os resultados experimentais é bastante satisfatória.

Comparando o valor encontrado de 0,01 nm para A com o valor do comprimento de troca do cobalto, na ordem de 10 nm [61, 62], entendemos que essa diferença de 3 ordens de grandeza é esperada, já que a interação de troca, que provoca o ordenamento e acoplamento de *spins* no cobalto, deve ser muito mais intensa que o campo dipolar que permeia a camada de ouro e provoca o acoplamento intercamadas no caso de nossa nanoestrutura. Cabe ressaltar que, poderíamos ter escrito o termo de energia orientacional baseado nas magnetizações normalizadas $m_{Co/Pt}$ e m_{CeO_2} , que são adimensionais e unitárias. Neste caso, a constante de acoplamento A em $-\mu_0 A m_{Co/Pt} \cdot m_{CeO_2}$ teria unidades de densidade superficial de energia. Desta forma, o valor estimado para energia de acoplamento corresponde a 18 $\mu\text{J}/\text{m}^2$. Este valor é cerca de 10 vezes menor que a energia de acoplamento atribuída à interação de troca no sistema Co\Cu\FeMn. Para este sistema, o acoplamento antiferromagnético entre o cobalto e a liga de ferro-mangânês através de uma monocamada de cobre tem um valor de energia na ordem de 175 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ [63].

5.3 ESTABILIZAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO PERPENDICULAR E

SUPERACOPLAMENTO

As curvas de energia magnética como descritas na Equação (5-5) são bastante úteis para a compreensão da influência do acoplamento intercamadas na nanoestrutura MC-(Co/Pt)/(Au ou Pt)/CeO₂. Na Figura 5.5 mostramos as isolinhas de contorno da energia total do sistema em função da orientação da magnetização perpendicular relativa das camadas para dois valores diferentes da constante de acoplamento A . Estas curvas de energia foram calculadas para campos próximos ao campo coercivo da céria, ou seja, uma situação de quase reversão magnética para a camada de CeO₂ e estabilidade da magnetização perpendicular da camada MC-Co/Pt.

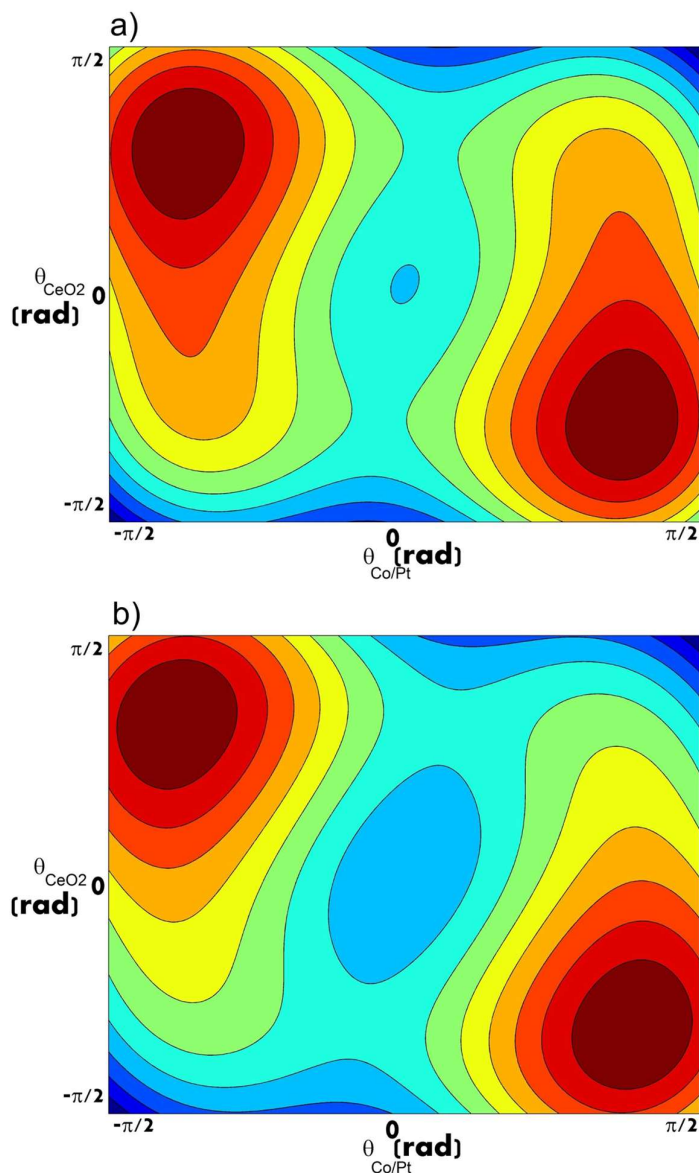


Figura 5.5: Isolinhas de contorno da energia livre magnética para os sistemas nanoestruturados MC-(Co/Pt)(Au ou Pt)/CeO₂, ou seja, os diferentes níveis de energia para as diferentes orientações das magnetizações das camadas. O contraste de cor quente/frio foi utilizado para indicar o contraste máximo/mínimo de energia. A constante de acoplamento em a) é 33% menor do que em b).

A área em azul no centro de cada gráfico representa a região de estabilidade para a configuração de magnetizações-perpendiculares paralelas entre si e antiparalelas ao campo. Os parâmetros utilizados no cálculo das energias são iguais para ambos os gráficos, exceto a intensidade da constante de acoplamento, que é maior no segundo painel. O valor da constante utilizado no primeiro caso é cerca de 33% menor do que no segundo. Apesar de acoplamentos mais intensos produzirem maiores ampliações, utilizamos estes valores específicos pois valores maiores de A

causam uma mudança na escala de cores, o que prejudica a comparação entre os gráficos. Percebemos claramente que o aumento da constante de acoplamento resulta no aumento efetivo da região de mínimo para o caso das magnetizações perpendiculares à superfície do filme ($\theta_{\text{Co/Pt}} \approx \theta_{\text{CeO}_2} \approx 0$). É devido a este aumento de estabilidade que a reversão magnética da céria passa a ocorrer em campos mais intensos e, por consequência, seus ciclos de histerese menores são deslocados.

Aumentando-se ainda mais a constante de acoplamento passamos ao regime que podemos denominar de superacoplamento. Esse regime foi observado nas amostras MC-(Co/Pt)/Pt(3, 5, 10 nm)/CeO₂. Figura 5.6 e Figura 5.7 mostram diagramas tridimensionais contendo isolinhas de energia livre magnética para o caso do acoplamento intercâmbios similar ao usado na Figura 5.3.1 ($A \approx 1 \times 10^{-7} \text{ m}$) e para o caso chamado superacoplado ($A \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m}$), respectivamente.

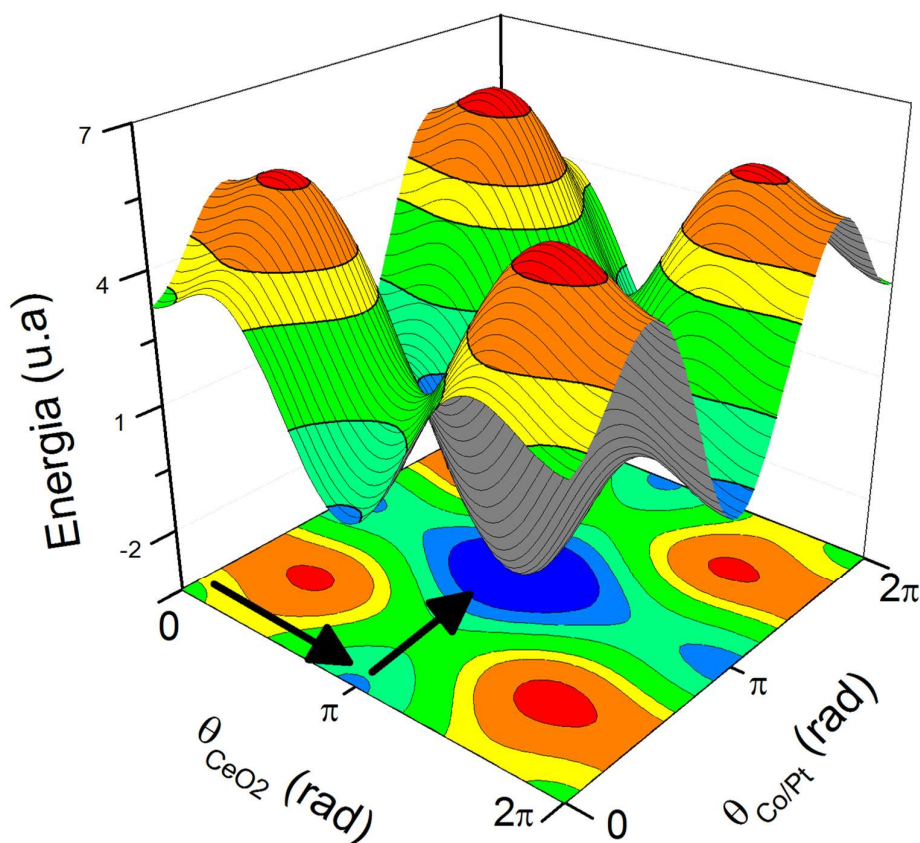


Figura 5.6: Diagramas tridimensionais de isolinhas de energia livre magnética para nanoestruturas de camadas ferromagnéticas separadas por uma camada espaçadora em função da orientação de suas magnetizações sob um acoplamento magnético intercâmbios $A \approx 1 \times 10^{-7} \text{ m}$. As setas em preto indicam a reorientação das magnetizações para campo mais intensos.

Na Figura 5.6 nota-se as características do fraco acoplamento intercadas observado na amostra MC-(Co/Pt)/Au/CeO₂ onde $t_{Au} = 10 \text{ nm}$. Podemos notar o mínimo local em $\theta_{Co/Pt} \approx \theta_{CeO_2} \approx 0$, o mínimo local em $\theta_{Co/Pt} \approx 0$ e $\theta_{CeO_2} \approx \pi$ relacionado à reversão da magnetização da céria e o mínimo absoluto em $\theta_{Co/Pt} \approx \theta_{CeO_2} \approx \pi$ relacionado à reversão de ambas as camadas, com subsequente saturação sob campos negativos. As setas indicam a evolução da orientação das magnetizações em relação ao aumento da intensidade do campo negativo de reversão. Esquemáticamente, as setas representam a dinâmica de reversão mostrada na Figura 5.3.

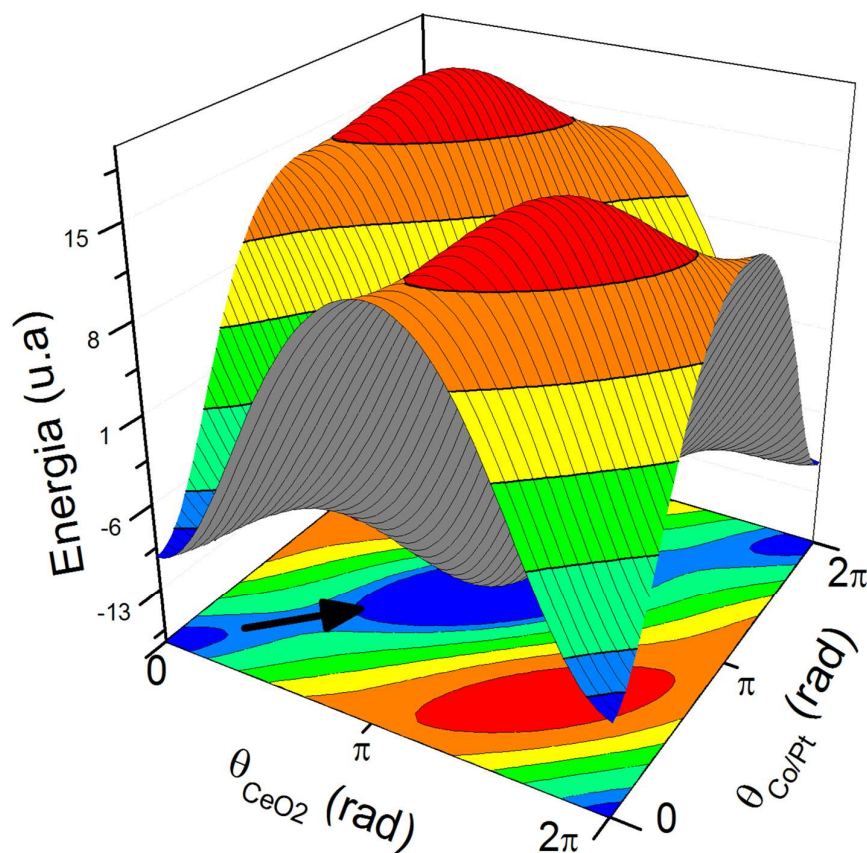


Figura 5.7: Diagramas tridimensionais de isolinhas de energia livre magnética para nanoestruturas de camadas ferromagnéticas separadas por uma camada espaçadora sob um acoplamento intercadas intenso correspondente a $A \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m}$. As setas em preto indicam a reorientação das magnetizações das camadas ferromagnéticas para campos mais intensos.

A Figura 5.7 evidencia a dinâmica de reversão observada nas amostras MC-(Co/Pt)/Pt(3, 5, 10 nm)/CeO₂. As barreiras de energia são aproximadamente simétricas em torno do eixo $\theta_{Co/Pt} = \theta_{CeO_2}$. Isto é, as magnetizações de ambas as camadas evoluem de um mínimo em $\theta_{Co/Pt} \approx \theta_{CeO_2} \approx 0$ para um mínimo $\theta_{Co/Pt} \approx \theta_{CeO_2} \approx \pi$ por um caminho onde $\theta_{Co/Pt} \approx \theta_{CeO_2}$. Ou seja, as magnetizações reorientam-se simultaneamente no sentido do campo. Por este motivo, não observamos degraus de magnetização nos ciclos experimentais dessas amostras.

Em conclusão, o modelo micromagnético utilizado mostrou-se adequado para a descrição do comportamento magnético de reversão das magnetizações, em especial, o comportamento dos ciclos de histerese menor das camadas de CeO₂, acopladas às MC-(Co/Pt) via camadas espaçadoras de Au e Pt. Colocamos em evidência ainda que o acoplamento magnético através da camada de 10 nm de Pt é mais intenso que o observado para 10 nm de Au. Uma explicação natural disso é sugerida pelo paramagnetismo da Pt tender a intensificar o acoplamento intercamadas comparativamente ao diamagnetismo do Au. A polarização magnética da Pt em multicamadas de Co/Pt é conhecida, mas a espessura polarizada magneticamente na Pt é da ordem de apenas alguns parâmetros de rede atômicos. Um estudo mais detalhado do acoplamento magnético através da camada de Pt encontra-se em andamento, mas não será abordado nesse trabalho.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos as propriedades magnéticas das nanoestruturas resultantes da integração de filmes finos de óxido de céria à multicamadas de cobalto e platina que apresentam anisotropia magnética perpendicular. Medidas de refletometria de raios X evidenciaram a alta qualidade de empilhamento e a integridade das camadas sub-nanométricas. Pudemos observar também que há grande concordância entre as espessuras nominais das diversas camadas e os resultados experimentais. A imagem de microscopia eletrônica de alta resolução exhibe a estrutura nanocristalina da céria e o empilhamento regular e bem definido das camadas cristalinas de Co/Pt com uma texturização decorrente do alinhamento preferencial de planos cristalinos (111) da Pt paralelamente a superfície dos filmes. De maneira geral, a caracterização estrutural não mostrou evidências de interdifusão ou a formação de ligas metálicas na interface Co/Pt.

A caracterização magnética das multicamadas Co/Pt recobertas por uma camada de ouro corroboraram as características já reportadas para este sistema, como a grande anisotropia perpendicular e os altos valores de remanência. Após a eletrodeposição sobre o 20 nm de Au de um filme nanocristalino de 20 nm de céria sobre estas multicamadas pudemos notar o surgimento de degraus ou patamares de magnetização no ciclo de histerese magnética do sistema. Estes degraus estão associados aos estados de reversão da magnetização da camada de CeO_2 . Estudando em detalhe a reversão da camada de céria através dos ciclos menores de magnetização identificamos deslocamento no sentido dos campos de saturação nos ciclos de histerese menores correspondentes a reversão da magnetização da camada de céria. Interpretamos esses deslocamentos em campo dos ciclos de magnetização da céria como evidência de um acoplamento magnético entre as magnetizações do óxido de céria e da multicamada Co/Pt devido ao campo que emana das multicamadas e que permeia o espaçador de ouro. Basicamente, esse acoplamento causa um ancoramento da magnetização da camada de céria e o resultado efetivo é o deslocamento de seus ciclos de histerese menores. Utilizando o modelo de Stoner-Wohlfarth estendido por um termo de acoplamento intercamadas fomos capazes de simular o ciclo de histerese do sistema MC-(Co/Pt)/Au/ CeO_2 . Neste modelo pudemos associar diretamente os deslocamentos dos ciclos menores ao acoplamento

magnético e, desta maneira, obter o valor de $18 \mu\text{J}/\text{m}^2$ para a energia de acoplamento. Nesse modelo obtemos que a energia magnética livre da nanoestrutura em presença do termo de acoplamento intercadas apresenta um alargamento da região de mínimo em que as magnetizações se encontram paralelas entre si e, ao mesmo tempo, perpendiculares ao plano do filme. Ou seja, o acoplamento promove uma certa estabilização da magnetização perpendicular do sistema.

A fim de estudarmos a dependência do acoplamento em função da espessura da camada espaçadora foram produzidas amostras com camadas espaçadoras de platina, que permite a deposição de filmes contínuos com espessura mais finas do que o ouro. No entanto, a platina é paramagnética à temperatura ambiente, enquanto o ouro é diamagnético. Desta maneira, o campo de acoplamento atuante sobre a camada de céria é muito mais intenso usando-se uma camada de Pt de mesma espessura que uma camada de Au. Para as espessuras de 3 nm até 10 nm de platina o campo de fuga das MC-(Co/Pt) é tão intenso que o campo externo não é suficiente para provocar a reversão individual e independente da camada de CeO_2 em relação ao sentido de magnetização da multicamada Co/Pt e o ciclo de histerese não exhibe degraus ou patamares de magnetização. Por outro lado, foi possível observar o efeito do acoplamento magnético indiretamente através da magnetização de remanência destas nanoestruturas. A remanência depende inversamente com o cubo da distância intercadas, assim como o campo magnético dipolar. Quando analisamos os valores da densidade de energia magnética para altos valores da constante de acoplamento, podemos observar que as regiões de mínimo se encontram para as magnetizações nos mesmos ângulos polares relativos à direção normal à superfície dos filmes, isto é, $\theta_{\text{Co/Pt}} = \theta_{\text{CeO}_2}$. Portanto, correspondem ao caso da reversão simultânea das magnetizações da céria e Co/Pt observada experimentalmente nos casos de espessuras de Pt inferiores a 10 nm, quando é esperado um forte acoplamento. No caso de uma camada de platina espaçadora com 20 nm, a magnetização da camada de céria passa a reverter-se independentemente da camada de Co/Pt. Porém, o efeito do acoplamento é intenso o suficiente para retardar a reversão completa da magnetização da camada de céria, que exhibe uma fração de sua magnetização revertendo-se por rotação coerente até a completa saturação.

Em suma, neste trabalho estudamos o acoplamento magnético entre filmes ferromagnéticos de óxido de céria e as multicamadas de cobalto e platina com

anisotropia perpendicular. Identificamos que esse acoplamento magnético perpendicular ao plano das camadas é decorrente de campo magnético dipolar que permeia camadas de Au e Pt tão espessas quanto 10 nm. Mostramos que esse acoplamento magnético, que é praticamente independente da temperatura, contribui para a estabilização da magnetização perpendicular através da nanoestrutura em campos magnéticos da ordem de dezenas de Oersted ao redor da temperatura ambiente.

Concluimos, salientando que nossos resultados possuem interesse e potencial para aplicações como eletrodos ferromagnéticos em dispositivos spintrônicos baseados em magnetização perpendicular.

7 TRABALHOS PUBLICADOS

- **FIGUEIREDO-PRESTES, NICHOLAS**; ZARPELLON, J. ; JURCA, HUGO FEITOSA ; FERNANDES, VILMAR ; VARALDA, J ; SCHREINER, WIDO H. ; MOSCA, DANTE HOMERO ; FICHTNER, PAULO ; FABRIM, ZACARIAS EDUARDO ; BOUZEHOANE, KARIM ; DERANLOT, CYRILE ; GEORGE, J M *Stabilization of perpendicular magnetic anisotropy in CeO films deposited on Co/Pt multilayers*. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA10392H>
-

PAPER

CrossMark
click for updatesCite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 56785

Stabilization of perpendicular magnetic anisotropy in CeO₂ films deposited on Co/Pt multilayers†

Nicholas Figueiredo-Prestes,^a Juliana Zarpellon,^a Hugo F. Jurca,^b Vilmar Fernandes,^c José Valada,^a Wido H. Schreiner,^a Dante H. Mosca,^{*a} Paulo F. P. Fichtner,^d Zacarias E. Fabrim,^d Karim Bouzehouane,^e Cyrille Deranlot^e and Jean-Marie George^e

Materials with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) are of great interest as they have potential applications in high-density non-volatile memories, spin logic devices, and other spintronics applications. To attain perpendicular anisotropy, a number of material systems have been explored as ferromagnetic electrodes. Here, we use (Co/Pt)-multilayered films with PMA covered by a gold spacer-layer to induce the perpendicular magnetization in a ferromagnetic layer of cerium oxide and to control the reversible switching of its magnetization. The origin of the room-temperature ferromagnetism observed in nanocrystalline cerium oxide films remains controversial, but their wide energy band-gap and their transparency to visible light attracts attention for possible applications in magneto-optical devices. A weak magnetic stray field of 40 Oe emanates from the (Co/Pt)-multilayered film and permeates the gold spacer layer. Using a simple micromagnetic model based on the Stoner–Wohlfarth magnetization mechanism, the strength of the magnetic coupling between the ferromagnetic layers is estimated to be 18 $\mu\text{J m}^{-2}$. This magnetic coupling, which is almost independent of temperature, is sufficient to promote the reversible switching of perpendicular magnetization states in the field range of a only few hundred Oersteds at room temperature.

Received 22nd April 2016
Accepted 4th June 2016

DOI: 10.1039/c6ra10392h

www.rsc.org/advances

1 Introduction

Basic and applied research on magnetic nanostructures with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) is of great interest for the development of spintronic devices. Thermal and magnetic stabilities in PMA nanostructures allow the realization of devices such as a spin-transfer-switching magnetic random access memories, ultra-high-density magnetic recording devices, and spin-oscillators with extremely low dimensionality and high reliability.¹ Essentially, PMA-based devices comprise either spin valves or magnetic tunnel junctions which are commonly based on materials with high uniaxial magnetocrystalline anisotropy² and Co-based multilayers.^{3,4} The effective PMA in these materials commonly combines magnetocrystalline and stress-induced anisotropy contributions. When Co or

Co alloy layers become thinner in a multilayered film, the contribution of surfaces and interfaces become dominant generating the PMA. For Co/Pt multilayered films the PMA is mainly due to magnetocrystalline anisotropy which is favored by strong hybridization between the Pt 5d band and Co 3d band electronic states.⁵ Intrinsic interlayer exchange coupling between adjacent Co layers mediated through Pt and enhancement of the magnetic moment of Co due to stress are effects that have been previously reported in Co/Pt multilayers.⁶ By manipulation of the sputter process conditions, the magneto-electronic and structural properties of the Co and Pt thin films can be easily controlled, and Co–Pt interdiffusion and alloying effects can be avoided.⁶

In this work we report the PMA and controlled flip of perpendicular magnetization of ferromagnetic undoped CeO₂ thin films electrodeposited on Co/Pt multilayered films. Up to now, only very few experiments have been performed with room-temperature ferromagnetic (RTFM) oxide films that include no magnetic ions with spontaneous perpendicular magnetization^{7,9} and a deeper understanding of the RTFM and strong anisotropy of saturation magnetization is still lacking, specially for CeO₂.^{9,10} The saturation magnetization anisotropy in textured nanocrystalline CeO₂ with (111) crystallographic planes parallel to the film plane is correlated with the ordering of oxygen vacancy pairs which preferentially occurs along the $\langle 111 \rangle$ crystallographic axis. Besides, the magnitude of the

^aLaboratório de Nanoestruturas para Sensores, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba, Brazil. E-mail: mosca@fisica.ufpr.br

^bInstituto Federal do Paraná – Campus Iratí, 84500-00 Iratí, PR, Brazil

^cInstituto Federal do Paraná – Campus Curitiba, 80230-150 Curitiba, PR, Brazil

^dEscola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

^eUnité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91767 Palaiseau, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra10392h

magnetic moments along the $\langle 100 \rangle$ axis can be neglected according to *ab initio* calculations.⁹ Among other defective undoped oxides, only porous TiO_2 thin films deposited on porous anodic alumina substrates exhibit such remarkable magnetization perpendicular to the film plane.¹⁰ This kind of magnetic nanostructures with robust room-temperature PMA is suitable to explore down-scale scalability for spintronic applications.

2 Experimental

Co/Pt multilayers with PMA were grown by sputtering at room temperature at a pressure of about 2.5×10^{-3} mbar onto a 20 nm-thick (111)-oriented face-centered cubic Pt buffer layer, previously grown on thermally oxidized Si(001) wafers. Several samples were prepared, but we focused this work on a system of 5 Co/Pt bilayers with nominal structure $\text{SiO}_2/\text{Pt}(20 \text{ nm})/[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pt}(0.8 \text{ nm})] \times 5/\text{Au}(10 \text{ nm})$, hereafter denoted as (Co/Pt)-ML. The capping layer of Au helps to avoid detrimental effects for (Co/Pt)-ML due to prolonged exposure to atmospheric air. Detailed investigations of (Co/Pt)-ML and optimization of PMA is published elsewhere.⁶

The electrodeposition of a 20 nm-thick CeO_2 film on a 10 nm-thick Au layer was performed using bi-distilled aqueous solutions containing $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at a cathodic potential of 1.2 V *versus* a Ag/AgCl reference electrode by using a stationary three-electrode cell with a galvanostat/potentiostat (EG&G model 273A).^{11,12} X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses performed with a VG ESCA3000 spectrometer was used to confirm the formation of a uniform oxygen-defective CeO_2 layer. There is no evidence for the presence of contaminants, except signals from N and C adsorbates due to a superficial residual layer. XPS analyses were also used to determine the proportion of Ce^{4+} to Ce^{3+} sites in the electrodeposits.¹² Our estimate of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio corresponds to a concentration of oxygen vacancies which is around 25%.^{8,12} This implies highly oxygen-defective electrodeposits with nanograins practically fully reduced to $\text{CeO}_{1.5}$ for grain sizes below 5 nm dissolved in the CeO_2 matrix. The fluorite-type cubic structure of CeO_2 is preserved in these nanograins which are (111)-oriented due to a preferential alignment of the more dense (111) crystalline planes parallel to the film surface. In oxygen-defective CeO_2 films, the pairs of oxygen vacancies are preferentially formed along the [111] crystallographic axis. As previously reported,^{8,9} the charge distribution around the oxygen vacancies is spin polarized and ferromagnetic coupling is stabilized along the pairs of oxygen vacancies lying in the film normal, resulting in a strong anisotropy of the saturation magnetization in (111)-oriented nanocrystalline CeO_2 films.

3 Results and discussion

Magnetic force microscopy (MFM) was used to characterize the (Co/Pt)-ML film in a remanent state after its saturation perpendicular to film plane. An MFM image is shown in Fig. 1(a). Clearly, the out-of-plane magnetization component of the magnetic stray field of the sample permeates the 10 nm-

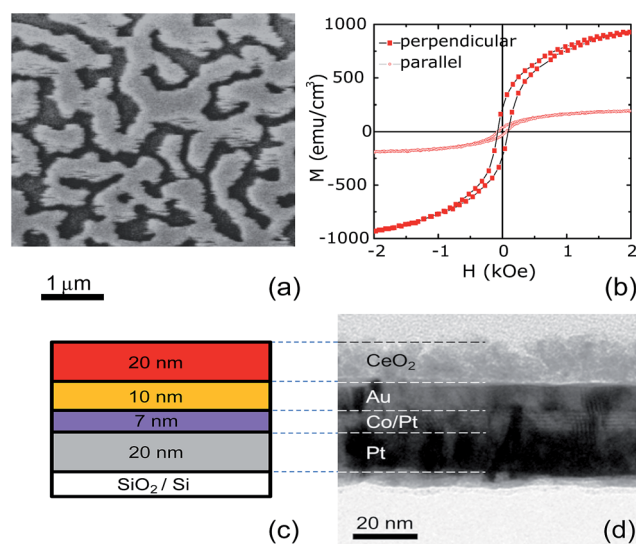


Fig. 1 (a) MFM images scanned in the remanent state of a sample $\text{SiO}_2/\text{Pt}(20 \text{ nm})/[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pt}(0.8 \text{ nm})] \times 5/\text{Au}(10 \text{ nm})$. Magnetic domains oriented inward (white) and outward (black) of the film plane are observed using a tip with PMA at a scan height of 50 nm above the Au layers. (b) Hysteresis loops measured at room temperature for a sample $\text{SiO}_2/\text{Au}(20 \text{ nm})/\text{CeO}_2(20 \text{ nm})$ with a magnetic field applied parallel and perpendicular to the film plane. (c) Schematic representation of the assembled multilayer structure and (d) cross-sectional TEM image of a sample $\text{SiO}_2/\text{Pt}(20 \text{ nm})/[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pt}(0.8 \text{ nm})] \times 5/\text{Au}(10 \text{ nm})/\text{CeO}_2(20 \text{ nm})$.

thick Au layer and interacts with the tip magnetization. As expected for a film with PMA, a typical maze pattern is observed. The parallel (antiparallel) orientation of the two magnetization vectors results in an attractive (repulsive) interaction, giving a bright (dark) contrast. Nanocrystalline CeO_2 films grown on Au layer are (111)-oriented and exhibit magnetic behavior similar to that observed in nanocrystalline CeO_2 films directly grown on SiO_2/Si substrates.^{8,12} An apparent paramagnetic signal associated with non-(111)-oriented was observed in CeO_2 films grown on Au/(Co/Pt)-ML. Next, we present magnetic measurements carried out using a vibrating sample magnetometer (Evercool II – 9 T, Quantum Design). First, we confirm the presence of a strong anisotropy of the saturation magnetization^{8,9} in $\text{SiO}_2/\text{Au}(20 \text{ nm})/\text{CeO}_2(20 \text{ nm})$, as shown in Fig. 1(b).

To demonstrate the feasibility of stabilizing and manipulating the magnetization of the 20 nm-thick CeO_2 layer along the film normal by using a weak stray field created by (Co/Pt)-ML films with PMA, we use the assembled nanostructure which is illustrated schematically in Fig. 1(c). A cross-sectional transmission electron microscopy (JEM2010 operating at 200 kV) image of the magnetic nanostructure consisting of (Co/Pt)-ML/ $\text{CeO}_2(20 \text{ nm})$ is shown in Fig. 1(d). It is noteworthy to observe that a quite regular and sharp stacking sequence of Co and Pt layers is clearly revealed by phase contrast imaging conditions (underfocus).

The magnetic behavior of the (Co/Pt)-ML and CeO_2 films as well as the (Co/Pt)-ML/Au/ CeO_2 trilayer reveal distinct hysteresis loops for measurements with the magnetic field applied

perpendicular and parallel to the film plane. The coercive fields for (Co/Pt)-ML and CeO₂ film are $H_{C1} = 182$ Oe and $H_{C2} = 56$ Oe, respectively. Fig. 2(a) and (b) show the major loops of the (Co/Pt)-ML/Au/CeO₂ trilayer measured at room temperature with a magnetic field applied perpendicular and parallel to film plane, respectively. Only in Fig. 2(a) is it possible to observe steps of magnetization between coercive fields H_{C1} and H_{C2} . These steps and minor loops are consistent with the switching of the magnetization of the CeO₂ layer. The in-plane M - H loop shown in Fig. 2(b) clearly indicates a progressive alignment of magnetization with the applied magnetic field, but no step of magnetization as shown in Fig. 2(a) is observed in this case. Fig. 3 shows a comparison between the magnetic hysteresis measured at 10 K and 300 K and a simulated cycle obtained from the following model.

To interpret the magnetization cycles more quantitatively, we considered a sandwich structure consisting of the (Co/Pt)-ML/Au/CeO₂ trilayer and we propose a micromagnetic calculation to generate the hysteresis loop by minimizing the magnetic free energy. As an extension of the so-called Stoner-Wohlfarth model,¹⁵ the free magnetic energy per unit area of this trilayer can be written as:

$$E = \sum_{i=1,2} t_i [K_i \sin^2(\theta_i - \theta_H) - \mu_0 H M_i \cos(\theta_i)] - \mu_0 A M_1 M_2 \cos(\gamma) \quad (1)$$

where (Co/Pt)-ML and CeO₂ layers are now considered ferromagnetic slabs labeled as $i = 1$ and 2, respectively. The first and second terms in the sum of eqn (1) are the magnetic anisotropy and Zeeman density energies of each slab i with thickness t_i , saturation magnetization M_i , and effective perpendicular anisotropy constant $K_i > 0$. In these terms, θ_i are the angles between M_i and the applied magnetic field H and θ_H is the angle between H and easy magnetic axis. The last term in eqn (1) represents a phenomenological interlayer coupling energy. For simplicity, we assume that only a bilinear magnetic coupling occurs between M_1 and M_2 . Thus, we take A as the coupling coefficient and γ is the angle between M_1 and M_2 . For in-plane

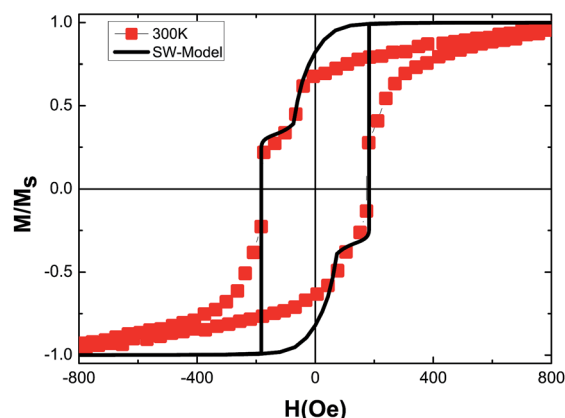


Fig. 3 Normalized hysteresis loops measured at 300 K with a magnetic field applied perpendicular to the film plane for the sample SiO₂/Pt(20 nm)/[Co(0.6 nm)/Pt(0.8 nm)] × 5/Au(10 nm)/CeO₂(20 nm). Our simulated magnetization loop obtained by the minimization of the magnetic free energy is also plotted.

field and two layers with perpendicular anisotropy, the anisotropy energies must change the sign.

The thickness of the Au spacer layer fixed at 10 nm is too high to have a direct or indirect exchange coupling. The most simple long-range interaction giving rise to a bilinear coupling across metallic and diamagnetic layer, like Au, is the dipolar magnetostatic interaction. However, for a homogeneously magnetized layer of infinite extension there is no dipolar stray field, so that dipolar interlayer coupling can arise only as a result of departures from this idealized situation. Due to large overlayer thickness (10 nm-thick Au spacer layer), we disregarded the biquadratic coupling.¹⁶

For low fields, the magnetization of slab 1 consisting of (Co/Pt)-ML is almost aligned with applied field H along the film normal ($\theta_1 \approx 0$ or π). The minimization of the magnetic free energy per unit area with respect to θ_2 gives:

$$2t_2 K_2 \sin(\theta_2 - \theta_H) \cos(\theta_2 - \theta_H) + t_2 \mu_0 H M_2 \sin(\theta_2) \pm \mu_0 A M_1 M_2 \sin(\theta_2 - \theta_1) = 0 \quad (2a)$$

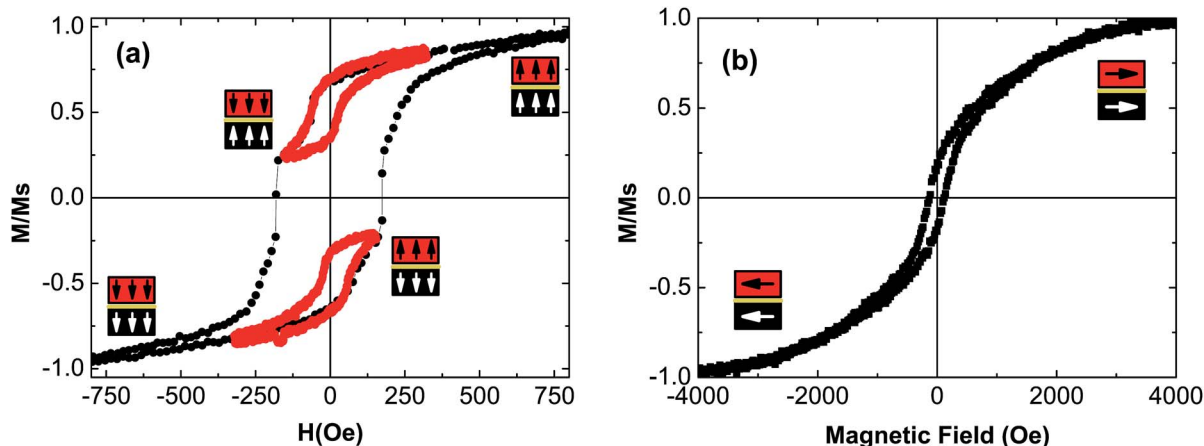


Fig. 2 Major (solid black circles) and minor (open red circles) hysteresis loops measured at room temperature for the sample (Co/Pt)-ML/Au/CeO₂ with a magnetic field applied (a) perpendicular and (b) parallel to the film plane.

For a small θ_1 eqn (2a) becomes:

$$\mu_0 H = -\frac{(K_2/M_2)\sin(2(\theta_2 - \theta_H))}{\sin(\theta_2)} \pm \frac{\mu_0 A M_1 \cos(\theta_1)}{t_2} \quad (2b)$$

In this case, the magnetization of the minor loops for the CeO₂ layer is given by $M_2 \cos(\theta_2)$ and will shift in field by an amount of $\Delta H = 2AM_{R1}/t_2$ since $M_{R1} = M_1 \cos(\theta_1)$. Thus, the sign of the shift is determined by the sign of A . The same minimization procedure is then repeated with respect to θ_1 in order to obtain the (Co/Pt)-ML magnetization reversal.

For $A > 0$, our simple model provides simulation results in agreement with the experimental hysteresis loops shown in Fig. 3. According to simulated cycles, the magnetization changes in both major and minor loops are consistently explained by the reversal of CeO₂ magnetization relative to (Co/Pt)-ML magnetization from parallel (P) to antiparallel (AP) and AP to P magnetization configurations along the film normal. A small shift ΔH of the minor-loop centers from the zero-field axis are observed. Derivatives of the magnetization branches for increasing and decreasing fields were used to obtain ΔH field-shift values. These ΔH values vary between 30 Oe to 46 Oe when decreasing temperatures from 300 K to 10 K. It is noteworthy that all the magnetic loops presented were carefully analyzed and errors were offset due to the magnet remanence and flux motion effects of the measurement system were extracted. Although the 10 nm-thick Au spacer layer is sufficiently thick to suppress any kind of interlayer exchange interactions,¹³ the magnetic dipolar field originating from (Co/Pt)-ML with PMA can permeate the Au layer and extends enough to influence the magnetization reversal of CeO₂ layer.

The magnetic free-energy in the Stoner–Wohlfarth model was extended to include an interlayer magnetic coupling, which is better understood in terms of a surface energy density. In eqn (1), the magnetic coupling is described by a scalar product of the form $-\mu_0 A M_1 M_2$. In this case, the coupling constant A corresponds to an characteristic interaction length. From the ΔH values, this characteristic length A is estimated to be approximately 0.01 nm. If M_1 and M_2 are replaced by the reduced magnetization (*i.e.*, magnetization divided by the saturation magnetization values of each layer) in eqn (1), the constant A becomes equivalent to a surface energy density evaluated as $A = 18 \mu\text{J m}^{-2}$. The values of ΔH and M_{R1} of the (Co/Pt)-ML for different temperatures are plotted in Fig. 4. Since M_{R1} and ΔH exhibit quite similar trends in temperature, A is found to be almost independent of the temperature. A simple explanation for ΔH arises when we estimate the interaction energy density in the slab 2 as $U = \mu_0 A M_1 M_2 / t_2$. In this case, we can obtain that $H_{\text{eff}} = AM_1/t_2 = \Delta H/2$ is an effective coupling field. This H_{eff} value must be of the same order of magnitude of an stray field that can be estimated as:

$$H_{\text{stray}}(z) = \frac{M_0}{2} \left\{ \frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}} - \frac{z-t}{\sqrt{(z-t)^2 + R^2}} \right\} \quad (3)$$

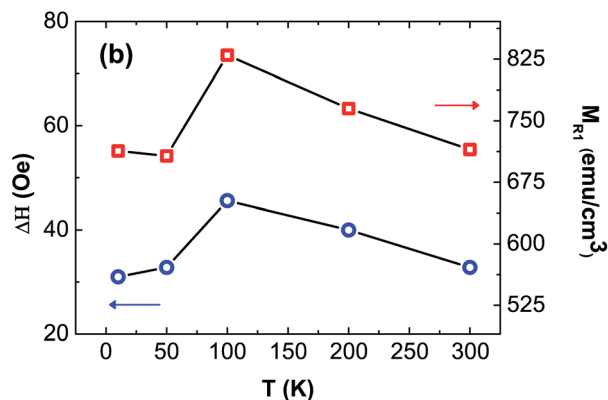


Fig. 4 Temperature dependence of the interlayer coupling field ΔH between (Co/Pt)-ML and CeO₂ and remanent magnetization M_R of [Co/Pt]-ML. The same trend of ΔH and M_R provides evidence for the temperature independent behavior of the interlayer coupling.

In this expression the stray field H_{stray} across a diamagnetic spacer layer is estimated considering a single-domain dot of (Co/Pt)-ML with PMA with similar Co and Pt layer thicknesses.¹⁴ This field is given along the z axis above the center of a dot with radius R and thickness t with M_0 being a homogeneous magnetization that can be replaced by remanent magnetization $M_{R1} = 800 \text{ emu/cm}^3$ at 300 K for (Co/Pt)-ML. Then, we assume that $z \sim t \sim 10 \text{ nm}$ and $R \sim 100 \text{ nm}$ resulting a $H_{\text{stray}} \sim 40 \text{ Oe}$. This field is small, but it can change the relative orientation of the magnetization of the CeO₂ layer.

Therefore, the coupling field generated by (Co/Pt)-ML with PMA can stabilize the magnetization of the CeO₂ layer along the film normal. The coupling field H_{eff} also contributes to an increase of about 36% in the perpendicular anisotropy field $H_K = 2K_2/M_2 > 0$, obtained from the minor loops of the CeO₂ layer measured with the field applied perpendicular to the film plane. The magnetic measurements of the sample (Co/Pt)-ML/Au/CeO₂ yields $K_{\text{eff}} = 1.5 \times 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$ at room temperature. Here K_{eff} includes the shape anisotropy and this value is comparable to those reported in ref. 6. Despite a small effective coupling field and anisotropy constant, the reversible switching of the perpendicular magnetization of CeO₂ layer is achieved. The role of the weak interlayer coupling in the perpendicular magnetic tunnel junction was recently pointed out as attractive for magnetic recording with tunable switching characteristics and operating under reduced spin-transfer torques.¹⁷ Our present results demonstrate the feasibility of stabilizing and manipulating the perpendicular magnetization of a CeO₂ layer using moderate magnetic fields at room temperature. Here, the meaning of stabilize and manipulate is associated with the intensity of the magnetic coupling in eqn (1), which increases the magnetic field interval where parallel alignment of the magnetization remains stable. At field values near switching, the local free energy minimum is made wider by the magnetic coupling (see ESI†). This stabilization of PMA could prove useful for some spintronic applications. First, it is possible to explore the current-induced magnetization reversal in these pseudo spin-valves with PMA in geometry of nanopillars.

Secondly, the room-temperature ferromagnetism and transparency of oxygen-deficient CeO₂ films in the visible light region spectrum opens the possibility to explore magnetization switching concomitantly with spin-polarized light experiments. Finally, we recall the low cost and easy electrodeposition preparation of CeO₂ films with room-temperature ferromagnetism, which certainly deserves further investigation.

4 Conclusion

In summary, we show in this work the feasibility of obtaining a novel nanostructured system with PMA and a controllable manipulation of the perpendicular magnetization of undoped CeO₂ films, thanks to a weak dipolar field and coupling strength. Such a kind of PMA structure could thus be advantageously explored in spintronic devices with perpendicular anisotropy.

Acknowledgements

We thank the financial support of the SISNANO, CNPq and Fundação Araucária (PRONEX Conv.118/2010 No. 17386) Brazilian Agencies. Two of us also thank the financial support from CAPES/PRODOC (H.F.J) and REUNI/UFRP (J.Z.). We thank the technical support of the Electron Microscopy and Microanalysis Center at UFRGS.

References

- 1 S. Bae and N. Thiyagarajah, Developments in giant magnetoresistance and tunneling magnetoresistance based spintronic devices with perpendicular anisotropy, in *Magnetic Thin Films: Properties, Performance and Applications*, ed. J. P. Volkerts, Nova Science Publishers, New York, 2011, ch. 4.
- 2 D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele and M. F. Doerner, *IEEE Trans. Magn.*, 2000, **36**, 10.
- 3 K. Yakushiji, T. Saruya, H. Kubota, A. Fukushima, T. Nagahama, S. Yuasa and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 232508.
- 4 S. Mangin, D. Ravelosona, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris and E. E. Fullerton, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 210.
- 5 H. Yang, A. Thiaville, S. Rohart, A. Fert and M. Chshiev, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 267210.
- 6 J. Zarpellon, H. Jaffrès, J. Frougier, C. Deranlot, J. M. George, D. H. Mosca, A. Lemaître, F. Freimuth, Q. H. Duong, P. Renucci and X. Marie, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **86**, 205314.
- 7 J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald and L. S. Dorneles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 024450.
- 8 V. Fernandes, P. Schio, R. J. O. Mossaneck, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, D. Demaille, F. Vidal, Y. Zheng, P. Fichtner, L. Amaral, M. Abbate, J. Varalda, W. H. Schreiner and D. H. Mosca, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, **14**, P9.
- 9 V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio, J. J. Klein, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz and N. Mattoso, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 035202.
- 10 T. Wu, H. Sun, X. Hou, L. Liu, H. Zhang and J. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **190**, 63.
- 11 V. Fernandes, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso and D. H. Mosca, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, E199.
- 12 V. Fernandes, I. L. Graff, J. Varalda, L. Amaral, P. F. P. Fichtner, D. Demaille, Y. Zheng, W. H. Schreiner and D. H. Mosca, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, K27.
- 13 P. Bruno and C. Chappert, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 1602.
- 14 J. Lohau, S. Kirsch, A. Carl and E. F. Wassermann, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 3094.
- 15 E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.*, 1991, **27**, 3475.
- 16 J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 3172.
- 17 R. R. Gareev, V. Zbarsky, J. Landers, I. Soldatov, R. Schafer, M. Munzenberg, H. Wende and P. Grunberg, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**, 132408.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, "Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure," *Nature*, vol. 402, pp. 790 - 792, 1999.
 - [2] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, "Challenges for semiconductor spintronics," *Nature Physics*, vol. 3, pp. 153-159, 2007.
 - [3] D. Weller and A. Moser, "Thermal Effects Limits in Ultrahigh-Density Magnetic Recording," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 35, pp. 4423 - 4439, 1999.
 - [4] S. N. Piramanayagam, "Perpendicular recording media for hard disk drives," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, pp. 011301 (1-22), 2007.
 - [5] M. Bazarnik, B. Bugenhagen, M. Elsebach, E. Sierda, A. Frank, M. H. Prosenc and R. Wiesendanger, "Toward Tailored All-Spin Molecular Devices," *Nano Letters*, vol. 16, pp. 577 - 582, 2016.
 - [6] TylzaeL, "File:Perpendicular Recording Diagram.svg," [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perpendicular_Recording_Diagram.svg. [Accessed 14 06 2016].
 - [7] P. F. Carcia, "Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co thin-film layered structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, pp. 5066 - 5073, 1988.
 - [8] J. Zarpellon, *Tese de Doutorado: Estudo de multicamadas com anisotropia magnética perpendicular e sua aplicação em dispositivos emissores de luz polarizada em spin: Spin-LED e VCSEL*, Curitiba, 2011.
 - [9] J. Zarpellon, H. Jaffrès, J. Frougier, C. Deranlot, J. M. George, D. H. Mosca, A. Lemaître, F. Freimuth, Quang Ha Duong, P. Renucci and X. Marie, "Spin
-

-
- injection at remanence into III-V spin light-emitting diodes using (Co/Pt) ferromagnetic injectors," *Physical Review B*, vol. 86, pp. 205314 (1-9), 2012.
- [10] V. Fernandes, *Tese de Doutorado: Estudo da origem do ferromagnetismo em filmes finos eletrodepositados de Céria Deficientes em Oxigênio*, Curitiba, 2010.
- [11] V. Fernandes, I. L. Graff, J. Varalda, L. Amaral, P. F. P. Fichtner, D. Demaille, Y. Zheng, W. H. Schreiner and D. H. Mosca, "Valence Evaluation of Cerium in Nanocrystalline CeO₂ Films Electrodeposited on Si Substrates," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, pp. K27 - K33, 2012.
- [12] R. M. White, *Introduction to Magnetic Recording*, New York: IEEE Press, 1984.
- [13] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia and C. R. Fincher, "Perpendicular magnetic anisotropy and magneto-optical Kerr effect of vapor-deposited Co/Pt-layered structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, pp. 4971 - 4975, 1989.
- [14] F. J. A. M. Greidanus, W. B. Zeper, F. J. A. den Broeder, W. F. Godlieb and P. F. Carcia, "Thermomagnetic writing in thin Co/Pt layered structures," *Applied Physics Letters*, vol. 54, pp. 2481 - 2483, 1989.
- [15] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna, "Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin films layered structures," *Applied Physics Letters*, vol. 47, pp. 176 - 180, 1985.
- [16] F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaer and W. Hoving, "Perpendicular Magnetic Anisotropy of Co-Au Multilayers Induced by Interface Sharpening," *Physical Review Letters*, vol. 60, pp. 2769 - 2772, 1988.
- [17] F. J. A. den Broeder, H. C. Donkersloot, H. J. G. Draaisma and W. J. M. de Jonge, "Magnetic Properties and structure of Pd/Co and Pd/Fe multilayers," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, pp. 4317 - 4319, 1987.
- [18] D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt and R. Laloe, "Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu
-

-
- multilayers," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 94, pp. L1 - L5, 1991.
- [19] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder and J. J. de Vries, "Magnetic anisotropy in metallic multilayers," *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, pp. 1409 - 1458, 1996.
- [20] R. Wu, C. Li and A. J. Freeman, "Structural, electronic and magnetic properties of Co/Pd(111) and Co/Pt(111)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 99, pp. 71 - 80, 1991.
- [21] M. Suzuki, H. Muraoka, Y. Inaba, H. Miyagawa, N. Kwamura, T. Shimatsu, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Isohama and Y. Sonobe, "Depth profile of spin and orbital magnetic moments in a subnanometer Pt film on Co," *Physical Review B*, vol. 72, pp. 054430 (1-8), 2005.
- [22] V. Fernandes, *Dissertação de Mestrado: Ferromagnetismo robusto em filmes fotoeletrodepositados de CeO₂ e CeO₂ dopados com Co sobre Si (001)*, Curitiba, 2007.
- [23] V. Fernandes, J. J. Klein, N. Mattoso, D. H. Mosca, E. Silveira, E. Ribeiro, W. H. Schreiner, J. Varalda and A. J. A. de Oliveira, "Room temperature ferromagnetism in Co-doped CeO₂ films on Si(001)," *Physical Review B*, vol. 75, p. 121304(R), 2007.
- [24] V. Fernandes, P. Schio, R. J. O. Mossaneck, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, D. Demaille, F. Vidal, Y. Zheng, P. Fichtner, L. Amaral, M. Abbate, J. Varalda, W. H. Schreiner and D. H. Mosca, "Anisotropy of Magnetization and Nanocrystalline Texture in Electrodeposited CeO₂ Films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, pp. P9 - P11, 2011.
- [25] V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio, J. J. Klein, A. J. J. de Oliveira, W. A. Ortiz, N. Mattoso, J. Varalda, W. H. Schreiner, M. Abbate and D. H. Mosca, "Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO₂," *Physical Review B*, vol. 80, pp. 035202 (1-7), 2009.
-

-
- [26] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 826, pp. 599 - 642, 1948.
- [27] RockMagnetist, "File:StonerWohlfarthModel Illustration.svg," [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:StonerWohlfarthModel_Illustration.svg. [Accessed 14 06 2016].
- [28] RockMagnetist, "File:SwHyst vs angle.svg," [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SwHyst_vs_angle.svg. [Accessed 14 06 2016].
- [29] C. Kittel, "Physical Theory of Ferromagnetic Domains," *Rev. Mod. Phys*, vol. 21, pp. 541-583, 1949.
- [30] H. Zhang, S. Zhang, B. Shen and H. Kronmuller, "The magnetization behavior of nanocrystalline permanent magnets based on the Stoner–Wohlfarth Model," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 260, p. 352–360, 2003.
- [31] V. Z. C. Paes, I. L. Graff, J. Varalda, V. H. Etgens and D. H. Mosca, "The role of magnetoelastic and magnetostrictive energies in the magnetization process of MnAs/GaAs epilayers," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 046003 (11pp), 2012.
- [32] C. M. P. Russel and K. M. Unruh, "Effects of Monte Carlo parameters on the simulated magnetic properties of Stoner-Wohlfarth particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 08H909 (1-3), 2006.
- [33] H. Pfeiffer, "Determination of Anisotropy Field Distribution in Particle Assemblies Taking into Account Thermal Fluctuations," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 118, pp. 295 - 306, 1990.
- [34] J. Carrey, B. Mehdaoui and M. Respaud, "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. 083921 (1-17), 2011.
-

-
- [35] D. Depla, S. Mahieu and J. E. Greene, "Sputter deposition processes," in *Handbook of deposition technologies for films and coatings : science, applications and technology*, William Andrew Publishing, 2010, pp. 253 - 296.
- [36] S. Kadlec, "Computer simulation of magnetron sputtering — Experience from the industry," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 895–903, 2007.
- [37] S. Berg and T. Nyberg , "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 476, p. 215–230, 2005.
- [38] R. K. Wait, "Planar Magnetron Sputtering," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 15(2), pp. 179 - 187, 1978.
- [39] E. Bergmann and D. Rosello, "Corrosion protection with «perfect» atomic layers," [Online]. Available: <http://www.polymedia.ch/OpArticles/view/57>. [Accessed 15 06 2016].
- [40] G. N. Jackson, "Substrate bombardment in rf sputtering systems," *Vacuum*, vol. 19, pp. 493 - 496, 1969.
- [41] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Estados Unidos: Quinn - Woodbine, Inc, 1980.
- [42] P. W. Atkins, *Physical Chemical*, 5th Edition ed., Oxford University Press.
- [43] J. Koryta, J. Dvorak and L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, 1993.
- [44] A. B. Cezar, *Tese de Doutorado: Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de*, Curitiba, 2010.
- [45] Clovisdsn, "Página de Usuário: Clovisdsn," StoaWiki, [Online]. Available: <http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn>. [Accessed 15 06 2016].
- [46] C. Kittel, *Introductions to Solid State Physics*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004, 2005.
-

-
- [47] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [48] M. Qureshi, "Module 5 : Modern Characterization of materials," [Online]. Available: <http://nptel.ac.in/courses/104103019/module5/lec32/7.html>. [Accessed 15 06 2016].
- [49] G. M. B. Castro, Tese de Doutorado: Estudos das Propriedades Estruturais, Magnéticas e Magnetorresistivas em multicamadas magnéticas de Co/Pt Acopladas a IrMn, Porto Alegre, 20120.
- [50] "Elza Bontempi's Science," [Online]. Available: http://dimgruppi.ing.unibs.it/chimica/Bontempi/pagine/Elza%20Bontempi's%20Science%20Page_files/image006.gif. [Accessed 17 06 2016].
- [51] Direct Industry, "X-ray diffractometer / for powders D8 ADVANCE," [Online]. Available: <http://www.directindustry.com/prod/bruker-axs/product-71209-1236281.html>. [Accessed 15 06 2016].
- [52] D. O. Smith, "Development of a Vibrating-Coil Magnetometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 27, pp. 261 - 268, 1956.
- [53] S. Foner, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, pp. 548 - 557, 1959.
- [54] Quantum Design, Inc., "Physical Property Measurement System (PPMS®)," [Online]. Available: <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>. [Accessed 06 15 2016].
- [55] B. N. Engel, C. D. England, R. A. Van Leeuwen, M. H. Wiedmann and C. M. Falco, "Interface Magnetic Anisotropy in Epitaxial Superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 67, pp. 1910 - 1913.
- [56] L. Zhang, R. Persaud and T. E. Madey, "Ultrathin metal films on a metal oxide surface: Growth of Au on TiO₂ „(110),” *Physical Review B*, vol. 56, pp. 10549 - 10557, 1997.
-

- [57] G. Seguíni, J. L. Curi, S. Spiga, G. Tallarida, C. Wiemer and M. Perego, "Solid-state dewetting of ultra-thin Au films on SiO₂ and HfO₂," *Nanotechnology*, vol. 25, pp. 1 -10, 2014.
- [58] A. P. Guimarães, *Introdução ao nanomagnetismo*, Rio de Janeiro: CBPF, 2006.
- [59] J. C. Slonczewski, "Fluctuation mechanism for biquadratic exchange coupling in magnetic multilayers," *Physical Review Letters*, vol. 67, p. 3172, 1991.
- [60] I. Dzyaloshinsky, "A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 4, pp. 241 - 255, 1958.
- [61] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications*, New York: John Wiley & Sons, 2000, p. 296.
- [62] R. D. Gomez, M. C. Shih, R. M. H. New, R. F. w. Pease and R. L. White, "Switching characteristics of submicron cobalt islands," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 342-346, 1996.
- [63] J. Wang, W. Kuch, L. I. Chelaru, F. Offi, M. Kotsugi and J. Kirschner, "Exchange coupling between ferro- and antiferromagnetic layers across a non-magnetic interlayer: Co/Cu/feMn on Cu(001)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. 9181 - 9188, 2004.
-