

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES

MULTICAMADAS ULTRAFINAS DE COBALTO: ESTABILIDADE TÉRMICA E
APLICAÇÕES

CURITIBA

2020

NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES

MULTICAMADAS ULTRAFINAS DE COBALTO: ESTABILIDADE TÉRMICA E
APLICAÇÕES

Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Doutor em
Física pelo Programa de Pós-Graduação
em Física, setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Dante Homero Mosca
Coorientadora: Juliana Zarpellon

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P936m

Prestes, Nicholas Figueiredo

Multicamadas ultrafinas de cobalto: estabilidade térmica e aplicações
[recurso eletrônico] / Nicholas Figueiredo Prestes. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, 2020.

Orientador: Dante Homero Mosca Júnior – Coorientador: Juliana
Zarpellon

1. Magnetismo. 2. Materiais magnéticos. 3. Cobalto. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Mosca Júnior, Dante Homero. III. Zarpellon, Juliana.
IV. Título.

CDD: 538

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **NICHOLAS FIGUEIREDO PRESTES** intitulada: "**Multicamadas ultrafinas de cobalto: estabilidade térmica e aplicações**", sob orientação do Prof. Dr. DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 21 de Setembro de 2020.

Assinatura Eletrônica

21/09/2020 18:41:01.0

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/09/2020 22:24:15.0

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

21/09/2020 18:49:34.0

JOSE CARLOS EGUES DE MENEZES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Assinatura Eletrônica

21/09/2020 19:44:10.0

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/09/2020 11:07:59.0

ANDRE AVELINO PASA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Eu dedico este trabalho à pessoa que foi a força e o esteio da minha família, meu avô Milton Alves Figueiredo. O que estava certo. O que não estava errado.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar tenho de agradecer a minha mãe, Maria de Lourdes Alves Figueiredo. Sem seu auxílio coragem e dedicação este trabalho não seria possível. Minha mãe me escutou, me incentivou e suportou desde o primeiro dia de aula de Cálculo I até a última revisão desta tese para a publicação. Ela é a pessoa que esteve, incansavelmente, ao meu lado ao longo dos 10 anos de trajetória acadêmica que resultaram nesta obra. E foram 10 anos de altos e baixos. Ela me deu a vida e me deu forças pra me manter vivo no momento mais difícil. Na batalha que eu travei, quem lutou foi ela. Por isso, e muito mais, eu agradeço agora e sempre!

Sou, também, profundamente grato ao meu orientador, o professor Dr. Dante Homero Mosca. Através da sua dedicação e atenção aprendi muito mais que física. Sou sobretudo agradecido por sua paciência frente a minha teimosia. Muito obrigado! Devo um agradecimento especial à Dra. Juliana Zarpellon, minha coorientadora e, principalmente, amiga. Desde o mestrado se empenhou em melhorar o meu trabalho, sempre mostrando um caminho novo, um questionamento, um ponto mal explicado. Eu devo muito à orientação, às sugestões e ideias do professor Dante e da Juliana. Eu já sinto falta das nossas discussões em trio, tão úteis e estimulantes.

Tenho também de agradecer aos Doutores Jean-Marie George e Nicolas Reyren que se dispuseram a me receber, orientar e ensinar durante o meu período de estágio sanduíche na Unité Mixte CNRS/Thales. Apesar do tempo curto, apenas 6 meses, tive a oportunidade de aprender muito, quebrar muita coisa e ainda trabalhar o suficiente para fazer um artigo. Essa experiência foi inesquecível.

Devo também dizer muito obrigado à inúmeros familiares que me acompanharam durante esta jornada. Em especial ao meu pai Manoel Carlos Marçal Prestes, que me deu o dom da vida, minha avó Maria de Carvalho, a vó Irene Prestes, a tia Josiane Prestes, os tios César (o Prestes e o Figueiredo), os meus primos Rafael T. S. Figueiredo, Caio F. Prestes e Laís F. Prestes. Quero deixar o meu profundo agradecimento à Tia Landa (ou Ana Natel) e sua família Rosana Calegari, Amarildo Calegari e Nicole Calegari, que sempre me apoiaram e me receberam com amor e carinho e me mimaram muito. Em cada degrau do caminho até aqui tenho uma memória de vocês, muito obrigado!

Agradeço aos meus amigos do laboratório, Ronei Cardoso de Oliveira, Greici Gubert e Deize Corradi Grodniski, muito obrigado! Como costumo esquecer coisas

ruins a maior parte das minhas memórias da pós-graduação não tem nada a ver com a pós graduação. As minhas melhores memórias são vocês. Agradeço também aos Farofas, os amigos de uma vida inteira. Petra Henning, Jean Viski, Willy Jareck, Renata Brito e Ariadne Bedin o espaço que vocês ocupam no meu coração é incalculável. Muito obrigado! E ainda tenho três pessoas que, apesar da distância que eu mesmo causei, guardo a sete chaves no coração, obrigado Sara Schneider, Amanda Vicentini e Ricardo W. S. M. de França.

Devo agradecer também aos colegas pesquisadores que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. O professor Dr. Irineu Mazzaro e M. Daniel Costa que nos auxiliaram enormemente com as medidas de difração de raios X, o professor Dr. Maximiliano Martins e sua aluna Mariana Tavares que compartilharam o seu tempo e laboratório para as medidas de microscopia por varredura de sonda no CDTN em Belo Horizonte, os professores Drs. Paulo César de Camargo e Adilson de Oliveira que executaram as medidas de magnetometria de amostras em aquecimento na UFSCAR, em São Carlos. Sou grato também aos professores que avaliaram e corrigiram este trabalho fazendo sugestões que foram muito úteis para mim. Meu muito obrigado aos professores José Carlos Egues, André Pasa, Rodrigo Mossanek, Lucimara Stolz Roman e Guinther Kellermann. Aproveito também para agradecer os professores José Varalda, Ismael Graff, Wido Schreiner, Alex Cezar e Hugo Jurca pelos momentos de aprendizado e distração no laboratório e nos almoços.

Quando nasci, um anjo torto
desses que vivem na sombra
disse: Vai, Carlos! Ser gauche na vida.

As casas espiam os homens
que correm atrás de mulheres.
A tarde talvez fosse azul,
não houvesse tantos desejos.

O bonde passa cheio de pernas:
pernas brancas pretas amarelas.
Para que tanta perna, meu Deus, pergunta meu coração.
Porém meus olhos
Não perguntam nada.

O homem atrás do bigode
é sério, simples e forte.
Quase não conversa.
Tem poucos, raros amigos
o homem atrás dos óculos e do bigode.

Meu Deus, por que me abandonaste
Se sabias que eu não era Deus
Se sabias que eu era fraco

Mundo mundo vasto mundo,
se eu me chamasse Raimundo
seria uma rima, não seria uma solução.
Mundo mundo vasto mundo,
Mais vasto é meu coração

Eu não devia te dizer
mas essa lua
mas esse conhaque
botam a gente comovido como o diabo

Poema das sete faces
Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

Materiais com anisotropia magnética perpendicular (PMA) são de grande interesse tecnológico devido as suas aplicações em memórias não voláteis de alta densidade e dispositivos de lógica de spin na área de nanotecnologia spintrônica. Filmes finos consistindo do empilhamento alternado de camadas ultrafinas de cobalto e platina e também de cobalto e níquel, doravante denominados por multicamadas Co/Pt e Co/Ni, são um exemplo desta classe de materiais que, além da grande anisotropia magnética perpendicular, apresentam altos valores de magnetização de saturação e de magnetização remanente. No caso das multicamadas Co/Pt, este sistema também é reconhecido por sua microestrutura colunar. Inicialmente, apresentamos resultados da caracterização das propriedades magnéticas e estruturais de multicamadas Co(0,6 nm)/Pt(0,8 nm) recobertas por camadas de platina de espessura variável que são fabricadas pela técnica de pulverização catódica. Tais resultados são comparados aos obtidos em nanoestruturas híbridas compostas por multicamadas Co/Pt integradas a filmes nanocristalinos e ferromagnéticos de óxido de cério (CeO₂ ou céria) deficiente em oxigênio, com espessura de 20 nm, crescido por eletrodeposição sobre intercamadas espaçadoras de platina com espessuras entre 3 nm e 20 nm. Análises por refletividade de raios X, magnetometria e microscopia de força magnética indicam que a intercamada de platina tende a preencher os espaços vazios intercolunares das multicamadas Co/Pt, intensificando o acoplamento magnético intergrãos na multicamada Co/Pt. Quando a espessura da intercamada de platina é igual ou inferior a 10 nm, as magnetizações da multicamada Co/Pt e do eletrodepósito de CeO₂ revertem-se simultaneamente e concomitantemente observa-se a reprodução ou projeção dos domínios magnéticos formados na multicamada Co/Pt no filme céria, conforme análise de microscopia de força magnética. É demonstrada a viabilidade de produção de nanoestruturas magnéticas que integram multicamadas Co/Pt com ferromagneto não-convencional transparente como magnetização remanente perpendicular à temperatura ambiente. A estabilidade térmica das propriedades estruturais e magnéticas de multicamadas Co/Pt são também investigadas através de técnicas de caracterização *in situ* em amostras sob aquecimento. Tais investigações permitiram estabelecer limites de estabilidade térmica para a integridade da modulação química e preservação da anisotropia perpendicular das multicamadas Co/Pt. Observou-se que a estabilidade magnética é

limitada pela degradação estrutural causada por processos de difusão interfacial termicamente ativados com limiar em 220 °C. Neste trabalho são também apresentados e discutidos os resultados experimentais e modelagens computacionais relativas à reversão magnética induzida por torques de spin-órbita em discos micrométricos de multicamadas Co/Ni. Estes dispositivos foram produzidos por processo de microfabricação dentro de um projeto de colaboração internacional executado durante um estágio de doutoramento na França. São reportados resultados de um estudo experimental criterioso usando caracterizações magneto-óptica e de magneto-transporte eletrônico do processo de reversão magnética induzida por pulsos de corrente elétrica. Modelagens e simulações micromagnéticas tornaram possível quantificar a razão de amplitudes entre os torques gerados pela corrente polarizada durante o processo de reversão. Ambos conjuntos de multicamadas Co/Pt e Co/Ni revelam um potencial concreto para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de dados magnéticos e memórias magnéticas de acesso aleatório com operação baseada em torque por transferência de spin e torque de spin-órbita.

Palavras chave: Magnetismo. Materiais magnéticos. Multicamadas Co\Pt e Co\Ni. Torques de spin-órbita.

ABSTRACT

Materials with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) are of great technological interest due to their applications in spintronic nanotechnology, namely high-density non-volatile memories and spin logic devices. Thin films consisting of alternating stacking of ultrathin layers of cobalt and platinum as well as cobalt and nickel, hereinafter referred to as multilayer Co/Pt and Co/Ni, are an example of this class of materials. In addition to the large perpendicular magnetic anisotropy these materials present high saturation magnetization and remanent magnetization values. In the case of Co/Pt multilayers, this system is also recognized for its columnar microstructure. Initially, we present results of the magnetic and structural characterization of Co(0.6 nm)/Pt (0.8 nm) multilayers covered by platinum films of variable thickness fabricated by the sputtering technique. Such results are compared to those obtained in hybrid nanostructures composed of multilayered Co/Pt films integrated with nanocrystalline cerium oxide (CeO₂ or ceria) films. These films, with thicknesses of 20nm, were grown by electrodeposition over platinum spacers with thicknesses between 3 nm and 20 nm. X-ray reflectivity, magnetometry and magnetic force microscopy analyses indicate that the platinum interlayer tends to fill the intercolumnar voids in the Co/Pt multilayers, intensifying the intergrains magnetic coupling in the Co/Pt multilayer. When the thickness of the platinum interlayer is equal to or less than 10 nm, the magnetizations of the Co/Pt multilayer and the CeO₂ film are magnetically coupled. Furthermore, magnetic force microscopy demonstrated the reproduction of the magnetic domain structure from the Co/Pt multilayered film in the ceria layer. These results demonstrate the feasibility of producing magnetic nanostructures that integrate multilayer Co/Pt with transparent non-conventional ferromagnet as a perpendicular magnetization at room temperature. The thermal stability of the structural and magnetic properties of Co/Pt multilayers are also investigated through in situ characterization techniques. Such investigations allowed us to establish limits of thermal stability for the integrity of the chemical modulation and preservation of the perpendicular anisotropy of the Co/Pt multilayers. It was observed that the magnetic stability is limited by the structural degradation caused by thermally activated interfacial diffusion processes with a threshold at 220 °C. Experimental results and computational modeling related to the magnetic reversal induced by spin-orbit torques in multilayer Co/Ni micrometric discs are also presented and discussed. These devices were produced by a microfabrication process within an international

collaboration project carried out during a PhD internship in France. Results of a rigorous experimental study are reported using magneto-optical and magneto-transport characterization of the magnetic reversal process induced by pulses of electric current. Micromagnetic modeling and simulations made it possible to quantify the amplitude ratio between the torques generated by the polarized current during the reversal process. Both Co/Pt and Co/Ni multilayer sets reveal a concrete potential for the development of magnetic data storage technologies and random access magnetic memories with spin transfer and spin-orbit torque based operation.

Keywords: Magnetism. Magnetic materials. Co\Pt and Co\Ni multilayers. Spin-orbit Torque.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Visão esquemática de uma junção túnel magnética (MTJ), na qual a camada intermediária na cor amarela é um material de espessura nanométrica isolante não magnético. As setas representam a direção da magnetização de camadas ferromagnéticas cujas magnetizações são livres ou fixas frente a uma reversão de sentido. Essa reversão pode ser induzida por um campo magnético externo ou pela passagem de uma corrente elétrica polarizada em spin através das camadas [10].	25
Figura 1.2: Representação esquemática de duas células MRAM. A da esquerda representa a primeira geração de MRAMs e é baseada na reversão por campo externo, enquanto a da direita representa uma célula de STT-RAM. Destaca-se a simplicidade da segunda tecnologia quando compara à primeira [9, 11].	26
Figura 2.1: Medidas experimentais da energia de anisotropia magnética efetiva multiplicada pela espessura de cobalto em função da espessura. Valores positivos para a energia efetiva de anisotropia magnética revelam que a orientação preferencial da magnetização se encontra na direção perpendicular ao plano do filme. Por outro lado valores negativos indicam uma orientação preferencial no plano do camada magnética. Gráfico extraído da referência [16].	30
Figura 2.2: (a) Razão M_R/M_S e (b) campo coercivo para multicamadas $[\text{Co}(0.2 \text{ nm})/\text{Ni}(y \text{ nm})]_5$ em função da espessura [15].	32
Figura 2.3: Ciclos de histerese magnética medidos em temperatura ambiente para um filme eletrodepositado de CeO_{2-x} nanocristalino sob campo magnético aplicado perpendicularmente e paralelamente ao plano do filme. Apesar da forte anisotropia magnética perpendicular, evidenciada pela rápida saturação na orientação perpendicular do campo, a magnetização de remanência nos filmes de óxido de cério eletrodepositados é pouco intensa, menos de 25% para o perpendicular [32].	33
Figura 2.4: Esquema de uma câmara de pulverização mostrando no detalhe o processo de desbaste iônico. Extraído da referência [39].	35
Figura 2.5: Fotografia do equipamento de pulverização catódica utilizado. Em detalhe as câmaras principal e primária separadas por válvula tipo gaveta [15].	36
Figura 2.6: Esquema ilustrativo do arranjo experimental usado na eletrodeposição. Adaptado de [43].	37

Figura 2.7: Representação da reflexão de Bragg de raios X por planos atômicos. Nesta figura d refere-se à distância interplanar e θ o ângulo de incidência [44].	38
Figura 2.8: Associação qualitativa entre as principais características de um perfil de refletividade de raios X e as propriedades estruturais de um filme fino. Esquema adaptado da referência [39].	40
Figura 2.9: Fotografia do difratômetro comercial Brüker Advance D8 [39].	40
Figura 2.10: Fotografia do PPMS Evercool II da Quantum Design [51].	42
Figura 2.11: Representação dos elementos presentes em cabeçote de AFM. Adaptado de [53].	43
Figura 2.12: Esquema do modo de passagem dupla característico da técnica MFM. Adaptado [54].	44
Figura 2.13: <i>Setup</i> experimental das medidas de imageamento magnético e transporte eletrônico. Em detalhe (a) o microscópio, (b) o eletroímã e (c) conjunto de fonte de tensão e nanovoltímetro.	45
Figura 2.14: Esquema das multicamadas metálicas estudadas neste trabalho. Os valores de x , y e t são descritos nas seções anteriores. Adaptado de [15].	47
Figura 2.15: Esquema do algoritmo do tipo Metropolis utilizado em nossas simulações da migração em bicamadas Co/Pt.	50
Figura 2.16: A figura ilustra os efeitos das componentes de torque LL. As linhas espessas referem-se à orientação da magnetização (\mathbf{m}) e do campo efetivo (\mathbf{H}_{eff}). A linha fina evidencia a trajetória executada pela magnetização resultante da composição das componentes exibidas. A componente $-\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}$ causa a precessão enquanto $-\alpha\gamma\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{s})$ é responsável pelo amortecimento. Adaptado de [72].	52
Figura 2.17: Esquema mostrando, no lado esquerdo, uma corrente pura de spin polarizado na direção s sendo injetada em um material com magnetização uniforme \mathbf{M} . Do lado direito mostramos as direções relativas de cada componente do torque induzido pela corrente.	53
Figura 3.1: (a) Ciclos de histerese para amostras MC-Co/Pt com diferentes espessuras de da camada de recobrimento de Pt. O <i>inset</i> mostra detalhes da região entorno do campo cercivo, isto é, entre 450 Oe e 540 Oe. (b) Síntese dos valores de campo coercivo, H_c , (em azul) e magnetização de remanência perpendicular, M_R/M_S , (em vermelho) em função da espessura da camada de recobrimento de platina. A linha em azul representa o ajuste de uma curva proporcional ao inverso da espessura aos	

pontos experimentais. Por outro lado, a linha vermelha contínua é meramente uma guia para os olhos.	57
Figura 3.2: Imagens de microscopia de força magnética para amostras MC-(Co/Pt) no estado remanente com diferentes espessuras da camada de recobrimento de platina: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 20 nm. A área de todas estas imagens é de 15 μm x 15 μm . As imagens (I) e (II) são as transformadas de Fourier 2D das imagens (a) e (d), respectivamente. Os detalhes na imagem (II) evidenciam a granulação observada nas bordas de domínios em amostras com espessuras ≥ 10 nm da camada de recobrimento de platina.	58
Figura 3.3: Dimensão fractal D_f (em vermelho) e coercividade (em preto) em função da espessura da camada de recobrimento de platina. Quadrados em preto e círculos em vermelho representam os valores experimentais, enquanto as linhas sólidas representam o melhor ajuste a uma função diretamente proporcional ao inverso da espessura.	60
Figura 3.4: Curvas de magnetização para as multicamadas antes (em vermelho) e depois (em preto) da eletrodeposição do filme de céria. Os quatro painéis referem-se às diferentes espessuras da camada de espaçadora de platina: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm e (d) 20 nm. O campo externo foi aplicado perpendicularmente ao plano do filme.	62
Figura 3.5: Magnetização de remanência das multicamadas Co/Pt antes (em vermelho) e depois (em preto) da integração do filme de céria para diferentes espessuras da intercâmara de platina e intervalos de confiança sombreados.	63
Figura 3.6: No alto, imagens de MFM da superfície (a) de uma multicamada Co/Pt com 5 nm de recobrimento de Pt e (b) da camada de recobrimento de céria dessa mesma multicamada Co/Pt. Abaixo, imagens de AFM destas respectivas áreas. Incidentes topográficos do filme de céria, marcados em branco em (c), podem também ser vistos na imagem magnética (a). Esta correlação evidencia o impacto da alta rugosidade dos filmes de CeO_2 nas medidas de MFM. As imagens MFM para as multicamadas Co/Pt isoladas são, por outro lado, bem definidas devido à baixa rugosidade superficial como pode ser visto em (d). Todas as imagens correspondem a áreas de 15 μm x 15 μm	64
Figura 3.7: Imagem de MFM (a) e de AFM (b) correspondentes a áreas de 5 μm x 5 μm da superfície da camada de céria integrada à multicamada Co/Pt através de uma intercâmara de platina com 5 nm de espessura.	65

Figura 3.8: (a) Sistema de coordenadas utilizado no cálculo H_{fuga} . Em detalhe o valor do período médio determinado para a estrutura de domínios do tipo bandas ou listras [32]. (b) Perfis do campo de fuga (H_{fuga}) em função da posição em unidades de $(D/4)$. Perfis calculados para diferentes distâncias (z) medidas a partir da superfície do filme magnético.....66

Figura 3.9: Ilustrações esquemáticas da (a) estrutura colunar das MC-(Co/Pt) e a penetração da camada de Pt nos espaços vazios intercolunares. Esquema da estrutura de empilhamento de camadas magnéticas é mostrado em (b). A intercamada de platina foi removida para uma melhor visualização da projeção da estrutura de domínios da MC-(Co/Pt) através da intercamada de Pt na camada de céria. As setas escuras indicam as direções da magnetização perpendicular ao plano dos domínios magnéticos.....69

Figura 4.1: Difratoograma de raios X de multicamada Co/Pt recoberta por uma camada de platina com 3 nm de espessura, com a deconvolução do pico experimental (pontos pretos) em dois picos gaussianos (linhas vermelhas, cheias) e soma destas (linha tracejada). No *inset* difratograma em sua varredura angular completa.....72

Figura 4.2: Curva experimental (pontos sólidos em preto) de uma medida de refletividade de raios X à temperatura ambiente e seu o melhor ajuste (linhas vermelhas). O ajuste foi baseado nos parâmetros nominais da estrutura de multicamadas mostrada no esquema.....73

Figura 4.3: Distâncias interplanares associadas a camada “*buffer*” de platina (em preto) e às multicamadas Co/Pt (em vermelho). Em azul, é mostrado uma regressão linear no intervalo de temperaturas de 300 K até 500 K dos dados referentes a camada *buffer* de platina. O ajuste foi também sobreposto à região linear da curva das multicamadas para comparação.75

Figura 4.4: Curva experimental (pontos sólidos em preto) de uma medida de refletividade de raios X à 730K e seu o melhor ajuste (linhas vermelhas). O ajuste foi baseado nos parâmetros nominais da estrutura de multicamadas mostrada no esquema.....76

Figura 4.5: Curvas selecionadas de difração (a) e refletividade (b) de raios X para amostras MC-Co/Pt em diferentes temperaturas.77

Figura 4.6: Difratoogramas de raios X de multicamada Co/Pt antes e após o recozimento.....78

Figura 4.7: Curvas de histerese para amostras do sistema MC-Co/Pt antes (a) e após (b) recozimento à 780 K. As curvas em preto e em vermelho representam, respectivamente, a orientação perpendicular ou paralela do campo externo em relação ao plano do filme.	80
Figura 4.8: Magnetização em função da temperatura normalizada pelo valor inicial. A derivada desta curva suavizada, mostrada em vermelho, evidencia uma mudança de comportamento de $M(T)$ entre 525K e 650K. Os pontos azuis referem-se a valores de campo coercivo extraídos de ciclos de histerese medidos durante o recozimento das MC-Co/Pt.....	81
Figura 4.9: (a) Variação relativa das distâncias interplanares, da magnetização de saturação e dos valores de H_c em função da temperatura. (b) Magnetização de saturação (M_s , em preto) e parâmetro de energia anisotrópica (MAE, em vermelho), medidos à temperatura ambiente, para as amostras intacta e recozidas. Os valores são reportados como frações de M_s e MAE da amostra intacta. Os codinomes SC e PR referem-se, respectivamente, às amostras que foram utilizadas nas caracterizações <i>in-situ</i> magnéticas e estruturais.....	82
Figura 4.10: Exemplo esquemático da rede utilizada nas simulações MC. Esferas em vermelho representam átomos de Co e as cinzas correspondem à átomos de Pt....	85
Figura 4.11: Posições atômicas após 45000 ciclos de simulação MC em diferentes temperaturas.	85
Figura 4.12: Fração dos átomos difundidos através da interface Co/Pt. A curva tracejada é a distribuição Gamma cumulativa que melhor se ajusta aos valores simulados. Em vermelho é a função distribuição Gamma normalizada associada ao ajuste.....	86
Figura 4.13: Distância interplanar simulada para as multicamadas Co/Pt em função da temperatura.....	88
Figura 4.14: Curvas experimentais e simulada para a variação relativa das distâncias interplanares. As curvas tracejadas, em azul, mostram ajustes lineares referentes aos pontos que as sobrepõem.....	89
Figura 4.15: Deformações experimentais, simuladas e calculadas em função da temperatura reduzida. Neste gráfico usamos a temperatura crítica apropriada para o caso experimental ($T_c = 545$ K) e simulado ($T_c=510$ K). As linhas espessas das curvas simuladas e calculadas são guias para os olhos.....	93

Figura 5.1: Esquema representando o processo reversão magnética induzida por torques de spin-órbita em um filme fino ferromagnético depositado sobre um metal pesado. Devido a fenômenos de espalhamento dependentes em spin, uma corrente de carga (J_C) fluindo através de um metal pesado (HM) resulta em um acúmulo de spins na interface entre HM e o filme ferromagnético (FM). Esse acúmulo de spins interfaciais interage magneticamente com a magnetização da camada FM (M_1). Esta interação é descrita, fenomenologicamente, através dos torques do tipo <i>Field-Like</i> e <i>Damping-Like</i> e seus respectivos campos efetivos B_{FL} e B_{DL} [126].	94
Figura 5.2: (a) Micrografia de um dispositivo característico e (b) resistência Hall em função da intensidade do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme.	96
Figura 5.3: (a) Detalhe de um experimento AHE executado com variação do campo externo com passos de 0,1 mT. As imagens (b) e (c) são, respectivamente, micrografias Kerr obtidas em $\mu_0 H = 151,32$ mT e $\mu_0 H = 158,81$ mT. Os pontos escuros realçados por círculos coloridos revelam discos Co/Ni com magnetização revertida. Entre os pontos (b) e (c), o aumento do campo externo causou a reversão magnéticas dos discos, como podemos observar diretamente nas imagens Kerr, bem como o aumento na resistividade Hall.	97
Figura 5.4: Tensão Hall em função da amplitude do pulso de corrente aplicado. Nos esquemas são mostrados os estados de magnetização associados aos patamares de tensão.	98
Figura 5.5: Imagens Kerr de um disco durante a reversão de magnetização para diferentes combinações de polaridades de campo externo e corrente elétrica.	99
Figura 5.6: Diagramas de fase para a reversão magnética de discos micrométricos de multicamadas Co/Ni. O eixo radial refere-se à intensidade dos pulsos de corrente aplicados enquanto o eixo angular à orientação do campo magnético externo. O valor de 0° é definido como a direção e o sentido de fluxo de uma corrente positiva. Os painéis da esquerda e direita representam, respectivamente, dois possíveis estados magnéticos iniciais para a magnetização.	100
Figura 5.7: A textura de spins de uma disco micrométrico para diferente valores do parâmetro de DMI interfacial: (a) 0, (b) 1×10^{-7} J/m ² e (c) 1.2×10^{-3} J/m ² . Para cada caso, (I) mostra a intensidade de cada uma das componentes da magnetização na superfície do disco e (II) mostra a magnitude destas componentes ao longo da sua borda.	103

Figura 5.8: A textura de spins de uma disco micrométrico com DMI interfacial para diferentes valores para a amplitude do campo externo: (a) 0, (b) 50 mT e (c) 100mT. Para cada caso, (I) mostra a intensidade de cada uma das componentes da magnetização na superfície do disco e (II) mostra a magnitude destas componentes ao longo da sua borda.....	104
Figura 5.9: Valores das componentes do torque tipo DL ao quadrado para diferentes combinações de campo externo e torque tipo FL. (a) mostra os perfis de torque sem campo planar e sem torque FL, (b) mostra as componentes após a adição de um campo externo e (c) os perfis após a adição do campo e do torque FL. Em (d), (e) e (f) são mostrados, esquematicamente, a localização dos picos da amplitude do torque para os casos (a), (b) e (c), respectivamente.....	106
Figura 5.10: (a) Instantâneos das simulações micromagnéticas durante a nucleação para diferentes condições, nomeadamente a presença ou ausência de DMI e torque FL nas simulações. Também são mostrados esquemas para informar o código de cores utilizado. (b) Figura esquemática mostrando os efeitos da DMI e do campo externo para os spins ao longo do diâmetro horizontal do disco magnético.	108
Figura 5.11: Resistências AHE em função da amplitude da corrente (eixo radial) e da direção do campo externo (eixo polar). A cor azul representa o estado de baixa resistência, onde as magnetizações do disco apontam para baixo, enquanto a cor vermelha representa os estados de alta resistência em que a componente perpendicular de \mathbf{M} é positiva. (a) e (b) são medições experimentais, enquanto (c), (d), (e) e (f) são diagramas simulados para diferentes combinações de estados iniciais e amplitudes de torque.....	109
Figura 5.12: Corrente mínima necessária para atingir a reversão total em função do ângulo do campo externo. Esses perfis foram extraídos das isolinhas dos diagramas de fase experimentais.	110
Figura 5.13: Perfis normalizados da corrente mínima necessária para se atingir a reversão completa nos casos simulados e experimentais. As curvas mostradas em (a) e (c) referem-se aos casos extremos de $\tau_{FL}/\tau_{DL} = 0$ e 1, respectivamente. O perfil experimental é mostrado em (b). Cada painel também mostra o parâmetro de assimetria $\delta\varphi$ que relaciona as larguras angulares das isolinhas.	111
Figura 5.14: Valores de $\Delta\theta$ para diferentes amplitudes do torque tipo FL. Também são mostrados o deslocamento angular experimental e o ajuste linear dos valores simulados.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Dados obtidos através do ajuste à curva experimental de refletividade de raios X reporta do na Figura 4.2.....	73
Tabela 4.2: Dados obtidos através do ajuste à curva experimental de refletividade de raios X, Fig.Figura 4.4.	76
Tabela 4.3: Coeficientes de expansão térmica para os dados experimentais e simulados.	90

LISTA DE SIGLAS

PMA: Anisotropia magnética perpendicular, acrônimo inglês para *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, acrônimo inglês para *Light Emitting Diode*.

MTJ: Acrônimo para junção magnética túnel, acrônimo inglês para *Magnetic Tunnel Junction*.

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, acrônimo inglês para *X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

STM: Microscópio de tunelamento por varredura, acrônimo inglês para *Scanning Tunneling Microscope*.

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

Ar: Argônio.

Ag/AgCl: Prata/Cloreto de Prata.

DRX: Difração de raios X.

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

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

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

BLS: Espalhamento de luz Brillouin, acrônimo inglês para *Brillouin Light Scattering*

Torque FL: torque do tipo “campo”, acrônimo inglês para *Field-Like torque*.

Torque DL: torque devido ao amortecimento do momentum de spin transferido, acrônimo inglês para *Damping-Like torque*.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	24
2	Materiais e métodos.....	29
	2.2 Preparação de Amostras	46
	2.3 Métodos Computacionais.....	49
3	Multicamadas Co/Pt: Crescimento colunar e o acoplamento magnético com CeO₂.....	55
	3.1 O acoplamento tipo contínuo-granular em MC-(Co/Pt).....	56
	3.2 O acoplamento intercamadas no sistema MC-(Co/Pt)/Pt/CeO ₂	61
4	Multicamadas Co/Pt: Estabilidade térmica	70
	4.1 Resultados experimentais	71
	4.2 Síntese dos experimentos e discussões	81
	4.3 Modelagem fenomenológica e simulações de Monte Carlo	83
	4.4 Tensão e deformação térmica em multicamadas ultrafinas	92
5	Multicamadas Co/Ni: Torque de spin-órbita	94
	5.1 Caracterização experimental.....	96
	5.2 Simulações estáticas e resultados qualitativos	101
	5.3 Simulações micromagnéticas dinâmicas.....	107
6	Conclusões.....	113
	6.1 MC-Co/Pt: PMA e o acoplamento magnético com CeO ₂	113
	6.2 Estabilidade térmica em MC-Co/Pt.....	115
	6.3 Torque de Spin-Órbita em MC-Co/Ni.....	115
	6.4 Comentários finais	116
7	REFERÊNCIAS	118
A	Apêndices.....	129
	A.1 Código fonte das simulações de Monte Carlo	129
	A.2 Código fonte das simulações micromagnéticas.....	136
	A.3 Artigos científicos produzidos ao longo do doutorado	138

1 INTRODUÇÃO

As infraestruturas de computação, partindo de processadores em dispositivos móveis a supercomputadores de última geração, enfrentam desafios fundamentais de energia, velocidade de comunicação e sincronização lógica [1]. Por exemplo, a miniaturização dos elementos lógicos, necessária para o aumento da eficiência computacional, resulta na dissipação de energia através de efeitos inevitáveis associados à escala nanométrica dos circuitos [2]. De maneira similar, a separação entre elementos de lógica e de armazenamento de dados acarreta impactos tanto na largura de banda quanto na sincronicidade de operações, limitando o processamento de grandes volumes de dados [3, 4]. A busca de soluções para o enfrentamento desses desafios ocorre em várias frentes desde o desenvolvimento de circuitos mais eficientes, arquiteturas inovadoras até a pesquisa de novos materiais.

Uma resposta inovadora às necessidades de miniaturização, rapidez, multifuncionalidade de processamento lógico e de armazenamento em aplicações tecnológicas é a substituição de elementos eletrônicos semicondutores convencionais por dispositivos baseados no controle do spin do elétron, os chamados dispositivos spintrônicos [2, 5, 6]. Tecnologias de sensores, memórias e osciladores baseados em estados de resistência elétrica e de magnetização cuja operação é baseada em correntes elétricas polarizadas em spin e/ou campos magnéticos consolidaram a passagem da microeletrônica para a nanoeletrônica. A melhoria na performance em vários aspectos desses dispositivos nanoeletrônicos inclui a simplificação da arquitetura física dos circuitos, o aumento da densidade de unidades ativas (sensores, de armazenamento ou lógicas), das frequências de operação e da eficiência energética [7]. Atualmente, os mecanismos de maior interesse para a spintrônica envolvem os processos de reversão magnética, controle e movimentação de domínios magnéticos, controle da formação e propagação dos modos coerentes de ondas de spin e polarização de spin de correntes elétricas.

O fenômeno da magnetorresistência gigante (GMR, acrônimo do inglês para *Giant Magneto-Resistance*) demarcou o início dessa revolução tecnológica na década de 90 aumentando a capacidade de armazenamento de informação radicalmente [7, 8]. Em sequência, devido à aplicação do conceito de GMR a uma junção túnel, surgiram as Junções Túnel Magnéticas (MTJ, do inglês *Magnetic Tunnel Junction*) e

diversos dispositivos como válvulas de spin (Figura 1.1), nano-osciladores e memórias de acesso aleatório magnetorresistivas (MRAM, do inglês *Magneto-resistive Random Access Memory*) [7–9].

O aperfeiçoamento dessas junções planares para uso em spintrônica se encontra bastante consolidado em relação ao domínio de diferentes materiais, métodos para controle da reversão magnética das camadas ferromagnéticas e otimização das camadas espaçadoras, utilizando camadas cristalinas de MgO como barreira isolante [7]. Inicialmente, a reversão na camada magnética livre da MTJ era promovida pela ação de campos magnéticos externos oriundos de linhas de campo geradas em circuitos exclusivos para esta função. Na segunda geração de MRAM's, a reversão magnética continuou sendo promovida por campos externos. Porém, passou-se a aquecer a camada livre para diminuir o campo necessário para a reversão magnética.

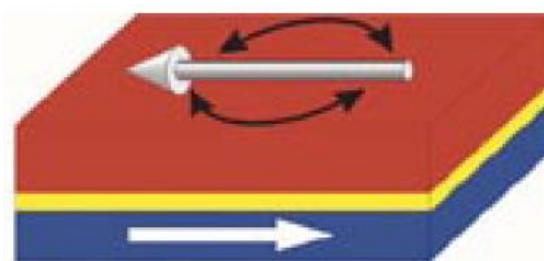


Figura 1.1 Visão esquemática de uma junção túnel magnética (MTJ), na qual a camada intermediária na cor amarela é um material de espessura nanométrica isolante não magnético. As setas representam a direção da magnetização de camadas ferromagnéticas cujas magnetizações são livres ou fixas frente a uma reversão de sentido. Essa reversão pode ser induzida por um campo magnético externo ou pela passagem de uma corrente elétrica polarizada em spin através das camadas [10].

Contudo, a utilização de campos externos traz consigo diversos inconvenientes técnicos [7, 8]. Dentre eles, prejudica a velocidade de operação, diminui a densidade de dispositivos e sua eficiência energética, mostrando-se inconveniente para a incorporação das MRAM's em aplicações de computação avançada ou de memória de ultra-alta densidade em grande escala. Disso resultou a vertente de desenvolvimento de dispositivos utilizando o fenômeno de torque por transferência de spin (STT, acrônimo do inglês para *Spin Transfer Torque*) como o mecanismo promotor da reversão magnética [9]. Este fenômeno concebido e demonstrado nas décadas de 70 e de 80, respectivamente, consiste em usar o

momento magnético de spin transferido e parcialmente acumulado (magnetização fora de equilíbrio) em torno de interfaces entre materiais ferromagnéticos e não-ferromagnéticos metálicos em dispositivos litografados com a geometria de MTJs atravessados por corrente polarizada em spin. O momento de spin exerce torque sobre a magnetização do metal ferromagnético que pode reverter seu sentido de orientação. O armazenamento de informação nas MTJs consiste no controle da orientação relativa entre as magnetizações das camadas livre e fixa. Esta orientação relativa é então sondada através do efeito magnetoresistivo do tipo GMR ou TMR.

A utilização do STT como mecanismo de reversão representa uma grande simplificação nos dispositivos spintrônicos [11], pois deixa de ser necessário utilizar circuitos extras para a geração de campos externos. A própria corrente que atravessa a MTJ passa a ser responsável pela reversão da magnetização da camada livre (Figura 1.2). A simplificação e o aumento na eficiência de dispositivos baseados em STT trouxeram sua viabilidade tecnológica e comercial na atual geração de componentes nano-eletrônicos [7]. Por exemplo, as STT-MRAM comercializadas no mercado internacional [12].

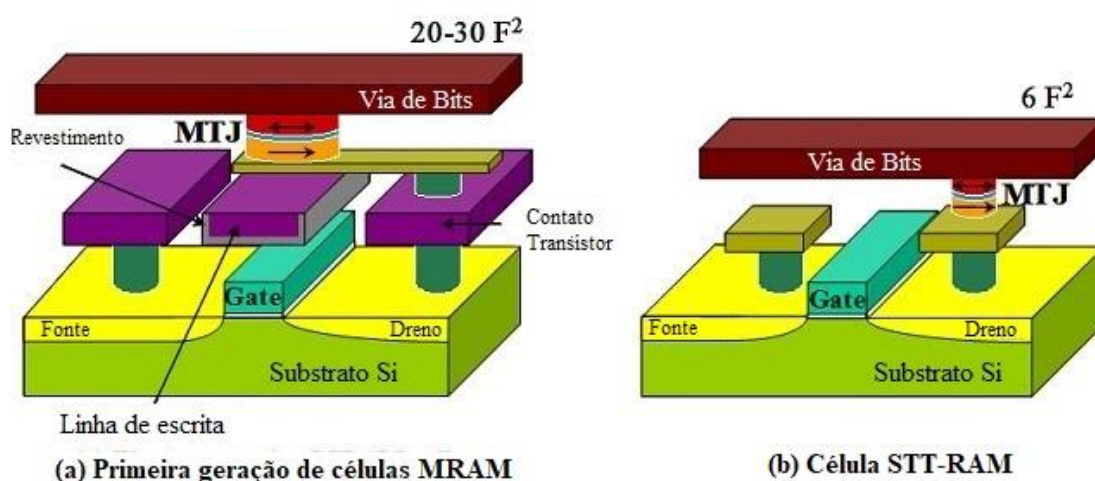


Figura 1.2: Representação esquemática de duas células MRAM. A da esquerda representa a primeira geração de MRAMs e é baseada na reversão por campo externo, enquanto a da direita representa uma célula de STT-RAM. Destaca-se a simplicidade da segunda tecnologia quando compara à primeira [9, 11].

É necessário notar que o desenvolvimento e a consolidação de novas tecnologias dependem da disponibilidade de materiais que apresentem robustez e propriedades físicas que satisfaçam os diversos requisitos funcionais necessários às

aplicações. Com o avanço das técnicas instrumentais de alta resolução, a busca por materiais passou a incluir, também, a engenharia de nanoestruturas e interfaces de maneira a se utilizar e, inclusive, intensificar, fenômenos observados unicamente em escala nanométrica [13]. Os filmes de multicamadas de cobalto e platina (Co/Pt) são um caso emblemático deste tipo de nanomateriais [14]. Por exemplo, devido aos fenômenos de hibridização, átomos de platina próximos à interface Co/Pt passam a ser magneticamente polarizados contribuindo para a magnetização total do sistema. Têm sido reportados valores de magnetização para essas multicamadas até 10% maiores que o obtido para um cobalto metálico em forma massiva [15]. Inclusive, valores para a constante de anisotropia uniaxial das multicamadas chegam a ser 2 vezes maiores do que os valores do cobalto massivo e isto se deve a anisotropia superficial perpendicular característica do cobalto cujos efeitos são somente observados em filmes ultrafinos deste material [16, 17]. Isto faz com que as multicamadas Co/Pt exibam anisotropia magnética perpendicular intensa com alta remanência e magnetização de saturação. A grande anisotropia de superfície do Co é evidenciada também na anisotropia magnética perpendicular observada em multicamadas ultrafinas de Co/Ni e Co/Pd [18–20].

Neste trabalho de doutoramento investigamos alguns aspectos do sistema de multicamadas Co/Pt (MC-Co/Pt) e Co/Ni (MC-Co/Ni). No sistema MC-Co/Pt abordamos tanto aspectos fundamentais, como a estabilidade térmica de suas propriedades estruturais e magnéticas, quanto aplicações em estruturas híbridas de interesse tecnológico para dispositivos magneto-óticos e spintrônicos. Nesta presente tese apresentamos uma síntese dos resultados obtidos e das metodologias utilizadas. O conteúdo desta tese encontra-se dividido em 7 capítulos e dois apêndices. Este primeiro capítulo contém as motivações deste trabalho. No próximo capítulo é feita uma introdução sucinta aos métodos experimentais e computacionais utilizados na síntese e caracterização das amostras. No terceiro capítulo apresentamos e discutimos os resultados acerca do acoplamento entre filmes de multicamadas Co/Pt e óxido de cério. Neste capítulo, exibimos os resultados da caracterização magnética do sistema [MC-Co/Pt]/CeO₂ e propusemos um mecanismo para o acoplamento magnético nestas heteroestruturas híbridas.

No capítulo 4 discorreremos acerca da estabilidade térmica das multicamadas ultrafinas de cobalto e platina. Através da caracterização estrutural e magnética *in-situ* do sistema de multicamadas Co/Pt, determinamos um limite superior para a

temperatura de operação de dispositivos baseados nestas estruturas. Exibimos, inclusive, resultados de modelagens teóricas e computacionais que nos permitiram compreender os mecanismos de expansão térmica e difusão interfacial responsáveis pela degradação do sistema nanoestruturado MC-Co/Pt.

No quinto capítulo apresentamos os resultados da reversão induzida por torques de spin-órbita no sistema de multicamadas Co/Ni depositados sobre platina. Neste capítulo utilizamos resultados experimentais e computacionais para estudar e determinar o balanço de torques inerentes aos processos de reversão magnética induzida por SOT. A observação de componentes de torque do tipo *Field-Like* nestes processos, reportada e fundamentada neste capítulo, representa um resultado inovador e de interesse para o campo de pesquisas em spintrônica em materiais com forte acoplamento spin-órbita.

As principais conclusões são resumidas no capítulo 6. Temos a listagem das referências utilizadas exposta no capítulo 7. Por fim, exemplos de códigos computacionais utilizados nas simulações e os artigos oriundos do curso de doutoramento são mostrados nos apêndices.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta unidade apresentamos uma breve introdução às metodologias e às propriedades físicas de interesse dos materiais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente é apresentado um resumo acerca das propriedades das multicamadas Co/Pt, Co/Ni e dos filmes finos de CeO₂ e, em seguida, detalhes experimentais e aspectos básicos das técnicas de fabricação destes materiais são discutidos de forma bastante objetiva. Por fim, as técnicas de caracterização magnética e estrutural são sucintamente introduzidas.

2.1.1 Multicamadas de Cobalto e Platina

Desde os anos 80 nanoestruturas compostas por empilhamentos de bicamadas cobalto/metal-não-ferromagnético têm sido estudadas extensivamente devido as propriedades únicas dos filmes ultrafinos de cobalto [18, 21–23]. Nestes sistemas de baixa dimensionalidade, a contribuição dos momentos magnéticos localizados nas superfícies e interfaces passa a ser tão importante quanto a contribuição dos momentos magnéticos pertencentes ao interior das camadas do material. Em 1954, Néel definiu a chamada anisotropia de superfície, uma componente da constante de anisotropia magnética que fundamentalmente inclui a contribuição magnetocristalina e que define a orientação do eixo de fácil magnetização. A quebra-de-simetria translacional e peculiaridades da rugosidade interfacial são características importantes de sistemas de baixa dimensionalidade e possuem uma contribuição relevante na anisotropia de superfície [16]. Porém, esta contribuição de superfície para a anisotropia magnética depende fortemente das características eletrônicas e estruturais da interface e é de difícil previsão [24].

No caso de filmes finos de cobalto com estrutura cúbica (fase metaestável) que apresentam baixa anisotropia magnetocristalina, a direção do eixo de fácil magnetização tem uma clara dependência com a espessura do filme. Enquanto para filmes espessos a magnetização tende a permanecer no plano do filme devido a minimização da energia desmagnetizante, os filmes ultrafinos exibem anisotropia magnética perpendicular. Como exemplo, mostramos o gráfico da energia de

anisotropia magnética de uma bicamada cobalto/paládio para diferentes espessuras de cobalto, Figura 2.1. Na convenção utilizada, $K_{eff} < 0$ ¹ indica que a magnetização se orienta, preferencialmente, ao longo do plano da amostra, enquanto um valor positivo significa que a direção de fácil magnetização é perpendicular à superfície do filme. Percebe-se, claramente, que para espessuras menores do que 1,2 nm, ou cerca de 5 monocamadas de Co na fase fcc, a magnetização é perpendicular ao plano da bicamada. Isto ocorre, pois, a contribuição magnética dos átomos interfaciais, que apresentam anisotropia perpendicular, passa a sobrepujar a contribuição dos átomos interiores. Inclusive, esta contribuição supera o forte campo desmagnetizante causado pela orientação perpendicular da magnetização.

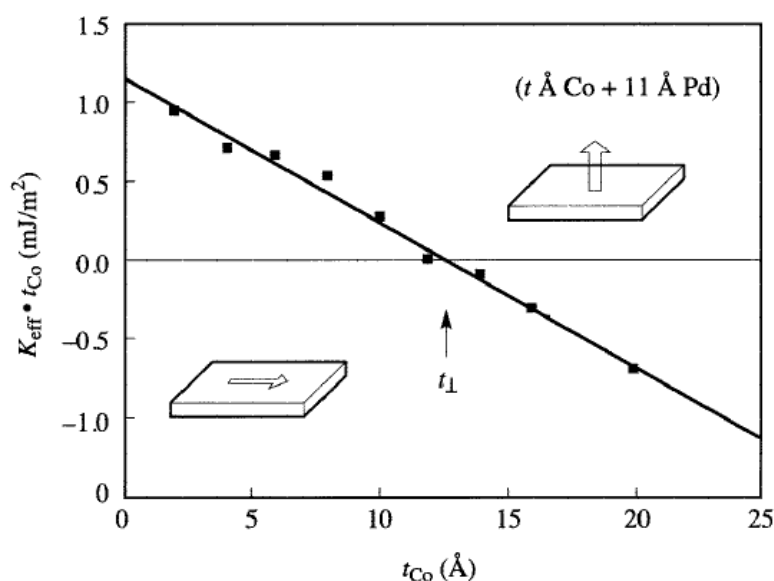


Figura 2.1: Medidas experimentais da energia de anisotropia magnética efetiva multiplicada pela espessura de cobalto em função da espessura. Valores positivos para a energia efetiva de anisotropia magnética revelam que a orientação preferencial da magnetização se encontra na direção perpendicular ao plano do filme. Por outro lado valores negativos indicam uma orientação preferencial no plano da camada magnética. Gráfico extraído da referência [16].

No caso das multicamadas de cobalto e platina, além do aumento do valor e da inversão de sinal da constante de anisotropia K_{eff} causada pela utilização de filmes ultrafinos de Co, ocorre um aumento bastante expressivo do valor de magnetização de saturação do sistema. Isto ocorre devido ao fato de que átomos de platina próximos à interface com o cobalto passam a ser, devido a fenômenos de hibridização, magneticamente polarizados, isto é, passam a ter momento magnético.

¹ $K_{eff} = K_V + 2K_S/t_{FM}$ é chamada constante de anisotropia magnética que inclui a anisotropia magnetocristalina efetiva K_V e a anisotropia de superfície K_S (< 0) de uma camada ferromagnética com espessura t_{FM} [92, 128].

Essencialmente, a hibridização tende a favorecer que os orbitais eletrônicos ocupados magneticamente ativos se orientem perpendicularmente a interface Pt/Co. Ou seja, apesar de a platina ser paramagnética em sua forma massiva, quando em contato com os filmes de cobalto ela adquire uma magnetização interfacial e passa a contribuir para o valor total da magnetização de saturação [17]. Medidas de dicroísmo circular magnético evidenciaram o caráter interfacial da magnetização induzida da platina, onde 90% desta provém da polarização de átomos das 4 primeiras camadas atômicas [25]. Podemos afirmar, desta maneira, que a origem das propriedades de interesse das multicamadas de cobalto e platina está profundamente atrelada a fenômenos interfaciais. Em primeiro lugar, temos a intensa contribuição perpendicular da anisotropia de superfície nos filmes de Co. Em segundo lugar, temos a contribuição dos momentos induzidos nos átomos de Pt interfaciais para a magnetização de saturação total do sistema.

2.1.2 Multicamadas de Cobalto e Níquel

De maneira similar às multicamadas Co/Pt, as multicamadas de cobalto e níquel também apresentam grande anisotropia perpendicular devido à baixa dimensionalidade dos filmes de Co. Por outro lado, a magnetização de saturação deste sistema é mais modesta quando comparada a outros sistemas de multicamadas ultrafinas contendo cobalto. Para um sistema de multicamadas composta por uma monocamada de Co para de 3 de Ni, a magnetização de saturação se encontra ao redor de 700 emu/cm^3 [26]. Apesar da baixa saturação, a magnetização de remanência apresenta valores bem elevados para diversas configurações de espessuras para a camada de Ni, A Figura 2.2 mostra os valores da magnetização de remanência e do campo coercivo, em função da espessura da camada de Ni, para amostras de multicamadas com 5 repetições das bicamadas Co/Ni.

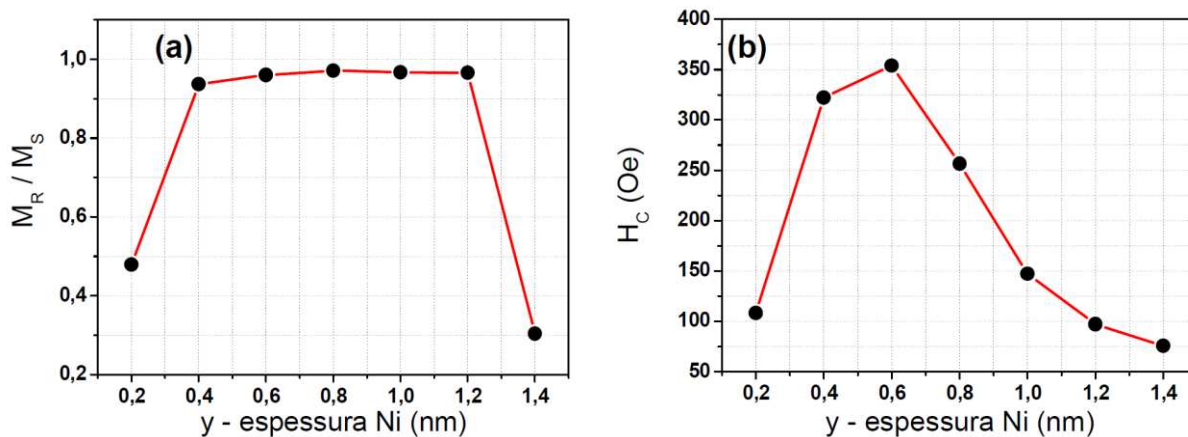


Figura 2.2: (a) Razão M_R/M_S e (b) campo coercivo para multicamadas $[\text{Co}(0.2 \text{ nm})/\text{Ni}(y \text{ nm})]_5$ em função da espessura [15].

Resultados teóricos e experimentais apontaram aplicabilidade de multicamadas ultrafinas de Co e Ni em dispositivos spintrônicos e termomagnéticos devido a sua grande anisotropia perpendicular, alta polarização de spin e baixo *damping* [19, 20, 26].

2.1.3 Filmes finos de óxido de cério

O óxido de cério, em sua forma mais abundante e estável (CeO_2 ou *céria*), é amplamente utilizado na indústria como agente catalisador em reações de oxidação de poluentes gasosos, como elemento de polimento e, devido a sua alta condutividade iônica, como eletrólito de células combustíveis. Além disso, a *céria* apresenta um processo de conversão reversível entre diferentes estados de oxidação em função da concentração de oxigênio no ambiente [27], tendo ainda aplicações na indústria microeletrônica [28]. Além dos altos valores da constante dielétrica, da transparência no espectro visível e da boa epitaxia em silício, eletrodepósitos de óxido de cério têm demonstrado comportamento ferromagnético à temperatura ambiente [28–31]. A Figura 2.3 mostra curvas de magnetização para filmes *céria* não estequiométricos (CeO_{2-x}), medidas à temperatura ambiente, que evidenciam, além do caráter ferromagnético, uma anisotropia magnética perpendicular significativa. O ferromagnetismo e a anisotropia perpendicular dos filmes de *céria*, quando associados a propriedades óticas, iônicas e eletrônicas garantem a este material um grande potencial para inovação tecnológica nas áreas da spintrônica e magneto-ótica.

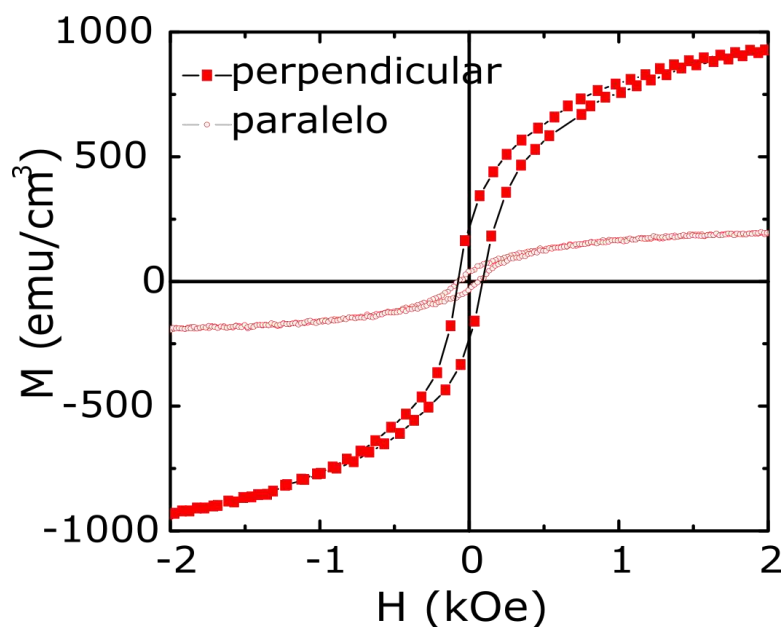


Figura 2.3: Ciclos de histerese magnética medidos em temperatura ambiente para um filme eletrodepositado de CeO_{2-x} nanocristalino sob campo magnético aplicado perpendicularmente e paralelamente ao plano do filme. Apesar da forte anisotropia magnética perpendicular, evidenciada pela rápida saturação na orientação perpendicular do campo, a magnetização de remanência nos filmes de óxido de cério eletrodepositados é pouco intensa, menos de 25% para o perpendicular [32].

A origem do ferromagnetismo nos filmes de óxido de céria eletrodepositados tem sido associada à presença de vacâncias de oxigênio na matriz do filme [27, 29–31]. Enquanto os filmes estequiométricos apresentam majoritariamente íons de cério com valência Ce^{4+} e comportamento diamagnético, os filmes eletrodepositados com espessuras inferiores a 20 nm revelam, através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons (XPS), a presença de íons de cério na valência Ce^{3+} . São os sítios de oxigênio não ocupados que impedem a completa oxidação de alguns átomos de cério, o que por sua vez promove a formação dos cátions de cério trivalentes observados nas medidas de XPS. Além da formação de momentos magnéticos associados aos elétrons desemparelhados $4f^1$ do Ce^{3+} , os cálculos de estrutura eletrônica indicam também que as vacâncias de oxigênio tendem a formar-se em pares que se orientam ao longo das direções cristalográficas [111] na estrutura cristalina tipo fluorita que é preservada para valores de $x < 0,5$ [29, 33]. A anisotropia magnética observada na Figura 2.3 pode estar relacionada a este ordenamento preferencial dos pares de vacâncias de oxigênio pois os filmes nanocristalinos (tamanhos de grão entre 5 e 20 nm) tendem a eletrodepositar-se com o plano cristalino mais denso, (111), paralelo à superfície do substrato. Neste caso, as vacâncias estariam preferencialmente

alinhadas de maneira perpendicular ao plano do filme dando origem à anisotropia magnética observada [29, 31, 33].

2.1.4 Pulverização Catódica ou *sputtering*

A pulverização catódica, ou *sputtering*, é uma técnica de deposição de filmes que faz parte do grande grupo de técnicas de deposição física a vapor. Este grupo, por sua vez, representa uma variedade de métodos de deposição de filmes finos sobre um substrato baseada na condensação de materiais a partir de uma fase vaporizada. Neste caso, os filmes são formados sobre um substrato a partir da condensação de um material oriundo de um alvo sujeito a um plasma denso que sustenta um bombardeio de elétrons, íons e espécies neutras. No *sputtering*, especificamente, o material de interesse é criado a partir da erosão e ejeção de átomos causadas pelo bombardeamento da superfície de um alvo sólido por, majoritariamente, íons de átomos inertes energéticos (intervalo típico de energias entre eV e keV) contidos em um plasma. Esta técnica é amplamente utilizada em escala industrial pois é altamente versátil, permitindo a deposição de filmes de metais, materiais isolantes e óxidos complexos. O *sputtering* não utiliza solventes tóxicos, não requer níveis extremos de ultra-alto vácuo e pode ser escalada, de maneira controlada, para o recobrimento de substratos de vários tamanhos [34, 35].

Na câmara de deposição, uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre a parte interna da câmara e o alvo do material a ser depositado, de maneira a ionizar o gás (ou mistura de gases) de trabalho, geralmente um gás nobre, como o argônio. Os elétrons liberados na ionização são, por sua vez, acelerados pela diferença de potencial e acabam colidindo com outros átomos neutros do gás, contribuindo para a manutenção do plasma. A Figura 2.4 mostra o esquema de uma célula de pulverização catódica em uma das configurações mais comuns encontradas atualmente: trata-se da pulverização catódica assistida por campo magnético, ou *Magnetron Sputtering* [36]. Nesta configuração, um conjunto de ímãs é utilizado para o aprisionamento de elétrons, devido ao movimento helicoidal característico destes, na região próxima ao alvo atingindo. Desta maneira, o plasma de baixa pressão pode ser sustentado e maiores taxas de deposição são obtidas. Algumas alterações podem ser executadas nesta configuração como, por exemplo, a substituição parcial do argônio (Ar) como gás de trabalho, geralmente utilizado devido a sua baixa

reatividade, baixo custo e boa eficiência de desbaste, por gases reativos como o oxigênio de modo a se obter filmes de óxidos [37]. Outra alteração se refere à utilização de radiofrequência como fonte geradora do plasma, possibilitando a utilização de alvos isolantes e a deposição de filmes destes materiais [38].

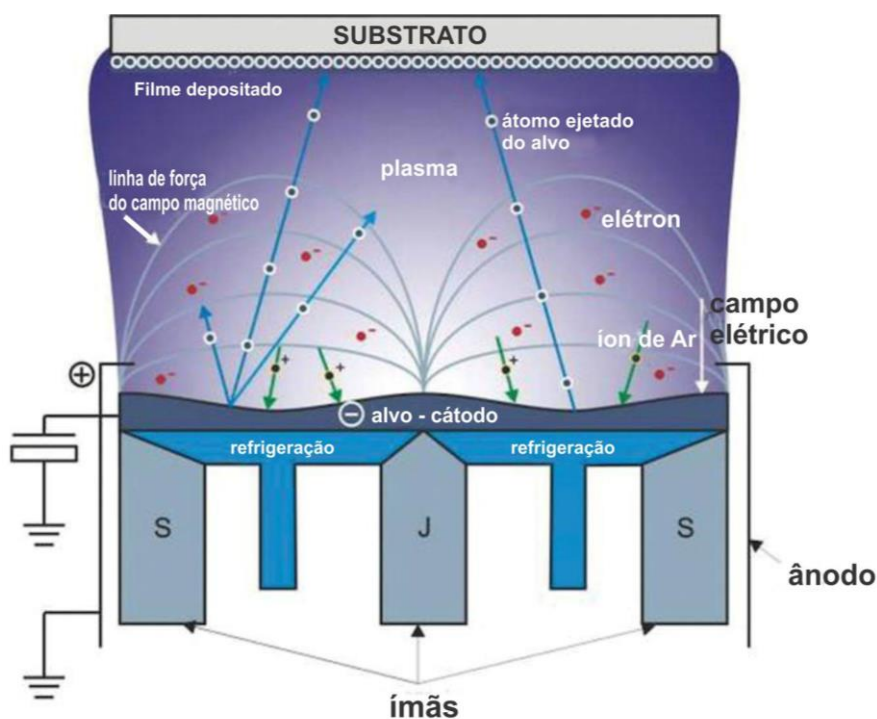


Figura 2.4: Esquema de uma câmara de pulverização mostrando no detalhe o processo de desbaste iônico. Extraído da referência [39].

A fabricação das multicamadas de Co/Pt e Co/Ni foi realizada no sistema de marca Plassys e modelo MP900s, exibido na Figura 2.5, pela Doutora Juliana Zarpellon, pelos engenheiros pesquisadores Cyrile Deranlot e Sophie Collin, na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales* (UMP-CNRS/Thales), na França. Na figura pode-se observar a câmara principal, onde o processo de deposição ocorre, e a câmara primária, onde o porta-amostras é inserido. Este sistema de deposição teve uma calibração refinada de modo a permitir um controle de espessuras subnanométricas.

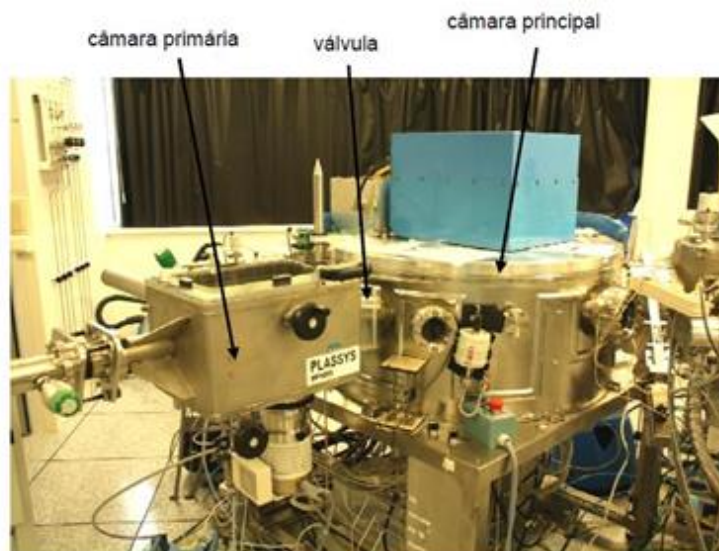


Figura 2.5: Fotografia do equipamento de pulverização catódica utilizado. Em detalhe as câmaras principal e primária separadas por válvula tipo gaveta [15].

2.1.5 Eletrodeposição de Filmes Finos

A eletrodeposição é uma técnica bastante versátil e com vários parâmetros a serem otimizados para o controle das condições de fabricação de um eletrodepósito. Via de regra, é necessário fornecer energia elétrica para que uma corrente elétrica seja forçada a passar pelos eletrodos e pela solução eletrolítica de modo que ocorra deposição de um metal a partir dos seus íons por redução. Basicamente, a eletrodeposição pode ser catódica ou anódica, envolvendo reações de redução-oxidação ou oxirredução (redox) onde ocorre a transferência de elétrons [40, 41].

Reconhecida historicamente em contextos industriais e de pesquisa, a eletrodeposição é utilizada em aplicações tão simples como o revestimento e metalização de objetos como estátuas, moedas e espelhos, ou tão complexas quanto a síntese de nanoestruturas com controle em nível atômico. Além disso, devido às peculiaridades da cristalização por transferência eletrônica, filmes com alta qualidade podem ser depositados de forma conformacional em substratos de diversas geometrias e formas, inclusive com reentrâncias.

A eletrodeposição (ou galvanoplastia) é, com efeito, o processo de formação de uma fase sólida a partir da redução dos íons solvatados nas imediações do eletrodo ou adsorvidos na superfície do substrato [42]. No entanto, o termo pode também ser usado para a oxidação elétrica de ânions em um substrato sólido.

A transferência de elétrons na interface sólido-líquido é induzida e controlada por uma fonte externa e é altamente sensível a inúmeras condições e fatores como a alcalinidade da solução, a temperatura, o perfil da concentração parcial dos espécimes iônicos, a formação e a dinâmica da camada de transferência de carga, a taxa de migração e depleção iônica, a ação de aditivos e surfactantes, dentre outros. Como resultado, diversas propriedades dos eletrodepósitos são também dependentes destes fatores.

A Figura 2.6 mostra, esquematicamente, o aparato experimental utilizado nos procedimentos de eletrodeposição deste trabalho. Em geral, para a deposição de filmes finos é utilizado um galvanostato ou potenciostato como fontes que, respectivamente, mantêm o controle da potência elétrica na célula eletrolítica fixando a corrente ou tensão. Na célula ocorrem as reações de óxido-redução, mais especificamente nas interfaces eletrodo-solução. A solução eletrolítica, por sua vez, é obtida através da dissolução de sais e aditivos contendo um solvente de interesse.

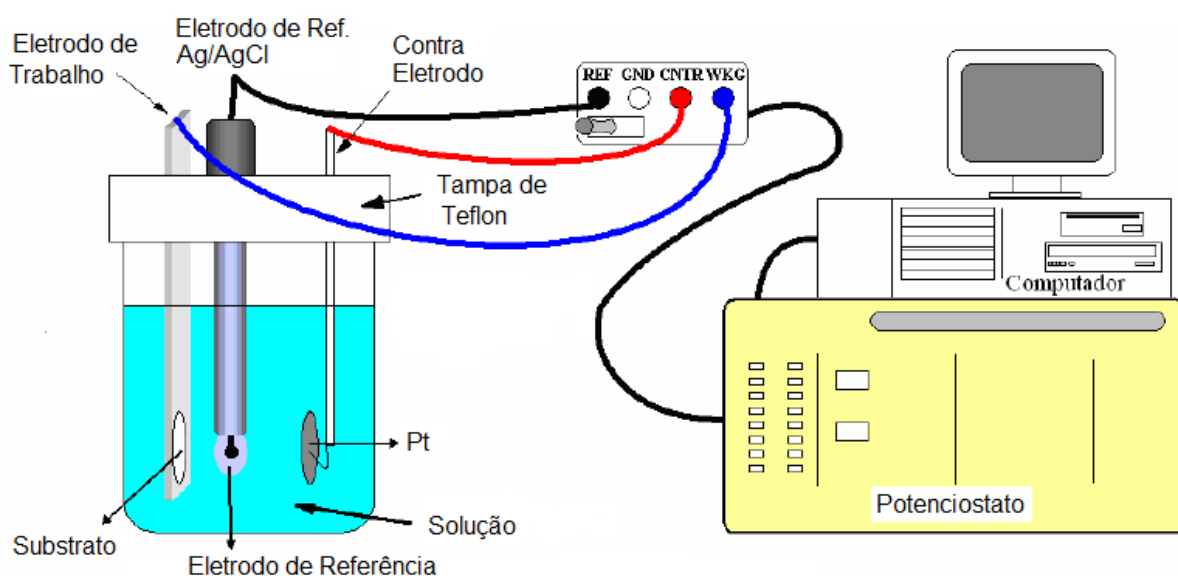


Figura 2.6: Esquema ilustrativo do arranjo experimental usado na eletrodeposição. Adaptado de [43].

Um potenciostato EG&G 273A Princeton Applied Research, instalado no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN-UFPR), foi utilizado para a eletrodeposição potencioestática catódica dos filmes finos de CeO_2 . Um contra-eletródo circular de platina e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)

foram usados. As deposições foram executadas pelos Doutores Juliana Zarpellon e Hugo F. Jurca usando uma solução aquosa de cloreto de cério. Aspectos mais técnicos e específicos da eletrodeposição de óxido de cério e alguns resultados, métodos e técnicas podem ser consultados em trabalhos de mestrado, doutorado e publicações de nosso grupo [27, 28, 31].

2.1.6 Difração e Refletometria de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite caracterizar a estrutura cristalina de materiais e é comumente utilizada na determinação de fase e composições em materiais cristalinos e policristalinos, seja em forma massiva, pó ou em filmes finos. Como a distância entre planos atômicos é da ordem do comprimento de onda dos raios X, o próprio ordenamento atômico da matéria é usado como uma rede de difração para a radiação incidente. Em varreduras convencionais $\theta - 2\theta$ em geometria Bragg-Brentano, com o auxílio da Lei de Bragg ($2d \sin(\theta) = n\lambda$), o padrão de difração de raios X (difratograma) é comumente usado para determinar a distância d entre planos cristalográficos.

A Lei de Bragg, pode ser facilmente exemplificada considerando a condição de interferência construtiva no caso da difração de raios X por planos atômicos paralelos entre si. Este processo é mostrado, esquematicamente, na Figura 2.7.

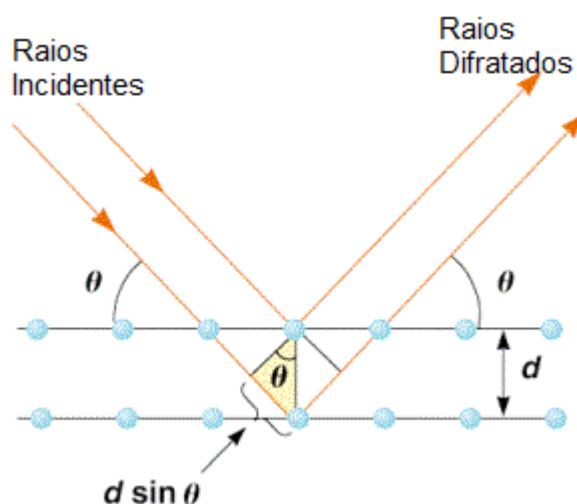


Figura 2.7: Representação da reflexão de Bragg de raios X por planos atômicos. Nesta figura d refere-se à distância interplanar e θ o ângulo de incidência [44].

Os dois feixes de raios X refletidos pelos diferentes planos atômicos podem, devido ao caráter ondulatório da radiação eletromagnética, interferir construtivamente ou destrutivamente. A condição para a interferência perfeitamente construtiva é, em linhas gerais, que a diferença entre o caminho ótico dos dois feixes seja equivalente a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente [45]. Um difratograma de raios X pode ser então obtido através de uma varredura $\theta - 2\theta$.

Na interpretação dos difratogramas de raios X é possível utilizar refinamentos experimentais e teóricos que nos permitem investigar a existência de tensões na rede cristalina ou, como exemplo, obter o comprimento de coerência, relacionado a tamanho dos grãos em materiais policristalinos, usando fórmula da Scherer [46, 47].

Neste trabalho usamos também medidas de refletividade de raios X (XRR, do inglês *X Ray Reflectivity*). Esta técnica nos permite sondar as espessuras das camadas de filmes finos, bem como a periodicidade e a rugosidade interfacial em filmes de multicamadas através das oscilações da intensidade da radiação dos raios X refletidos imediatamente acima da condição de reflexão externa total. Estas oscilações, chamadas de franjas de Kiessig, que são descritas pela relação [48]:

$$\theta^2 - \theta_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \quad (2-1)$$

na qual θ é o ângulo de incidência, θ_c o ângulo crítico de reflexão externa total, m a ordem da oscilação (ou franja), λ o comprimento de onda da radiação de raios X e d a espessura da camada. Enquanto na difração comum os picos tinham sua origem na interferência das ondas refletidas pelos diferentes planos atômicos, no XRR as reflexões nas interfaces entre materiais com diferentes densidades eletrônicas são a fonte das oscilações. Desta maneira, simulações refinadas e ajustes do perfil XRR permitem obter também o gradiente de densidade eletrônica do material. A Figura 2.8 mostra, qualitativamente, a associação entre as principais características de um perfil de refletividade de raios X e as propriedades estruturais de um filme fino.

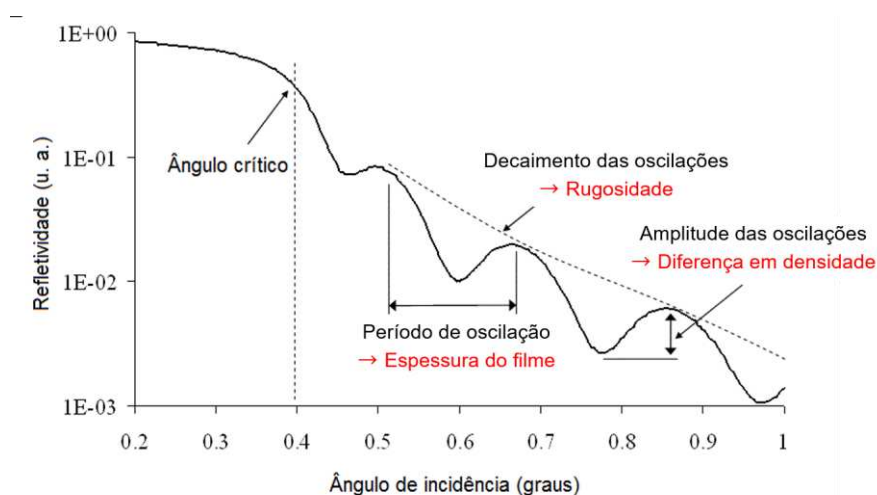


Figura 2.8: Associação qualitativa entre as principais características de um perfil de refletividade de raios X e as propriedades estruturais de um filme fino. Esquema adaptado da referência [39].

Nos experimentos usando radiação de raios X utilizou-se o equipamento Brüker Advance D8, Figura 2.9, do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UFPR. As medidas experimentais de difração de raios X e refletividade de raios X foram executadas pelo Prof. Dr. Irineu Mazzaro e pelo técnico Msc. Daniel da Silva Costa.

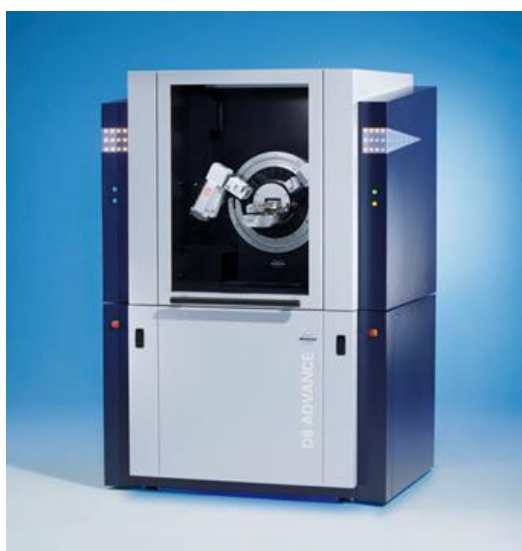


Figura 2.9: Fotografia do difratômetro comercial Brüker Advance D8 [39].

Todas as medidas utilizaram radiação $K\alpha$ do cobre cujo comprimento de onda é de 0.1540 nm. Medidas de XRD e XRR foram também executadas em temperaturas acima da temperatura ambiente. Nestes casos um domo de berílio, transparente aos raios X, permitiu a manutenção de um ambiente evacuado a fim de se evitar efeitos de oxidação térmica nas amostras.

2.1.7 Caracterização Magnética

As medidas de magnetização foram executadas utilizando-se a técnica de magnetometria por amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry – VSM*) [49, 50] disponível no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN-UFPR) através do equipamento *Physical Property Measurement System (PPMS)*, da Quantum Design, modelo Evercool II, cuja fotografia é mostrada Figura 2.10. Na técnica VSM, uma amostra magnética, suspensa por uma haste de quartzo, é posta a vibrar no interior de uma sonda composta por um arranjo de bobinas sensoras. O movimento da amostra, no caso desta apresentar uma magnetização líquida não nula, resulta em uma variação de fluxo magnético sobre as bobinas sensoras. A variação temporal do fluxo magnético induz, pela lei de Faraday-Lenz, uma força eletromotriz proporcional ao momento magnético da amostra que é medida como uma diferença de potencial entre os terminais das bobinas detectoras. A tensão $\Delta V(t)$ induzida é proporcional à variação de fluxo magnético, de maneira que:

$$\Delta V(t) = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (2-2)$$

na qual Φ é o fluxo magnético e t é o tempo. O fluxo magnético, por sua vez, é dado por $\Phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A}$, sendo a indução magnética $\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ e \mathbf{H} o campo magnético externo. Como a amostra vibra com uma frequência conhecida, a magnetização \mathbf{M} , que é excitada por \mathbf{H} (que é constante no intervalo de detecção), imprime um comportamento temporal bem definido ao fluxo Φ . Desta maneira, sendo conhecidos todos os fatores experimentais como as dimensões das bobinas e a frequência de oscilação, a detecção síncrona do sinal induzido na bobina sensora permite a obtenção de uma grandeza diretamente proporcional ao momento magnético da amostra. O valor absoluto da magnetização da amostra é obtido através de calibração prévia do valor da amplitude da tensão induzida na bobina com base no sinal de uma amostra de paládio de massa conhecida e do uso de fatores de correção geométrica que levam em conta as dimensões do filme fino. Ademais, as medidas de filmes finos devem ainda ser corrigidas pela subtração do sinal diamagnético proveniente do substrato, do porta-amostras e do verniz específico usado na fixação das amostras. A espessura dos filmes finos e a área de amostra fixada na sonda de quartzo são usadas para a conversão do momento magnético medido em valores de magnetização (1

$\text{emu/cm}^3 = 1000 \text{ A/m}$). Se conhecida ou estimada a densidade do material, é ainda possível obter o número de magneton de Bohr por célula unitária.



Figura 2.10: Fotografia do PPMS Evercool II da Quantum Design [51].

No sistema PPMS disponível no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN-UFPR), o campo de magnético H é vertical e seu valor máximo é de 9 Tesla, sendo gerado através de uma bobina supercondutora imersa em hélio líquido. O equipamento permite realizar medidas entre 1.8 K e 400 K. As medidas magnéticas apresentadas neste trabalho foram executadas pelos Doutores Juliana Zarpellon e Hugo F. Jurca.

2.1.8 Microscopia de varredura por ponta de prova: AFM e MFM

As técnicas de varredura por ponta de prova referem-se a um conjunto de métodos de microscopia de campo próximo em que as imagens são formadas pela interação de sondas locais (ponta de prova) que varrem a superfície da amostra mantendo um controle da separação ponta/superfície no intervalo de alguns a dezenas de nanômetros [52]. Uma das técnicas mais comuns deste grupo é a chamada microscopia de força atômica ou AFM (*Atomic Force Microscopy*), na qual uma haste, dotada de uma ponteira rígida piramidal com ápice de dimensões

subnanométricas, percorre a superfície da amostra. Deflexões desta haste causadas pelas interações entre átomos do ápice da ponteira e átomos da superfície da amostras via forças de van der Waals, dipolo-dipolo e eletrostáticas são registradas por um mecanismo servo-motor resultando no perfil topográfico da amostra. As regiões de amostragem que podem atingir dezenas de micrometros de extensão. A Figura 2.11 mostra, esquematicamente, o aparato experimental da cabeça de medida AFM

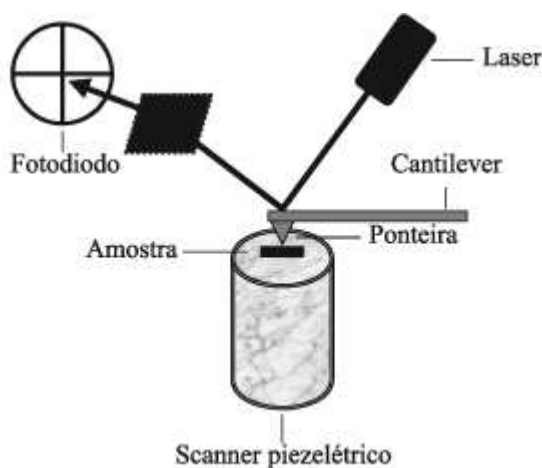


Figura 2.11: Representação dos elementos presentes em cabeçote de AFM. Adaptado de [53].

Neste esquema, podemos observar a amostra fixada na superfície de um escaner piezoelétrico, o dispositivo transdutor que torna possível as movimentações de translação da amostra. O perfil topográfico da amostra, interagindo com a ponteira, causa a deflexão da haste (*cantilever*). Estas deflexões são registradas com o auxílio de um feixe de laser refletido na superfície traseira do *cantilever*. Quando a ponteira é defletida a posição do laser no detector também varia e, desta maneira, o incidente de relevo topográfico é registrado. Um outro modo de operação do microscópio AFM é chamado de modo dinâmico, ou semi-contato, e refere-se ao método onde o *cantilever* é posto a vibrar em proximidade com a superfície da amostra. Neste caso, o relevo altera algumas das propriedades do movimento vibracional da ponteira como a amplitude, a frequência e a fase. A variação do centro de oscilação, da amplitude e da frequência do *cantilever* são registrados pelo fotodetector e pela eletrônica de realimentação, o que permite obter o perfil topográfico da superfície da amostra [52].

A técnica chamada de Microscopia de Força Magnética, ou MFM (acrônimo do inglês para *Magnetic Force Microscopy*), usa as interações magnéticas entre uma

ponteira magnetizada e uma superfície magnetizada. As interações magnéticas têm um alcance bem maior que as interações entre átomos e moléculas neutras, que estão na origem da repulsão de contato característica da técnica de AFM. Uma imagem MFM fornece uma topografia magnética da superfície da amostra usando o mesmo aparato da microscopia de força atômica. A magnitude e a orientação da magnetização da ponteira magnética usada na sondagem devem manter-se inalteradas frente às interações com os campos magnéticos de fuga produzidos na superfície da amostra. O método mais comum de MFM é composto por duas etapas, esquematizadas na Figura 2.12. Na primeira etapa a ponta de prova varre a amostra magnética, em modo dinâmico, bem próxima à superfície, região onde o potencial interatômico é muito mais intenso que o potencial de interação magnética. Ou seja, nesta primeira etapa adquire-se o perfil topológico que será replicado na segunda etapa. Nesta segunda fase, a ponta de prova é elevada em alguns nanômetros a uma distância de separação onde a força de contato não está presente e as interações magnéticas são as forças preponderantes que atuam na ponteira. É feita então uma segunda passagem, repetindo o perfil topológico, e assim adquire-se um sinal que representa, majoritariamente, o perfil magnético da amostra [52].

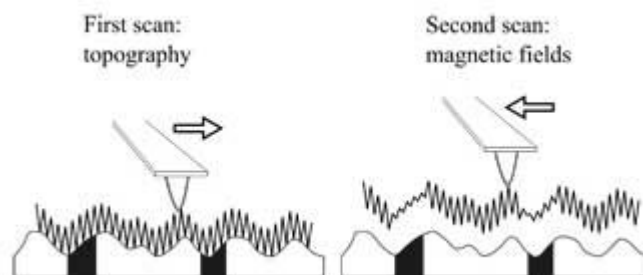


Figura 2.12: Esquema do modo de passagem dupla característico da técnica MFM. Adaptado [54].

As medidas de microscopia de força atômica e força magnética exibidas neste trabalho foram executadas a partir de uma colaboração com a equipe do Dr. Maximiliano Delany Martins do Centro Nacional do Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, em Belo Horizonte, MG. Utilizou-se o microscópio de varredura de ponta de prova NTEGRA Aura da NT-MDT Spectrum Instruments equipado com ponteiros magnéticos com revestimento de CoCr. As imagens foram obtidas pela Msc. Mariana Tavares Boense e pelo autor deste trabalho.

2.1.9 Microscopia Kerr e transporte eletrônico

A parte experimental do estudo da reversão magnética induzida por corrente discutida nesta tese foi desenvolvida, quase em sua totalidade, em um sistema customizado que permite executar, simultaneamente, medidas de imageamento magnético e de transporte eletrônico disponível na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales*. As imagens de domínios magnéticos foram obtidas através da técnica de microscopia Kerr. Nesta técnica um microscópio óptico é adaptado para que a amostra seja iluminada de maneira oblíqua. Além disso polarizadores são empregados para polarizar esta luz incidente e analisar o feixe refletido [55]. O efeito Magneto-Óptico Kerr (MOKE) é caracterizado por uma mudança de orientação da polarização de um feixe refletido de maneira proporcional à magnetização da superfície refletora [56]. Assim, a presença dos polarizadores transforma variações de fase magneto-ópticas em variações de intensidade e, por consequência, o contraste claro escuro nas micrografias obtidas passa a conter informações acerca da intensidade e da orientação relativa da magnetização [55–59]. A Figura 2.13 mostra a configuração experimental utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

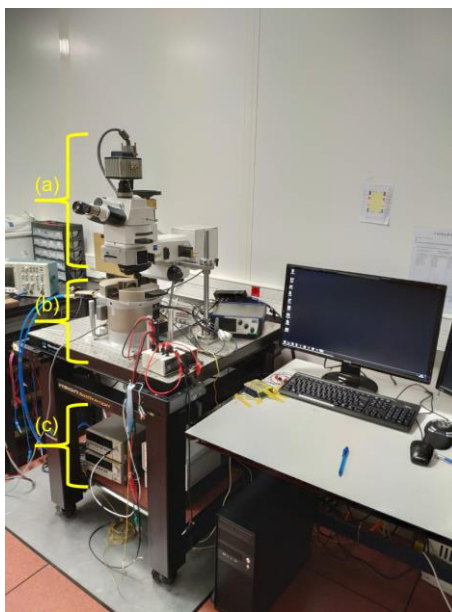


Figura 2.13: *Setup* experimental das medidas de imageamento magnético e transporte eletrônico. Em detalhe (a) o microscópio, (b) o eletroímã e (c) conjunto de fonte de tensão e nanovoltímetro.

A conjunto experimental utilizado nesta etapa era complementado por uma câmera CCD para coleta de dados, eletroímãs perpendiculares e planares, um estágio piezoelétrico para o deslocamento da amostra e um sistema de automação de

medidas que permite integrar experimentos de transporte elétrico às medidas ópticas. Estas medidas de transporte elétrico foram executadas com o auxílio de uma fonte de tensão (*source meter*) Keithley 6221 e um nanovoltímetro Keithley 2182. Em conjunto esses equipamentos são capazes de gerar correntes e de medir resistências em modo contínuo e em modo pulsado, com pulsos de duração mínima na ordem de μs . Com esse aparato executamos medidas de tensão Hall, isto é medidas da tensão transversal à direção de passagem da corrente.

2.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Neste trabalho são estudadas amostras de multicamadas de Co/Pt recobertas por camadas de Pt com espessuras de 3 nm, 5 nm, 10 nm e 20 nm de Pt, preparadas por pulverização catódica. Posteriormente, essas amostras foram recobertas por um filme fino com espessura de 20 nm de CeO_2 crescido pela técnica de eletrodeposição potencioestática. Além destas amostras, dispositivos compostos por discos micrométricos de multicamadas Co/Ni em trilhas Hall de platina também são estudados.

2.2.1 Multicamadas de Cobalto e Platina, MC-(Co/Pt)

Cinco repetições de bicamadas de Co de 6 Å e Pt de 8 Å foram depositadas por *sputtering* sobre uma camada de *buffer* de Pt com 20 nm de espessura que, por sua vez, foi previamente depositada sobre *wafers* comerciais de silício (Si) recoberto por uma camada de aproximadamente 400 μm de espessura de óxido de silício (SiO_2). Nominalmente, o sistema resultante pode ser representado como $\text{Si/SiO}_2//\text{Pt}(20\text{nm})/[\text{Co}(0,6\text{nm})/\text{Pt}(0,8\text{nm})] \times 5$, onde entre parênteses encontram-se as espessuras das camadas individuais e [...] x 5 denota a repetição de cinco vezes das bicamadas Co/Pt. Ao longo deste trabalho este sistema será identificado como MC-(Co/Pt). No mesmo processo de produção, camadas de cobertura ou recobrimento de Pt de diversas espessuras foram depositadas sobre as multicamadas MC-(Co/Pt). Assim obtivemos as amostras 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 *sputtering* ocorreram em temperatura ambiente e pressão de base de argônio de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. Segundo medidas de difração de raios X, a

camada *buffer* de Pt possui uma textura cristalina na qual os planos cristalinos (111) tendem a se alinhar preferencialmente paralelos a superfície da camada amorfa de SiO₂. Esse resultado não é surpreendente pois a camada de SiO₂ amorfo tende a ser bastante lisa na escala manométrica e o plano (111) é um plano atômico mais denso da platina.

2.2.2 Multicamadas de Cobalto e Níquel, MC-(Co/Ni)

Matrizes de discos de Multicamadas Co/Ni sustentados sobre trilhas Hall foram obtidas a partir de um filme contínuo, com estrutura nominal dada por Si/SiO₂//Pt(6 nm)/[Co(0.2 nm)/Ni(0.6 nm)]₅/(Al 5 nm), fabricadas por *sputtering* utilizando as mesmas condições das deposições das MC-Co/Pt. Em seguida, padrões de discos e barras micro e nanométricos foram gravados, em resina apropriada, através da técnica de litografia por feixe de elétrons por colaboradores do laboratório Spintec em Grenoble, França. Os processos de de microfabricação usando desbaste e gravura das barras Hall foram executados novamente na *Unité Mixte de Physique* CNRS/Thales. Os dispositivos finais contam com matrizes de discos, com 2 μm de diâmetro, sustentados em trilhas Hall de Pt com 10 μm de largura. A Figura 2.14 mostra um esquema das nanoestruturas estudadas neste trabalho.

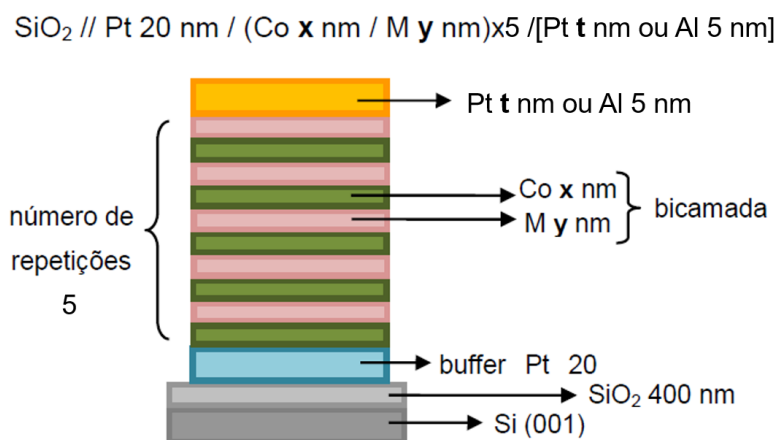


Figura 2.14: Esquema das multicamadas metálicas estudadas neste trabalho. Os valores de **x**, **y** e **t** são descritos nas seções anteriores. Adaptado de [15].

2.2.3 Filmes nanocristalinos de óxido de Cério

As amostras de MC-(Co/Pt) descritas na seção anterior foram, em seguida, recobertas por uma camada com espessura de 20 nm de CeO₂ crescida por eletrodeposição catódica. A solução usada continha 800 µmol/L de cloreto de cério hepta-hidratado (CeCl₃• 7H₂O), com qualidade analítica em água bidestilada. A deposição foi executada em potencial constante e negativo de 1,2 V em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl. Os sistemas estudados são denotados genericamente por MC-(Co/Pt)/Pt(t)/CeO₂ e explicitamente são: 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.

2.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

2.3.1 Método de Monte Carlo e o algoritmo Metropolis

O método de Monte Carlo [60] representa, na realidade, uma ampla classe de algoritmos que utilizam amostragem randômicas para cálculos numéricos em problemas analiticamente complexos. Este método mostrou-se especialmente útil no tratamento de sistemas caracterizados por processos estocásticos como fenômenos físicos [61], biológicos [62, 63] e, inclusive, do contexto econômico [64]. Uma formulação bastante comum do método Monte Carlo aplicada a problemas físicos é o chamado algoritmo Metropolis [65], nomeado em homenagem a um de seus criadores, Nicholas Metropolis.

Nesta proposta, como no método Monte Carlo em geral, as propriedades de equilíbrio de um sistema são calculadas a partir de uma coleção aleatória de estados possíveis para o sistema. Porém, no chamado algoritmo Metropolis, esta coleção é construída a partir de mudanças aleatórias e consecutivas aplicadas a um estado inicial. Tais mudanças são condicionadas à diferença de energia entre os dois estados, original e resultante. Para uma temperatura T , mudanças que resultem em um aumento de energia ΔE têm probabilidade $e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$ de serem aceitas. Por outro lado, mudanças que diminuam ou conservem a energia são prontamente aceitas. Esse algoritmo foi aplicado, com sucesso, em problemas de física de altas energia [66], física estatística [67], magnetismo [68, 69], entre outros.

Em nosso trabalho o método de Monte Carlos foi utilizado para investigar os processos de migração atômica em bicamadas Co/Pt. A Figura 2.15 mostra um fluxograma do algoritmo utilizado em nossas simulações representando a lógica fundamental de nossos cálculos.

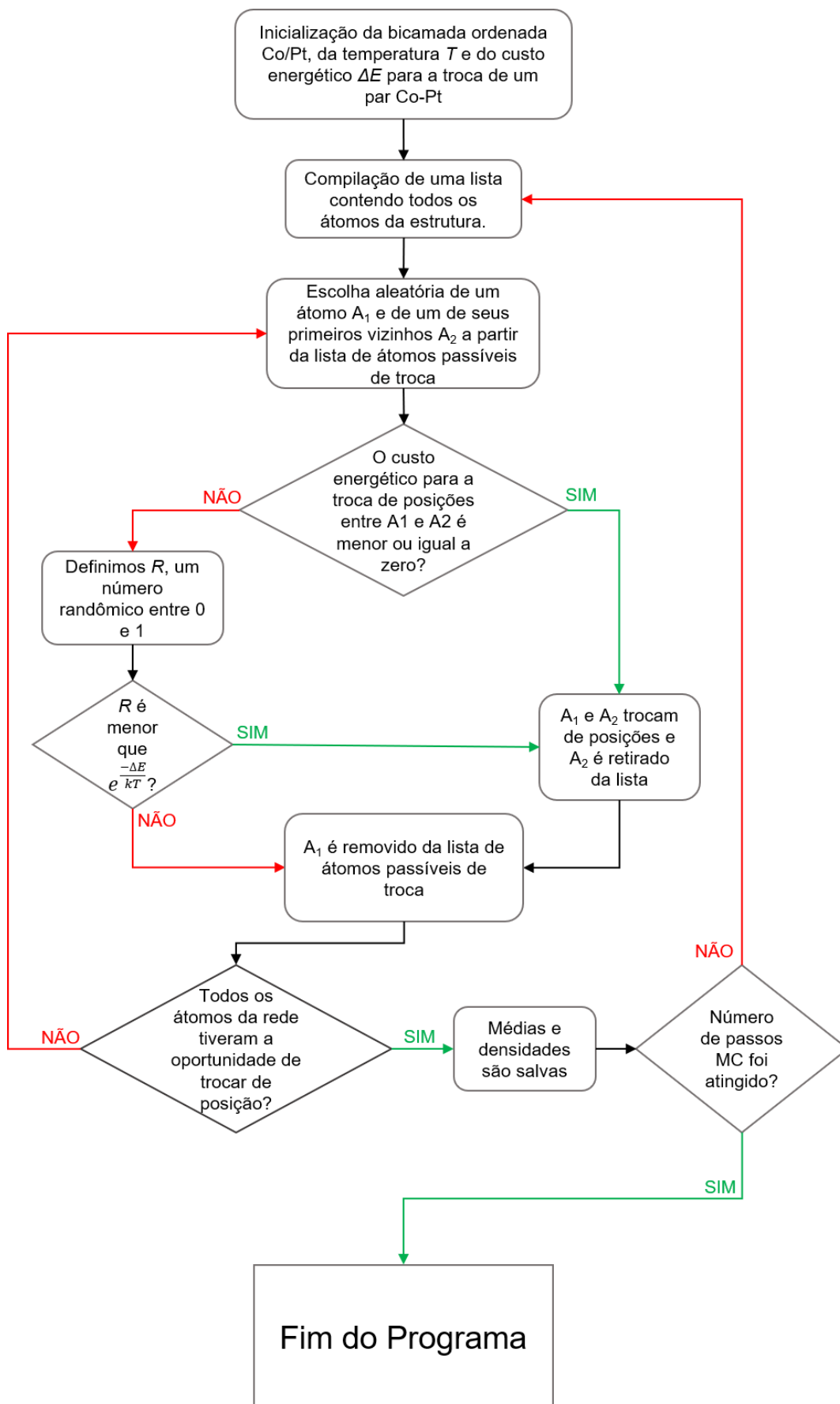


Figura 2.15: Esquema do algoritmo do tipo Metropolis utilizado em nossas simulações da migração em bicamadas Co/Pt.

Partindo do estado inicial, uma bicamada Co/Pt com ordenamento fcc homogêneo, todos os átomos da estrutura, a cada passo MC, têm a possibilidade de trocar de posições com um de seus primeiros vizinhos. Seguindo a proposta do algoritmo Metropolis, a troca será efetivada automaticamente se a diferença de energia entre dois estados consecutivos for negativa ou nula. Caso a diferença de energia seja positiva, a troca de posição entre dois átomos ocorrerá com probabilidade $e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$.

Este algoritmo nos permite investigar o processo de migração atômica em função da temperatura de maneira tão refinada quanto a nossa capacidade de avaliar o custo energético da troca de posição entre dois átomos. O programa efetivamente utilizado nas simulações mostradas neste trabalho, transcrito no apêndice A.1, foi construído de modo a avaliar o custo energético considerando as espécies atômicas envolvidas, ou seja, valores arbitrários para a barreira de energia na troca de pares Co-Co, Pt-Pt ou Co-Pt. Além disso o programa pode considerar o ambiente químico imediato, isto é, atribuir correções na barreira de energia baseadas no número de vizinhos imediatos de mesma espécie, de maneira a favorecer ou não a formação de aglomerados de um material. Por fim, podemos adicionar termos de energia associados à posição perpendicular do átomo de modo a modelar a presença de um gradiente de potencial químico.

2.3.2 Simulações micromagnéticas: o software Mumax

O estudo experimental da dinâmica de reversão induzida por pulsos de correntes foi complementado por simulações elétrico-magnéticas computacionais. A modelagem micromagnética utilizada incorpora fenomenologicamente efeitos quânticos essenciais ao magnetismo com a descrição contínua clássica da magnetização [70]. A principal hipótese deste modelo é que as forças de ordenamento magnético, sejam quais forem suas origens, garantem o paralelismo dos momentos magnéticos dentro de um volume muito maior que o de uma célula unitária do material magnético. Desta maneira, de um ponto de vista computacional, o material pode ser discretizado em células de magnetização uniforme que interagem entre si e com o ambiente de maneira clássica.

Dentre as várias opções disponíveis, o software Mumax foi o escolhido para a execução das simulações desenvolvidas neste trabalho pois é bastante recente e também por ser, devido a sua arquitetura baseada no processamento em unidade gráfica, consideravelmente mais veloz do que as alternativas prontas para o uso. Na evolução temporal do momento magnético normalizado, Mumax considera três contribuições para o torque total: torque de Landau-Lifshitz (LL), torque por transferência de spin do tipo Zhang-Li (ZL) e torque por transferência do tipo Slonczewski (SL). O torque ZL depende de inhomogeneidades na direção de propagação da corrente elétrica, não sendo aplicável em nosso problema. O torque LL descreve a precessão e o decaimento usuais da magnetização em torno de um campo efetivo e pode ser formulado da seguinte maneira [71]:

$$\boldsymbol{\tau}_{LL} = -\alpha\gamma[\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{s})] - \gamma[\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{Eff}] \quad (2-3)$$

na qual α , γ e \mathbf{H}_{Eff} representam, respectivamente, a constante de *damping*, a razão giromagnética do elétron e o campo externo efetivo. A Figura 2.16 ilustra a orientação relativa dessas componentes e os efeitos destes termos de torque para a dinâmica da magnetização.

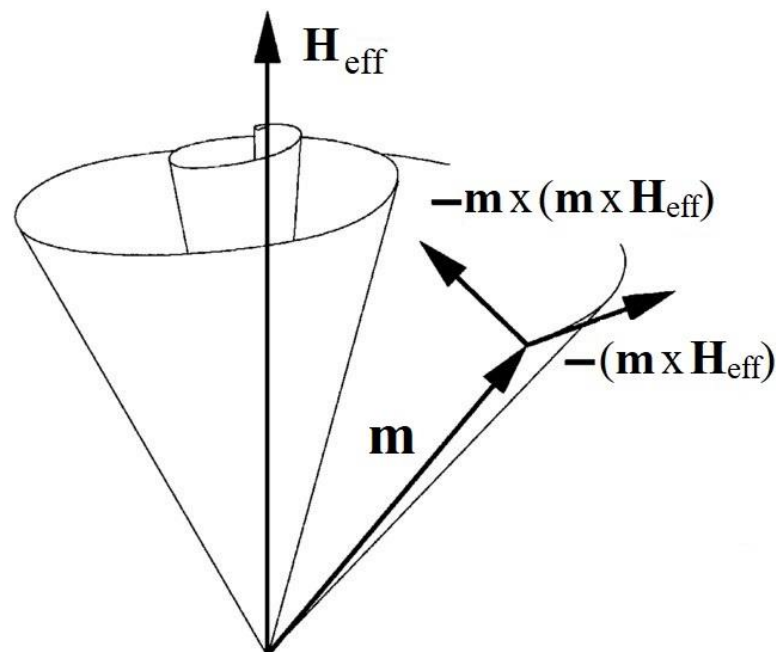


Figura 2.16: A figura ilustra os efeitos das componentes de torque LL. As linhas espessas referem-se à orientação da magnetização (\mathbf{m}) e do campo efetivo (\mathbf{H}_{eff}). A linha fina evidencia a trajetória executada pela magnetização resultante da composição das componentes exibidas. A componente $-\gamma[\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{Eff}]$ causa a precessão enquanto $-\alpha\gamma[\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{s})]$ é responsável pelo amortecimento.

Adaptado de [72].

O torque SL, por sua vez, descreve o comportamento da magnetização na presença de uma corrente elétrica com polarização arbitrária descrito por:

$$\boldsymbol{\tau}_{SL} = B_{DL}[\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{s})] + B_{FL}[\mathbf{m} \times \mathbf{s}] \quad (2-4)$$

na qual \mathbf{m} e \mathbf{s} representam, respectivamente, os versores que apontam na direção da magnetização do material e da polarização de spins da corrente injetada. A comparação desta expressão com o torque LL é direta (Equações (2-3) e (2-4)). Assim, os termos B_{DL} e B_{FL} representam, respectivamente, as amplitudes das componentes de torques efetivo associados ao amortecimento entre os momentos magnéticos (B_{DL}) e um movimento precessional entre eles (B_{FL}). O papel de cada uma dessas componentes pode ser compreendido quando consideramos o estado estacionário de uma corrente pura de spin sendo injetada em um material magnetizado. A Figura 2.17 mostra esquematicamente esta situação.

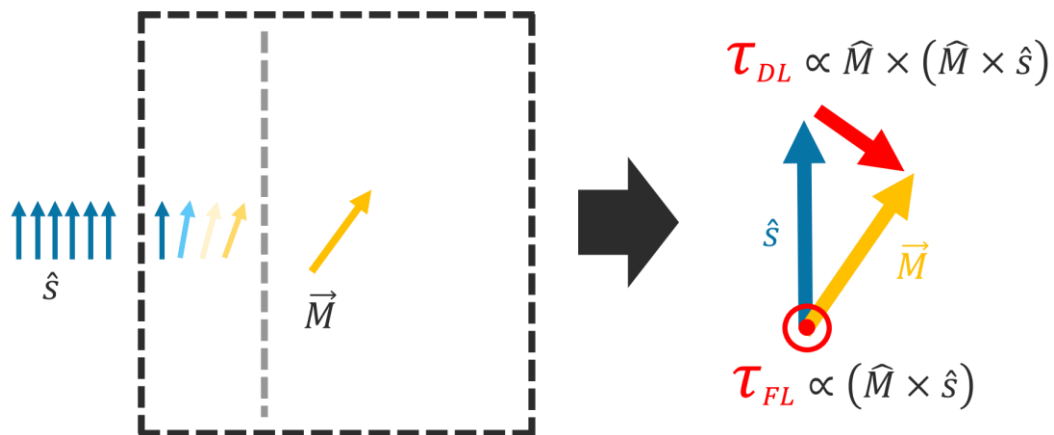


Figura 2.17: Esquema mostrando, no lado esquerdo, uma corrente pura de spin polarizado na direção \hat{s} sendo injetada em um material com magnetização uniforme \mathbf{M} . Do lado direito mostramos as direções relativas de cada componente do torque induzido pela corrente.

No estado estacionário, sem reversão, a corrente de spin relaxa o seu momento magnético e alinha-se à magnetização. Este relaxamento se dá através da transferência de momento entre o material magnetizado e os elétrons da corrente polarizada. Tal variação de momento deve ser mediada pela componente do torque do tipo *Damping-Like* (DL) pois a componente *Field-Like* (FL), devido a sua orientação perpendicular ao plano que contém \mathbf{M} e \mathbf{s} , seria responsável por um movimento de precessional entre as magnetizações. De fato, resultados experimentais,

computacionais e estimativas teóricas têm sido consistentes na observação de que a componente DL do torque possui papel majoritário em processos de reversão magnética por torque de transferência de spin (STT) em sistemas metálicos [73]. Porém, no caso de processos de reversão induzida por torque de spin-órbita (SOT), novos resultados experimentais vêm demonstrando a necessidade de se considerar termos FL para completa descrição do mecanismo de reversão [74–76]. Na realidade, a natureza exata dos processos de polarização em sistemas com alto acoplamento spin-órbita (SOC) ainda está em debate, assim como a compreensão microscópica dos mecanismos de absorção da corrente de spin em interfaces de estruturas com baixa dimensionalidade [73, 77–80].

As componentes de torque induzido por corrente podem ser diretamente associadas a campos magnéticos proporcionais à densidade de corrente (J_C). Os campos efetivos do tipo FL e DL são descritos, respectivamente, por $\mathbf{B}_{FL} = \epsilon' (J_C \theta_{SHE} \hbar / M_S e d) \mathbf{s}$ e $\mathbf{B}_{DL} = (J_C \theta_{SHE} \hbar / M_S e d) \mathbf{m} \times \mathbf{s}$. Nestas equações θ_{SHE} representa a fração de polarização da densidade de corrente, M_S a magnetização de saturação do material magnético, e a carga fundamental do elétron e d a espessura da camada magnética. Desta maneira, ϵ' pode ser compreendido como um parâmetro que define a razão entre as componentes do torque induzido por corrente. A escolha, neste trabalho, por esta descrição fenomenológica decorre do fato de que a origem física para a componente de torque FL e o seu papel nos mecanismos SOT ainda são temas em profunda discussão na literatura científica [81–84]. O código fonte utilizado em algumas de nossas simulações pode ser visto no apêndice A.2.

3 MULTICAMADAS Co/Pt: CRESCIMENTO COLUNAR E O ACOPLAMENTO MAGNÉTICO COM CeO₂

Materiais ditos multifuncionais apresentam, simultaneamente e de maneira acoplada, dois ou mais comportamentos não lineares, sejam eles magnéticos, elétricos ou estruturais. A incorporação tecnológica destes materiais pode representar uma resposta às necessidades contemporâneas de eficiência e performance. Desta maneira, a busca por sistemas que integrem várias funcionalidades se encontra na fronteira da pesquisa em ciência dos materiais [85]. O desenvolvimento de materiais magnéticos transparentes no espectro visível, por exemplo, permitiria a emergência de inovações tecnológicas não só para dispositivos spintrônicos como também magneto-ópticos [86]. O dióxido de cério (CeO₂, também conhecido por céria), estequiométrico ou com vacâncias de oxigênio (CeO_{2-x} com $x < 0.4$), tem uma grande gama de aplicações tecnológicas como em processos de catálise, polimento, filtros de infravermelho, ação bactericida e antioxidante, dentre outras [87]. Na geometria de filmes ultrafinos nanocristalinos, o dióxido de cério é transparente, isolante e apresenta ferromagnetismo não convencional em temperaturas superiores à temperatura ambiente. Este comportamento ferromagnético é associado à presença de defeitos e, em especial, à formação de vacâncias de oxigênio [88]. A integração de camadas de CeO₂ a sistemas magnéticos já estabelecidos permite também explorar a integração deste material em aplicações de spintrônica e magneto-ópticas [32].

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais referentes à caracterização magnética e estrutural do sistema [MC-(Co/Pt)]/Pt e das estruturas híbridas [MC-(Co/Pt)]/Pt/CeO₂. De maneira a investigarmos o acoplamento magnético entre as multicamadas e o filme de céria, foram fabricadas heteroestruturas com intercamadas de Pt de espessura variável. Inicialmente são apresentados e discutidos os efeitos do recobrimento de Pt em relação às propriedades magnéticas das multicamadas Co/Pt isoladas. A evolução dos ciclos de histerese e da morfologia de domínios magnéticos com a espessura da camada de recobrimento de Pt evidenciou o caráter colunar do crescimento das amostras MC-(Co/Pt). Em seguida, apresentaremos uma análise comparativa da estrutura de domínios magnéticos observadas por imageamento de MFM das superfícies das amostras [MC-(Co/Pt)]/Pt

e [MC-(Co/Pt)]/Pt/CeO₂. Tal análise evidenciou um mapeamento da estrutura de domínios magnéticos das amostras MC-(Co/Pt) no filme de CeO₂. Esta reprodução projetiva dos domínios magnéticos se deu através da permeabilidade magnética da intercamada de Pt aos campos magnéticos de fuga das MC-Co/Pt. Além disso, o efeito dos campos magnéticos de fuga gerados nas paredes de domínios magnéticos formados na MC-(Co/Pt) sobre o acoplamento magnético MC-(Co/Pt)] e CeO₂ intermediado através da intercamada de Pt de espessura variável é colocado em evidência.

3.1 O ACOPLAMENTO TIPO CONTÍNUO-GRANULAR EM MC-(Co/Pt)

As amostras de multicamadas Co/Pt estudadas neste trabalho exibem, além da forte anisotropia magnética perpendicular, valores das magnetizações de saturação e de magnetização remanente bastante elevados, em comparação ao cobalto metálico, consistentes com a literatura existente para amostras similares [17, 89, 90]. Em trabalhos anteriores, porém, foi observado que o sistema MC-(Co/Pt), quando recoberto por camadas de platina, apresenta um certo grau de dependência de suas propriedades magnéticas com a espessura destas camadas de recobrimento [39]. Neste trabalho, medidas de imageamento MFM da morfologia de domínios magnéticos para estas amostras nos auxiliaram a compreender a interrelação entre a espessura do filme de Pt e as propriedades magnéticas do sistema como uma evidência do caráter granular dos filmes de multicamadas Co/Pt.

A Figura 3.1 mostra curvas de histerese e detalhes do comportamento da magnetização de remanência e da coercividade magnética (H_C) para amostras MC-(Co/Pt) quando a espessura da camada de recobrimento de platina varia de 3 nm até 20 nm.

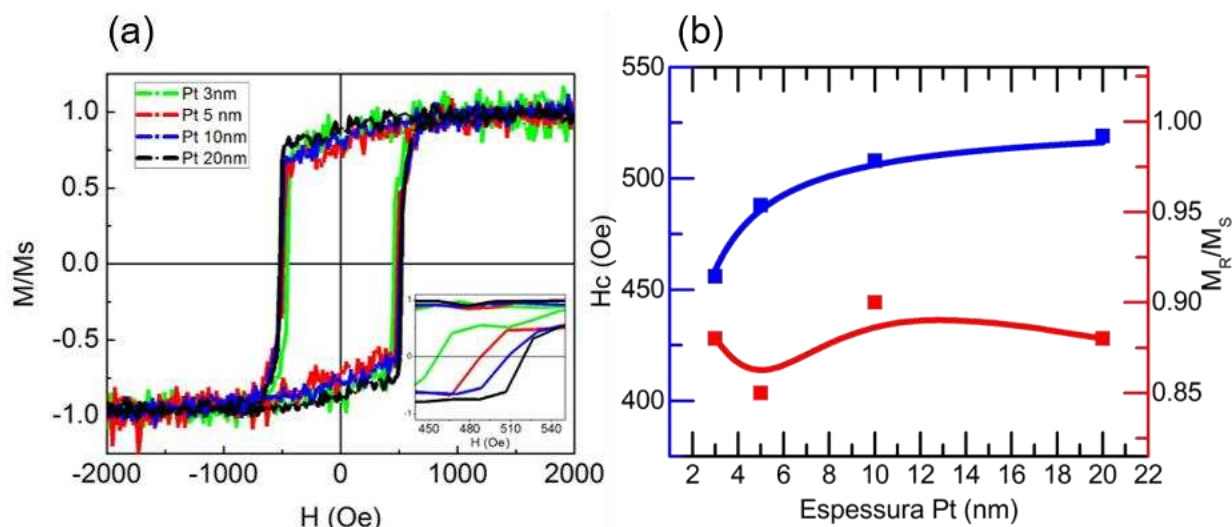


Figura 3.1: (a) Ciclos de histerese para amostras MC-Co/Pt com diferentes espessuras de da camada de recobrimento de Pt. O *inset* mostra detalhes da região entorno do campo coercivo, isto é, entre 450 Oe e 540 Oe. (b) Síntese dos valores de campo coercivo, H_c , (em azul) e magnetização de remanência perpendicular, M_R/M_S , (em vermelho) em função da espessura da camada de recobrimento de platina. A linha em azul representa o ajuste de uma curva proporcional ao inverso da espessura aos pontos experimentais. Por outro lado, a linha vermelha contínua é meramente uma guia para os olhos.

É possível observar que tanto a magnetização remanente quanto a coercividade variam com a espessura da camada de recobrimento de platina. Porém os valores de campo coercivo aparentam exibir um comportamento bastante característico. A curva em azul da Figura 3.1 representa o melhor ajuste dos pontos experimentais e ela corresponde a uma função que é diretamente proporcional ao inverso da espessura da camada de Pt. A influência da camada de recobrimento de Pt também foi observada na morfologia dos domínios magnéticos das amostras MC-(Co/Pt) no estado remanente, como pode ser visto na Figura 3.2.

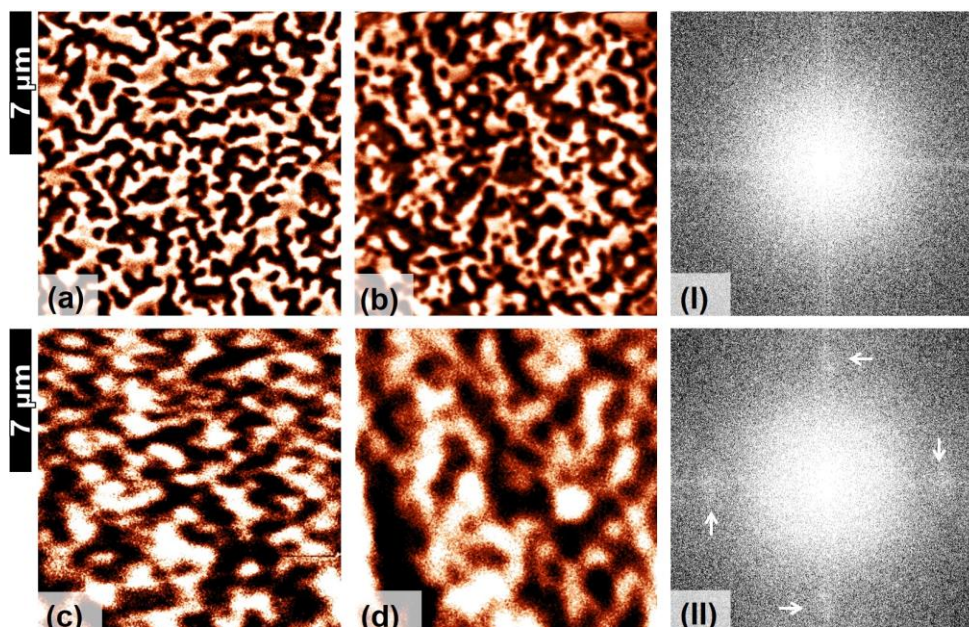


Figura 3.2: Imagens de microscopia de força magnética para amostras MC-(Co/Pt) no estado remanente com diferentes espessuras da camada de recobrimento de platina: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 20 nm. A área de todas estas imagens é de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$. As imagens (I) e (II) são as transformadas de Fourier 2D das imagens (a) e (d), respectivamente. Os detalhes na imagem (II) evidenciam a granulação observada nas bordas de domínios em amostras com espessuras $\geq 10\ \text{nm}$ da camada de recobrimento de platina.

Nas imagens (a) e (b) da Figura 3.2, que se referem, respectivamente, às amostras com recobrimentos de Pt com 3 nm e 5 nm de espessura, observa-se uma morfologia de domínios caracterizada por um padrão de labirintos não-conectados e irregulares, comparáveis aos padrões exibidos por outros sistemas de alta anisotropia magnética perpendicular em estado remanente relatados na literatura [91]. Com o aumento da espessura da camada de recobrimento de platina, percebe-se uma perda de contraste nas bordas dos domínios que podemos descrever como uma perda de abrupticidade devido ao aparecimento de irregularidades ou granulação (*jaggedness*). As figuras (c) e (f) são as transformadas de Fourier das imagens (a) e (e), respectivamente, e não registram mudanças significativas além da presença de artefatos visuais (setas brancas) como no caso da figura (f), que exibe uma periodicidade de aproximadamente 60 nm. Estes artefatos estão associados à granulação observada nas bordas de domínios das amostras com camadas de recobrimento de Pt com espessuras de 10 nm e 20 nm, figuras (d) e (e), respectivamente. Através de uma inspeção cuidadosa das imagens MFM se observa que tanto a largura quanto o formato dos domínios magnéticos variam com o aumento da espessura da camada de platina.

Considerando o padrão de labirintos não conectados e não ordenados de nossas amostras, a caracterização objetiva dos perfis morfológicos dos domínios magnéticos pode ser um desafio. De modo a avaliar quantitativamente a variação morfológica nos padrões de domínios, foi obtida a chamada dimensão fractal (D_f) das imagens dos domínios magnéticos para as amostras com diferentes espessuras da camada de recobrimento de Pt. Assim, é possível verificar que ambos, o campo coercivo e a dimensão fractal da morfologia de domínios magnéticos, exibem uma dependência com o inverso da espessura da camada de Pt. A Figura 3.3 mostra a correlação entre os valores D_f e H_C para diferentes espessuras da camada de recobrimento de Pt. Nesta figura as linhas contínuas representam os melhores ajustes de funções da forma $c_1 \pm c_2/t$, em que c_1 e c_2 são constantes arbitrárias e t é a espessura da camada de recobrimento de platina. Desta maneira, c_2 representa uma contribuição de superfície para a coercividade das amostras MC-[Co/Pt]/Pt (t nm) enquanto c_1 refere-se a uma componente volumétrica. Isso sugere a ocorrência de uma correlação entre a espessura da camada de recobrimento e as propriedades magnéticas da estrutura. Uma hipótese razoável é a conexão com a morfologia colunar característica encontrada em multicamadas Co/Pt. A estrutura colunar gera inhomogeneidades no acoplamento de troca J_{ij} ao longo do material, pois o acoplamento de spins em sítios localizados em colunas diferentes certamente possui valores J'_{ij} distintos dos valores J_{ij} intra-colunares. Essencialmente, regiões com variações ΔJ_{ij} mais pronunciadas tendem a gerar paredes de domínios magnéticos, cujos campos de fuga atuam no acoplamento magnético inter-colunas nas MC-Co/Pt. Assim, a redução da bidimensionalidade da configuração de domínios magnéticos favorece a formação de linhas de paredes de domínios aleatórias que representam centros de ancoramento (pinning) no processo de magnetização. Admitindo que esse processo de magnetização é predominante, a coercividade decorrente dele é proporcional ao gradiente da densidade de energia $\sigma \sim J^{1/2}$ [92](pag. 279) das paredes de domínios magnéticos, $H_C = \left(\frac{1}{2}\right) \nabla \sigma / M_S$ [92](pag. 329). Assim, a redução da dimensionalidade atua de modo a aumentar a largura da distribuição de campos de reversão (switching) de magnetização, promovendo o aumento da coercividade observado na Figura 3.3.

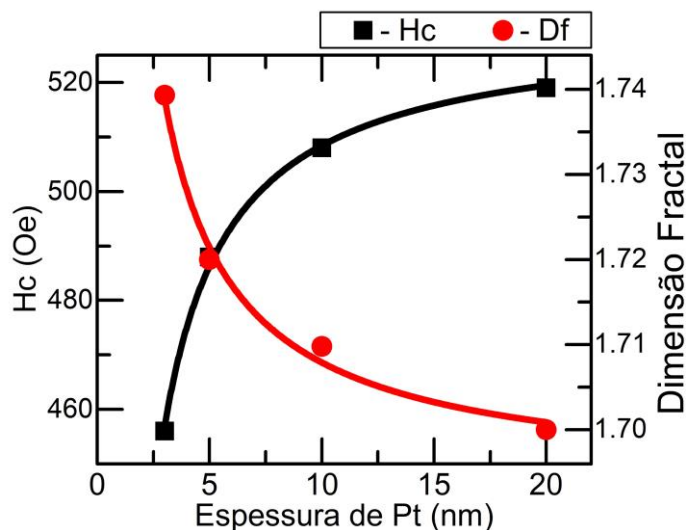


Figura 3.3: Dimensão fractal D_f (em vermelho) e coercividade (em preto) em função da espessura da camada de recobrimento de platina. Quadrados em preto e círculos em vermelho representam os valores experimentais, enquanto as linhas sólidas representam o melhor ajuste a uma função diretamente proporcional ao inverso da espessura.

O modo de crescimento de multicamadas Co/Pt é, reconhecidamente, do tipo camada-por-camada e colunar [93, 94]. Isto é, o crescimento dos grãos metálicos ocorre preferencialmente na direção transversal ao plano do substrato e assim colunas tendem a ser formadas mesmo mantendo o preenchimento planar. A microestrutura colunar é majoritariamente observada em depósitos sintetizados a partir de técnicas de deposição por vapor e sua ocorrência depende fortemente das condições de deposição como pressão, temperatura e taxa de deposição [95]. Porém, um fator comum em todos os sistemas que apresentam estruturas colunares é a mobilidade atômica limitada do material depositado ou, em alguns casos, uma grande diferença entre a mobilidade destes na superfície do substrato e na superfície do grão.

Um dos aspectos característicos dos materiais que exibem crescimento colunar é a formação de fronteiras entre os grãos que resultam em descontinuidades ordenadas, profundas e perpendiculares à superfície dos filmes [95, 96]. No caso das MC-(Co/Pt) a microestrutura colunar, com tamanho médio de grãos na ordem de dezenas de nanômetros, foi observada em amostras depositadas por epitaxia por feixe molecular (MBE) [93, 97], evaporação por feixe de elétrons [98] e, como em nossas amostras, por *sputtering* [99].

Como dito anteriormente, as amostras descritas neste trabalho são recobertas por camadas de platina com diferentes espessuras, um material paramagnético com um valor de susceptibilidade que chega a ser desprezível, quando comparado à

resposta magnética das multicamadas. Assim, estas camadas de recobrimento deveriam, ordinariamente, causar uma influência negligenciável ao comportamento magnético do sistema. Porém, como visto na Figura 3.1, as camadas de recobrimento de Pt interferem nas propriedades magnéticas das amostras. Uma possível explicação para este fenômeno está justamente no crescimento colunar das multicamadas que, aliado ao preenchimento intergranular provocado pela camada de recobrimento de platina faz com que surja o chamado efeito de Acoplamento Contínuo-Granular, CGC (*Continuous Granular Coupling*).

Inicialmente, antes do recobrimento de platina, o sistema MC-(Co/Pt) tem seus grãos colunares fracamente acoplados magneticamente [98], seja devido às fronteiras de grão ou aos veios intercolunares que tendem a diminuir o acoplamento J_{ij} . Porém, com a deposição de platina promove-se o preenchimento destes espaços intergranulares e, devido aos efeitos de polarização interfacial discutidos na introdução, os átomos de platina passam a contribuir para o acoplamento magnético entre as colunas de MC-(Co/Pt). Ou seja, a camada contínua de platina permite a intensificação do acoplamento magnético intergrãos no sistema colunar das multicamadas de cobalto e platina. Fenômeno análogo já tinha sido observado em sistemas CoCrPt/Pt/(Co/Pt)_x por Sonobe *et al* [100–102], que os denominou de mídias contínua/granulares acopladas. Desta forma, o aumento sistemático do campo coercivo, valor que representa o campo necessário para a promoção da reversão magnética coerciva, em função da espessura da camada de recobrimento de platina, coloca em evidência um provável aumento no acoplamento de troca magnética ($\sigma_W \sim \Delta J^{1/2}$) intergrãos no sistema de multicamadas de cobalto e platina.

3.2 O ACOPLAMENTO INTERCAMADAS NO SISTEMA MC-(Co/Pt)/Pt/CeO₂

Em trabalhos anteriores observou-se dois regimes de comportamento magnético com a adição de céria sobre as multicamadas [39]. Estes regimes estariam associados a estados de acoplamento magnético mediados pelas diferentes espessuras da camada de recobrimento de platina, agora chamada de intercamada ou camada espaçadora (ou *spacer*) [39]. Na Figura 3.4 é possível comparar diretamente as curvas de magnetização para as diferentes espessuras da camada de platina, com e sem a presença da camada de céria no topo da camada de Pt.

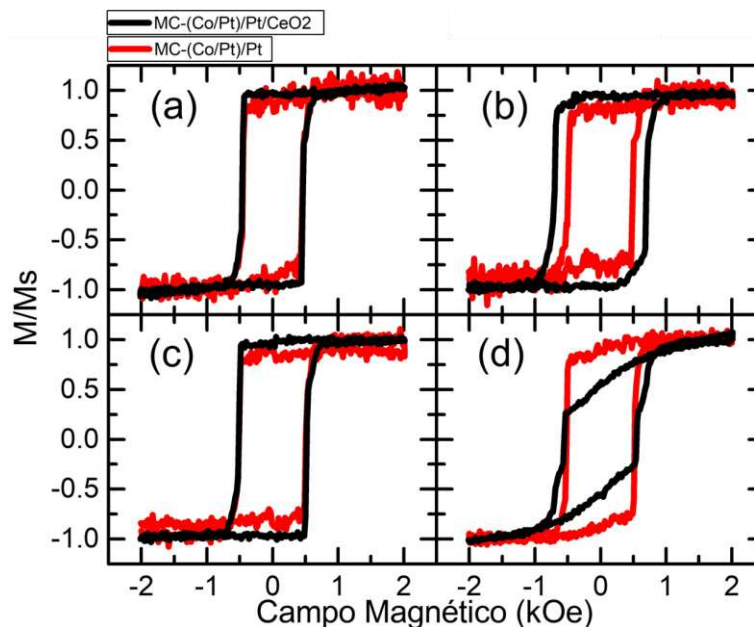


Figura 3.4: Curvas de magnetização para as multicamadas antes (em vermelho) e depois (em preto) da eletrodeposição do filme de céria. Os quatro painéis referem-se às diferentes espessuras da camada de espaçadora de platina: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm e (d) 20 nm. O campo externo foi aplicado perpendicularmente ao plano do filme.

Nos casos em que a espessura da camada espaçadora de platina é menor, ou igual, a 10 nm o formato das curvas de histerese apresentam poucas alterações além do aumento relativo da magnetização de remanência perpendicular, como pode ser visto na Figura 3.5 que também mostra a variação de M_R/M_S em função da espessura da intercamada para as amostras com e sem céria. A amostra com intercamada de Pt de espessura igual a 20 nm, por outro lado, passa a exibir, após a deposição de CeO_2 , comportamento magnético bastante diverso quando comparado ao sistema MC-(Co/Pt) original. Observamos, por exemplo, que a magnetização de remanência é de apenas 55% do valor de M_S . Além da remanência magnética muito inferior ao valor observado no caso das multicamadas isoladas, a rápida reversão magnética dá lugar a patamares de magnetização com uma grande distribuição de campos de reversão (*switching*).

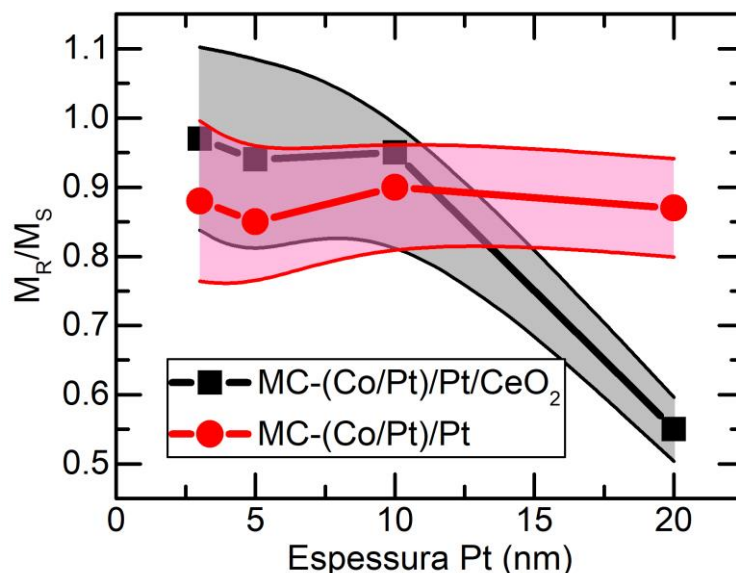


Figura 3.5: Magnetização de remanência das multicamadas Co/Pt antes (em vermelho) e depois (em preto) da integração do filme de céria para diferentes espessuras da intercâmara de platina e intervalos de confiança sombreados.

Estas diferenças tão pronunciadas da amostra com intercâmara de Pt com 20 nm estão associadas a um regime de fraco acoplamento magnético. Isto é, neste regime, assim como no caso das amostras de heteroestruturas híbridas de MC-Co/Pt e CeO₂ com intercâmaras espaçadoras de ouro [32], a reversão magnética da camada de CeO₂ ocorre de maneira quase independente à reversão da magnetização das multicamadas. A variação abrupta, observada em campo magnético aplicado de $H = 550$ Oe, está associada à reversão independente da magnetização das multicamadas Co/Pt, enquanto as porções de variação suave da magnetização referem-se ao processo de reversão da magnetização da camada de céria. Desta maneira, os patamares de magnetização corresponderiam, aproximadamente, à orientação antiparalela das magnetizações. Como o processo de reversão magnética da camada de céria não é tão abrupto, quando a reversão das MC-(Co/Pt) ocorre ainda existe uma porção da magnetização da camada de céria a ser revertida, o que dá origem ao patamar observado.

Outro indício do acoplamento magnético entre as camadas de MC-(Co/Pt) e de CeO₂ é a observação da morfologia de domínios magnéticos característica das multicamadas Co/Pt mesmo após a adição da céria. A Figura 3.6 mostra imagens de MFM de amostras de multicamadas Co/Pt com recobrimento de céria espaçadas por uma camada de 5 nm de platina. Nesta figura mostramos também, para comparação, imagens de MFM para as amostras de multicamadas com apenas o recobrimento de platinas, sem céria.

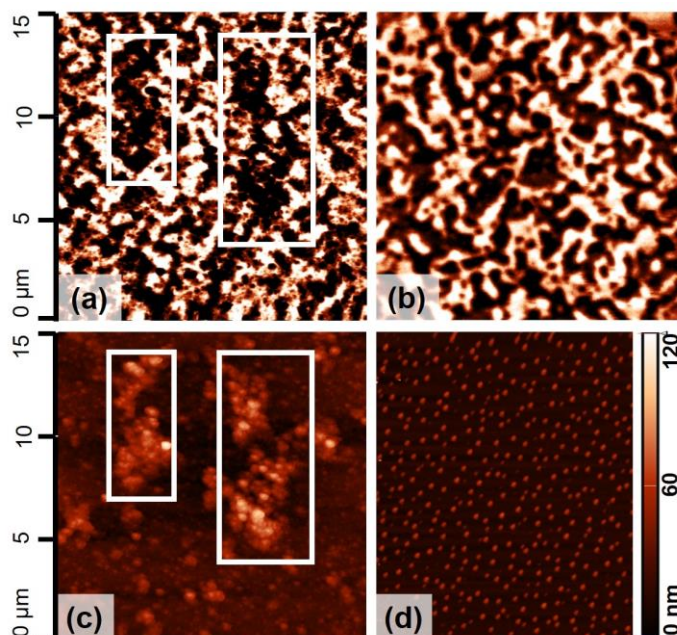


Figura 3.6: No alto, imagens de MFM da superfície (a) de uma multicamada Co/Pt com 5 nm de recobrimento de Pt e (b) da camada de recobrimento de céria dessa mesma multicamada Co/Pt. Abaixo, imagens de AFM destas respectivas áreas. Incidentes topográficos do filme de céria, marcados em branco em (c), podem também ser vistos na imagem magnética (a). Esta correlação evidencia o impacto da alta rugosidade dos filmes de CeO_2 nas medidas de MFM. As imagens MFM para as multicamadas Co/Pt isoladas são, por outro lado, bem definidas devido à baixa rugosidade superficial como pode ser visto em (d). Todas as imagens correspondem a áreas de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$.

A comparação entre as imagens AFM/MFM é direta, porém devemos considerar os artefatos visuais que a alta rugosidade da camada de céria pode induzir. Os filmes eletrodepositados de céria são nanocristalinos e caracterizados pela grande irregularidade topográfica. Quando a ponta de prova apresenta um perfil de rugosidade superficial do CeO_2 da mesma ordem do afastamento perpendicular utilizado na segunda passagem do MFM, o desacoplamento entre os sinais magnéticos e topográficos fica prejudicado. Via de regra, prevalece o sinal topográfico. Os contornos retangulares brancos na Figura 3.6 evidenciam uma região escura comum às duas imagens. Como o contraste magnético é muito mais fraco que o sinal topográfico no modo AFM, a região escura na imagem MFM da Figura 3.6 (a) representa um ruído topográfico superposto à imagem magnética. Um outro exemplo desta superposição é mostrado na Figura 3.7, que mostra um detalhe da mesma amostra, na qual podemos ver claramente pontos escuros associados ao perfil superficial em meio à região clara e homogênea de um domínio magnético. Desta maneira, quando observamos a Figura 3.6 (a) e consideramos apenas os aspectos em grande escala percebemos uma grande semelhança entre as configurações de domínios dos dois sistemas. Essa correlação indica que o campo magnético emanado

pelos domínios das MC-(Co/Pt) é capaz de induzir a mesma polarização na camada de CeO₂, reproduzindo assim o padrão observado nas multicamadas Co/Pt.

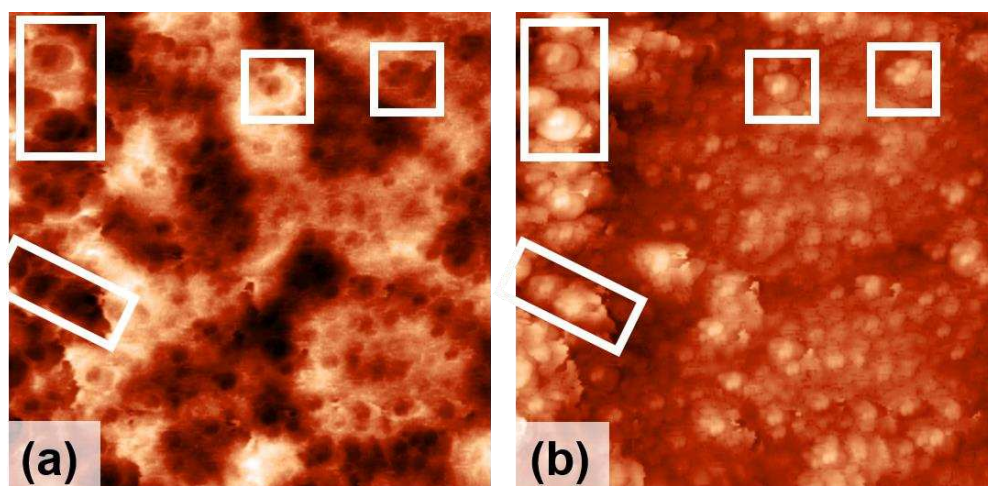


Figura 3.7: Imagem de MFM (a) e de AFM (b) correspondentes a áreas de 5 μm x 5 μm da superfície da camada de céria integrada à multicamada Co/Pt através de uma intercâmara de platina com 5 nm de espessura.

Estas observações evidenciam a ocorrência de um mapeamento direto do padrão de domínios magnéticos das MC-Co/Pt na camada de CeO₂. Portanto, é bastante efetiva a permeabilidade magnética da camada espaçadora de Pt.

3.2.1 O campo de fuga de domínios magnéticos da MC-(Co/Pt)

Como visto anteriormente, as imagens de microscopia de força magnética revelaram que o padrão dos domínios magnéticos no filme de óxido de cério, quando depositado sobre o sistema MC-(Co/Pt), é bastante similar à própria morfologia magnética das multicamadas. Isto se deve ao campo de fuga de seus domínios magnéticos que conseguem permear a camada espaçadora de Pt. Porém, as modelagens e simplificações usuais utilizadas para o cálculo das intensidades destes campos de fuga resultam em valores muito baixos (dezenas de Oe), que seriam insuficientes para promover a reversão magnética das camadas de CeO₂ [29, 31].

Utilizando o modelo de Kieselev *et al.* [103], que obtém analiticamente o perfil do campo de fuga para sistemas de multicamadas magnéticas que apresentam anisotropia magnética perpendicular e domínios magnéticos do tipo bandas ou listras (ou *stripes*). Através da equação (3-1) que é descrita abaixo, estimamos o campo

emanado pelos domínios magnéticos do sistema MC-(Co/Pt). A equação (3-1) expressa a componente perpendicular do campo de fuga em qualquer ponto do plano da seção transversal acima do domínio magnético.

$$H_{z-fuga}(x, z) = 4M_0 \left[\arctan \left[\frac{\cos(2\pi x/D)}{\sinh(2\pi z/D)} \right] - \arctan \left[\frac{\cos(2\pi x/D)}{\sinh(2\pi[z+h]/D)} \right] \right] \quad (3-1)$$

Nesta equação, M_0 refere-se à magnetização de remanência e D é o período de repetição dos domínios do tipo listras ou bandas. Por conveniência, utilizamos a posição adimensional x/D , que representa a posição ao longo do plano do filme, e z/D , que é a altura da coordenada (x, z) em relação à superfície das multicamadas. Na convenção adotada, x/D igual a zero representa o centro de um domínio dito positivo (no qual a magnetização é normal à superfície e aponta para “cima”), x/D igual a $\pm 1/4$ representa a borda do domínio (no qual a magnetização passa a apontar para “baixo”) e, por fim, em x/D igual a $\pm 1/2$ é novamente uma região de borda na qual a magnetização volta à orientação positiva em z . A Figura 3.8 (a) mostra um esquema dos parâmetros utilizados, seus valores e, em (b), os perfis da componente perpendicular do campo de fuga obtidos a diferentes distâncias z da superfície da amostra.

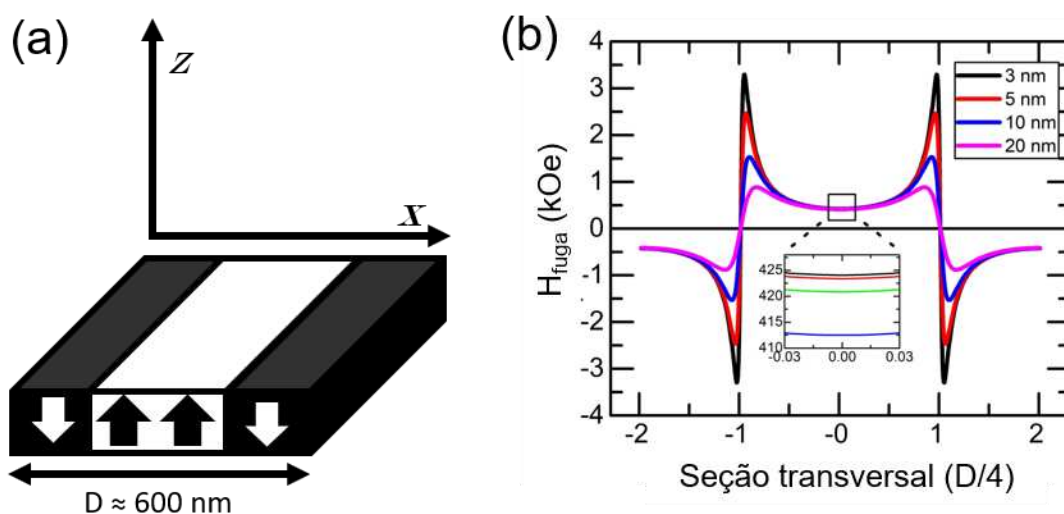


Figura 3.8: (a) Sistema de coordenadas utilizado no cálculo H_{fuga} . Em detalhe o valor do período médio determinado para a estrutura de domínios do tipo bandas ou listras [32]. (b) Perfis do campo de fuga (H_{fuga}) em função da posição em unidades de $(D/4)$. Perfis calculados para diferentes distâncias (z) medidas a partir da superfície do filme magnético.

Percebemos que no centro do domínio, $x/D = 0$, ponto usualmente utilizado nas simplificações encontradas na literatura, o campo de fuga é relativamente pouco intenso e, inclusive, varia muito pouco, em torno de 12%, quando aumenta-se de 3 nm para 20 nm a distância em relação à superfície da multicamada em que estimamos o campo magnético. Por outro lado, nas bordas de domínios os campos são muito mais intensos. No caso de distância de 3 nm e 5 nm, estes campos de bordas são fortes o suficiente para saturar a magnetização da camada de céria. Ademais, a variação de intensidades do campo de borda pode atingir até 70% com distanciamentos similares aos nossos casos experimentais. Além desta variação de intensidade também é observado, com o aumento da distância, uma suavização do pico máximo do campo de borda. Uma hipótese bastante razoável é que esta suavização dá origem da granulação, ou melhor, a perda de abrupticidade das fronteiras de domínios magnéticos observadas nas imagens MFM para as amostras com 10 nm e 20 nm de recobrimento de platina, conforme a Figura 3.2. Para espessuras menores que 10 nm, os campos gerados pelas bordas de domínios magnéticos das multicamadas (Co/Pt) possuem intensidade suficiente para polarizar e reverter, pelo menos localmente, a magnetização da camada de céria. Desta forma, os perfis de intensidade de campo de fuga da multicamada Co/Pt podem promover a reprodução da morfologia de domínios das MC-(Co/Pt) nos filmes de CeO₂, conforme observamos nas imagens de microscopia de força magnética.

3.2.2 Mecanismo de acoplamento magnético em MC-(Co/Pt)/Pt/CeO₂

As caracterizações das propriedades magnéticas das multicamadas e das estruturas híbridas nos permitiram traçar uma hipótese mais concreta sobre o mecanismo de acoplamento magnético nas heteroestruturas MC-(Co/Pt)/Pt/CeO₂. Devemos destacar que existem dois fenômenos concorrentes e simultâneos nestas estruturas: (i) o acoplamento contínuo-granular (CGC), promovido pela camada espaçadora de platina, e o (ii) projeção da configuração de domínios via campos de fuga da borda dos domínios. Este segundo fenômeno é altamente dependente da distância entre os filmes, isto é, da espessura da intercâmara espaçadora de platina. A Figura 3.9 mostra, esquematicamente, a estrutura estudada neste trabalho. Nela destacamos alguns efeitos e algumas de suas propriedades como a estrutura colunar das multicamadas e projeção de domínios magnéticos da multicamada Co/Pt na

camada de céria. Detalhes na figura mostram imagens experimentais de MFM das regiões entre domínios magnéticos para as correspondentes espessuras da camada intermediária de Pt e as correlacionam aos perfis do campo de fuga. Desta maneira, ficam evidenciados os efeitos da suavização do campo de borda com a distância crescente.

Com o aumento da espessura da camada de platina o primeiro efeito melhora, devido ao preenchimento dos espaços intercolunares. O fortalecimento do acoplamento magnético intergrãos nas multicamadas causa o aumento observado na coercividade das multicamadas. Por outro lado, o aumento da espessura da camada espaçadora causa o distanciamento entre os filmes magnéticos resultando, assim, na diminuição da intensidade do campo que atua na camada de CeO_2 , que é proveniente dos domínios magnéticos das MC-(Co/Pt). Esses campos de fuga que permeiam a camada de Pt, são os mediadores do acoplamento magnético. Para o caso de filmes de platina com baixas espessuras, os campos de borda emanados pelas multicamadas são intensos e abruptos, causando a polarização e nucleação de domínios magnéticos na camada de céria. Este é o caso observado na Figura 3.4 (a), (b), (c), onde o processo de reversão da magnetização da céria é simultâneo à reversão das multicamadas. Assim, observamos para o sistema global um processo de reversão muito semelhante ao da multicamada (Co/Pt) isolada. Porém, no caso (d) da Figura 3.4, onde a camada espaçadora é de 20 nm, o campo de fuga das multicamadas Co/Pt não é mais intenso o suficiente para nuclear e acoplar domínios magnéticos na camada de céria. Desta maneira, é possível observar no ciclo de histerese da estrutura completa, os processos de reversão individuais das magnetizações da multicamada Co/Pt e da camada de céria, que ocorrem de maneira quase independente.

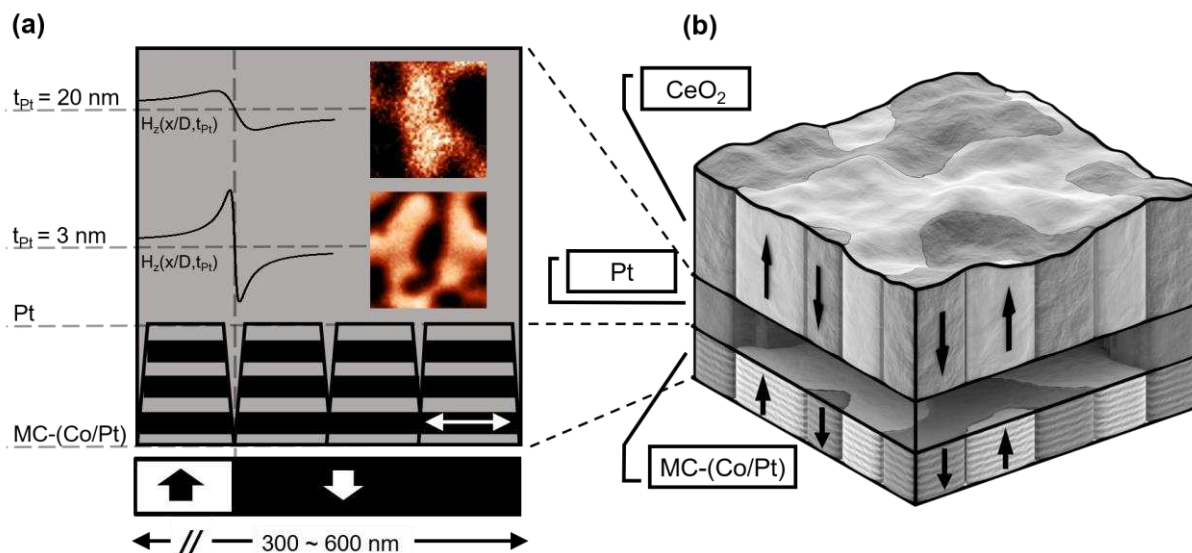


Figura 3.9: Ilustrações esquemáticas da (a) estrutura colunar das MC-(Co/Pt) e a penetração da camada de Pt nos espaços vazios intercolunares. Esquema da estrutura de empilhamento de camadas magnéticas é mostrado em (b). A intercamada de platina foi removida para uma melhor visualização da projeção da estrutura de domínios da MC-(Co/Pt) através da intercamada de Pt na camada de céria. As setas escuras indicam as direções da magnetização perpendicular ao plano dos domínios magnéticos.

Por fim, cabe destacar que a coercividade dos ciclos de histerese MxH das amostras MC-Co/Pt(t) e MC-Co/Pt(t)/CeO₂ difere das coercividades individuais das MC-Co/Pt e CeO₂. Uma provável explicação para isso é que as bordas de domínio magnéticos das MC-Co/Pt geram campos de ancoramento (*pinning*) responsáveis pela coercividade observada. A coercividade decorrente do *pinning* de paredes de domínios magnéticos colocadas em movimento por um campo magnético externo devido a campos magnéticos perpendiculares abruptos gerados por grandes defeitos planares pode ser descrito pelo gradiente de pressão magnética exercida sobre a parede de domínio [92](pág. 329). Admitindo o intervalo de variação do gradiente da ordem do tamanho do defeito, então a coercividade é dada por $H_c = \left(\frac{1}{2}\right) \nabla \sigma / M_s$, na qual σ é a densidade de energia da parede de domínio em movimento e M_s é a magnetização de saturação da camada.

4 MULTICAMADAS Co/Pt: ESTABILIDADE TÉRMICA

Devido aos efeitos de dissipação térmica, aplicações em nanoeletrônica exigem materiais com estabilidade térmica em intervalos de temperatura ao redor da temperatura ambiente. Algo imprescindível no caso de dispositivos spintrônicos para armazenamento de dados onde a confiabilidade do sistema está atrelada à longevidade da configuração e chaveamento magnético. Um parâmetro de interesse é o chamado fator de estabilidade térmica (Δ) dado por $\Delta=(K_U V/k_B T)$ [104], onde K_U é a constante de anisotropia e representa uma densidade de energia, V é o volume do material, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Desta maneira, o fator de estabilidade térmica representa um parâmetro de comparação entre a energia térmica e a energia de anisotropia magnética. Com a miniaturização do *bit* magnético a constante de anisotropia passa a ser um dos parâmetros fundamentais para considerações sobre a estabilidade térmica. Cabendo lembrar que a própria anisotropia magnetocristalina, resultante da interação da magnetização espontânea com a estrutura cristalina do material, também varia com a temperatura [105, 106]. Assim, a caracterização da estabilidade térmica é fundamental para a prospecção de materiais de interesse tecnológico.

Neste capítulo apresentamos resultados experimentais referentes ao comportamento magnético e estrutural de amostras de multicamadas Co/Pt sob aquecimento controlado. Discutiremos, inicialmente, a caracterização estrutural através de medidas de refletividade e difratometria de raios X *in-situ*. Em seguida, as caracterizações magnéticas conduzidas antes, durante e após o recozimento são discutidas no contexto dos resultados obtidos através da caracterização estrutural. As medidas *in-situ* da magnetização de saturação revelaram uma descontinuidade na mesma faixa de temperaturas em que a caracterização estrutural mostrou mudanças no comportamento linear da expansão térmica das multicamadas. Associamos este comportamento não linear à degradação estrutural das multicamadas, observada diretamente através das medidas de refletividade de raios X e indiretamente através da perda de anisotropia magnética. Afim de evidenciar a correlação entre a degradação das multicamadas e a não linearidade observada na curva de expansão térmica apresentamos um modelo fenomenológico baseado em simulações de Monte Carlo para a difusão atômica em multicamadas ultrafinas de Co/Pt.

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Caracterização estrutural

Apresentamos a seguir as medidas de difração e refletividade de raios X. As caracterizações *in situ*, mediante o aquecimento controlado de amostras, foram executadas no interior de uma câmara de Berílio, que é transparente aos raios X. De modo a evitar a oxidação das amostras a câmara foi mantida em vácuo primário.

4.1.1.1 Medidas de difração e refletividade de raios X à temperatura ambiente

Na Figura 4.1 é mostrada a região de interesse de uma medida experimental de difração de raios X, executada à temperatura ambiente, para uma amostra de MC-(Co/Pt) com camada de recobrimento de Pt de 3 nm de espessura. O *inset* mostra o difratograma em mais amplo intervalo angular. Nesta figura podemos ver em detalhe o pico intenso associado à reflexão de Bragg dos planos (111) da platina. O sistema MC-(Co/Pt), como descrito em seções anteriores, é composto por uma camada *buffer* de Pt seguida por 5 repetições de bicamadas ultrafinas de Co/Pt e, então, uma camada de recobrimento de Pt. A observação de apenas este pico dentre as possíveis famílias de planos difratantes da platina indica a alta texturização destes filmes crescidos sobre a camada de sílica amorfa e evidencia a orientação preferencial da direção cristalográfica [111] ao longo da direção de crescimento, isto é, com planos (111) preferencialmente paralelos à superfície do filme.

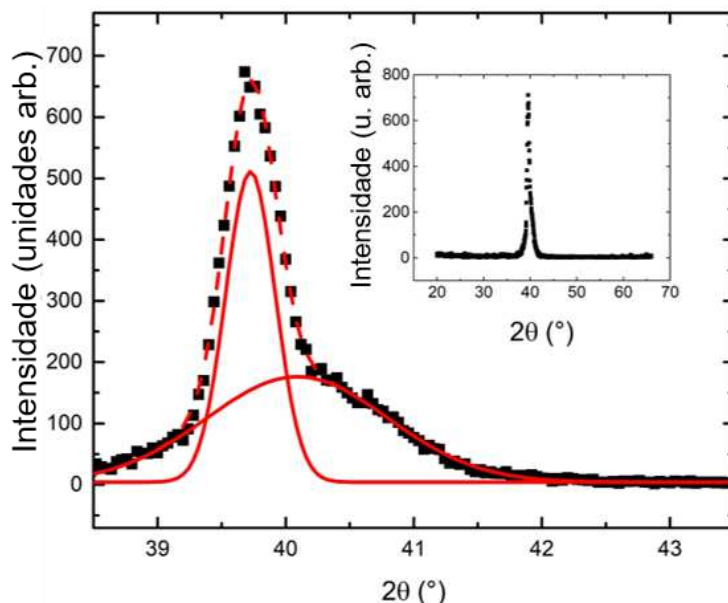


Figura 4.1: Difratograma de raios X de multicamada Co/Pt recoberta por uma camada de platina com 3 nm de espessura, com a deconvolução do pico experimental (pontos pretos) em dois picos gaussianos (linhas vermelhas, cheias) e soma destas (linha tracejada). No *inset* difratograma em sua varredura angular completa

Um ombro pronunciado localizado à direita da reflexão (111) da platina, pode ser claramente visto com o auxílio da deconvolução da curva experimental em dois picos gaussianos também mostrados na Figura 4.1. Atribuímos esta componente espectral menos intensa às reflexões de Bragg das camadas ultrafinas de cobalto e platina que compõem as multicamadas. Para o caso de multicamadas ultrafinas de Co/Pd, por exemplo, também é reportada na literatura a observação de um parâmetro de rede para a região das multicamadas que além de ser homogêneo é proporcional à fração em volume das camadas de cobalto [107]. Também é necessário apontar a grande diferença entre os valores dos parâmetros de rede da platina ($a = 0,3923$ nm) e da fase β do cobalto ($a = 0,3552$ nm). Ademais, a fase fcc metaestável do Co é também encontrada nestes sistemas ultrafinos. Zhang *et al.* [90] reportaram ainda que, devido a este “*mismatch*” entre as redes do cobalto e platina, multicamadas ultrafinas de Co/Pt podem encontrar-se altamente tensionadas. No artigo citado, inclusive, relataram valores de até 2% de deformação compressiva planar nos filmes de platina e de até 8% para os filmes de cobalto. Esses valores são bastante controversos, sendo evidente presumir a existência de defeitos vinculada à manifestação da estrutura colunar citada na seção 2.2.1. O parâmetro de rede efetivo das multicamadas medido experimentalmente, obtido através da Figura 4.1, é de cerca de 0,3892 nm.

Através da modelagem e ajuste iterativo dos resultados experimentais, as medidas de refletividade de raios X permitiram-nos obter informações diretamente acerca da modulação química das multicamadas. Utilizando o software Leptos, disponível no Laboratório de Difração de Raios X Multiusuário da UFPR, e partindo dos dados nominais de densidade, espessura e rugosidade ajustamos as curvas de refletividade, de maneira iterativa, aos resultados experimentais. A Figura 4.2 mostra a curva experimental juntamente com o melhor ajuste obtido.

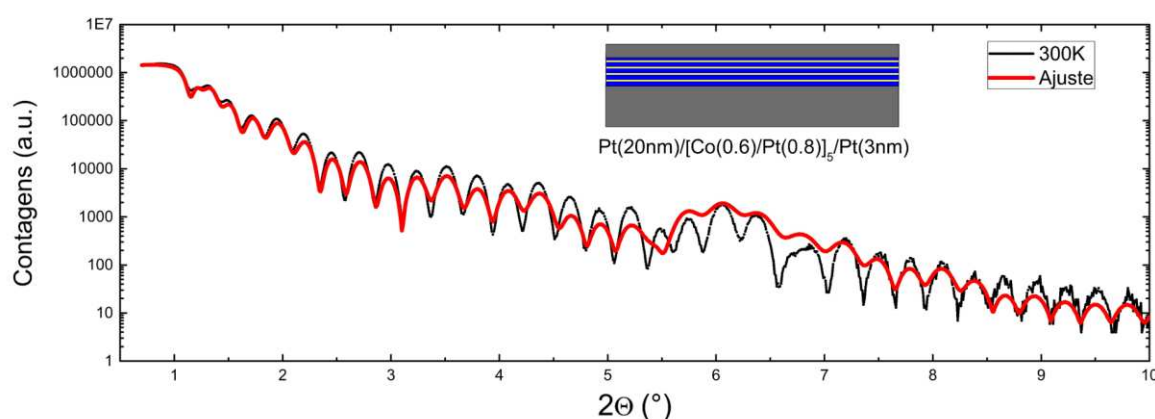


Figura 4.2: Curva experimental (pontos sólidos em preto) de uma medida de refletividade de raios X à temperatura ambiente e seu o melhor ajuste (linhas vermelhas). O ajuste foi baseado nos parâmetros nominais da estrutura de multicamadas mostrada no esquema.

Tais ajustes nos levaram a valores mais próximos da realidade experimental para a configuração estrutural das multicamadas. Os parâmetros extraídos do ajuste iterativo estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados obtidos através do ajuste à curva experimental de refletividade de raios X reportada na Figura 4.2.

Estrutura	Material	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
Antes do aquecimento	Pt	3,0633	0,0396
	Pt	0,8043	0,0387
	Co	0,6038	0,0869
	Pt	20,2676	0,2657
	SiO ₂	2000	-

Claramente, o grande alcance dinâmico do perfil de refletividade permite observar o patamar de intensidade da reflexão externa total, o decréscimo de intensidade abaixo do ângulo crítico e um grande número de franjas de Kiessig. Isto é condizente com uma amostra cujas múltiplas interfaces apresentam uma rugosidade

bastante suave. Além disso, a modulação das oscilações é compatível com a periodicidade das bicamadas Co/Pt. Na tabela acima, os valores de ajuste são apresentados com cinco algarismos, mas somente três são algarismos significativos, devido ao passo angular e a convolução da largura intrínseca com a divergência do feixe.

4.1.1.2 Medidas de difração e refletividade de raios X *in-situ*

O efeito do aquecimento das multicamadas foi monitorado através de medidas de difração em geometria Bragg-Brentano com varredura θ - 2θ e de refletividade de raios X executadas a diferentes temperaturas partindo da temperatura ambiente até 733 K. As medidas foram realizadas utilizando um domo de berílio sob vácuo primário com controle de temperatura por patamares. Entre os patamares de temperatura as amostras foram aquecidas à uma taxa de aproximadamente 20 K/min. Intervalos de 5 minutos foram tomados a fim de se atingir a estabilização da temperatura antes das medidas.

Cabe inicialmente destacar que o substrato de SiO₂ é amorfo e que os coeficientes de expansão térmica α em torno da temperatura $T = 620$ K para a Pt, SiO₂ e Si são: $9,96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $2,25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $3,93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente [108]. Portanto, admitindo uma distribuição biaxial uniforme de deformações induzidas termicamente, podemos esperar tensões máximas sobre as camadas individuais como $\sigma_x = E_x(a_x - \alpha_x \Delta E)$ sendo a_x uma componente residual de tensão uniforme e $E_x = E'/(1 - \nu)$ o módulo biaxial, onde E é o módulo de Young e ν é a razão de Poisson referentes a camada X . Assim, utilizando valores encontrados na literatura, a máxima tensão termicamente induzida esperada para $X = \text{SiO}_2$ é $\sigma \sim 70$ MPa (adotando, $E = 66 - 75$ GPa e $\nu = 0,15 - 0,19$), enquanto para $X = \text{Pt}$ é $\sigma \sim 940$ MPa (adotando, $E = 168$ GPa e $\nu = 0,38$).

Cada um dos difratogramas obtidos em diferentes temperaturas teve a estrutura em torno da reflexão de Bragg (111) da Pt deconvoluída como mostrado na Figura 4.1. Isto permitiu a obtenção dos espaçamentos interplanares em função da temperatura, mostrados na Figura 4.3. Até 520 K percebemos uma evolução térmica que está associada à expansão térmica linear usual esperada para metais. Porém, a partir desta temperatura se observa desvios tanto no ângulo de Bragg da platina

quanto na centróide da componente associada as multicamadas Co/Pt. A partir de 640 K a componente das multicamadas desaparece, sendo possível observar somente o pico proveniente da reflexão de Bragg dos planos (111) da platina. Como foi dito anteriormente, presume-se que até 500 K ocorre apenas a expansão térmica usual dos metais, com interdifusão mínima entre os elementos Co e Pt. Por outro lado, desta temperatura em diante processos de (inter)difusão causam a dispersão dos átomos de Co e de Pt através das interfaces das multicamadas. Isso contribui para a deterioração da modulação química e para a possível formação de uma solução sólida de Co-Pt em seu lugar. Cabe ressaltar que, nenhuma reflexão de Bragg das ligas de Co-Pt conhecidas (Co_3Pt , CoPt_3 ou CoPt) foi identificada.

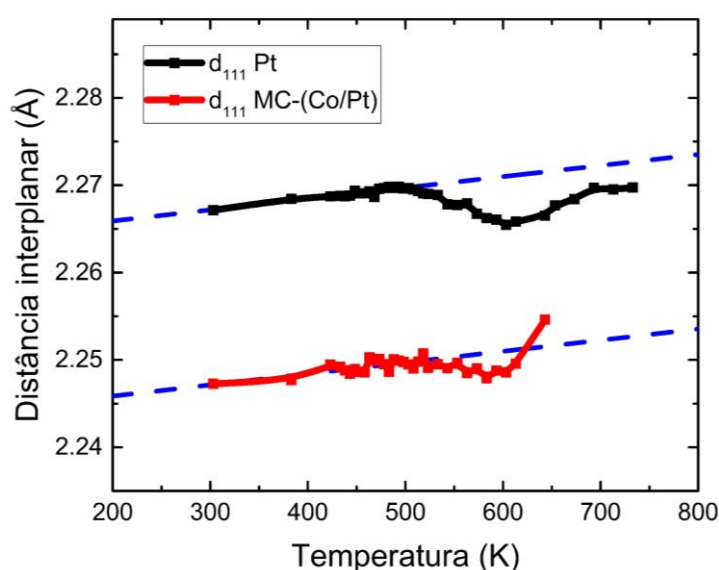


Figura 4.3: Distâncias interplanares associadas a camada “buffer” de platina (em preto) e às multicamadas Co/Pt (em vermelho). Em azul, é mostrado uma regressão linear no intervalo de temperaturas de 300 K até 500 K dos dados referentes a camada *buffer* de platina. O ajuste foi também sobreposto à região linear da curva das multicamadas para comparação.

Medidas de refletividade de raios X, mostradas na Figura 4.4, confirmam a deterioração da modulação química das multicamadas após o procedimento de aquecimento. A ausência de modulação das oscilações indica a ausência de contraste periódico de densidade no interior do filme. A linha vermelha refere-se à simulação realizadas visando o melhor ajuste dos dados experimentais usando os parâmetros que são dados na Tabela 4.2.

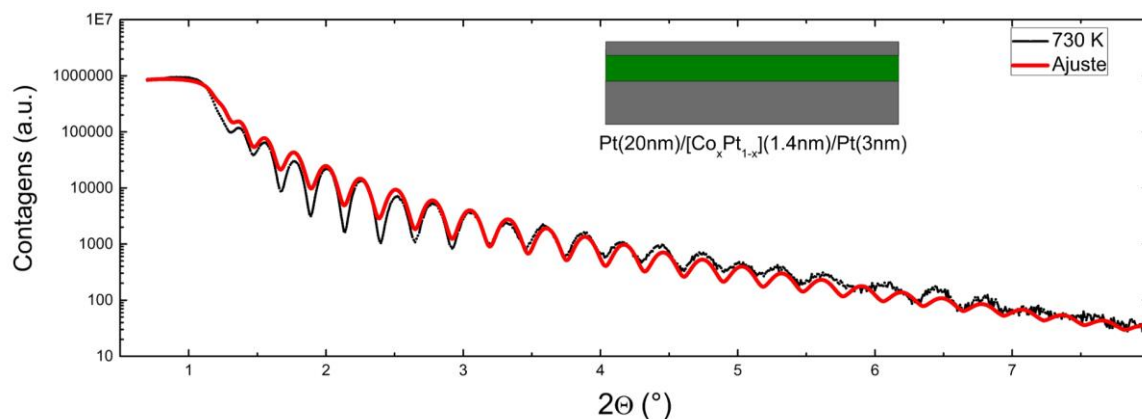


Figura 4.4: Curva experimental (pontos sólidos em preto) de uma medida de refletividade de raios X à 730K e seu o melhor ajuste (linhas vermelhas). O ajuste foi baseado nos parâmetros nominais da estrutura de multicamadas mostrada no esquema.

No caso do perfil de refletividade obtido à temperatura ambiente, como observado na Figura 4.2, os parâmetros nominais do sistema de multicamadas dão origem a uma curva simulada que descreve os dados experimentais com razoável qualidade. Porém, para a amostra aquecida, é preciso utilizar parâmetros de uma solução sólida de Co-Pt entre as duas camadas de platina (*buffer* e de recobrimento) para se obter um ajuste satisfatório dos resultados experimentais. Ou seja, após o aquecimento, a multicamada Co/Pt foi efetivamente desconstruída e sua deterioração pode estar relacionada à região não linear da Figura 4.3. Comparativamente ao perfil de refletividade de raios X mostrado na Figura 4.2, observa-se dentro de um alcance dinâmico menor que temos uma redução da amplitude das franjas de Kiessig em conjunto com sua mais rápida atenuação. Os parâmetros obtidos a partir do melhor ajuste da curva na Figura 4.4 são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dados obtidos através do ajuste à curva experimental de refletividade de raios X, Fig.Figura 4.4.

Estrutura	Material	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	
Depois do aquecimento	Pt	3,6709	0,1712	
	Co _{1-x} Pt _x	Interface sup. x=0.73	7,0000	0,2000
		Interface inf. x=0.52		
	Pt	19,0479	0,1960	
SiO ₂	2000	-		

Desta forma, o melhor ajuste nos indica que a multicamada Co/Pt pode ter sido substituída por uma camada única constituída por solução sólida Co_{1-x}Pt_x. Cujas estequiometria gradiente linear varia entre $x = 0,52$ e $x = 0,73$ nos limites das interfaces inferior e superior. Na Figura 4.5 mostramos um apanhado das caracterizações *in-situ*.

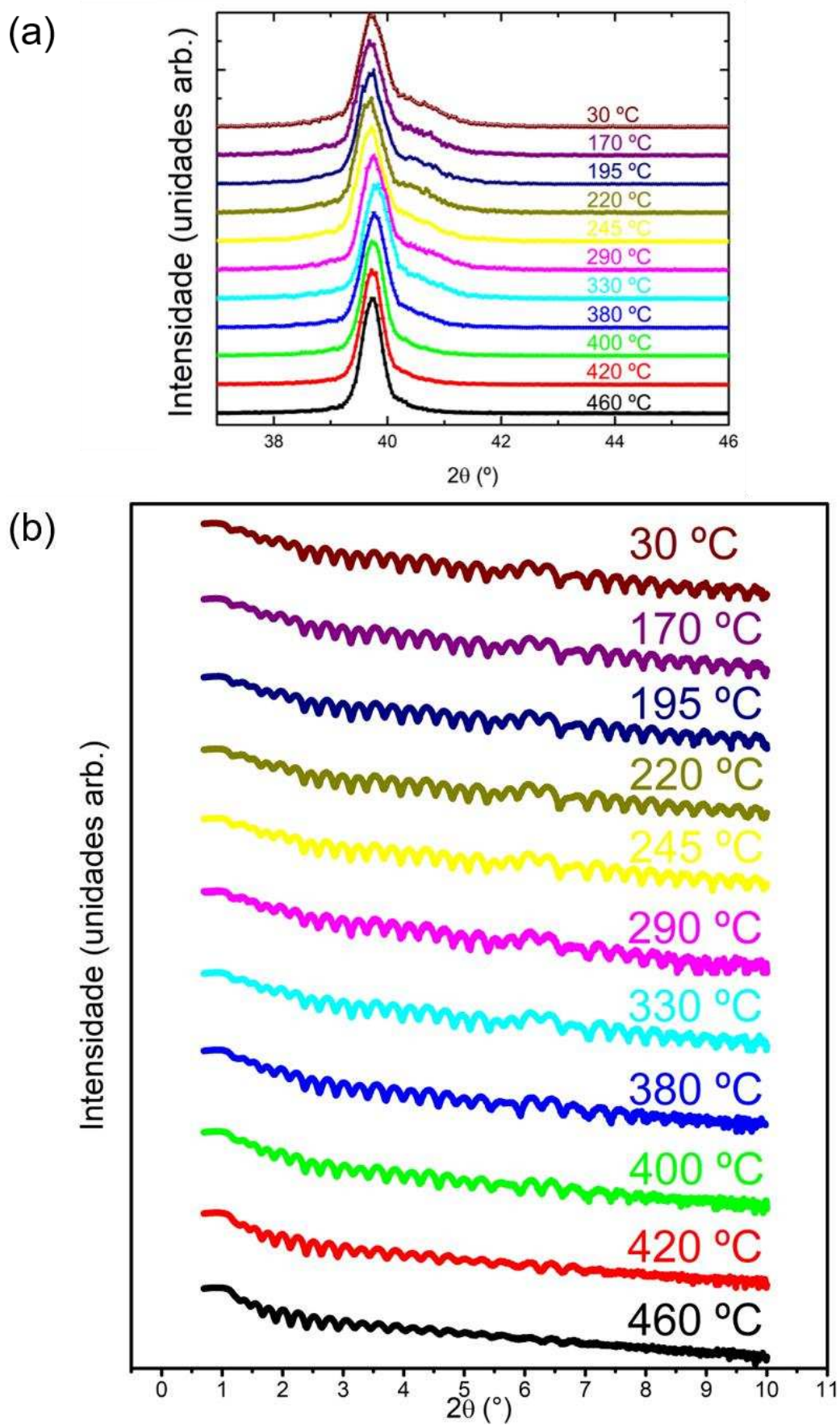


Figura 4.5: Curvas selecionadas de difração (a) e refletividade (b) de raios X para amostras MC-Co/Pt em diferentes temperaturas.

4.1.1.3 Medidas de difração de raios X após o recozimento

Após o recozimento medidas de difração de raios x foram executadas novamente à temperatura ambiente. O difratograma obtido é mostrado na Figura 4.6, juntamente com o perfil da reflexão de Bragg obtido para a mesma amostra antes do recozimento.

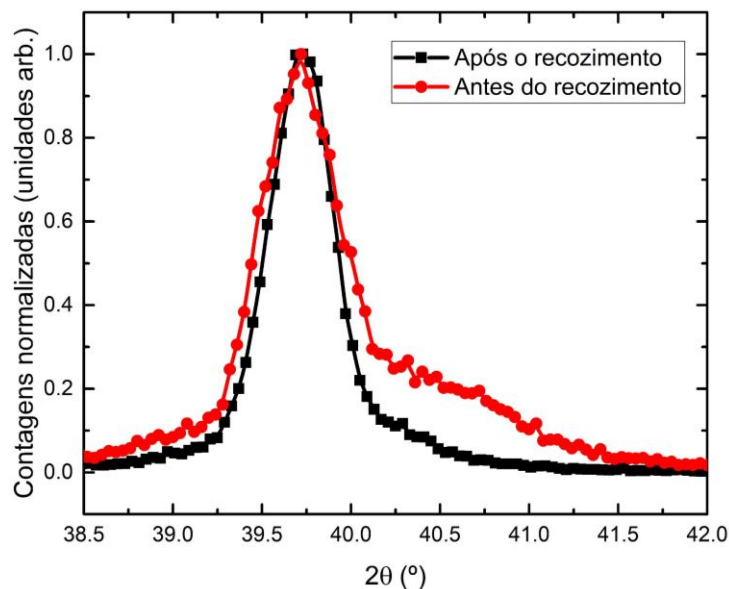


Figura 4.6: Difratogramas de raios X de multicamada Co/Pt antes e após o recozimento.

A partir destas curvas é possível notar o desaparecimento do ombro associado às multicamadas Co/Pt. Tal observação é compatível com os resultados experimentais acima e corroboram a hipótese de degradação térmica das multicamadas sem a formação de ligas e compostos Co-Pt bem definidos. Esta mudança estrutural resulta em mudanças nas distâncias entre átomos de espécies iguais e diferentes causando, inclusive, a perda de interfaces Co/Pt bem definidas, levando conseqüentemente a mudanças nas propriedades magnéticas das amostras.

4.1.2 Caracterização Magnética

A caracterização magnética também reflete as mudanças estruturais observadas nas medidas de difração e de refletividade de raios X. Diversas medidas magnéticas foram executadas, dentre elas a medida da magnetização de saturação em função da temperatura e medidas de curvas de histerese antes e após o aquecimento. Devido à natureza destrutiva destes ensaios, várias amostras do sistema MC-Co/Pt com camada de recobrimento de 3 nm foram utilizadas. As medidas experimentais que envolvem caracterização *in-situ* em função da temperatura foram conduzidas através da metodologia de magnetometria por amostra vibrante utilizando o magnetômetro SQUID-VSM (MPMS3) com sistema de aquecimento até 1000 K disponibilizado no LIEC-UFSCar em colaboração com o Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira. É importante notar que as amostras recozidas durante as medidas magnéticas atingiram cerca de 780K enquanto as recozidas durante a caracterização estrutural atingiram cerca de 740K.

Como discutido no capítulo anterior, as amostras de multicamadas Co/Pt apresentam altos valores de magnetização de saturação e anisotropia perpendicular. Na Figura 4.7 apresentamos uma comparação entre os ciclos de histerese de uma amostra de multicamadas como depositada e após o recozimento. Antes do recozimento a amostra apresenta um alto valor de remanência perpendicular, em torno de 87%, e exibe também forte anisotropia perpendicular, o que é evidenciado pelo baixo campo de saturação quando o campo é orientado de maneira normal à superfície do filme. A amostra recozida, apesar de reter uma fração da remanência perpendicular de cerca de 40%, apresenta uma completa isotropia em relação ao eixo de magnetização preferencial. Fato evidenciado pela similaridade entre os ciclos de histerese magnética obtidos a partir de diferentes orientações do campo magnético externo aplicado. Como discutido no capítulo de Introdução, a principal fonte de PMA no sistema MC-Co/Pt é a grande anisotropia de superfície dos filmes ultrafinos de cobalto. Assim, esta perda de anisotropia magnética representa mais uma evidência da degradação das interfaces e, conseqüentemente, da modulação química nas multicamadas recozidas.

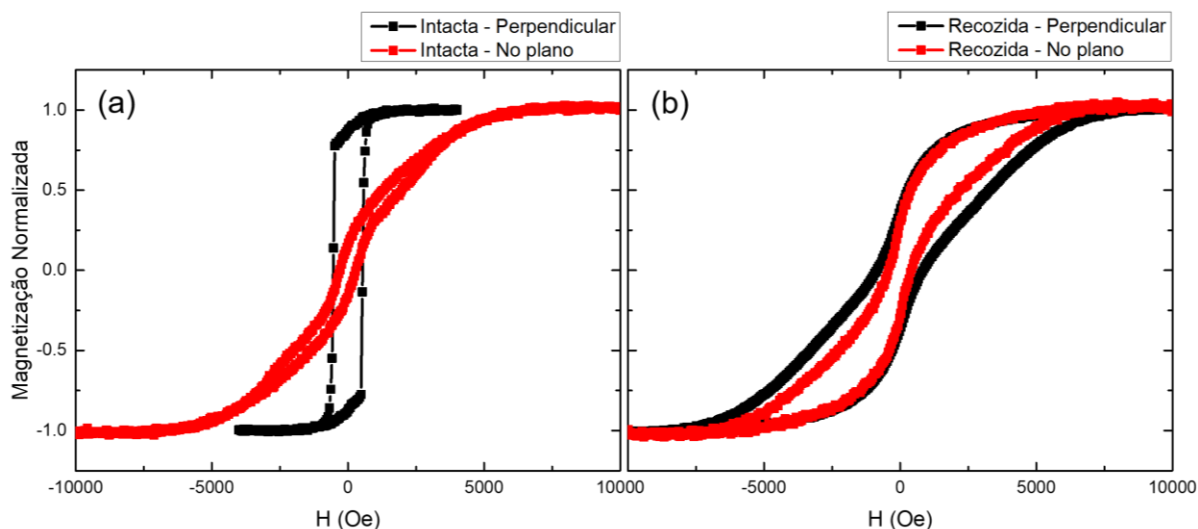


Figura 4.7: Curvas de histerese para amostras do sistema MC-Co/Pt antes (a) e após (b) recozimento à 780 K. As curvas em preto e em vermelho representam, respectivamente, a orientação perpendicular ou paralela do campo externo em relação ao plano do filme.

De maneira a observar com mais detalhe os efeitos da degradação da modulação química das multicamadas sobre suas propriedades magnéticas executamos, também, experimentos de amostras sob recozimento. A Figura 4.8 mostra a medida da magnetização de saturação de uma amostra do sistema MC-(Co/Pt) durante o aquecimento, sob uma taxa de 2 K/min, a partir da temperatura ambiente até 780K. Esta curva de $M_s \times T$ exibe claramente dois regimes lineares e uma região transiente, mostrada entre as linhas pontilhadas. A linha sólida vermelha representa a derivada desta curva e evidencia a região de transição. Nesta figura também é mostrado o comportamento do campo coercivo em função da temperatura. Estes valores de H_c foram extraídos das curvas de histerese magnética executada em diferentes temperaturas para uma segunda porção da mesma amostra de MC-Co/Pt. Este procedimento de porcionamento da mesma amostra foi usado para minimizar diferenças nos ciclos térmicos entre medidas magnéticas e medidas de difração de raios X. Podemos observar uma correlação qualitativa entre o comportamento destas duas propriedades magnéticas, H_c e M_s , que a rigor são independentes. De fato, enquanto M_s é uma propriedade física intrínseca, H_c é uma propriedade considerada extrínseca pois é parte associada a defeitos de produção de amostra, centros de aprisionamento (*pinning*) de paredes de domínios e campos de chaveamento (*switching*) e reversão de magnetização.

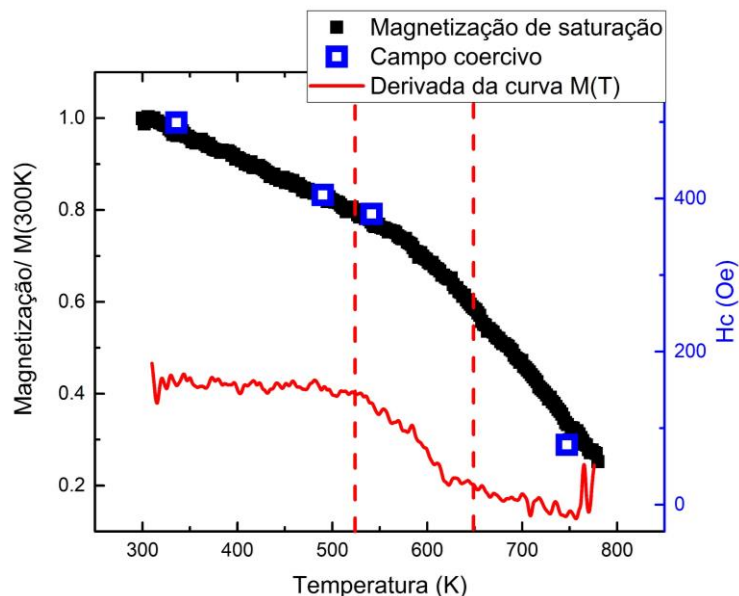


Figura 4.8: Magnetização em função da temperatura normalizada pelo valor inicial. A derivada desta curva suavizada, mostrada em vermelho, evidencia uma mudança de comportamento de $M(T)$ entre 525K e 650K. Os pontos azuis referem-se a valores de campo coercivo extraídos de ciclos de histerese medidos durante o recozimento das MC-Co/Pt.

Portanto, observamos uma clara evidência de evolução térmica estrutural e magnética em uma amostra MC-Co/Pt com camadas ultra-finas e manifestação de anisotropia magnética perpendicular apenas até 500 K.

4.2 SÍNTESE DOS EXPERIMENTOS E DISCUSSÕES

Nas sessões anteriores observamos, de maneira independente, resultados experimentais que indicam a ocorrência de discontinuidades na faixa de temperaturas de 500 K a 650 K. Na caracterização estrutural observamos regiões de expansão e contração térmica não lineares, bem como a degradação da modulação regular das multicamadas. Na caracterização magnética observamos a perda da anisotropia magnética perpendicular e uma mudança não reversível do comportamento da magnetização de saturação. A correlação destes fenômenos fica evidente na Figura 4.9(a), na qual mostramos simultaneamente o comportamento das distâncias interplanares e da magnetização em função da temperatura. Na Figura 4.9(b), reunimos os dados de magnetização de saturação e anisotropia magnética para as amostras estudadas neste capítulo.

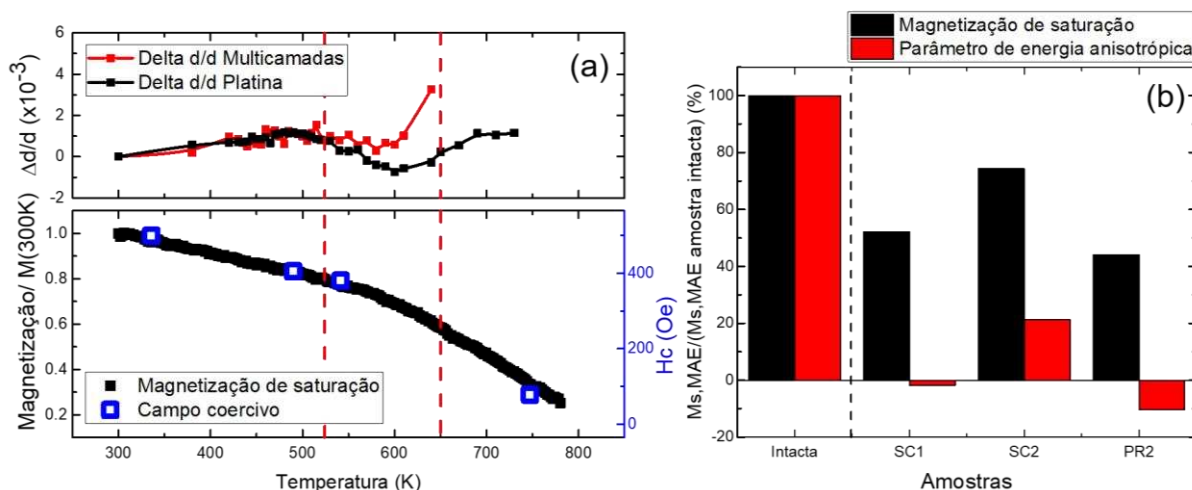


Figura 4.9: (a) Variação relativa das distâncias interplanares, da magnetização de saturação e dos valores de H_c em função da temperatura. (b) Magnetização de saturação (M_s , em preto) e parâmetro de energia anisotrópica (MAE, em vermelho), medidos à temperatura ambiente, para as amostras intacta e recozidas. Os valores são reportados como frações de M_s e MAE da amostra intacta. Os codinomes SC e PR referem-se, respectivamente, às amostras que foram utilizadas nas caracterizações *in-situ* magnéticas e estruturais.

Considerando estes resultados, pode se observar que a estabilidade térmica das multicamadas é limitada pela sua estabilidade estrutural. A partir de 500K, processos não lineares são observados nas curvas de expansão térmica e as propriedades magnéticas são alteradas de maneira significativa. Para melhor compreender os processos não lineares que levam à degradação das multicamadas discutiremos os processos de interdifusão em bicamadas Co/Pt.

4.2.1 Estimativa para a migração atômica difusiva termicamente ativada

Um procedimento teórico de referência para simulações de dinâmica molecular consiste em adotar somente flutuações na energia para promover deslocamentos atômicos pequenos, assumindo que a difusão não é substancial abaixo de 1000 K e que a difusão intergrãos dos átomos é independente das orientações cristalográficas. Assim, a difusão é governada por uma relação Arrhenius padrão:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)} \quad (4-1)$$

na qual D_0 é o pré-fator independente da temperatura proporcional à concentração de dos átomos, enquanto E_A é a energia de ativação para promover um salto e k_B é a constante de Boltzmann. A energia térmica média de um átomo na rede a temperatura

ambiente é geralmente muito menor que a energia de ativação. Os valores de $D_0 = 0.050 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $E_A = 2.67 \text{ eV}$ são relatados na literatura para a autodifusão da platina em temperaturas em torno de 1000 K [109–111]. Inclusive, estes valores são compatíveis com resultados obtidos computacionalmente para a difusão de Pt em uma matriz de Co, a saber, $D_0 = 0.057 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $E_A = 2.87 \text{ eV}$ [112].

Assim, a migração de um átomo específico no interior uma matriz de átomos é ativada somente pelo gradiente de densidade e pelas flutuações de temperatura. Se admitirmos que átomos específicos estão inicialmente concentrados na origem como uma função delta de Dirac, a equação de difusão leva a uma densidade numérica com um perfil gaussiano em função da posição r e do tempo t dado por:

$$n(r, t) = \frac{1}{(4\pi D)^{3/2}} e^{\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right)} \quad (4-2)$$

Como um parâmetro para a distância aproximada de migração atômica após um intervalo de tempo t é possível usar o dobro do desvio padrão ($L = 2\sigma = 2(2Dt)^{1/2}$), que está associado à “largura” da gaussiana. Assim, é possível estimar o alcance dos átomos a partir da interface Co/Pt em diferentes escalas de tempo em direção ao interior do filme de Pt. Nesta estimativa para a difusão termicamente ativada, um átomo de Pt demoraria de 2 a 3 anos, a 600 K, para percorrer os 0.4 nm referentes à metade da espessura da camada de platina. Esta escala de tempo é, claramente, incompatível com os resultados experimentais. Desta maneira, o simples modelo de migração mediada pela difusão termicamente ativada não é suficiente para descrever a degradação estrutural nas multicamadas. Claramente, a migração superficial, a difusão através de fronteiras de grão e, em especial, a difusão ao longo das estruturas colunares parecem ter um papel preponderante no processo térmico de degradação da modulação química nas MC-(Co/Pt). Nas próximas seções discutiremos um modelo estocástico para a interdifusão em bicamadas Co/Pt.

4.3 MODELAGEM FENOMENOLÓGICA E SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

Apesar das técnicas de caracterização estrutural e magnética sondarem as microestruturas da amostra de maneira global, correlacionar as medidas

experimentais *in-situ* aos processos microscópicos de difusão seria de grande interesse uma vez que a regularidade interfacial é fundamental para a estabilidade térmica das propriedades magnéticas. De maneira a modelar os processos de difusão térmica, foram executadas simulações estocásticas de migração atômica usando o método de Monte Carlo em sistemas de bicamadas Co/Pt. Os resultados destas simulações nos fornecem a densidade de átomos de Pt na matriz de Co (e vice-versa) em função da temperatura. A correlação da modelagem com as medidas experimentais realizadas consistiu em usar os resultados da simulação para calcular o parâmetro de rede médio da solução sólida formada durante o recozimento térmico.

4.3.1 Detalhes das simulações Monte Carlo e resultados preliminares

O algoritmo utilizado neste trabalho é baseado no método Metropolis para simulações Monte Carlo. Em nossa implementação, a cada passo de Monte Carlo cada átomo pode trocar de posição com um de seus vizinhos. A probabilidade desta troca ocorrer depende do custo energético desta operação. O nosso modelo, em particular, conta com ferramentas avançadas para a construção de perfis de custo energético como a possibilidade de introduzir potenciais interfaciais, ou mesmo a possibilidade de definir valores arbitrários e específicos para pares (Co-Co, Co-Pt, Pt-Pt) de maneira a fomentar a formação de agregados (*clusters*). Apesar disso, os resultados exibidos neste capítulo representam a aproximação mais fundamental na qual a troca de átomos de uma mesma espécie têm custo nulo, pois os estados final e inicial são idênticos, e a troca de entre átomos de espécies diferentes tem um custo constante e arbitrário. O código fonte completo pode ser encontrado no apêndice A.1.

Nas simulações foram utilizadas estruturas homogêneas com ordenamento atômico do tipo cúbica de face centrada (*fcc*) com condições periódicas de contorno no plano da interface Co/Pt. Em uma estrutura cúbica de face centrada simples cada átomo possui 12 primeiros vizinhos sendo que no caso de interfaces intactas, formadas por planos (111), cada átomo tem 9 vizinhos da mesma espécie e 3 do outro material. As redes são constituídas por 3 camadas de Co sobrepostas à 3 camadas de Pt, resultando em 600 átomos no total. A Figura 4.10 mostra, esquematicamente a rede utilizada nas simulações. O valor da barreira de energia para trocas de pares Co-Pt é de 0.3 eV, valor compatível com a difusão superficial de Pt em ligas Co-Pt. Para cada temperatura o resultado final foi obtido após 45.000 passos de Monte Carlo.

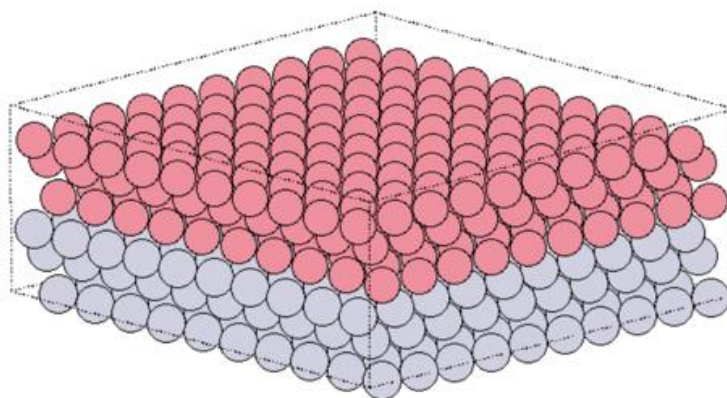


Figura 4.10: Exemplo esquemático da rede utilizada nas simulações MC. Esferas em vermelho representam átomos de Co e as cinzas correspondem à átomos de Pt.

Os resultados obtidos utilizando-se os parâmetros como detalhados anteriormente são exibidos nas Figura 4.11 e Figura 4.12 de maneiras qualitativa e quantitativa, respectivamente. A primeira figura mostra diretamente os efeitos da migração estocástica sobre a estrutura cristalina em diferentes temperaturas. As esferas em cinza representam átomos de platina enquanto os átomos de cobalto estão coloridos em tom avermelhado.

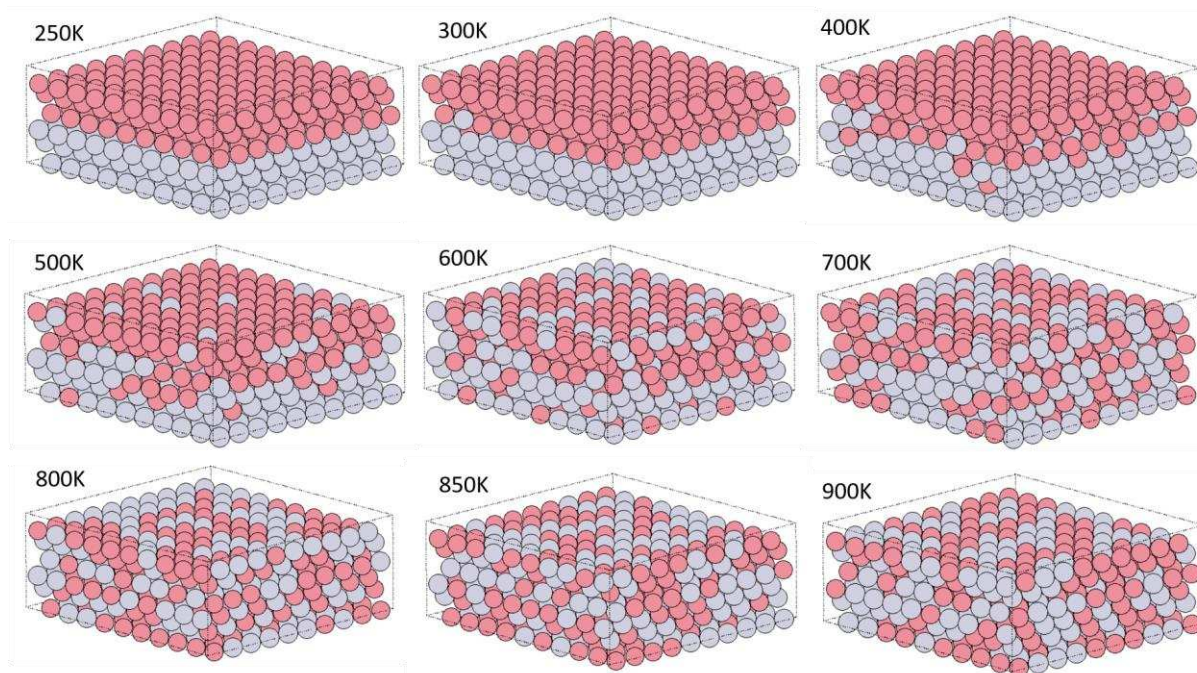


Figura 4.11: Posições atômicas após 45000 ciclos de simulação MC em diferentes temperaturas.

Na Figura 4.12 são mostradas as frações de Pt na camada de Co em função da temperatura. Nessa mesma figura é mostrada a curva de distribuição assimétrica Gamma cumulativa que melhor se ajusta aos resultados simulados.

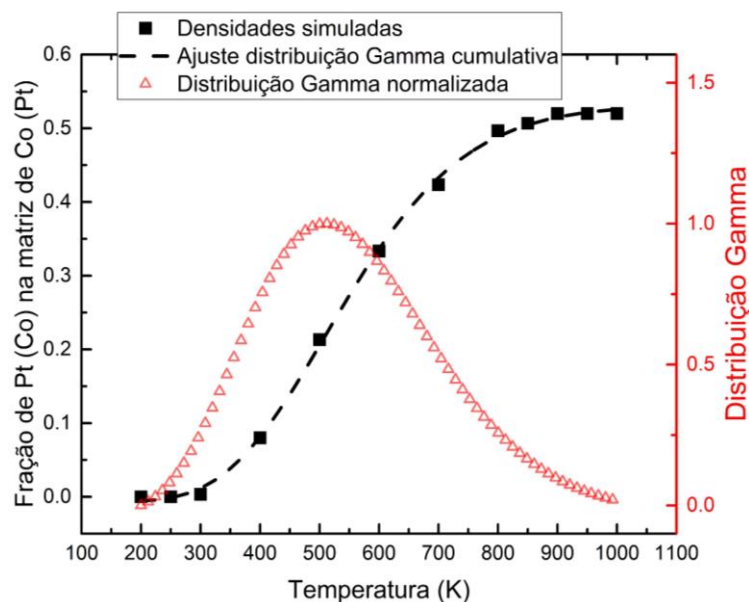


Figura 4.12: Fração dos átomos difundidos através da interface Co/Pt. A curva tracejada é a distribuição Gamma cumulativa que melhor se ajusta aos valores simulados. Em vermelho é a função distribuição Gamma normalizada associada ao ajuste.

Com base na figura anterior, é possível definir a temperatura de transição como $T_C \approx 510$ K. Em tal temperatura ocorre a máxima variação da densidade, isto é, o pico da função de distribuição Gamma cujos parâmetros foram obtidos a partir do ajuste.

4.3.2 Modelagem qualitativa das distâncias interplanares e comparação com os resultados experimentais

Segundo a Lei de Vegard, o parâmetro de rede de soluções sólidas substitucionais contendo dois componentes, A e B, depende linearmente das concentrações relativas de seus ingredientes, isto é, $a_{A(1-x)Bx} = (1-x)a_A + (x)a_B$. Alguns resultados experimentais têm demonstrado empiricamente que multicamadas de sistemas metálicos, como multicamadas Co/Pd [107], e até mesmo de óxidos complexos, como multicamadas CeO_2/ZrO_2 [113], apresentam distâncias interplanares homogêneas ao longo da direção de repetição das bicamadas. Além

disso, essas distâncias respeitam uma relação semelhante à Lei de Vegard, porém, nestes casos, dependem da fração relativa da espessura de cada camada. Partindo desta relação e considerando as espessuras das camadas de Co e Pt, 0.6 nm e 0.8 nm respectivamente, o parâmetro de rede efetivo de nossas multicamadas (a_{EFF}) é:

$$a_{EFF} = (0.6/1.4)a_{Co} + (0.8/1.4)a_{Pt} \quad (4-3)$$

No entanto, com a difusão de átomos através da interface Co/Pt, o parâmetro de rede das camadas de cobalto e platina (a_{Co} e a_{Pt}) deve levar em conta a fração de átomos de espécie diferente difundidos na matriz. Como uma primeira aproximação é possível aplicar novamente a relação de Vegard e tomar cada uma das camadas como uma solução sólida de cobalto e platina. Para calcular os parâmetros de rede corrigidos basta utilizar os perfis de concentração de átomos difundidos em função da temperatura obtidos através das simulações de Monte Carlo. Porém, a expansão térmica é desigual de cada componente. Para o caso da matriz de cobalto, por exemplo, o parâmetro de rede corrigido é dado por:

$$a'_{Co} = [a_{Co} + a_{Co}\alpha_{Co}\Delta T](1 - \delta) + [a_{Pt} + a_{Pt}\alpha_{Pt}\Delta T](\delta) \quad (4-4)$$

Nesta equação δ representa a fração relativa de átomos de platina na matriz de Co, $\alpha_{Co,Pt}$ o coeficiente de expansão linear, e T a temperatura. Assim, a equação (4-4) representa a expansão térmica das frações que compõem cada uma das camadas. Ao inserir a equação (4-4) na Eq. (4-3) é possível calcular o perfil da distância interplanar efetiva das multicamadas em função da temperatura. Utilizando os resultados mostrados na Figura 4.12 para o perfil de concentrações e tomando valores tabelados para os parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica são obtidos os resultados mostrados na Figura 4.13.

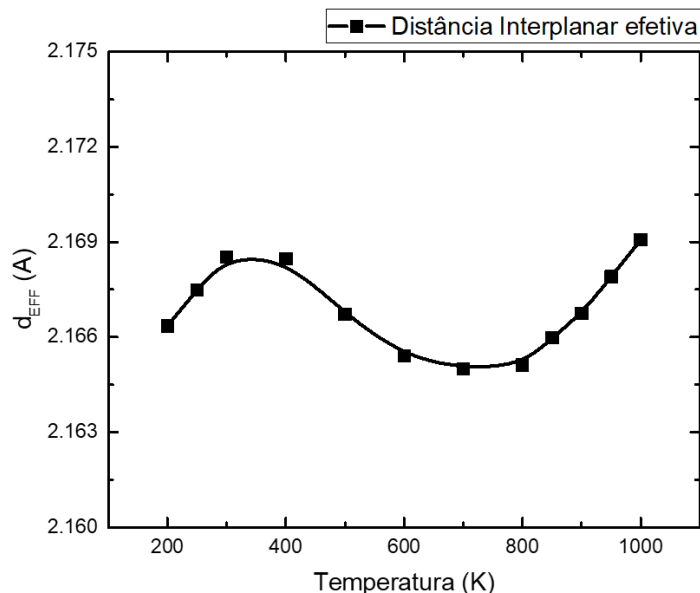


Figura 4.13: Distância interplanar simulada para as multicamadas Co/Pt em função da temperatura.

De maneira geral, é possível dividir este gráfico em três regiões. No intervalo de 200 K à 300 K, observamos um comportamento de expansão térmica linear assim como observado na terceira região, para temperaturas acima de 850 K. A região intermediária, nas vizinhanças da temperatura de transição, apresenta claramente um comportamento não linear, como o observado nos resultados experimentais da Figura 4.9 (a). Na Figura 4.14 é mostrada a comparação direta das curvas de variação relativa das distâncias interplanares experimentais e simulada. Os dados são mostrados em termos da temperatura reduzida, T/T_C . Para o caso simulado a temperatura foi renormalizada previamente por um fator 3. A necessidade desta renormalização ainda não é bem compreendida e pode surgir de fatores geométricos da simulação, como ausência de fronteiras periódicas ao longo da direção perpendicular das bicamadas. Acrescenta-se a isso também fatores experimentais como a inércia dos fornos e porta amostras. Nas três curvas o valor de T_C utilizado foi de 510 K, sendo o valor determinado a partir das simulações. A comparação direta das curvas experimentais e simulada nos permite observar que a temperatura de transição experimental aparenta ser mais alta que a extraída dos dados simulados. Isto indica que o nosso parâmetro de custo energético está ligeiramente abaixo do valor efetivo experimental. A comparação entre dados experimentais e as simulações nos permitiu estimar o valor de 545 K para a temperatura crítica experimental.

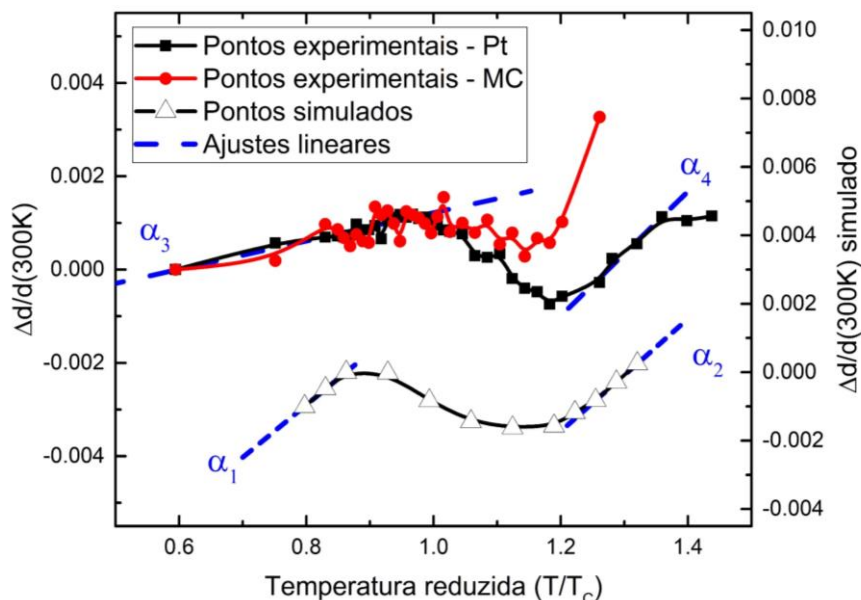


Figura 4.14: Curvas experimentais e simulada para a variação relativa das distâncias interplanares. As curvas tracejadas, em azul, mostram ajustes lineares referentes aos pontos que as sobrepõem.

Como discutido anteriormente, a região inicial da curva experimental, assim como o trecho inicial e final da curva simulada, refletem o processo de expansão usual. O coeficiente angular do ajuste destas regiões lineares leva diretamente ao coeficiente de expansão térmica α . Na Tabela 4.3 mostramos os coeficientes extraídos dos dados compilados na Figura 4.14. Destes valores podemos observar que o coeficiente de expansão térmica da simulação, nas regiões de expansão linear α_1 e α_2 , da simulação são compatíveis com a média dos coeficientes reportados na literatura para Pt e Co massivos, $\alpha_{Pt} = 8,8 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $\alpha_{Co} = 13,0 \times 10^{-6} K^{-1}$ [114, 115], ponderada pelas frações em volume nas multicamadas. Isto indica a consistência do modelo para os casos longe da temperatura de transição. Por outro lado, os dados experimentais apresentam coeficientes bem menores na região de expansão linear inicial, α_{3Pt} e α_{3MC} . Trabalhos experimentais já demonstraram que os coeficientes de expansão térmica de um material em condições de baixa dimensionalidade podem diferir significativamente de seus valores em volumes macroscópicos. Filmes de alumínio e titânio apresentam mudanças de até 64% e 58%, respectivamente, com a transição de espessuras nanométricas para micrométricas [116]. Desta maneira, atribuímos a grande diferença observada nos valores de α às condições extremas de tensão residual nos filmes ultrafinos e nas interfaces Co/Pt. Na última região de expansão linear α_4 , após o desaparecimento do pico associado às multicamadas, o coeficiente de expansão é muito maior que o valores reportados. Nesta região, além da

degradação das interfaces Co/Pt, este valor de α pode incluir processos de relaxação de tensões residuais. É preciso notar também que o sistema Co/Pt pode apresentar uma associação entre propriedades mecânicas e magnéticas através do acoplamento magnetoelástico [106]. Estudos teóricos e experimentais apontam a presença de efeito magnetostrictivo em bicamadas Co/Pt e Co/Pd, de maneira que o campo de tensões mecânicas na estrutura é também dependente do estado magnético do sistema [117, 118].

Tabela 4.3: Coeficientes de expansão térmica para os dados experimentais e simulados.

Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6}K^{-1}$)	α_1	α_2	α_{3Pt}	α_{3MC}	α_4
	$(10,0 \pm 0,2)$	$(10,7 \pm 0,2)$	$(5,9 \pm 0,6)$	$(6,4 \pm 1,0)$	$(26,0 \pm 4,0)$

Um dos temas discutidos no capítulo anterior refere-se à influência dos aspectos microestruturais das multicamadas em suas propriedades magnéticas. Na presente discussão, referentes aos fenômenos de difusão atômica na interface Co/Pt, considerações sobre a microestrutura dos sistemas Co/Pt são relevantes em dois pontos: a ocorrência de tensões mecânicas e de defeitos, principalmente, defeitos planares devido a formação de grãos colunares nas multicamadas. Tais irregularidades estruturais acabam por favorecer a interdifusão na estrutura.

Trabalhos experimentais de cristalografia e imageamento STM reportaram, em detalhe, os mecanismos de crescimento de filmes ultrafinos de Co e de Ni em superfícies de Pt (111) e vice-versa [119, 120]. Estes estudos reportaram que filmes com até 3 monocamadas de espessura, seja de Pt ou Co, apresentam algum grau de pseudomorfismo, isto é, o filme depositado tem suas propriedades estruturais bastante semelhantes aos parâmetros do substrato. Monocamadas de Pt em Ni (111) apresentam altos valores de compressão planar. Já os filmes finos de Co em Pt (111) apresentam estruturas altamente tensionadas e podem crescer em uma fase metaestável fcc, por exemplo. A coexistência de fases hcp e fcc, com empilhamentos diversos, associada à presença de tensões na rede cristalina dá origem a defeitos que aumentam a probabilidade de difusão nestas multicamadas ultrafinas [120].

Apesar do valor de barreira de difusão utilizado neste trabalho, 0.3 eV, ser compatível com valores obtidos para a migração superficial em ligas CoPt₃ a partir de cálculos de primeiros princípios ($\sim 0.4 \pm 0.1$ eV) [121], este valor é substancialmente menor que os valores encontrados, experimental e computacionalmente, para a migração mediada por vacâncias no seio da matriz de Pt (~ 1.25 eV) [122]. Desta maneira, o valor de barreira de potencial utilizado nas simulações de migração atômica deve ser compreendido como um parâmetro fenomenológico que leva em consideração a presença de vacâncias e defeitos característicos destes sistemas de multicamadas.

De maneira geral, as simulações discutidas neste capítulo corroboram qualitativamente a hipótese de que a interdifusão atômica termicamente ativada nas interfaces Co/Pt contribui para os processos não lineares observados na expansão térmica das multicamadas. Esta interdifusão promove a degradação estrutural das interfaces e, conseqüentemente, causa a perda de anisotropia magnética perpendicular e a diminuição da magnetização de saturação, como foi observado experimentalmente após o recozimento. Assim, a faixa de temperaturas de utilização das multicamadas Co/Pt é limitada por sua estabilidade estrutural. Considerando os processos não lineares, observados tanto nas caracterizações estruturais quanto magnéticas a partir de 500 K, o limite superior para a temperatura máxima de operação se encontra em torno de 220 °C. Esta temperatura é bastante razoável e permite o uso dessas multicamadas em diversas aplicações.

Antes de encerrarmos este capítulo, são ainda discutidos brevemente, na próxima seção, os efeitos do tensionamento térmico nos processos de expansão em multicamadas Co/Pt.

4.4 TENSÃO E DEFORMAÇÃO TÉRMICA EM MULTICAMADAS ULTRAFINAS

Considerando um material de estrutura cúbica, isotrópico e com tensões arbitrárias ortogonais entre si, temos que a deformação em cada uma das componentes pode ser escrita como:

$$\varepsilon_X = \left(\frac{1}{E}\right) [\sigma_X - \nu(\sigma_Y + \sigma_Z)] + \alpha\Delta T \quad (4-5)$$

$$\varepsilon_Y = \left(\frac{1}{E}\right) [\sigma_Y - \nu(\sigma_X + \sigma_Z)] + \alpha\Delta T \quad (4-6)$$

$$\varepsilon_Z = \left(\frac{1}{E}\right) [\sigma_Z - \nu(\sigma_X + \sigma_Y)] + \alpha\Delta T \quad (4-7)$$

Nestas equações σ, ν, α e E representam, respectivamente, as tensões mecânicas as quais o material está sujeito, a razão de Poisson, o coeficiente de expansão térmica e o módulo de Young. Hsueh *et al.* [108], em um estudo acerca das propriedades termomecânicas de materiais para aplicações em microsensores e atuadores, propuseram um modelo para as tensões induzidas termicamente em um sistema de multicamadas.

Partindo de condições de equilíbrio estático e dinâmico para as forças atuantes em cada um dos filmes, assumindo deformações uniformes nas multicamadas e considerando a isotropia do material, foram obtidas expressões para a tensão no plano do filme e para a deformação uniforme através da estrutura.

$$\sigma_X = \sigma_Y = \left(\frac{E}{1-\nu}\right) [c - \alpha\Delta T] \quad (4-8)$$

$$c = \alpha_M\Delta T \quad (4-9)$$

Na equação (4-9), c representa a deformação uniforme da estrutura e é caracterizado por um coeficiente de expansão térmica α_M . Por sua vez, α_M é a média do coeficiente de expansão de todas os componentes da estrutura, incluindo o substrato, ponderada pelas espessuras e módulos de Young. Neste caso particular, o coeficiente médio é igual ao coeficiente do silício, já que o substrato é várias ordens de grandeza mais espesso do que qualquer outro componente das amostras. Considerando a estrutura cúbica fcc isotrópica do sistema e o fato de que deformações tetragonais não são favoráveis energeticamente [123], a componente z da

deformação, isto é, a componente monitorada pelas medidas de XRD, é dada analiticamente por:

$$\varepsilon_z = \left(\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} \right) [\alpha_i \Delta T] + \left(\frac{1 - 2\vartheta}{1 - \vartheta} \right) [\alpha_{Si} \Delta T] = \alpha' \Delta T \quad (4-10)$$

No intervalo usual para os valores da razão de Poisson a equação (4-10) representa uma média ponderada dos coeficientes de expansão térmica da camada i e do substrato de silício. Esta expressão para a deformação perpendicular é válida para a região de expansão linear observada no início do aquecimento, antes dos fenômenos de difusão nas interfaces Co/Pt que levam à formação da solução sólida. Assim, para o caso das camadas de platina, a taxa de expansão térmica obtida a partir deste modelo é de $6.36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, comparável aos valores obtidos experimentalmente (α_3) reportados na Tabela 4.3. Na Figura 4.15 é mostrada uma síntese dos resultados dos modelos utilizados neste trabalho e dos resultados experimentais para deformação térmica dos filmes MC-Co/Pt.

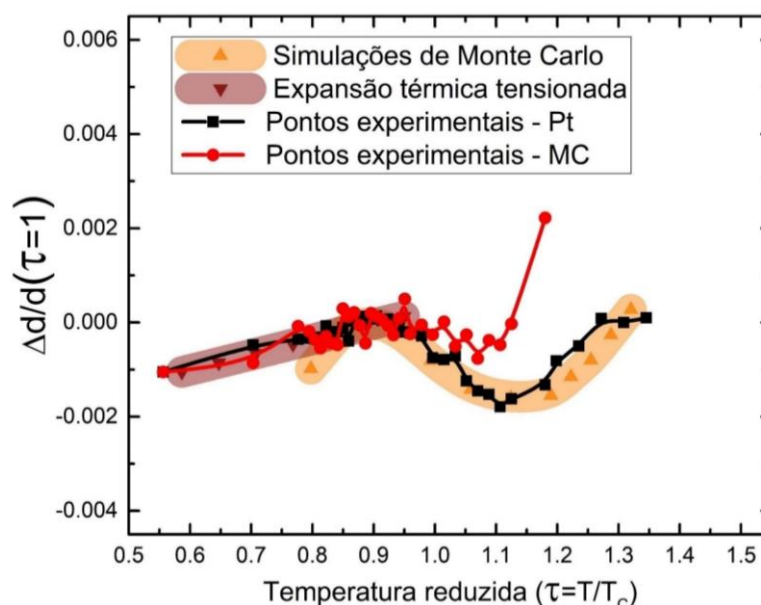


Figura 4.15: Deformações experimentais, simuladas e calculadas em função da temperatura reduzida.

Neste gráfico usamos a temperatura crítica apropriada para o caso experimental ($T_c = 545 \text{ K}$) e simulado ($T_c = 510 \text{ K}$). As linhas espessas das curvas simuladas e calculadas são guias para os olhos.

Portanto, a composição dos dois comportamentos, isto é, a expansão térmica tensionada pela deformação uniforme na estrutura, em baixas temperaturas, e a degradação das multicamadas ativada termicamente, em torno da temperatura crítica, mostra-se bastante satisfatória e compatível com os resultados experimentais.

5 MULTICAMADAS Co/Ni: TORQUE DE SPIN-ÓRBITA

No capítulo de introdução são apresentados alguns métodos de controle de magnetização via corrente elétrica, como o torque por transferência de spin (STT). Porém, outros mecanismos de reversão magnética também têm sido investigados recentemente. Um destes novos métodos é o chamado Torque de Spin-Órbita (SOT), esquematizado na Figura 5.1 [58]. Neste mecanismo, a corrente de spin surge de fenômenos de espalhamento spin-polarizados associados aos efeitos Rashba (em interfaces) e Spin-Hall (em *bulk*) [124]. De maneira geral, o SOT é caracterizado por processos de torques magnéticos induzidos por uma corrente pura de spin gerada em materiais com forte acoplamento spin-órbita, sejam metais de transição ditos pesados como a platina, tântalo ou tungstênio, ou materiais mais exóticos como isolantes topológicos ou materiais bidimensionais. A implantação do mecanismo SOT pode trazer diversos avanços em termos de miniaturização e eficiência para dispositivos spintrônicos. Estas melhorias se devem principalmente à natureza da polarização da corrente, que permite a eliminação de uma camada magnética polarizadora e que resulta em correntes de carga e spin ortogonais entre si [125]. O SOT permite, por exemplo, construir uma MRAM com caminhos de escrita e leitura separados o que resulta em dispositivos SOT-MRAM de maior durabilidade e confiabilidade [84].

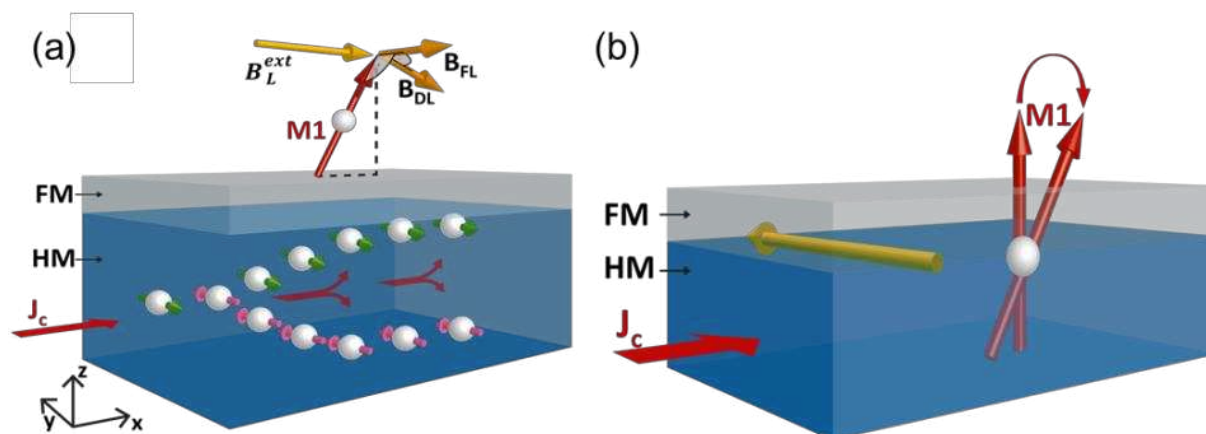


Figura 5.1: Esquema representando o processo reversão magnética induzida por torques de spin-órbita em um filme fino ferromagnético depositado sobre um metal pesado. Devido a fenômenos de espalhamento dependentes em spin, uma corrente de carga (J_c) fluindo através de um metal pesado (HM) resulta em um acúmulo de spins na interface entre HM e o filme ferromagnético (FM). Esse acúmulo de spins interfaciais interage magneticamente com a magnetização da camada FM (M_1). Esta interação é descrita, fenomenologicamente, através dos torques do tipo *Field-Like* e *Damping-Like* e seus respectivos campos efetivos B_{FL} e B_{DL} [126].

Neste capítulo são apresentados resultados experimentais e simulações computacionais da reversão de magnetização, induzida por corrente elétrica, em um conjunto, ou matriz, de discos micrométricos compostos por multicamadas ultrafinas de Co/Ni dispostos sobre uma trilha (barra Hall) de platina. A reversão magnética é monitorada através de medidas de efeito Hall anômalo (AHE) e imageamento por microscopia Kerr. AHE é o termo proporcional a magnetização (M) que juntamente com o efeito Hall ordinário (OHE) dão origem a tensão Hall. Tal tensão resulta da deflexão da corrente elétrica em materiais magnéticos em consequência do acoplamento spin-órbita. Portanto, a resistência Hall R_H é expressa como $R_H(H) = R_0B(H) + R_S M(H)$, na qual R_0 e R_S são os coeficientes do OHE e do AHE.

Inicialmente, são mostrados os resultados da caracterização experimental obtidos para a reversão da magnetização perpendicular induzida por campo em uma matriz destes discos depositados sobre uma trilha Hall de Pt. Nestes experimentos são observados ciclos histeréticos de tensão AHE associados à saturação magnética do sistema nas duas polaridades. Para variações do campo externo com valores de passo suficientemente pequenos, são observados patamares na curva de tensão Hall. Tais patamares foram associados, com o auxílio das imagens Kerr, à reversão magnética individual de elementos que formam a matriz de discos. Em seguida são apresentados os resultados referentes a reversão magnética induzida por pulsos de corrente. A reversão completa da matriz de discos foi atingida através de pulsos de corrente com amplitude de 3×10^{11} A/m² e com um campo externo com amplitude de 165 mT, aplicado paralelamente à direção da corrente. A partir de medidas de AHE para diferentes orientações do campo externo foram construídos diagramas que relacionam a amplitude do pulso de corrente e a orientação do campo externo aos estados magnéticos acessíveis. Com o auxílio de simulações micromagnéticas, as assimetrias observadas nos diagramas de fase experimentais foram correlacionadas à presença de uma componente de torque do tipo Field-Like (FL) concomitantemente a componente de torque do tipo Damping-Like (DL) usual dos torques magnéticos exercidos por correntes polarizadas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL

5.1.1 Reversão induzida por campo

A Figura 5.2 mostra uma micrografia de um dispositivo característico na qual podem ser observados os discos de MC-Co/Ni com 2 μm de diâmetro e a trilha de platina onde estes discos estão depositados. Esta micrografia mostra também os contatos elétricos que permitem as medidas de transporte elétrico. No painel (b) desta mesma figura é mostrada a curva da resistência Hall obtida quando um campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme é varrido entre 400 mT e -400mT em passos de 0,5 mT.

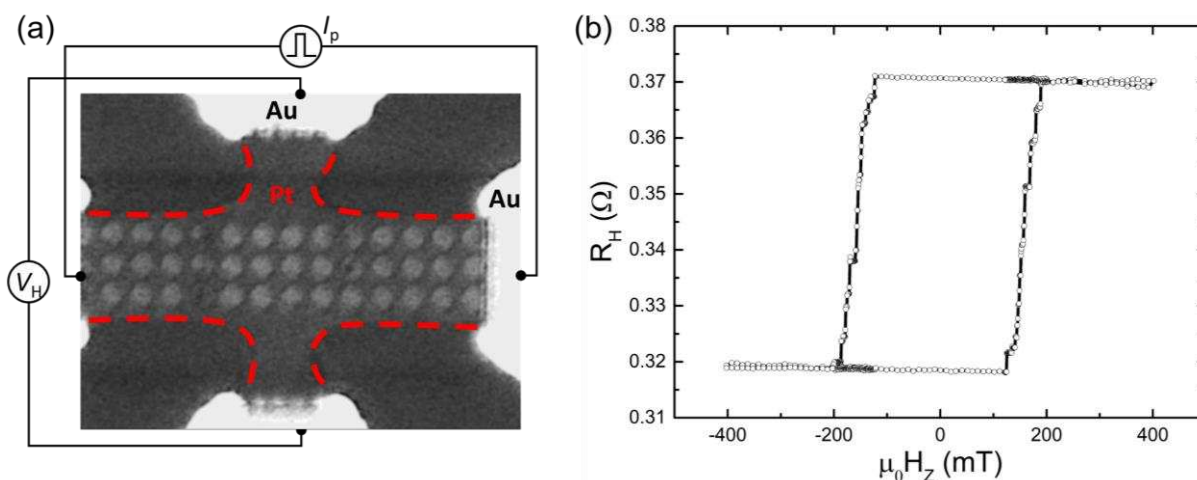


Figura 5.2: (a) Micrografia de um dispositivo característico e (b) resistência Hall em função da intensidade do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme.

A variação abrupta da resistência Hall revela um comportamento magnético compatível com a predominância do termo $R_S M$ onde M apresenta anisotropia magnética perpendicular característica desse sistema de MC-Co/Ni [58]. Caso o campo magnético seja variado em passos suficientemente pequenos, em torno de 0,1 mT, é possível observar, inclusive, a reversão de discos individuais. A Figura 5.3 mostra em detalhe a região de variação da resistência Hall obtida em um experimento AHE no qual o campo externo foi variado em passos de 0,1 mT. Juntamente à curva AHE são mostradas duas imagens Kerr que foram registradas simultaneamente às medidas de tensão Hall.

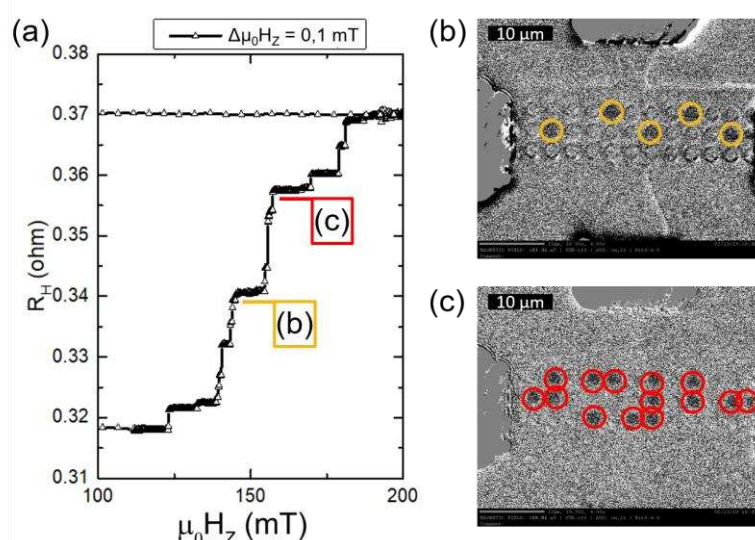


Figura 5.3: (a) Detalhe de um experimento AHE executado com variação do campo externo com passos de 0,1 mT. As imagens (b) e (c) são, respectivamente, micrografias Kerr obtidas em $\mu_0 H_z = 151,32$ mT e $\mu_0 H_z = 158,81$ mT. Os pontos escuros realçados por círculos coloridos revelam discos Co/Ni com magnetização revertida. Entre os pontos (b) e (c), o aumento do campo externo causou a reversão magnética dos discos, como podemos observar diretamente nas imagens Kerr, bem como o aumento na resistividade Hall.

No experimento mostrado na Figura 5.3 o sistema parte do estado de saturação negativa, isto é, a magnetização de todos os discos se encontra paralela à direção $-z$ ($m_z < 0$). Esta configuração magnética representa o estado de menor resistência AHE, $R_H \approx 318$ m Ω . Com o aumento do campo perpendicular a reversão magnética de discos individuais passa a ocorrer e saltos na curva AHE passam a ser observados. As imagens Kerr mostradas ao longo deste capítulo foram obtidas através da diferença entre a micrografia de interesse e uma imagem associada a um estado magnético conhecido (*background*), ou seja, evidenciam as diferenças entre estados magnéticos. No caso das imagens exibidas nos painéis (b) e (c), o estado de menor resistência Hall foi escolhido como referência. Desta maneira, o contraste escuro revela discos que revertem sua magnetização do estado *down* ($m_z < 0$) para o estado *up* ($m_z > 0$). Comparando as imagens (b) e (c), pode-se observar diretamente a reversão magnética induzida pelo campo externo. Da curva AHE observamos que reversão completa dos discos, isto é, a saturação positiva do dispositivo, leva a uma variação total de resistência Hall de aproximadamente 50 m Ω . Tendo verificado a possibilidade de monitorar os estados de magnetização da matriz de discos eletricamente, através de medias AHE, e opticamente, através da microscopia Kerr, passamos à execução de experimentos de reversão magnética induzida por pulsos de corrente.

5.1.2 Reversão magnética induzida por pulsos de corrente

Investigamos a reversão induzida por corrente repetindo o experimento anterior, porém, substituindo o campo perpendicular variável por pulsos de corrente. O comportamento histerético da resistência Hall, visto na Figura 5.4, revela a possibilidade de se manipular eletricamente a orientação de magnetização dos discos de maneira reversível. A corrente crítica para a qual a reversão completa da magnetização pode ser alcançada é de cerca de 38 mA. Considerando a largura e a espessura da barra Hall e dos discos formados por multicamadas, a densidade de corrente foi de cerca de 3×10^{11} A/m², comparável aos valores relatados para experimentos SOT e STT [58]. As condições típicas do experimento consistem em pulsos de corrente de cerca de 60 μ s e um campo magnético estático planar de cerca de 163mT aplicado paralelamente à corrente elétrica.

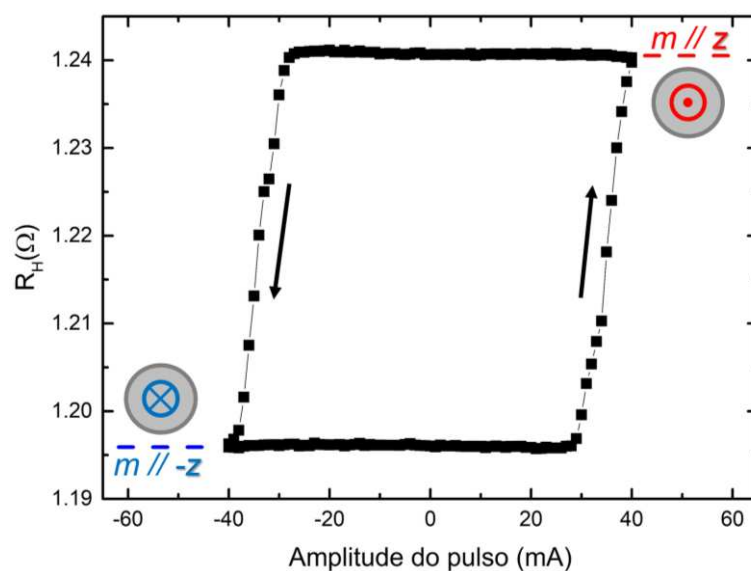


Figura 5.4: Tensão Hall em função da amplitude do pulso de corrente aplicado. Nos esquemas são mostrados os estados de magnetização associados aos patamares de tensão.

Para observar diretamente o processo de reversão micrografias de Kerr foram capturadas após cada pulso. A Figura 5.5 contém imagens Kerr da nucleação de domínios magnéticos para discos em diferentes combinações de polaridade de corrente e campo. É possível observar que a nucleação ocorre, preferencialmente, nas bordas de cada disco. Além disso, os domínios formados se propagam ao longo da diagonal entre as direções do campo magnético B e de sua ortogonal planar.

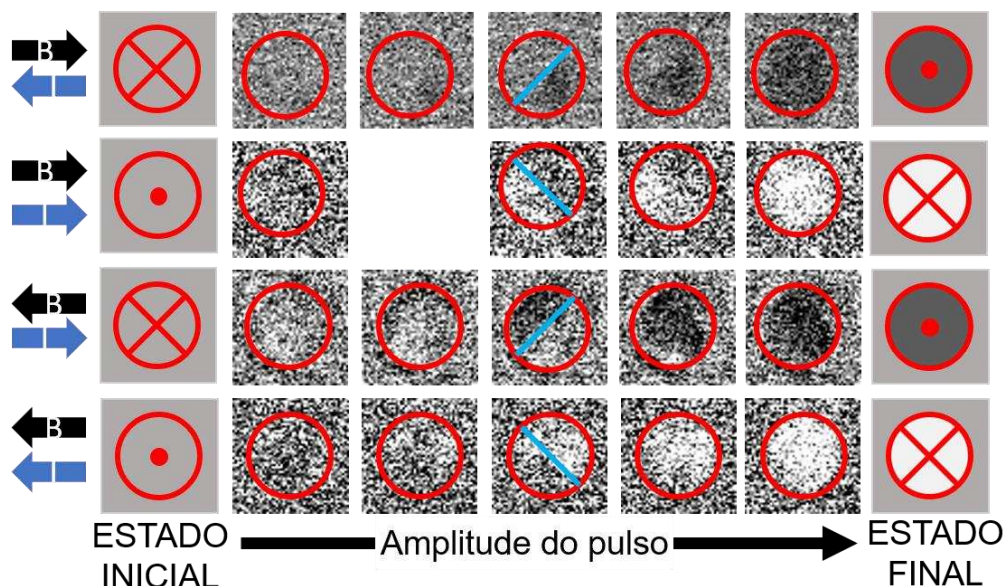


Figura 5.5: Imagens Kerr de um disco durante a reversão de magnetização para diferentes combinações de polaridades de campo externo e corrente elétrica.

Esta dinâmica característica de nucleação foi relatada anteriormente por Baumgartner *et al.* [82] para o caso de um disco Co ultrafino depositado sobre um filme de Pt. Neste trabalho, a simetria dos pontos de nucleação e da direção de propagação dos domínios foi atribuída à presença de uma componente de torque *Field-Like* (FL) mensurável além de um alto valor para a interação Dzyaloshinskii–Moriya (DMI) na interface Co/Pt.

No caso do sistema de multicamadas Co/Ni, medidas de espalhamento de luz do Brillouin (BLS) revelaram que o material utilizado em nossos dispositivos também apresenta DMI interfacial. Para sondar experimentalmente a ocorrência de torques FL nos dispositivos, executamos experimentos de reversão magnética induzida por corrente variando-se a orientação do campo magnético planar. Isto possibilitou a construção de diagramas de fase que relacionam os estados magnéticos resultantes para as diferentes combinações de intensidade de corrente e orientação do campo externo. Como a componente FL do torque induzido corresponde a um campo efetivo cuja orientação depende apenas da polaridade do pulso de corrente, a ocorrência desta componente se manifesta nos diagramas de fase experimentais como uma inversão de simetria entre os casos de reversão *down-para-up* e *up-para-down*. O campo efetivo associado ao torque FL pode ser escrito como $\mathbf{B}_{FL} = (J_C \theta_{SHE} \hbar / M_S e d) \mathbf{s}$, na qual \mathbf{s} é a direção de polarização da corrente de spin que, por sua vez, é perpendicular à corrente de carga e depende de sua polaridade. Desta maneira, o

torque FL atua no sistema como uma componente adicional de campo planar dada por $\mathbf{B}_{FL} = \pm(B_{FL})\mathbf{y}$.

5.1.3 Diagramas experimentais de estado magnético

Para a construção dos diagramas de estado de magnetização o seguinte protocolo é utilizado: (i) o estado magnético do dispositivo é inicializado eletricamente utilizando valores pré-determinados para a orientação do campo e para a amplitude do pulso; (ii) o campo é reorientado para o ângulo de interesse; (iii) pulsos de corrente com valores de amplitude crescentes são aplicados e para cada passo a resistência Hall é monitorada; (iv) os passos anteriores são repetidos para uma nova orientação de campo. Na Figura 5.6 são mostrados os diagramas de fase experimentais para a reversão magnética induzida por corrente para os discos de MC-Co/Ni.

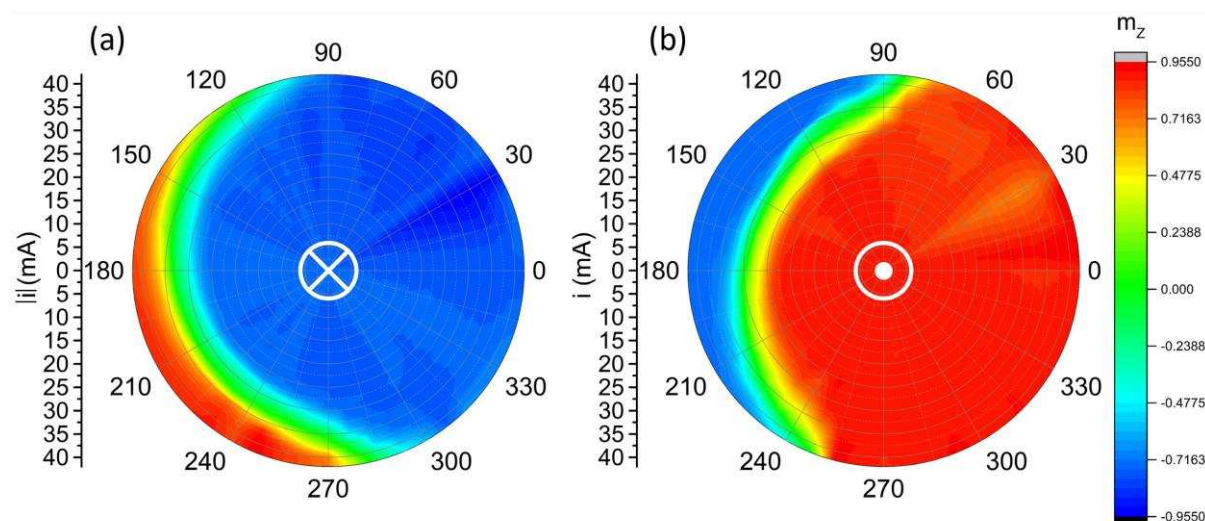


Figura 5.6: Diagramas de fase para a reversão magnética de discos micrométricos de multicamadas Co/Ni. O eixo radial refere-se à intensidade dos pulsos de corrente aplicados enquanto o eixo angular à orientação do campo magnético externo. O valor de 0° é definido como a direção e o sentido de fluxo de uma corrente positiva. Os painéis da esquerda e direita representam, respectivamente, dois possíveis estados magnéticos iniciais para a magnetização.

A ausência de simetria ao longo do eixo horizontal em cada um dos diagramas de fase e a aparente inversão do eixo de simetria entre os painéis (a) e (b) da figura anterior são compatíveis com a presença de componente de torque FL e campos associados, $\mathbf{B}_{FL} = -(B_{FL})\mathbf{y}$ e $\mathbf{B}_{FL} = +(B_{FL})\mathbf{y}$, respectivamente. Nas seções seguintes são apresentados resultados qualitativos e quantitativos obtidos a partir de simulações micromagnéticas que auxiliam a compreensão dos principais ingredientes necessários para o processo de reversão magnética induzido por torques de spin-órbita.

5.2 SIMULAÇÕES ESTÁTICAS E RESULTADOS QUALITATIVOS

5.2.1 Textura de spins de um disco nanométrico com PMA

Para melhor compreender o papel da DMI e do campo externo no processo de reversão magnética, são simuladas as mudanças qualitativas induzidas por esses dois fatores nas texturas de spins de um disco nanométrico. É importante notar que o conceito de textura de spins utilizado ao longo deste capítulo é definido no contexto da teoria do micromagnetismo. Nesta teoria, a distribuição de momentos magnéticos discretos de uma região do material é substituída por uma célula com magnetização homogênea e contínua [70]. Essas células de magnetização homogênea são denominadas spins e interagem classicamente com as células vizinhas [127]. Desta maneira, a textura de spins refere-se à morfologia de orientações dos momentos magnéticos das células discretas que compõem o material estudado.

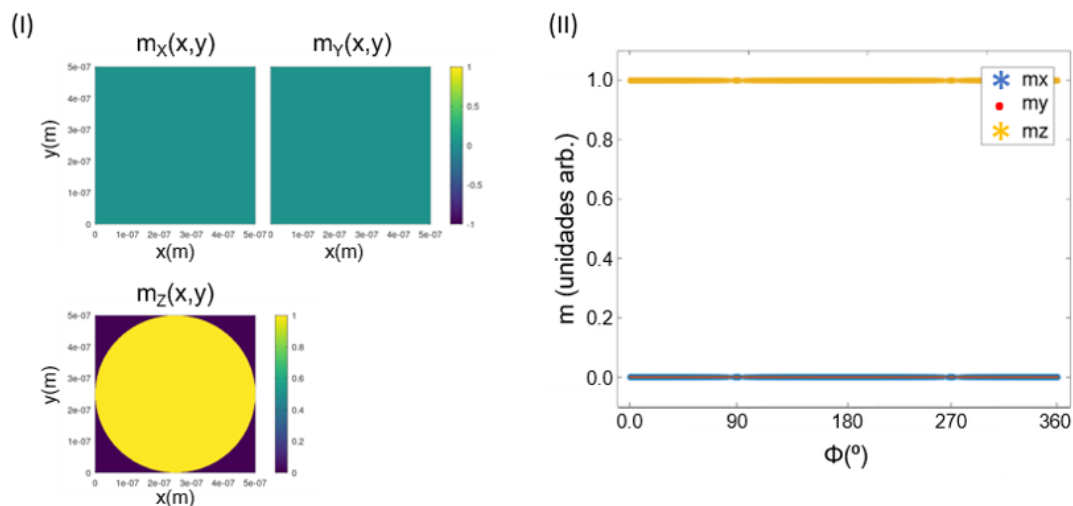
As simulações micromagnéticas baseadas no formalismo de Landau-Lifshitz e Gilbert (LLG) foram realizadas usando o *software* Mumax 3.10 β . Os cálculos foram realizados na versão mais recente disponível do software no momento da redação. Esta versão contém suporte nativo para DMI interfacial bem como para os torques induzidos por corrente. Os parâmetros do material foram definidos como $M_s = 90$ kA/m, $A_{ex} = 1 \times 10^{-11}$ J/m e $K_u = 657 \times 10^3$ J/m³ na direção z, que resultam em um material com forte anisotropia magnética perpendicular. Em relação à geometria, foram utilizados discos com raio de 500 nm e espessura de 1 nm para todas as simulações. O tamanho da célula, por outro lado, depende da natureza da simulação. Para cálculos estáticos, isto é, no relaxamento de um estado magnetizado, a dimensão da célula foi de cerca de 0,5 nm x 0,5 nm x 1 nm, enquanto para os casos dinâmicos foi em torno de 2 nm x 2 nm x 1 nm. Para as simulações nesta seção, o disco magnético foi configurado com uma magnetização uniforme inicial paralela à direção z. A Figura 5.7 mostra os resultados que foram obtidos após o relaxamento do sistema a partir de um estado inicialmente uniformemente magnetizado com diferentes combinações dos parâmetros apropriados.

Um dos parâmetros de interesse para a simulação é a intensidade da interação Dzyaloshinskii–Moriya. Tal interação representa uma contribuição adicional para a troca direta entre elétrons e, de maneira simplificada, favorece a ortogonalidade entre os spins. Como evidenciaremos na próxima unidade, a presença de DMI nos discos

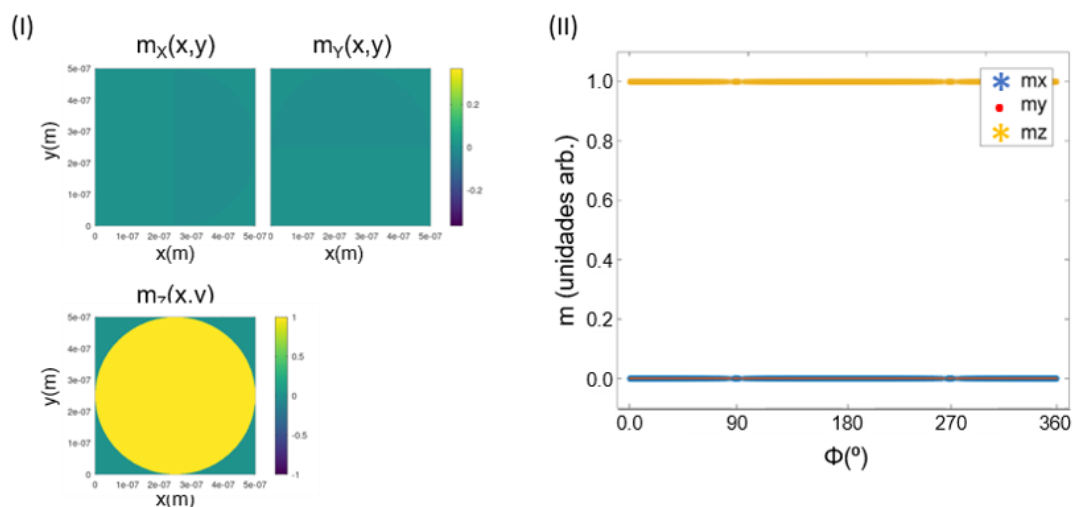
magnéticos com magnetização perpendicular contribui para o aumento da inclinação dos spins de borda e, por consequência, para o aumento da projeção planar dos spins de borda. Essas regiões que apresentam projeções de momento magnético no plano contribuem para a nucleação de domínios revertidos. A intensidade do campo magnético externo planar, que também contribui para o aumento da inclinação dos spins, é o segundo parâmetro estudado nestas simulações.

Para DMI nula, como na Figura 5.7 (a), o disco mantém o estado de magnetização inicial, ou seja, uma magnetização uniforme paralela ao eixo z pois m_z , a componente perpendicular da magnetização normalizada, é igual a 1 em toda a borda do disco, enquanto as componentes m_x e m_y são nulas. O mesmo comportamento é observado o valor de DMI igual a $0,1 \mu\text{J}/\text{m}^2$. Ao se aumentar o parâmetro de DMI interfacial para $1,2 \times 10^{-3} \text{ J}/\text{m}^2$, os spins da borda apresentaram uma inclinação radial para dentro. Este fenômeno é mostrado na Figura 5.7 (c), onde os perfis de borda das componentes da magnetização m_x e m_y adquirem um comportamento senoidal. Neste caso, m_z é ligeiramente reduzida devido ao aumento dos componentes no plano. A composição dessas duas componentes revela uma magnetização no plano apontando para o centro do disco em todos os pontos da borda. A reversão do sinal do parâmetro DMI faz com que os spins da borda se inclinem radialmente para fora. Na Figura 5.8 são mostrados os efeitos de um campo magnético externo aplicado no plano deste disco.

(a) $\text{DMI} = 0 \text{ J/m}^2$ e $B_x = 0 \text{ mT}$



(b) $\text{DMI} = 1 \times 10^{-7} \text{ J/m}^2$ e $B_x = 0 \text{ mT}$



(c) $\text{DMI} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ e $B_x = 0 \text{ mT}$

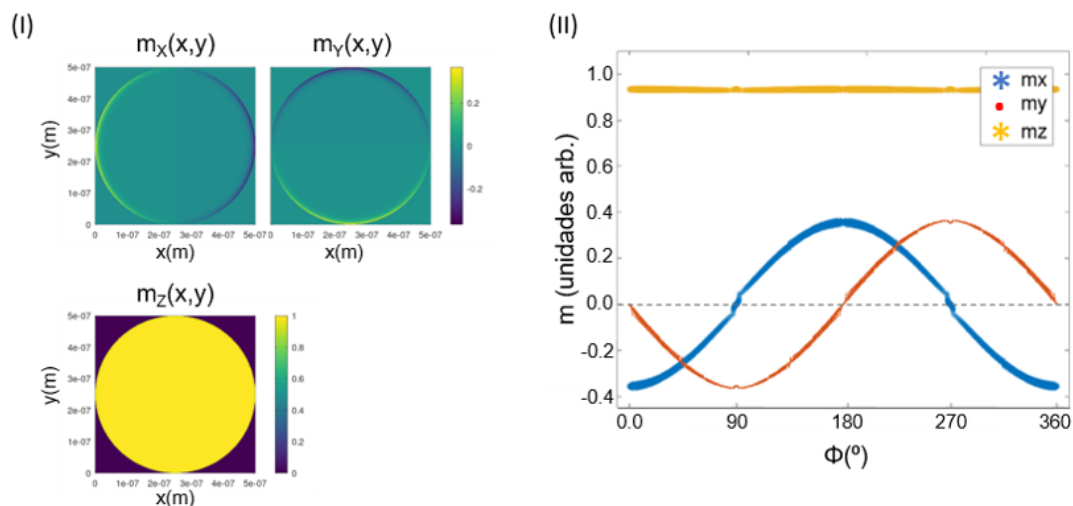
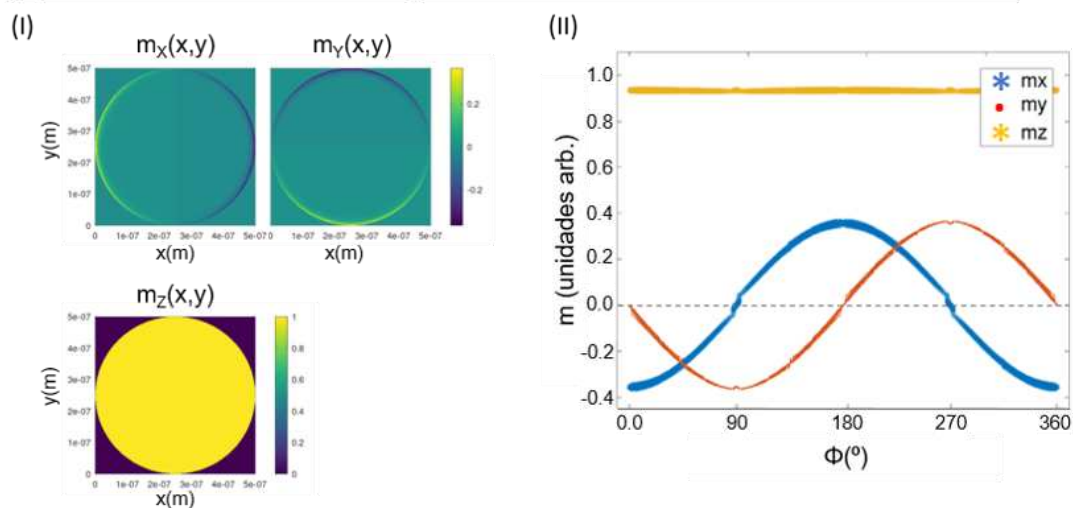
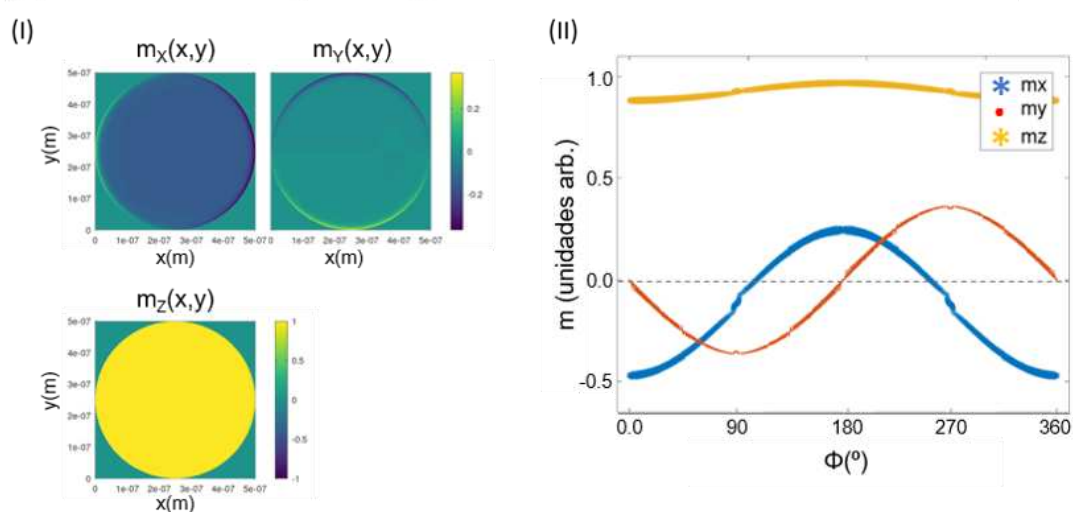


Figura 5.7: A textura de spins de uma disco micrométrico para diferente valores do parâmetro de DMI interfacial: (a) 0, (b) $1 \times 10^{-7} \text{ J/m}^2$ e (c) $1.2 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Para cada caso, (I) mostra a intensidade de cada uma das componentes da magnetização na superfície do disco e (II) mostra a magnitude destas componentes ao longo da sua borda.

(a) $\text{DMI} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ e $B_x = 0 \text{ mT}$



(b) $\text{DMI} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ e $B_x = -50 \text{ mT}$



(c) $\text{DMI} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ e $B_x = -100 \text{ mT}$

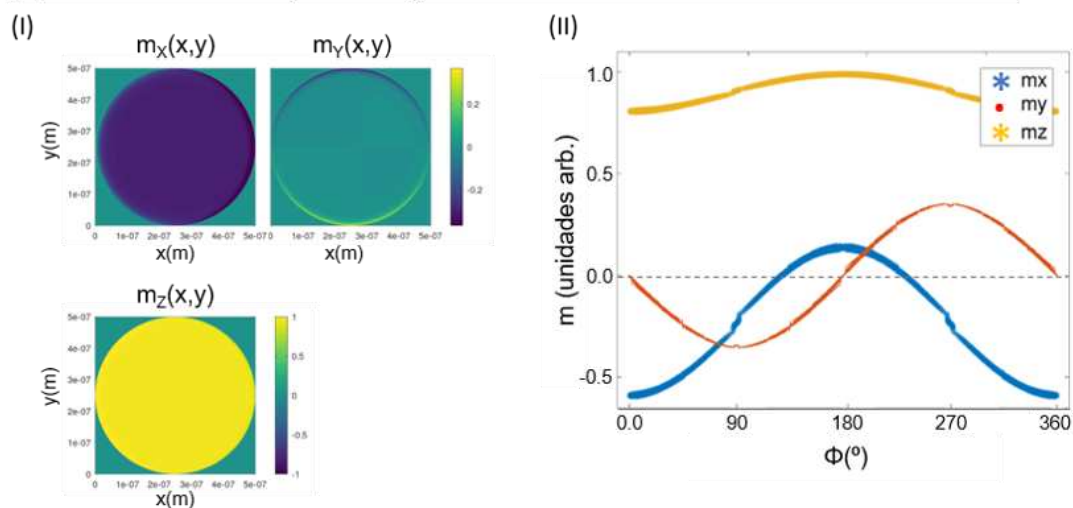


Figura 5.8: A textura de spins de uma disco micrométrico com DMI interfacial para diferente valores para a amplitude do campo externo: (a) 0, (b) 50 mT e (c) 100mT. Para cada caso, (I) mostra a intensidade de cada uma das componentes da magnetização na superfície do disco e (II) mostra a magnitude destas componentes ao longo da sua borda.

Conforme a Figura 5.8, relaxar o sistema com forte DMI na presença de um campo externo resulta na perda da simetria radial. O comportamento senoidal das componentes planares da magnetização revela que os spins na borda do disco ainda permanecem inclinados radialmente para dentro. No entanto, a adição do campo externo ao longo da direção $-x$ causa um deslocamento negativo da componente m_x , mostrado na Figura 5.8 (b). Esse deslocamento decorre do realinhamento dos spins ao longo da direção do campo. Basicamente, os spins que têm uma projeção apontando no sentido $-x$ são rotacionados ainda mais em direção ao plano, enquanto os spins antiparalelos ao campo são empurrados para fora do plano, quebrando a simetria entre o lado esquerdo e direito. Aumentando o campo externo para -100 mT, a curva m_x é ainda mais deslocada, como pode ser visto na Figura 5.8 (c). Porém, na extremidade esquerda do disco, ainda existem spins antiparalelos ao campo. Em suma, a DMI interfacial positiva faz com que os spins da extremidade do disco inclinem-se radialmente em direção ao centro e o campo magnético externo aplicado no plano do filme rotaciona os spins em sua direção causando uma quebra de simetria entre o lado esquerdo e direito.

5.2.2 Perfis de torque FL e DL em um disco nanométrico com PMA

Na seção anterior são mostrados os resultados das simulações que evidenciam os efeitos da DMI interfacial e do campo magnético externo sobre a textura de spins de um disco nanométrico com forte PMA. Nesta seção estes resultados são utilizados para o cálculo direto da intensidade relativa das componentes FL e DL ao longo das bordas do disco. Na Figura 5.9 são mostramos os valores absolutos quadráticos das componentes do torque DL, $\tau_{DL} \propto \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{s}) \propto \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{y}) \propto -(m_y m_x) \mathbf{x} + (m_x^2 + m_z^2) \mathbf{y} - (m_y m_z) \mathbf{z}$. Os efeitos do torque FL ($\tau_{FL} \propto \mathbf{m} \times \mathbf{s}$) são introduzidos por meio de um campo transversal ($\mathbf{B}_{EFF} = \mathbf{B}_{FL} = B_{FL} \mathbf{y}$). Nesta figura também são mostrados esquemas representando o disco com magnetização perpendicular e as posições de máximo torque.

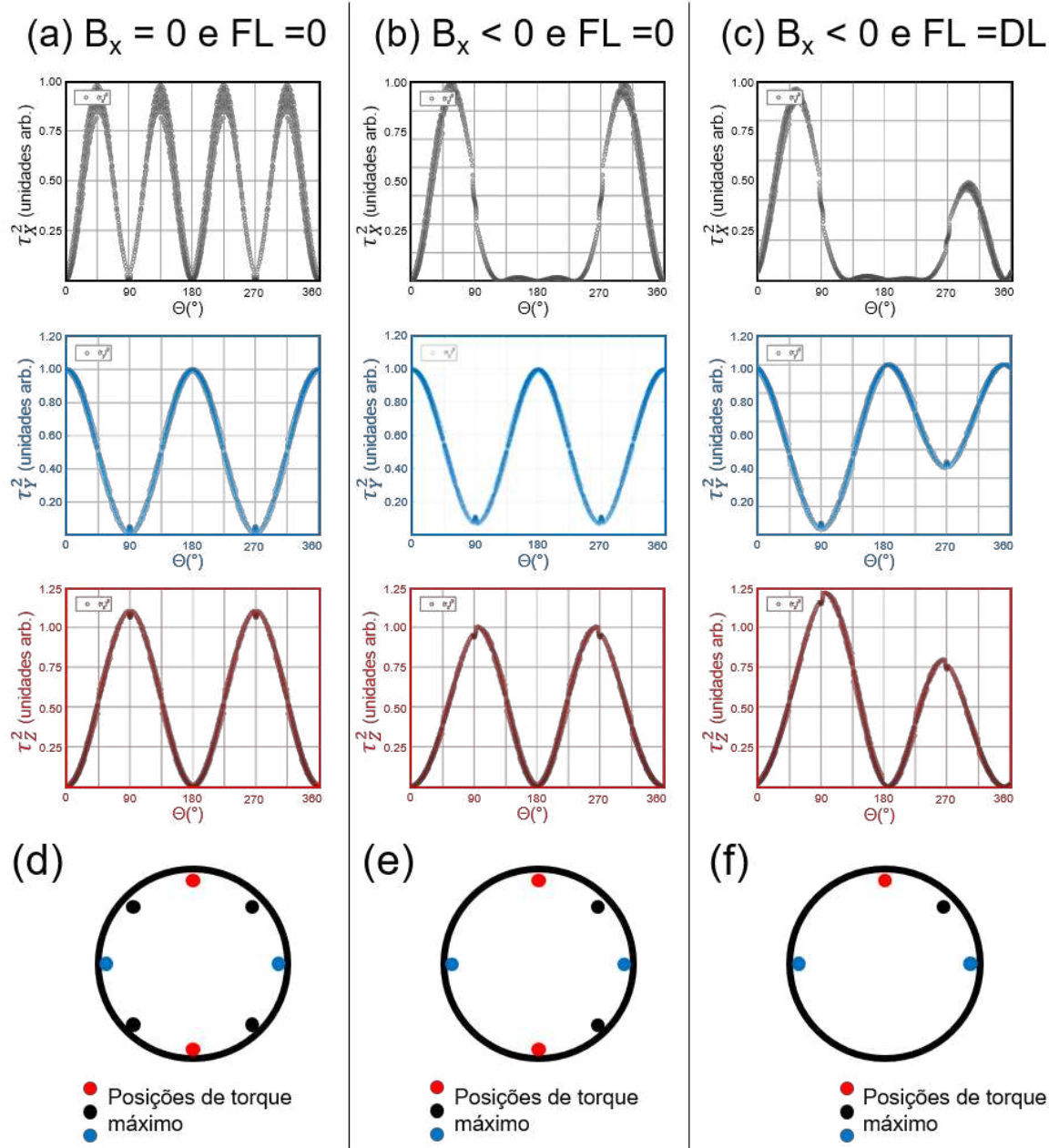


Figura 5.9: Valores das componentes do torque tipo DL ao quadrado para diferentes combinações de campo externo e torque tipo FL. (a) mostra os perfis de torque sem campo planar e sem torque FL, (b) mostra as componentes após a adição de um campo externo e (c) os perfis após a adição do campo e do torque FL. Em (d), (e) e (f) são mostrados, esquematicamente, a localização dos picos da amplitude do torque para os casos (a), (b) e (c), respectivamente.

De maneira qualitativa podemos dizer que a existência simultânea de torques DL e FL resulta na seleção determinística do quadrante onde a nucleação do domínio magnético revertido ocorrerá. Apesar de termos mostrado em detalhe as amplitudes de torque para apenas uma configuração de estado magnético inicial e polaridade do torque FL, outras combinações de estado inicial, polaridade da corrente e orientação do campo levam à seleção de outros quadrantes. Estes quadrantes, obtidos de

maneira qualitativa através da análise dos perfis de torque, mostram-se compatíveis com os resultados experimentais extraídos das imagens Kerr exibidas na Figura 5.5.

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos a partir da análise dos pontos de máximo torque absoluto em um disco nanométrico caracterizado por forte PMA, DMI interfacial e a presença das duas componentes do torque induzido por corrente, DL e FL. Em busca de resultados quantitativos para a razão entre as amplitudes dos torques DL e FL simulações dinâmicas de reversão induzida por corrente elétrica foram executadas. Na próxima seção são mostrados alguns resultados obtidos para a nucleação de domínios bem como diagramas de estado magnético simulados.

5.3 SIMULAÇÕES MICROMAGNÉTICAS DINÂMICAS

Nas seções anteriores, simulações estáticas foram utilizadas afim de se extrair a textura de spins de um disco com PMA sob diversas condições. Com os perfis de orientação dos momentos magnéticos na borda do disco, foram calculados diretamente os pontos de torque máximo absoluto sem considerações sobre as amplitudes dos torques e de efeitos dinâmicos. Neste capítulo são mostrados os resultados de simulações que consideram pulsos temporais de corrente e seus efeitos sobre a magnetização do disco. Nas simulações dinâmicas, em geral, o estado magnético do sistema é evoluído temporalmente através da equação LLG [127]. De modo a possibilitar a investigação dos processos de reversão induzidos por corrente, termos adicionais de torque DL e FL proporcionais à corrente também são considerados. Nos resultados mostrados a seguir a amplitude do torque DL foi escolhida de forma a produzir um campo de 20 mT para uma densidade de corrente de 1×10^{12} A/m², um valor próximo ao resultado experimental para θ_{SHE} da platina. A Figura 5.10 mostra a componente perpendicular da magnetização, m_z , ao longo do disco no momento da nucleação do domínio revertido para diferentes combinações dos parâmetros de intensidade de DMI e do torque FL. Em todos os casos mostrados um campo uniforme e constante de amplitude de 100 mT na direção x é aplicado e o contraste claro/escuro representa, respectivamente, $m_z < 0$ e $m_z > 0$.

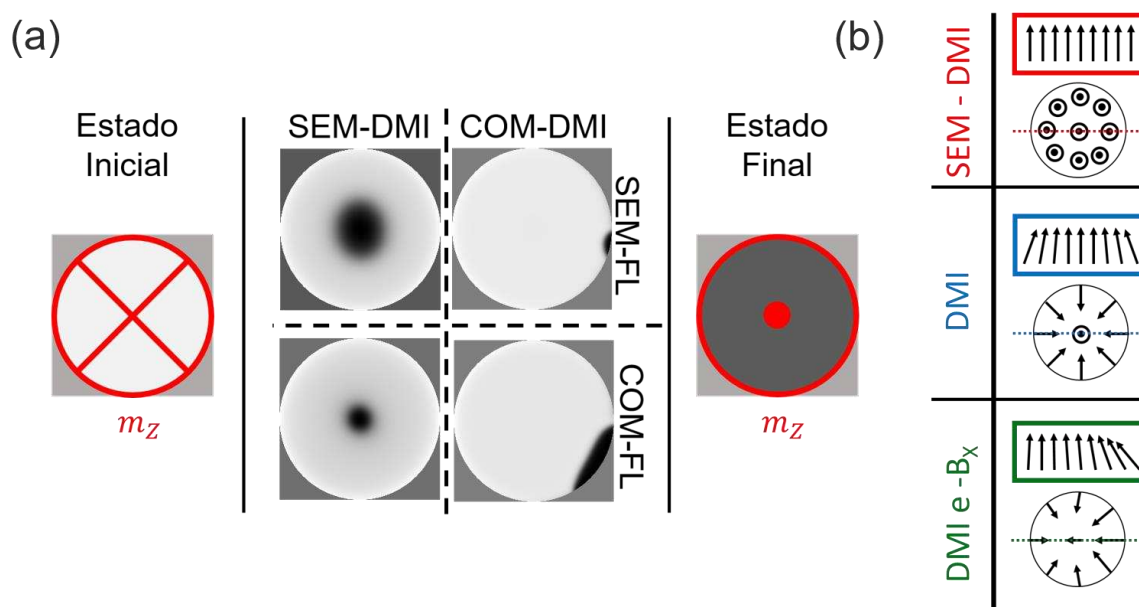


Figura 5.10: (a) Instantâneos das simulações micromagnéticas durante a nucleação para diferentes condições, nomeadamente a presença ou ausência de DMI e torque FL nas simulações. Também são mostrados esquemas para informar o código de cores utilizado. (b) Figura esquemática mostrando os efeitos da DMI e do campo externo para os spins ao longo do diâmetro horizontal do disco magnético.

Nos casos nos quais a DMI interfacial é nula, a nucleação da reversão ocorre no centro do disco pois nesta região o campo desmagnetizante é máximo, apesar do campo magnético externo. Por outro lado, quando a DMI não é negligenciável a nucleação é deslocada para a borda do disco. Isto ocorre porque a DMI interfacial causa a inclinação radial dos spins e o campo magnético externo quebra a simetria entre os lados esquerdo e direito do disco, como discutido na seção anterior e mostrado na figura Figura 5.8 (c). Finalmente, o torque FL, quando presente, quebra a simetria entre as metades superior e inferior do disco causando o deslocamento do ponto de nucleação para mais longe do eixo x.

Diagramas de estado magnético podem ser simulados variando-se a orientação do campo magnético planar e a intensidade da corrente. Ao longo da análise realizada adiante o ângulo entre o campo externo e a orientação da corrente positiva é denotado por θ . Para a simulação destes diagramas, pulsos de corrente de com duração de 5 ns e de amplitude variável são aplicados sendo seguidos por 5 ns de relaxação. Os valores de magnetização do disco são registrados ao fim de cada ciclo e o estado de magnetização é reinicializado afim de que uma nova intensidade de corrente ou orientação de campo possa ser testada. A Figura 5.11 mostra os digramas obtidos para simulações com e sem a componente FL de torque. Nesta figura, os diagramas experimentais também são mostrados de modo a facilitar comparações.

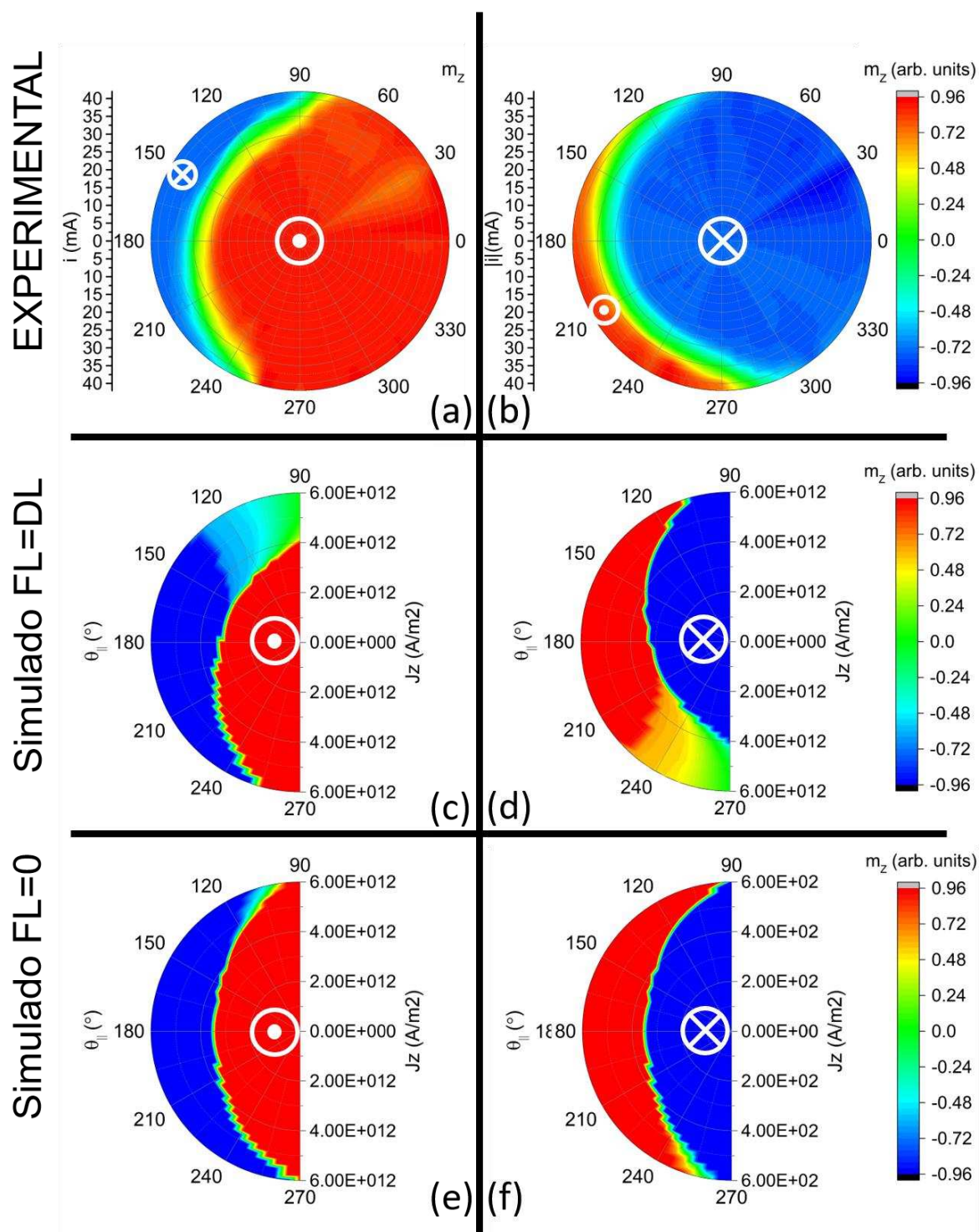


Figura 5.11: Resistências AHE em função da amplitude da corrente (eixo radial) e da direção do campo externo (eixo polar). A cor azul representa o estado de baixa resistência, onde as magnetizações do disco apontam para baixo, enquanto a cor vermelha representa os estados de alta resistência em que a componente perpendicular de \mathbf{M} é positiva. (a) e (b) são medições experimentais, enquanto (c), (d), (e) e (f) são diagramas simulados para diferentes combinações de estados iniciais e amplitudes de torque.

Para interpretar esses diagramas, é preciso observar que, como mostra a Figura 5.4, as reversões de *down-to-up* and *up-to-down* exigem pulsos de corrente com polaridades opostas. A polaridade da corrente está diretamente relacionada à

polarização dos spins injetados nos discos. Assim, a reversão da polaridade da corrente leva a campos efetivos de torque FL apontando em direções opostas ($+\mathbf{y}$ ou $-\mathbf{y}$, no nosso caso). Desta maneira, a assimetria observada tanto nas curvas experimentais quando simuladas é então consistente com a presença de um campo efetivo cuja orientação depende da polaridade da corrente.

As simetrias características observadas nos pontos de nucleação da reversão magnética e assimetria registrada nos diagramas de fase são evidências claras da presença da componente FL no torque resultante induzido pela corrente elétrica. Para obter resultados quantitativos acerca da razão entre as amplitudes de cada uma dessas componentes, simulações dos diagramas de fase foram executadas para diferentes razões τ_{FL}/τ_{DL} . Na próxima seção são mostrados os métodos e parâmetros utilizados para a comparação entre dados experimentais e simulados e os resultados obtidos.

5.3.1 A razão τ_{FL}/τ_{DL}

De maneira a facilitar comparações entre diagramas de fase experimentais e simulados, foram extraídos perfis de valores mínimos de corrente que resultam em uma reversão completa da magnetização, para diferentes orientações do campo externo. Estes perfis são obtidos a partir das isolinhas que delimitam as regiões onde a reversão total foi atingida. A Figura 5.12 mostra as curvas de corrente para os casos experimentais das Figura 5.11 (a) e (b), em vermelho e em preto, respectivamente.

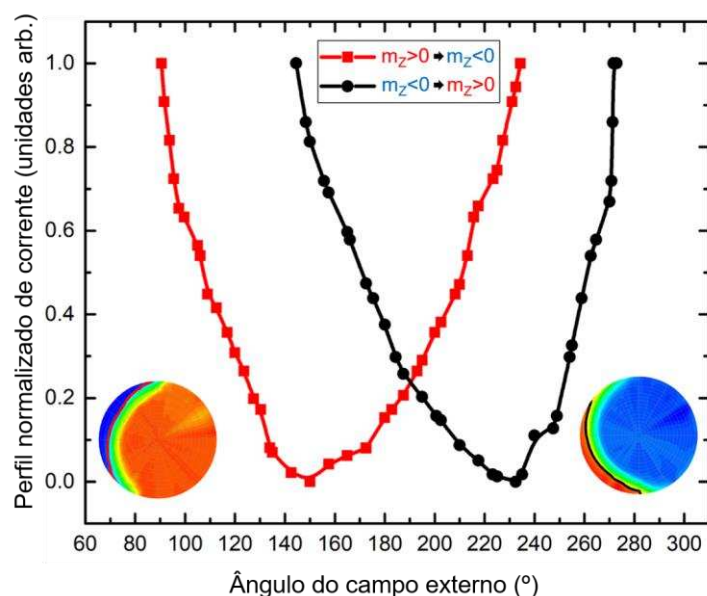


Figura 5.12: Corrente mínima necessária para atingir a reversão total em função do ângulo do campo externo. Esses perfis foram extraídos das isolinhas dos diagramas de fase experimentais.

Esta figura revela uma simetria espelhada entre os perfis de corrente *up-down* e *down-up*. O eixo de simetria se localiza em torno de $\theta = 190^\circ$, o que revela um desalinhamento inicial de cerca de $\theta = 10^\circ$ entre o eixo x e a trilha Pt. Cada um desses perfis, de forma individual, não é simétrico em relação à direção da corrente devido à presença do campo efetivo transversal associado ao torque FL. Nesse caso, a distância angular entre os mínimos é proporcional à intensidade do torque FL. A Figura 5.13 mostra uma comparação entre perfis de corrente para diagramas de fases simulados (nos casos extremos para a razão entre torques, $\tau_{FL}/\tau_{DL} = 0$ ou 1), bem como a curva experimental.

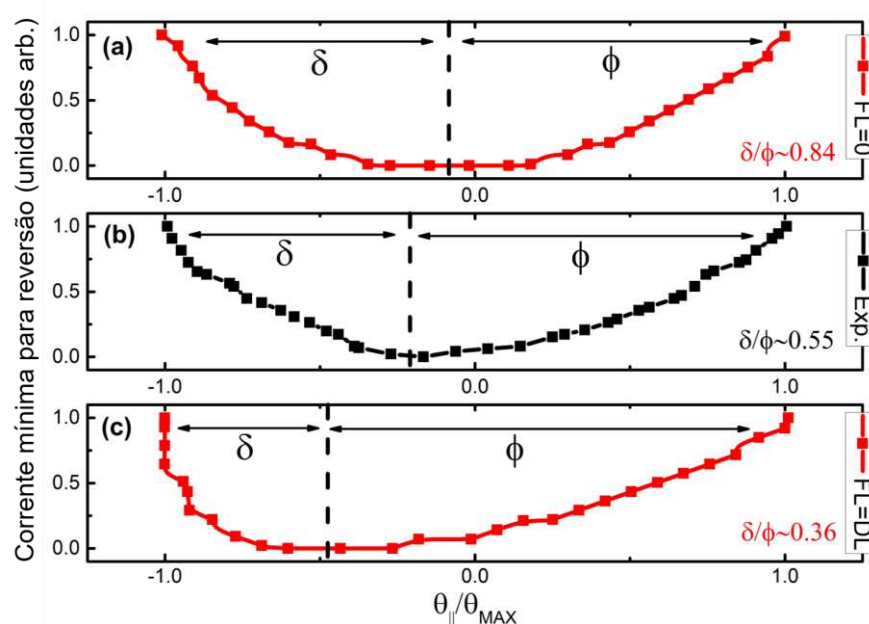


Figura 5.13: Perfis normalizados da corrente mínima necessária para se atingir a reversão completa nos casos simulados e experimentais. As curvas mostradas em (a) e (c) referem-se aos casos extremos de $\tau_{FL}/\tau_{DL} = 0$ e 1, respectivamente. O perfil experimental é mostrado em (b). Cada painel também mostra o parâmetro de assimetria δ/φ que relaciona as larguras angulares das isolinhas.

Na Figura 5.13 também é mostrado o parâmetro δ/φ que representa uma taxa de assimetria no perfil de corrente. Pode-se observar que o parâmetro δ/φ extraído a partir do diagrama de fase experimental representa um estado intermediário entre as condições simuladas. Na Figura 5.14 são mostrados valores simulados da distância angular entre os mínimos de corrente para diferentes amplitudes do torque FL. Para taxas de torque de 0,25 e superiores, existe uma relação aproximadamente linear entre o deslocamento angular simulado e a razão entre torques FL e DL. A distância

angular normalizada, $\Delta\theta$, pode ser obtida a partir do parâmetro δ/φ utilizando a relação $\Delta\theta/2 = (1 - \delta/\varphi)/(1 + \delta/\varphi)$.

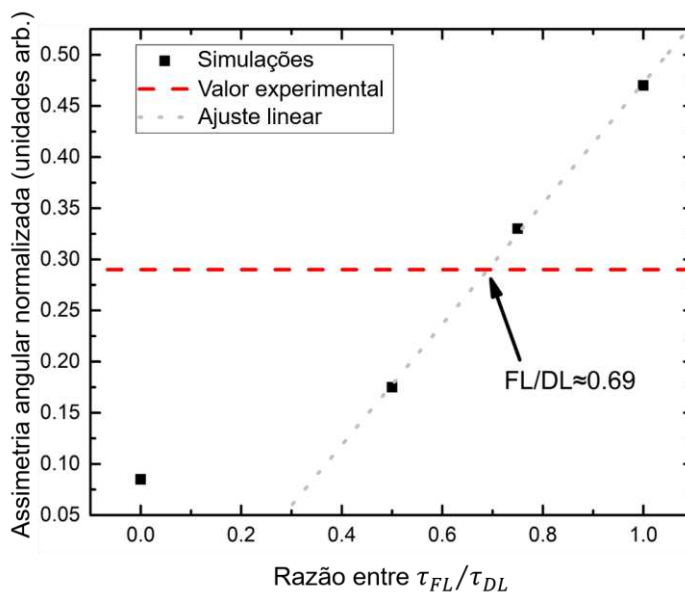


Figura 5.14: Valores de $\Delta\theta$ para diferentes amplitudes do torque tipo FL. Também são mostrados o deslocamento angular experimental e o ajuste linear dos valores simulados.

A partir da interpolação mostrada na Figura 5.14, é extraída a razão que leva ao deslocamento angular observado experimentalmente. Utilizando esse modelo fenomenológico, a razão entre encontrada para as componentes de torque FL e DL dos discos de MC-Co/Ni estudados neste trabalho é de aproximadamente 69%. É preciso notar que este valor é apenas um resultado preliminar. A modelagem micromagnética contém diversos parâmetros que ainda podem ser ajustados e otimizados de modo a melhorar a correspondência com o dispositivo experimental.

Neste trabalho são fornecidas evidências experimentais da ocorrência de uma componente transversal de um campo magnético efetivo intrínseco ao mecanismo de reversão por torque de spin-órbita em discos de multicamadas Co/Ni. As medidas de AHE, acopladas às técnicas de imagem de Kerr, revelam a nucleação e propagação dos domínios magnéticos revertidos ao longo da diagonal. Além disso, os diagramas de estado magnético que evidenciaram a existência da componente de campo transversal são complementados por simulações micromagnéticas. Tais simulações revelaram que os efeitos de uma componente de torque FL é compatível com as características observadas experimentalmente.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho são apresentados três estudos experimentais que discutem as propriedades magnéticas e estruturais voltadas a aplicações de sistemas de multicamadas contendo filmes ultrafinos de cobalto. Inicialmente são investigados os efeitos da microestrutura colunar das multicamadas Co/Pt sobre o acoplamento em estruturas híbridas (MC-Co/Pt)/Pt/CeO₂. Neste estudo o comportamento magnético das multicamadas Co/Pt é usado para induzir a magnetização perpendicular remanente em uma camada ferromagnética de CeO₂, demonstrando a viabilidade de se explorar o potencial multifuncional de estruturas híbridas CeO₂/Pt/(MC-Co/Pt). Em seguida é discutida a estabilidade térmica de multicamadas ultrafinas Co/Pt, colocando em evidência um limite superior de temperatura de 220 °C abaixo do qual suas propriedades magnéticas são preservadas. Por fim, são apresentados resultados demonstrando a viabilidade de promover a reversão magnética induzida por torques de spin-órbita em uma matriz de discos micrométricos de multicamadas ultrafinas de Co/Ni microfabricada sobre trilhas de platina. A seguir são revistos os principais resultados e conclusões relatados nesta tese.

6.1 MC-Co/Pt: PMA E O ACOPLAMENTO MAGNÉTICO COM CeO₂

Medidas de ciclos de histerese magnética e de imageamento de domínios magnéticos revelam que a deposição de uma camada de recobrimento de Pt sobre sistemas consistindo de MC-Co/Pt causa mudanças mensuráveis nas propriedades magnéticas das multicamadas. Em primeiro lugar, o campo coercivo das amostras aumenta com a espessura da camada de recobrimento de Pt. Além disso, este crescimento exibe comportamento assintótico com uma dependência proporcional ao inverso da espessura. Tal dependência é também observada na dimensão fractal das imagens de domínios magnéticos de amostras com diferentes espessuras da camada de recobrimento. A dimensão fractal das imagens é utilizada com um parâmetro para quantificar as mudanças causadas pelo aumento da espessura da camada de platina na morfologia dos domínios magnéticos como, por exemplo, o aumento de tamanho dos domínios magnéticos e da perda de definição das paredes de domínio. Isto indica

que estas mudanças resultam do preenchimento dos espaços intercolunares das multicamadas Co/Pt. Os átomos de platina, polarizados através de efeitos de proximidade amplamente demonstrados na literatura, contribuem para o aumento do acoplamento magnético intercolunar, o que resulta no aumento do campo coercivo. Por sua vez, a diminuição da densidade de centros de *pinning*, responsáveis pelo impedimento dos deslocamentos de paredes de domínios, está também associada à melhora do acoplamento de troca intercolunares, resultando no aumento dos domínios magnéticos observados nas imagens MFM. Por outro lado, a granulação das paredes de domínio observada com o aumento da espessura de platina é causada pela suavização dos perfis de campo de fuga dos domínios magnéticos.

A compreensão dos efeitos da espessura da camada espaçadora de Pt sobre o perfil dos campos de fuga permitiu a compreensão do mecanismo de acoplamento magnético nas estruturas híbridas MC-(Co/Pt)/Pt/CeO₂. O imageamento MFM destas estruturas híbridas, com camada espaçadora de 5 nm de Pt, mostra uma configuração de domínios na superfície do filme de céria muito semelhante à configuração de domínios magnéticos de uma amostra MC-(Co/Pt)/(Pt 5 nm) isolada. Isso significa que o campo de fuga das multicamadas é suficientemente forte para permear através da Pt, promover reversões de magnetização e nuclear paredes de domínios magnéticos na camada de CeO₂. Ou seja, a configuração de domínios das multicamadas é reproduzida no filme de céria. A redução da magnetização de remanência nas amostras com camadas espaçadoras de 20 nm de Pt revela um estado onde os dois filmes estão magneticamente desacoplados. Isto ocorre pois o perfil do campo de fuga das multicamadas é suave e pouco intenso, sendo pouco capaz de reverter a magnetização de porções do filme de CeO₂ para reproduzir a configuração de domínios sobre o eletrodepósito de céria. Por outro lado, para as amostras com espessuras de Pt menores que 20 nm as estruturas MC-(Co/Pt)/Pt/CeO₂ apresentam alta magnetização de remanência e reversão magnética abrupta com valor bem definido de H_c . Isto revela a reversão simultânea das magnetizações das camadas MC-(Co/Pt) e CeO₂, ou seja, um estado de forte acoplamento em uma nanoestrutura ferromagnética híbrida metal-óxido com PMA.

6.2 ESTABILIDADE TÉRMICA EM MC-Co/Pt

As medidas de difração e refletividade de raios X e de técnicas de magnetometria em altas temperaturas permitiram estabelecer o limite máximo para a temperatura de operação de dispositivos baseados em multicamadas Co/Pt com PMA. Conforme as análises *in situ* realizadas, o limiar de degradação da modulação química e perda de PMA se encontra em torno de 220 °C. A análise das evoluções térmicas das reflexões de Bragg e da magnetização perpendicular das amostras MC-Co/Pt permitiram também compreender o mecanismo que leva à degradação térmica estrutural e magnética do sistema nanoestruturado. Devido à grande diferença entre os parâmetros de rede do cobalto e da platina as multicamadas apresentam grandes valores de tensão na rede cristalina. Estas tensões dão origem a defeitos estruturais e a inversões na ordem de empilhamento das camadas individuais de Co e Pt em grãos colunares diferentes, no caso específico de MC-Co/Pt. Além disso, há tensionamentos residuais decorrentes do crescimento dos filmes de Co numa fase fcc metaestável com alto grau de isomorfismo em relação à camada de Pt. A influência desses defeitos e tensões residuais é observada na evolução térmica do coeficiente de expansão térmica das multicamadas para temperaturas próximas à temperatura ambiente. O coeficiente experimental é significativamente menor que os valores reportados para Pt e Co em porções macroscópicas. A baixa energia de ativação para os processos de difusão térmica que levam à degradação estrutural das interfaces e, por consequência, das propriedades térmicas, é também um exemplo da influência dos defeitos sobre as propriedades térmicas do sistema. Desta maneira, a estabilidade magnética de multicamadas ultrafinas de Co/Pt é limitada pela estabilidade estrutural do sistema nanoestruturado que, por sua vez, é limitada pela migração atômica interfacial termicamente ativada e mediada por defeitos.

6.3 TORQUE DE SPIN-ÓRBITA EM MC-Co/Ni

Alguns materiais não magnéticos com forte acoplamento spin-órbita exibem fenômenos de espalhamento eletrônico dependente em spin. A utilização destes fenômenos como fonte geradora de correntes de spin-polarizadas para aplicações em spintrônica é, atualmente, um mecanismo recente e inovador. Neste trabalho, são

apresentados resultados experimentais que demonstram a possibilidade de reversão magnética induzida eletricamente em discos micrométricos compostos por multicamadas Co/Ni sobre trilhas de Pt. A densidade de corrente necessária para atingir completa reversão da magnetização dos pilares de Co/Ni mostrou-se comparável aos valores encontrados em outros experimentos de SOT e em sistemas similares que se valem do mecanismo STT. Ademais, as caracterizações magneto-ópticas e de magnetotransporte possibilitaram o monitoramento do estado do estado magnético do discos de MC-Co/Ni para diferentes combinações de campo magnético externo e estímulo elétrico. Através da construção e análise dos diagramas que relacionam os estados magnéticos obtidos para estas diversas combinações, foi possível obter informações das componentes de torque necessárias à descrição fenomenológica do processo de reversão. Simulações qualitativas e quantitativas baseadas no formalismo micromagnético revelaram-se consistentes com as observações experimentais da simetria de nucleação de domínios revertidos. Observamos, ademais, que as polaridades de campo externo e corrente definem, de maneira determinística, o quadrante de nucleação dos domínios revertidos. A convergência dos resultados experimentais e computacionais evidenciou a importância da componente de torque do tipo *Field-Like* bem como da interação Dzyaloshinskii-Moriya interfacial para o processo de reversão magnética induzida por SOT no discos de MC-Co/Ni sobre Pt.

6.4 COMENTÁRIOS FINAIS

O presente trabalho de tese de doutorado coloca em evidência vários resultados originais relevantes e com alto potencial tecnológico nas áreas de spintrônica e de gravação magnética de alta densidade.

Destaca-se a exploração de propriedades magnéticas de multicamadas com camadas ultrafinas de cobalto com magnetização perpendicular estabilizada pela manifestação de PMA, onde predominam efeitos de natureza interfacial sobre a anisotropia magnetocristalina. São também investigados efeitos de polarização magnética de filmes ultrafinos de platina, bem como sua influência em acoplamentos magnéticos não usuais em sistemas ferromagnéticos contendo inclusive um ferromagneto não-convencional baseado em óxido de cério. Os resultados obtidos

demonstram a viabilidade de produzir nanoestruturas magnéticas híbridas como magnetização remanente perpendicular.

Destaca-se ainda a demonstração do controle de processos de reversão de magnetização por torques magnéticos induzidos por transferência de spin e efeito spin-órbita acionados por pulso de correntes elétricas polarizadas em spin em protótipos microfabricados demonstrativos de princípio que são a base da última geração de memórias magnéticas de acesso aleatório (SOT-MRAM e STT-RAM).

Em conclusão, nesta tese de doutorado são utilizadas técnicas experimentais e fundamentos físicos sofisticados da área de nanomagnetismo e spintrônica na elaboração de dois protótipos demonstradores de princípios de dispositivos multifuncionais à temperatura ambiente com significativo potencial de aplicações na área estratégica de nanotecnologia.

7 REFERÊNCIAS

- [1] W. J. Dally, Circuit challenges for future computing systems, in *2011 Symposium on VLSI Circuits - Digest of Technical Papers*, 2011, 100–103.
 - [2] S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohata, H. Ohno, S. Fukami, and S. N. Piramanayagam, Spintronics based random access memory: a review, *Mater. Today*, **2017**, 20, 530–548.
 - [3] R. Ho, K. Mai, and M. Horowitz, Efficient On-Chip Global Interconnects, in *IEEE Symposium on VLSI Circuits, Digest of Technical Papers*, 2003.
 - [4] M. J. R. Heck and J. E. Bowers, Energy efficient and energy proportional optical interconnects for multi-core processors: Driving the need for on-chip sources, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2014**.
 - [5] D. Sander, S. O. Valenzuela, D. Makarov, C. H. Marrows, E. E. Fullerton, P. Fischer, J. McCord, P. Vavassori, S. Mangin, P. Pirro, *et al.*, The 2017 Magnetism Roadmap, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **2017**, 50.
 - [6] N. Sato, F. Xue, R. M. White, C. Bi, and S. X. Wang, Two-terminal spin–orbit torque magnetoresistive random access memory, *Nat. Electron.*, **2018**, 1, 508–511.
 - [7] W. Zhao and G. Prenat, *Spintronics-based Computing*. Springer International Publishing: Cham, 2015.
 - [8] G. Di Pendina, G. Prenat, and B. Dieny, InMRAM: Introductory course on Magnetic Random Access Memories for microelectronics students and engineers, *10th Eur. Work. Microelectron. Educ. EWME 2014*, **2014**, 21–25.
 - [9] D. Apalkov, A. Ong, A. Driskill-Smith, M. Krounbi, A. Khvalkovskiy, S. Watts, V. Nikitin, X. Tang, D. Lottis, K. Moon, *et al.*, Spin-transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM), *ACM J. Emerg. Technol. Comput. Syst.*, **2013**, 9, 1–35.
 - [10] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, and M. Samant, Magnetically engineered spintronic sensors and memory, *Proc. IEEE*, **2003**, 91, 661–679.
 - [11] E. Chen, D. Apalkov, Z. Diao, A. Driskill-Smith, D. Druist, D. Lottis, V. Nikitin, X. Tang, S. Watts, S. Wang, *et al.*, Advances and future prospects of spin-transfer torque random access memory, in *IEEE Transactions on Magnetics*, 2010.
 - [12] Press Release: Everspin 256Mb ST-MRAM with Perpendicular MTJ Sampling.
-

-
- [Online]. Available: <https://www.everspin.com/news/everspin-256mb-st-mram-perpendicular-mtj-sampling>. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [13] P. F. Carcia, Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co thin-film layered structures, *J. Appl. Phys.*, **1988**, 63, 5066–5073.
- [14] W. B. Zeper, H. W. van Kesteren, B. A. J. Jacobs, J. H. M. Spruit, and P. F. Carcia, Co/Pt and Co/Pd multilayers as new magneto-optical recording media (abstract), *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69, 4966.
- [15] J. Zarpellon, Anisotropia Magnética Perpendicular E Sua Aplicação Em Dispositivos Emissores De Luz Polarizada Em Spin : Spin-LED e VCSEL, 2011.
- [16] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. a Den Broeder, and J. J. De Vries, Magnetic anisotropy in metallic multilayers, *Reports Prog. Phys.*, **1996**, 59, 1409–1458.
- [17] J. Zarpellon, H. Jaffrès, J. Frougier, C. Deranlot, J. M. George, D. H. Mosca, A. Lemaître, F. Freimuth, Q. H. Duong, P. Renucci, *et al.*, Spin injection at remanence into III-V spin light-emitting diodes using (Co/Pt) ferromagnetic injectors, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **2012**, 86, 1–9.
- [18] P. F. Carcia, A. D. Meinhardt, and A. Suna, Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures, *Appl. Phys. Lett.*, **1985**, 47, 178–180.
- [19] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and F. J. A. den Broeder, Prediction and confirmation of perpendicular magnetic anisotropy in Co/Ni multilayers, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 682–685.
- [20] F. J. A. den Broeder, H. W. van Kesteren, W. Hoving, and W. B. Zeper, Co/Ni multilayers with perpendicular magnetic anisotropy: Kerr effect and thermomagnetic writing, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 1468–1470.
- [21] 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, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1991**, 94, L1–L5.
- [22] 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, *J. Appl. Phys.*, **1987**, 61, 4317–4319.
- [23] 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, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 60, 2769–2772.
- [24] R. Wu, C. Li, and A. J. Freeman, Structural, electronic and magnetic properties
-

-
- of Co/Pd(111) and Co/Pt(111), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1991**, 99, 71–80.
- [25] M. Suzuki, H. Muraoka, Y. Inaba, H. Miyagawa, N. Kawamura, 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, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **2005**, 72, 054430.
- [26] S. Andrieu, T. Hauet, M. Gottwald, A. Rajanikanth, L. Calmels, A. M. Bataille, F. Montaigne, S. Mangin, E. Otero, P. Ohresser, *et al.*, Co/Ni multilayers for spintronics: High spin polarization and tunable magnetic anisotropy, *Phys. Rev. Mater.*, **2018**, 2, 064410.
- [27] V. Fernandes, FERROMAGNETISMO ROBUSTO EM FILMES FOTOELETRODEPOSITADOS DE CeO₂ E CeO₂ DOPADOS COM Co SOBRE Si (001), Universidade Federal do Paraná, 2007.
- [28] 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), *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 121304.
- [29] 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, *et al.*, Anisotropy of Magnetization and Nanocrystalline Texture in Electrodeposited CeO₂ Films, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2011**, 14, P9.
- [30] V. Fernandes, I. L. Graff, J. Varalda, L. Amaral, 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, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159, K27.
- [31] V. Fernandes, Estudo da origem do ferromagnetismo em filmes finos eletrodepositados de Céria Deficientes em Oxigênio, 2010.
- [32] N. Figueiredo-Prestes, J. Zarpellon, H. F. Jurca, V. Fernandes, J. Varalda, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, P. F. P. Fichtner, Z. E. Fabrim, K. Bouzehouane, *et al.*, Stabilization of perpendicular magnetic anisotropy in CeO₂ films deposited on Co/Pt multilayers, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 56785–56789.
- [33] V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio, J. J. Klein, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, N. Mattoso, J. Varalda, W. H. Schreiner, M. Abbate, *et al.*, Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO₂, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 035202.
-

-
- [34] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, Sputter Deposition Processes. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010; pp 253–296.
- [35] S. Kadlec, Computer simulation of magnetron sputtering — Experience from the industry, *Surf. Coatings Technol.*, **2007**, 202, 895–903.
- [36] R. K. Waits, Planar magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1978**, 15, 179–187.
- [37] S. Berg and T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*, **2005**, 476, 215–230.
- [38] G. N. Jackson, Substrate bombardment in rf sputtering systems, *Vacuum*, **1969**, 19, 493–496.
- [39] N. F. Prestes, Estudo do acoplamento magnético entre filmes de óxido de cério e multicamadas de cobalto/platina com anisotropia magnética perpendicular, 2016.
- [40] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, 2001.
- [41] P. W. (Peter W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical chemistry*. .
- [42] J. Koryta, J. Dvorak, and A. M. Bond, Principles of electrochemistry, *Anal. Chim. Acta*, **1987**, 202, 257.
- [43] A. B. Cezar, Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente, 2011.
- [44] Página de usuário. Usuário:Clovisdsn - Stoa WIKI. [Online]. Available: <http://wiki.stoa.usp.br/Usuário:Clovisdsn>. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [45] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [46] A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.*, **1939**, 56, 978–982.
- [47] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65–71.
- [48] G. M. B. Castro, ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E MAGNETORRESISTIVAS EM MULTICAMADAS MAGNÉTICAS DE Co/Pt ACOPLADAS A IrMn, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [49] D. O. Smith, Development of a Vibrating-Coil Magnetometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **1956**, 27, 261–268.
-

-
- [50] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **1959**, 30, 548–557.
- [51] Quantum Design, Inc. - Products - Physical Property Measurement System PPMS®. [Online]. Available: <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [52] H. F. Jurca, Fabricação e caracterização de nanoaglomerados magnéticos sobre superfícies auto-estruturadas de alumina anodizada /, 2005.
- [53] A. A. P. Ferreira and H. Yamanaka, Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios, *Quim. Nova*, **2006**, 29, 137–142.
- [54] Magnetic Force Microscopy. [Online]. Available: http://afmhelp.com/index.php?option=com_content&view=article&id=94&Itemid=79. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [55] B. E. Argyle and J. G. Mccord, Efficient Kerr Microscopy. In *Magnetic Storage Systems Beyond 2000*, Springer Netherlands: Dordrecht, 2001; pp 287–305.
- [56] I. V. Soldatov and R. Schäfer, Advanced MOKE magnetometry in wide-field Kerr-microscopy, *J. Appl. Phys.*, **2017**, 122, 153906.
- [57] D. Weller, H. Brändle, G. Gorman, C. J. Lin, and H. Notarys, Magnetic and magneto-optical properties of cobalt-platinum alloys with perpendicular magnetic anisotropy, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 2726–2728.
- [58] J. C. Rojas-Sánchez, P. Laczkowski, J. Sampaio, S. Collin, K. Bouzehouane, N. Reyren, H. Jaffrès, A. Mougin, and J. M. George, Perpendicular magnetization reversal in Pt/[Co/Ni]₃/Al multilayers via the spin Hall effect of Pt, *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 108.
- [59] N. Figueiredo-Prestes, R. C. Oliveira, M. A. B. Tavares, D. S. Costa, I. Mazzaro, H. F. Jurca, J. Zarpellon, M. D. Martins, C. Deranlot, J.-M. George, *et al.*, Stabilization and tuning of perpendicular magnetic anisotropy in room-temperature ferromagnetic transparent CeO₂ films, *J. Appl. Phys.*, **2019**, 126, 183903.
- [60] N. Metropolis and S. Ulam, The Monte Carlo Method, *J. Am. Stat. Assoc.*, **1949**, 44, 335–341.
- [61] D. R. Alfonso and D. N. Tafen, Simulation of atomic diffusion in the Fcc NiAl system: A kinetic monte carlo study, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 11809–11817.
- [62] A. W. Kemp and B. F. J. Manly, Randomization, Bootstrap and Monte Carlo Methods in Biology., *Biometrics*, **1997**, 53, 1560.
-

-
- [63] P. Kollman, Free energy calculations: Applications to chemical and biochemical phenomena, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2395–2417.
- [64] D. Creal, A Survey of Sequential Monte Carlo Methods for Economics and Finance, *Econom. Rev.*, **2012**, 31, 245–296.
- [65] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1087–1092.
- [66] G. Aad, E. Abat, B. Abbott, J. Abdallah, A. A. Abdelalim, A. Abdesselam, O. Abidinov, B. Abi, M. Abolins, H. Abramowicz, *et al.*, Performance of the ATLAS detector using first collision data, *J. High Energy Phys.*, **2010**, 56.
- [67] K. Binder, D. Heermann, L. Roelofs, A. J. Mallinckrodt, and S. McKay, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, *Comput. Phys.*, **1993**, 7, 156.
- [68] L. Bergqvist and A. Bergman, Realistic finite temperature simulations of magnetic systems using quantum statistics, *Phys. Rev. Mater.*, **2018**, 2, 013802.
- [69] P. Asselin, R. F. L. Evans, J. Barker, R. W. Chantrell, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, D. Hinzke, and U. Nowak, Constrained Monte Carlo method and calculation of the temperature dependence of magnetic anisotropy, *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, 054415.
- [70] C. Abert, Micromagnetics and spintronics: models and numerical methods, *Eur. Phys. J. B*, **2019**, 92, 120.
- [71] G. Bertotti, I. D. Mayergoyz, and C. Serpico, Introduction, *Nonlinear Magn. Dyn. Nanosyst.*, **2009**, 1–19.
- [72] D. Suess, J. Fidler, and T. Schrefl, chapter 2 Micromagnetic Simulation of Magnetic Materials, *Handb. Magn. Mater.*, **2006**, 16, 41–125.
- [73] E. Y. Tsybal and I. Zutic, Eds., *Handbook of Spin Transport and Magnetism*. Chapman and Hall/CRC, 2016.
- [74] M. Baumgartner, K. Garello, J. Mendil, C. O. Avci, E. Grimaldi, C. Murer, J. Feng, M. Gabureac, C. Stamm, Y. Acremann, *et al.*, Spatially and time-resolved magnetization dynamics driven by spin-orbit torques, *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, 12, 980–986.
- [75] S. Chen, D. Li, B. Cui, L. Xi, M. Si, D. Yang, and D. Xue, Temperature dependence of spin–orbit torques in Pt/Co/Pt multilayers, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **2018**, 51, 095001.
- [76] G. Yu, P. Upadhyaya, Y. Fan, J. G. Alzate, W. Jiang, K. L. Wong, S. Takei, S. A.
-

-
- Bender, L. Te Chang, Y. Jiang, *et al.*, Switching of perpendicular magnetization by spin-orbit torques in the absence of external magnetic fields, *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9, 548–554.
- [77] V. P. Amin, J. Zemen, and M. D. Stiles, Interface-Generated Spin Currents, *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, 121, 136805.
- [78] A. Matos-Abiague and R. L. Rodríguez-Suárez, Spin-orbit coupling mediated spin torque in a single ferromagnetic layer, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **2009**, 80, 1–6.
- [79] B. Zimmermann, W. Legrand, D. Maccariello, N. Reyren, V. Cros, S. Blügel, and A. Fert, Dzyaloshinskii-Moriya interaction at disordered interfaces from ab initio theory: Robustness against intermixing and tunability through dusting, *Appl. Phys. Lett.*, **2018**, 113, 5–10.
- [80] E. Martinez, L. Torres, N. Perez, M. A. Hernandez, V. Raposo, and S. Moretti, Universal chiral-triggered magnetization switching in confined nanodots, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 1–15.
- [81] V. P. Amin, J. Zemen, and M. D. Stiles, Interface-Generated Spin Currents, *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, 121, 136805.
- [82] M. Baumgartner, K. Garello, J. Mendil, C. O. Avci, E. Grimaldi, C. Murer, J. Feng, M. Gabureac, C. Stamm, Y. Acremann, *et al.*, Spatially and time-resolved magnetization dynamics driven by spin-orbit torques, *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, 12, 980–986.
- [83] P. Gambardella and I. M. Miron, Current-induced spin-orbit torques, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **2011**, 369, 3175–3197.
- [84] S. Pathak, C. Youm, and J. Hong, Impact of Spin-Orbit Torque on Spin-Transfer Torque Switching in Magnetic Tunnel Junctions, *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 2799.
- [85] A. Lendlein and R. S. Trask, Multifunctional materials: concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research, *Multifunct. Mater.*, **2018**, 1, 010201.
- [86] N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa, Optically Transparent Ferromagnetic Nanogranular Films with Tunable Transmittance, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 34227.
- [87] K. Ackland and J. M. D. Coey, Room temperature magnetism in CeO₂ —A review, *Phys. Rep.*, **2018**, 1–48.
- [88] J. Varalda, C. A. Dartora, P. C. de Camargo, A. J. A. de Oliveira, and D. H.
-

- Mosca, Oxygen diffusion and vacancy migration thermally-activated govern high-temperature magnetism in ceria, *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 4708.
- [89] 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, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 4971–4975.
- [90] B. Zhang, K. M. Krishnan, C. H. Lee, and R. F. C. Farrow, Magnetic anisotropy and lattice strain in Co/Pt multilayers, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 6198–6200.
- [91] R. S. Alex Hubert, A. Hubert, and R. Schäfer, *Magnetic Domains*, 40. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998.
- [92] R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley Sons New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto. 2000.
- [93] C. J. Lin, G. L. Gorman, C. H. Lee, R. F. C. Farrow, E. E. Marinero, H. V. Do, H. Notarys, and C. J. Chien, Magnetic and structural properties of Co/Pt multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1991**, 93, 194–206.
- [94] W. B. Zeper, H. W. van Kesteren, B. A. J. Jacobs, J. H. M. Spruit, and P. F. Carcia, Hysteresis, microstructure, and magneto-optical recording in Co/Pt and Co/Pd multilayers, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70, 2264–2271.
- [95] A. G. Dirks and H. J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, *Thin Solid Films*, **1977**, 47, 219–233.
- [96] A. Mazor, D. J. Srolovitz, P. S. Hagan, and B. G. Bukiet, Columnar growth in thin films, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 60, 424–427.
- [97] N. H. Cho, K. M. Krishnan, C. A. Lucas, and R. F. C. Farrow, Microstructure and magnetic anisotropy of ultrathin Co/Pt multilayers grown on GaAs (111) by molecular-beam epitaxy, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 72, 5799–5807.
- [98] D. Weller, L. Folks, M. Best, E. E. Fullerton, B. D. Terris, G. J. Kusinski, K. M. Krishnan, and G. Thomas, Growth, structural, and magnetic properties of high coercivity Co/Pt multilayers, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 7525–7527.
- [99] Y. Kawada, Y. Ueno, and K. Shibata, Co – Pt Multilayers Perpendicular Magnetic Recording Media With Thin Pt Layer and High Perpendicular, *Technology*, **2002**, 38, 2045–2047.
- [100] Y. Sonobe, H. Muraoka, K. Miura, Y. Nakamura, K. Takano, H. Do, A. Moser, B. K. Yen, Y. Ikeda, and N. Supper, Coupled granular/continuous perpendicular recording media with soft magnetic underlayer, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 8055.
- [101] Y. Sonobe, H. Muraoka, K. Miura, Y. Nakamura, K. Takano, A. Moser, H. Do, B.

-
- K. Yen, Y. Ikeda, N. Supper, *et al.*, Thermally stable CGC perpendicular recording media with Pt-rich CoPtCr and thin Pt layers, *IEEE Trans. Magn.*, **2002**, 38, 2006–2011.
- [102] Y. Sonobe, D. Weller, Y. Ikeda, K. Takano, M. E. Schabes, G. Zeltzer, H. Do, B. K. Yen, and M. E. Best, Coupled granular/continuous medium for thermally stable perpendicular magnetic recording, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 235, 424–428.
- [103] N. S. Kiselev, I. E. Dragunov, V. Neu, U. K. Rößler, and A. N. Bogdanov, Theoretical analysis of magnetic force microscopy contrast in multidomain states of magnetic superlattices with perpendicular anisotropy, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 043907.
- [104] M. Oogane, K. Watanabe, H. Saruyama, M. Hosoda, P. Shahnaz, Y. Kurimoto, M. Kubota, and Y. Ando, L1 0 -ordered MnAl thin films with high perpendicular magnetic anisotropy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2017**, 56, 0802A2.
- [105] M. Farle, W. Platow, A. N. Anisimov, B. Schulz, and K. Baberschke, The temperature dependence of magnetic anisotropy in ultra-thin films, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1997**, 165, 74–77.
- [106] S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, *Physics (College Park, Md.)*, **1997**.
- [107] T. Asahi, K. Kuramochi, J. Kawaji, T. Onoue, T. Osaka, and M. Saigo, Analysis of microstructures for Co/Pd multilayer perpendicular magnetic recording media with carbon underlayer, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 235, 87–92.
- [108] C. H. Hsueh, C. R. Luttrell, and T. Cui, Thermal stress analyses of multilayered films on substrates and cantilever beams for micro sensors and actuators, *J. Micromechanics Microengineering*, **2006**, 16, 2509–2515.
- [109] G. Rein, H. Mehrer, and K. Maier, Diffusion of ¹⁹⁷Pt and ¹⁹⁹Au in platinum at low temperatures, *Phys. Status Solidi*, **1978**, 45, 253–261.
- [110] G. Neumann and V. Tölle, Monovacancy and divacancy contributions to self-diffusion in face-centred cubic metals reanalysis for copper, silver, gold, nickel and platinum, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, **1986**, 54, 619–629.
- [111] J. M. Blakely and H. Mykura, Surface self diffusion and surface energy measurements on platinum by the multiple scratch method, *Acta Metall.*, **1962**, 10, 565–572.
- [112] S. S. Naghavi, V. I. Hegde, and C. Wolverton, Diffusion coefficients of transition
-

- metals in fcc cobalt, *Acta Mater.*, **2017**.
- [113] W. Shen and J. L. Hertz, Ionic conductivity of YSZ/CZO multilayers with variable lattice mismatch, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 2378–2386.
- [114] R. K. Kirby, Platinum-A thermal expansion reference material, *Int. J. Thermophys.*, **1991**, 12, 679–685.
- [115] D. P, CRC Handbook of Chemistry and Physics, *J. Mol. Struct.*, **1992**, 268, 320.
- [116] W. Fang and C.-Y. Lo, On the thermal expansion coefficients of thin films, *Sensors Actuators A Phys.*, **2000**, 84, 310–314.
- [117] R. Wu, C. Li, and A. J. Freeman, Structural , electronic and magnetic properties of Co / Pd (111) and Co / Pt (111), **1991**, 99, 71–80.
- [118] S. Hashimoto, Y. Ochiai, and K. Aso, Perpendicular magnetic anisotropy and magnetostriction of sputtered Co/Pd and Co/Pt multilayered films, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 66, 4909–4916.
- [119] O. Robach, H. Isém, P. Steadman, K. F. Peters, C. Quirós, and S. Ferrer, Ultrathin Pt films on Ni(111): Structure determined by surface x-ray diffraction, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **2003**, 68, 1–12.
- [120] P. Varga, E. Lundgren, J. Redinger, and M. Schmid, Ultrathin Films of Co on Pt(111): An STM View, *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, **2001**, 187, 97–112.
- [121] Y. Yamada, T. Suzuki, H. Kanazawa, and J. C. Österman, The origin of the large perpendicular magnetic anisotropy in [formula omitted] alloy thin films, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 85, 5094–5096.
- [122] T. Angsten, T. Mayeshiba, H. Wu, and D. Morgan, Elemental vacancy diffusion database from high-throughput first-principles calculations for fcc and hcp structures, *New J. Phys.*, **2014**, 16, 015018.
- [123] M. Sambì and G. Granozzi, Strain analysis of epitaxial ultrathin films on Pt (111), *Surf. Sci.*, **1998**, 400, 239–246.
- [124] A. Soumyanarayanan, N. Reyren, A. Fert, and C. Panagopoulos, Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces, *Nature*, **2016**, 539, 509–517.
- [125] K. Garello, I. M. Miron, C. O. Avci, F. Freimuth, Y. Mokrousov, S. Blügel, S. Auffret, O. Boulle, G. Gaudin, and P. Gambardella, Symmetry and magnitude of spin-orbit torques in ferromagnetic heterostructures, *Nat. Nanotechnol.*, **2013**, 8, 587–593.
- [126] Spin-Orbit Torques in Various Multilayers, <https://www.klaeui-lab.physik.uni->
-

mainz.de/spin-orbit-torques-in-various-multilayers/, 20-Jan-2020. .

- [127] A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, and B. Van Waeyenberge, The design and verification of MuMax3, *AIP Adv.*, **2014**, 4.
- [128] P. Bruno and J. P. Renard, Magnetic surface anisotropy of transition metal ultrathin films, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, **1989**, 49, 499–506.
-

A APÊNDICES

A.1 CÓDIGO FONTE DAS SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

Código em linguagem de programação *python* utilizado na simulação de perfis de densidade de dopantes durante aquecimento.

```
from ase.build import fcc111
from ase.build import stack
from ase.visualize import view
import numpy as np
from numpy import random
import copy
from ase.io import write

co_slab = fcc111('Co', a = 3.529, size=(10,10,3))
pt_slab = fcc111('Pt', size=(10,10,3))
interface = stack(pt_slab,co_slab,maxstrain=3, distance=2.725)

def distance_hetero_measurements (atom1,atom2):
    #distância entre dois átomos
    x1 = atom1.position[0]
    x2 = atom2.position[0]
    y1 = atom1.position[1]
    y2 = atom2.position[1]
    z1 = atom1.position[2]
    z2 = atom2.position[2]
    dx2= (x1-x2)*(x1-x2)
    dy2= (y1-y2)*(y1-y2)
    dz2= (z1-z2)*(z1-z2)
    return np.sqrt(dx2+dy2+dz2)

def jenergy_z (atom1,atom2):
    #Possível implementação de energia de troca
    return True

def jetison_marked_groups (atoms,indexes,distance):
    #Move grupo de átomos 'distance' angstrom in z
    for index in indexes:
        if index < 1000:
```

```

        atoms[index].position[2]=atoms[index].position[2]+distance
    return True

def neighbours_recap (atom):
    #Retorna index dos primeiros vizinhos de 'atom'
    #caso especial rede fcc 10x10x6
    if atom.index < 10:
        index = '0'+str(atom.index)
    elif atom.index < 100:
        index = '0'+str(atom.index)
    else:
        index = str(atom.index)

    fn1 = int(index[0]+index[1]+str(int(index[2])+1)[-1])
    fn4 = int(index[0]+index[1]+str(int(index[2])+9)[-1])
    fn2 = int(index[0]+str(int(index[1])+1)[-1]+index[2])
    fn3 = int(index[0]+str(int(index[1])+1)[-1]+str(int(index[2])+9)[-1])
    fn5 = int(index[0]+str(int(index[1])+9)[-1]+index[2])
    fn6 = int(index[0]+str(int(index[1])+9)[-1]+str(int(index[2])+1)[-1])
    if atom.index < 100:
        nn1 = 10000
        nn2 = 10000
        nn3 = 10000
        nn4 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+str(int(index[2])+1)[-1])
        nn5 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+index[2])
        nn6 = int(str(int(index[0])+1)+str(int(index[1])+9)[-1]+str(int(index[2])+1)[-1])
    elif atom.index > 499:
        nn1 = int(str(int(index[0])-1)+index[1]+index[2])
        nn2 = int(str(int(index[0])-1)+str(int(index[1])+9)[-1]+index[2])
        nn3 = int(str(int(index[0])-1)+str(int(index[1])+9)[-1]+str(int(index[2])+1)[-1])
        nn4 = 10000
        nn5 = 10000
        nn6 = 10000
    elif atom.tag == 2:
        nn1 = int(str(int(index[0])-1)+str(int(index[1])+1)[-1]+str(int(index[2])+9)[-1])
        nn2 = int(str(int(index[0])-1)+index[1]+str(int(index[2])+9)[-1])
        nn3 = int(str(int(index[0])-1)+index[1]+index[2])
        nn4 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+index[2])
        nn5 = int(str(int(index[0])+1)+str(int(index[1])+1)[-1]+index[2])

```

```

        nn6          =          int(str(int(index[0])+1)+str(int(index[1])+1)[-
1]+str(int(index[2])+9)[-1])
    elif atom.tag == 3:
        nn1 = int(str(int(index[0])-1)+str(int(index[1])+1)[-1]+index[2])
        nn2 = int(str(int(index[0])-1)+index[1]+index[2])
        nn3 = int(str(int(index[0])-1)+index[1]+str(int(index[2])+1)[-1])
        nn4 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+str(int(index[2])+1)[-1])
        nn5 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+index[2])
        nn6          =          int(str(int(index[0])+1)+str(int(index[1])+9)[-
1]+str(int(index[2])+1)[-1])
    elif atom.tag == 1:
        nn1 = int(str(int(index[0])-1)+index[1]+index[2])
        nn2 = int(str(int(index[0])-1)+str(int(index[1])+9)[-1]+index[2])
        nn3          =          int(str(int(index[0])-1)+str(int(index[1])+9)[-
1]+str(int(index[2])+1)[-1])
        nn4 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+index[2])
        nn5 = int(str(int(index[0])+1)+index[1]+str(int(index[2])+9)[-1])
        nn6 = int(str(int(index[0])+1)+str(int(index[1])+9)[-1]+index[2])

    nei = [fn1, fn2, fn3, fn4, fn5, fn6, nn1,nn2,nn3,nn4,nn5,nn6]
    outcounter = 0
    for i in nei:
        if i == 10000:
            outcounter +=1
    while outcounter > 0:
        nei.remove(10000)
        outcounter -= 1

    return nei

def switchatoms (atoms, index1, index2):
    position1=copy.deepcopy(atoms[index1].position)
    position2=copy.deepcopy(atoms[index2].position)
    tag1=copy.deepcopy(atoms[index1].tag)
    tag2=copy.deepcopy(atoms[index2].tag)
    atoms[index1].position=position2
    atoms[index2].position=position1
    atoms[index1].tag=tag2
    atoms[index2].tag=tag1
    return True

def energy_ambient (atoms,index,density,nindexes):

```

```
domain = 1 - (2*density)
ncon = 0
nptn = 0
for neighbor in nindexes:
    if atoms[neighbor].symbol == 'Co':
        ncon = ncon + 1
    else:
        nptn = nptn + 1

return [atoms[index].symbol,domain,ncon,nptn]

def energy_calculator (atoms,index1,index2,nindexes1,nindexes2,density,):
    barrier = 0.3 #Barreira de energia efetiva
    clusteringenergy = 0 #Energia de formação de clusteres
    vertical_anisotropy = 0 #Anisotropia da barreira vertical
    eambiente=energy_ambient(atoms,index1,density,nindexes1)
    eambientd=energy_ambient(atoms,index2,density,nindexes2)
    origin_symbol=eambiente[0]
    destin_symbol=eambientd[0]
    origin_domain=eambiente[1]
    destin_domain=eambientd[1]
    origin_ncone1=eambiente[2]
    destin_ncone1=eambientd[2]
    origin_nptnei=eambiente[3]
    destin_nptnei=eambientd[3]
    diff_ncone1=destin_ncone1 - origin_ncone1
    diff_nptnei=destin_nptnei - origin_nptnei
    deltaz=atoms[index2].position[2]-atoms[index1].position[2]

    if origin_symbol == 'Co':
        o_cluster_correction = (-1*diff_ncone1*clusteringenergy)
    else:
        o_cluster_correction = (-1*diff_nptnei*clusteringenergy)

    if destin_symbol == 'Co':
        d_cluster_correction = (diff_ncone1*clusteringenergy)
    else:
        d_cluster_correction = (diff_nptnei*clusteringenergy)

    clustercorrection = o_cluster_correction + d_cluster_correction

    if origin_symbol == destin_symbol:
        deltae = 0
```

```
    else:
        deltae = barrier + clustercorrection +
(origin_domain*deltaz*vertical_anisotropy)
    return deltae

def density_get (atoms):
    ptcount=0
    totcount=0
    for atom in atoms:
        if atom.position[2] > 5:
            totcount = totcount +1
        if atom.symbol == 'Pt' and atom.position[2] > 5:
            ptcount = ptcount+1
    return (ptcount/(totcount))

def average_nei (atoms,nlist):
    cocount = 0
    ptcount = 0
    neicount = 0
    diff = 0
    diff_abs = 0
    for atom in atoms:
        neighbours = get_nindexes(atoms,nlist[atom.tag])
        coatom = 0
        ptatom = 0
        for i in neighbours:
            neicount +=1
            if atoms[i].symbol == 'Co':
                cocount += 1
                coatom = coatom +1
            elif atoms[i].symbol == 'Pt':
                ptcount += 1
                ptatom = ptatom +1
        diff = diff + (coatom-ptatom)
        diff_abs = diff_abs + abs(coatom-ptatom)
    return [cocount, ptcount, diff, diff_abs, neicount]

def create_neighbourslist(atoms):
    neighbours_list = []
    for i in range(0,len(atoms)):
        neighbours_list.append(neighbours_recap(atoms[i]))
    return neighbours_list

def set_initial_positions(atoms):
```

```
    for atom in atoms:
        atom.tag = atom.index
    return None

def get_index_atposition (atoms,position):
    for atom in atoms:
        if atom.tag == position:
            return atom.index

def get_nindexes (atoms,poslist):
    nindex = []
    for pos in poslist:
        nindex.append(get_index_atposition(atoms,pos))
    return nindex

groups = 45
mciteration = 100
T=200
beta = 1/(8.61733034e-5*T)
total_energy = 0
density = 0

neighbours_list = create_neighbourslist(interface)
set_initial_positions(interface)
#for a in range(0,len(neighbours_list)):
#    with open('neighbours_list.dat', 'a') as f:
#        print(a, neighbours_list[a], file=f)

while groups > 0:
    mcsteps = mciteration

    while mcsteps > 0:

        atoms = list(range(600))
        #0 próximo loop visita cada átomo individualmente e tenta trocá-lo por
        #um dos 12 primeiros vizinhos.
        while len(atoms) >= 1:
            index = atoms[np.random.randint(0,len(atoms))]
            neighbours
            =
get_nindexes(interface,neighbours_list[interface[index].tag])
```

```
        candidate = np.random.randint(0,len(neighbours))
        neighbours_c
get_nindexes(interface,neighbours_list[interface[candidate].tag])
        density = density_get(interface)
        energy
energy_calculator(interface,index,neighbours[candidate],neighbours,neighbours_c,density)

        if np.random.random_sample() < np.exp(-energy*beta):
            switchatoms(interface,index,neighbours[candidate])
            total_energy = total_energy + energy
        #print(atoms)
        #print(index)
        #print(neighbours[candidate])
        atoms.remove(index)
        try:
            atoms.remove(neighbours[candidate])
        except Exception:
            pass
        #print(len(atoms))
        #with open('path.dat', 'a') as f:
        #    print(interface[325].tag, file=f)

        mcsteps=mcsteps-1
        groups -= 1
        with open('mc_bar_03ev_200K.dat', 'a') as f:
            print(total_energy, density, average_nei(interface,neighbours_list), file=f)
        print(groups)

#Dois loops, um andando sobre todo os spins(loop N)
#Outro (monte carlo) Tentando atingir todos os estados.

write('mc_bar_03ev_200K.traj', interface)
#view(interface)
```

A.2 CÓDIGO FONTE DAS SIMULAÇÕES MICROMAGNÉTICAS

Código fonte utilizado nas simulações micromagnéticas conduzidas com o auxílio do software Mumax. O código também pode ser encontrado na seguinte página online: https://github.com/nicholasfprestes/Mumax_simulations.

```
//Geometry Definitions
SetGridsize(256, 256, 2)
SetCellsize(500e-9/256, 500e-9/256, 2e-9)
setgeom(circle(500e-9))
//

//Phase diagram parameters
B := 163.0e-3
ia := 90 //Initial angle (degrees)
fa := 270 //Final angle (degrees)
astep := 30 //Angle step
ic := 50.0 // x10^(11) initial current amplitude
fc := 250.0 // x10^(11) final current amplitude
cstep := 50.0 // x10^(11) current step
//

//Material Definitions
Msat = 540e3
Aex = 1e-11
anisU = vector(0,0,1)
Ku1 = 320e3
Dind = 1.2e-3
//

//Current Definitions
alpha = 0.5
Pol = 0.054694
xi = 0
lambda = 1
epsilonprime = 0.0 //0.027347
fixedlayer = vector(0, -1, 0) //polarization in y direction, J in z direction gives SOT
conditions
//
```

```
//Save information
Kc3 = 0
tableadd(B_ext)
tableadd(J)
tableadd(B_demag)
tableadd(Kc3)
//AutoSave(m, 20e-9)

//Initialize the system
m = uniform(0,0,-1)
relax()      // high-energy states best minimized by relax()
//

//Phase diagram simulation
for angle := ia; angle <= fa; angle += astep{
    for n := ic; n <= fc; n += cstep{
        // 5 degrees of axis in plane field to avoid artificial symmetry
        B_ext = vector(B * cos(angle * pi/180), B * sin(angle * pi/180), 0)
        tau := -t //modifier of t pulse will work each time
        J = vector(0, 0, n*pow10(11) * ((t + tau) / 80e-12))
        run(80e-12)
        // 5 ns write pulse total (includes rising edge of pulse)
        J = vector(0, 0, n*pow10(11))
        run(4.92e-9)
        // relax time necessary for certain switching
        J = vector(0, 0, 0)
        run(5e-9)
        // Set-up variables to save
        J = vector(0, 0, n*pow10(11))
        Kc3 = angle
        tablesave()
        // reset variables
        J = vector(0, 0, 0)
        Kc3 = 0
        //reset to initial condition
        B_ext = vector(0, 0, 0)
        m = uniform(0, 0, -1)
        relax()
    }
}
```

A.3 ARTIGOS CIENTÍFICOS PRODUZIDOS AO LONGO DO DOUTORADO

Stabilization and tuning of perpendicular magnetic anisotropy in room-temperature ferromagnetic transparent CeO₂ films

Nicholas Figueiredo-Prestes,¹ Ronei C. Oliveira,¹ Mariana A. B. Tavares,² Daniel S. Costa,³ Irineu Mazzaro,³ Hugo F. Jurca,⁴ Juliana Zarpellon,¹ Maximiliano D. Martins,² Cyrille Deranlot,⁵ Jean-Marie George,⁵ and Dante H. Mosca^{1, a)}

¹⁾Laboratório de Nanoestruturas para Sensores, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 81531-990, PR, Brazil

²⁾Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, 31270-901, MG, Brazil

³⁾Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 81531-990, PR, Brazil

⁴⁾Instituto Federal do Paraná – Campus Curitiba, Curitiba, 80230-150, PR, Brazil

⁵⁾Unité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Palaiseau, 91767, France

(Dated: 9 October 2019)

The development of multifunctional materials that combine optical transparency to room-temperature magnetism is still a great challenge. Here, we present an investigation on the room temperature ferromagnetism of ceria (CeO₂) nanocrystalline films integrated to cobalt and platinum multilayered films (Co/Pt-ML) with perpendicular magnetic anisotropy (PMA). The magnetic coupling between Co/Pt-ML and CeO₂ films spaced by Pt interlayers with different thickness (from 3 nm to 20 nm) enable stabilization and tuning of PMA along with the stacking at remanence. CeO₂ films on the Co/Pt-ML films exhibit domain structures consisting of non-connected labyrinthine patterns dominated by protruding fingers similar to that of individual Co/Pt-ML films. Our present results demonstrate that the PMA of Co/Pt-ML films can be used to exploit the room-temperature ferromagnetism of transparent CeO₂ films and their multifunctionalities for emerging transparent electronics and spintronics such as high-density magnetic devices.

I. INTRODUCTION

Magnetic nanostructures with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) at transition metal/oxide interfaces are of great interest to improve current and future technological applications such as spin-transfer torque devices^{1,2}, high-density recording media³⁻⁵, and magneto-optical devices⁶. For functional devices such as nano-oscillators, spin-transfer torque memories, and bit-patterned media it is important the existence of some key factors such as thermal stability and an effective PMA with good performance even in the absence of a magnetic field bias. Particularly, Co/Pt multilayered films present both effective PMA and high remanent perpendicular magnetization.

Several transparent and electrically conductive materials have matured for industrial application. From a technological standpoint, however, only a few transparent magnetic materials have reached the level of industrial interest for the implementation of their multifunctionality^{7,8}. CeO₂-based thin films and nanostructures allow the inclusion of magnetic functionalities into the emerging field of transparent electronics and spintronics⁹. Nanostructured CeO₂ (or nanoceria) was intensively studied in the last decade due to their catalytic properties, but also because of a non-conventional room-temperature ferromagnetism⁹, specially in non-stoichiometric nanoceria. Recent theoretical studies¹⁰ have pointed the crucial role of oxygen vacancies and diffusion to the ferromagnetism of ceria at, and well above, room-temperature. Further-

more, perpendicular magnetic anisotropy has been observed in (111)-oriented nanocrystalline CeO₂ films grown on the native SiO₂ layer formed on the surface of Si(111) wafers^{11,12} as well as grown on (111)-oriented Au layer¹³. These experimental observations are consistent with the fact that CeO₂ nanograins preserve the fluorite-type cubic structure in which the energetics of oxygen-vacancy formation favors the alignment of the oxygen-vacancy pairs along the 111 crystalline axis¹⁴⁻¹⁹. The development of hybrid structures that harness and improves these interesting properties of ceria films, i. e. transparency, room-temperature magnetism and anisotropy, may prove to be a new pathway to the construction of more robust and practical multifunctional devices.

In this study, the stabilization of PMA and enhancement of the perpendicular magnetization at remanence (M_R) of a 20 nm thick ceria (CeO₂) film integrated to [Co(0.6 nm)/Pt(0.8 nm)]₅ multilayered film (Co/Pt-ML) with Pt interlayers was demonstrated. The first set of samples consisted of Co/Pt-ML films covered by platinum layers with thicknesses $t_{Pt} = 3, 5, 10, \text{ and } 20 \text{ nm}$, with the entire set exhibiting PMA with high remanence. For the second set of samples, CeO₂ films were deposited on top of the Pt capped Co/Pt-ML films. PMA stabilization with high squareness (M_R values close to the saturation magnetization M_S), and with abrupt magnetization switching was obtained via interlayer magnetic coupling between Co/Pt-ML and CeO₂ films across the Pt interlayers with thicknesses as large as 10 nm. Labyrinthine domain structures are observed for both Co/Pt-ML and CeO₂ films in their remanent states. Fractal dimension analyses of the magnetic domains helped to reveal that the magnetization reversals are dominated by nucleation process, which are controlled by pinning centers and intercolumnar coupling. These pinning cen-

^{a)}Electronic mail: mosca@fisica.ufpr.br

ters were found to be projected by the Co/Pt-ML edge-stripe fields which are, in turn, tuned by the Pt interlayer thickness.

II. EXPERIMENTAL SECTION

We focused this work on a system of five Co/Pt bilayers with PMA with nominal structure Si/SiO₂/Pt(20 nm)/[Co(0.6 nm)/Pt(0.8 nm)]₅, denoted simply as Co/Pt-ML. Co/Pt-ML films were grown by sputtering at room temperature and a working pressure of about 2.5×10^{-3} mbar onto 20-nm-thick (111)-oriented face-centered cubic Pt buffer layer, previously grown on thermally oxidized Si(001) wafers. On top of these stacks, Pt layers were sputter deposited with thicknesses $t_{Pt} = 3, 5, 10,$ and 20 nm. Detailed investigation of Co/Pt-ML and optimization of PMA is published elsewhere²⁰.

Samples having the same stacking structure were also covered by a 20-nm-thick layer of nanocrystalline CeO₂ using the electrodeposition method. Details of the electrodeposition procedures are described elsewhere¹³. The electrodeposition of 20-nm-thick CeO₂ film on Pt layers was performed from bi-distilled aqueous solutions containing 800 $\mu\text{mol/L}$ of CeCl₃·7H₂O at a cathodic potential of -1.2 V versus Ag/AgCl reference electrode by using a stationary three-electrode cell with a galvanostat/potentiostat (EG&G model 273A)¹¹.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed with a VG ESCA3000 spectrometer and revealed the formation of the oxygen-defective CeO₂ uniform layer, without evidence 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 Ce₄₊ to Ce₃₊ sites associated with the presence of oxygen vacancies, indicating the formation of non-stoichiometric CeO_{2-x}. X-ray diffraction and reflectivity measurements were performed using a Bruker D8 Discover diffractometer with a micro-focus high brilliance tube. The transversal section of primary beam was 1 mm large and Cu-K α radiation was used. Magnetic characterization was performed using a vibrating sample magnetometer (Evercool II – 9 T, Quantum Design). Magnetic force microscopy (MFM) studies were performed in the standard double pass dynamic mode using a NTEGRA Aura Scanning Probe Microscope (NT-MDT Co.) equipped with standard high-resolution long lifetime CoCr magnetic probes (NT-MDT Co.).

III. RESULTS

A. The crystalline structure of the layers and stacking

The crystal structure of the Co/Pt-ML was confirmed by 2θ X-ray diffraction measurements, shown in Fig. 1. X-ray diffraction peaks corresponding to the (111) planes of the Pt face-centered cubic (fcc) structure were observed around $2\theta = 39.73^\circ$, indicating that the Pt buffer and capping layers were highly textured with a (111) orientation along the growth direction (i.e., perpendicular to the film plane). A secondary

broad peak was also observed at higher angles, which is attributed to the Co/Pt-ML contribution. The chemical modulation of ultrathin multilayered films commonly leads to an average interplanar spacing given by: $d = (n_{Pt} d_{Pt} + n_{Co} d_{Co}) / (n_{Pt} + n_{Co})$ where n_{Pt} and n_{Co} corresponds to the number of crystalline planes with interplanar spacing d_{Pt} and d_{Co} for Pt and Co individual layers, respectively. The interplanar spacing of Pt and Co (111) planes are approximately 0.227 nm and 0.205 nm, respectively. Thus, the low-intensity diffraction peak corresponding to an average interplanar distance equals to 0.224 nm indicates that Co/Pt-ML is composed of the stacking of (111) crystalline planes of the centered face cubic structure adopted by Pt and Co layers. This preferential alignment of (111) planes with the surface of the films corresponds to a stacking of the dense planes. The presence of strained metastable fcc Co layers is in agreement with previous work on ultra-thin Co/Pt-ML, as reported in Ref. 21. The centroid of the diffraction component located at $2\theta \sim 40.1^\circ$ is in good agreement with the average value reported by Ota *et al.* (Ref. 22) for Co layer in the ML having a fcc structure. However, Zhang *et al.* (Ref. 21) reinforce that, in this case, the lattice mismatch between Co and Pt layers is about 10% and then both layers must be severely strained in the film plane. Although the possible intermixing of Co and Pt layers cannot be wholly disregarded, our results could indicate the occurrence of a metastable structure along the stacking direction²⁰. Diffractograms of the complete heterostructure are not shown due to the fact that this ceria layer is nanocrystalline and does not exhibit peaks in the Bragg-Bretano diffraction configuration. TEM micrographs in the cross-sectional view of these Co/Pt-ML samples were shown in previous works^{13,20}. Notably, the contrast of electronic density between Co and Pt reveals that chemical modulation is preserved inside columnar structures, and it propagates even through inter-columnar regions. There is no evidence of intermixing at the interfaces of Co/Pt-ML samples.

B. Magnetic hysteresis loops

Normalized magnetic hysteresis loops for Co/Pt-ML films with different thicknesses of platinum capping layers, with and without CeO₂ coverage, are shown in Fig. 2. The influence of the CeO₂ coverage and the Pt interlayer thickness on the magnetic behavior of Co/Pt-ML films can be easily seen in each panel on the right where the magnetizations were normalized in order to facilitate the comparison.

All Co/Pt-ML samples exhibit PMA and hard-like magnetization loops with M_R/M_S ratio larger than 80%. After deposition of CeO₂ films onto Pt interlayers with thicknesses $t_{Pt} = 3, 5,$ and 10 nm which covers Co/Pt-ML films, the hysteresis loops exhibit abrupt and simultaneous reversal of the magnetization. The coercive field for the sample with $t_{Pt} = 5$ nm is larger than those observed in the other two thicknesses. However, the ascending and descending curves of the magnetic loops for these three samples do not show steps or shoulders of magnetization. These abrupt switches after nucleation fields strongly suggest that Co/Pt-ML and CeO₂ are magnetic

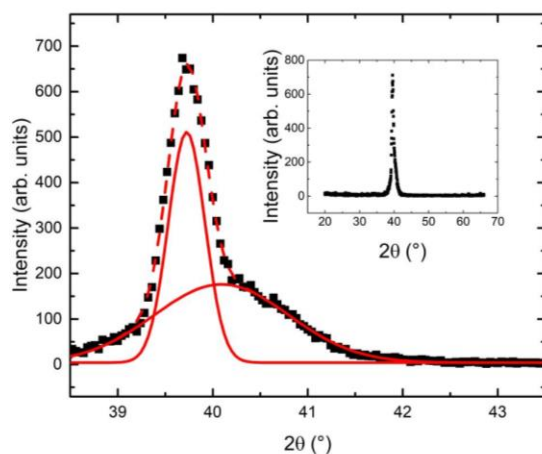


FIG. 1. X-ray diffractograms around (111) Bragg reflection from Co/Pt-ML film with Gaussian deconvolutions (red solid lines) described in text. The inset shows the diffractogram for a larger angular range, ending before the intense diffraction peak of the Si substrate.

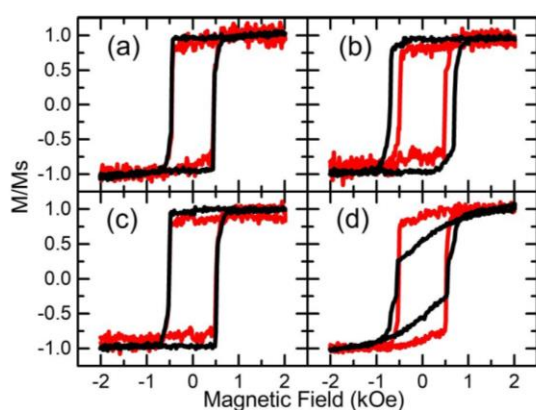


FIG. 2. Normalized magnetic hysteresis loops of Co/Pt-ML films with Pt coverage with thickness: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, and (d) 20 nm with (dark solid lines) and without (red solid lines) coverage of 20-nm-thick CeO₂ film. All measurements were performed at 300 K with magnetic field applied perpendicular to the film plane.

coupled because the coercive fields of the isolated films are somewhat distinct from the observed values. The fringing stray fields created by the Co/Pt-ML and CeO₂ films certainly contribute to such a long-range magnetic coupling. For $t_{Pt} = 20$ nm, steps of magnetization are observed around $H_c = 550$ Oe in both descending and ascending curves. Presumably, the Co/Pt-ML and CeO₂ layers become magnetically decoupled with each layer exhibiting magnetic switching at distinct fields. In addition, the magnetization at remanence is greatly reduced, as shown in Fig. 3.

According to Fig. 3, the Co/Pt-ML and CeO₂ films for interlayer $t_{Pt} = 3$ nm become almost fully magnetized at remanence and both films exhibited the saturation magnetizations aligned perpendicularly to the film plane. In this case, the

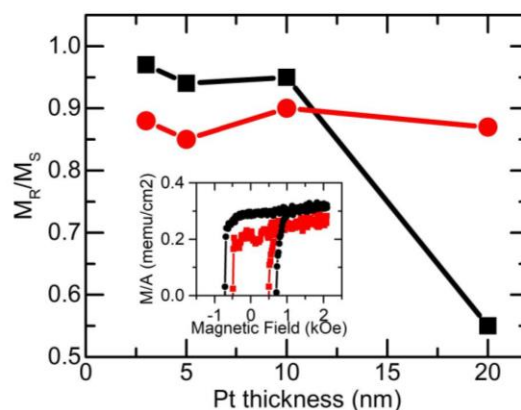


FIG. 3. Squareness (M_R/M_S ratio) of Co/Pt-ML films as a function of the Pt coverage thickness with (red) and without (black) the film of 20-nm-thick CeO₂. The inset shows the magnetic moment per unit area (emu/cm^2) as function of the external field for a sample of Co/Pt-ML film covered by 5-nm-thick Pt (red line and squares) and for this same sample coated with CeO₂ film (black line and squares).

perpendicular magnetization of the stacking increases around 40% due to induced PMA in CeO₂ when reducing t_{Pt} from 20 nm to 3 nm. Additionally, the magnetizations of the Co/Pt-ML and CeO₂ films are reversed at the same coercive field with narrow switching field distribution. This observation suggests a complete stabilization of the PMA in the stack and an effective magnetic coupling between films. Increasing t_{Pt} diminishes the perpendicular magnetization component at remanence, but perpendicular remanence of the Co/Pt-ML films in the presence of CeO₂ films with $t_{Pt} = 5$ nm and 10 nm are still higher than without CeO₂. Considering the coercive fields in Fig. 2, the onset of the magnetization reversal and switching occurs at significantly larger fields for the sample spaced by 5 nm of Pt than for samples with $t_{Pt} = 3$ nm and 10 nm.

It is important to note that the addition of CeO₂ caused a difference of about $5.4 \times 10^{-5} \text{ emu}/\text{cm}^2$ in magnetization at saturation. The inset in Fig. 3 shows the area density of the magnetization as a function of the applied field for samples with 5-nm-thick Pt spacer layers. Taking in account the thickness of the ceria film (20 nm), the difference leads to a saturation magnetization of about $27 \text{ emu}/\text{cm}^3$ for the CeO₂ layer. Considering the difference in thickness of the active magnetic layers, the contribution from the CeO₂ film electrodeposited on the Pt interlayer to the total magnetic moment is about 17%. This value for perpendicular saturation magnetization is lower than the those observed in CeO_{2-x} films electrodeposited directly on silicon substrates with an intermediate SiO₂ layer. Despite the smaller magnitude for the perpendicular magnetization, the CeO₂ film over Pt is, however, fully transparent over the whole visible light region, as expected for a wide band gap metal oxide.

C. MFM Analysis

MFM measurements were performed probing the fringes of the stray field above the Pt cover layer. MFM images for Co/Pt-ML at a demagnetized state are shown in Fig. 4 (a), (b), (c), and (d). These images reveal characteristic patterns of domain structure with magnetization pointing upwards (bright orange) and downwards (dark orange). Co/Pt-ML features a domain morphology of non-connected labyrinthine bands (or stripes) exhibiting protuberances and finger contours with a low degree of bubble domain formation.

These MFM images present a progressively lower density of labyrinthine domains whose sizes become larger when the Pt layer thickness increases from 3 nm to 20 nm. The proportion of magnetization aligned in parallel (bright orange) and antiparallel (dark orange) to normal direction remains almost the same, as expected for demagnetized samples. Despite visual changes in the domain sizes, the fast Fourier transform (FFT) of the MFM images do not reveal substantial changes in the domain structure. Representative FFT images calculated by ImageJ from the MFM images for samples with $t_{Pt} = 3$ (or 5) nm and $t_{Pt} = 10$ (or 20) nm are shown in Fig. 4 (I) and (II). The only evident feature in these transformed images is a fine structure in the scale of 60 nm, which is associated with the regions of transition from sharp to jagged edges and emergence of irregular indentations and islanding on the domain edges. MFM and AFM images obtained from above the surface of a CeO₂ film grown onto Co/Pt-ML with 5-nm-thick Pt spacer layer are shown in Fig. 5.

A comparison between the MFM images shown in Figs. 5 (a) (with ceria coverage) and 5 (b) (with no ceria coverage) reveals quite similar maze-like domain structures in spite of the different topological features observed in the AFM images shown in Fig. 5 (c) and 5 (d). For straightforward comparisons, pronounced surface features are demarked by rectangular contours for the sample with CeO₂ coverage. These MFM images are consistent with a direct mapping of the magnetic domains formed in the Co/Pt-ML film onto the CeO₂ layer. These images suggest that the magnetic coupling across Pt interlayer is strong enough to propagate the polarization of perpendicularly magnetized regions of the Co/Pt-ML films along the stacking and consequently settle down the same domain structure onto the CeO₂ film.

IV. DISCUSSION

A. Columnar growth and granular/continuous coupling in Co/Pt-ML films

In sputter deposited (Co/Pt)-ML films the formation of columnar grain boundaries is very common²³⁻²⁷ and provides the opportunity for the intergranular exchange to manifest itself. Hence, the Pt layer deposited on top of the columnar(Co/Pt)-ML promotes the filling of the intergranular voids. Also, the continuous Pt layers can be considered exchange-coupled to the granular layer due to the magnetic polarization of interfacial Pt atoms²⁸. In this case, three kinds

of interactions can be expected: interlayer exchange coupling, indirect grain-to-grain interaction through the continuous layer, and direct grain-to-grain exchange coupling through the grain boundaries.

The columnar grains in Co/Pt-ML films without coverage of Pt can be assumed almost magnetically decoupled due to a weak lateral inter-columnar coupling. Therefore, only the first two interactions will manifest themselves. The narrow switching field distribution together with the observed increase of both the squareness ratio and coercivity after deposition of Pt are experimental evidence of a stronger magnetic coupling between columns in the Co/Pt-ML film. Therefore, this enhancement is either caused by the interlayer exchange coupling or indirect grain-to-grain coupling through the platinum layer. Aspects of these effects have been described before in the context of coupled granular/continuous (CGC) perpendicular media^{29,30} and the required conditions for the manifestation of CGC are discussed by Sonobe *et al.* (Ref. 31). The CGC perpendicular media approach is evident for the Co/Pt-ML films but is also valid at the Pt/CeO₂ interface where the Pt layer is covered by CeO₂ nanograins. In this case, the Pt interlayer may promote an indirect coupling between ceria grains and, through the stray field from the Co/Pt-ML layer, enable the correlation between local reversals of individual grains in the CeO₂ film and in the columnar grains in the Co/Pt-ML film.

The increase in domain size from panel (a) to (d) in Fig. 4 is also a direct result of the intergranular filling promoted by the deposition of topmost Pt layers. Due to weak intergranular coupling, grain boundaries can be seen as pinning sites acting as nucleation points for domain walls. Increasing the thickness of the topmost Pt layer, interfacial polarized Pt atoms improve the direct intercolumnar coupling, which causes a decrease in the density of these pinning centers. Thus, the platinum deposition leads to a reduction in the density of nucleation points for domain walls, which culminates in the observed increase in magnetic domain size.

B. Stray field of stripe-like domains

Domain structures in Co/Pt-ML films with PMA are fairly well understood and detailed studies were developed to describe the magnetization state inside each magnetic layer³²⁻³⁴. The stabilization of PMA across the multilayers²⁰ is explained by the stronger out-of-plane 3d-5d Co-Pt bonds relative to the in-plane 3d-3d Co-Co bonds in non-disordered Co/Pt-ML films with small mixing in the direction of the Co - Pt chemical bonds. The polarization of the Pt atoms next to the Co layer increases the total magnetization of the multilayer system and leads to weak effective exchange interactions between the Co layers. Despite the discontinuous aspect of a multilayered film, the computed equilibrium magnetic pattern in zero-field magnetization profile revealed a regular periodicity in reasonable agreement with experimental findings. Furthermore, both the micromagnetic simulations and the theoretical analyses have been used to determine a precise calculation of the stray field above the stack even in multi-domain states

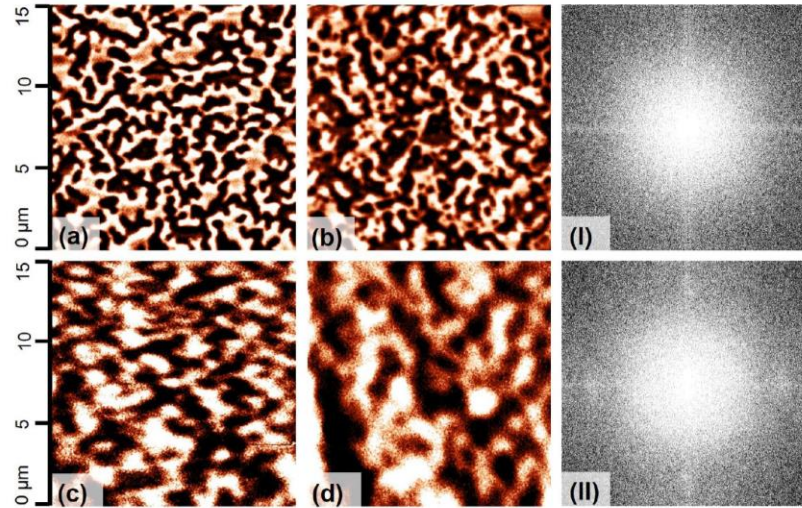


FIG. 4. MFM images of domain structures formed in Co/Pt-ML film at demagnetized states for Pt capping layer with thickness: (a) 3 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm and, (d) 20 nm. All images correspond to areas of $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$. Representative FFT of the MFM images shown in (a) and (d) are shown in (I) and (II), respectively.

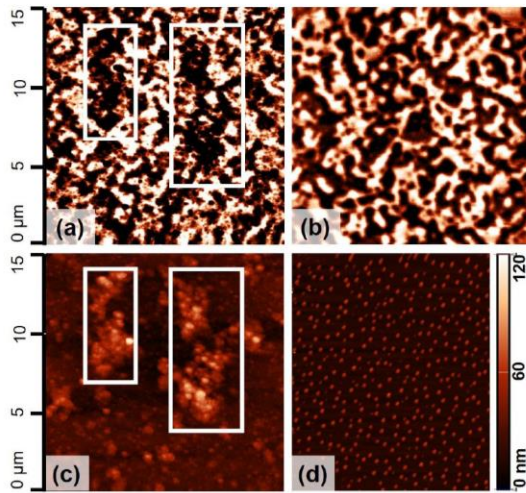


FIG. 5. MFM images of the domain structure at demagnetized state (a and b) and corresponding AFM images (c and d) of the surface morphology for samples Co/Pt-ML with 5 nm-thick Pt coverage. Images on the left refer to samples covered by a CeO_2 film while, for the images on the right, the sample was capped by the Pt layer. All images correspond to areas of $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$. The height scale, on the lower left, is the same for both AFM images

of Co/Pt-ML films with PMA³⁴. Essentially, the stray field above the Co/Pt-ML surface can be viewed as a superposition of magnetostatic fields from charged magnetic poles. At the center of a fairly large pole, the stray field monotonically decreases with the distance z above the surface. In the case of stripe domains, a very common morphology for thin films with high PMA, analytical expressions for the cross-sectional profiles of the stray are very simple³⁴. The stray-field component perpendicular to the film plane is given by:

$$H_{\text{stray}}(x, z) = 4M_0 \left[\arctan \left[\frac{\cos(2\pi x/D)}{\sinh(2\pi z/D)} \right] - \arctan \left[\frac{\cos(2\pi x/D)}{\sinh(2\pi[z+h]/D)} \right] \right] \quad (1)$$

Where $D/2$ is the width of a band in stripe-like domains, h is the thickness of the film, x is the lateral position across

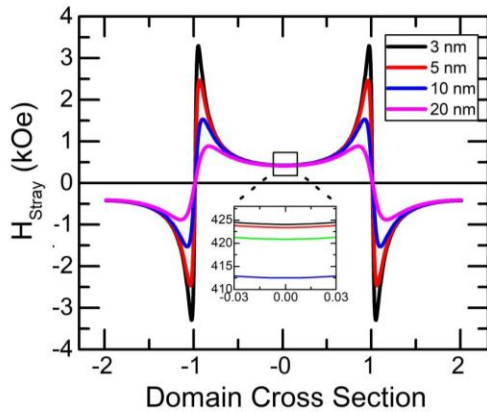


FIG. 6. Stray magnetic field (H_{stray}) profiles along the cross section of stripe domains at different heights ($z = 3, 5, 10$ and 20 nm) from the surface. Domain cross section is given in units of domain half-width and central stripe is represented as vertically magnetized with positive effective magnetic charge.

the domain with $x = 0$ being the center of a domain pointing upwards, and z is the distance from the film plane. Fig. 6 illustrates the H_{stray} profiles as given by Equation 1. A crude estimate for H_{stray} for Co/Pt-ML films at the domain center with $t_{Pt} = 3$ nm and 20 nm yields 424 Oe and 412 Oe, respectively. This represents a difference of only 3%. These values were obtained by taking $M_0 \sim 0.8M_S$, and $D \sim 600$ nm which is a value very close to that reported for similar samples¹³. At the edges of the stripes, however, field value changes of about 75% were found if t_{Pt} changes from 3 nm to 20 nm. Moreover, the field strengths above the edges of stripes are strong enough (1 kOe $< H_{stray} < 4$ kOe) to switch the local magnetization of the CeO₂ layer. Consequently, these local stray fields may easily nucleate and trap domain walls (i.e., a domain wall can be formed and trapped immediately above the edges of stripes created by the Co/Pt-ML film).

C. PMA Stabilization

The stray field emanating from the stripe edges, shown in Fig. 6, propagates through the paramagnetic Pt interlayer, inducing the same magnetic pole polarization of Co/Pt-ML in the CeO₂ films. In addition, H_{stray} is not only strong enough to switch the CeO₂ local magnetization and nucleate the Co/Pt-ML domain structure into the CeO₂, but also tends to pin the domain walls due to the sigmoidal field profile. Such mapping of the labyrinthine patterns across the stacking stabilize and even increases the PMA in the stacked layers for $t_{Pt} = 3$ nm and 5 nm. Therefore, PMA stabilization across the stacking occurs with longitudinal magnetizations extended parallel to the domain walls, which are formed by Co/Pt-ML edge stray fields when t_{Pt} is thinner than 20 nm. In this case, the similar coercivity of the CeO₂ and Co/Pt-ML films is due to the more intense pinning fields $H_p = \nabla \sigma_\omega / (2\mu_0 M_S)$, gener-

ated by the strongest wall energy gradients σ_ω ³⁵, which take place at the same positions of the labyrinthine domain walls contours. For $t_{Pt} = 20$ nm, the edge field strength becomes too weak and diffuse to promote magnetization reversal and nucleation in the CeO₂ film, which results in the independent magnetic behavior of the magnetizations observed in Fig. 2 (d).

The stabilization of PMA observed after deposition of the CeO₂ film also strongly supports the assumption of the CGC perpendicular media effect on the stacked layers. The enhancement in the PMA caused by the magnetic polarization of platinum atoms observed at the Pt/Co interface may also occur at the CeO₂/Pt interface. Certainly, such type of induced magnetism can also increase the in-plane exchange coupling at the interface. Regardless of the predominant mechanism, the Pt interlayer in between films stabilizes the PMA and reinforces the interlayer magnetic coupling. Schematic illustrations of the columnar structure with CGC effect and magnetic configuration of the stacking is shown in Fig. 7(a) and 7(b), respectively. The interfaces between columns in Co/Pt-ML films propagate very often, but not always, the formation of domain walls along the discontinuities. These domain walls, according to the MFM analyses, are spaced by hundreds of nanometers. The magnetic domain morphology observed in the Co/Pt-ML is mapped to the CeO₂ film for $t_{Pt} < 20$ nm by the Co/Pt-ML edge stray-field. However, increasing the t_{Pt} results in the H_{stray} profile becoming increasingly soft and smooth, as shown in Fig. 7(a). Therefore, less domain walls can be effectively created and trapped. The emergence of jaggedness observed in Fig. 4 corroborates these assumptions. The magnetic polarization of the Pt layer also partially inhibits the dispersion of the stray and favors the colinear arrangements of the magnetic poles in a head-to-tail fashion, as shown in Fig. 7(b).

Considering that the nucleation of reversed domains within a slab requires overcoming an energy barrier due to the exchange energy, the nucleation field must be directly proportional to the exchange constant³⁶. Consequently, the stray magnetic field responsible to nucleate domains in the magnetic layers must be proportional to the exchange interaction at the interfaces. The interlayer exchange coupling between ferromagnetic layers mediated by non-magnetic spacers is discussed by several authors^{37–40}. When the magnetization of both ferromagnetic layers is uniform within the film thickness, it is possible to write a free energy per unit surface area as:

$$E = \sum_{i=1,2} \left[t_i K_{ei} (\vec{m}_i \cdot \vec{e}_i)^2 - t_i \mu_0 (\vec{M}_i \cdot \vec{H}_i) \right] - \mu_0 J_i j (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \quad (2)$$

With $H_i = H + H_{si}$, 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 Equation 2 are the magnetic anisotropy and Zeeman density energies of each i -th slab with thickness t , saturation magnetization M_i , and effective perpendicular anisotropy constant $K_i > 0$ ($K_{Co/Pt-ML} = 2.15 \times 10^7$ erg/cm³, $K_{CeO_2} = 5.16 \times 10^6$ erg/cm³). The vacuum permeability μ_0 is used in MKS units.

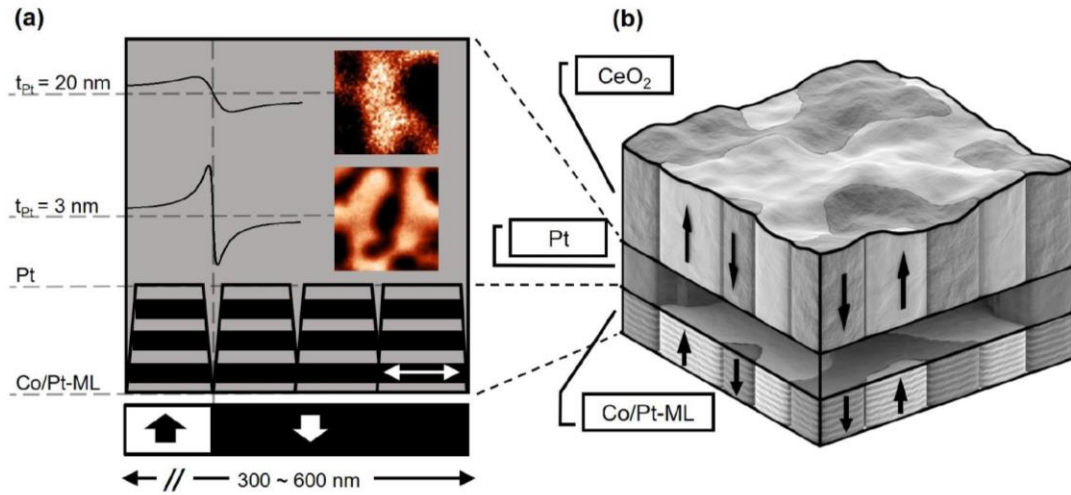


FIG. 7. Schematic illustrations of the (a) columnar structure of Co/Pt-ML and the penetration of the continuous Pt interlayer into its inter-columnar voids. Column widths range in the order of tens of nanometers, whereas the band-stripe periods of magnetic domains in Co/Pt-ML films varies from 300 nm to 600 nm. The stray field profiles created by Co/Pt-ML are exhibited for different distances from the multilayer surface. Insets show experimental MFM images of the inter-domain regions for corresponding Pt interlayer thicknesses make evident the effects of the edge field smoothing with the increasing distance. Schematic illustration of the stacking structure is shown in (b) where the platinum layer was removed to a better visualization of the direct mapping of Co/Pt-ML domain structure into the ceria layer. Dark arrows give the directions of the perpendicular magnetization of domains.

In these terms m_i , e_i , and h_i are the unit vectors in the direction of the magnetizations, easy axis of magnetization, and local magnetic field of the i -th slab. The last term in Equation 2 represents a phenomenological interlayer coupling energy per unit area with an effective J_{ij} constant. For simplicity, we assume that only a bilinear magnetic coupling occurs between M_1 and M_2 . Since direct exchange coupling between layers disappears rapidly because its strength depends on the orbital overlapping, only an indirect exchange mechanism would be expected. The local magnetic field H_i which acts on the i -th slab combines the external magnetic field H and the local stray field (H_{si}) created by the neighboring slab in the non-ideal stacking (i.e., the stray field given by Equation 1). Homogeneously magnetized slabs of infinite extension do not exhibit dipolar stray fields, so interlayer coupling of dipolar nature can only arise as a result of departures from this uniform slab idealization⁴¹.

Assuming that a sufficiently strong interlayer coupling exists between the two ferromagnetic slabs (e.g., $t_{Pt} = 3$ nm), such that the contribution of the stray field can be neglected. In this case, the exchange coupling field resulting from the interaction of two different slabs with both magnetizations orientated along the film normal at a remanent state can be defined as:

$$H_{ex} = \frac{J_{12}}{t_1 M_2} + \frac{J_{12}}{t_2 M_1} \quad (3)$$

In Co/Pt-ML films, the exchange coupling is attributed to RKKY interaction, but the maximum range it can reach is at

most 10 nm^{20,42}. The characteristic oscillations in the RKKY interaction strength are likely behind the increase in the onset field of nucleation for the magnetization reversal for $t_{Pt} = 5$ nm observed in Fig. 2(b) which is followed by a reduction at $t_{Pt} = 10$ nm, as well as the magnetic decoupling observed at $t_{Pt} = 20$ nm. A maximum in the RKKY interaction strength is commonly found at $t_{Pt} \sim 2.0 - 2.5$ nm^{20,42}. The hysteresis loop shown in Fig. 2(d) suggests a strengthening of the interlayer coupling in $t_{Pt} = 5$ nm. This result is not completely understood to date. One open question is whether the Pt/CeO₂ interface can induce some magnetic polarization in the Pt spacer layer. In this case, spin-polarized conduction electrons at the Fermi level could interfere and extend the RKKY interaction established by the Pt/Co interface. However, neither the non-conventional CeO₂ ferromagnetism at room temperature nor the ab initio calculations of the magnetic interactions at the Pt/CeO₂ interface are well understood thus far. In a rough approach, taking the exchange energy per unit area at the two interfaces as arbitrarily equivalents to J ($= J_{12} = J_{21}$) $\approx A/d_{Pt111} \approx (1 \times 10^{-6} \text{ erg/cm})/(0.20 \text{ nm}) = 50 \text{ erg/cm}^2$ for Co/Pt-ML⁴³ and using the suitable values for saturation magnetizations and thicknesses, we obtain $H_{ex} = 100 \text{ kOe}$. This is a substantial value for the exchange coupling field and even if interfacial defects reduce the interfacial coupling by a factor of ten (i.e., 10 kOe) the exchange interaction remains strong enough to stabilize the PMA in the stacking for thinner Pt interlayer thickness. Furthermore, for thicker Pt interlayers PMA stabilization is attributed to long-range strengths of the stray magnetic fields.

Therefore, we demonstrated the tuning of PMA based on

two experimental evidences. First, the increase of the M_R/M_S ratios for samples after CeO_2 film coverage (conform Fig. 3), with a clear magnetic decoupling between Co/Pt-ML and CeO_2 magnetizations for 20-nm-thick Pt interlayer. Second, the simultaneous switching of magnetization for samples with 3-nm-thick Pt interlayer. We also found that the magnetic domains visualized by MFM imaging on the surface of sample [Co/Pt-ML]/(Pt 5nm) are similar to those observed on sample [Co/Pt-ML]/(Pt 5nm)/ CeO_2 , whatever are the surface morphologies. Moreover, the magnetic boundaries of maze-like patterns are consistent with a stray magnetic field permeating the paramagnetic Pt interlayer, in accordance with a well succeeded theoretical model given by Ref. 34.

V. CONCLUSIONS

In summary, our results demonstrated the possibility to stabilize the perpendicular magnetic anisotropy and even obtain fully perpendicular magnetization in Co/Pt-ML and CeO_2 films at remanent state. Furthermore, it was possible to obtain high and low remanent states in the stack by controlling the interlayer thicknesses. The coercivity and switching fields distribution can also be tuned by changing the Pt interlayer thickness. Domain structures with labyrinthic patterns are found in both Co/Pt-ML and CeO_2 films. The magnetic mapping indicates a dominant nucleation process governed by the pinning centers formed in the Co/Pt-ML films that can propagate through stacking across Pt interlayers. Such capability to map domain structure from Co/Pt-ML into transparent CeO_2 films has the technological potential for applications in magnetic-optical and high-density magnetic memory devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the financial support from CNPq, SisNANO/Sibratec, FAPEMIG and PRONEX/Fundação Araucária. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

¹B. Dieny and M. Chshiev, "Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications," *Rev. Mod. Phys.* **89**, 025008 (2017).

²J. Meena, S. Sze, U. Chand, and T.-Y. Tseng, "Overview of emerging non-volatile memory technologies," *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 526 (2014).

³S.-W. Jung, W. Kim, T.-D. Lee, K.-J. Lee, and H.-W. Lee, "Current-induced domain wall motion in a nanowire with perpendicular magnetic anisotropy," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202508 (2008).

⁴K.-J. Kim, J.-C. Lee, S.-J. Yun, G.-H. Gim, K.-S. Lee, S.-B. Choe, and K.-H. Shin, "Electric Control of Multiple Domain Walls in Pt/Co/Pt Nanotracks with Perpendicular Magnetic Anisotropy," *Appl. Phys. Express* **3**, 083001 (2010).

⁵J. Gorchon, S. Bustingorry, J. Ferré, V. Jeudy, A. B. Kolton, and T. Gimarchi, "Pinning-dependent field-driven domain wall dynamics and thermal scaling in an ultrathin Pt/Co/Pt magnetic film," *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027205 (2014).

⁶N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa, "Optically Transparent Ferromagnetic Nanogranular Films with Tunable Transmittance," *Sci. Rep.* **6**, 34227 (2016).

⁷Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.-y. Koshihara, and H. Koinuma, "Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide," *Science* **291**, 854–856 (2001), <https://science.sciencemag.org/content/291/5505/854.full.pdf>.

⁸B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, P. Kumar, D. Kanjilal, S. Zhou, and H. Schmidt, "Room temperature transparent ferromagnetism in 200 keV Ni²⁺ ion implanted pulsed laser deposition grown ZnO/sapphire film," *Journal of Applied Physics* **107**, 023901 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3284091>.

⁹K. Ackland and J. Coey, "Room temperature magnetism in CeO₂—a review," *Physics Reports* **746**, 1–39 (2018).

¹⁰J. Varalda, C. A. Dartora, P. C. de Camargo, A. J. A. de Oliveira, and D. H. Mosca, "Oxygen diffusion and vacancy migration thermally-activated govern high-temperature magnetism in ceria," *Scientific Reports* **9**, 4708 (2019).

¹¹V. Fernandes, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, and D. H. Mosca, "Electrodeposition of nanocrystalline CeO₂ on Si(001)," *Journal of the Electrochemical Society* **156**, E199–E204 (2009).

¹²V. 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," *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, P9 (2011).

¹³N. Figueiredo-Prestes, J. Zarpellon, H. F. Jurca, V. Fernandes, J. Varalda, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, P. F. P. Fichtner, Z. E. Fabrim, K. Bouzehouane, C. Deranlot, and J.-M. George, "Stabilization of perpendicular magnetic anisotropy in CeO₂ films deposited on Co/Pt multilayers," *RSC Adv.* **6**, 56785–56789 (2016).

¹⁴N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, "Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166601 (2002).

¹⁵F. Zhang, S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, and I. P. Herman, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 127–129 (2002).

¹⁶V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, and O. Touret, "Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 773–781 (1994).

¹⁷C. Zhang, A. Michaelides, D. A. King, and S. J. Jenkins, "Oxygen vacancy clusters on ceria: Decisive role of cerium f electrons," *Phys. Rev. B* **79**, 075433 (2009).

¹⁸K. P. McKenna, P. V. Sushko, and A. L. Shluger, "Inside powders: A theoretical model of interfaces between MgO nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8600–8608 (2007).

¹⁹X. Han, N. Amrane, Z. Zhang, and M. Benkraouda, "Oxygen Vacancy Ordering and Electron Localization in CeO₂: Hybrid Functional Study," *J. Phys. Chem. C* **120**, 13325–13331 (2016).

²⁰J. 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, "Spin injection at remanence into III-V spin light-emitting diodes using (Co/Pt) ferromagnetic injectors," *Phys. Rev. B* **86**, 1–9 (2012).

²¹B. Zhang, K. M. Krishnan, C. H. Lee, and R. F. C. Farrow, "Magnetic anisotropy and lattice strain in Co/Pt multilayers," *J. Appl. Phys.* **73**, 6198–6200 (1993).

²²M. Ota, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi, and H. Sakurai, "Perpendicular magnetic anisotropy in Co/Pt multilayers studied from a view point of anisotropy of magnetic Compton profiles," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 2008–2011 (2010).

²³S. Honda, H. Tanimoto, J. Ago, M. Nawate, and T. Kusuda, "Origin of coercivity in Co/Pt sputtered multilayers," *J. Appl. Phys.* **70**, 6047–6049 (1991).

²⁴T. Suzuki, H. Notarys, D. Dobbertin, C.-J. Lin, D. Weller, D. Miller, and G. Gorman, "Coercivity mechanism and microstructure of (Co/Pt) multilayers," *IEEE Trans. Magn.* **28**, 2754–2759 (1992).

²⁵C. Chang and M. H. Kryder, "Effect of substrate roughness on microstructure, uniaxial anisotropy, and coercivity of Co/Pt multilayer thin films," *J. Appl. Phys.* **75**, 6864–6866 (1994).

²⁶G. Bertero and R. Sinclair, "Structure-property correlations in Pt/Co multilayers for magneto-optic recording," *J. Magn. Magn. Mater.* **134**, 173–184

- (1994).
- ²⁷T. Suzuki, "Coercivity mechanism in (CoPt) and (CoPd) multilayers," *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1609–1623 (1995).
- ²⁸M. Suzuki, H. Muraoka, Y. Inaba, H. Miyagawa, N. Kawamura, 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," *Phys. Rev. B* **72**, 054430 (2005).
- ²⁹Y. Sonobe, D. Weller, Y. Ikeda, K. Takano, M. Schabes, G. Zeltzer, H. Do, B. Yen, and M. Best, "Coupled granular/continuous medium for thermally stable perpendicular magnetic recording," *J. Magn. Magn. Mater.* **235**, 424–428 (2001).
- ³⁰Y. Sonobe, H. Muraoka, K. Miura, Y. Nakamura, K. Takano, H. Do, A. Moser, B. K. Yen, Y. Ikeda, and N. Supper, "Coupled granular/continuous perpendicular recording media with soft magnetic underlayer," *J. Appl. Phys.* **91**, 8055 (2002).
- ³¹Y. Sonobe, H. Muraoka, K. Miura, Y. Nakamura, K. Takano, A. Moser, H. Do, B. K. Yen, Y. Ikeda, N. Supper, and W. Weresin, "Thermally stable CGC perpendicular recording media with Pt-rich CoPtCr and thin Pt layers," in *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 38 (2002) pp. 2006–2011.
- ³²T. Schrefl, J. Fidler, and J. N. Chapman, "Micromagnetic modelling of multilayer media," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2352–2361 (1996).
- ³³M. Labrune and L. Belliard, "Stripe Domains in Multilayers: Micromagnetic Simulations," *Phys. Status Solidi A* **174**, 483–497 (1999).
- ³⁴N. S. Kiselev, I. E. Dragunov, V. Neu, U. K. Rößler, and A. N. Bogdanov, "Theoretical analysis of magnetic force microscopy contrast in multidomain states of magnetic superlattices with perpendicular anisotropy," *J. Appl. Phys.* **103**, 043907 (2008).
- ³⁵R. Skomski and D. J. Sellmyer, "Intrinsic and Extrinsic Properties of Advanced Magnetic Materials," in *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, edited by Y. Liu, D. J. Sellmyer, and D. Shindo (Springer US, Boston, MA, 2006) pp. 1–57.
- ³⁶G. Herzer, "Soft magnetic nanocrystalline materials," *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1741–1756 (1995).
- ³⁷B. Heinrich, S. T. Purcell, J. R. Dutcher, K. B. Urquhart, J. F. Cochran, and A. S. Arrott, "Structural and magnetic properties of ultrathin Ni/Fe bilayers grown epitaxially on Ag(001)," *Phys. Rev. B* **38**, 12879–12896 (1988).
- ³⁸A. Layadi and J. Artman, "Ferromagnetic resonance in a coupled two-layer system," *J. Magn. Magn. Mater.* **92**, 143–154 (1990).
- ³⁹Z. Zhang, L. Zhou, P. E. Wigen, and K. Ounadjela, "Angular dependence of ferromagnetic resonance in exchange-coupled Co/Ru/Co trilayer structures," *Phys. Rev. B* **50**, 6094–6112 (1994).
- ⁴⁰J. Gómez, J. L. Weston, and A. Butera, "Coupling of Fe thin films through a granular magnetic layer," *J. Appl. Phys.* **100**, 053908 (2006).
- ⁴¹P. Bruno, "Interlayer Exchange Interactions in Magnetic Multilayers," in *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. III, edited by J. S. Miller and M. Drillon (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001) pp. 329–353.
- ⁴²J. W. Knepper and F. Y. Yang, "Oscillatory interlayer coupling in CoPt multilayers with perpendicular anisotropy," *Phys. Rev. B* **71**, 224403 (2005).
- ⁴³S. Okamoto, T. Kato, N. Kikuchi, O. Kitakami, N. Tezuka, and S. Sugimoto, "Energy barrier and reversal mechanism in CoPt multilayer nanodot," *J. Appl. Phys.* **103**, 07C501 (2008).

Thermal stability of ultrathin Co/Pt multilayers

Nicholas Figueiredo-Prestes, Juliana Zarpellon, Daniel da Silva Costa, Irineu Mazzaro, Dante Homero Mosca

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044 81531-980, Curitiba, Paraná, Brasil

Paulo César de Camargo, Adílson J. A. de Oliveira

Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Física, Rod. Washington Luís, km 235 13565905 - São Carlos, SP - Brasil

Cyrire Deranlot, Jean-Marie George

Unité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Université Paris-Saclay, 91767, Palaiseau, France

Abstract

Thermal stability of Co/Pt multilayers with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) is investigated with the help of X-ray diffraction and reflectivity as well as magnetometry measurements performed in situ. Phenomenological evaluations and Monte Carlo simulations were used in order to determine temperature onsets in which thermally-activated diffusion processes, interfacial degradation, and loss of PMA are triggered. Multilayered films composed of 5 repetitions of Co (0.6 nm)/Pt (0.8 nm) bilayers grown in a Pt buffer layer demonstrate reversible structural and magnetic behaviors from room temperature to approximately 490 K during heating processes at rates of 2 K/min. Above this temperature, the non-linear behavior for the thermal expansion coefficient and for the perpendicular saturation magnetization indicate the loss of integrity at interfaces. Below 490 K, Co/Pt multilayer films exhibit an effective linear thermal expansion coefficient of about $(6.40 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and a remanence to saturation magnetization ratio of 87%.

Keywords: Co/Pt multilayers, Thermal stability, Monte Carlos simulations

1. Introduction

Thermally induced damage in magnetic nanostructured materials with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) is a severe concern from the ultra-high-density magnetic recording industry viewpoint [1, 2]. In these magnetic systems, thermal energy may not only degrade the magnetism in the device but also the material structure itself. As an example, heating effects may induce atomic interdiffusion and phase changes at interfaces leading to mixing and alloying effects. Magnetic multilayered materials with PMA are at the core of much of the up-and-coming hot topics in spintronics such as skyrmions, spin-orbit torques and topological insulator/ferromagnet interfaces. Particularly, Co/Pt and Co/Pd are considered to be attractive candidates for spintronics applications, since their magnetic properties can be controlled varying simple parameters like film thickness or the number of bilayer repetition [3, 4]. However, in these systems the magnetic properties are very sensitive to the integrity of the interfaces. In Co/Pt, for instance, the large saturation magnetization observed has been associated to the hybridization effects between cobalt and platinum atoms at the interface, where Pt atoms become magnetically polarizable and contribute, together with Co atoms, to the overall magnetization [5].

In addition to the surface anisotropy of the Co layers, these interfacial effects have also been pointed as the origin of the large PMA that is characteristic for Co/Pt multilayers [6].

In this study, the magnetic and structural thermal stability of cobalt and platinum multilayered films (Co/Pt-ML) consisting of Co(0.6 nm)/Pt(0.8 nm) repeated five times were investigated. These Co/Pt-ML samples were chosen due to their easy reproducibility and robustness of PMA. In-situ and ex-situ measurements of magnetometry, x-ray reflectometry and diffraction were performed to investigate the structural and magnetic degradation under controlled heat treatment. Furthermore, the mechanisms of interface degradation by thermally activated diffusion process were also studied using Monte Carlo simulations of atomic migration in Co/Pt bilayers. Careful analysis of the experimental data allowed us to determine temperature intervals for safe operation. In other words, the temperature range within which the Co/Pt interface and PMA remain largely unchanged in face of thermal activation of migration and diffusion mechanisms. As reported below, the upper temperature limit for safe operations is around 490 K, corresponding to the beginning of the progressive diffusion processes that cause an irreversible degradation of the Co/Pt multilayers.

Preprint submitted to Journal Name

November 18, 2020

(*) Submetido à revista *Acta Materialia*.

2. Experimental Methods

The Co/Pt multilayered films were grown on a thermally oxidized silicon (001) substrate previously covered by a 20-nm-thick Pt buffer layer. The resulting nanostructure sample is denoted as Si/SiO₂//Pt (20 nm)/[Co (0.6 nm)/Pt (0.8 nm)]₅/Pt (3 nm), where the nominal thicknesses are given in the parentheses and the number of Co/Pt bilayer repetitions is five. All layers of sample were grown at room temperature by sputtering deposition at a base pressure of 5×10^{-8} mbar including the protective Pt capping layer. Previous magnetic and structural characterizations of the samples investigated in this work have been published elsewhere [6]. Hereafter, sliced pieces of this nanostructure are referred simply as Co/Pt-ML samples.

X ray diffraction (XRD) and reflectivity (XRR) experiments were carried out using a Bruker D8 Discover PLUS diffractometer. These measurements were performed at several different temperatures, starting at room temperature (RT) and going up to 730 K. In order to prevent oxidation, the samples were heated in a holder installed in an evacuated beryl dome which is transparent to X-rays. The protocol for these in-situ experiments were comprised of an XRD measurement in the Bragg-Brentano geometry followed by an XRR measurement at a given temperature. Once these two measurements were performed, the samples were heated to the next temperature at a rate of 20 K/min. Upon the stabilization of the sample temperature the angular alignment of the sample holder was checked using the main diffraction peak of the silicon substrate and, finally, the protocol was repeated.

The magnetic measurements were performed using a SQUID-VSM (MPMS3) using a temperature-controlled chamber and a heating pad mounted onto the sample holder. Magnetic measurements as a function of temperature were performed under continuous heating from room temperature up to 780 K at rate of 2 K/min. In order to avoid heat transfer interference and thermal inertia effects, different Co/Pt-ML samples were used to obtain the hysteresis loops at specific temperatures. All measurements were performed in an experimental chamber filled with ultra pure He gas in order to improve sample thermal stabilization and prevent oxidation.

3. Computational Methods

Phenomenological Monte Carlo (MC) simulations of atomic migration across the Co/Pt interface were also performed. In these simulations, a Metropolis-like algorithm was used to simulate the thermally activated atomic diffusion in a Co/Pt bilayer. The simulated lattice was composed of 3 monolayers of Co stacked on 3 atomic layers of Pt, where a face centered cubic (fcc) structure is assumed for the entire bilayer and periodic in-plane boundaries are used. Considering that each monolayer contains 100 sites, the simulated lattice holds 600 atoms in total. At each MC

step every atom in the lattice has the chance to exchange places with a neighboring atom. The probability of the change occurring is given by $e^{(-\Delta E/kT)}$ and depends on the energy barrier of permutation (ΔE) and the thermal energy (kT). In the simulations, the density of diffused Co atoms into the Pt matrix was taken after 45000 MC steps by adopting a phenomenological energy barrier of 0.3 eV. The density profiles were then used to estimate the effective interplanar distance of the bilayer considering the weighted average of the nominal interplanar distances for Co and Pt atoms, as well as the linear thermal expansion at each temperature. This weighted average is indeed a direct application of Vegard's Law [7] to the diffused atoms in each metallic layer. In this way, the effective lattice parameter in Co/Pt-ML films can be written as:

$$a_{EFF} = (d_{Co}a_{Co} + d_{Pt}a_{Pt}) / (d_{Co} + d_{Pt}) \quad (1)$$

Where $d_{Co,Pt}$ are the individual layer thicknesses of Co and Pt in Co/Pt-ML and $a_{Co,Pt}$ are the respective lattice parameters for these materials. Considering the stochastic diffusion model described previously, the lattice parameters are given by:

$$a_{Co} = [a_{Co} + a_{Co}\alpha_{Co}\Delta T](1-\delta) + [a_{Pt} + a_{Pt}\alpha_{Pt}\Delta T](\delta) \quad (2)$$

$$a_{Pt} = [a_{Pt} + a_{Pt}\alpha_{Pt}\Delta T](1-\delta) + [a_{Co} + a_{Co}\alpha_{Co}\Delta T](\delta) \quad (3)$$

In equations 2 and 3, the density profile of the interdiffused atoms obtained from the Monte Carlo simulations is denoted by δ . In addition to the thermally activated stochastic diffusion, these equations also take into account a linear thermal expansion term characterized by the coefficient $\alpha_{Co,Pt}$ of each layer.

4. Experimental Results

The structural characterization at room temperature revealed that the Co/Pt-ML adopts a fcc crystal structure and is highly textured with preferential stacking of (111) crystalline. This is corroborated by the presence of only a single diffraction peak attributed to Co/Pt-ML as shown in the XRD diffractograms of Figs. 1(a) and 1(b). The prominent peak at 39.41° is associated with the (111) peak of fcc platinum, likely from the buffer and capping layers. The smaller and broad peak at slightly higher angles is attributed to an effective interplanar separation for the Co/Pt multilayered structure as a whole. This additional diffraction feature is clearly attenuated as the temperature increases and practically vanishes at 730 K. Ultrathin multilayered films frequently exhibit an homogeneous interplanar spacing correlated to the weighted average of the spacing of their components [8, 9]. For the multilayers reported in this work, the Bragg diffraction component associated with the Co/Pt-ML is in agreement with interplanar spacing values reported for (111) textured cobalt/platinum multilayers [10, 11]. It is important to note that the occurrence of these homogeneous interatomic spacings emerge

from the pseudomorphic growth observed in ultrathin multilayers with compatible interfaces [12, 13] in which a certain level of residual strain is expected. Zhang *et al.* [11] reported an in-plane mismatch of about 10% in Co/Pt interfaces and a strain ratio of 6% for the cobalt films in [Co(0.44 nm)/Pt(0.44 nm)] multilayer films with 15 Co/Pt bilayer repetitions. Therefore, the XRD pattern also indicates that the as-deposited Co/Pt-ML have fcc structure with some tensile stress along the growth direction.

Figure 1(b) shows a comparison between the diffractograms measured for the sample at different temperatures. Considering the vanishing of the broad peak, these XRD patterns suggest the occurrence a single (111)-textured structure, indicating the alloying or solid solution formation with stacking of the (111) planes parallel to the film surface. XRR measurements were performed to probe the chemical modulation of the multilayered film. Figures 1(c) and 1(d) show XRR profiles taken at room temperature and 730 K, respectively. The fitting curve for the as-deposited sample was obtained using the nominal thicknesses of individual layers of the Co/Pt-ML samples and reproduces quite reasonably the expected density modulation corresponding to the 5 repetitions of Co/Pt bilayers. On the other hand, the XRR profile measured at 730 K is best fitted with the assumption that a solid solution of Co and Pt is formed. The complete set of fitting parameters and the full range diffractograms can be found in the supplementary materials. These results clearly corroborate the assumption that the abruptness of the interfaces and chemical modulation are progressively destroyed by increasing temperature in the heat treatment process. The complete set of XRR profiles measured at different temperatures is shown in Figure 2. In these profiles, raised peaks can be observed around $2\theta=6.1^\circ$ which leads to a superlattice spacing of about 1.45 nm. In this way, the raised peaks are the result of the convolution of the reflectivity signal and the Bragg peak of the Co/Pt bilayers, which are 1.40 nm-thick. For temperatures above 600K, these peaks start losing amplitude due the thermal degradation of the multilayers.

As expected, the magnetic properties of the sample are also irreversibly affected by the heating procedure. In order to follow the corresponding magnetic changes different sample slices were used to carefully reproduce some steps of the heating procedure and also to make evident the consistency and reproducibility of the results. Fig. 3(a) shows a characteristic hysteresis loop measured at room temperature for as-deposited Co/Pt-ML. A prominent PMA is evidenced by the large remanence ($M_R/M_S=0.87$) and effective magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) density ($E_{MAE}=0.3$ MJ/m³) values. This MAE value is comparable to those reported for Co/Pt-ML with similar thicknesses of Co and Pt, both adopting (111)-textured in the fcc structure [14]. However, after thermal annealing the magnetic properties were greatly reduced, as seen in the M(H) loop measured at RT for a sample heated up to 780 K, shown in Fig. 3(b). Saturation magnetization de-

creased about 48% from 1780 kA/m to about 925 kA/m, whereas remanence reduced to 37%, and E_{MAE} became a quite small negative value, -6.4 kJ/m³, with no evidence of PMA. These results are compatible with the degradation of the multilayer and formation of a soft ferromagnetic CoPt solid solution.

In order to obtain an upper temperature limit in which both chemical modulation and PMA is conserved without significant evidence of irreversible changes, in situ structural and magnetic measurements were carefully compared. Figure 4 shows a compilation of experimental results extracted from these in-situ structural and magnetic characterizations. The relative expansion of the interplanar spacings as a function of the temperature is shown in the upper panel of Fig. 4. For a direct comparison, the temperature dependence of the saturation magnetization and coercive field are shown the lower panel of Fig. 4. The coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of Co/Pt-ML exhibits a linear regime only between 300 K and 500 K, when it deviates from the non-linear behavior with lower CLTE values. Above 650 K, when another trend in CLTE is observed, the secondary broad peak vanishes and the (111) Pt peak is the only feature remaining in the diffraction pattern for the Co/Pt-ML sample. Therefore, at least three regions of interest in the thermal evolution of CLTE are identified. In the lower temperature region, the CLTE associated with Pt and Co/Pt-ML diffraction structures is approximately equals to $(6.40\pm 0.6)\times 10^{-6}$ K⁻¹.

Similarly, the normalized saturation magnetization (M_S) and coercivity (H_C) exhibit temperature dependence that can also be divided into three section. For the region with lower temperatures, a linear decrease of perpendicular magnetization is observed, whereas the intermediate and higher temperature regions exhibit distinct non-linear behaviors. The H_C values (blue squares) apparently follow the same trend observed in the magnetization curve. Under the assumption that the processes responsible for the non-linearity in the lattice expansion result in the degradation of the multilayer film and interface integrity, certain deviations of the magnetic behavior are also expected. Thus, the onset of non-linear behavior can be assumed as a threshold for irreversible changes in the structural and magnetic properties.

5. Discussion

In order to better understand the degradation of Co/Pt interfaces and the loss of linearity observed in the CLTE study, we implemented a phenomenological model based on Monte Carlo simulations for atomic migration and diffusion in Co/Pt-ML. The algorithm is based on the Metropolis method for Monte Carlo (MC) simulations and assumes that in each MC step, each atom can change positions with one of its neighbors. The probability of this exchange occurring depends on the energy cost of the atom exchange. In this fundamental approach, the exchange of atoms of the same species has zero cost, since the final

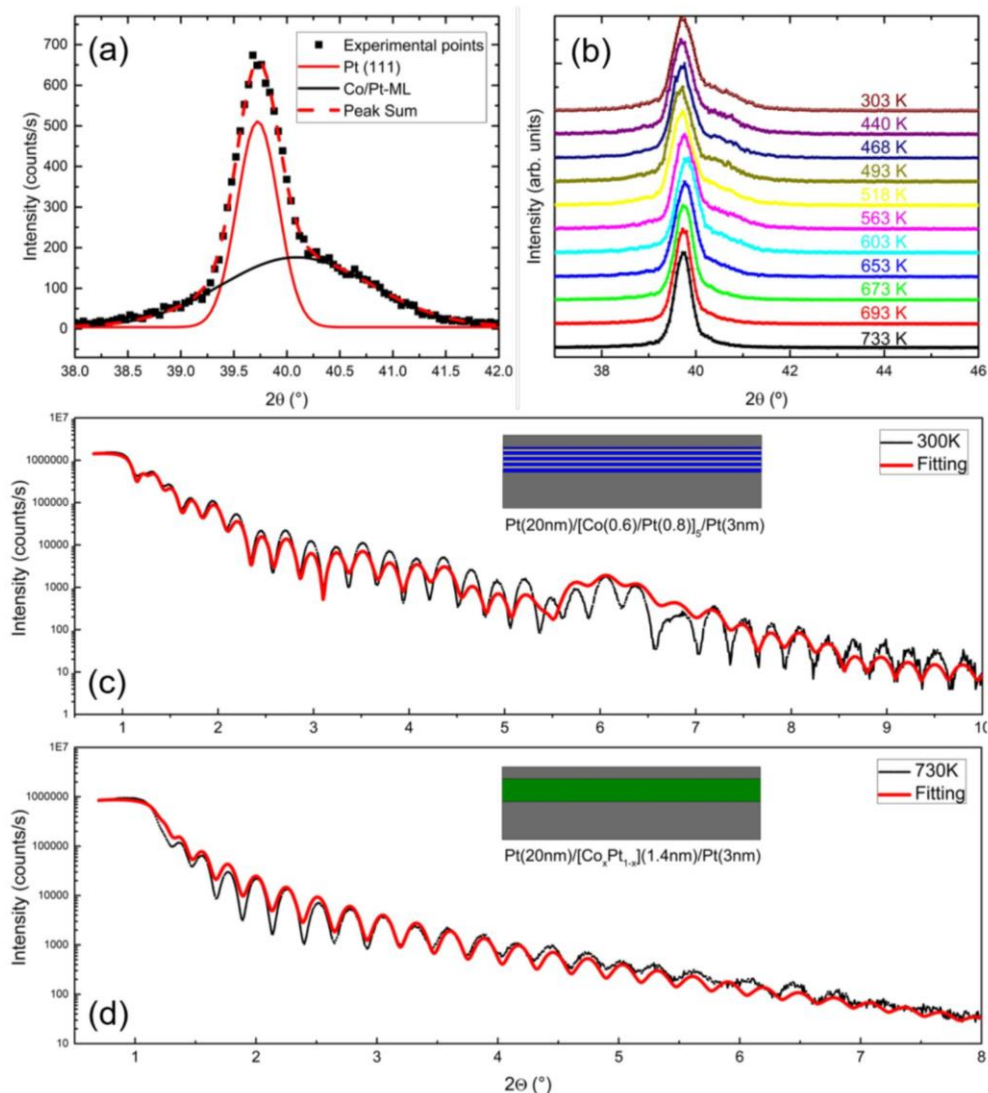


Figure 1: (a) Room temperature XRD diffractograms for Co/Pt-ML samples and fitting procedure using the deconvolution method with two Gaussian peaks. (b) XRD diffractograms measured during heating procedure from 300 K to 730 K. (c) XRR profiles measured at room temperature and (d) at 730 K with fitting procedures performed using nominal thicknesses of the multilayered films, for (c), and a CoXPt1-X solid solution with gradient-composition, for (d). Insets show sketches of the layered structure modeled in each XRR experiments.

and initial states are identical, and the exchange between atoms of different species has a constant and arbitrary energy barrier.

In the MC simulations, homogeneous structures with centered face cubic atomic ordering (fcc) were used with periodic boundary conditions in the plane of the Co/Pt interface. Therefore, each atom has 12 first neighbors and in the case of sharp interfaces, which are formed by (111) crystalline planes, each atom has 9 neighbors of the same species and 3 of the other species. The bilayers are made up of 3 Co layers superimposed on 3 Pt layers, resulting in

a total of 600 atoms. Simulation results with energy barrier value for exchanging Co-Pt pairs of 0.3 eV at different temperatures obtained after 45000 MC steps are shown in Fig. 5.

The energy barrier value used is compatible with values obtained for surface migration in CoPt₃ alloys from first principles calculations ($\sim 0.4 \pm 0.1$ eV)[15]. However, it is worth noting that this value is substantially lower than the values found experimentally and computationally for migration mediated by vacancies in a Pt matrix (~ 1.25 eV)[16]. Besides, the activation energy barrier

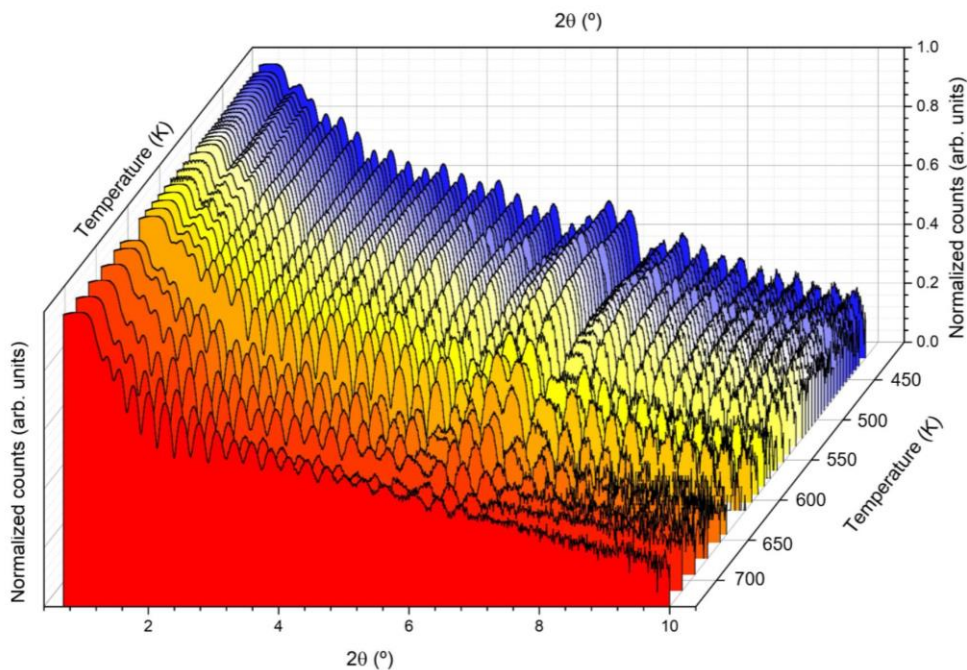


Figure 2: (XRR profiles measured at different temperatures. The experimental curves are colored from blue, for the first curve obtained at 423 K, to red for the last profile, measured at 730 K.

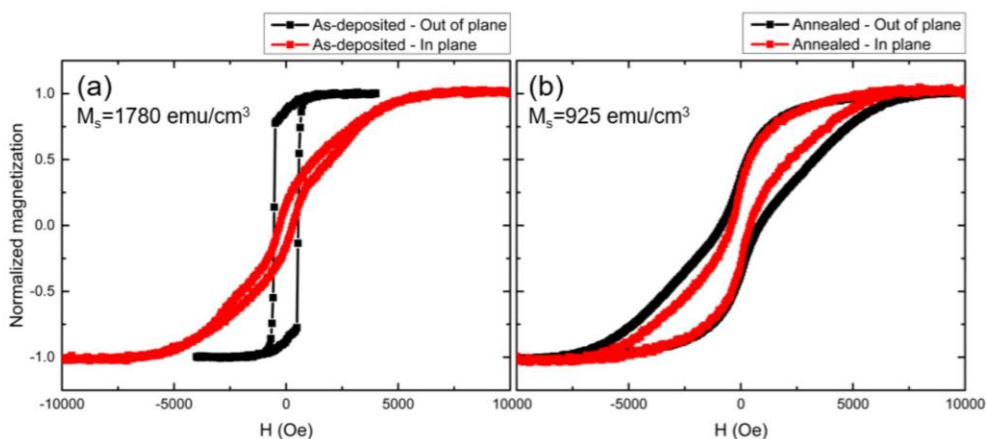


Figure 3: In and out-of-plane magnetization curves for (a) as deposited samples and (b) annealed samples.

values reported for vacancy diffusion of Pt and Co thick films, for example, are 1.33 ± 0.05 eV[17] and 1.19 eV[18], respectively. On the other hand, the barrier value in this work and the resulting activation temperature are much closer to values reported for surface atomic diffusion in Pt surfaces. In an experimental work Kyuno *et al.*[19]

reported activation energies of 0.260 ± 0.003 eV for single atom motion in Pt(111) surfaces and 0.37 ± 0.02 eV for dimers. Yamada *et al.*[15] reported, for surface diffusion in CoPt alloys, an energy barrier value of about 0.4 ± 0.1 eV. In this way, the diffusion mechanisms in Co/Pt-ML must be influenced by the characteristic microstructure of

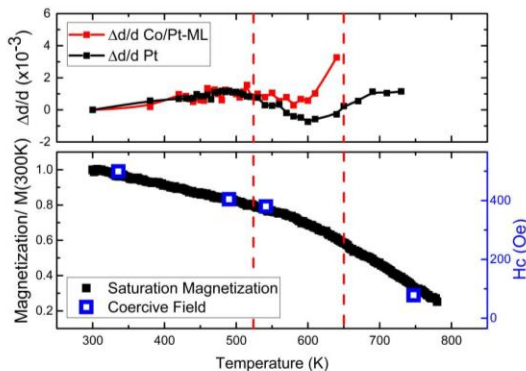


Figure 4: Relative variation of interplanar distances, saturation magnetization and coercive field values as a function of temperature for sample heated under rate of 2 K/min.

the multilayers, such as the columnar nature of Co/Pt-ML20, the high levels of strain[11, 20], and the defects associated with pseudomorphic growth of ultrathin Co in Pt surfaces[12, 13, 21]. Thus, the energy barrier value used for atomic migration simulations can be understood as a phenomenological parameter. Which also takes into account the presence of vacancies, residual stress fields and defects characteristic of this multilayer system.

Density profiles of diffusing atoms in each of the metallic layers were obtained through a Metropolis-like algorithm and Fig. 6 show the resulting profiles as well as the cumulative Gamma function fitting of the simulated points. According to Fig. 6, it is possible to determine the activation temperature (T_A) where the maximum density variation occurs. This temperature defines a threshold for a severe degradation of the Co/Pt interface. The value of $T_A \approx 510$ K extracted from the Gamma distribution peak associated with the density profile fitting is in quite reasonable agreement with the experimental value of about 545 K.

The thermal stress distributions across multilayered systems can be evaluated using the model proposed by Hsueh *et al.* [22] In its original formulation this model has been applied on the study of thermomechanical properties of multilayered materials in microsensors and actuators. The authors have shown that, upon considerations of static equilibrium at interfaces of isotropic materials under uniform deformation, the in-plane stress components are written as [22]:

$$\sigma_X = \sigma_Y = \frac{E}{1-\nu} [c - \alpha \Delta T] \quad (4)$$

$$c = \alpha_M \Delta T \quad (5)$$

Where c represents the uniform thermal strain, which is given by an average of the expansion coefficients for each layer (α_M). This average is weighted by the individual layers' thickness, Yang modulus (E) and the Poisson ratios

Relative Strain Profiles	CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	
	Region 1	Region 2
Pt	5.9	26.04
MC-Co/Pt	6.4	
Ref. [22] model	6.36	
Monte Carlo simulations	10.00	10.70

Table 1: CLTE values extracted from linear regression procedures using experimental data and simulated curves. Regions 1 and 2 are identified in Figure 4 Fig. 7.

(ν). In the case of Co/Pt-ML samples the substrate thickness is several orders of magnitude greater than that of the metallic layers. Therefore, within a reasonable approximation, α_M is considered to be equal to the coefficient of thermal expansion (CTE) of silicon. Considering the in-plane stresses described by equation 4 and disregarding tetragonal distortions [20], the z component of the thermal strain for the i -th layer is given by:

$$\epsilon_{iz} = \frac{\nu}{1-\nu} [\alpha_i \Delta T] + \frac{1-2\nu}{1-\nu} [\alpha_{Si} \Delta T] = \alpha' \Delta T \quad (6)$$

Equation 6 represents, for usual values of ν , an average of the CTE for the i -th layer and the substrate. The layer and substrate contributions are weighted by the prefactors in round brackets. Using the Poisson ratio reported for platinum [22], $\nu = 0.39$, the average CTE for Pt layers is $\alpha' = 6.36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. This value is comparable to the experimental CTE of about $5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which was obtained from a linear fitting of the $\Delta d/d$ curve in the temperature interval from 300 K to 500K. This analysis is valid for the initial region of the strained thermal expansion prior to the non-linear behavior observed around 545 K.

The investigation of the non-linear region is associated with the thermally activated atomic migration across Co/Pt interfaces which were phenomenologically simulated using the MC method above mentioned. The effective interplanar distancing can be obtained upon insertion of the simulated density profiles into Equations 2 and 3 and the results into Eq. 1. Figure 7 shows the resulting relative thermal expansion profiles in terms of the reduced renormalized temperature (T/T_A) for the Monte Carlo-simulated diffusion and for the strained expansion given by Eq. 4. Table 1 shows the CLTE values extracted from the linear fittings of the experimental and theoretical curves in Fig. 7.

The MC simulation curve exhibits two regions of linear expansion separated by a contraction around the activation temperature. This behavior is readily comparable to the non-linear region observed in the experimental expansion profile. The CLTE values for the Monte Carlo-simulated curve at the two linear regions are $(10.00 \pm 0.20) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $(10.70 \pm 0.20) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. These values are very similar to the weighted average of the nominal coefficients for bulk Pt and Co, $\alpha_{Co/Pt} = (10.60 \pm 0.20) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which attests to the consistency of the model. However, the larger CTE value given by

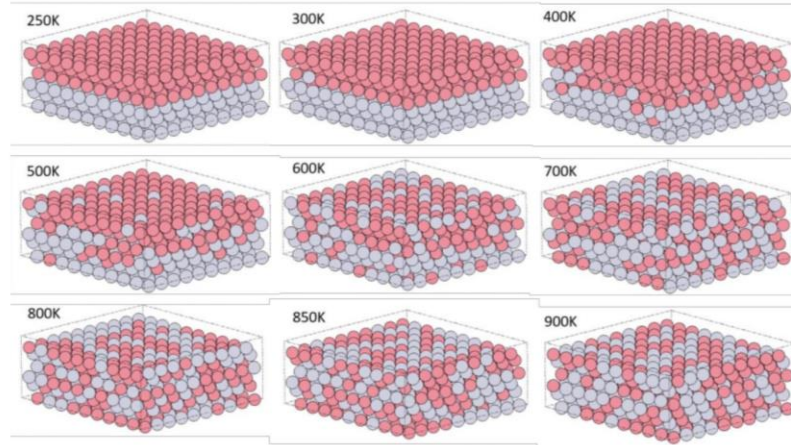


Figure 5: Atomic positions after 45000 MC simulation cycles at different temperatures. The gray spheres represent platinum atoms whereas the cobalt atoms are presented in a reddish tone.

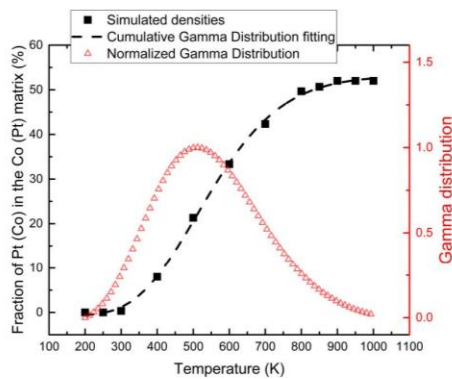


Figure 6: The black squares represent the fraction of the atoms diffused through the Co/Pt interface simulated at different temperatures. The dashed curve is the cumulative Gamma distribution that best fits the simulated values. The Gamma distribution function associated with the adjustment is plotted with red triangles.

the MC simulations in lower temperatures reflects the fact that the model does not take into account the residual and thermal stresses induced by the uniform in-plane expansion across the multilayers. When considering the thermal expansion model for multilayers proposed by Hsueh *et al.*, it is possible to understand the structural behavior of Co/Pt-ML under heating in two limits. In lower temperatures, from RT to about 500 K, the expansion is dominated by the CLTE of the substrate, generating internal stresses across the multilayers. This, in turn, results in a linear thermal expansion characterized by a CLTE smaller than the value expected for a free-standing film, as observed in Region 1. The presence of these internal stresses, in addition to the structural defects associated

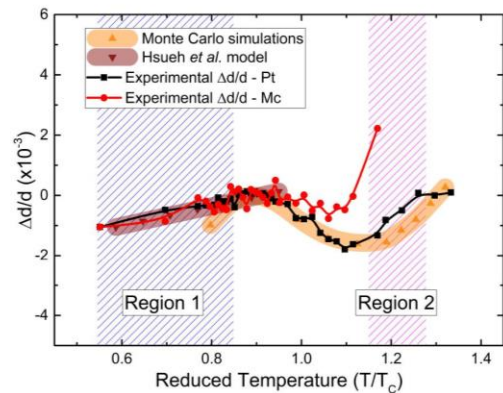


Figure 7: Experimental and simulated curves for the relative variation of interplanar distances as a function of the reduced temperature. *Region 1* and *Region 2* denote temperature intervals where linear regressions have been executed for the $\Delta d/d$ profiles. The resulting angular coefficients are summarized in Table 1

with the pseudomorphism in Co/Pt thin films, facilitates the atomic diffusion across the interfaces. Above 500 K, the thermally activate interdiffusion becomes dominant resulting in the non-linear behavior observed between regions 1 and 2. This process culminates in the deterioration of the chemical modulation of the multilayered film and the formation of a $\text{Co}_X\text{Pt}_{1-X}$ solid solution, as clearly indicated by the structural and magnetic characterizations.

It is also worth noting that the Co/Pt system exhibits magnetoelastic coupling [23]. Theoretical and experimental studies pointed out the presence of magnetostrictive effect in Co/Pt and Co/Pt bilayers[24, 25]. In this case the mechanical stress on the structure is also dependent on the magnetic state of the system. This would help to

explain the much larger expansion coefficient towards the end of the experimental profile, where the CLTE increases to about $(26.00 \pm 4.00) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. With the degradation of the interface and perpendicular magnetization, relaxation process would be able to take place in the strained structure.

6. Conclusions

The structural and magnetic behavior of ultrathin Co/Pt multilayered films under heat treatment were investigated by in situ x-ray reflectivity and diffraction as well as in situ magnetization measurements. The thermally-induced degradation of the Co/Pt interfaces was monitored by x-ray diffraction and reflectivity, and simulated by Monte Carlo methods using a simple phenomenological model. Above 490 K, it was observed the irreversible loss of perpendicular magnetic anisotropy and the onset of the formation of a solid solution with a much smaller in-plane saturation magnetization. The safe operating temperature range for the use of Co/Pt multilayers with high PMA is limited by both structural and magnetic stability. Whereas face centered cubic structure is stable up to 750 K, the thermal expansion profile of Co/Pt-ML is linear only within the temperature range from 300 K to 500 K. In this interval the CLTE was determined to be around $(6.40 \pm 0.60) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}\text{m}$ which is very similar to the weighted average of the nominal expansion coefficients for bulk Pt and the Si substrate. Our present results are consistent with a degradation of Co/Pt interfaces, and consequent loss of PMA, driven by defect-mediated atomic migration from 500 K to 750 K. Above 500 K, the atomic migration leads to deterioration of chemical modulation and the formation of a $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ solid solution with low saturation magnetization.

7. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the following Brazilian agencies: CAPES, CNPq, Fundação Araucária and FAPESP.

References

- [1] S. L. Jiang, G. Yang, J. Teng, Q. X. Guo, L. L. Li, G. H. Yu, Interface-engineered spin-dependent transport in perpendicular Co/Pt multilayers, *Applied Surface Science* 387 (2016) 375–378.
- [2] M. Gottwald, K. Lee, J. J. Kan, B. Ocker, J. Wrona, S. Tibus, J. Langer, S. H. Kang, E. E. Fullerton, Ultra-thin Co/Pd multilayers with enhanced high-temperature annealing stability, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 10–14.
- [3] W. C. Law, T. L. Jin, X. T. Zhu, R. R. Nistala, N. Thiyagarajah, C. S. Seet, W. S. Lew, Perpendicular magnetic anisotropy in Co/Pt multilayers induced by hcp-Ho at 400°C, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 477 (2019) 124–130.
- [4] N. Sehdev, R. Medwal, R. Malik, A. Kandasami, D. Kanjilal, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B Thermal annealing and transient electronic excitations induced interfacial and magnetic effects on Pt / Co / Pt trilayer, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 420 (2018) 50–56.
- [5] M. Suzuki, H. Muraoka, Y. Inaba, H. Miyagawa, N. Kawamura, T. Shimatsu, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Isohama, Y. Sonobe, Depth profile of spin and orbital magnetic moments in a subnanometer Pt film on Co, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 72 (2005) 054430.
- [6] J. Zarpellon, H. Jaffrès, J. Frougier, C. Deranlot, J. M. George, D. H. Mosca, A. Lemaître, F. Freimuth, Q. H. Duong, P. Renucci, X. Marie, Spin injection at remanence into III-V spin light-emitting diodes using (Co/Pt) ferromagnetic injectors, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 86 (2012) 1–9.
- [7] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, Vegards law, *Physical Review A* (1991).
- [8] T. Asahi, K. Kuramochi, J. Kawaji, T. Onoue, T. Osaka, M. Saigo, Analysis of microstructures for Co/Pd multilayer perpendicular magnetic recording media with carbon underlayer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 235 (2001) 87–92.
- [9] W. Shen, J. L. Hertz, Ionic conductivity of YSZ/CZO multilayers with variable lattice mismatch, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 2378–2386.
- [10] M. Ota, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi, H. Sakurai, Perpendicular magnetic anisotropy in Co/Pt multilayers studied from a view point of anisotropy of magnetic Compton profiles, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 2008–2011.
- [11] B. Zhang, K. M. Krishnan, C. H. Lee, R. F. C. Farrow, Magnetic anisotropy and lattice strain in Co/Pt multilayers, *Journal of Applied Physics* 73 (1993) 6198–6200.
- [12] O. Robach, H. Isérn, P. Steadman, K. F. Peters, C. Quirós, S. Ferrer, Ultrathin Pt films on Ni(111): Structure determined by surface x-ray diffraction, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 68 (2003) 1–12.
- [13] P. Varga, E. Lundgren, J. Redinger, M. Schmid, Ultrathin Films of Co on Pt(111): An STM View, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 187 (2001) 97–112.
- [14] C. J. Lin, G. L. Gorman, C. H. Lee, R. F. C. Farrow, E. E. Marinero, H. V. Do, H. Notarys, C. J. Chien, Magnetic and structural properties of Co/Pt multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 93 (1991) 194–206.
- [15] Y. Yamada, T. Suzuki, H. Kanazawa, J. C. Österman, The origin of the large perpendicular magnetic anisotropy in [formula omitted] alloy thin films, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 5094–5096.
- [16] T. Angsten, T. Mayeshiba, H. Wu, D. Morgan, Elemental vacancy diffusion database from high-throughput first-principles calculations for fcc and hcp structures, *New Journal of Physics* 16 (2014) 015018.
- [17] D. Schumacher, A. Seeger, O. Härlin, Vacancies, divacancies, and self-diffusion in platinum, *Physica Status Solidi (B)* 25 (1968) 359–371.
- [18] M. R. Labrosse, L. Chen, J. K. Johnson, First principles study of vacancy and tungsten diffusion in fcc cobalt, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (2010).
- [19] K. Kyuno, A. Götzhäuser, G. Ehrlich, Growth and the diffusion of platinum atoms and dimers on Pt(111), *Surface Science* 397 (1998) 191–196.
- [20] M. Sambì, G. Granozzi, Strain analysis of epitaxial ultrathin films on Pt (111), *Surface Science* 400 (1998) 239–246.
- [21] C. Goyhenex, G. Tréglia, Theoretical determination of two critical sizes for strain relaxation during Co/Pt(111) heteroepitaxy, *Surface Science* 446 (2000) 272–282.
- [22] C. H. Hsueh, C. R. Luttrell, T. Cui, Thermal stress analyses of multilayered films on substrates and cantilever beams for micro sensors and actuators, *Journal of Micromechanics and Micro-engineering* 16 (2006) 2509–2515.
- [23] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Physics (1997).
- [24] R. Wu, C. Li, A. Freeman, Structural, electronic and magnetic properties of Co/Pd(111) and Co/Pt(111), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 99 (1991) 71–80.
- [25] S. Hashimoto, Y. Ochiai, K. Aso, Perpendicular magnetic anisotropy and magnetostriction of sputtered Co/Pd and Co/Pt

Magnetization switching and deterministic nucleation in Co/Ni multilayered disks induced by spin-orbit torque

N. F. Prestes,^{1, a)} S. Collin,¹ Y. Roussigné,² M. Chérif,² J. Zarpellon,³ D. H. Mosca,³ L. Villa,⁴ N. Reyren,¹ and J.-M. George^{1, b)}

¹⁾Unité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Université Paris-Saclay, Palaiseau, France.

²⁾LSPM (CNRS-UPR 3407), Université Paris Nord, Villetaneuse, France.

³⁾Lansen, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.

⁴⁾Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, INP-G, INAC, Grenoble, France.

We present experimental and numerical results on the perpendicular magnetization reversal induced by SOT of micronic disks of a Ferromagnetic multilayer with perpendicular magnetic anisotropy on top of a Pt track: Pt (6 nm)/[Co(0.2 nm)/Ni(0.6 nm)]x5. The electrically induced magnetization switching process is probed by anomalous Hall effect measurements and Kerr microscopy. The electrical characterization revealed the critical current for the complete reversal to be about 3×10^{11} A/m². We report the deterministic nucleation of the reversed magnetic domain depending on the current and field polarities. Through the use of experimental switching phase diagrams coupled to micromagnetic simulations, we evaluated the Field-Like to Damping-Like torque ratios to be about 0.7. In light of these experiments and simulations, we discuss the key parameters needed to understand the magnetization reversal, namely the Field and Damping-Like torques, and the Dzyaloshinskii-Moriya interaction.

The development of reliable and efficient methods to manipulate the magnetization of nanostructures is an important objective of current spintronics research¹. In the last few years, spin-transfer torque (STT) has been successfully incorporated in many different technologies such as spintronic oscillators and Magnetic Random Access Memory (MRAM) devices, for example. However, the high current density needed to achieve magnetization reversal is an ever-present issue for STT based devices considering the resulting degradation of tunnel junction-based MRAM², and the low power consumption requirements of modern computing. A new approach takes advantage of the spin-dependent scattering observed in, mostly, heavy metals to generate spin-polarized currents³. This mechanism is related to the spin Hall effect and could be extended to Rashba^{4,5} and Edelstein⁶ effects at interfaces in 2D materials, with all these phenomena being tied to the presence of a strong spin-orbit coupling (SOC)^{3,7-9}. These effects have the advantage to eliminate the need for a polarizing magnetic layer and to dissociate the spin current from the charge current, resulting in a pure spin current orthogonal to the charge current¹⁰⁻¹². These polarized spin currents can then be used to manipulate the magnetic state of a ferromagnetic layer giving rise to the so-called spin-orbit torques (SOT)^{10,13,14}.

In the micromagnetic framework, a spin-polarized current being injected into a magnetic material is modelled as additional torques acting on the magnetization. Most STT phenomenological models are based in the relaxation of the transverse component of the spins into the overall magnetization (\mathbf{m})¹⁵. This mechanism is generally well described by the Damping-Like (DL) torque $\tau_{DL} \propto \mathbf{m} \times (\mathbf{s} \times \mathbf{m})$, where \mathbf{s} represents the spin polarization direction. In the SOT case, however, the exact nature of the polarization processes in systems with large SOC is still under debate, as well as

the microscopic understanding of the spin current absorption mechanisms at interfaces of structures with broken inversion symmetry¹⁵⁻¹⁹. Nevertheless, recent experimental and theoretical studies revealed the complexity of the mechanism and pointed out the need to include a second torque component into the phenomenological description of SOT phenomena²⁰⁻²². This second component called Field-Like (FL) torque is orthogonal to the DL torque and can be written as $\tau_{FL} \propto \mathbf{m} \times \mathbf{s}$.

In this work, we discuss the current-induced magnetization reversal of Co/Ni multilayered disks deposited on top of platinum Hall bars. From experimental results obtained using Anomalous Hall Effect (AHE) measurements and Magneto-Optical Kerr Effect (MOKE) imaging techniques, we first report that the nucleation of reversed domains occurs at characteristic sites across the diagonal edges of the disks. Furthermore, we observed that the position and probability of nucleation depends on the field and current polarities. It results in a deterministic domain wall nucleation position demonstrating the key role played by the interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI) as well as the field-like (FL) torque component. With the help of micromagnetic simulations and experimental phase diagrams as a function of the current-pulse intensity and the orientation of the in-plane field, we ended with an evaluation of the DL/FL ratio of about 0.7.

Using a combination of UV lithography, e-beam lithography and Ion-Beam Etching, 2- μm -wide [Co/Ni]x5 disks and 10- μm -wide Pt hall bars were patterned from the Pt(6 nm)/[Co(0.2 nm)/Ni(0.6 nm)]x5/Al(5 nm) sputtering-grown full stack. As previously reported, Co/Ni multilayers, similarly to Co/Pt and Co/Pd bilayers, exhibit a strong perpendicular magnetic anisotropy (PMA) in addition to the sizable absolute magnetization resulting from the 5 repetitions. The interface between the Pt electrode and Co layer from the disks gives rise to an interfacial DMI. Several works have already reported on the main properties of platinum films as a Spin Hall Effect (SHE) polarizing layer^{23,24} and previous characterizations of our system lead to spin Hall

^{a)}Also at Lansen, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil

^{b)}Electronic mail: jeanmarie.GEORGE@cnrs-thales.fr

angle and spin diffusion length values comparable to earlier results found in the literature¹⁴. The saturation magnetization, as measured by AGFM, is about $M_S = 540$ kA/m and the PMA constant $K_1 = 318$ kJ/m³.

The first step in our study was to ascertain our ability to probe the magnetization reversal using electrical measurements and to correlate these results with the direct observation using Kerr imaging. Figure 1 (a) shows the Hall resistance as functions of the external perpendicular field. Due the AHE, the field-induced magnetization reversal of the entire collection of disks causes a change of about 50 mΩ in the Hall resistance. Concomitantly to the electrical measurements, Kerr microscopy images were registered at each field step. For sufficiently small field steps we were even able to detect the switching of isolated disks, Fig. 1 (b). The measurements were carried out using a dc current of about 100 μA, which is well below the critical current required for switching.

The next step was to probe the current induced switching by repeating the previous experiment but replacing the varying perpendicular field with pulses of current. The hysteretic behavior seen in Fig. 1 (c) reveals a critical current of about 38 mA for which complete magnetization reversal can be achieved. Typical experiment conditions comprised of current pulses of about 60 μs and an in-plane field of about 160 mT applied parallel to the charge current. Considering the width and thickness of the Pt Hall bar and the multilayered disks, the current density was about 3×10^{11} A/m² which is comparable to values reported for SOT and STT experiments¹⁴.

After each pulse, Kerr micrographs were taken in order to observe directly the current induced-switching process. Figure 2 (a) contains Kerr images of the domain nucleation for a given disk and for different combinations of current and field polarity. It is possible to observe that the nucleation occurs, preferentially, at edges with the domain propagating along an oblique angle with respect to the current direction. This characteristic nucleation dynamic has been previously reported by Baumgartner et al.²⁰ for the case of a ultrathin Co disk deposited on top of a Pt film. In that work, the authors pointed that the interfacial DMI at the Co/Pt interface causes the edge spins at the Co disk to tilt radially²⁵ and argued that the presence of the in-plane external field coupled to a sizable FL torque component acting on the tilted edge spins were responsible for the characteristic nucleation points. It is important to note that our multilayered Co/Ni films deposited on Pt also exhibit DMI. Brillouin Light Scattering experiments (BLS) lead to a linear density of the DMI energy parameter D of about 0.73 pJ/m and 0.66 pJ/m for Pt/[Co/Ni]₃ and Pt/[Co/Ni]₆, respectively. Details of the BLS experiment can be found in section 1 of the supplementary material.

As illustrated in Fig. 2(b), an external field applied along the x -axis breaks the rotational symmetry, i. e., the magnetization around the edge exhibit different tilt angles depending if the DMI and Zeeman fields act in the same or opposite direction. Since the damping like torque depends on the in-plane components of the magnetization, the leftmost or rightmost side of the disk would be the most likely spot for nucleation, depending on the field polarity. However, when considering the FL torque component ($\tau_{FL} \propto \mathbf{m} \times \hat{\mathbf{y}}$, for the charge

current flowing along $\hat{\mathbf{x}}$), which is equivalent to an effective field ($B_{\text{eff}} = B_{\text{FL},y}$), there is a break of the symmetry between the upper and lower semicircles of the disk. The presence of FL field in addition to the in-plane field pushes the nucleation towards a single quadrant of the disk, similarly to what is observed experimentally. These qualitative results are corroborated by micromagnetic simulations, summarized in Fig. 3(c). In the absence of DMI, the nucleation of the reversed domain occurs at the center of the disk due to the demagnetizing field. The DMI causes the nucleation to happen at the edge of the disk and a sizable FL torque component pushes the nucleation away from the x -axis. For these simulations B_x was set to -100 mT, FL was either 0 or 20 mT, and the DMI was 1×10^{-7} J/m² or 1.2×10^{-3} J/m². A complete description of the micromagnetic methods can be found in section 3 of the supplementary material.

We further investigate the role of the field-like torque component in the switching process by varying the orientation of the external field with respect to the direction of the in-plane longitudinal current. In this way, the external in-plane field can either be added to or subtracted from the Field-Like effective field depending on its projection along the y -axis. Probing the Hall resistance as a function of the pulse amplitude and the orientation of the external field, we were able to construct angular phase diagrams evaluating the switching conditions, as shown in Fig. 3. The low-resistance states, depicted in blue, refer to the case where the magnetization of each dot is pointing down, i.e., parallel to the $-z$ direction. The states depicted in red have, on the other hand, a positive m_z component. Section 2 of the supplementary material contains the detailed experimental protocol used to construct these graphs. Additional measurements conducted using the same protocol but with a different experimental setup are also shown.

In order to interpret these diagrams, we need to note that, as Figure 1 (c) shows, the down-to-up and up-to-down magnetization reversals require current pulses with opposite polarities for a fixed applied in-plane field. The angle between the current and the field, θ , has been corrected assuming a symmetric effect under the reversal of both the current and the magnetization direction: a $+10^\circ$ offset has been corrected (see Section 3 of the Supplementary Material). The current polarity is directly related to the polarization of the spin-current injected into the disks. Thus, reverting the current polarity leads to FL effective fields pointing to opposite directions ($+y$ or $-y$, in our case). The observed asymmetry in figures 3(a) and 3(b) is consistent with the presence of a FL effective field reverting its direction depending on the current polarity. The FL torque component acts as an additional field component moving the symmetry axis away from the direction of the applied current. Micromagnetic simulations of these phase diagrams are shown in Figs. 3(c)-(f). The case with the FL component as large as the DL component and large DMI is readily comparable to the experimental results.

In a way to facilitate comparisons between experimental and simulated phase diagrams, the minimum current needed to achieve complete reversion as a function of the angle was extracted from the diagrams. These profiles were obtained from the AHE isolines delimiting the regions where full

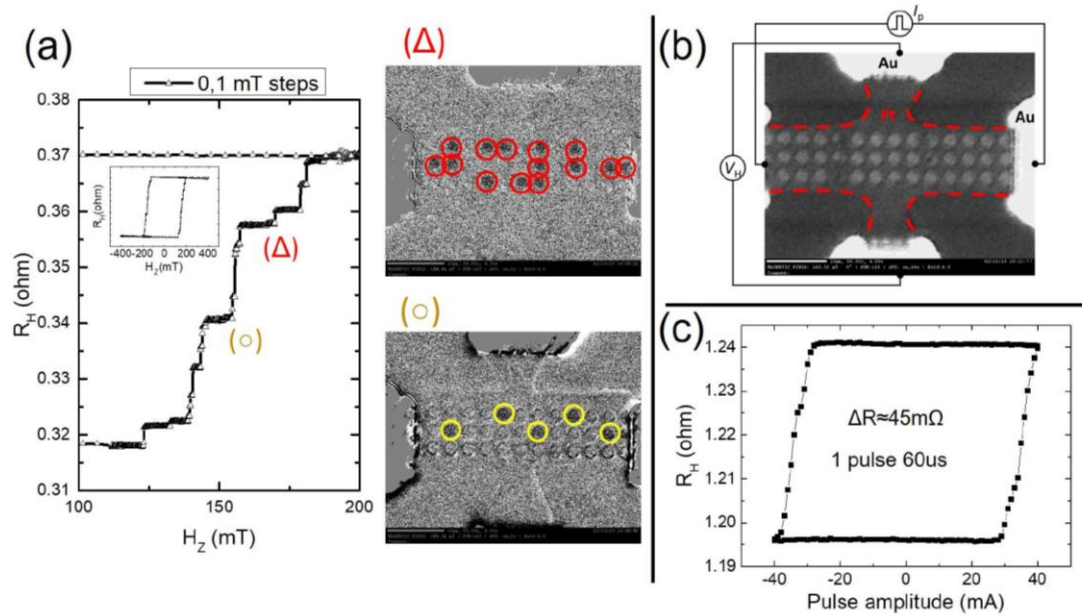


FIG. 1. (a) Hall resistance as function of the external field perpendicular to the disk surface. Kerr micrographs on the right exhibit the magnetic state of the disks for two different field values. The Co/Ni disks lie on top of the Pt Hall bar (delimited by the red lines) (b) Schematic view of a usual device under test (DUT) and the electrical probe setup. (c) Hall voltage measured for a cyclic sweeping of the current pulse amplitude applied to the Hall bar.

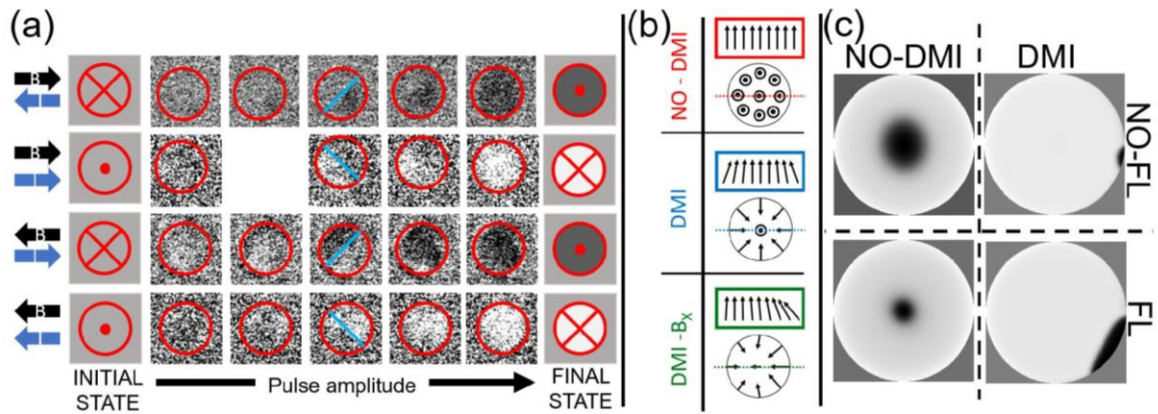


FIG. 2. (a) Selected Kerr images of a disk during the switching process for different combinations of the external field and current polarities. For all measurements the field amplitude was set to 160 mT. Schemes of initial and final states are also shown. The light/dark contrast represents the magnetization pointing down or up, respectively. The images in the second column were chosen as reference for the observation of switching and as such, they don't exhibit any color contrast. (b) Schematic view of the longitudinal cross-section of the magnetization under influence of the DMI and external field. (c) Snapshots of the micromagnetic simulations at nucleation for different conditions, namely the presence or absence of DMI and FL torque in the simulations.

switching was reached. Each of these profiles individually are not symmetric around the direction of the current due to the presence of the transversal FL effective field. In this case, the angular distance between the minimum and the current axis is proportional to the FL torque intensity. Figure 4 shows a comparison between current profiles for simulated phase diagrams

in the extreme cases of $\tau_{FL}/\tau_{DL} = 0$ and 1, as well as the experimental curve. For torque ratios of 0.25 and above, there is an approximately linear relation between the simulated angular displacement and τ_{FL}/τ_{DL} ratio parameter. The complete simulation protocol and results can be found in Section 3 of the Supplementary Material. From this relation we extracted

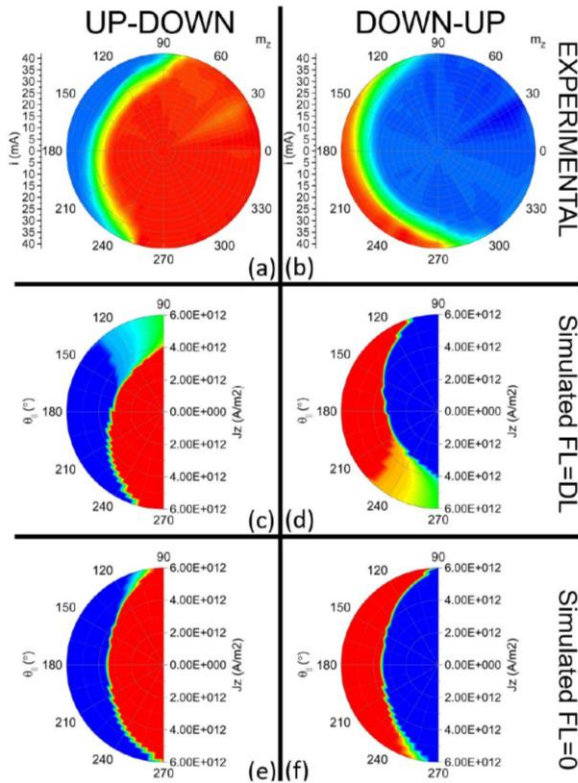


FIG. 3. AHE resistances as a function of the current amplitude (radial axis) and the direction of the external field (polar axis). The blue color represents the low-resistance state, where the disk magnetizations points downwards, whereas red color represents the high-resistance states where the M_z component is positive. (a) and (b) are experimental measurements while (c), (d), (e), and (f) are simulated diagrams for different combinations of initial states and parameter conditions. For the UP to DOWN cases the maps are shown in terms of the absolute values of the applied current since the switching occurs for negative values of current.

the ratio that would lead to the experimentally observed angular displacement. Using this phenomenological model, the FL to DL torque ratio for the multilayered Co/Ni disks deposited on a Pt electrode has been found to be about 69%. The simulated data as well as the interpolation procedure can be seen at the section 3 of the supplementary materials.

Recent experimental and theoretical works have demonstrated SOC effects as innovative mechanisms to achieve reliable manipulation of magnetic states in nanostructures. In this work we have provided experimental evidence of the presence of sizable Field-Like component in the spin-orbit torques. AHE measurements coupled to Kerr imaging techniques revealed the oblique nucleation of reversed domains in current-induced switching of [Co/Ni] \times 5 multilayered disks on Pt tracks. In-plane field diagrams made evident the existence of transversal field component breaking the x -axis symmetry of these disks. Moreover, these results are supplemented by

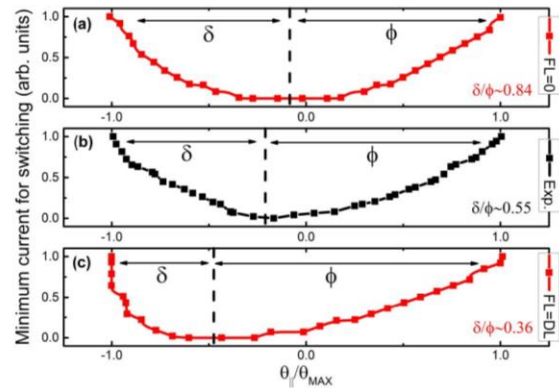


FIG. 4. Normalized profiles of the minimum current required to achieve full reversion for the simulated and experimental cases. The curves shown in (a) and (c) refer to the extreme cases of FL/DL=0 and FL/DL=1, respectively. The experimental profile is shown in (b). Each panel also shows the asymmetry parameter δ/ϕ .

micromagnetic simulations showing that the presence of a FL torque component would result in many of the characteristics observed in the reported experimental findings. These evidences for a large Field-Like torque component are compatible with recent observations of interfacial Rashba fields, which are associated with the breaking of spatial symmetry at heavy-metal/magnetic material interfaces^{12,16}. However, it is clear that further experimental and theoretical research into the microscopic nature of the spin-current generation and absorption in SOC materials and heterostructures is fundamental to the development of SOT-based systems.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche through Project No. ANR-16-CE24-0017, TOP-RISE. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES)- Finance Code 001, CNPq and CNRS.

- ¹D. Sander, S. O. Valenzuela, D. Makarov, C. H. Marrows, E. E. Fullerton, P. Fischer, J. McCord, P. Vavassori, S. Mangin, P. Pirro, B. Hillebrands, A. D. Kent, T. Jungwirth, O. Gutflisch, C. G. Kim, and A. Berger, "The 2017 Magnetism Roadmap," *Journal of Physics D: Applied Physics* **50** (2017), 10.1088/1361-6463/aa81a1.
- ²M. Cubukcu, O. Boule, M. Drouard, K. Garello, C. Onur Avci, I. Mihai Miron, J. Langer, B. Ocker, P. Gambardella, and G. Gaudin, "Spin-orbit torque magnetization switching of a three-terminal perpendicular magnetic tunnel junction," *Applied Physics Letters* **104** (2014), 10.1063/1.4863407.
- ³J. Yu, X. Qiu, W. Legrand, and H. Yang, "Large spin-orbit torques in Pt/Co-Ni/W heterostructures," *Applied Physics Letters* **109** (2016), 10.1063/1.4959958.
- ⁴J. I. Inoue, G. E. Bauer, and L. W. Molenkamp, "Diffuse transport and spin accumulation in a Rashba two-dimensional electron gas," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **67**, 1-4 (2003).
- ⁵A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine, "New perspectives for Rashba spin-orbit coupling," *Nature Materials* **14**, 871-882 (2015), arXiv:1507.02408.

- ⁶A. R. Mellnik, J. S. Lee, A. Richardella, J. L. Grab, P. J. Mintun, M. H. Fischer, A. Vaezi, A. Manchon, E.-A. Kim, N. Samarth, and D. C. Ralph, "Spin-transfer torque generated by a topological insulator," *Nature* **511**, 449–451 (2014), arXiv:1402.1124.
- ⁷J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, "Spin Hall effects," *Reviews of Modern Physics* **87**, 1213–1260 (2015), arXiv:1411.3249.
- ⁸A. Manchon and S. Zhang, "Theory of spin torque due to spin-orbit coupling," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 1–9 (2009).
- ⁹A. Soumyanarayanan, N. Reyren, A. Fert, and C. Panagopoulos, "Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces," *Nature* **539**, 509–517 (2016), arXiv:1611.09521.
- ¹⁰P. Gambardella and I. M. Miron, "Current-induced spin-orbit torques," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**, 3175–3197 (2011).
- ¹¹P. M. Haney, H. W. Lee, K. J. Lee, A. Manchon, and M. D. Stiles, "Current induced torques and interfacial spin-orbit coupling: Semiclassical modeling," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **87**, 1–13 (2013).
- ¹²A. Manchon, J. Železný, I. M. Miron, T. Jungwirth, J. Sinova, A. Thiaville, K. Garello, and P. Gambardella, "Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems," *Reviews of Modern Physics* **91** (2019), 10.1103/RevModPhys.91.035004, arXiv:1801.09636.
- ¹³I. M. Miron, G. Gaudin, S. Auffret, B. Rodmacq, A. Schuhl, S. Pizzini, J. Vogel, and P. Gambardella, "Current-driven spin torque induced by the Rashba effect in a ferromagnetic metal layer," *Nature Materials* **9**, 230–234 (2010).
- ¹⁴J. C. Rojas-Sánchez, P. Laczkowski, J. Sampaio, S. Collin, K. Bouzehouane, N. Reyren, H. Jaffrès, A. Mougin, and J. M. George, "Perpendicular magnetization reversal in Pt/[Co/Ni]3/Al multilayers via the spin Hall effect of Pt," *Applied Physics Letters* **108** (2016), 10.1063/1.4942672, arXiv:1511.07478.
- ¹⁵E. Y. Tsymlal and I. Zutic, eds., *Handbook of Spin Transport and Magnetism* (Chapman and Hall/CRC, 2016).
- ¹⁶V. P. Amin, J. Zemen, and M. D. Stiles, "Interface-Generated Spin Currents," *Physical Review Letters* **121**, 136805 (2018).
- ¹⁷A. Matos-Abiague and R. L. Rodríguez-Suárez, "Spin-orbit coupling mediated spin torque in a single ferromagnetic layer," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2009), 10.1103/PhysRevB.80.094424.
- ¹⁸B. Zimmermann, W. Legrand, D. Maccariello, N. Reyren, V. Cros, S. Blügel, and A. Fert, "Dzyaloshinskii-Moriya interaction at disordered interfaces from ab initio theory: Robustness against intermixing and tunability through dusting," *Applied Physics Letters* **113** (2018), 10.1063/1.5049876, arXiv:1808.04680.
- ¹⁹E. Martínez, L. Torres, N. Perez, M. A. Hernandez, V. Raposo, and S. Moretti, "Universal chiral-triggered magnetization switching in confined nanodots," *Scientific Reports* **5**, 1–15 (2015).
- ²⁰M. Baumgartner, K. Garello, J. Mendil, C. O. Avci, E. Grimaldi, C. Murer, J. Feng, M. Gabureac, C. Stamm, Y. Acremann, S. Finizio, S. Wintz, J. Raabe, and P. Gambardella, "Spatially and time-resolved magnetization dynamics driven by spin-orbit torques," *Nature Nanotechnology* **12**, 980–986 (2017).
- ²¹G. Yu, P. Upadhyaya, Y. Fan, J. G. Alzate, W. Jiang, K. L. Wong, S. Takei, S. A. Bender, L. T. Chang, Y. Jiang, M. Lang, J. Tang, Y. Wang, Y. Tserkovnyak, P. K. Amiri, and K. L. Wang, "Switching of perpendicular magnetization by spin-orbit torques in the absence of external magnetic fields," *Nature Nanotechnology* **9**, 548–554 (2014).
- ²²S. Chen, D. Li, B. Cui, L. Xi, M. Si, and D. Yang, "Temperature dependence of spin-orbit torques in Pt/Co/Pt multilayers," (2018).
- ²³J. Yue, S. Jiang, D. Zhang, H. Yuan, Y. Wang, L. Lin, Y. Zhai, J. Du, and H. Zhai, "The influence of interface on spin pumping effect in Ni80Fe20/Tb bilayer," *AIP Advances* **6** (2016), 10.1063/1.4944404.
- ²⁴J. C. Rojas-Sánchez, N. Reyren, P. Laczkowski, W. Saverio, J. P. Attané, C. Deranlot, M. Jamet, J. M. George, L. Vila, and H. Jaffrès, "Spin pumping and inverse spin hall effect in platinum: The essential role of spin-memory loss at metallic interfaces," *Physical Review Letters* **112**, 1–10 (2014), arXiv:arXiv:1312.2717v1.
- ²⁵S. Rohart and A. Thiaville, "Skyrmion confinement in ultrathin film nanostructures in the presence of Dzyaloshinskii-Moriya interaction," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (2013), 10.1103/PhysRevB.88.184422, arXiv:1310.0666.