



Universidade Federal de Santa Maria  
Programa de Pós-graduação em Física.

# **Deposição de nano-grãos de Co em uma matriz de CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por “Magnetron Sputtering”<sup>†</sup>**

**Matheus Gamino Gomes**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp e apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Santa Maria

2007

---

<sup>†</sup>Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

**Deposição de nano-grãos de Co em uma matriz de  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$   
por “Magnetron Sputtering”**

**por**

**Matheus Gamino Gomes**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Física do Programa de Pós Graduação em Física da Universidade federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp**

Santa Maria, RS, Brasil

2007

---

©2007

Todos os direitos reservados a Matheus Gamino Gomes.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: +55(55)3220-8618, +55(55)8401-2254

E-mail: [mgaminogomes@gmail.com](mailto:mgaminogomes@gmail.com)

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação:

**Deposição de nano-grãos de Co em uma matriz de  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$   
por “Magnetron Sputtering”**

elaborada por

**Matheus Gamino Gomes**

Como requisito parcial para a obtenção do título de  
**MESTRE EM FÍSICA**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp - Orientador, UFSM

---

Profa. Dra. Rita Maria Cunha de Almeida, UFRGS

---

Prof. Dr. André Gündel, UNIPAMPA-UFPEL Campus Bagé

Santa Maria, 20 de outubro de 2007.

Com carinho, a minha família e a Fernanda.

# Agradecimentos

Este trabalho foi possível pela colaboração intensa de várias pessoas que de alguma forma me apoiaram e ajudaram. Dessa maneira faz-se necessário a menção de alguns nomes que estiveram mais presente na elaboração deste trabalho. Entre os primeiros

Ao professor Luiz Fernando Schelp, pela orientação, paciência, amizade e por me elucidar que a física é uma aventura que a natureza proporciona;

Aos professores Carara e Lúcio pelas discussões e diversas dicas em todas as fases do trabalho;

Ao professor Aguinaldo M. Severino pela amizade e diversas conversas;

Ao João e ao Claudiosir pelas discussões e paciência em todas as etapas do trabalho;

A todos os amigos e colegas do LMMM, uns ainda por aqui outros não: Felipe, Marcio, Callegari, Kelly, Gündel, Ricardo, Luciana, Antonio Marcos (Teco), Marcelo (Tchelo), Émer-son (em memória), Fábio, Rafael, Thiago, Josué, Dieivase e Santa Rosa que com certeza foram importantes tanto para a realização do trabalho, tanto para as conversas e risadas regados a muito café;

A Saionara e ao professor Magalhães que me deram toda a estrutura na Pós;

A Fernanda, que me aturou durante todo este período, porém sempre me incentivando e auxiliando em tudo que foi possível;

A minha família, especialmente ao meu pai que sempre, com suas sábias palavras, me incentivou e me deu todo o suporte em todas as etapas da minha vida. Aos meus irmãos (Cristina, Fábio, Vinícius e Tiago), agradeço pelas diversas conversas, encontros, conselhos e por estarem sempre dispostos e prontos a me ajudar. A minha mãe, enquanto esteve presente, que foi a principal responsável pela minha iniciação acadêmica e por nossas conversas sobre física no quarto do hospital. Sem eles, certamente, não teria alcançado nenhum dos meus objetivos;

Como eu sou uma pessoa esquecida, julgada pelos outros, não iria ser agora, apesar do esforço, que lembraria de todos que me ajudaram para a realização deste trabalho. Logo, peço desculpas as pessoas que não cito aqui.

# Resumo

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

## **Deposição de nano-grãos de Co em uma matriz de $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por “Magnetron Sputtering”**

AUTOR: MATHEUS GAMINO GOMES

ORIENTADOR: LUIZ FERNANDO SCHELP

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 12 de novembro de 2007

Sistemas granulares magnéticos podem ser formados por grãos ou aglomerados magnéticos cujo tamanho é de alguns nanômetros. Estes nano-grãos magnéticos apresentam diferentes fases de ordenamento magnético, como o superparamagnetismo, e podem estar envolvidos tanto por matrizes metálicas como matrizes isolantes. Estes sistemas possuem uma riqueza de fenômenos, como a magnetorresistência gigante (GMR), magnetorresistência túnel (TMR), bloqueio de coulomb entre outros. Estes fenômenos muitas vezes desaparecem quando uma flutuação térmica for suficiente para inverter a magnetização dos grãos, levando-os a perder informação magnética num intervalo de tempo muito curto. Quando isto ocorre dizemos que os nano-grãos estão na fase superparamagnética. Para reter a informação magnética a temperatura ambiente, ou até mesmo suprimir o superparamagnetismo, tem-se tentado o uso de uma matriz antiferromagnética (AFM) onde os nano-grãos ficam imersos, e o acoplamento de troca na interface grão (FM)/matriz (AFM) pode induzir um aumento na barreira de energia entre as duas direções de fácil magnetização e com isso estabilizar a magnetização dos nano-grãos. Neste trabalho foram produzidas amostras granulares de Co imersos em matriz isolante/antiferromagnética de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoO}$  pela deposição alternada do metal e dos isolantes por “magnetron sputtering”, com a finalidade de explorar os mecanismos de acoplamento entre os nano-grãos ferromagnéticos e a matriz antiferromagnética. Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância (IS), Difração de raios-X (XRD), e magnetização em função da temperatura pelas técnicas ZFC-FC em algumas amostras, afim de se obter respostas quanto as propriedades estruturais e magnéticas. As medidas de IS e XRD, indicam a formação de nano-grãos Co e as medidas de magnetização em função da temperatura para algumas amostras, não mostraram com evidência o acoplamento de troca (“Exchange Bias”) entre os grãos de Co e a matriz antiferromagnética de CoO.

Palavras-chave: Magnetron Sputtering, nano-grãos magnéticos.

# Abstract

Granular magnetic systems can be composed by magnetic particles or clusters with size of some nanometers. These magnetic nanoparticles present different magnetic order phases, as superparamagnetic, and they can be embedded in both, metallic or insulating matrix. These systems present several phenomena such as the giant magnetoresistance (GMR), tunnel magnetoresistance (TMR) and Coulomb blockade. That phenomena use to disappear when a small thermal fluctuation is high enough to reverse the magnetization of the clusters leading the lost the magnetic information in a very short time range. When it occurs, the nano-particles are in superparamagnetic phase. In order to maintain the magnetic information at high values of temperature, or even to suppress the superparamagnetic limit, many works have tried to use an antiferromagnetic matrix, to induce the increase of the energy barrier among the two directions of magnetization easy by the exchange coupling in the grain(FM)/matrix(AF) interfaces, with the purpose of stabilizing the nano-particles magnetization. In this work, we have produced Co granular samples inside an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoO}$  insulating/antiferromagnetic matrix through a sequential deposition by magnetron sputtering. We aim to explore the coupling mechanisms among the ferromagnetic nanoparticles and the antiferromagnetic matrix. It has been performed measurements of Impedance Spectroscopy (IS), X-ray Diffraction (XRD), and magnetization at function temperature analysed by zero-field cooling/field cooling curves (ZFC-FC) at some samples in order to obtain information about the magnetic and structural properties. The measurements of IS and XRD corroborate the formation of Co clusters and the magnetization versus temperature curves to some samples do not indicate evidence of the exchange coupling among the Co clusters and the CoO antiferromagnetic matrix.

Key-words: Magnetron Sputtering, magnetic nano-grains.



# Sumário

## Lista de Figuras

## Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
1.1	Motivação, Métodos e Objetivos . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Propriedades Estruturais, Magnéticas e de Transporte</b>	<b>17</b>
2.1	Propriedades Estruturais . . . . .	17
2.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	20
2.2.1	Exchange Bias . . . . .	26
2.3	Transporte de Carga em Nano-grãos Separados por Matrizes Isolantes . . . . .	32
2.3.1	Tunelamento Quântico e Bloqueio de Coulomb . . . . .	32
2.3.2	Transporte em função da Frequência (Espectroscopia de Impedância) . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Técnicas e Procedimentos Experimentais</b>	<b>38</b>
3.1	Sistemas de deposição por “sputtering” . . . . .	38
3.2	Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X . . . . .	43
3.3	Calibração da Taxa de Deposição . . . . .	46
3.4	Produção de nano-grãos por “Magnetron Sputtering” . . . . .	48
3.5	Medidas de impedância . . . . .	53
3.6	Curvas “Zero Field Cooling”(ZFC) e “Field Cooling” (FC) . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Apresentação e Discussão dos Resultados</b>	<b>55</b>

4.1	Espectros de difração de raios-X . . . . .	55
4.2	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) . . . . .	59
4.3	Espectros de impedância . . . . .	60
4.4	Curvas ZFC - FC . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>

# Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de um sistema de grãos, como função da fração volumétrica do grão ( $0 \leq X_v \leq 1$ ), e a fração volumétrica de percolação $X_p$ [7] . . . . .	18
2.2	(a), (c) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de clusters de Co e (b), (d) suas Transformadas de Fourier: (a), (b) clusters de Co fcc mono-cristal, (c), (d) clusters de Co hcp mono-cristal [48] . . . . .	19
2.3	Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro das partículas [8] . . . . .	20
2.4	Perfil da variação de energia de anisotropia uniaxial de uma partícula em função do ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo fácil, sem campo aplicado [11] . . . . .	21
2.5	Perfil da variação de energia de anisotropia uniaxial de uma partícula em função do ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo fácil, com campo aplicado [11] . . . . .	22
2.6	Curvas de magnetização de partículas de ferro com 44 Å de diâmetro [11]. (a) mostra de curvas de magnetização para três diferentes temperaturas, (b) mostra a superposição das curvas para H/T. . . . .	23
2.7	Representação esquemática dos principais efeitos induzidos pelo acoplamento de “exchange” na interface de materiais AFM-FM. (a) Curva de magnetização deslocada e (b) aumento do campo coercivo $H_c$ [17]. . . . .	27
2.8	Diagrama esquemático da configuração do spin de um acoplamento AFM-FM antes e depois do processo “field cooling” [17]. . . . .	28
2.9	Diagrama esquemático da configuração do spin de um acoplamento AFM-FM em diferentes estágios de uma curva de magnetização deslocada, para um sistema com $K_{AFM}$ grande [17]. . . . .	29
2.10	Representação esquemática da configuração do spin de uma bicamada AFM-FM, em diferentes estágios, para um sistema com $K_{AFM}$ pequeno [17]. . . . .	30
2.11	(a) Desenho esquemático de uma estrutura “core-shell” e (b) imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de uma partícula de Co oxidada [17]. . . . .	31

2.12	Variação do momento magnético das partículas $Co_{core} CoO_{shell}$ de 4 nm em função da temperatura para os processos de ZFC (símbolos fechados) e FC (símbolos abertos). Partículas imersas numa matriz paramagnética de $Al_2O_3$ (losângulos) e partículas imersas numa matriz de CoO (círculos). O campo magnético aplicado para realizar as medidas de FC foi de $\mu_0 H = 0.01 T$ [5].	31
2.13	(a) Circuito composto de elementos ideais e (b) a curva de impedância $Z^*$ com o sentido crescente de $\omega$ .	34
2.14	Circuito constituído de um CPE no lugar da capacitância [42].	35
2.15	(a) Curva de $Z^*$ para as amostras granulares de $Co/Al_2O_3$ com diferentes espessuras de Co: (o) 2.0 nm, ( $\Delta$ ) 1.75 nm, ( $\nabla$ ) 1.5 nm, ( $\bullet$ ) 1.25 nm e ( $\square$ ) 1.0 nm. Ambos os eixos foram normalizados para os valores de $R_{dc}$ ; (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras de $Co/Al_2O_3$ para diferentes espessuras nominais de Co [41].	37
3.1	Representação esquemática do equipamento de “sputtering” do LMMM.	41
3.2	Esquema ilustrando o processo de deposição de filmes finos por “magnetron sputtering” (adaptado do Angstrom Science, Inc).	42
3.3	Configuração das linhas de campo magnético dos canhões utilizados no LMMM para o crescimento dos filmes (AJA Internacional Inc).	42
3.4	Representação esquemática do difratômetro de raios-X na configuração de Bragg-Brentano.	44
3.5	Difração de raios-X por um cristal. O feixe um difere do feixe dois por $SQ + QT = 2d \sin \theta$ .	45
3.6	Espectros de difração de raios-X (XRD) a baixos ângulos de filmes de Co despositados sobre Si, para diferentes velocidades de deposição. (a) 12 passos/seg, (b) 24 pulsos/seg.	47
3.7	Gráfico do vetor de espalhamento $q$ versus o índice dos picos de Bragg (circunferências) e o ajuste linear, para um filme de Co com velocidade de deposição de 12 passos/seg.	48
3.8	Gráfico da espessura de dois filmes de Co versus o tempo de deposição (circunferências) e o ajuste linear com coeficiente angular de $1.10 \text{ \AA/s}$ (linha contínua).	49
3.9	Esquema representando o processo de fabricação das amostras granulares $Co/Al_2O_3$ .	50
3.10	Esquema representando o processo de fabricação das amostras granulares $Al_2O_3/Co/CoO$ .	51
3.11	Diagrama de blocos para as medidas de impedância das amostras estudadas neste trabalho.	53
4.1	Espectro de difração de raios-X (XRD) a baixos ângulos de multicamadas granulares de $Co/Al_2O_3$ depositadas sobre substrato de vidro: (a) G1A, (b) G1B, (c) G1C, (d) G1D. Em destaque no espectro, referente à amostra (d), observa-se as franjas de Kiessing.	56

4.2	Gráfico resumo obtido a partir dos espectros XRD da figura 4.1. Espessura total das amostras de 10 bicamadas (●) (escala à esquerda), espessura referente à camada de $Al_2O_3$ em cada bicamada (○) (escala à direita), espessura referente à bicamada ( $\Delta$ ) (escala à direita), em função da espessura nominal de Co. . . . . .	57
4.3	Espectros de difração de raios-x (XRD) a baixos ângulos das multicamadas granulares de $Al_2O_3/Co/CoO$ depositadas sobre substrato de Si: (a) G2A, (b) G2B, (c) G2C e (d) G2D. . . . .	58
4.4	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de uma multicamada granular de Co numa matriz de CoO (a) e numa matriz de $Al_2O_3$ (b), produzida por “magnetron sputtering”. Na imagem (a), as regiões mais claras referen-se ao CoO e as regiões mais escuras ao Co. . . . .	60
4.5	Curva da impedância complexa $Z^*$ para um circuito RC constituído de compostos ideais. . . . .	60
4.6	Curvas no plano complexo da impedância $Z^*$ normalizadas para os valores de $R_{dc}$ para as amostras ( $\square$ ) G2D, ( $\nabla$ ) G2C e (○) G2A. As linhas pontilhadas representam os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas. . . . .	61
4.7	Varição, na escala log, da resistência $R_{dc}$ em função de $t_{Co}$ , para as amostras G2A, G2C e G2D. . . . .	62
4.8	Parte real $Z'(\omega)$ e imaginária $-Z''(\omega)$ em função da frequência $f$ (Hz). (a) G2D, (b) G2C e (c) G2A. As linhas são os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas. . . . .	63
4.9	Varição, na escala log, dos tempos de relaxação $\tau$ , em função de $t_{Co}$ para as amostras G2A, G2C e G2D. . . . .	63
4.10	Varição da largura das distribuições dos tempos de relaxação $\alpha$ , em função de $t_{Co}$ para as amostras G2A, G2C e G2D. . . . .	64
4.11	Curvas no plano complexo da impedância $Z^*$ para as amostras(a) G1D, (b) G4B e (c) G2D. As linhas são os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas. . . . .	64
4.12	Parte real $Z'(\omega)$ e imaginária $-Z''(\omega)$ em função da frequência $f$ (Hz). (a) G1D, (b) G4C e (c) G2D. As linhas são os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas. . . . .	65
4.13	Magnetização em função da temperatura para os ciclos FC e ZFC das amostras G5C [ $Co(0.9nm)/CoO(2.0nm)$ ] e G2C. Acima, a curva FC foi obtida com um campo externo aplicado de 0.01 T. Abaixo, a curva FC foi obtida com um campo externo aplicado de 0.5 T. . . . .	67
4.14	Curvas ZFC (■) e FC (●) experimentais e curvas ZFC ( $\square$ ) e FC (○) obtidas da subtração dos valores experimentais da lei de Curie (—). . . . .	68

# Lista de Tabelas

3.1	Estrutura das amostras granulares produzidas no LMMM. Os valores entre parênteses são as espessuras nominais. Também esta indicada a oxidação em atmosfera de O <sub>2</sub> (OX) com os tempos de exposição entre parênteses. . . . .	52
-----	--	----

# 1 Introdução

Grãos magnéticos em escala nanométricas são conhecidos e estudados a mais de quarenta anos. Tais estruturas, constituídas de uma coleção de grãos que podem tanto estar isolados como aparecer dentro de uma matriz não magnética, são interessantes porque apresentam comportamentos magnéticos e elétricos muito diferentes daqueles observados nos mesmos materiais em forma massiva. Além do superparamagnetismo, efeito que é exclusivo destes sistemas, e que será abordado mais adiante, poderíamos mencionar fases cristalográficas distintas das tradicionais, ou o momento magnético por átomo, anormalmente alto devido a contribuições orbitais, para ficar em apenas dois exemplos.

São duas as origens físicas desta diferença entre os nano-grãos e os materiais massivos. Como os nano-aglomerados magnéticos apresentam grandes razões área/volume, efeitos de superfícies normalmente desprezados em materiais massivos passam a ser importantes e, algumas vezes, mesmo preponderantes. Adicionalmente, as propriedades magnéticas podem ser alteradas por uma grande gama de interações, possíveis não só entre os grãos magnéticos, como também entre o material magnético e aquele da matriz. O papel da matriz será importante também nas propriedades de transporte eletrônico. Em nanomagnetos mergulhados em matrizes não magnéticas metálicas, como Cu, Ag, Au, a presença de magnetorresistência gigante (GMR) pode ser constatada. Neste efeito, a resistência elétrica se altera quando um campo magnético externo é aplicado, graças a assimetria no espalhamento para spins “up” e “down” dentro dos grãos e nas suas interfaces com o material metálico [1, 2]. Em sistemas onde isolantes são usados como matriz, um efeito que apresenta algumas semelhanças com a magnetorresistência gigante pode ser observado. Perto do ponto de percolação dos grãos magnéticos, as barreiras isolantes interpostas entre os grãos são tão finas que o tunelamento quântico é o processo de transferência de carga preponderante. A mudança da orientação relativa entre as magnetizações dos agregados, provocadas por um campo externo, altera a probabilidade de tunelamento entre os grãos mudando, conseqüentemente, a resistividade do material. Este é o efeito designado magnetorresistência túnel (TMR) e foi observado pela primeira vez em sistemas granulares de Co/SiO<sub>x</sub>, se constituindo na primeira evidência experimental de que o tunelamento quântico é

dependente de spin [3]. Outros efeitos interessantes aparecem associados com o tunelamento, como o bloqueio de Coulomb [4]. A injeção de um único elétron em um cluster metálico isolado muito pequeno provoca um aumento não desprezível da energia eletrostática do sistema. À baixa temperaturas e baixos potenciais elétricos, os elétrons podem apresentar energia cinética suficiente para tunelar pela barreira isolante, mas ainda não o bastante para sustentar o aumento na energia eletrostática sem violar o princípio de conservação de energia. Dito de outra forma, o elétron fica impedido de entrar no grão e este é dito bloqueado. Para desbloquear os grãos, faz-se necessário aumentar a energia associada com os elétrons injetados no grão, o que é obtido seja pelo alargamento da distribuição de Fermi-Dirac (aumento da temperatura) seja pelo aumento da energia cinética dos elétrons (aumento da potencial elétrico em relação ao nível de Fermi).

Toda riqueza de fenômenos acima mencionada esta vinculada com as fases magnéticas dos sistemas granulares, em especial com a presença ou não do superparamagnetismo. Como será discutido no segundo capítulo, em grãos com anisotropia uniaxial, a barreira de energia entre as duas orientações fáceis pode ser menor que o termo  $k_B T$ , o que faz com que os tempos de relaxação sejam ínfimos e o sistema não se estabilize em uma fase ferromagnética. A falta de remanência e os altos campos necessários para a saturação característicos da fase superparamagnética se constituem num dos principais desafios tecnológicos para a produção de dispositivos em escala nanométrica que operem a temperatura ambiente. No caso dos sistemas granulares, quase toda a riqueza de fenômenos presentes a baixas temperatura se perde quando este entra em sua fase superparamagnética. No caso específico da TMR, apenas para ilustrar, a instabilidade nos momentos deteriora quaisquer possibilidades de alinhamentos anti-paralelos, com uma diminuição aguda dos valores percentuais da TMR.

Para trazer a variedade de efeitos típicos de sistemas granulares para temperaturas próximas da ambiente e, com isto, aumentar a possibilidade de qualquer aplicação, algumas tentativas têm sido realizadas. Essencialmente, elas visam empurrar a temperatura de transição superparamagnética para temperaturas maiores do que a ambiente. Aparentemente, a tática mais promissora é o uso de matrizes isolantes anti-ferromagnéticas envolvendo os grãos. A idéia central é, através de acoplamento de troca entre as camadas ferro e anti-ferro na interface dos grãos com a matriz, induzir um aumento na barreira de energia entre as duas direções fáceis de magnetização e, com isto, estabilizar o material em fase ferromagnética convencional. Interessante observar que, como será visto no capítulo seguinte, mesmo sendo o primeiro sistema onde o “exchange bias” foi encontrado, os mecanismos físicos presentes em nanogrãos de um núcleo de Co envolto por uma casca de CoO são ainda controversos. Ao contrário de multicamadas anti-ferro/ferro, onde espessuras podem ser variadas de maneira independente e onde, pelo menos até certo ponto, a



morfologia das interfaces pode ser controlada, em grãos magnéticos fenômenos de frustração podem surgir de acoplamentos em esferas. Além disto, como as cascas envolvendo o material ferro são por vezes finas, fenômenos relacionados com a escala do ordenamento do antiferromagneto podem ser cruciais.

## 1.1 Motivação, Métodos e Objetivos

Em 2003, V. Skumryev *et.al.* [5] mostraram que o limite superparamagnético de pequenos grãos magnéticos, na ordem de alguns nanômetros, pode ser suprimido. Neste trabalho, foi encontrada uma temperatura de bloqueio superparamagnética próximo a temperatura ambiente. As amostras consistiram, na oxidação parcial de pequenos grãos de Co, formando um sistema chamado Co “core”/CoO “shell”, imersos numa matriz antiferromagnética de CoO [5, 6]. Tal sistema foi obtido pela técnica chamada “cluster gun deposition”.

Este trabalho foi norteado pela tentativa de explorar os mecanismos de acoplamento de troca entre grãos de Co e a sua vizinhança de CoO. Ao contrário das técnicas de “cluster gun”, onde os grãos de Co são condensados (e eventualmente têm sua superfície oxidada), antes de serem depositados sobre um substrato, nós utilizamos a deposição por “magnetron sputtering”. Esta técnica apresenta um caráter atômico, isto é, o material atinge e é condensado sobre o substrato átomo por átomo. A técnica de sputtering apresenta limitações quanto a possibilidade não apenas de formar grãos mas também controlar sua forma. Em contrapartida, ela é compensada por graus de liberdade que não estão presentes no “cluster gun”. Quando as amostras são produzidas pela deposição sucessiva de materiais, as espessuras nominais dos materiais magnético e anti-ferromagnético podem ser controlados de maneira independente. Além disto, a interposição de camadas não magnéticas é possível, aspecto que foi explorado parcialmente aqui.

Para controlar o processo de formação de grãos de Co sobre CoO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sputtering alternado destes materiais, as amostras tiveram o seus espectros de raios-X extraídos e analisados. Esta técnica, no entanto, na configuração de Bragg-Brentano fornece apenas informação em uma direção perpendicular ao substrato. Ela, tomada isoladamente, não é pois capaz de informar sobre o caráter granular ou não do material magnético. Por isto, a análise de RX foi acompanhada de medidas da impedância em função da frequência, técnica comumente designada de espectroscopia de impedância (IS). Os aspectos essenciais, tanto da IS como da difração de RX a baixos ângulos são apresentados nos capítulos 2 e 3 respectivamente.

A apresentação desta dissertação segue a seguinte estrutura.

No capítulo 2, será apresentada uma revisão teórica das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte em sistemas granulares.

No capítulo 3, são apresentadas as técnicas de produção e caracterização das amostras produzidas, assim como os procedimentos experimentais utilizados nas medidas de impedância em função da frequência e magnetização em função temperatura, usando as técnicas de “zero field cooling” (ZFC) e “field cooling” (FC).

No capítulo 4, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

No capítulo 5, apresentam-se as conclusões, seguido das perspectivas que serão apresentadas no capítulo 6.

## 2 Propriedades Estruturais, Magnéticas e de Transporte

Neste capítulo é apresentada uma revisão teórica, sobre as propriedades e fenômenos relacionados com nano-grãos magnéticos. Por apresentarem dimensões na ordem de poucos nanômetros, a formação de monodomínios é energeticamente favorável, e para valores de temperatura maiores que um valor crítico que depende da barreira de energia anisotrópica dos grãos, uma fase superparamagnética será observada. Para nano-grãos imersos em matrizes isolantes, o mecanismo de transporte de carga, envolve o tunelamento quântico e o bloqueio de Coulomb. Alguns aspectos de “Exchange Bias” e Espectroscopia de Impedância (IS) são também apresentados.

### 2.1 Propriedades Estruturais

As propriedades físicas dos nano-grãos podem ser alteradas pela variação de parâmetros, como a fração volumétrica ( $x_V$ ), ou seja, a razão entre o volume ocupado pelos grãos magnéticos e o volume total do filme, e o diâmetro ( $d$ ), do grão [7]. Na figura 2.1 representada, esquematicamente, a evolução da microestrutura de grãos quando o parâmetro ( $x_V$ ), é variado de 0 a 1. Experimentalmente, em amostras obtidas pela co-deposição de materiais imiscíveis, observa-se que a percolação ocorre para  $x_V \approx x_P \approx 0.5 - 0.6$ .

Na situação em que ( $x_V$ ) está abaixo do valor crítico para percolação, ou seja,  $x_V < x_P$ , os grãos tendem a formar monodomínios e, dependendo da temperatura, podem estar na fase superparamagnética. Em uma situação contrária, quando os grãos estão no regime de percolação  $x_V > x_P$ , há a tendência da formação de multidomínios, e a fase magnética observada é semelhante à de filmes contínuos.

Uma vez que  $x_V$  e  $d$  são definidos, outras características estruturais dos grãos podem ser estabelecidas. Em filmes granulares reais, as partículas apresentam-se com uma distribuição nos tamanhos de grão e não são perfeitamente esféricas.

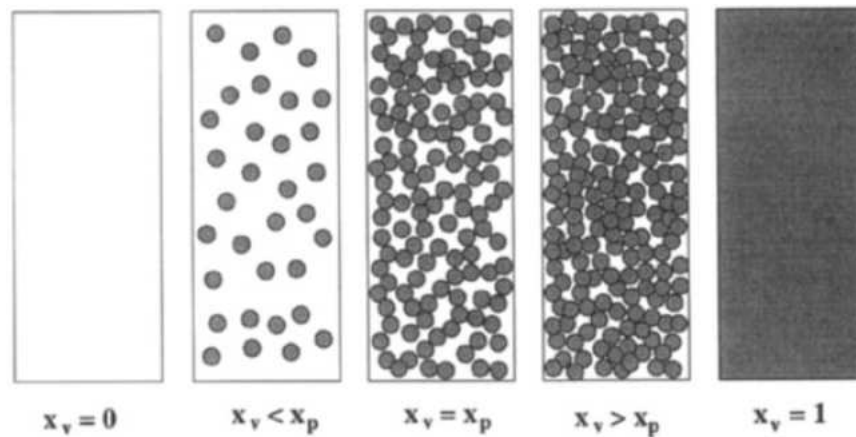


Figura 2.1: Representação esquemática de um sistema de grãos, como função da fração volumétrica do grão ( $0 \leq X_v \leq 1$ ), e a fração volumétrica de percolação  $X_p$  [7]

Para determinar a densidade de grãos, ou mesmo a densidade de partículas, vamos considerar uma situação ideal onde todos os grãos, ou partículas, têm diâmetro  $d = 2r$  e estão distribuídas randomicamente. Sob essas condições pode-se estimar que a densidade de partículas, ou seja, número de grãos por volume é [7]

$$n \approx \frac{2x_v}{d^3}, \quad (2.1)$$

e a distância média entre grãos  $D$ , é

$$D = \left( \frac{1}{2x_v} \right)^{1/3} d, \quad (2.2)$$

A área de interface por volume, proporcional à relação superfície/volume dos grãos, é dada por

$$S = \frac{6x_v}{d}, \quad (2.3)$$

Os sistemas granulares em escala nanométrica apresentam relação superfície/volume muito grandes, o que se reflete nas propriedades estruturais e magnética.

Todas as considerações acima aplicam-se a amostras que, em escala nanométrica, podem ser consideradas isotrópicas. Este é o caso de amostras depositadas por co-sputtering. Quando os sistemas granulares, tal como neste trabalho, são obtidos pela deposição sucessiva, planos de grãos podem ser formados, ou seja, a amostra deixa de ser isotrópica. Distâncias inter-grãos passam a representar distâncias entre grãos em planos paralelos ao substrato, exigindo uma

adaptação das equações acima.

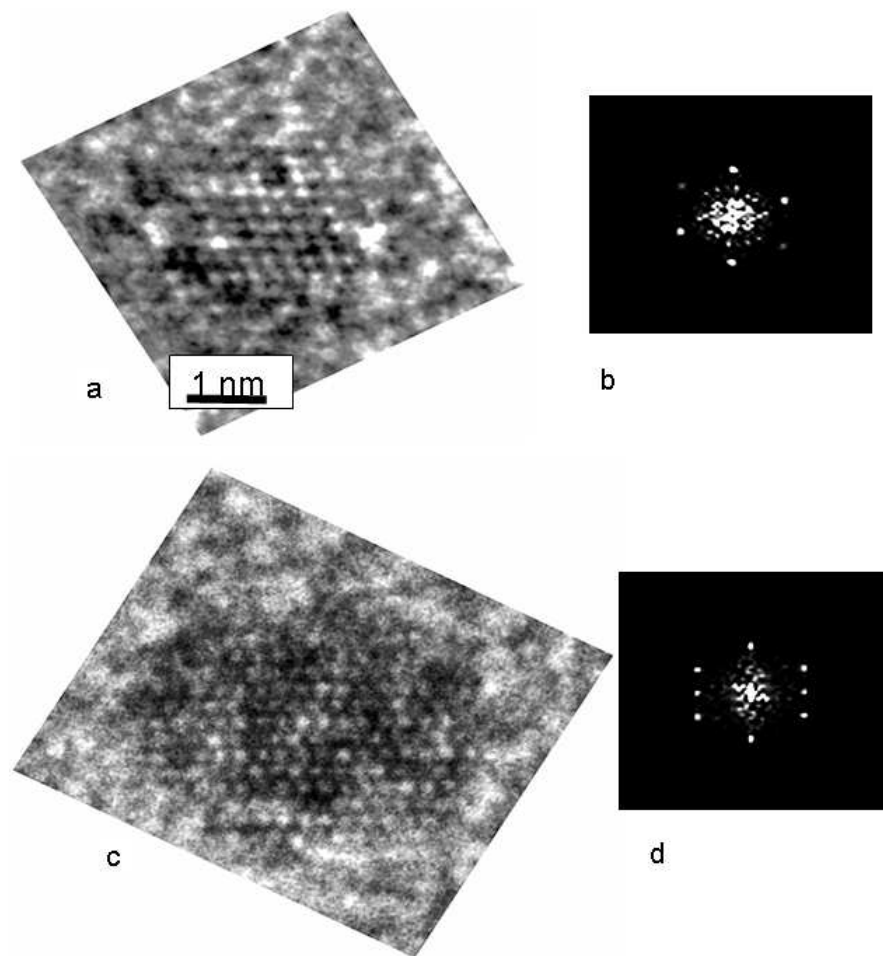


Figura 2.2: (a), (c) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de clusters de Co e (b), (d) suas Transformadas de Fourier: (a), (b) clusters de Co fcc mono-cristal, (c), (d) clusters de Co hcp mono-cristal [48]

Uma ilustração do aspecto morfológico dos grãos pode ser visto na figura 2.2 que apresenta microscopias eletrônicas de alta resolução de grãos de Co dentro de uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . É importante notar que os nano-grãos de Co apresentam duas fases distintas quanto sua estrutura cristalográfica dependendo do tempo de crescimento, isto é, o tamanho do grão. Podem apresentar-se na fase fcc e hcp. É observado que para espessuras nominais aproximadamente entre 0.2 nm e 0.8 nm os grãos estarão na fase fcc (que não é energeticamente favorável em Co massivo), e terão forma esférica. Para espessuras nominais de Co, maiores que aproximadamente 0.8 nm e menores que 2.5 nm (limite de percolação), a estrutura energeticamente favorável será a hcp e terão a forma de pratos (“like platelet”).

## 2.2 Propriedades Magnéticas

Nos sistemas granulares, os grãos magnéticos podem estar aleatoriamente imersos em matrizes que do ponto de vista elétrico e estrutural podem ser isolantes ou condutoras, cristalinas ou amorfas. Geralmente, no caso mais simples, considera-se que as partículas não estão correlacionadas e, dependendo do tamanho do grão, apresentam diferentes mecanismos para a inversão da direção da magnetização sob a ação de um campo externo aplicado [8, 9]. Os grãos podem ser monodomínios ou multidomínios, dependendo da dimensão, da forma, e do material do grão. No caso de multidomínios, a inversão da magnetização, em primeira aproximação, se dá inicialmente pelo movimento das paredes de domínios, seguido pela rotação dos momentos magnéticos. Para partículas monodomínio maiores, a inversão da magnetização ocorre através de rotação coerente, observando-se o enrolamento (curling), particularmente em grãos alongados. Em partículas monodomínio menores, a inversão ocorre através de um movimento de rotação em forma de leque (fanning) [8].

Para partículas, abaixo de um diâmetro crítico  $D_S$ , as partículas tornam-se monodomínios, como mostra a figura 2.3. Podemos observar que para diâmetros menores que  $D_S$  há um decréscimo na coercividade intrínseca atingindo um mínimo em  $D_P$  devido aos efeitos da temperatura que se fazem predominantes, resultando em uma desordem magnética. Tais partículas, que se encontram abaixo de  $D_P$ , são chamadas de superparamagnética.

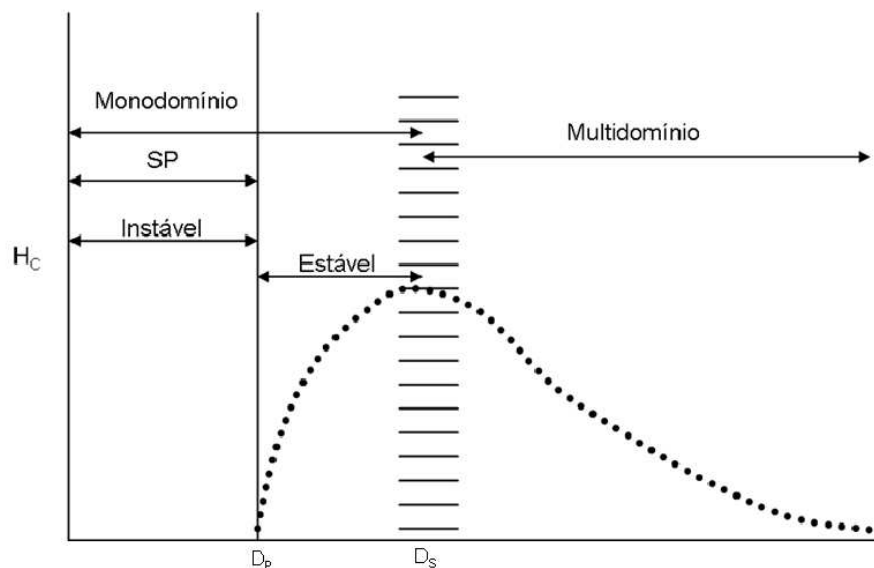


Figura 2.3: Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro das partículas [8]

Grãos ferromagnéticos, que possuem dimensões menores que alguns nanômetros, formam monodomínios. Em 1949, Néel [10] mostrou que se um grão monodomínio for suficientemente

pequeno, flutuações térmicas podem alterar a orientação do momento magnético do grão. Esse comportamento é semelhante à de um paramagneto ideal, exceto pelo tamanho do momento magnético. Por estas similaridades Bean [11], introduziu o nome superparamagnetismo para tal comportamento magnético.

Com a inexistência de um campo magnético externo, a energia térmica  $k_B T$  é maior que a barreira  $KV$  entre as duas orientações da magnetização em um grão com anisotropia uniaxial. Estas orientações decorrem da relação entre a anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma, e a anisotropia de tensão.

A figura 2.4 mostra o perfil da energia de anisotropia uniaxial efetiva na ausência de campo magnético externo. Existem duas posições de equilíbrio do ponto de vista energético, uma em  $\theta = 0$  e outra em  $\theta = \pi$ , sendo que a altura da barreira de energia que separa essas duas posições é  $KV$ .

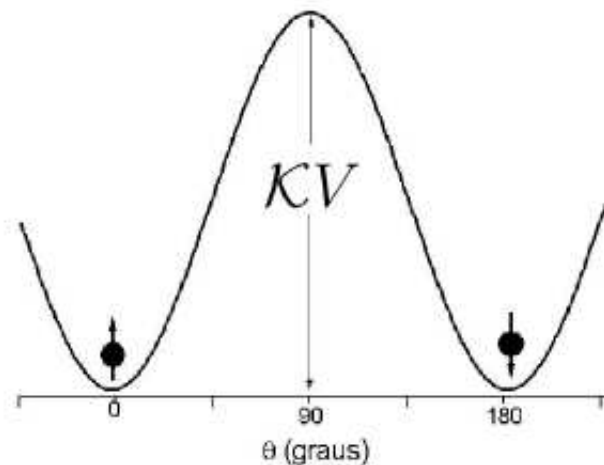


Figura 2.4: Perfil da variação de energia de anisotropia uniaxial de uma partícula em função do ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo fácil, sem campo aplicado [11]

Assim, para que a magnetização do grão passe de uma posição de equilíbrio à outra, a energia térmica  $k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura, deve ser maior que a altura da barreira de energia  $KV$ . Nesta situação, o vetor magnetização do grão pode responder a mudanças na temperatura ou a presença de campos magnéticos externos e o equilíbrio térmico superparamagnético é estabelecido num tempo muito curto. Numa situação oposta, quando  $k_B T < KV$ , a barreira de energia anisotrópica obstrui a inversão dos vetores momento magnético, e o grão permanece num estado de equilíbrio com um tempo de relaxação característico  $\tau$ .

Quando um campo magnético é aplicado, a energia da partícula é dada por:

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta, \quad (2.4)$$

onde  $H$  é o campo magnético aplicado,  $\mu$  é o momento magnético e  $\theta$  é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização.

Neste caso, a orientação dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado é favorecida e a barreira de energia é dada pela diferença entre os mínimos de energia, ou seja,

$$\Delta E = KV \left( 1 - \frac{HM_S}{2K} \right)^2, \quad (2.5)$$

Tal situação está mostrada na figura 2.5.

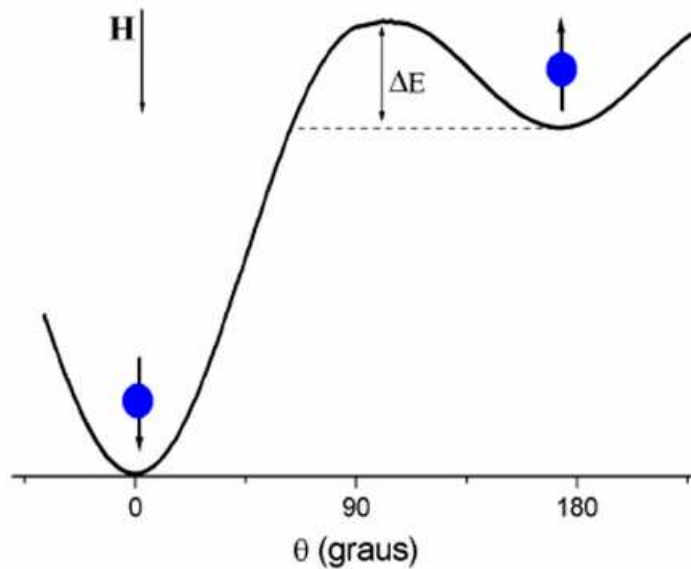


Figura 2.5: Perfil da variação de energia de anisotropia uniaxial de uma partícula em função do ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo fácil, com campo aplicado [11]

Devido às suas semelhanças com os sistemas paramagnéticos, o formalismo de Langevin pode ser usado para determinar a magnetização  $M$  de um conjunto de grãos não interagentes, cuja anisotropia pode ser desconsiderada, ou seja,  $K = 0$ . Dessa forma a teoria clássica do paramagnetismo pode ser aplicada e a curva de magnetização do conjunto de grãos magnéticos em uma matriz não magnética, será dado por

$$M = n\mu L \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right), \quad (2.6)$$

onde  $M$  é a magnetização do conjunto,  $n$  o número de grãos por unidade de volume,  $\mu = M_S V$



é o momento magnético por grão e  $n\mu = M_S$  é a magnetização de saturação do conjunto. A magnetização reduzida  $M/M_S$  é a própria função de Langevin.

O comportamento superparamagnético clássico impõe, no mínimo, duas condições:

- As curvas de magnetizações medidas a diferentes temperaturas sobrepõem-se quando expressas em função de  $H/T$ .
- Não há curva de histerese, ou seja, a coercividade e a remanência devem ser zero.

Estes dois aspectos estão mostrados na figura 2.6.

No entanto, como essa é uma visão muito simplificada dos sistemas de nanopartículas, geralmente são observados desvios em relação a esse comportamento clássico, causados pela presença de uma distribuição de tamanhos, por efeitos de interações magnéticas e de anisotropias.

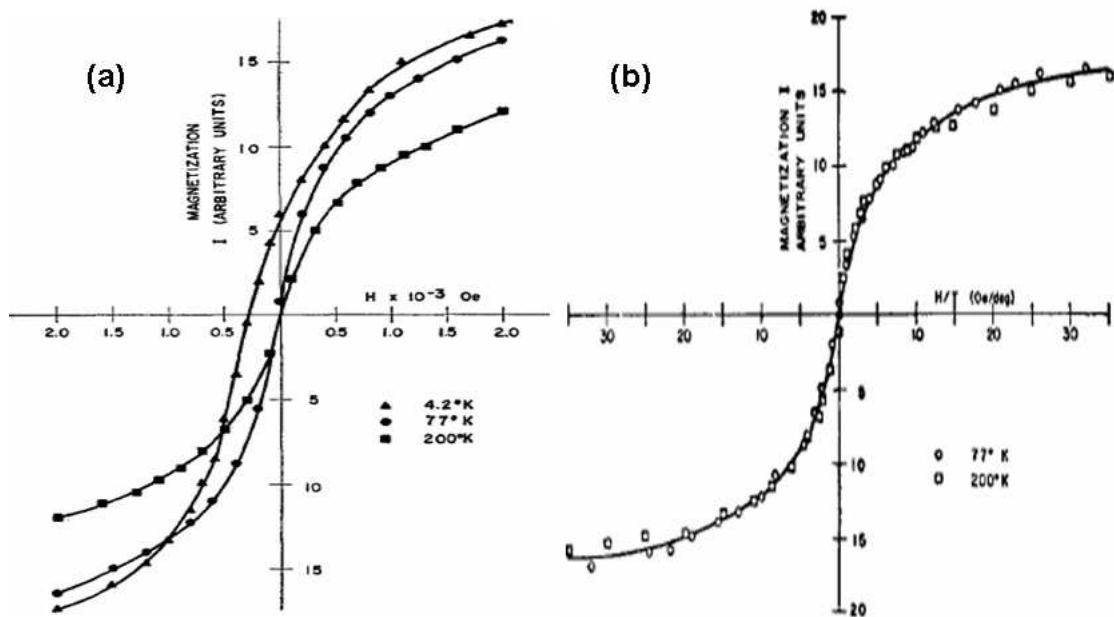


Figura 2.6: Curvas de magnetização de partículas de ferro com 44 Å de diâmetro [11]. (a) mostra de curvas de magnetização para três diferentes temperaturas, (b) mostra a superposição das curvas para  $H/T$ .

Para determinar o comportamento da magnetização, os valores críticos de temperatura e o volume das partículas, é preciso considerar a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico. Supomos um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial inicialmente sujeito a ação de um campo magnético. Quando em  $t = 0$  o campo for retirado, algumas partículas terão a magnetização invertida, assim a magnetização do conjunto tenderá a diminuir. A taxa para qualquer tempo, com que a magnetização irá diminuir será proporcional à magnetização

existente neste dado tempo e ao fator de Boltzmann  $e^{-KV/k_B T}$ . Este fator dá a probabilidade de uma partícula ter energia térmica suficiente para superar a barreira de energia  $\Delta E = KV$ , necessária para ocorrer à inversão. Segue que

$$\frac{-dM}{dt} = f_0 M e^{-KV/k_B T} = \frac{M}{\tau}, \quad (2.7)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $f_0$  é um fator de frequência com valor aproximadamente de  $10^9 s^{-1}$  [8]. Para encontrar como a magnetização remanente decresce com o tempo, integramos a equação acima. Logo

$$M_R = M_S e^{-t/\tau}, \quad (2.8)$$

onde  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $t$  é o tempo após o campo ser retirado e  $\tau$  é o tempo de relaxação, dado por:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/k_B T}, \quad (2.9)$$

onde  $\Delta E = KV$  é a altura da barreira de energia.

Em uma medida típica DC, o tempo de relaxação é de aproximadamente 100 segundos. Atribuindo este valor para  $\tau$  temos  $10^{-2} = 10^9 e^{-KV/k_B T}$  e o volume crítico  $V_C$  será dado por

$$V_C = 25 \frac{k_B T}{K}, \quad (2.10)$$

Esta expressão mostra que o volume crítico das partículas é diretamente proporcional à temperatura de transição.

A partir da eq. 10 podemos definir para um volume específico, uma temperatura de bloqueio  $T_B$ , que numa medida típica da ordem de 100 segundos, é dado por

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}. \quad (2.11)$$

Durante o tempo de medida, as partículas com volume  $V$  estarão no estado superparamagnético para temperaturas acima de  $T_B$ , e no estado bloqueado para valores menores que  $T_B$ . Com a redução da temperatura do sistema, ocorre a aparecimento de histerese e consequentemente o desaparecimento do superparamagnetismo. Se as partículas de certo volume  $V$  são resfriadas

até a temperatura  $T_B$ , onde a energia térmica não é mais suficiente para vencer a barreira de energia anisotrópica, estas ficam então com seus momentos magnéticos bloqueados e uma fase ferromagnética será observada.

Este comportamento, no entanto, é bem descrito para sistemas constituídos de grãos magnéticos imersos em meios isolante como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou meios metálicos como  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ . Para grãos obtidos através de materiais não miscíveis, a  $T_B$  aumenta de valor quando a concentração do material magnético aumenta.

Na região abaixo de  $T_B$ , as coercividades das partículas monodomínios são geralmente maiores que aquelas de material em sua forma massiva. Logo, igualando a eq. 2.5 a  $25k_B T$ , temos o campo coercivo  $H_C$  das partículas dado por

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left( 1 - \left( \frac{25k_B T}{KV} \right)^2 \right), \quad (2.12)$$

Está equação descreve o campo coercivo a partir de  $T \approx 0$ , onde  $H_C$  aproxima-se de  $2K/M_S$ . Para  $T \approx KV/25k_B$ , região da temperatura de transição, campo coercivo aproxima-se de zero e o superparamagnetismo ideal começa [11].

A dependência do  $H_C$  com a temperatura é dominada pela relaxação superparamagnética, que a partir das equações 11 e 12 conduzem a

$$H_C(T) = H_C(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (2.13)$$

Também é importante considerar o comportamento da susceptibilidade magnética com a temperatura dos nano-grãos. Em geral,  $\chi$  aumenta com o aumento da temperatura até um máximo na temperatura  $T_B$ . Acima de  $T_B$  a  $\chi$  cai hiperbolicamente [12].

Quando  $T > T_B$  a partícula é superparamagnética, e a magnetização da partícula é dada pela função de Langevin  $M = n\mu L(\mu H/k_B T)$ . Em geral as medidas de susceptibilidade são realizadas aplicando campos pequenos às amostras. Sendo assim para pequenos valores de  $H$  e baixas temperatura, a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação  $(\mu H/k_B T)/3$ . Desta forma, a magnetização da partícula torna-se:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}, \quad (2.14)$$

e a susceptibilidade para a partícula superparamagnética  $\chi = M/H$  é dada por

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B T}, \quad (2.15)$$

sendo  $\mu = M_S V$  o momento magnético da partícula, e  $N = 1/V$  o numero de partículas por unidade de volume. Então

$$\chi_{sp} = \frac{M_S V^2}{3k_B T}, \quad (2.16)$$

Quando  $T < T_B$  a partícula está bloqueada e sua magnetização se orienta de forma a minimizar a energia livre. Quando um pequeno campo magnético  $H$  é aplicado, formando um ângulo  $\alpha$  com a direção de fácil magnetização, temos que a energia livre será dada por

$$E = K \sin^2 \theta - M_S H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.17)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre  $M_S$  e a direção anisotrópica uniaxial. A susceptibilidade da partícula, considerando a média das orientações possíveis entre o campo aplicado e a direção de fácil magnetização, é dado por

$$\chi_{bl} = \frac{2}{3} \frac{H_S}{H_{an}}, \quad (2.18)$$

onde  $H_{an}$  é chamado de campo de anisotropia da partícula,  $H_{an} = 2K/M_S$ .

A susceptibilidade, será

$$\chi_{bl} = \frac{M_S^2}{3K}, \quad (2.19)$$

Para temperaturas elevadas, o sistema é superparamagnético e a  $\chi$  é uma função decrescente da temperatura, sendo na  $T_B$  o valor máximo da  $\chi$ .

### 2.2.1 Exchange Bias

Quando um sistema formado por materiais com uma interface ferromagnética (FM) - anti-ferromagnética (AFM) é resfriado abaixo da temperatura de Néel ( $T_N$ ) do material AFM (com a temperatura de Curie ( $T_C$ ), do FM maior que  $T_N$ ), uma anisotropia é induzida no material FM devido à interação de troca que ocorre nesta interface [13]. Foi observado um deslocamento na curva de Histerese, de partículas de Co parcialmente oxidadas resfriadas abaixo da  $T_N$  [14].

Este deslocamento foi atribuído à interação de troca direta entre o “core” (núcleo) Co (FM) e a “shell” (casca) CoO (AFM), interação esta que foi designada “Exchange Bias” [15, 16]. O estudo do exchange bias em nanopartículas FM-AFM foi recentemente encontrado aplicação para a fabricação de materiais magnéticos permanentes, e para gravação de mídia magnética [17, 18].

A principal indicação da existência de exchange bias é o deslocamento da curva de magnetização ao longo do eixo do campo aplicado, após o material ser resfriado em campo magnético desde uma temperatura superior à  $T_N$ , como mostra a figura 2.7a. A curva passa então a estar centrada em torno do campo de “exchange” ( $H_E$ ). Em nanoestruturas, o mais comum é o aumento do campo coercivo  $H_C$ , figura 2.7b.

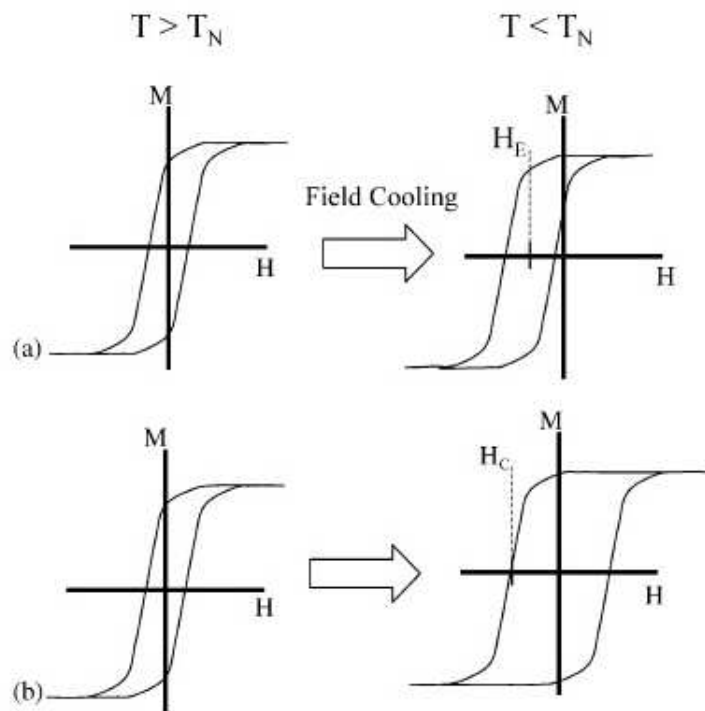


Figura 2.7: Representação esquemática dos principais efeitos induzidos pelo acoplamento de “exchange” na interface de materiais AFM-FM. (a) Curva de magnetização deslocada e (b) aumento do campo coercivo  $H_c$  [17].

O fenômeno de “exchange bias” pode ser descrito em termos de um alinhamento paralelo dos spins do material AFM e dos spins do material FM, na interface entre os dois, que ocorre durante o processo de resfriamento em campo (“field cooling”). O acoplamento entre os spins AFM e FM na interface exerce um torque adicional nos spins FM, que é superado por um campo externo. De acordo com esse modelo, dois casos limites diferentes podem ser preditos, dependendo da intensidade da anisotropia magnética do AFM. Se a anisotropia magnética do AFM for grande, deve-se observar somente um deslocamento, em relação a  $H = 0$ , na curva de magnetização, enquanto para pequenas anisotropias magnéticas do AFM, o efeito observado

deve ser somente um aumento no campo coercivo. Em geral, ambos os efeitos podem ser observados simultaneamente, devido, por exemplo, aos defeitos estruturais ou a distribuição do tamanho do grão, que ocasiona variações na anisotropia da AFM.

Na figura 2.8 está mostrada esquematicamente a configuração do spin na camada FM e na AFM, antes e depois do processo “field cooling” [17].

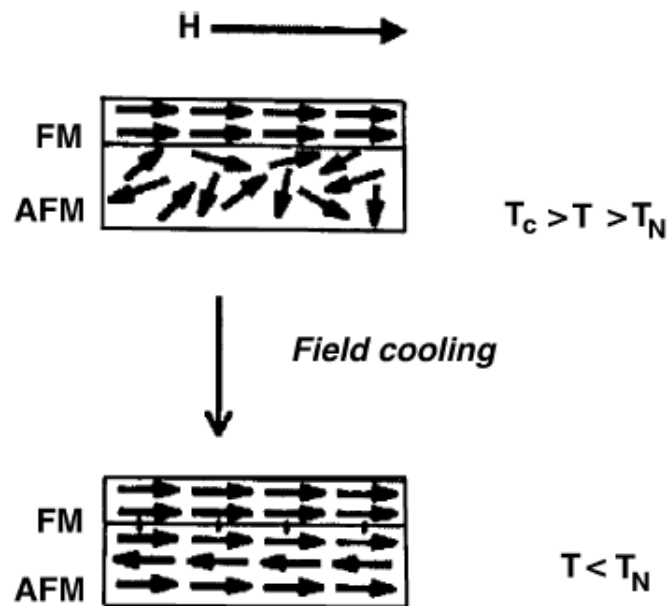


Figura 2.8: Diagrama esquemático da configuração do spin de um acoplamento AFM-FM antes e depois do processo “field cooling” [17].

Se um campo magnético é aplicado numa temperatura  $T$  de modo que  $T_N < T < T_C$  e o campo magnético for intenso o suficiente, todos os spins no material FM se alinharão em paralelo ao campo magnético aplicado  $H$  o que levará o material FM à saturação. Enquanto isso, os spins no material AFM permanecerão distribuídos aleatoriamente, desde que  $T_N < T$ . Quando o material FM-AFM é resfriado passando por  $T_N$ , uma ordem no material AFM é estabelecida. Durante o processo de resfriamento, na interface AFM-FM, o mais provável é que os spins de ambos interajam entre si. Além disso, a primeira camada de spins no material AFM tenderá a alinhar-se paralelamente aos spins do material FM (assumindo uma interação ferromagnética na interface), enquanto as sucessivas camadas do material AFM irão orientar-se antiparalelas entre si, de modo que a magnetização no AFM seja zero.

Uma configuração intuitiva de spin, para o acoplamento AFM-FM, para diferentes estágios de uma curva de magnetização é mostrada esquematicamente na figura 2.9 [17].

Após o processo “field cooling”, os spins da interface dos materiais AFM e FM estão alinhados paralelamente [figura 2.9 (a)]. Quando o campo magnético externo é revertido, os spins FM começam a rodar. No entanto, se a anisotropia for grande o suficiente, que é o caso mais

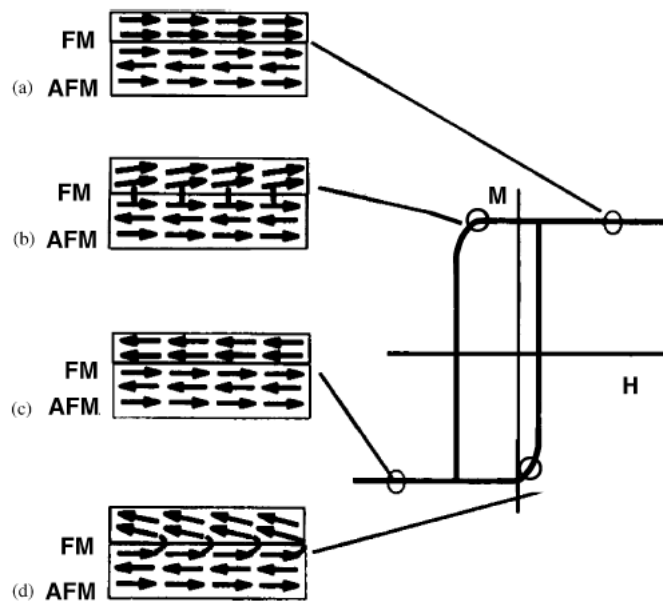


Figura 2.9: Diagrama esquemático da configuração do spin de um acoplamento AFM-FM em diferentes estágios de uma curva de magnetização deslocada, para um sistema com  $K_{AFM}$  grande [17].

freqüente, os spins no AFM permanecerão fixos. Consequentemente, devido ao acoplamento na interface, os spins AFM exercem um torque microscópico nos spins FM, forçando-os a manter-se na posição original [figura 2.9 (b)]. Por essa razão, o campo magnético necessário para inverter a magnetização no FM, será maior que se o FM não estivesse acoplado com o AFM, isto é, um campo magnético extra será necessário para superar o torque microscópico exercido pelos spins AFM. Como resultado, o campo coercivo no lado negativo do campo magnético é aumentado [figura 2.9 (c)]. Inversamente, quando o campo magnético é invertido para valores positivos, a rotação dos spins FM será mais fácil que para um FM não acoplado, já que a interação com os spins AFM não favorecerá a inversão da magnetização, isto é, o AFM exercerá um torque microscópico na mesma direção do campo magnético aplicado [figura 2.9 (d)]. Portanto, o campo coercivo do lado positivo do campo aplicado será menor. Esse efeito apresentará uma assimetria em relação ao zero do campo aplicado  $H_E$ . Por isso, os spins FM apresentam somente uma configuração estável na magnetização, ou seja, anisotropia unidirecional.

Para o caso em que valor de  $K_{AFM}$  é pequeno temos uma situação diferente, mostrada na figura 2.10.

Como no caso anterior, após o processo “field cooling” os spins nas duas camadas estão alinhadas na mesma direção [figura 2.10(a)]. Neste caso, quando o campo magnético é invertido e os spins no FM começam a rodar, se a anisotropia for suficiente baixa, os spins no AFM poderão ser carregados pelos spins FM [figura 2.10 (b)]. Em outras palavras, será mais favorável energeticamente a rotação coerente dos spins FM e AFM. A anisotropia extra, associada com a

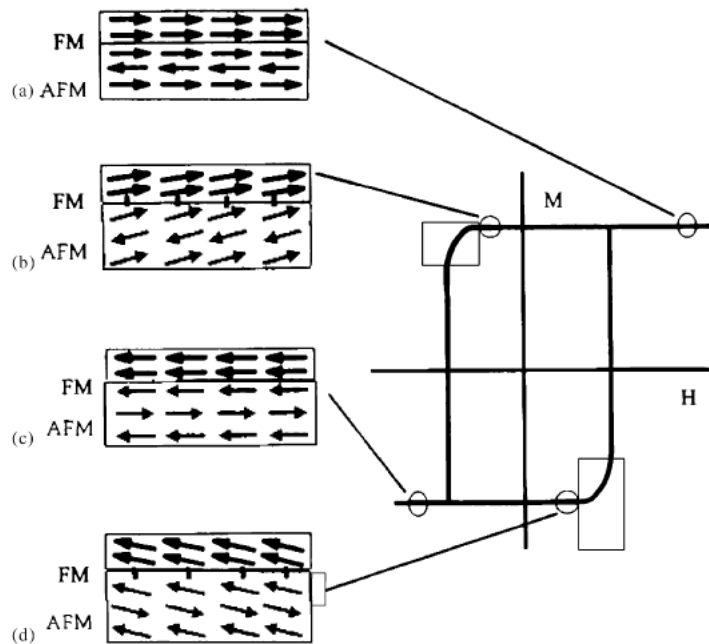


Figura 2.10: Representação esquemática da configuração do spin de uma bicamada AFM-FM, em diferentes estágios, para um sistema com  $K_{AFM}$  pequeno [17].

criação de uma irreversibilidade na estrutura AFM traduz a mudança acentuada na coercividade. Um comportamento análogo é observado após a saturação em campo negativo [figura 2.10 (c)] e [figura 2.10 (d)]. Nesse caso, embora não seja observado o deslocamento da curva de magnetização, o campo magnético necessário para inverter a magnetização em ambos os lados torna-se grande, isto é, a curva de magnetização torna-se mais larga.

Outras classes de sistemas que apresentam “exchange bias”, são partículas, que por oxidação parcial, formam uma estrutura chamada “core-shell”, ou seja, estruturas “núcleo-casca” onde o “núcleo” é o material ferromagnético e a “casca” é a superfície oxidada, que pode ser um material Antiferromagnético ou Ferrimagnético [figura 2.11]. Muitos metais de transição oxidados são conhecidos por apresentarem uma fase antiferromagnética, tais como CoO, NiO e FeO.

Recentemente foi mostrado que um sistema de nanopartículas de Co “núcleo” CoO “casca”, são superparamagnéticas quando introduzidas numa matriz paramagnética de  $Al_2O_3$  com  $T_B = 10K$ . Por outro lado, quando este sistema Co “núcleo” CoO “casca” é introduzido numa matriz antiferromagnética de CoO, é evidenciado o “exchange bias”. Ao ser introduzido na matriz AFM, devido ao acoplamento de exchange na interface matriz-partícula, as nanopartículas apresentam um comportamento coletivo. Este comportamento se manifesta com grande efeito na espessura do AFM, além de aumentar a energia da barreira, que por sua vez aumentará a temperatura de bloqueio superparamagnética dos Co “núcleos” para valores próximos à ambiente



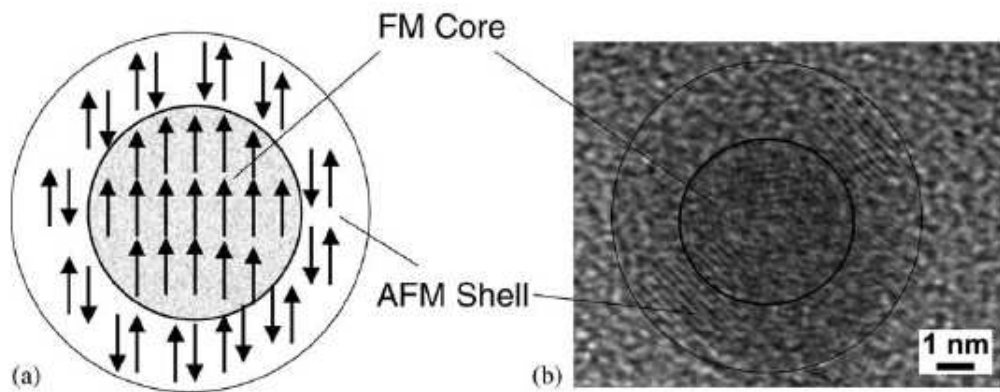


Figura 2.11: (a) Desenho esquemático de uma estrutura “core-shell” e (b) imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de uma partícula de Co oxidada [17].

[5], como mostrado na figura 2.12.

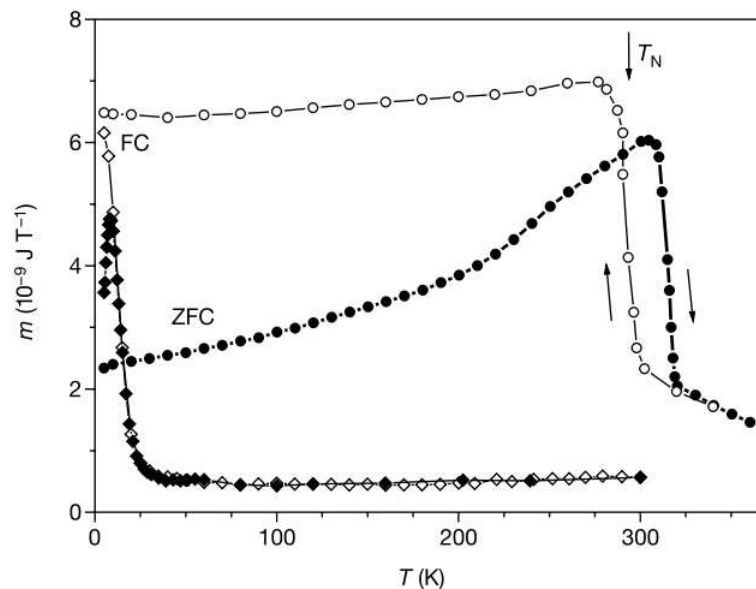


Figura 2.12: Variação do momento magnético das partículas  $\text{Co}_{core} \text{CoO}_{shell}$  de 4 nm em função da temperatura para os processos de ZFC (símbolos fechados) e FC (símbolos abertos). Partículas imersas numa matriz paramagnética de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (losângulos) e partículas imersas numa matriz de CoO (círculos). O campo magnético aplicado para realizar as medidas de FC foi de  $\mu_0 H = 0.01 T$  [5].

É importante destacar que o aumento da temperatura de bloqueio superparamagnética dos Co “núcleo”, devido tanto ao “exchange bias” quanto às interações dipolar, foi observado em sistemas FM-AFM [19, 20, 21] e FM-(Ferri-) [22, 23, 24, 25]. Além disso, foi mostrado que estados coletivos, como “superspin-glass” [26, 27, 28, 29], “superferromagnetismo” [30, 31, 32] surgem em nanoestruturas ferromagnéticas devido a um aumento na intensidade das interações.

## 2.3 Transporte de Carga em Nano-grãos Separados por Matrizes Isolantes

### 2.3.1 Tunelamento Quântico e Bloqueio de Coulomb

As propriedades elétricas de filmes descontínuos podem ser entendidas pelo tunelamento entre os grãos metálicos separados pela barreira isolante, com a densidade de portadores dado pelo equilíbrio na densidade de carga dos grãos obedecendo à distribuição de Boltzmann [33]. Esse tunelamento, no entanto, é dependente da distância entre grãos, ou seja, da espessura do material isolante. A dependência da resistência com a temperatura decorre não do processo de tunelamento, mas do número de grãos com cargas disponíveis para ao tunelamento. Desta forma a resistência pode ser escrita como

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.20)$$

onde  $E_a$  é uma energia de ativação, e dependerá do tamanho do grão [34, 35].

Em sistemas constituídos de grãos imersos em matrizes isolantes, o tamanho do grão, além de ter importância na temperatura onde ocorre a transição SPM-FM (superparamagnética - ferromagnética), tem efeitos sobre as propriedades de transporte elétrico. Para grãos muito pequenos a baixas temperaturas, à barreira de potencial para o tunelamento (que depende do material isolante) será adicionada uma barreira que está relacionada com o aumento da energia eletrostática, tal fenômeno é conhecido como Bloqueio de Coulomb.

O tunelamento do elétron para o interior de um grão aumenta a energia eletrostática (de Coulomb) desse grão. A energia eletrostática desse grão será dada por  $E_C = e^2/2C$  onde  $e$  é a carga do elétron e  $C$  é a capacitância do grão que pode ser expressa por  $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon d$  onde  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são as permissividades do material e do vácuo, respectivamente. Na situação de grãos muito pequenos  $C$  assume valores relativamente pequenos e  $E_C$  pode alcançar altos valores de energia. Dessa maneira, só poderão tunelar os elétrons com energia acima de  $E_C$ , caso isso não ocorra diz-se que o grão está bloqueado. Portanto, para que o grão seja desbloqueado, ou é aplicado um potencial ( $V \gg E_C$ ) ou aumenta-se a energia térmica ( $k_B T \gg E_C$ ).

Numa situação em que temos apenas um grão com elétrons tunelando pela aplicação de uma tensão  $V$ , a relação entre  $V$  e o processo de tunelamento nos fornece degraus na curva  $I$  versus  $V$  [36]. Os degraus da tensão têm largura  $e/C$  e no primeiro degrau da corrente a altura tem valor  $e/2RC$  e nos degraus seguintes valores de  $e/RC$  [37]. Para o tratamento de sistemas

envolvendo grãos imersos em uma matriz isolante, a variação do tamanho dos grãos resulta em potenciais de bloqueio que espalham-se em torno de um valor médio e, conseqüentemente, os degraus não são observados.

Uma abordagem mais detalhada do bloqueio de Coulomb incluindo seu tratamento quântico pode ser encontrada nas referências [38, 39].

Nano-grãos metálicos separados por um material isolante, pode ser pensado como um complexo arranjo de capacitores e resistores [40]. Assim, a resposta elétrica deste sistema é esperada ser função da frequência. Para altos valores de frequência, devido ao “shunting” dos “capacitores”, a parte real de impedância e a TMR vão à zero. Por outro lado, quando a frequência vai para zero a magnetoimpedância túnel (TMI) aproxima-se de valores da TMR DC [41].

O estudo da resposta elétrica como função da frequência permite prever o comportamento da TMR e pode fornecer informações adicionais sobre a estrutura por medidas analisadas por Espectroscopia de Impedância (IS).

### 2.3.2 Transporte em função da Frequência (Espectroscopia de Impedância)

Espectroscopia de Impedância (IS) [42] é uma maneira de investigar o caráter estrutural de materiais e o transporte de carga nas regiões de interface destes materiais. Pode-se aplicar a espectroscopia de impedância para metais, isolantes, e semicondutores entre outros. A investigação dos materiais por IS nos fornece resultado quanto às propriedades elétricas, a condutividade e constante dielétrica do material.

A grandeza física de interesse nas medidas de IS é a impedância. A abordagem geralmente usada consiste em aplicar uma tensão ou corrente AC com uma frequência aos eletrodos e observar a resposta da tensão ou corrente, através das partes real e imaginária da impedância em função da frequência.

A impedância é definida por  $Z(\omega) = Z' + iZ''$  onde  $Z'$  é a parte real da impedância e  $Z''$  a parte imaginária da impedância. Quando uma tensão  $v(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$ , onde  $\omega = 2\pi f$ , é aplicada ao material, uma corrente  $i(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)$  será medida, onde  $\theta$  é a diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente. A impedância em módulo no material será dada por  $Z(\omega) = V_0/I_0$ .

Quando no estudo da IS quer-se separar os efeitos oriundos do material e da interface em relação ao eletrodo, outras quantidades derivadas da impedância como a admitância (Y), a função módulo (M), a constante dielétrica complexa ou permissividade elétrica  $\epsilon$  podem ser interes-

santes. A IS é uma ferramenta muito útil para a análise de diversas quantidades físicas que influenciem a condutividade de um sistema constituído de material e eletrodo. No específico caso deste trabalho, devido à natureza do transporte eletrônico, os eletrodos não desempenham papel relevante na resposta do sistema.

A impedância terá um comportamento puramente resistivo quando  $\theta = 0$  e, portanto  $Z(\omega) = Z'(\omega)$ . Neste caso  $Z$  é independente da frequência. No entanto, geralmente  $Z$  depende da frequência e dessa forma a IS consistirá de medidas de  $Z$  em função de  $Z(\omega)$  num grande intervalo de frequência. A partir das medidas de impedância em função da frequência é que se retiram as informações das propriedades elétricas do sistema amostra/eletrodo.

Para analisar os resultados experimentais usando a espectroscopia de impedância, faz-se necessário encontrar um circuito equivalente que apresente as mesmas respostas elétricas da amostra. Uma vez encontrado este circuito, torna-se viável a obtenção de informações relevantes da amostra em questão.

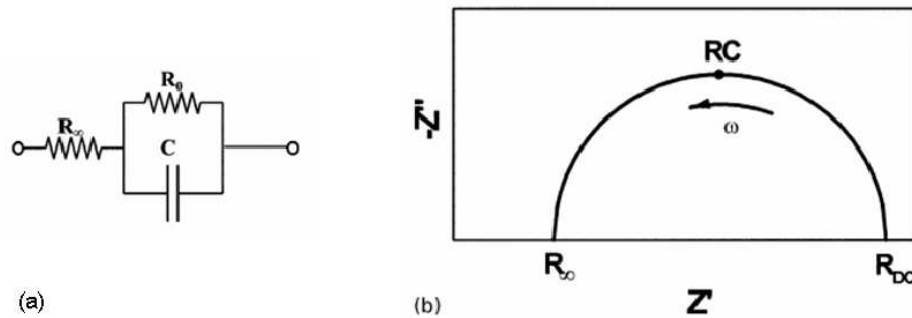


Figura 2.13: (a) Circuito composto de elementos ideais e (b) a curva de impedância  $Z^*$  com o sentido crescente de  $\omega$ .

Um circuito RC com elementos ideais como o da figura 2.13 (a) é descrito por uma única constante de tempo  $\tau = RC$  onde  $R$  é a resistência e  $C$  é a capacitância. Ele gera, através de uma função de Debye  $D(\omega\tau) = D' - iD'' = (1 + i\omega\tau)^{-1}$ , um semi-círculo perfeito no plano complexo da impedância como mostrado na figura 2.13 (b) [43].

Para o circuito da figura 2.13 (a), a impedância será dada por

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega RC}, \quad (2.21)$$

que pode ser separada nas partes real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  através de

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad (2.22)$$

e

$$Z'' = \frac{-i\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad (2.23)$$

Como comentado anteriormente, o modelo descrito acima se aplica, somente para sistemas que apresentam como resultado um semi-círculo perfeito no plano complexo da impedância, e para tais casos o circuito que descreve esse comportamento é constituído apenas de componentes ideais.

Contudo, materiais reais muitas vezes não conduzem a medidas com semi-círculos perfeitos. Quase sempre são observados semi-círculos comprimidos no plano complexo da impedância, e que não podem ser descritos pela relação de Debye devido ao aparecimento não de um tempo de relaxação, mas de uma distribuição dos tempos de relaxação.

Para analisar materiais reais por IS, é necessário fazer uma adaptação no circuito da figura 2.13. Para tal faz-se o uso do circuito da figura 2.14, que é constituído de resistores, capacitores e vários elementos que são distribuídos pelo elemento de fase constante (CPE). A justificativa para a escolha do CPE é porque ele não pode ser aplicado para todas as frequências [44].

A impedância de um circuito constituído de um CPE é dado por

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega\tau)^{\Psi_Z}} = \frac{1}{A_0(i\omega)^{\Psi_Z}}, \quad (2.24)$$

onde  $A_0$  e  $\Psi_Z$  são parâmetros independentes da frequência e que podem depender da temperatura,  $0 < \Psi_Z < 1$ . É importante observar que para  $\Psi_Z = 1$  a equação acima descreve um capacitor ideal e para  $\Psi_Z = 0$  a equação descreve um resistor ideal.

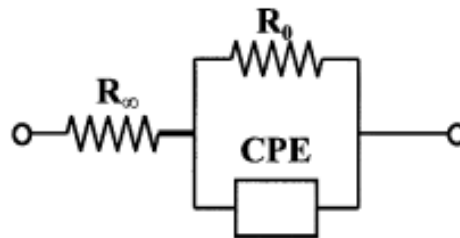


Figura 2.14: Circuito constituído de um CPE no lugar da capacitância [42].

O circuito da figura 2.14 será descrito por um semi-círculo comprimido no plano complexo de  $Z$ . Essa compressão, no entanto, depende do parâmetro  $\Psi_Z$  do elemento de fase constante (CPE). A impedância  $Z$  para o circuito da figura 2.14, que leva em conta os parâmetros reais e microscópicos do sistema, será dado por [45, 46],

$$Z = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{\Psi_Z}}, \quad (2.25)$$

onde  $R_\infty$  é resistência para o limite ( $\omega \rightarrow \infty$ ),  $R_0$  é resistência para o limite ( $\omega \rightarrow 0$ ),  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $\Psi_0$  é a largura de uma distribuição homogênea dos tempos de relaxação. Numa situação em que  $R_\infty = 0$ , a equação 2.25 pode ser escrita como

$$Z = \frac{R_0}{1 + (i\omega\tau)^{\Psi_Z}} = \frac{R_0}{1 + A_0 R_0 (i\omega)^{\Psi_Z}}, \quad (2.26)$$

e, descreve o circuito com a combinação de um resistor  $R_0$  e um CPE com parâmetro  $A_0$ , onde  $\tau = (A_0 R_0)^{1/\Psi_Z}$ .

Uma questão importante é determinar a contribuição das partes real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  da impedância, que poder ser feito separando-as a partir da equação 2.26. Assim

$$Z' = R_\infty + \frac{R_0 - R_\infty}{2} \left( 1 - \frac{\sinh(1 - \alpha)x}{\cosh(1 - \alpha)x + \sin(\alpha\pi/2)} \right), \quad (2.27)$$

e

$$Z'' = \frac{R_0 - R_\infty}{2} \left( \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh(1 - \alpha)x + \sin(\alpha\pi/2)} \right), \quad (2.28)$$

onde  $x = \log(\omega\tau_0)$  e  $0 < \alpha < 1$ . Nas equações 2.27 e 2.28 usamos  $\Psi_Z = 1 - \alpha$ , para a largura das distribuições dos tempos de relaxação e  $\tau = \tau_0$  para o tempo de relaxação médio. Existem dois limites em que às equações 2.27 e 2.28 produzem a curva de Debye para um único tempo de relaxação. No primeiro limite, para valor de  $\alpha = 0$  o elemento de fase constante (CPE) representa um capacitor ideal, já no segundo limite para  $\alpha = 1$ , o CPE representará um resistor ideal. Para  $0 < \alpha < 1$ , as equações 2.27 e 2.28 podem ser descritas por uma distribuição dos tempos de relaxação e como consequência, uma curva comprimida no plano complexo da impedância será observada.

Para  $\alpha \neq 0$ , o modelo proposto por Cole e Cole (chamados “Cole-Cole plots”), pode descrever a largura das distribuições dos tempos de relaxação. Em analogia em nível de impedância, a tratamento Cole-Cole foi feito para a constante da permissividade elétrica complexa [47].

Na figura 2.15, são mostradas as curvas no plano complexo da impedância, para amostras granulares de Co imerso em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no limite de percolação. O circuito equivalente usado é constituído de um CPE e as linhas contínuas são os ajustes usando as equações 2.27 e 2.28

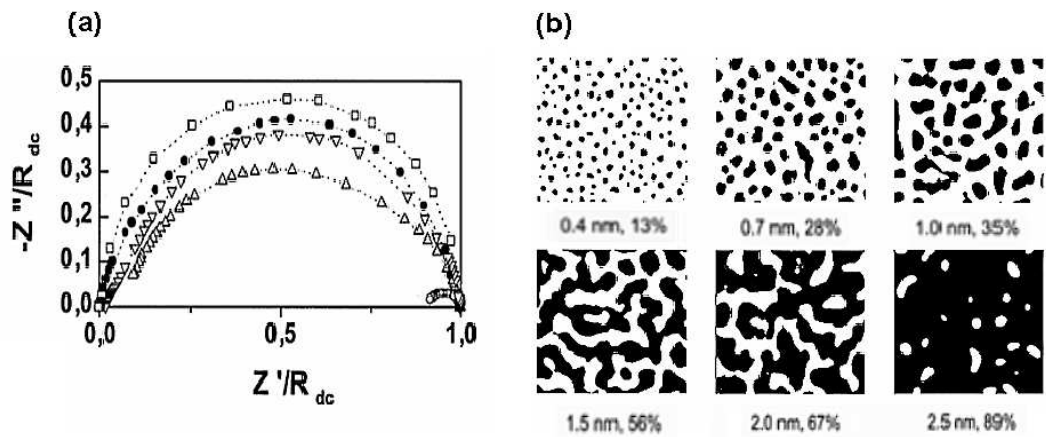


Figura 2.15: (a) Curva de  $Z^*$  para as amostras granulares de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  com diferentes espessuras de Co: ( $\circ$ ) 2.0 nm, ( $\triangle$ ) 1.75 nm, ( $\nabla$ ) 1.5 nm, ( $\bullet$ ) 1.25 nm e ( $\square$ ) 1.0 nm. Ambos os eixos foram normalizados para os valores de  $R_{dc}$ ; (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para diferentes espessuras nominais de Co [41].

acopladas.

## 3 Técnicas e Procedimentos Experimentais

### 3.1 Sistemas de deposição por “sputtering”

A deposição por “sputtering” apresenta um conjunto de qualidades que a torna uma das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes finos. Entre os quais se destacam a

- boa aderência do filme ao substrato e a excelente reprodutibilidade,
- formação de estruturas compactas, pois em baixas pressões (alguns mTorr) átomos chegam ao substrato com energias comparáveis com as que possuíam quando saíram do alvo,
- facilidade de monitoramento de espessura, dependendo somente do tempo, se os outros parâmetros forem mantidos constantes,
- semelhança ou a mesma identidade entre a estequiometria do filme e a do alvo.

A deposição de nanocamadas por “sputtering” consiste na incidência de átomos sobre a superfície do alvo. O efeito que predomina será determinado, na quase totalidade das vezes, pela energia das partículas incidentes. Quando esta energia é da ordem da ligação química do material a ser bombardeado (5eV), teremos reações químicas na superfície entre o alvo e os átomos incidentes. Por outro lado, quando a energia for da ordem de alguns MeV, haverá a implantação do átomo na superfície bombardeada, que provocará defeitos na estrutura cristalina, além de aumentar a energia interna do alvo.

Portanto, “sputtering” propriamente dito é a ejeção, isto é a emissão de átomos, moléculas, e até mesmo aglomerados do material, causada pela energia das partículas incidentes no material bombardeado, que será responsável pela formação do gás a ser depositado no chamado processo de deposição por “sputtering”.



A taxa de “sputtering”, isto é, o número de partículas emitidas por partículas incidentes, está relacionada com parâmetros importantes como energia da partícula incidente, da sua massa, do ângulo de incidência, do material do alvo, da sua orientação cristalina, e de sua temperatura.

O bombardeamento de íons de mesma energia e direção, apesar de importante no estudo do fenômeno de “sputtering”, é de pouco interesse quando a intenção é a produção de filmes finos, uma vez que a sua taxa de deposição é baixa.

Para superar esse problema, a descarga elétrica em gases inertes (em geral Ar) a baixas pressões (entre 10 e 100 mTorr) é utilizada. Esse processo consiste, em aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos imersos no gás à baixa pressão. Este gás parcialmente ionizado faz com que o mesmo número de íons e elétrons sejam acelerados respectivamente em direção ao ânodo e ao cátodo. Como os elétrons são acelerados em direção ao ânodo, estes podem ionizar outros átomos do gás, enquanto que os íons incidentes provocam o “sputtering” e a emissão de elétrons secundários. Tal efeito é chamado de “efeito cascata”. A pressão do gás inerte é um dos parâmetros mais importante na eficiência do processo de “sputtering”. Há dois limites de pressão que devem ser evitados no processo.

Primeiro, para baixas pressões, temos situações em que o plasma se torna não estável. Para o segundo limite, isto é, altas pressões, o livre caminho médio dos átomos se torna pequeno em demasia, conseqüentemente os átomos sofrerão múltiplos espalhamentos antes de atingir o substrato, isto implicará numa direção randômica dos átomos não somente na incidência destes no material bombardeado, mas também na chegada dos átomos ejetados no substrato. Além disso, destaca-se que durante o processo de “sputtering”, a energia dos átomos incidentes, a taxa de íons e a pressão do gás inerte, não podem ser controladas independentemente. Para o segundo limite, isto é, altas pressões, o livre caminho médio dos átomos se torna pequeno em demasia, conseqüentemente os átomos sofrerão múltiplos espalhamentos antes de atingir o substrato, isto implicará numa direção randômica dos átomos não somente na incidência destes no material bombardeado, mas também na chegada dos átomos ejetados no substrato. Apesar disto, a produção de filmes de diferentes tipos de metais, suas ligas, e até mesmo materiais dielétricos, por “sputtering” torna-se de alta qualidade uma vez que exista controle dos parâmetros de deposição.

O sistema de “sputtering” do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) está montado sob uma plataforma Balzers BAK 600. Na figura 3.1 está apresentado esquematicamente o equipamento de Sputtering do LMMM. O vácuo de base ( $10^{-8}$  mbar) é obtido por duas bombas, uma rotativa e outra difusora.

Primeiramente, para a deposição dos filmes, a câmara é evacuada e é admitido um gás inerte, nesse caso Ar. O “sputtering” começa, quando é aplicada uma grande diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo que ioniza os íons de argônio e os acelera em direção ao cátodo ou alvo, fornecendo energia suficiente para, colidindo balisticamente, desbastá-lo. (“sputtering” = desbaste iônico). O material ejetado pelo desbaste é jogado em todas as direções e uma parte atinge o substrato onde acaba por depositar-se, e formar o filme. A espessura do filme é controlada através do conhecimento da taxa de deposição de cada material e do tempo de exposição do substrato ao plasma.

No LMMM, a taxa de deposição para cada material é calibrada através da análise do espectro de difração de raios-X a baixos ângulos e do tempo de exposição do filme ao plasma.

O cátodo forma o que é chamado de canhão, como pode ser observado na figura 3.1. Ele tem o formato de um cilindro sobre o qual é colocado o material a ser depositado (alvo). O cátodo é envolto por uma casca cilíndrica, chamada “shield”, que impede a abertura do plasma em regiões onde o desbaste não é desejado.

A diferença de potencial aplicada é um parâmetro muito importante para a taxa de sputtering, pois este é quem determina a energia dos íons incidentes no alvo a ser bombardeado. No entanto, a relação entre a diferença de potencial e a energia dos íons deixa de ser linear quando a diferença de potencial torna-se grande, conduzindo a taxa de “sputtering” para valores de saturação.

Para a deposição de materiais metálicos e suas ligas, geralmente é utilizada uma diferença de potencial fornecida por uma fonte DC. Este equipamento é constituído de dois eletrodos planos posicionados de tal maneira que a distância entre eles seja a menor possível, pois isso aumenta a quantidade de material que chegará ao substrato (aumentando a taxa de deposição) e a temperatura dos elétrons secundários emitidos pelo alvo. No entanto, “sputtering” DC deixa de ser efetivo se o alvo for composto por um material dielétrico. Os íons que chegam ao alvo para o desbaste concentram-se na sua superfície criando um potencial de blindagem que impede a aceleração de outros íons e a emissão de elétrons secundários, necessários para a auto-sustentação do plasma próxima ao alvo. Este problema é contornado através de uma fonte RF, criando o processo de “RF sputtering”. Podemos destacar como vantagem do sistema RF, a menor pressão de Ar necessária para a auto-sustentação do plasma, pois os elétrons oscilam devido à radiofrequência aumentando as ionizações. Como desvantagem deste sistema está o alto custo da fonte, e a necessidade de um casador de impedâncias para melhorar a transmissão da potência RF.

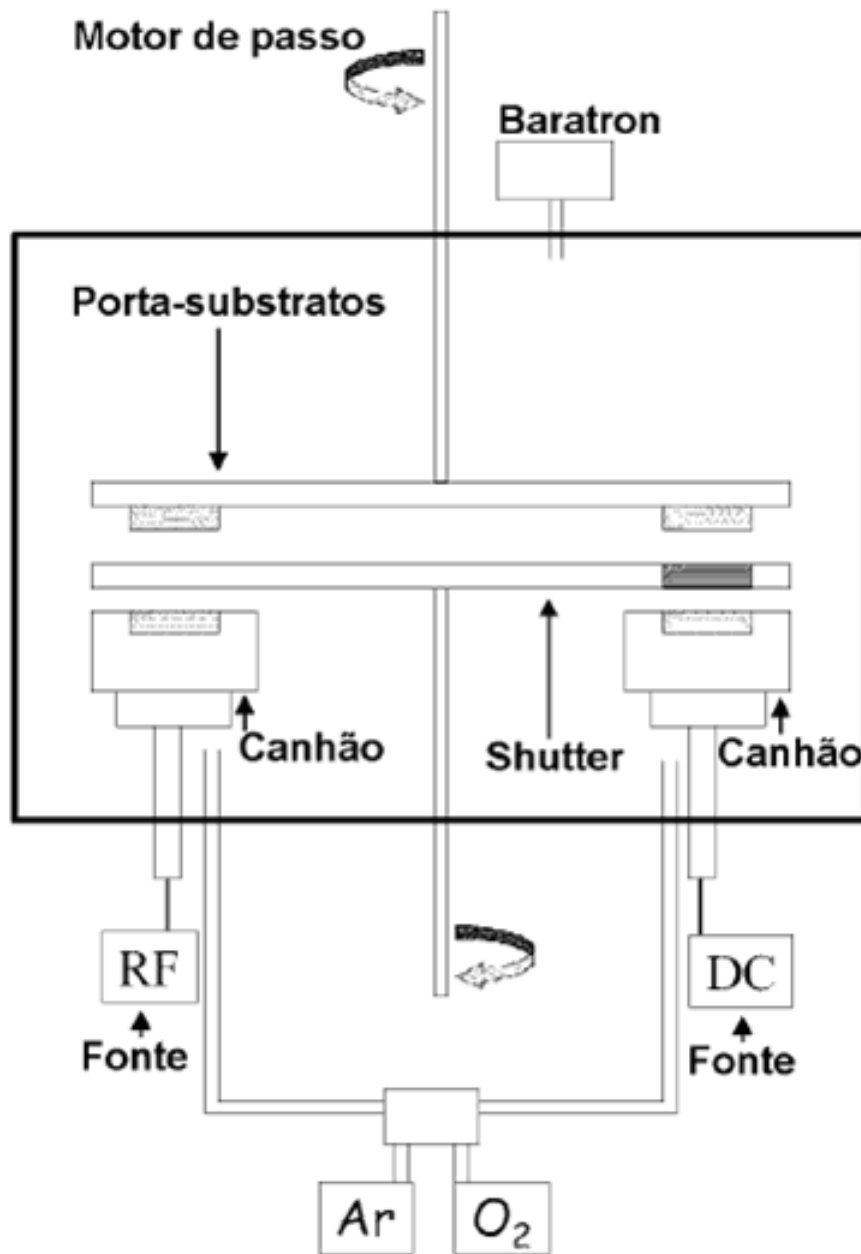


Figura 3.1: Representação esquemática do equipamento de “sputtering” do LMMM.

Uma alternativa para aumentarmos a eficiência do processo é através da inserção de ímãs no alvo (cátodo). Estes ímãs criam um campo magnético na região do plasma. Em tal caso, os elétrons que não se deslocam paralelamente às linhas do campo magnético, irão descrever trajetórias helicoidais em torno destas, deslocando-se ao longo da direção de  $\vec{E} \times \vec{B}$ , aumentando assim a distância percorrida e, portanto, o rendimento da ionização do gás na câmara para um mesmo deslocamento linear. Esse sistema é chamado “magnetron sputtering” e está ilustrada na figura 3.2.

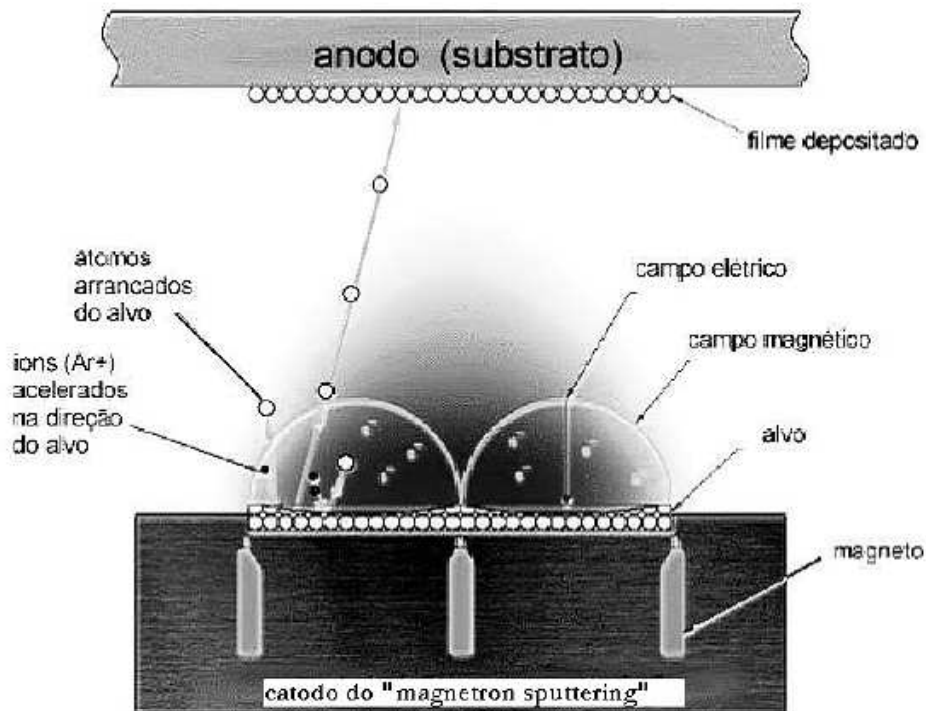


Figura 3.2: Esquema ilustrando o processo de deposição de filmes finos por "magnetron sputtering" (adaptado do Angstrom Science, Inc).

No LMMM, o ímã tem forma circular e a peça do pólo central cria um campo magnético radial. A configuração das linhas de campo magnético dos canhões usados no LMMM está melhor representada na figura 3.3.

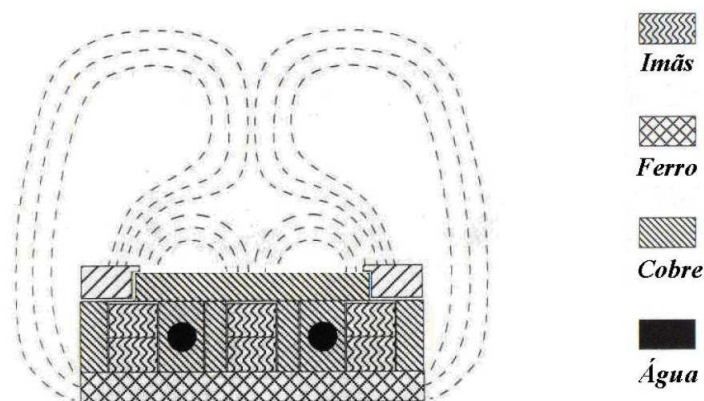


Figura 3.3: Configuração das linhas de campo magnético dos canhões utilizados no LMMM para o crescimento dos filmes (AJA Internacional Inc).

A orientação deste campo magnético é transversal ao campo elétrico e os elétrons se deslocam ao longo de um caminho fechado tornando-se efetivamente confinados numa região cir-

cular próxima ao alvo, resultando em aumento efetivo da ionização e uma melhora na taxa de “sputtering”.

Neste trabalho, os grãos de Co foram depositados por “magnetron sputtering”, devido às diversas vantagens (já mencionadas aqui) que esta técnica possui. O processo de formação do filme sobre o substrato permite relacionar os parâmetros de deposição (pressão de Ar, diferença de potencial entre o alvo e o substrato, corrente e potência das fontes, temperatura do substrato), que em geral podem ser controlados, com as propriedades do mesmo (o filme). A dinâmica de crescimento dos filmes sobre o substrato, é crescida de tal maneira que apresente as propriedades desejadas. Os átomos que incidem sobre o substrato podem condensar-se e serem ejetados novamente. O tempo para ocorrer estes eventos dependerá da temperatura do substrato, da energia de ligação, e da taxa de incidência de material sobre o substrato. O filme começa a forma-se quando o tempo para dois ou mais átomos se unir for menor que o tempo de permanência destes no substrato, uma vez que a energia para liberar dois átomos é menor que para liberar apenas um. A energia para os átomos ligarem-se é menor que para sua reemissão e, por essa razão, é provável que estes tenham energia suficiente para difundir-se pela superfície do substrato iniciando a fase de nucleação do filme.

## 3.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X

Os raios-X são criados pela desaceleração de elétrons gerados termionicamente e acelerados por uma grande diferença de potencial ao se chocarem com um alvo sólido. No instante da colisão, uma pequena parcela da energia é convertida em radiação eletromagnética (RX), enquanto, a maior parte da energia é dissipada no alvo na forma de calor. Se a energia cinética dos elétrons for intensa o suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna do átomo este, por sua vez, alcançará um estado excitado. Esta vacância, causada pela ejeção do elétron, será preenchida por um elétron da camada atômica seguinte. O átomo retornará ao seu estado normal e neste processo um fóton de raio-X característico será liberado. O raio-X característico de uma transição da camada L para a camada K do cobre (emissão  $K\alpha$  do Cobre), tem comprimento de onda de  $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$ . Este é o comprimento de onda usado no LMMM para as medidas de XRD, que são adquiridas por um difratômetro SHIMADZU modelo XD 7A, formado de maneira simplificada, por um tubo de raios-X, um goniômetro que permite variar os ângulos, e um detector de raios-X.

Há diversos métodos de difração raios-X, mas para o caso particular de multicamadas policristalinas, a geometria Bragg-Brentano é a mais recomendada. Nessa geometria, fendas co-

limam os raios-X incidentes, que atingem a amostra a um ângulo  $\theta$ . Após passar pelos “slits” de detecção o feixe atinge o detector. A amostra então é girada com metade da velocidade angular do detector, de modo que o feixe incidente e o feixe difratado formem o mesmo ângulo com a superfície da amostra. Essa geometria, também conhecida por configuração  $\theta - 2\theta$ , está representada na figura 3.4.

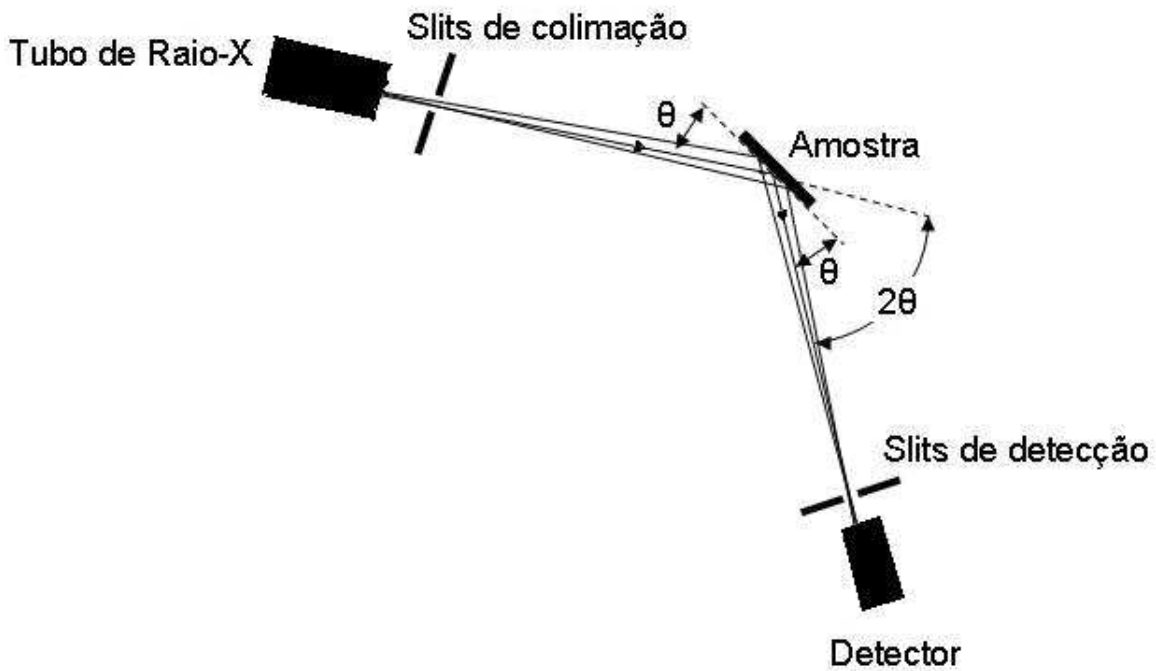


Figura 3.4: Representação esquemática do difratômetro de raios-X na configuração de Bragg-Brentano.

Para distinguir as diferentes fases presentes em um determinado material é importante lembrarmos que um cristal consiste em planos de átomos separados por uma distância  $d$ , mas que podem ser resolvidos em vários planos atômicos com diferentes espaçamentos. Para que possamos distingui-los, introduz-se um sistema de coordenadas cujos vetores unitários  $a, b, c$  são as arestas de uma célula unitária. Para um cristal cúbico, eles formam um sistema ortogonal e qualquer plano atômico pode ser distinguido pelos índices de Miller  $(hkl)$ . O espaçamento  $d$  entre planos  $(hkl)$  é denotado  $d_{hkl}$ . Para um cristal cúbico, que é o caso mais simples, esse espaçamento é dado por

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.1)$$

onde  $a_0$  é o parâmetro de rede do cristal.

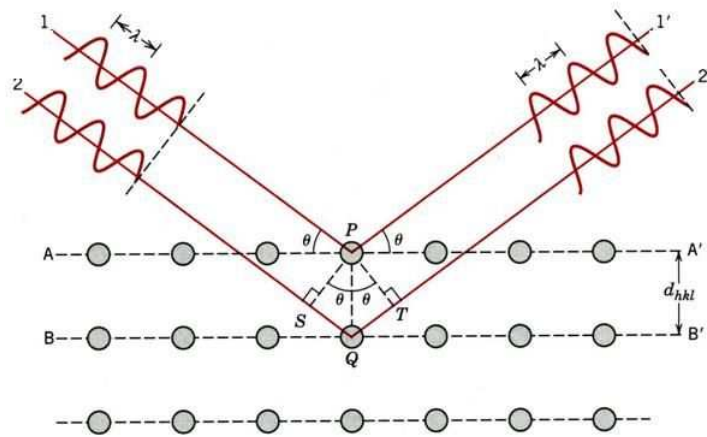


Figura 3.5: Difração de raios-X por um cristal. O feixe um difere do feixe dois por  $SQ + QT = 2d \sin \theta$ .

O fenômeno da difração de raios-X por um cristal, ocorre quando se faz incidir raios-X e estes são espalhados pelos elétrons dos átomos. Suponhamos que ondas incidentes sejam refletidas especularmente (na reflexão especular o ângulo incidente é igual ao ângulo de reflexão), por planos de átomos que são paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, conforme indicado na Figura 3.5. Quando há interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos planos atômicos em um cristal, um pico de difração é observado. Assim, a estrutura de um filme fino satisfará a lei de Bragg para todo ângulo  $\theta$  tal que a condição para uma interferência construtiva a partir de planos com espaçamento  $d_{hkl}$  seja dada pela lei de Bragg, ou seja,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (3.2)$$

onde  $\theta_{hkl}$  é o ângulo entre os planos atômicos e os raios-X incidentes.

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede. A lei não se aplica ao arranjo de átomos na base associada com cada ponto da rede. A composição existente na base determina apenas as intensidades relativas das várias ordens  $n$  da difração produzida por um dado conjunto de planos paralelos. A reflexão de Bragg só pode ocorrer para comprimentos de onda  $\lambda \leq d$ .

Um aspecto de importância na análise de um padrão de difração, consiste em relacionar as posições dos átomos com a intensidade difratada. Esta intensidade relaciona-se com o número de elétrons no átomo, mas é importante destacar que nem todos os elétrons espalham raios-X em fase, pois estão distribuídos em todo o volume do átomo. Quando somadas as contribuições de todos os elétrons, esta diferença de fase leva a uma interferência parcial e a um decréscimo

na amplitude espalhada por um átomo, de modo que o espalhamento é uma função do ângulo de Bragg e cai com  $\sin\theta/\lambda$ .

Para um filme fino epitaxial homogêneo, há uma única orientação dos planos atômicos (hkl) onde essa condição de difração construtiva é satisfeita. Um filme fino constituído de nanocamadas, no entanto, satisfará a lei de Bragg para qualquer ângulo  $\theta$  tal que  $2d\sin\theta = n\lambda$ , onde  $d$  neste caso é a periodicidade da nanocamada na direção perpendicular ao substrato, e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes na nanocamadas, e  $n = 1, 2, 3 \dots$ . Para  $d$  da ordem de alguns nanômetros, a condição de Bragg é satisfeita para uma quantidade grande de ângulos e deveríamos ter, portanto, dezenas de picos espalhados por todo o espectro. No entanto, não são todos os picos que são observados no espectro. Isto ocorre, porque as camadas, individualmente, só apresentam espalhamento significativo para valores de  $\theta$  acima do ângulo de reflexão interna total e nas regiões onde a estrutura cristalina satisfaz a condição de interferência construtiva. Estas regiões são respectivamente chamadas de baixos e altos ângulos.

Na região de baixos ângulos temos uma composição entre os picos de Bragg dos planos atômicos e o espectro dos raios-X refletidos pelo filme. O espectro referente aos raios-X refletidos pelo filme, decorre da diminuição da intensidade dos raios espalhados quando estes penetram na amostra, para ângulos pouco maiores que o ângulo crítico. Como a diminuição dos raios-X refletidos não é tão sensível à estrutura cristalina dos materiais, o espectro de raios-X a baixos ângulo das nanocamadas, também não será. Mas por outro lado, a taxa com que ocorre a diminuição dos raios-X refletidos com o ângulo é fortemente influenciado pela rugosidade da superfície da amostra e pela interface com o substrato. Estas propriedades irão influenciar de maneira significativa os espectros a baixos ângulos.

Na região de altos ângulos, temos uma interferência dos picos de Bragg dos planos atômicos sobre os picos de Bragg dos materiais das camadas. As posições dos picos em altos ângulos dependerão do período das bicamadas e da estrutura cristalina dos materiais nas nanocamadas. De maneira geral é importante salientar que as propriedades estruturais das nanocamadas se manifestam de modo diferente em baixos e altos ângulos, por esta razão, a separação em duas regiões distintas do espectro é útil.

### 3.3 Calibração da Taxa de Deposição

O controle na espessura é essencial para a reprodutibilidade das amostras, e é obtido pelo tempo de exposição do substrato ao plasma. A calibração das taxas de deposição pode ser obtida por medidas de difração de raios-X (XRD) a baixos ângulos, devido a interferência entre a parte



refletida na superfície do filme e a parte refletida na interface filme substrato. Um exemplo pode ser extraído da figura 3.6, que apresenta uma medida de XRD a baixos ângulos de um filme de Co.

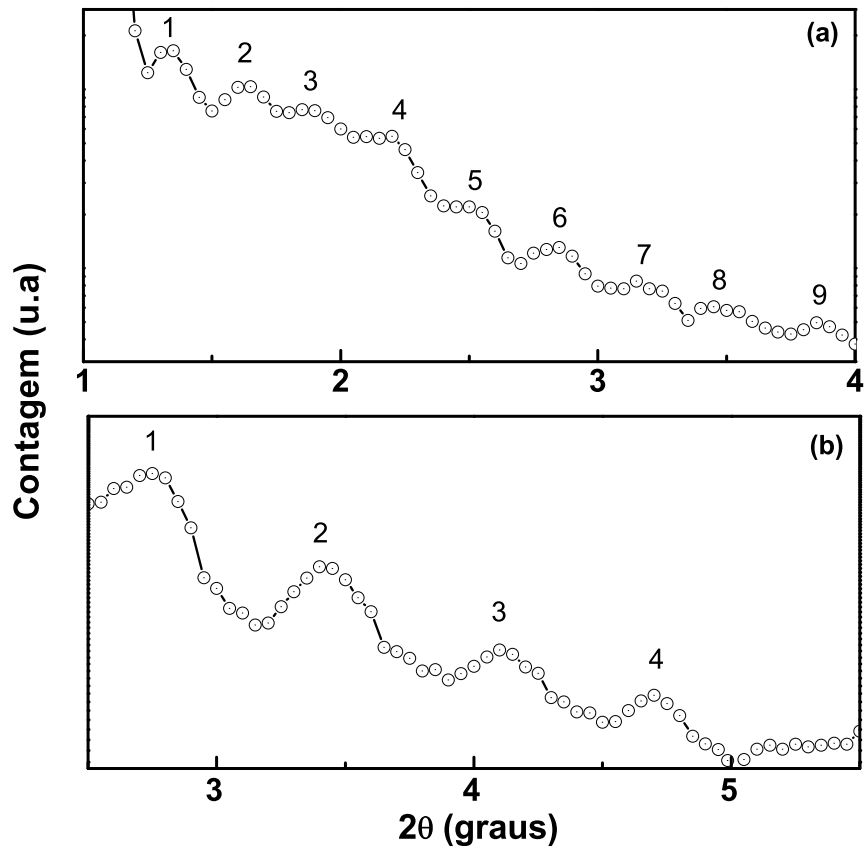


Figura 3.6: Espectros de difração de raios-X (XRD) a baixos ângulos de filmes de Co depositados sobre Si, para diferentes velocidades de deposição. (a) 12 passos/seg, (b) 24 pulsos/seg.

Os parâmetros de deposição desses filmes estão listados abaixo:

- câmara evacuada por duas bombas, mecânica e difusora respectivamente, até uma pressão de base de ( $2 \times 10^{-7}$  mbarr);
- pré-sputtering dos alvos dos materiais em fluxo de Ar: 12 min, 5.3 mTorr , 17.9 sccm;
- plasma ligado e deposita o filme em fluxo de Ar: 5.3 mTorr, 19 sccm, 50 mA, 371 volts DC.

Através da medida de XRD a baixos ângulos, pode ser atribuído um índice  $n$  relativo a cada

pico Bragg (identificados pelos números no espectro da figura 3.6) e um ângulo correspondente na coordenada  $2\theta$ .

A partir da indexação dos picos de Bragg, podemos construir um gráfico do vetor de espalhamento  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ , para cada pico, versus seu índice, tal como apresentado na figura 3.7. O coeficiente angular será igual a  $2\pi$  dividido pela espessura do filme.

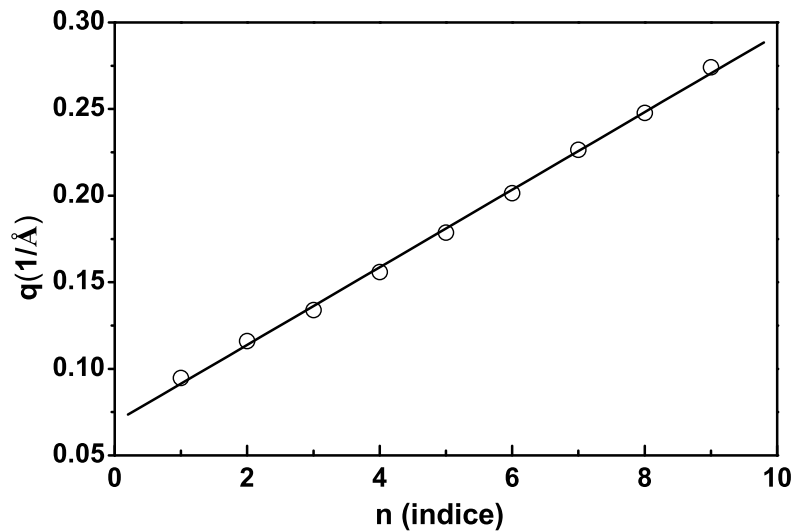


Figura 3.7: Gráfico do vetor de espalhamento  $q$  versus o índice dos picos de Bragg (circunferências) e o ajuste linear, para um filme de Co com velocidade de deposição de 12 passos/seg.

Portanto, com a espessura dos filmes e o tempo de deposição, é possível fazer um gráfico da espessura versus tempo de deposição do substrato ao plasma, tal como mostrado na figura 3.8. A inclinação deste gráfico fornecerá a taxa de deposição do filme. Como exemplo, filmes de Co com duas espessuras são apresentados na figura 3.8.

### 3.4 Produção de nano-grãos por “Magnetron Sputtering”

Todas as amostras estudadas neste trabalho foram depositadas no sistema de “magnetron sputtering” do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM). As amostras foram crescidas a partir de alvos de materiais puros (99,99 % de pureza), maciços ou sinterizados a frio a partir de pós puros. Os pós e os alvos são comerciais e a sinterização, quando necessária, foi feita no LMMM, com pressão de 40 ton por aproximadamente 40 min.

O processo de deposição das amostras no LMMM, devido à existência de quatro canhões na câmara de deposição, permite a deposição seqüencial de filmes de até quatro materiais dife-

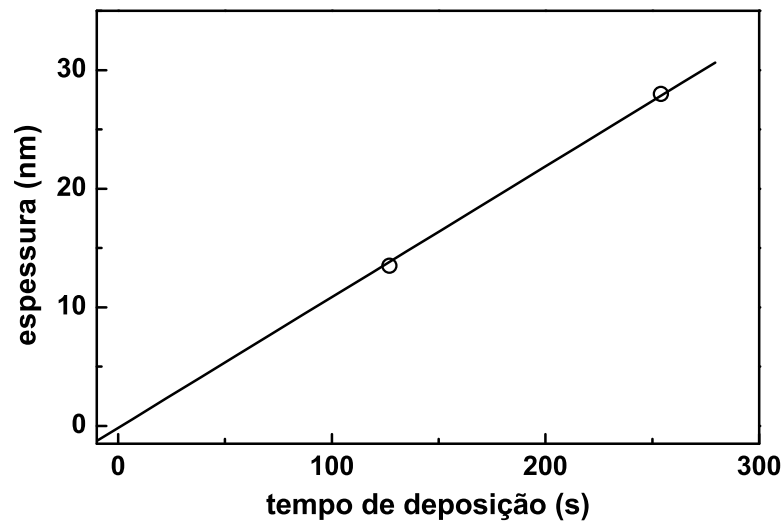


Figura 3.8: Gráfico da espessura de dois filmes de Co *versus* o tempo de deposição (circunferências) e o ajuste linear com coeficiente angular de  $1.10 \text{ \AA/s}$  (linha contínua).

rentes sem a quebra de vácuo.

A estrutura de grãos imersos em matriz isolante pode ser obtida por diversas técnicas de deposição tais como “cluster gun”, “co-deposição”. No caso de “magnetron sputtering”, a formação de “clusters” não é tão trivial, devido ao seu caráter atômico. Para que exista a formação de grãos é necessária que a energia livre de formação do material depositado seja diferente daquela do material já depositado. Quando esta condição é satisfeita, clusters são formados quando a espessura nominal depositada é pequena. Para o caso especial do Co, as espessuras nominais do filme de Co devem variar de 0.2 a 2 nm, pois para valores próximos a 2 nm, os clusters aproximam-se do limite de percolação [48, 41].

Foram produzidas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) amostras com três estruturas diferentes:

- (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ,
- (b)  $\text{CoO}/\text{Co}$ ,
- (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{CoO}$ .

O processo de deposição da amostra (a) consiste da sucessiva deposição de filmes finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Co. As espessuras nominais de Co foram variadas entre 0.5 nm e 1.5 nm. A espessura do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi mantida constante em 6 nm.

As etapas e os parâmetros de deposição desta série de amostras estão descritas abaixo:

1. a câmara é evacuada até uma pressão de base de ( $\sim 1 \times 10^{-7}$  mbar);
2. pré-sputtering dos alvos dos materiais em fluxo de Ar: 10 min, 5.0 mTorr , 19 sccm;
3. é depositado o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em fluxo de Ar: RF de 50 Watts.
4. é depositado o filme de Co em fluxo de Ar: 5.0 mTorr, 18 sccm, 50 mA, 356 volts DC;

As rotinas 3 e 4 foram repetidas 20 vezes, de forma a constituir uma multicamada de 20 bicamadas, tal como esquematizado na figura 3.9.

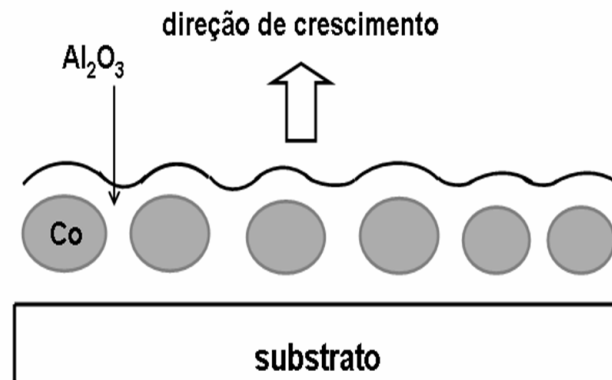


Figura 3.9: Esquema representando o processo de fabricação das amostras granulares Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

As amostras, do conjunto (b) foram depositadas usando um processo idêntico ao usado para a deposição das amostras do conjunto (a). As espessuras nominais dos filmes de Co variaram de 0.5 nm a 1.5 nm, e a espessura do filme de  $\text{CoO}$  foi mantida constante em 3 nm.

Para a amostra (c), depositamos sobre substrato de Si, uma fina camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguida da deposição de Co com espessuras nominais necessárias à formação de grãos, e por ultimo depositado um filme fino de  $\text{CoO}$ . A produção destas amostras consiste na sucessiva deposição dos filmes dos diferentes materiais. A espessura do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi de 2 nm, a espessura nominal de Co foi variada entre 0.5 nm e 1.5 nm, e a espessura do filme de  $\text{CoO}$  foi de 6 nm.

As etapas e os parâmetros de deposição da tricamada descrita acima são listados a seguir:

1. a câmara é evacuada até uma pressão de base de ( $\sim 4 \times 10^{-7}$  mbar);

2. pré-sputtering dos alvos dos materiais em fluxo de Ar: 25 min, 5.0 mTorr , 19 sccm;
3. é depositado o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em fluxo de Ar: 5.24 mTorr, RF1 de 50 Watts.
4. é depositado o filme de Co em fluxo de Ar: 5.24 mTorr, 18.1 sccm, 47 mA, 346 volts DC;
5. é depositado o filme de CoO em fluxo de Ar: 5.24 mTorr, RF2 de 50 Watts.

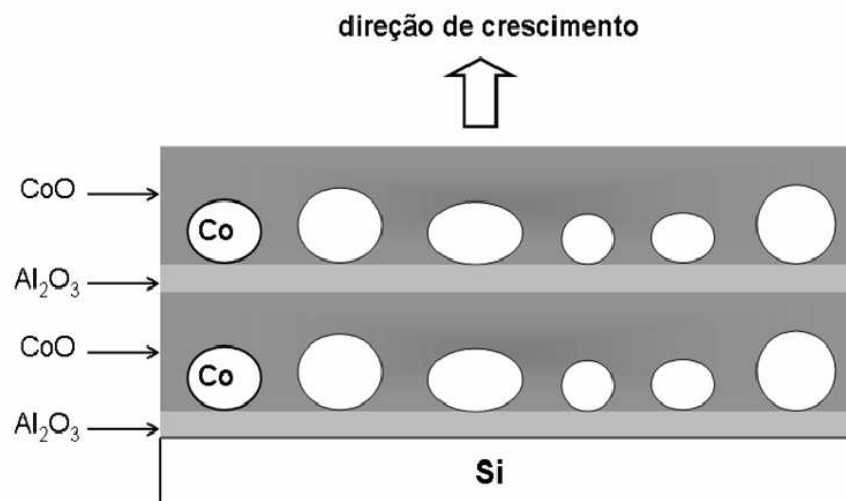


Figura 3.10: Esquema representando o processo de fabricação das amostras granulares  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{CoO}$ .

As rotinas 4,5 e 6 foram repetidas 10 vezes de forma a edificar multicamadas com 10 tricamadas, tal como esquematizado na figura 3.10.

Além da amostra (c), foram produzidos outros dois conjuntos de amostras. O primeiro consistiu da oxidação parcial dos grãos de Co, antes de ser depositado o filme de CoO, e o segundo consistiu somente na oxidação parcial dos grãos, isto é, sem o filme de CoO depositado sobre os grãos.

Os passos para o processo de produção destas amostras estão a descritos seguir:

1. a câmara é evacuada até uma pressão de base de ( $\sim 6 \times 10^{-7}$  mbar);
2. pré-sputtering em fluxo de Ar: 25 min, 5.0 mTorr , 19 sccm;
3. é depositado o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em fluxo de Ar: 5.24 mTorr, RF1 de 50 Watts.
4. é depositado o filme de Co em fluxo de Ar: 5.24 mTorr, 18.1 sccm, 47 mA, 346 volts DC;
5. é admitido  $\text{O}_2$  na câmara até ser atingida uma pressão de 18.9 mTorr,

6. o filme é oxidado em plasma com os seguintes parâmetros:

- pressão inicial de O<sub>2</sub> 20 mTorr;
- pressão final de O<sub>2</sub> 17.8 mTorr;
- 340 volts DC;
- tempo de oxidação ( $t_{ox}$ ) 30 segundos;

7. é depositado o filme de CoO em fluxo de Ar: 5.24 mTorr, RF2 de 50 Watts.

Para as amostras em que o filme de CoO não foi depositado, a rotina de deposição é a mesma exceto pelo último passo.

Tabela 3.1: Estrutura das amostras granulares produzidas no LMMM. Os valores entre parênteses são as espessuras nominais. Também esta indicada a oxidação em atmosfera de O<sub>2</sub> (OX) com os tempos de exposição entre parênteses.

<b>Amostras</b>	<b>Estruturas</b>
G1 A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 nm)/Co(0.5 nm)
G1 B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 nm)/Co(0.7 nm)
G1 C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 nm)/Co(1.0 nm)
G1 D	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 nm)/Co(1.5 nm)
G2 A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(0.5 nm)/CoO(6nm)
G2 B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(0.7 nm)/CoO(6nm)
G2 C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(1.0 nm)/CoO(6nm)
G2 D	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(1.5 nm)/CoO(6nm)
G3 A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(0.7 nm)/OX(30s)
G3 B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(1.5 nm)/OX(30s)
G4 A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(0.7 nm)/OX(30s)/CoO(6nm)
G4 B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/Co(1.5 nm)/OX(30s)/CoO(6nm)
G5 A	CoO(2 nm)/Co(0.5 nm)
G5 B	CoO(2 nm)/Co(0.7 nm)
G5 C	CoO(2 nm)/Co(0.9 nm)
G5 D	CoO(2 nm)/Co(1.2 nm)

Na tabela 3.1, esta mostrada a estrutura das amostras produzidas neste trabalho com suas respectivas siglas adotadas. Doravante todas as amostras serão identificadas pelas suas siglas.

Um aspecto importante nas amostras granulares que foram oxidadas, é que os valores dos parâmetros listados acima são valores médios uma vez que estes parâmetros flutuam para cada oxidação.

### 3.5 Medidas de impedância

A medida de impedância foi feita através de um amplificador Stanford Lock-in SR830, na configuração de medida de corrente tal como esquematizado na figura 3.11. Nessa configuração o lock-in gera uma tensão alternada ( $G$ ) que é aplicada à amostra que está em série com uma resistência padrão interna ( $R_{int}$ ) ao instrumento. O lock-in mede a corrente ( $I$ ), razão entre a tensão medida  $V$  e a resistência interna, e determina a tensão sobre a amostra ( $V_A$ ) dessa forma a impedância ( $Z$ ) sobre a amostra será a razão entre  $V_A$  e  $I$ . Como teste para realizar medidas de impedância, realizou-se medidas em um circuito RC em paralelo com valores de resistência e capacitância conhecidos. A frequência foi variada de 10 mHz até 100 KHz.

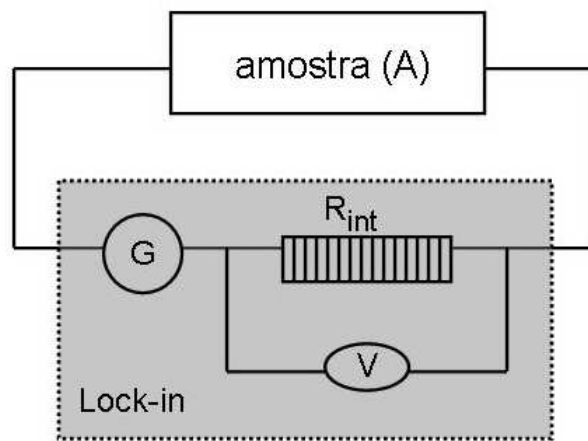


Figura 3.11: Diagrama de blocos para as medidas de impedância das amostras estudadas neste trabalho.

Para realizar as medidas de impedância nas amostras, utilizamos o mesmo circuito esquematizado na figura 3.11. Tais medidas foram realizadas num sistema de duas pontas, com os contatos feitos com “pads” de Cu e colados com tinta condutora a base de prata. As partes Real ( $Z'$ ) e Imaginária ( $-Z''$ ) da impedância medidas nas amostras são dadas pelas equações abaixo

$$Z' = \frac{VI_x}{|I|^2}, \quad (3.3)$$

e

$$Z'' = \frac{VI_y}{|I|^2}, \quad (3.4)$$

onde  $V$  é a tensão fornecida pela fonte interna do lock-in e  $|I| = \sqrt{I_x^2 + I_y^2}$ , sendo  $I_x$  e  $I_y$  as componentes real e imaginária da corrente, respectivamente.

### 3.6 Curvas “Zero Field Cooling”(ZFC) e “Field Cooling” (FC)

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas por um magnetômetro, que opera com um dispositivo de interferência quântica supercondutora (superconducting quantum interference device - SQUID), modelo MPMS XL5 da Quantum Design. Este equipamento exibe uma grande sensibilidade, podendo medir magnetização com valores da ordem de  $10^{-7}$  emu, além de medir magnetização em função da temperatura, com valores de temperatura podendo variar de 2 K a 400 K.

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Este efeito tem como característica uma corrente crítica, abaixo da qual a junção é supercondutora. No estado supercondutor, o circuito apresenta resistência nula, assim a diferença de potencial nos seus terminais será nula mesmo quando percorrido por uma corrente elétrica.

A junção, no entanto, irá transitar para o estado normal, para valores de corrente superior a corrente crítica. Dessa maneira, é possível detectar uma diferença de potencial não nula nos terminais. Para um SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo  $h/2e$ , onde  $h$  é a constante de Planck, e  $e$  é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Portanto, este dispositivo opera como um conversor de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica de alta sensibilidade.



## 4 Apresentação e Discussão dos Resultados

As amostras do conjunto G1 foram produzidas para servir como baliza para as amostras dos outros grupos. Uma vez que, como será visto mais adiante por imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para tais amostras ocorre a formação de grãos de Co. As amostras do conjunto G2 foram produzidas para avaliar a formação de grãos e verificar o possível acoplamento de troca (“exchange bias”) entre os grãos de Co ferromagnéticos e a matriz antiferromagnética de CoO. No mesmo sentido das amostras do conjunto G2, as amostras do conjunto G3 e G4 também foram preparadas para verificar o acoplamento de troca. No entanto, tais amostras foram preparadas fazendo a oxidação parcial dos grãos de Co. As amostras do conjunto G5, foram produzidas com mesmo objetivo de verificar o “exchange bias”, mas porém sem a camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes da deposição do Co, isto é, o Co foi depositado direto sobre a matriz de CoO.

### 4.1 Espectros de difração de raios-X

Os espectros de difração de raios-X (XRD) a baixos ângulos realizados nas amostras G1A, G1B, G1C e G1D, estão mostrados na figura 4.1. Com a indexação dos picos de Bragg, relativos à interferência construtiva das ondas refletidas na modulação química da bicamada  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ , ou seja, a estrutura de picos de Bragg reflete a variação periódica da densidade eletrônica das amostras. Assim podemos determinar a espessura da bicamada pela aplicação direta da relação de Bragg, gerando os valores que aparecem no gráfico da figura 4.2. Pode se observar que, mantendo fixa em cada amostra a espessura das sucessivas camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , temos um aumento do período da bicamada que segue o aumento da espessura nominal de Co. Podemos notar neste gráfico que, com exceção dos valores da amostra (G1B), que mostrou um comportamento atípico, os valores seguem uma relação linear quase perfeita. Este resultado serve de indicativo do controle nas taxas de deposição que pode ser atingido com o equipamento do LMMM. No que se refere a amostra com comportamento discrepante, vários são os motivos que podem

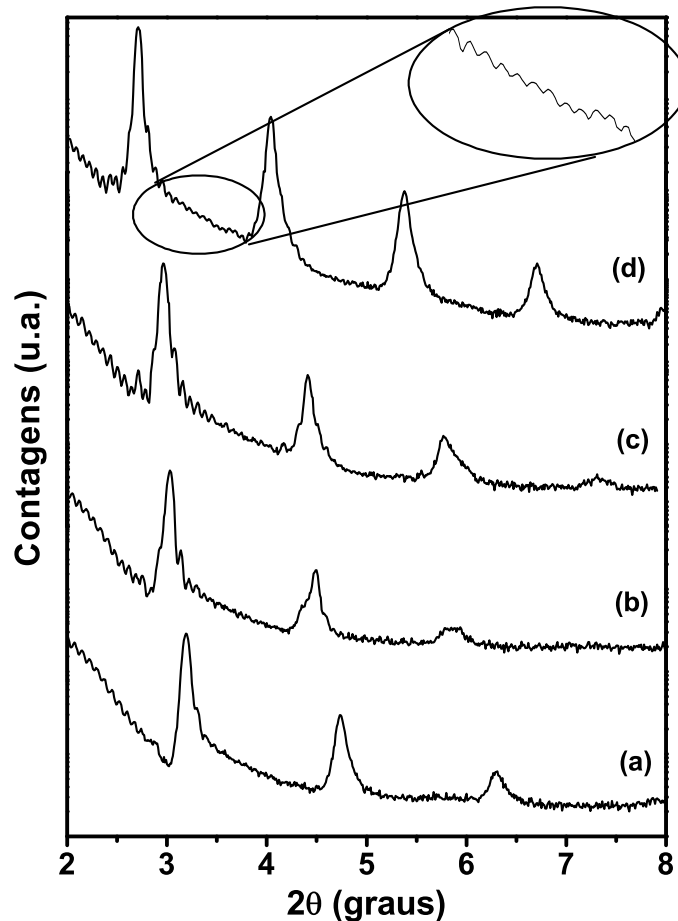


Figura 4.1: Espectro de difração de raios-X (XRD) a baixos ângulos de multicamadas granulares de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas sobre substrato de vidro: (a) G1A, (b) G1B, (c) G1C, (d) G1D. Em destaque no espectro, referente à amostra (d), observa-se as franjas de Kiessing.

contribuir para o desvio apresentado. Como a amostra foi depositada no mesmo “batch” do resto do conjunto, o motivo mais provável é a não abertura do plasma em parte das etapas de sua preparação. A decisão de excluir os dados obtidos nesta amostra da análise por raios-X é motivada pelo fato de que a amostra apresentou comportamento atípico não apenas aqui, mas em todas as outras medidas nela realizadas, como resistividade e espectroscopia de impedância.

Nos espectros da figura 4.1 das amostras podem ser observadas as franjas de Kiessing (“zoom” no espectro (d) da figura 4.1). Estas franjas são equivalentes aos picos de Bragg, mas referentes às interferências construtivas entre substrato-filme e filme-atmosfera. Elas permitem a obtenção da espessura total da amostra que, a menos do valor de uma última camada de passivação, é um múltiplo inteiro do valor da bicamada. O valor obtido para a espessura total

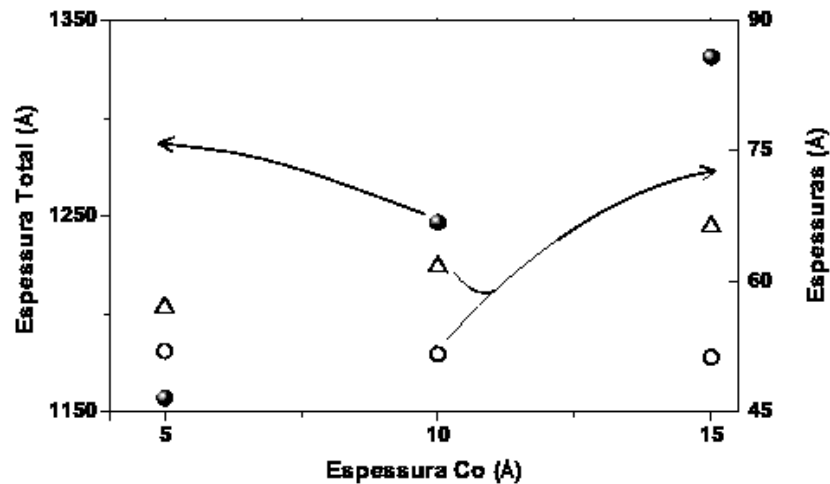


Figura 4.2: Gráfico resumo obtido a partir dos espectros XRD da figura 4.1. Espessura total das amostras de 10 bicamadas (●) (escala à esquerda), espessura referente à camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em cada bicamada (○) (escala à direita), espessura referente à bicamada (△) (escala à direita), em função da espessura nominal de Co.

da amostra pode ser observado também na figura 4.2.

A espessura do filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de cada bicamada, como mostra o gráfico da figura 4.2 pode ser determinado, a partir da diferença entre a espessura total da amostra, e a espessura nominal do filme de Co (grão). Pode se notar que, como planejado durante a deposição, esta espessura mantém-se praticamente constante. Tomados em seu conjunto, os dados apresentados no gráfico da figura 4.2 demonstram de forma clara as inter-relações entre as espessuras depositadas e atesta o controle no processo de produção das amostras.

Como na configuração de Bragg-Brentano a amostra é testada quanto a sua modulação química na direção perpendicular ao substrato, a informação sobre o caráter granular ou não das camadas depositadas pode ser obtida apenas de maneira indireta. Dito de outra forma, se ao chegar no substrato os átomos de Co formarem grãos no lugar de filmes contínuos, haverá alteração na maneira como muda a densidade eletrônica, mas não no seu período. Ou seja, a posição dos picos não será alterada. Como a região atingida pelo feixe é muito maior que as dimensões laterais de grãos eventualmente formados é razoável pensar que a sua formação se manifeste nos espectros da mesma maneira que se manifestaria a rugosidade nas interfaces. Neste sentido, é útil analisar a maneira como a intensidade relativa (em comparação com a intensidade do primeiro pico) dos sucessivos picos se manifesta. Podemos observar na figura 4.2 que, a medida que a espessura nominal de Co é diminuída, a intensidade relativa dos picos cai mais rapidamente. Como estamos em faixa de espessuras onde a formação de grãos foi observada para um grande número de materiais e substratos, é crível que este aumento na velocidade de decaimento seja vinculado com a formação de grãos. Uma confirmação disto depende de outras

técnicas, como espectroscopia de impedância.

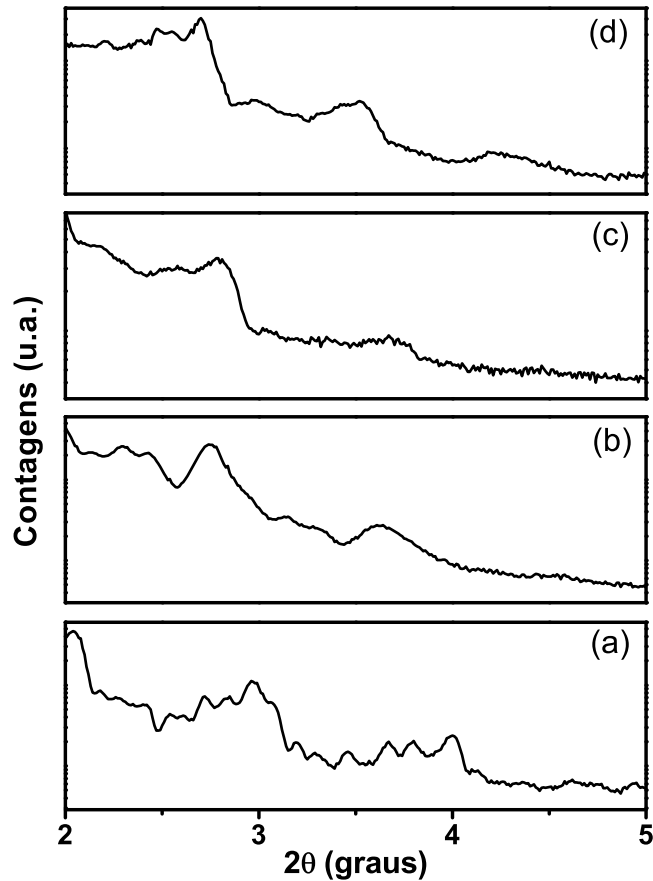


Figura 4.3: Espectros de difração de raios-x (XRD) a baixos ângulos das multicamadas granulares de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{CoO}$  depositadas sobre substrato de Si: (a) G2A, (b) G2B, (c) G2C e (d) G2D.

Na figura 4.3 aparecem os espectros de XRD a baixos ângulos para as amostras G2A, G2B, G2C e G2D. De maneira geral, os picos de Bragg e eventuais franjas são muito menos definidos que aqueles encontrados em qualquer amostra constituída apenas de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como os raios-X são sensíveis a contrastes na densidade eletrônica, é natural, portanto que este efeito se faça presente em amostras constituídas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{CoO}$ , que apresenta interfaces entre dois óxidos. Adicionalmente, o alargamento dos picos pode refletir a presença de rugosidades nas interfaces entre os óxidos, pois não temos informações independentes de como o CoO realiza o preenchimento entre grãos de Co, se estes foram formados. No entanto, mesmo que de maneira menos evidente, os aspectos principais dos espectros obtidos com  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , aparecem também aqui. Picos de Bragg relacionados com a periodicidade da rede aparecem e são deslocados para a direita quando a espessura nominal de Co é diminuída, característica que aparece associada com uma diminuição mais acentuada das intensidades dos picos de Bragg, que são relativos a

espessura da tricamada. Em alguns espectros observa-se, mesmo que com pouca resolução, as franjas de Kiessing. Se os espectros das amostras forem tomados como indício da formação de grãos, a informação a ser extraída aqui é de que a formação dos grãos retém-se mesmo quando estes são imersos em uma matriz antiferromagnética de CoO.

## 4.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A figura 4.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos filmes de Co imersos em matriz seja de CoO, seja de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produzidos no LMMM. Estas microscopias foram realizadas pelo Dr. Juliano Denardin no microscópio eletrônico do LNLS. Pode-se observar nelas que, o modo de crescimento do filme de Co é bastante diferente quando a matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é substituída por uma matriz de CoO. Na amostra com matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a energia livre de superfície entre os dois materiais é minimizada, favorecendo a formação de nano-clusters quase esféricos de Co com diâmetro médio de 3 nm. Este resultado atesta, de maneira muito mais cristalina a natureza granular de filmes muito finos de Co ( $t_{\text{Co}} = 1.5\text{nm}$ ) do que os espectros de raios-X. Com a matriz de CoO, mesmo com pequenas espessuras nominais de Co, nano-clusters aparecem somente na primeira camada e em parte da segunda camada, como indica a seta branca na figura 4.4. Isso ocorre, provavelmente, devido ao fato que as camadas iniciais de CoO não formam filmes contínuos quando este é depositado sobre  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permitindo a chegada dos átomos iniciais de Co sobre a superfície de silício parcialmente oxidada. Quando os átomos subseqüentes de Co vão sendo depositados sobre o CoO, o metal “molha” a superfície, formando um filme contínuo ou grandes aglomerados de Co com forma de pratos (“like platelet”). O modo de crescimento evolui do modo Stranski-Krastanov para o modo Volmer-Weber, quando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é substituído por CoO, como decorrência da mudança na diferença de energia livre de superfície entre os materiais. Esta diferença de energia é mais favorável à formação de clusters de Co em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que em CoO [49].

Como conclusão, no âmbito das nossas condições experimentais, ou o Co não forma nano-clusters esféricos sobre a superfície de CoO, ou a espessura nominal de Co depositada sobre CoO deve ser muito menor que as espessuras nominais depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mesmo se abaixo das espessuras nominais críticas, os nano-clusters fossem formados eles deveriam estar limitados a pequenos valores de diâmetros. Isso é importante notificar, pois somente pela TEM, não podemos dispensar a possível formação de ilhas de Co em forma de pratos (“like platelet”) dentro de CoO, que poderiam ser responsáveis pela presença de magnetorresistência túnel.

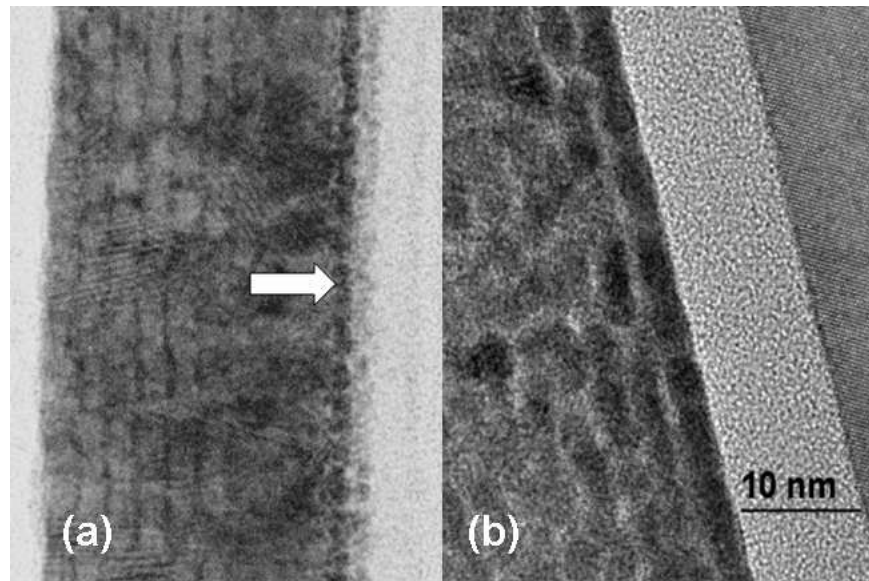


Figura 4.4: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de uma multicamada granular de Co numa matriz de CoO (a) e numa matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), produzida por “magnetron sputtering”. Na imagem (a), as regiões mais claras referem-se ao CoO e as regiões mais escuras ao Co.

### 4.3 Espectros de impedância

Antes de realizar as medidas de impedância nas amostras, fizemos medidas testes em um circuito com resistores e capacitores conhecidos. O resultado no plano complexo da impedância  $Z^*$ , deste circuito RC ideal é mostrado na figura 4.5.

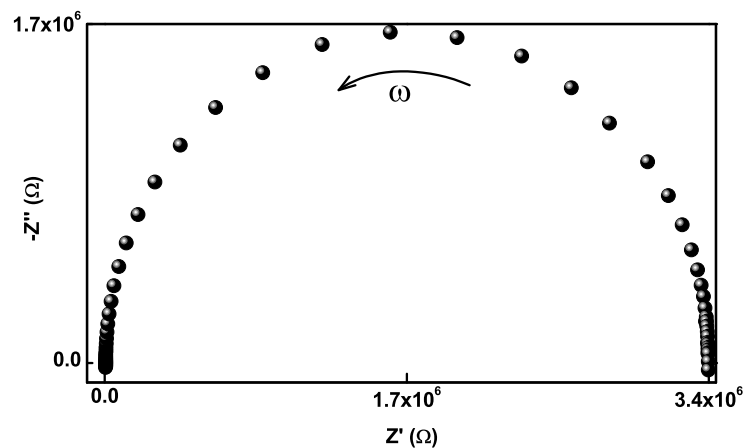


Figura 4.5: Curva da impedância complexa  $Z^*$  para um circuito RC constituído de compostos ideais.

A figura 4.5 mostra um semi-círculo perfeito no plano complexo  $Z^*$ , como era esperado, se tratando de um circuito RC ideal. Para discutir e compreender a resposta de sistemas com capacitâncias distribuídas, distribuição de tamanhos de grão e variadas distâncias entre os grãos,

é necessário encontrar um circuito equivalente. Uma possível aproximação para as amostras aqui estudadas, é o uso de um circuito composto por um elemento de fase constante (CPE), tal como está mostrado na figura 2.14. A resposta elétrica para este circuito, no plano complexo da impedância quando há um aumento na frequência é um semi-círculo comprimido, que corta a parte real de impedância em dois pontos que são definidos como  $R_{dc}$  e  $R_\infty$ . O Primeiro ponto,  $R_{dc} = R_0 + R_\infty$ , corresponde à resistência no limite de baixas frequências  $\omega \rightarrow 0$ , enquanto o segundo ponto,  $R_\infty$ , é a resistência no limite pra altas frequências  $\omega \rightarrow \infty$ . A compressão dos semi-círculos é diferente para amostras com diferentes espessuras. Para cada caso, é possível identificar  $R_0$  como a resistência das inúmeras barreiras isolantes entre os grãos que compõe a amostra. Podemos também definir uma resistência  $R_\infty$  dentro do grão.

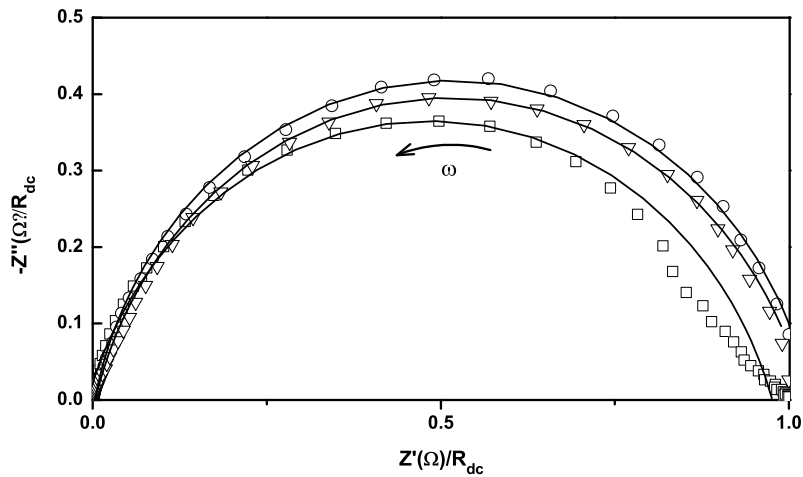


Figura 4.6: Curvas no plano complexo da impedância  $Z^*$  normalizadas para os valores de  $R_{dc}$  para as amostras ( $\square$ ) G2D, ( $\nabla$ ) G2C e ( $\circ$ ) G2A. As linhas pontilhadas representam os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas.

A figura 4.6 mostra as curvas no plano complexo da impedância  $Z^*$  para as amostras G2A, G2C e G2D. Devido ao “shunting” das inúmeras barreiras isolantes entre os grãos, pode ser observado um decréscimo na parte real da impedância ( $Z'(\Omega)$ ) com o aumento da frequência. Além disso, a parte imaginária da impedância ( $Z''(\Omega)$ ) alcança um máximo para  $\omega = 1/\tau$ . Uma característica das curvas  $Z^*$  são os semicírculos comprimidos com máximos  $Z''$  menores que  $R_0/2$ . Estas curvas são usualmente associadas com as amostras que apresentam uma distribuição de tempos de relaxação, em torno de um valor médio  $\tau_0$ . Estas considerações são válidas para grande parte dos materiais da física da matéria condensada analisadas por IS. As linhas na figura 4.6 representam os melhores ajustes realizados usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas, com  $R_0$ ,  $R_\infty$ ,  $\tau_0$  e  $\alpha$  como parâmetros livres.

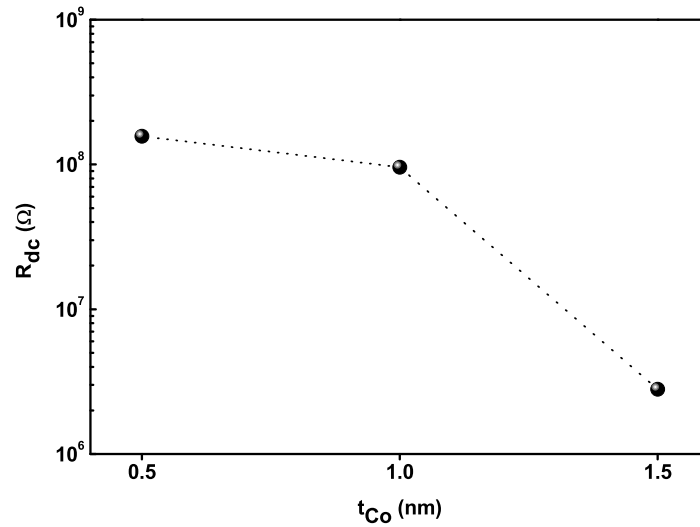


Figura 4.7: Variação, na escala log, da resistência  $R_{dc}$  em função de  $t_{Co}$ , para as amostras G2A, G2C e G2D.

Na figura 4.7, está mostrada a curva da resistência  $R_{dc}$  em função da espessura nominal de Co. Pode ser observado que  $R_{dc}$  é aproximadamente  $10^6 \Omega$ , para a amostra G2D e  $10^8 \Omega$ , para as amostras G2C e G2A. A amostra G2D apresenta maior tamanho, conseqüentemente, menor valor de  $R_{dc}$ . Quando ocorre um aumento no tamanho do grão, ocorre uma diminuição nas barreiras isolantes entre os grãos. Portanto, a resistência elétrica entre os grãos  $R_0$  irá decrescer com isso uma diminuição na resistência da amostra  $R_{dc}$  será observado.

A figura 4.8, mostra a parte real ( $Z'$ ), e imaginária da impedância ( $-Z''$ ), em função da frequência. É importante observar um máximo na derivada da parte real da impedância no mesmo intervalo de frequência onde ocorre um máximo na parte imaginária. Pois isto mostra que os semi-círculos, mesmo que comprimidos, indicam que as amostras comportam-se como um circuito RC em paralelo, logo podemos inferir que os grãos de Co foram formados. Um fato que merece destaque nestas curvas é em relação ao máximo em  $-Z''(\Omega)$ . Este máximo é deslocado para valores menores de  $\omega$ , conforme diminui o tamanho do grão de Co.

Este fato, está relacionado com o tempo de relaxação médio das amostras  $\tau = 1/\omega$ , pois quanto menor o grão, maior será  $\tau$ , e conseqüentemente menor o  $\omega$ . Este  $\omega$  é definido como a frequência para o máximo na curva  $-Z''(\Omega)$ . Com os ajustes das curvas, obtêm-se os tempos de relaxação médio  $\tau$  das amostras. Outra informação obtida pelos ajustes das curvas experimentais, é o parâmetro  $\alpha$ , que está relacionado com a largura das distribuições dos tempos de relaxação, centrado no tempo de relaxação médio  $\tau$ . O tempo de relaxação médio  $\tau$ , e a largura das distribuições dos tempos de relaxação  $\alpha$ , em função da espessura nominal de Co são



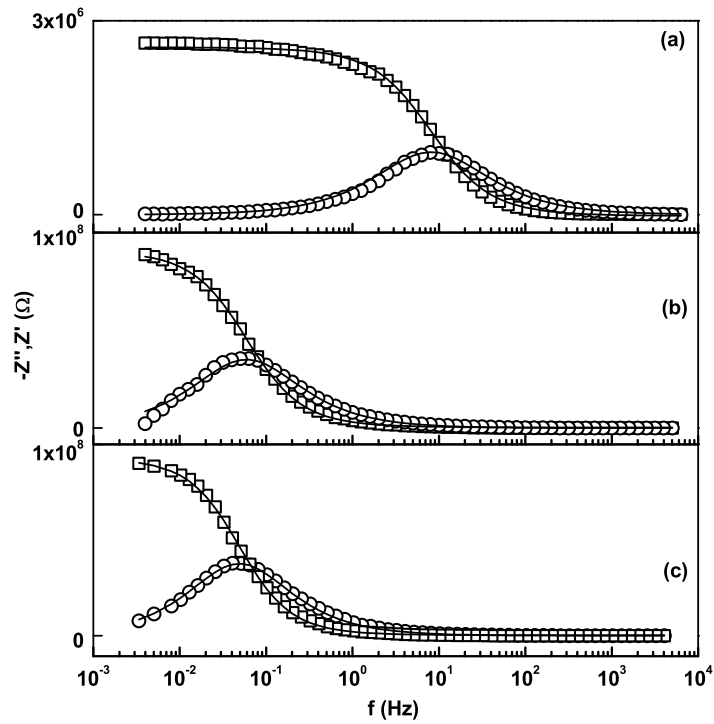


Figura 4.8: Parte real  $Z'(\omega)$  e imaginária  $-Z''(\omega)$  em função da frequência  $f$  (Hz). (a) G2D, (b) G2C e (c) G2A. As linhas são os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas.

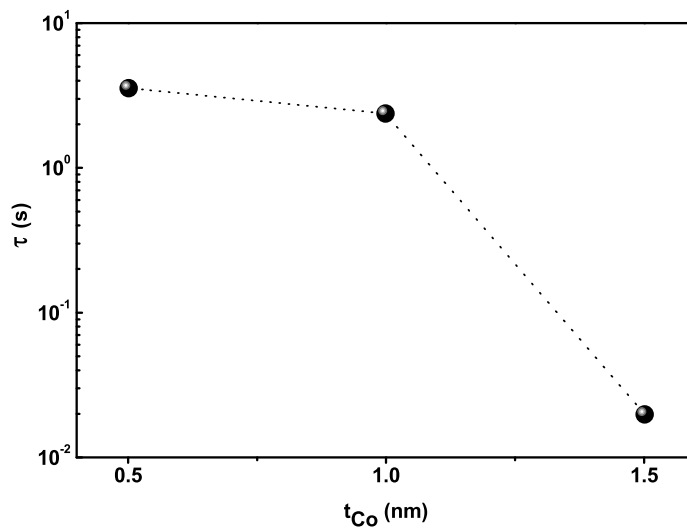


Figura 4.9: Variação, na escala log, dos tempos de relaxação  $\tau$ , em função de  $t_{Co}$  para as amostras G2A, G2C e G2D.

mostrados na figura 4.9 e na figura 4.10.

Foram realizadas também, medidas de impedância nas amostras G3A, G3B, G4A e G4B

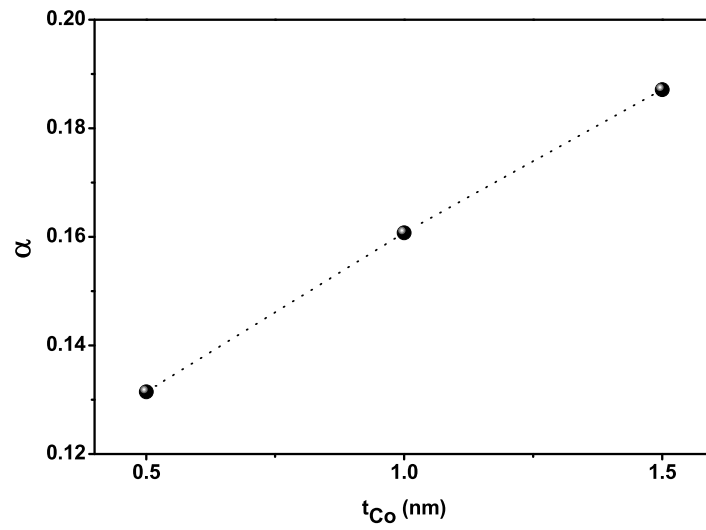


Figura 4.10: Variação da largura das distribuições dos tempos de relaxação  $\alpha$ , em função de  $t_{Co}$  para as amostras G2A, G2C e G2D.

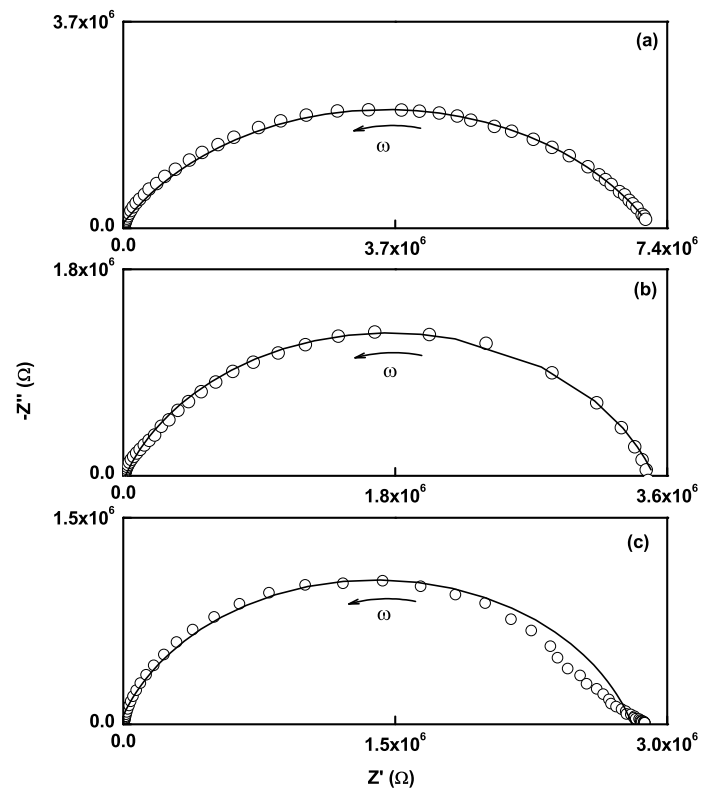


Figura 4.11: Curvas no plano complexo da impedância  $Z^*$  para as amostras (a) G1D, (b) G4B e (c) G2D. As linhas são os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas.

para avaliar a formação de grãos. No entanto, as amostras G3A e G4A não deram resultados satisfatórios por serem muito resistivas, acarretando em tempos de relaxação muito longos e inviabilizando assim, a medida de impedância na região de baixas frequências.

A figura 4.11, mostra as curvas no plano complexo da impedância  $Z^*$  das amostras G1D, G2D e G4B. A amostra G1D funciona como testemunha, pois a imagem de TEM da figura 4.4 (b) evidência a existência de nano-grãos de Co quando crescidos sobre  $Al_2O_3$ .

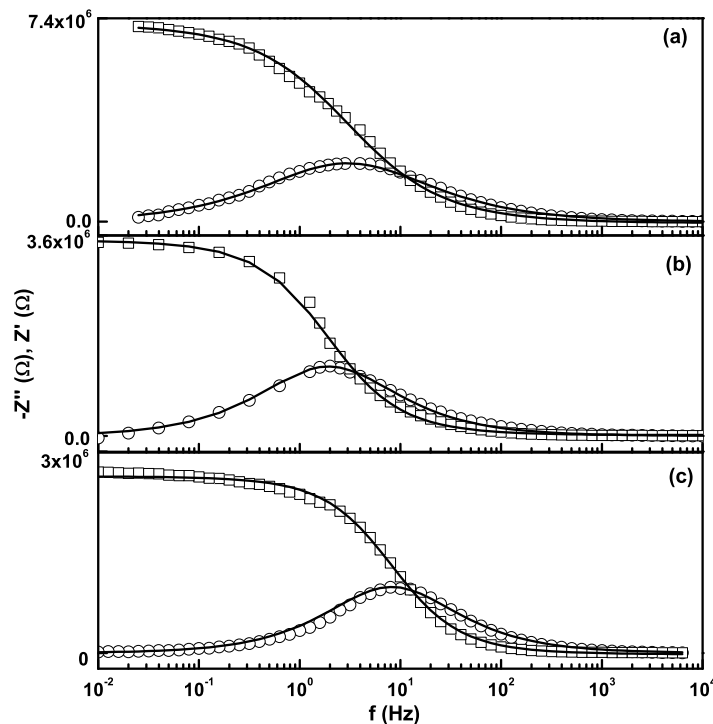


Figura 4.12: Parte real  $Z'(\omega)$  e imaginária  $-Z''(\omega)$  em função da frequência  $f$  (Hz). (a) G1D, (b) G4C e (c) G2D. As linhas são os melhores ajustes usando as equações 2.27 e 2.28 acopladas.

Na figura 4.12, temos as curvas imaginária e real,  $-Z''$ ,  $Z'$ , respectivamente, em função da frequência  $f$ . Pelo ajuste obtido das curvas da figura 4.12, pode-se ter informação do tempo de relaxação médio  $\tau$ , e a largura das distribuições dos tempos de relaxação  $\alpha$ . Os valores de  $\tau = 0.05s$ ,  $\alpha = 0.32$ ,  $\tau = 0.08s$ ,  $\alpha = 0.21$  e  $\tau = 0.02s$ ,  $\alpha = 0.18$  são para as amostras (a), (b) e (c) da figura 4.11 respectivamente. Estes valores, próximos dos tempos de relaxação médio das amostras, estão relacionados com o máximo em  $Z''$ . Nota-se que estes máximos estão ocorrendo na mesma faixa de frequência, logo estes valores próximos nos tempos de relaxação mostra que nas três amostras, os grãos possuem aproximadamente o mesmo tamanho o que está de acordo, pois as três amostras possuem a mesma espessura nominal de Co.

## 4.4 Curvas ZFC - FC

Para observar as diferentes fases magnéticas dos nano-clusters de Co, e constatar se os momentos interfaciais dos mesmos são sensíveis ao acoplamento de troca com os momentos interfaciais da matriz antiferromagnética de CoO que os envolve, foram realizadas curvas de magnetização em função da temperatura em três amostras dentre as produzidas. Estas medidas, usando as técnicas ZFC-FC, foram realizadas em dois equipamentos SQUID semelhantes (mesmo fabricante), um deles localizado na UNICAMP, outro no Instituto de Física da UFRGS. As medidas para as amostras G5C e G2C apresentam respostas magnéticas totalmente diferentes, como mostra a figura 4.13. Para a amostra G5C, observam-se picos nas curvas ZFC e FC próximos a temperatura de Néel do CoO,  $T_N = 293K$ , indicando que a magnetização é sensível ao ordenamento antiferromagnético da matriz de CoO. Para curvas ZFC é esperado, que a magnetização em função da temperatura, tenda a zero após passar pela temperatura de bloqueio  $T_B$  dos nano-clusters de Co. Entretanto, a curva ZFC apresenta um comportamento diferente do esperado, aumentando o valor da magnetização. Isto poderia ser pelo menos a título exploratório, atribuído a uma mistura de estruturas, tal como mostrado pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra G5C (ver figura 4.4 (a)). Como as medidas, tanto de microscopia como ZFC-FC, foram realizadas apenas em uma amostra, tais proposições tem um caráter apenas especulativo e os resultados não se pretendem conclusivos.

Na amostra G2C observa-se uma assinatura de transição para fase superparamagnética de nano-clusters de Co acima de uma temperatura de bloqueio,  $T_B \approx 48K$ , identificado pelo máximo na curva ZFC. Observa-se, também, um crescimento para baixas temperaturas completamente não usual para sistemas granulares. Este aumento na magnetização abaixo de uma temperatura de bloqueio, em ambas as curvas ZFC e FC, sugere uma contribuição de natureza paramagnética seja de pequenos grãos seja até mesmo de átomos isolados de Co dispersos na matriz antiferromagnética de CoO.

Para testar tal proposição, pode-se tentar separar a medida em duas contribuições de natureza distinta. A figura 4.14, mostra as curvas medidas FC-ZFC para a amostra G2C e uma curva típica de um material paramagnético obedecendo a lei de Curie  $C/T$ , com a constante de Curie  $C = 2,7 \times 10^{-4}K$ . A constante C foi obtida a partir dos valores medidos de magnetização, da curva FC extraídos abaixo da temperatura de bloqueio  $T_B$  dos nano-clusters de Co e plotados em função do inverso da temperatura na região  $T < T_B$ . Realizando a subtração da curva FC medida, da curva plotada a partir da lei de Curie  $C/T$ , encontramos uma curva típica FC para sistemas granulares, onde abaixo de  $T_B$  os grãos encontram-se na fase bloqueada, isto é, fase ferromagnética do conjunto de nano-grãos de Co, como mostra a figura 4.14. Logo, estes resul-

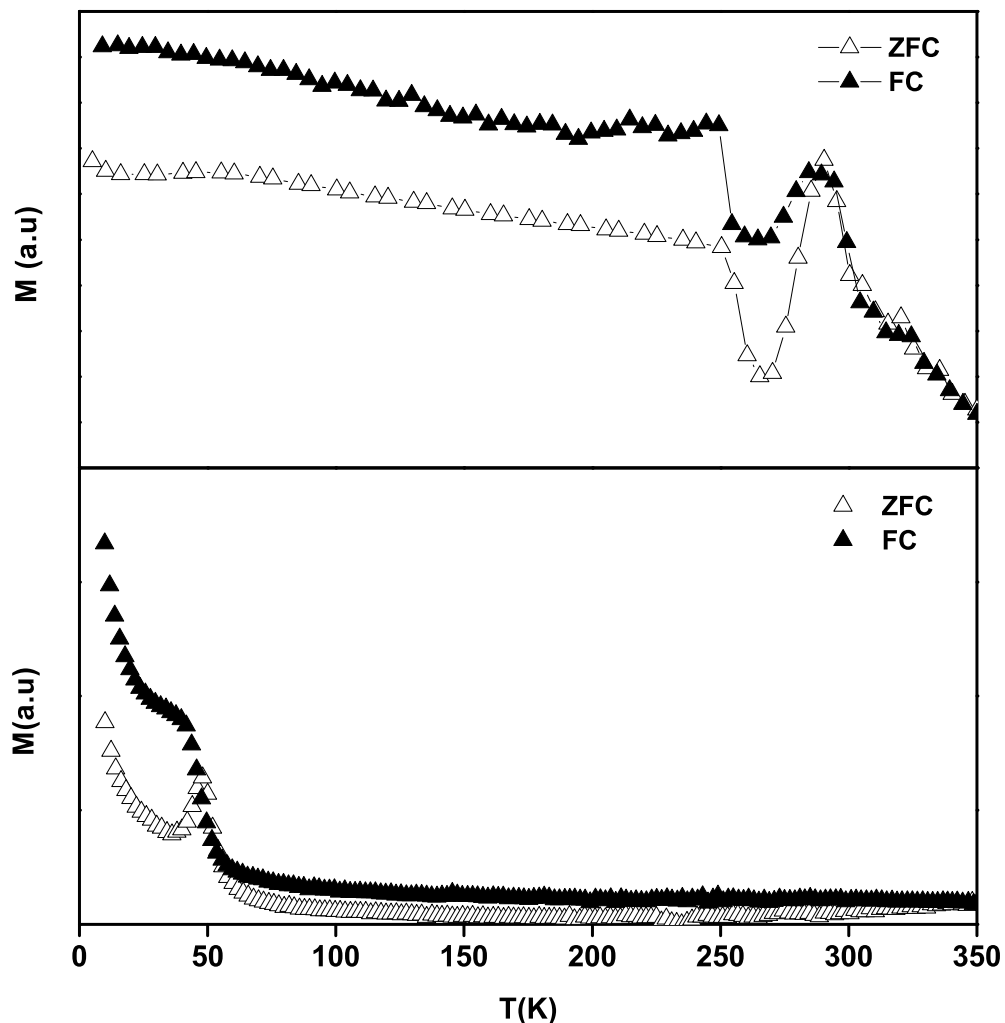


Figura 4.13: Magnetização em função da temperatura para os ciclos FC e ZFC das amostras G5C [Co(0.9nm)/CoO(2.0nm)] e G2C. Acima, a curva FC foi obtida com um campo externo aplicado de 0.01 T. Abaixo, a curva FC foi obtida com um campo externo aplicado de 0.5 T.

tados mostram que na região abaixo da temperatura  $T_B$ , temos uma contribuição paramagnética superposta as curvas FC e ZFC.

Essa contribuição paramagnética abaixo da  $T_B$  pode ter origem, ou por pequenos clusters ou por átomos isolados de Co soltos na matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ . Em multicamadas granulares de Co preparados por “magnetron sputtering”, foi observado que o diâmetro médio  $\langle D \rangle$  dos nano-grãos de Co estimados por imagem de microscopia eletrônica de transmissão TEM são maiores que os estimados por EXAFS [48]. A explicação pra tal diferença, é que a TEM “esconde” os pequenos átomos de Co que estão localizados na periferia dos clusters maiores de Co. Por este fato, o diâmetro médio  $\langle D \rangle$  dos nano-grãos de Co medidos por TEM acaba por ser uma soma

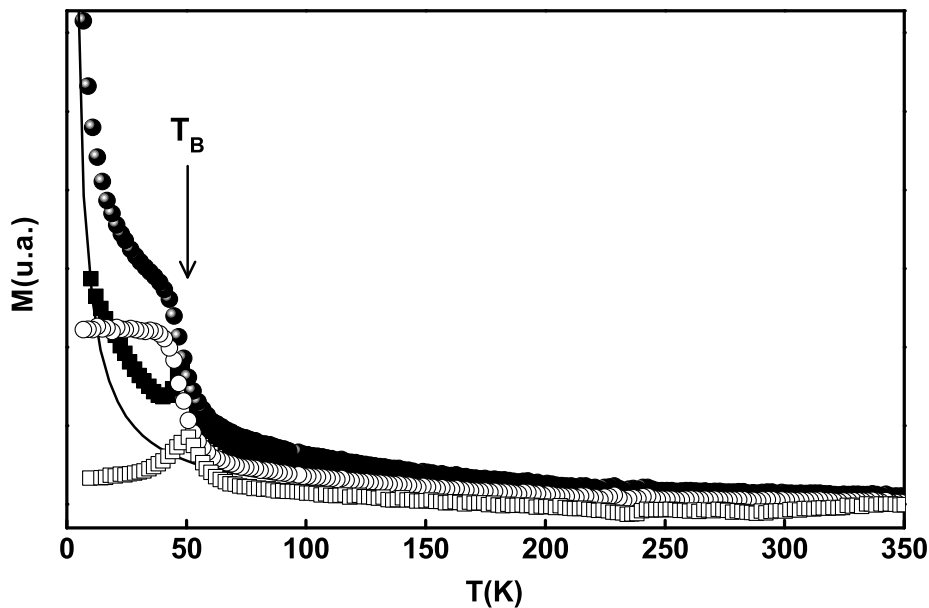


Figura 4.14: Curvas ZFC (■) e FC (●) experimentais e curvas ZFC (□) e FC (○) obtidas da subtração dos valores experimentais da lei de Curie (—).

do diâmetro dos nano-grãos com os pequenos átomos de Co.

O diâmetro médio  $\langle D \rangle$  dos clusters medidos por TEM, para  $t_{Co}$  igual a 0.7 nm de espessura nominal é aproximadamente 4 nm, e aproximadamente 2 nm para as medidas por EXAFS, ocasionado em uma diferença entre as duas técnicas de aproximadamente 47 %. Para  $t_{Co}$  igual a 0.4 nm de espessura nominal o  $\langle D \rangle$  obtido por TEM é aproximadamente 1.34 nm e aproximadamente 0.86 nm para EXAFS, com uma diferença entre as técnicas de aproximadamente 61 % [48].

Além de interferir no diâmetro médios  $\langle D \rangle$  dos nano-grãos, os pequenos átomos isolados de Co, irão influenciar de maneira considerável na intensidade da anisotropia efetiva dos nano-grãos de Co [50]. F. Luis *et. al.*, mostraram que ocorre um aumento significativo na anisotropia efetiva dos nano-clusters de Co com o aumento do número de átomos que estão localizados na periferia dos nano-clusters. Como estes átomos estão distribuídos na superfície dos nano-grãos, eles acabam por contribuir de forma a aumentar a anisotropia de superfície dos nano-grãos. O valor da anisotropia de superfície acaba sendo da mesma ordem dos átomos de Co livres na superfície do grão. Dessa maneira, o desacoplamento dos comportamentos observados nas medidas de magnetização em função da temperatura, sugere fortemente que seja o caso presente nas nossas medidas. Uma vez que estamos interessados somente na parte granular, faz-se útil

o desconto da contribuição paramagnética dos átomos isolados de Co e assim, o interesse se dá pela análise da parte granular das curvas FC-ZFC.

A amostra G5C, cujos nano-grãos possuem a forma “like platelet” observado na TEM da Figura 4.4 (a), é a que se mostra sensível ao “Exchange Bias”. Isso pode ser devido a uma maior região do nano-cluster de Co estar em contato com a matriz antiferromagnética de CoO viabilizando assim o acoplamento.

Uma possibilidade para explicar o fato do não aparecimento do acoplamento de troca entre os nano-clusters de Co e a matriz antiferromagnética de CoO (“Exchange Bias”) para a amostra G5C seria que, ao depositar CoO sobre os clusters de Co, o caráter amorfo do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que está por baixo dos clusters, deterioraria ou a estrutura do CoO, ou a interface do CoO com os nano-grãos de Co. Se o problema fosse a interface Co/CoO, uma maneira de contornar esta limitação seria a oxidação dos nano-clusters antes da deposição do CoO. No entanto, as curvas ZFC-FC, não apresentadas neste trabalho, não mostram nenhuma diferença das curvas mostradas para as amostras sem a oxidação dos nano-grão de Co. É importante ressaltar, que tanto a estrutura morfológica da matriz de CoO, tanto a interface de Co/CoO, são cruciais para que exista o acoplamento de exchange entre os nano-grãos de Co e a matriz de CoO [51, 52].

## 5 Conclusões

Neste trabalho foram explorados os processos de formação de grãos de Co em matrizes isolantes produzidos pela deposição alternada do metal e dos isolantes por “magnetron sputtering”. O objetivo central foi investigar, através dos diferentes processos de formação, os mecanismos de acoplamento magnético, notadamente “exchange bias”, entre os nano-grãos magnéticos e a vizinhança formada, pelo menos parcialmente, por material anti-ferromagnético. Para tanto, foram produzidas multicamadas granulares de Co separadas por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CoO ou ainda CoO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diferenças na formação de grãos nos diferentes tipos de amostras foram identificadas através de XRD, algumas imagens de microscopia eletrônica e espectroscopia de impedância. Os processos de acoplamento magnético foram abordados, pelo menos parcialmente, através de medidas da magnetização em função da temperatura resfriando as amostras na presença ou não de campo magnético.

No que concerne as propriedades estruturais, todas as amostras mostraram um caráter granular quando as espessuras nominais depositadas de Co são pequenas. O valor crítico de espessura nominal abaixo do qual grãos são formados é cerca de 1.5 nm quando o Co é depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este resultado aparece nas amostras de Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co/CoO e reproduz valor já conhecido. O valor aparentemente diminui quando o Co é depositado diretamente sobre o CoO. Além da diferença importante no valor crítico de espessura para formação de grãos, foram identificadas por microscopia eletrônica diferenças na morfologia e/ou forma dos grãos. Quando o Co é depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorre a formação de grãos esféricos independentemente de a camada de preenchimento entre os grãos ser  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou CoO. Por outro lado quando o Co é depositado diretamente sobre o CoO são formados ou camadas contínuas ou grãos em forma de plateletos, ou seja, não ocorre a formação de grãos esféricos. Adicionalmente, a similaridade entre as medidas de IS em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co e em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Co/CoO indica que a densidade, tamanho médio e forma dos grãos não é modificada quando, no lugar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CoO é utilizado para preencher as regiões entre os grãos de Co e acima destes.

Diferenças importantes no acoplamento entre grãos e o material anti-ferromagnético podem ser identificados nas medidas FC e ZFC realizadas em algumas amostras. Uma variação



significativa na magnetização ocorre em torno da temperatura de Néel do CoO nas amostras onde os nano-pratos de Co estão exclusivamente rodeados de CoO, atestando um acoplamento entre o material ferro e matriz. Este acoplamento, provavelmente “exchange bias”, poderia ser favorecido pela forma dos grãos (“like platelets”) uma vez que estes encontram-se totalmente envolvidos pela matriz de CoO e dessa forma o acoplamento ocorre em toda as partes do grão, com uma resposta em maior escala nas superfícies superiores e inferiores do grão. Nas amostras onde os nano-grãos de Co estão envolvidos apenas parcialmente por CoO, nenhuma evidência de “exchange bias” entre o material antiferromagnético de CoO e os nano-grãos de Co aparece nas curvas de magnetização em função da temperatura. Esta ausência de indícios na resposta macroscópica poderia estar ligada a fenômenos de frustração nas laterais dos grãos e na diminuição do “exchange” associada com o envolvimento apenas parcial dos grãos.

Ainda que o número de amostras produzidas e, principalmente, o número de medidas magnéticas realizadas não permita estabelecer de maneira indiscutível a validade dos mecanismos físicos acima propostos para explicar o comportamento observado, o modelo sugerido pode servir de ponto de partida na concepção de experiências que permitem a sua validação ou refutação de maneira definitiva.

## 6 Perspectivas

Para explorar melhor os resultados obtidos neste trabalho, algumas providências são úteis. Quanto as amostras de nano-grãos Co imersos em  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ , pretende-se realizar, em outras amostras já produzidas, mais medidas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC). Produzir amostras de Co, depositando-o diretamente sobre CoO, mas com espessuras nominais de Co menores e verificar a possível formação de clusters realizando medidas de Espectroscopia de Impedância IS e para analisar o comportamento magnético, pretende-se fazer medidas ZFC-FC. Uma outra abordagem que pode ser realizada nestas amostras de Co/CoO, é a investigação quanto ao transporte de elétrons pela barreira isolante/antiferromagnética, realizando de medidas de Magnetorresistência Túnel (TMR).

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, **Phys. Rev. Lett.** 68, 3749 (1992).
- [2] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutton, G. Thomas, **Phys. Rev. Lett.** 68, 3745 (1992)
- [3] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, **Phys. Rev. B.** 5, 3609 (1972).
- [4] J. Matinek, J. Barnas, A. Fert, S. Maekawa, G. Schön, **J. Appl. Phys.** 93, 8265, (2003).
- [5] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, **Nature** 423, 850 (2003).
- [6] D.L. Peng, k. Sumiyama, S. Yamamuro, T. Hihara, T.J, Konno, **Appls. Phys. Lett.** 74, 76, (1999).
- [7] C.L. Chien, **Annu. Rev. Mater. Sci.** 25, 129 (1995).
- [8] B.D. Cullity, **Introduction to Magnetic Materials**, Addison-Wesley, Reading, (1972).
- [9] E.P. Wohlfarth, 'Fine Particle Magnetism', **Magnetic Properties Of Low-Dimensional Systems**, Eds. L. Falicov e J. Moran-Lopez, Springer Verlag, Berlim, (1986).
- [10] L. Néel, **Ann. Geophys.** 5, 99 (1949).
- [11] C.P.Bean, J.D.Livingston, **J. Appl. Phys.** 30, 120 (1959).
- [12] J.I.Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, **Phys. Rev. B** 9, 3891 (1974).
- [13] J. Nogués, I.K. Schüler, **J. Magn. Magn. Mater.** 192, 203 (1999).
- [14] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, **Phys. Rev.** 102, 1413 (1956).
- [15] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, **Phys. Rev.** 105, 904 (1957).
- [16] W.H. Meiklejohn, **J. Appl. Phys.** 33, 1328 (1962).
- [17] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M.D. Baó, **Phys. Repor.** 422, 65 (2005).
- [18] J. Eisenmenger, I.K. Schüler, **Nat. Mater.** 2, 437 (2003).
- [19] F. Bodker, M.F. Hansen, C. Bender Koch, S. MZrup, **J. Magn. Magn. Mater.** 221, 32 (2000).
- [20] M.F. Hansen, C. Bender Koch, S. Morup, **Phys. Rev. B** 62, 1124 (2000).

- [21] S.Morup, C. Frandsen, F. BZdker, S. Nyborg Klausen, K. Lefmann, P.A. Lingard, M. Fougat Hansen, **Hyperfine Interact.** 144, 347 (2002).
- [22] W. Luo, S.R. Nagel, T.F. Rosenbaum, R.E. Rosensweig, **Phys. Rev. Lett.** 67, 2721 (1991).
- [23] P. Prené, E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Noguès, J.L. Dormann, D. Fiorani, **IEEE Trans. Magn.** 29, 2658 (1993).
- [24] H. Mamiya, I. Nakatani, T. Furubayashi, **Phys. Rev. Lett.** 80, 177 (1997).
- [25] H. K. Lee, T.C. Schulthess, D.P. Landau, G. Brown, J.P. Pierce, Z. Gai, G. Farnam, J. Shen, **J. Appl. Phys.** 91, 6926 (2002).
- [26] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, **J. Magn. Magn. Mater.** 202 251 (1999).
- [27] M. F. Hansen, S. MZrup, **J. Magn. Magn. Mater.** 184, 262 (1998).
- [28] S. Sahoo, O. Petravic, C. Binek, W. Kleemann, J.B. Sousa, S. Cardoso, P.P. Freitas, **Phys. Rev. B** 65, 134406 (2002).
- [29] X. Chen, S. Bedanta, O. Petravic, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, P.P. Freitas, **Phys. Rev. B** 72, 214436 (2005).
- [30] X. Chen, O. Sichelshmidt, W. Kleemann, O. Petravic, C. Binek, J.B. Sousa, S. Cardoso, P.P. Freitas, **Phys. Rev. Lett.** 89, 137203 (2002).
- [31] R. P. Cowburn, A.O. Adeyeye, M.E. Welland, **New J. Phys.** 1, 16.1 (1999).
- [32] S. Morup, M.B. Madsen, J. Franck, J. Villadsen, C.J.W. Koch, **J. Magn. Magn. Mater.** 40, 163 (1983).
- [33] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, **J. Appl. Phys.** 33, 74, (1962)
- [34] B. Abeles; P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, Structural a electrical properties of granular metal-films, **Advances in Physics.** 249, 407 (1975).
- [35] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, Hopping conductivity in granular metals. **Phys. Rev. Lett.** 31, 44 (1973).
- [36] J. B. Barner, S.T. Ruggiero, **Phys. Rev. Lett.** 59, 807 (1987).
- [37] S. T. Ruggiero, J. B. Barner, **Z. Phys. B.** 85, 333 (1991).
- [38] K. K. Likharev, A.B. Zorin, **J. Low Temp. Phys.** 59, 347 (1985).
- [39] D. V. Averin, K.K. Likharev, **J. Low Temp. Phys.** 62, 345 (1986).
- [40] J. E. Morris, T.J. Coutts, **Thin Solids Films** 47, 3, (1977)
- [41] L. F. Schelp, E.L. Rosa, J.L. Maurice, F. Petroff, A. Vaurès, **J. Mag. Magn. Mater.** 205 170 (1999).
- [42] J. R. Macdonald, **Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, New York, 1987.

- [43] J. R. Macdonald, **J. Appl. Phys.** 61, 700 (1987)
- [44] J. R. Macdonald, **Solid State Ionics** 13,147 (1984).
- [45] D. Ravaine, J.L. Souquet, **Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)** 277C, 489 (1973)
- [46] J. R. Sandifer, R. P. Buck, **J. Electroanal. Chem.** 56, 385 (1974)
- [47] K. S. Cole, R.H. Cole, **J. Chem. Phys.** 9, 341 (1941).
- [48] J. L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L. F. Schelp, A. Veurés, **Philos. Mag. A.** 79 2921 (1999).
- [49] C. T. Campbell, **Surface Science Reports** 27, 1, (1997).
- [50] F. Luis, J.M. Torres, L.M. Garcia, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.-L. Maurice, A. Vaurès, **Phys. Rev. B** 65, 94409 (2002).
- [51] Y. J. Tang, David J. Smith, B. L. Zink, F. Hellman, A. E. Berkowitz, **Phys. Rev. B**, 67, 054408 (2003).
- [52] J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, D. Givord, **Phys. Rev. Lett.** 97, 157203 (2006).