



Universidade de Aveiro Departamento de Física

2015

**Bruno Miguel da
Silva Teixeira**

**Multicamadas ferromagnéticas com anisotropia
magnética programável**



**Bruno Miguel da
Silva Teixeira**

**Multicamadas ferromagnéticas com anisotropia
magnética programável**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Nikolai Andreevitch Sobolev, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e sob a coorientação científica do Doutor Andrey Timopheev, Investigador de Pós-Doutoramento do SPINTEC, CEA, Grenoble, França.

Apoio financeiro através dos projetos
RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-
01-0124-FEDER-027494) e
UID/CTM/50025/2013

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



Dedicado à minha família, pelas oportunidades proporcionadas e apoio incondicional, e à minha namorada, por todo o apoio, paciência e dedicação.

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

arguente

Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

orientador

Prof. Doutor Nikolai Andreevitch Sobolev
professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro e ao laboratório associado I3N pelas condições proporcionadas para desenvolver este trabalho.

Pelo seu imprescindível contributo no decorrer do trabalho inserido nesta dissertação, agradeço às seguintes pessoas:

Prof. Dr. Nikolai Sobolev (orientador)

Dr. Andrey Timopheev (co-orientador)

Dr. Volker Neu

Dra. Marietta Seifert

Dra. Rosário Soares

Prof.ª Dra. Ute Kaiser

Dr. Johannes Biskupek

Sabine Grözinger

Sr. Ivo Mateus

Sr. Mário Rocha

palavras-chave**multicamadas ferromagnéticas, NdCo₅, Fe, transição de reorientação de spin, ressonância ferromagnética****resumo**

Multicamadas ferromagnéticas de NdCo₅/Fe (amostras *NdFe001* e *NdFe003*) e NdCo₅/Cr/Fe (*NdFe005* e *NdFe008*) foram investigadas por ressonância ferromagnética (FMR) num espectrómetro de EPR *Bruker Elexsys E 500* instalado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O NdCo₅ possui uma transição de reorientação de *spin* (SRT), dependente da temperatura, que é transferida, por acoplamento, para a camada de Fe. Mediante controlo da espessura da camada não magnética de Cr, a força do acoplamento pode ser regulada. Nesta dissertação é reportado o primeiro estudo por FMR deste sistema multicamadas, que pode tornar-se tecnologicamente relevante para a obtenção de ímanes permanentes ou novos dispositivos spintrónicos.

A camada de NdCo₅ cresceu epitaxialmente num substrato de MgO [110], com o eixo-*c*, [0001], orientado no plano da amostra. Uma camada de Fe foi depositada diretamente sobre o NdCo₅ ou sobre um espaçador de Cr, por laser pulsado (PLD) pelo grupo do Dr. Volker Neu do IFW de Dresden, Alemanha. Curvas de magnetização obtidas pelo grupo para *NdFe001*, analisadas nesta dissertação, evidenciam um acoplamento não rígido (*Exchange-spring*) entre os momentos magnéticos do NdCo₅ e do Fe.

Foram desenvolvidos modelos numéricos para simular curvas de magnetização e modos FMR de filmes de NdCo₅ e NdCo₅/Fe. O acoplamento na interface das camadas em *NdFe001* foi estimado em 1 erg/cm^2 por ajuste do modelo a curvas de magnetização. Apesar do forte acoplamento na interface, a espessura das camadas faz com que o campo efetivo de acoplamento, H^{eff} , em ambas, seja de apenas algumas centenas de Oe. No NdCo₅, o campo interno de anisotropia magnetocristalina é várias ordens de grandeza superior a H^{eff} , pelo que a resposta dinâmica da magnetização é praticamente idêntica à presente numa camada única do mesmo material.

No caso do Fe, material magnético macio, a anisotropia induzida pelo acoplamento é mensurável por FMR e revela a simetria da anisotropia magnetocristalina do NdCo₅. Em particular, a SRT do NdCo₅ foi observada na evolução com a temperatura do sinal FMR do Fe, e foram estimadas as temperaturas da SRT, $T_{SRT_1} \cong 250 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 310 \text{ K}$ para *NdFe001* e $T_{SRT_1} \cong 215 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 265 \text{ K}$ para *NdFe003*.

Provou-se a existência do acoplamento nas amostras com espaçador de Cr, *NdFe005* (1,4 nm Cr), e *NdFe008* (4,2 nm Cr), com temperaturas de transição $T_{SRT_1} \cong 270 \text{ K}$, $T_{SRT_2} \cong 350 \text{ K}$ e $T_{SRT_1} \cong 260 \text{ K}$, $T_{SRT_2} \cong 350 \text{ K}$, respetivamente. A presença do acoplamento em *NdFe008* é atribuída ao facto de o Cr não ter crescido numa camada uniforme.

keywords**ferromagnetic multilayers, NdCo₅, Fe, spin reorientation transition, ferromagnetic resonance****abstract**

Ferromagnetic multilayers composed of NdCo₅/Fe (samples *NdFe001* and *NdFe003*) and NdCo₅/Cr/Fe (*NdFe005* and *NdFe008*) were investigated by ferromagnetic resonance (FMR) in the EPR spectrometer *Bruker Elexsys E 500* installed in the Physics Department of Aveiro University.

NdCo₅ is known to possess a temperature driven spin reorientation transition (SRT). This phenomenon can be transferred to a Fe layer by magnetic coupling. Controlling the non-magnetic Cr spacer layer thickness, the coupling strength can be tuned. This work constitutes the first study, by FMR, of such a multilayer system that may have a relevant role in obtaining new permanent magnets and/or spintronic devices in the future.

The epitaxial NdCo₅ layer was deposited on a MgO [110] substrate with the hexagonal *c*-axis, [0001], oriented on the film plane. An additional Fe layer was deposited either directly on top of NdCo₅ or over a Cr spacer layer. The pulsed laser deposition (PLD) was performed by Dr. Volker Neu's group in IFW of Dresden, Germany. Magnetization curves obtained by the group for *NdFe001*, discussed in this work, revealed a non-rigid coupling (exchange-spring) between the magnetic moments in NdCo₅ and Fe layers.

Numerical *macrospin* models were developed to simulate magnetization curves and FMR modes for NdCo₅ and NdCo₅/Fe layers. The interfacial coupling in sample *NdFe001* was estimated to be $\cong 1 \text{ erg/cm}^2$ by fitting the model to experimental magnetization curves. In spite of the strong coupling, the layers are too thick, so that the effective coupling field, H^{eff} , in both of them, is only of the order of hundred *Oe*. The internal magnetocrystalline anisotropy field of NdCo₅ is orders higher than H^{eff} . The coupling can therefore be neglected while studying this layer's magnetization dynamics, which, for all purposes, is the same as for a single NdCo₅ layer.

In the case of the magnetically soft Fe, the anisotropy induced by the coupling is detectable through FMR measurements, revealing the anisotropy symmetry of NdCo₅. In particular, the NdCo₅'s SRT was evaluated by the Fe FMR signal temperature dependence. In this framework, SRT temperatures of $T_{SRT_1} \cong 250 \text{ K}$, $T_{SRT_2} \cong 310 \text{ K}$ for *NdFe001* and $T_{SRT_1} \cong 215 \text{ K}$, $T_{SRT_2} \cong 265 \text{ K}$ for *NdFe003*, were estimated.

In addition, it was confirmed that the coupling is still present for samples with Cr spacers, *NdFe005* (1.4 nm Cr), and *NdFe008* (4.2 nm Cr), with estimated SRT temperatures $T_{SRT_1} \cong 270 \text{ K}$, $T_{SRT_2} \cong 350 \text{ K}$ and $T_{SRT_1} \cong 260 \text{ K}$, $T_{SRT_2} \cong 350 \text{ K}$, respectively. The presence of coupling in *NdFe008* is attributed to the fact that the Cr spacer did not form a continuous layer.

Índice

Índice de Figuras	I
Lista de Símbolos	V
1. Introdução.....	1
2. Ligas Intermetálicas de Terras Raras e Metais de Transição	2
2.1. Ligas de Neodímio e Cobalto: NdCo_5	3
3. Fundamentos teóricos	6
3.1. Magnetismo	6
3.2. Anisotropia Magnetocristalina.....	9
3.3. Transição de reorientação de <i>spin</i> (SRT).....	11
3.4. Ressonância Magnética.....	12
3.4.1. Ressonância Paramagnética de Eletrões.....	12
3.4.2. Ressonância Ferromagnética.....	12
3.4.3. Formalismo de Smit-Beljers	13
4. Técnica de Medição.....	15
4.1. Ressonância Ferromagnética (FMR)	15
5. Descrição das amostras.....	18
5.1. Caracterização estrutural por difração de raios X da amostra <i>NdFe001</i>	18
5.2. Caracterização estrutural por TEM das amostras <i>NdFe003</i> e <i>NdFe008</i>	19
6. Simulações	21
6.1. Formulação de um modelo para a magnetização num filme de NdCo_5	21
6.1.1. Simulação de curvas de magnetização para um filme de NdCo_5	23
6.1.2. Modos de ressonância ferromagnética para um filme de NdCo_5	26
6.2. Formulação de um modelo para a magnetização em NdCo_5/Fe	28
6.2.1. Simulação de curvas de magnetização para camadas de NdCo_5/Fe	28
6.2.2. Modos de ressonância ferromagnética para NdCo_5/Fe	30
7. Resultados experimentais	31
7.1. Magnetometria de amostra vibrante (VSM) na amostra <i>NdFe001</i>	31
7.2. Ressonância Ferromagnética	34
7.2.1. Ressonância ferromagnética na amostra <i>NdFe001</i>	34
7.2.2. Ressonância ferromagnética na amostra <i>NdFe003</i>	42
7.2.3. Ressonância ferromagnética na amostra <i>NdFe005</i>	43
7.2.4. Ressonância ferromagnética na amostra <i>NdFe008</i>	46
8. Conclusões.....	47
9. Bibliografia.....	49

Índice de Figuras

- Fig. 1:** Esquema de uma estrutura hexagonal do tipo CaCu_5 do NdCo_5 . Adaptado de [13]..... 3
- Fig. 2:** Esquema da transição de reorientação de *spin* num filme de NdCo_5 texturado, com o *eixo-c* contido no plano do filme. Direções fáceis de magnetização considerando efeitos do campo de desmagnetização (a vermelho), em função da temperatura: *eixo-c* fácil ($T > 310 \text{ K}$), *cone-fácil* reduzido a anisotropia biaxial ($255 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$) e *plano-fácil* reduzido a *eixo-a* fácil ($T < 255 \text{ K}$). Adaptado de [15]..... 4
- Fig. 3:** Superfícies de energia magnetocristalina para simetria uniaxial (*eixo-fácil* (a), *plano-fácil* (b) e *cone-fácil* (c)) e cúbica (*eixo-fácil* paralelo a [001] (d) e a [111] (e)). Adaptado de [26]..... 10
- Fig. 4:** Exemplos de variação da direção de magnetização fácil em transições de reorientação de *spin*, SRT. (A) Transição de primeira ordem - descontinuidade em $\theta(T)$; (B) Transição de segunda ordem - descontinuidade em $d\theta/dT$. Adaptado de [8]..... 11
- Fig. 5:** Diagrama de fase no plano das constantes de anisotropia $K_1 - K_2$ para anisotropia magnetocristalina de simetria uniaxial com termos até à quarta ordem (equação (3.7)). Consoante os valores relativos de K_1 e K_2 podem existir diferentes regimes de anisotropia como *plano-fácil*, *eixo-fácil* e *cone-fácil*. Adaptado de [26]..... 11
- Fig. 6:** Diagrama de blocos de um espectrómetro de EPR utilizado para medições de FMR. 15
- Fig. 7:** Esquema do modo TE_{102} numa cavidade retangular, com indicação da abertura para inserção da amostra e posicionamento da íris e do parafuso da íris. A tracejado representam-se linhas de força do campo magnético e a cheio as do campo elétrico. Adaptado de [29]..... 16
- Fig. 8:** Esquema das direções cristalográficas da camada texturada de NdCo_5 em relação ao substrato de MgO . Adaptado de [15]. 18
- Fig. 9:** Difractogramas de raios X: (a) adquirido para NdFe001 , (K_α Cobre), e (b) referência para camada única de NdCo_5 , (K_α Cobalto), retirado de [9]. Em (a), a descontinuidade em $2\theta = 60^\circ$ deve-se a condicionantes experimentais (uso de um filtro de Ni entre a amostra e o detetor). 19
- Fig. 10:** Imagens de TEM da estrutura de camadas de: (a) NdFe003 , escala 50 nm; (b) NdFe008 , escala 100 nm. O *eixo-c* do NdCo_5 , [0001], está contido no plano da imagem. Incluídos na figura estão padrões de difração de elétrons. NdFe008 tem melhor qualidade cristalina e definição das interfaces do que NdFe003 20

Fig. 11: (a) Sequência de imagens de TEM da estrutura de camadas da amostra *NdFe008*. Escala: 10 nm; (b) Resultados de EFTEM mostrando a descontinuidade na formação da camada de Cr. Escala: 200 nm..... 20

Fig. 12: Referencial adotado. Eixo polar no plano, paralelo ao *eixo-c* do $NdCo_5$. Eixo *y* na direção de crescimento dos filmes. \mathbf{M} e \mathbf{H}_{ext} são definidos pelos ângulos polares θ_M e θ_H , e azimutais ϕ_M e ϕ_H 21

Fig. 13: Valores da literatura usados para as simulações: (a) Magnetização de saturação de um cristal único de $NdCo_5$ – retirado de [12]; (b) Constantes de anisotropia magnetocristalina para um filme fino de $NdCo_5$ com o *eixo-c* contido no plano. K_1 a azul e K_2 a vermelho – retirado de [15]..... 22

Fig. 14: Curvas de magnetização simuladas para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (azul), $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (verde) e $\mathbf{H}_{ext} \perp c$ fora-do-plano (vermelho) para: (a) 350 K; (b) 290 K; (c) 250 K..... 23

Fig. 15: Simulação da evolução com a temperatura de curvas de magnetização para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (a) e $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (b)..... 24

Fig. 16: Simulações de: (a) $M_{rem}(T)$ para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (azul) e $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (vermelho); (b) Ângulo da SRT calculado pelas equações 6.6 (a vermelho), 6.7 (a azul) e por dados experimentais de VSM (preto) e SEMPA (verde) retirados de [15]. 25

Fig. 17: Cálculo do campo coercivo em função da temperatura para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (vermelho), $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (azul) e $\mathbf{H}_{ext} \perp c$ fora do plano (a verde)..... 25

Fig. 18: Resultados experimentais (preto) e curvas $M(H_{ext})$ simuladas para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (a) e $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (b) a 400 K: Constantes de anisotropia da literatura (azul) e ajustadas (apenas para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$) aos resultados experimentais (vermelho). Parâmetros de ajuste $K_{1fit} = 8,28 \times 10^5$ e $K_{2fit} = 3,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 26

Fig. 19: Modos de ressonância ferromagnética simulados para diferentes temperaturas com $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (a) e $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (b). A linha horizontal a preto mostra a frequência das microondas, $\omega_{res}/2\pi = 9,465 \text{ GHz}$. 27

Fig. 20: Simulação da dependência do campo de ressonância com a temperatura para um filme de $NdCo_5$: $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (azul), $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (verde) e \mathbf{H}_{ext} fora-do-plano (vermelho) para $f_{res} = 9,465 \text{ GHz}$. As linhas verticais marcam T_{SRT} , e a linha horizontal o limite experimental de H_{ext} 27

Fig. 21: Curvas de magnetização simuladas para $NdCo_5/Fe$ com $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ a 400 K: (a) Camadas desacopladas, com inversão de \mathbf{M}_2 para $H_{ext} = 0 \text{ Oe}$; (b) Acoplamento variável. As constantes de anisotropia magnetocristalina consideradas para o $NdCo_5$ foram as ajustadas, $K_{1fit} = 8,28 \times 10^5$ e $K_{2fit} = 3,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (ver Fig. 18). 29

Fig. 22: Curvas $M(H_{ext})$ simuladas para $H_{ext} \parallel a$ a 400 K. Com o aumento de β , o campo necessário para atingir a saturação na camada de Fe aumenta. No <i>inset</i> mostra-se o campo necessário à saturação total da magnetização nas bicamadas ($\cong 35 kOe$).....	29
Fig. 23: Modos de ressonância ferromagnética para $\beta = 0 \text{ erg/cm}^2$ (preto) e $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$ (vermelho). O modo de maior frequência é o modo ótico e o de menor é o modo acústico.....	30
Fig. 24: Curvas de momento magnético de referência para uma camada de $NdCo_5$ com $H_{ext} \parallel c$ (preto), $H_{ext} \parallel a$ (vermelho) e H_{ext} fora do plano da amostra (azul).....	31
Fig. 25: Resultados de VSM (polarização $-J(T)$) para a amostra $NdFe001$. Medições no plano com $H_{ext} \parallel a$ (a) e $H_{ext} \parallel c$ (b) com variação da temperatura.	32
Fig. 26: Curvas de magnetização simuladas (vermelho) e experimentais (azul) da amostra $NdFe001$ com $H_{ext} \parallel a$, a 350 K (esquerda) e 400 K (direita). Parâmetros estimados no ajuste: $\beta = 0,925 \text{ erg/cm}^2$ e $\beta = 1,129 \text{ erg/cm}^2$, para 350 K e 400 K, respectivamente.....	33
Fig. 27: Espectro resolvido do sinal EPR proveniente de íons paramagnéticos presentes no substrato de MgO.....	34
Fig. 28: Dependência angular fora do plano da amostra, no plano $(\bar{1}2\bar{1}0)$, da amostra $NdFe001$ para: (a) 350 K, (b) 310 K, (c) 300 K e (d) 270 K. O sinal FMR do Fe tem anisotropia de simetria uniaxial. A $T \leq 310 \text{ K}$ observa-se o sinal do $NdCo_5$. A 270 K, a simetria da anisotropia do $NdCo_5$ é composta por duas anisotropias uniaxiais desfasadas de 90°	35
Fig. 29: Simulação de dependências angulares de H_{res} com rotação de H_{ext} no plano $(\bar{1}2\bar{1}0)$ (fora dos planos da amostra e basal) para: (a) $NdCo_5$ - com a entrada no regime de <i>cone-fácil</i> , o <i>eixo-c</i> , ($\theta_H = 0^\circ$), torna-se um <i>eixo-difícil</i> e a simetria da anisotropia passa a ser composta por duas simetrias uniaxiais; (b) Fe - anisotropia de simetria uniaxial. O aumento de H_{res} com a diminuição de T resulta do acoplamento com o $NdCo_5$	36
Fig. 30: Dependência angular dos espectros FMR fora do plano da amostra, no plano basal, a 400 K (a) e 300 K (b). O sinal do Fe desloca-se para menores valores de campo com a diminuição da temperatura.	37
Fig. 31: Dependência angular de H_{res} do sinal do Fe para rotação de H_{ext} no plano (0001): (a) campos de ressonância determinados por ajuste e (b) ajuste para 400 K (azul) e dependências simuladas para $\beta = 0$ e $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$. Existe uma boa concordância simulação/experiência para $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$..	37
Fig. 32: Evolução com a temperatura do sinal FMR do Fe para: (a) $H_{ext} \parallel a$ e (b) $H_{ext} \parallel c$. As temperaturas de transição estão contidas nos intervalos $225 \text{ K} \leq T_{SRT_1} \leq 250 \text{ K}$ e $300 \text{ K} \leq T_{SRT_2} \leq 325 \text{ K}$	38

Fig. 33: Simulação da dependência com a temperatura dos campos de ressonância do sinal do Fe para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (vermelho) e $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (azul). A tracejado tem-se H_{res} experimental, extraído dos resultados da Fig. 32 (a).....	39
Fig. 34: Dependência angular dos espectros de FMR no plano de $NdFe001$ a 290 K (a), 310 K (b) e 350 K (c)	40
Fig. 35: Dependência angular do campo de ressonância para medições no plano da amostra $NdFe001$ a 350 K. Anisotropia uniaxial com o <i>eixo-c</i> o <i>eixo-fácil</i> de magnetização.....	40
Fig. 36: Simulação das dependências angulares do campo de ressonância no plano de $NdFe001$ para diferentes temperaturas. O modelo de <i>macrospin</i> prevê a existência de uma anisotropia biaxial na camada de Fe nas temperaturas de regime de <i>cone-fácil</i> do $NdCo_5$	41
Fig. 37: Evolução do sinal FMR do Fe com a temperatura, para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ na amostra $NdFe003$. As temperaturas da SRT são estimadas em $T_{SRT_1} \cong 215 K$ e $T_{SRT_2} \cong 265 K$	42
Fig. 38: Dependência do sinal FMR do Fe com a temperatura, para (a) $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ e (b) $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$. As curvas em (a) são compostas por dois sinais que divergem para $T > 280 K$	43
Fig. 39: Dependência do campo de ressonância com a temperatura. (a) - $H_{res}(T)$ extraído dos resultados experimentais. Para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ existem dois sinais (a preto e a vermelho) que divergem com o aumento da temperatura. Estimam-se $T_{SRT_1} \cong 270 K$ e $T_{SRT_2} \cong 350 K$. (b) - $H_{res}(T)$ simulado para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$. As linhas têm a sua origem nas duas condições de ressonância do Fe e divergem para as temperaturas do regime de <i>cone-fácil</i>	44
Fig. 40: Dependência angular no plano da amostra $NdFe005$ para: (a) 350 K; (b) 310 K e (c) 250 K. O <i>eixo-fácil</i> encontra-se paralelo ao <i>eixo-c</i> a 350 K e 310 K. A 250 K o <i>eixo-fácil</i> é o <i>eixo-a</i>	45
Fig. 41: Dependência angular de H_{res} para 350 K (a) e 250 K (b). A 350 K o <i>eixo-fácil</i> é o <i>eixo-c</i> e a 250 K é o <i>eixo-a</i> . As escalas para H_{res} em (a) e (b) são diferentes.	45
Fig. 42: Dependência do sinal do Fe com a temperatura na amostra $NdFe008$. Resultados experimentais para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (a) e $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (b). Em (c) tem-se a dependência do campo de ressonância com a temperatura para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$. As temperaturas de transição são estimadas em $T_{SRT_1} \cong 260 K$ e $T_{SRT_2} \cong 350 K$	46

Lista de Símbolos

e	Carga do elétron;	K_i	Constantes de anisotropia magnetocristalina;
m_e	Massa do elétron;	$P(H)$	Sinal FMR detetado;
\hbar	Constante de Planck reduzida;	$\frac{dP}{dH}$	Primeira derivada do sinal FMR detetado;
k_B	Constante de Boltzmann;	Q	Fator de qualidade;
μ_0	Permeabilidade magnética do vazio;	Q_T	Fator de qualidade total da cavidade;
μ_B	Magnetão de Bohr;	Q_u	Fator de qualidade da cavidade vazia;
γ	Razão giromagnética;	Q_ε	Fator de qualidade para perdas dielétricas;
g	Fator-g;	Q_r	Fator de qualidade para perdas no acoplamento;
c	Velocidade da luz no vazio;	η	Fator de enchimento;
\mathbf{B}	Vetor de indução magnética;	T	Temperatura;
\mathbf{H}	Vetor de campo magnético;	T_C	Temperatura de Curie;
\mathbf{M}	Vetor magnetização;	T_{SRT}	Temperatura de transição de <i>spin</i> ;
$\boldsymbol{\mu}$	Momento magnético;	θ_H	Ângulo polar do campo aplicado;
\mathbf{J}	Momento angular total;	θ_M	Ângulo polar da magnetização;
\mathbf{L}	Momento angular orbital;	ϕ_H	Ângulo azimutal do campo aplicado;
\mathbf{S}	Momento angular de <i>spin</i> ;	ϕ_M	Ângulo azimutal da magnetização;
$\boldsymbol{\tau}$	Torque;	χ	Suscetibilidade magnética;
I	Corrente elétrica;	ω	Frequência angular;
n	Número quântico principal;	ω_{res}	Frequência angular de ressonância;
l	Número quântico azimutal;	λ	Coefficiente de campo molecular;
m_l	Número quântico magnético;	M_s	Magnetização de saturação;
m_s	Número quântico de <i>spin</i> ;	M_{rem}	Magnetização remanescente;
H_d	Campo de desmagnetização;	M_1	Magnetização na camada de NdCo ₅ ;
H_{eff}	Campo magnético efetivo;	M_2	Magnetização na camada de Fe;
H_{ext}	Campo magnético exterior;	θ_{SRT}	Ângulo da transição de reorientação de <i>spin</i> (ângulo entre \mathbf{M} e o eixo cristalográfico de referência);
H_C	Campo coercivo;	d_1	Espessura da camada de NdCo ₅ ;
N	Fator de desmagnetização;	d_2	Espessura da camada de Fe;
E_{MS}	Densidade de energia magnetostática;		
E_Z	Densidade de energia de Zeeman;		
E_C	Energia de acoplamento de Heisenberg;		
β	Fator de acoplamento entre camadas;		
f	Frequência;		

1. Introdução

Com a previsível limitação no desenvolvimento da tecnologia de semicondutores convencionais (Lei de Moore), espera-se que a Spintrônica venha a ter um papel preponderante nas tecnologias de informação, com grandes densidades de integração de dispositivos, aumento da velocidade de processamento e menores consumos [1]. A Spintrônica tem por base a manipulação conjunta da carga elétrica e do *spin* do elétron. Os primeiros passos nessa área foram dados no final dos anos 70 com a observação do transporte de elétrons dependente de *spin* [2] que progrediu para a descoberta da magnetoresistência gigante (GMR - *Giant Magnetoresistance*) por Peter Grunberg e Albert Fert, pela qual receberam o prêmio Nobel da Física em 2007. A GMR consiste na alteração da resistência elétrica de um dispositivo em função da orientação relativa da magnetização em camadas ferromagnéticas separadas por uma camada condutora não magnética [3]. O transporte eletrônico entre camadas pode também ocorrer por efeito de túnel através de uma camada isolante - magnetoresistência de túnel (TMR - *Tunnel Magnetoresistance*). Os dispositivos baseados em GMR, válvulas de *spin*, tiveram aplicação tecnológica célere em discos rígidos [4]. Em 2004, começaram a ser comercializadas cabeças de leitura de discos rígidos baseadas em TMR [1].

Os fenômenos e aplicações atrás mencionados constituem exemplos da investigação em multicamadas magnéticas que se enquadram na área da Spintrônica e que se têm desenvolvido desde então. De particular importância, tanto para realizações tecnológicas como para o desenvolvimento do conhecimento na área do magnetismo, é o acoplamento na interface entre camadas magnéticas. Tanto nas válvulas de *spin* como nas junções de túnel, a direção da magnetização numa das camadas ferromagnéticas é fixada por acoplamento de troca com uma camada antiferromagnética (*Exchange-bias*). Por sua vez, o acoplamento de troca na interface entre uma camada ferromagnética dura, com elevada anisotropia magnética, e uma camada macia, com elevada magnetização de saturação, é explorado também no desenvolvimento de ímanes permanentes com produto de energia superior ao que se tem apenas com uma fase magnética dura.

Em particular, as ligas intermetálicas de terras raras e metais de transição (RETM - *Rare-Earth/Transition Metal*) têm propriedades desejáveis para ímanes permanentes, com anisotropias elevadas. Um desses materiais é o NdCo₅ que, adicionalmente, apresenta a peculiaridade de possuir uma transição de reorientação de *spin* (SRT - *Spin Reorientation Transition*) em que a direção do *eixo-fácil* da magnetização se altera com a variação da temperatura. Por acoplamento de troca na interface, este comportamento da anisotropia do NdCo₅ pode ser transferido para um material magnético macio, como o Fe, abrindo possibilidades ao desenvolvimento de novos dispositivos magnéticos e/ou ímanes permanentes. A introdução adicional de uma camada espaçadora metálica não magnética, como o Cr, entre as camadas ferromagnéticas, permite manipular a magnitude do acoplamento na interface. Assim, em camadas NdCo₅/Cr/Fe poderá ser programada tanto a direção da anisotropia como a força do acoplamento, facto que motivou a sua investigação no âmbito desta dissertação. Este é um sistema magnético de características novas sobre o qual não existe, até à data, qualquer investigação na literatura. Neste trabalho são reportados os primeiros resultados de ressonância ferromagnética (FMR - *Ferromagnetic Resonance*) nestas camadas magnéticas.

O presente texto está organizado da seguinte forma: em primeiro lugar é descrita a origem de algumas das propriedades relevantes das ligas intermetálicas de terras raras e metais de transição (Capítulo 2), em particular do NdCo₅ (2.1). No Capítulo 3 são revistos conceitos básicos de magnetismo, anisotropia magnetocristalina, transições de reorientação de *spin* e ressonância magnética. No Capítulo 4 é descrita a técnica experimental de ressonância ferromagnética (FMR). Os resultados originais são reservados para os Capítulos 5 em diante, começando pela descrição estrutural das camadas por difração de raios X e microscopia eletrónica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*). Segue-se depois para a estruturação lógica dos modelos físicos desenvolvidos, com a sua formulação e fundamentação (Capítulo 6). Os resultados experimentais são discutidos no Capítulo 7.

2. Ligas Intermetálicas de Terras Raras e Metais de Transição

Os íons terras raras (RE – *rare-earth*) formam uma grande variedade de compostos com metais, com estruturas magnéticas ordenadas [5]. O estudo das propriedades magnéticas nessas ligas é relevante tanto para o desenvolvimento da teoria do magnetismo como para aplicações práticas, nomeadamente para a obtenção de ímãs permanentes. Em particular, ligas intermetálicas de terras raras com metais de transição (TM – *transition metal*) apresentam uma elevada anisotropia magnetocristalina combinada com alta magnetização de saturação e elevada temperatura de Curie, T_C , que são propriedades desejáveis para ímãs permanentes [6]. Ligas de SmCo_7 , por exemplo, têm aplicação comercial como ímãs permanentes, com produto de energia¹ de até 240 kJ/m^3 com $T_C = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Este capítulo trata as ligas intermetálicas de RE com Cobalto na estequiometria RECo_5 . O objetivo é adquirir um entendimento global da origem das propriedades magnéticas destes materiais antes de introduzir o caso concreto da liga de Neodímio e Cobalto (NdCo_5), presente nas multicamadas investigadas nesta dissertação.

Tanto os íons RE como os TM possuem orbitais eletrónicas não completamente preenchidas ($4f$ e $3d$ respetivamente) que são blindadas por orbitais exteriores. O *spin* dos eletrões desemparelhados nessas orbitais está na origem do momento magnético não nulo, responsável pela existência de ordenamento magnético [5].

Em compostos de RE com materiais não magnéticos, o ordenamento dos momentos ocorre, a baixas temperaturas, por interação de troca indireta, (RE-RE), entre as orbitais $4f$ dos íons, geralmente trivalentes (RE^{3+}). Essa interação é mediada pelos eletrões de condução [5] e a sua baixa magnitude é a razão da reduzida T_C desses materiais. Nas ligas RETM, os íons TM formam a sua própria sub-rede magnética por interação de troca entre orbitais $3d$ (TM-TM). A interação RE-TM, através das orbitais $3d$ e $4f$, tem geralmente carácter antiferromagnético e é mais forte do que a interação RE-RE. As três interações de troca presentes, por ordem decrescente da sua magnitude, são $\text{TM-TM} \gg \text{TM-RE} \gg \text{RE-RE}$. Nas referidas condições, uma aproximação de ião-único, na qual se considera que as camadas $4f$ nos RE não interagem umas com as outras, ($\text{RE-RE} \approx 0$), é apropriada para o tratamento teórico destas ligas. No âmbito dessa aproximação, o problema de resolução do *Hamiltoniano* para as orbitais $4f$ é reduzido ao problema de uma só camada $4f$ (daí a designação ião-único). A interação TM-RE é descrita por um campo de troca produzido pela sub-rede das orbitais $3d$, à qual se somam interações com campo cristalino e eventuais campos magnéticos como contribuições externas para o *Hamiltoniano*. Por outro lado, o ordenamento da sub-rede de TM é em grande parte devido a interações internas TM-TM, com a interação RE-TM a influenciar somente o valor de T_C [8].

O resultado prático das interações anteriormente descritas é que os momentos magnéticos nas duas sub-redes distintas podem estar orientados paralelamente, antiparalelamente ou noutras configurações [5]. Da conjugação das contribuições individuais das sub-redes RE e TM surgem as características que tornam estas ligas boas candidatas a ímãs permanentes: combina-se simultaneamente a elevada anisotropia magnetocristalina do RE com a elevada T_C característica do TM. Ambas as sub-redes exibem anisotropia magnetocristalina com distintas dependências com a temperatura. Da competição entre essas anisotropias podem resultar transições de reorientação de *spin* (SRT – *Spin Reorientation Transition*) [9]. Na próxima secção descreve-se a SRT presente no NdCo_5 e na Secção 3.3 explora-se alguma teoria fenomenológica referente a essas transições.

¹ O produto de energia máximo, $(BH)_{max}$, é a figura de mérito de um ímã permanente e tende a aumentar com o aumento da magnetização de saturação e do campo coercivo [19].

2.1. Ligas de Neodímio e Cobalto: NdCo₅

O Neodímio (Nd) é um metal terra rara de número atômico $Z = 60$ e configuração eletrônica [Xe] 4f⁴ 6s², com estrutura cristalina hexagonal compacta dupla e que apresenta temperaturas de ordenamento antiferromagnético a 19,2 K e 7,5 K [10]. O Cobalto (Co) é um metal de transição de número atômico $Z = 27$ com configuração eletrônica [Ar] 3d⁷ 4s². Apresenta características ferromagnéticas e uma temperatura de Curie de 1394 K.

A liga de Neodímio e Cobalto, NdCo₅, cristaliza numa estrutura hexagonal do tipo CaCu₅, de parâmetros de rede $a = 5,020 \text{ \AA}$ e $c = 3,977 \text{ \AA}$, pertencente ao grupo espacial P6/mmm (D_{6h}) [11], como a que se encontra esquematizada na Fig. 1. Este é um material ferromagnético duro² com $T_c = 925 \text{ K}$ [12].

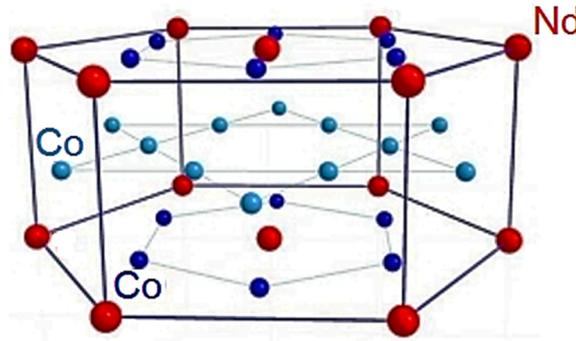


Fig. 1: Esquema de uma estrutura hexagonal do tipo CaCu₅ do NdCo₅. Adaptado de [13].

O NdCo₅ (bem como outros RECo₅) apresenta uma transição de reorientação de *spin*³, SRT, com o *eixo-fácil* da magnetização a mudar de direção desde o *eixo-c* hexagonal até ao plano basal, passando por um regime de *cone-fácil*, com a diminuição da temperatura. Esses três regimes são separados por duas temperaturas de transição, T_{SRT_1} e T_{SRT_2} . A SRT surge em consequência de as contribuições das sub-redes magnéticas de Nd e de Co para a anisotropia magnetocristalina total terem diferente dependência com a temperatura: a sub-rede de Nd favorece uma anisotropia de plano basal a baixa temperatura ao passo que a anisotropia uniaxial do Co domina a temperaturas mais elevadas [9].

A SRT em NdCo₅ foi objeto de estudo em pós alinhados, por Bartholin *et al.* em 1966, com determinação das temperaturas de transição $T_{SRT_1} = 230 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} = 290 \text{ K}$, mas também em cristais únicos por Tatsumoto *et al.* ($T_{SRT_1} = 250 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} = 282 \text{ K}$). Mais tarde, em 1974, Frederick *et al.* [12] reportaram temperaturas $T_{SRT_1} = 230 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} = 277 \text{ K}$ também para cristais únicos, crescidos pelo método de Bridgman. Nesse trabalho foi também medida uma anisotropia de simetria sêxtupla no plano basal do NdCo₅, com o *eixo-a* a ser energeticamente favorecido em relação ao *eixo-b*. No trabalho de Klein *et al.* de 1975 [6], a evolução das constantes de anisotropia com a temperatura foi determinada para RECo₅ com diferentes RE. Para o caso do NdCo₅, as temperaturas de transição foram $T_{SRT_1} = 263 \text{ K}$, associada à mudança de sinal da soma das constantes de anisotropia $K_1 + 2K_2$, e $T_{SRT_2} = 281 \text{ K}$, associada à mudança de sinal de K_1 . Nesse trabalho constatou-se também que as diferenças ao nível da dependência das constantes de anisotropia com a temperatura, em RECo₅, estão intimamente relacionadas com o íão RE presente.

² Um material magnético duro tem elevada anisotropia e baixa magnetização de saturação, M_s . A dureza magnética é quantificada pelo parâmetro $\kappa = \frac{4K}{\mu_0 M_s^2}$ (sistema internacional, SI), com $\kappa \gg 1$ para materiais magnéticos duros e $\kappa \ll 1$ para os magneticamente macios [18].

³ Em bom rigor, tratam-se de duas transições de reorientação de *spin*, de 2ª ordem, ocorrentes às temperaturas T_{SRT_1} e T_{SRT_2} .

Mais recentemente, o grupo de M. Seifert *et al.* (referências [9], [14] e [15]) investigou este fenómeno em camadas epitaxiais de NdCo_5 , depositadas por laser pulsado (PLD – *Pulsed Laser Deposition*), sobre dois substratos distintos: MgO (110), com *buffer* de Cr, onde a camada de NdCo_5 apresenta textura com o *eixo-c* hexagonal contido no plano do filme [9], e Al_2O_3 (0001), com *buffer* de Ru, em que é o plano basal que fica contido no plano do filme, com o *eixo-c* fora do plano [14]. A investigação deste material na forma de filmes finos epitaxiais foi motivada pelo facto de a estrutura cristalina e o tipo de fases de NdCo que se formam serem sensíveis às condições de crescimento, e por terem propriedades magnéticas únicas, com as T_{SRT} a apresentarem valores distintos dos valores obtidos em cristais únicos. Além disso, o estudo da influência de propriedades estruturais para a anisotropia magnetocristalina é facilitada em filmes finos por ser mais fácil aplicar tensões uniaxiais [9].

Nos filmes de NdCo_5 com *eixo-c* contido no plano do filme [9], o *eixo-fácil* de magnetização é o *eixo-a* para $T < 255 \text{ K}$, (T_{SRT_1}), e o *eixo-c* para $T > 310 \text{ K}$, (T_{SRT_2}), passando por um regime intermédio de anisotropia de *cone-fácil*, como esquematizado na Fig. 2. No caso destes filmes finos, a anisotropia de forma limita as orientações preferenciais da magnetização. O regime de *cone-fácil*, por exemplo, reduz-se a uma anisotropia biaxial no plano. No caso do plano fácil, há redução a um *eixo-fácil* paralelo ao *eixo-a*. A diferença das temperaturas de transição face aos valores presentes na literatura para cristais únicos foi atribuída a tensões no filme e à presença de uma fase adicional de Nd_2Co_7 [9]. Para uma orientação do *eixo-c* fora do plano do filme a SRT também foi qualitativamente observada. Contudo, as temperaturas de transição precisas não puderam ser determinadas, por estarem mascaradas por efeitos de anisotropia de forma [14].

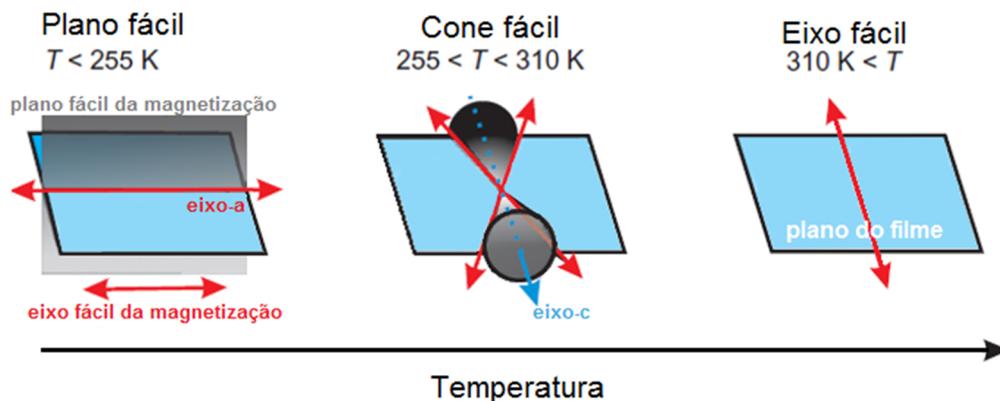


Fig. 2: Esquema da transição de reorientação de *spin* num filme de NdCo_5 texturado, com o *eixo-c* contido no plano do filme. Direções fáceis de magnetização considerando efeitos do campo de desmagnetização (a vermelho), em função da temperatura: *eixo-c* fácil ($T > 310 \text{ K}$), *cone-fácil* reduzido a anisotropia biaxial ($255 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$) e *plano-fácil* reduzido a *eixo-a* fácil ($T < 255 \text{ K}$). Adaptado de [15].

Num estudo mais recente [15], a estrutura de domínios de um filme fino de NdCo_5 foi estudada em detalhe por microscopia eletrónica de varrimento com análise de polarização (SEMPA – *Scanning Electron Microscopy with Polarization Analysis*). Essas medições corroboraram as temperaturas de transição determinadas por medições da magnetização global e mostraram que no regime de *eixo-c* fácil prevalecem domínios magnéticos com os momentos alinhados segundo *c* (estado de dois domínios). No regime de *eixo-a* fácil, os momentos magnéticos estão alinhados com o *eixo-a*. Nas temperaturas do *cone-fácil*, existe um estado de quatro domínios que coalesce para um de dois domínios com a saída desse regime.

A SRT é acompanhada também por alterações de dimensões físicas na estrutura de NdCo_5 . Pourarian *et al.* comprovaram, em [16], que cristais únicos de NdCo_5 apresentam valores de magnetostrrição positiva (elongação do *eixo-c*) relativamente elevados, durante o regime de *cone-fácil*,

que estão associados à diminuição de ambas as constantes de anisotropia nesse regime. Verificou-se que a expansão térmica linear segundo o eixo *c* sofre descontinuidades em T_{SRT_1} e T_{SRT_2} .

Nas temperaturas de transição, o calor específico apresenta também uma descontinuidade. Em 2010, Nikitin *et al.* [17] mediram um efeito magnetocalórico⁴ rotacional gigante em cristais únicos de NdCo₅ ($\Delta T = 1,1 K$ a 290 K e $\Delta T = -1,1 K$ a 275 K para campos de 1.3 T). O facto de as temperaturas de SRT se encontrarem próximas da temperatura ambiente torna este material também interessante para aplicações em refrigeração magnética.

As propriedades referidas para o NdCo₅ tornam-no um objeto de investigação, por si só, aliciante. A inclusão de uma camada adicional de Fe, acoplada à de NdCo₅, abre novas perspectivas de aplicações, facto que motiva o presente estudo desse sistema de camadas. O NdCo₅ tem características de íman duro (*hard magnet*), com elevada anisotropia magnetocristalina, ao passo que o Fe é magneticamente macio (*soft magnet*), com elevada magnetização de saturação. O acoplamento por interação de troca na interface desses materiais insere estas camadas na categoria dos *exchange-spring*, sobre os quais se faz agora uma breve referência.

Os materiais que apresentam acoplamento do tipo *exchange-spring* são compósitos de duas fases ferromagnéticas mutuamente acopladas: fase magnética dura, que providencia um campo coercivo elevado, e fase macia, que providencia uma magnetização elevada e engloba a fase dura, geralmente muito reativa, prevenindo-a de sofrer corrosão [18]. Apenas uma pequena fração da fase dura é necessária para reter a elevada coercividade. Esse facto é vantajoso dado que essas fases são geralmente constituídas por RE, de custo elevado [18].

Os atributos desejáveis para ímanes permanentes são a produção de um campo magnético forte e resistência à desmagnetização. O produto de energia máximo, $(BH)_{max}$, é a figura de mérito de um íman permanente e tende a aumentar com o aumento da magnetização de saturação e do campo coercivo [19], razão pela qual a formação do compósito permite obter ímanes permanentes com propriedades melhoradas.

A designação *exchange-spring* advém do peculiar comportamento da magnetização da camada macia, quando um campo externo é aplicado. Abaixo de uma espessura crítica da camada macia, a inversão do campo magnético externo, após saturação prévia, resulta numa inversão simultânea e irreversível da magnetização nas duas fases (acoplamento rígido). Acima da espessura crítica, com a inversão de campo, os momentos magnéticos na camada macia mais afastados da interface rodam na direção do campo externo, enquanto os mais próximos da interface se mantêm paralelos aos da fase dura, formando assim uma estrutura magnética em espiral semelhante a uma parede de Bloch contida no plano da amostra. A referida rotação, sempre reversível, inicia-se para um campo de nucleação, H_N , e desenrola-se até ao campo coercivo, H_C , onde ocorre a rotação irreversível da magnetização em ambas as fases [19].

Multicamadas de RECo₅/Fe, em particular tri-camadas epitaxiais de SmCo₅/Fe/SmCo₅, foram já investigadas [20]. O SmCo₅, texturado, com o eixo de anisotropia magnetocristalina definido no plano da amostra, foi rigidamente acoplado com o Fe para espessuras inferiores a 6 nm. Para espessuras superiores, o acoplamento deixou de ser rígido e foi conseguida uma melhoria na magnetização remanescente, atingindo-se produtos de energia de 234 kJ/m³ [20].

Até à data, contudo, não existem estudos publicados sobre multicamadas de NdCo₅/Fe. Este trabalho constitui a primeira observação, por ressonância ferromagnética, do efeito que a transição de reorientação de *spin* do NdCo₅ tem numa camada de Fe, por acoplamento de troca na interface.

⁴ O efeito magnetocalórico refere-se a uma mudança de temperatura num material magnético pela emissão/absorção reversível de energia durante a magnetização adiabática [17].

3. Fundamentos teóricos

Neste capítulo são abordados alguns conceitos básicos do magnetismo. Procura-se dar um seguimento lógico desde a origem de momentos magnéticos em átomos isolados até à sua interação e surgimento de ordenamento magnético nos materiais (Secção 3.1). As Secções 3.2 e 3.3 tratam da anisotropia magnetocristalina e das transições de reorientação de *spin*. Por fim, na Secção 3.4, são exploradas noções de ressonância ferromagnética fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos pela técnica experimental de FMR (Capítulo 4).

Exceto indicação contrária, o sistema de unidades adotado no decorrer deste trabalho é o CGS, onde a magnitude do campo magnético tem unidades em *Oe* ($1 \text{Oe} = 10^3/4\pi \text{A/m}$), a magnetização em emu/cm^3 ($1 \text{emu/cm}^3 = 10^3 \text{A/m}$) e as densidades de energia em erg/cm^3 ($1 \text{erg/cm}^3 = 10^{-1} \text{J/m}^3$).

3.1. Magnetismo

A entidade fundamental no magnetismo é o momento magnético, $\boldsymbol{\mu}$. No eletromagnetismo clássico este é definido como $d\boldsymbol{\mu} = I d\mathbf{S}$ com I a corrente a percorrer um circuito que define uma área orientada de elementos $d\mathbf{S}$. As cargas que constituem a corrente têm um momento angular \mathbf{L} relativamente ao qual $\boldsymbol{\mu}$ é paralelo ou antiparalelo consoante o sinal da carga. O efeito de Einstein-de Haas, de 1915, demonstrou a associação entre momentos magnéticos e angulares, pela relação $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}$, com γ a razão giromagnética [21].

Na presença de um campo magnético \mathbf{H} , a energia do momento magnético, $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$, é minimizada se \mathbf{H} e $\boldsymbol{\mu}$ são paralelos. Em consequência da aplicação do campo, existe um torque, $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$, que é igual à taxa de variação temporal de \mathbf{L} . Dada a referida relação entre momento magnético e angular, resulta que $\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$ ou seja, $\boldsymbol{\mu}$ precessa em torno de \mathbf{H} [21]. Como se verá mais adiante, uma equação de movimento semelhante pode ser usada para descrever a dinâmica de um conjunto de momentos magnéticos nos materiais ferromagnéticos.

Ao nível atómico, um eletrão de massa m_e e carga $-e$ numa órbita circular de raio r em torno do núcleo (Modelo atómico de Rutherford), com velocidade v , constitui a corrente elétrica $I = -\frac{ev}{2\pi r}$ [21]. O momento angular do eletrão é $\mathbf{L} = m_e \mathbf{v} \times \mathbf{r}$ e o momento magnético é $\boldsymbol{\mu} = \frac{eL}{2m_e}$ (SI). Esta formulação clássica é no entanto inconcebível: sofrendo uma contínua aceleração centrípeta, o eletrão teria de perder energia por emissão de radiação eletromagnética e descrever uma trajetória em espiral até ao núcleo, o que inviabilizaria a estabilidade da matéria [22]. A formulação quântica, onde os eletrões estão em estados estacionários, veio resolver este problema. No modelo atómico de Bohr, o momento angular está quantificado, $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, e tem componente $L_z = m_l \hbar$ com l o número quântico azimutal, m_l o número quântico magnético e \hbar a constante de Planck reduzida. Um eletrão no estado fundamental do átomo de hidrogénio tem momento angular quantificado e momento magnético $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ ou $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ no SI. A quantidade μ_B denomina-se magnetão de Bohr. Para além do momento angular orbital, o eletrão possui momento angular de *spin*, propriedade intrínseca e sem equivalente clássico, ao qual também está associado um momento magnético.

O momento magnético total de um átomo livre tem então em conta a contribuição do momento angular orbital, do movimento do eletrão em torno do núcleo, e a contribuição do *spin* (contribuições paramagnéticas), às quais se somam as mudanças no momento orbital induzidas por um campo magnético aplicado (contribuição diamagnética) [23].

Nos materiais, o conjunto dos momentos magnéticos individuais contidos num volume podem ser descritos por uma quantidade vetorial, a magnetização \mathbf{M} [21]. No vácuo não há magnetização e os

campos magnéticos são descritos por quantidades vetoriais \mathbf{B} e \mathbf{H} equivalentes (no SI os campos relacionam-se por $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, com μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo). Num meio magnético, a relação entre \mathbf{B} e \mathbf{H} altera-se para incluir a contribuição da magnetização: $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}$.

Um corpo magnetizado produz um campo de desmagnetização, \mathbf{H}_d . Se esse corpo tiver a forma de um elipsoide, tem-se $\mathbf{H}_d = -N\mathbf{M}$, de direção oposta à do campo externo. Da interação entre \mathbf{M} e \mathbf{H}_d resulta a energia magnetostática [21]:

$$E_{MS} = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot (-N\mathbf{M}) \quad (3.1)$$

N é o fator de desmagnetização e é uma quantidade tensorial. Um filme fino pode ser aproximado a um elipsoide oblato de dimensão lateral infinita. Para o caso específico de um campo magnético externo aplicado perpendicularmente à superfície do filme tem-se um único termo não nulo de N de valor $N_z = 4\pi$ ($N_z = 1$ no SI) pelo que $E_{MS} = 2\pi M^2$.

Os materiais exibem diferentes respostas a campos magnéticos aplicados, descritas pela suscetibilidade magnética, $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}$, podendo ser classificados, entre outros, como diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnéticos [21].

O diamagnetismo é uma propriedade fundamental comum a toda a matéria que se revela quando outros tipos de magnetismo não estão presentes. É característica de substâncias compostas por átomos sem momentos magnéticos em que todas as orbitais estão preenchidas [23]. Esses materiais têm suscetibilidade magnética negativa, $\chi < 0$, com \mathbf{M} a ter sentido oposto a \mathbf{H} [24].

Nos materiais paramagnéticos, os átomos ou iões têm elétrons desemparelhados ou orbitais incompletas, ou seja, possuem um momento magnético e uma suscetibilidade positiva, podendo ser magnetizados no mesmo sentido do campo magnético aplicado. Como a interação que tende a alinhar os momentos magnéticos é muito inferior à energia térmica, os momentos magnéticos individuais estão em constante mudança de direção. Sem aplicação de um campo externo, a orientação dos momentos é aleatória de tal modo que $\mathbf{M} = 0$ [25]. Na presença de um campo externo há um alinhamento parcial de n momentos individuais com a direção do campo. Se $\mu H \ll k_B T$, M é diretamente proporcional a B e inversamente proporcional à temperatura:

$$M = \frac{n\mu_{eff}^2 H}{3k_B T} \quad (3.2)$$

$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ é uma correção que tem em conta a quantização do momento angular total, J . Retira-se de (3.2) que a suscetibilidade magnética em materiais paramagnéticos é inversamente proporcional à temperatura, $\chi = \frac{C}{T}$, sendo esta a lei de Curie com C a constante de Curie [25].

Os materiais ferromagnéticos possuem uma magnetização mesmo na ausência de um campo magnético externo (magnetização espontânea). Isso deve-se a uma forte interação, de natureza eletrostática, entre os momentos magnéticos que permanecem alinhados (acoplamento de troca). A magnetização de saturação, M_s , é atingida quando todos os momentos magnéticos estão alinhados no mesmo sentido.

O *Hamiltoniano* para um material ferromagnético com campo magnético aplicado é [21]:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{H} \quad (3.3)$$

onde o primeiro termo representa a interação de troca (*Hamiltoniano* de Heisenberg) com J_{ij} a constante de acoplamento entre os momentos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Se $J_{ij} > 0$, a energia é menor se \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j forem paralelos. Caso $J_{ij} < 0$, a situação mais favorável é se \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j forem antiparalelos, situação característica do antiferromagnetismo [21].

Esta interação de troca é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Se dois elétrons num átomo tiverem *spins* antiparalelos, é-lhes permitido ocuparem a mesma orbital atômica (ou molecular). Existe assim uma maior sobreposição espacial de carga que vai conduzir a um aumento da repulsão eletrostática de Coulomb. A situação energética mais favorável ocorre, portanto, quando os elétrons têm os *spins* paralelos: como não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, são forçados a ocupar orbitais diferentes, o que equivale a ter uma repulsão menor [24].

Na descrição de um sistema com muitos momentos magnéticos, a resolução da equação de Schrödinger para o *Hamiltoniano* em (3.3) é muito complexa. Uma simplificação, introduzida por Weiss, consiste em considerar que todos os momentos estão sob a ação de um campo molecular efetivo [24] proporcional à magnetização: $B_m = \lambda M$, com $\lambda > 0$ o coeficiente do campo molecular [25]. Devido à elevada energia de Coulomb envolvida na interação de troca, o campo molecular é extremamente elevado em materiais ferromagnéticos [21].

Com o aumento da temperatura, pode perder-se o ordenamento ferromagnético dando-se uma transição de fase para um material paramagnético. A temperatura que marca essa transição é a temperatura de Curie, T_C , que se define como [21]:

$$T_C = \frac{n\mu^2\lambda}{3k_B} \quad (3.4)$$

A suscetibilidade magnética nos materiais ferromagnéticos é inversamente proporcional à diferença entre a temperatura do material e T_C . Esta é conhecida como a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B(T - T_C)} \quad (3.5)$$

A aproximação de campo molecular é conveniente para descrever a existência do ferromagnetismo mas é incorreta por atribuir a natureza do ordenamento a um campo interno quando na verdade ele resulta de um fenómeno eletrostático que é a interação de troca. De facto, para explicar os valores de T_C existentes na natureza, o campo molecular teria de ser da ordem de $10^3 T$ [21]. Assumindo que a interação de troca é limitada aos z próximos vizinhos de um ião, tem-se uma expressão que relaciona λ com a constante do acoplamento de troca, $\lambda = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2}$ [21].

Nos materiais ferromagnéticos existem regiões onde os momentos magnéticos estão alinhados, com a magnetização local a ter o seu valor de saturação. Essas regiões designam-se domínios magnéticos, e são separadas de outras regiões, com diferente direção dos momentos, por paredes de domínio. A existência de domínios explica porque, em certos materiais, a aplicação de um pequeno campo magnético permite atingir saturações elevadas: o campo aplicado não ordena os momentos magnéticos, ordenando sim os domínios através do movimento das paredes [21].

A divisão do material em domínios magnéticos acontece para reduzir a energia magnetostática associada ao campo de desmagnetização. Com maior número de domínios, têm-se menos linhas de campo externas ao material e, portanto, menor energia magnetostática [24]. No entanto, o facto de os momentos no material já não estarem todos alinhados significa que há um aumento da energia da interação de troca. Existe, portanto, um custo energético associado à formação de domínios.

A largura das paredes de domínio vai depender também da existência de eixos fáceis de magnetização (anisotropia magnetocristalina – ver Secção 3.2). Por definição, nas paredes tem de existir uma projecção de alguns momentos num *eixo-difícil*. Em resumo, a interação de troca tende a produzir paredes largas, com pequenas variações de direção de momentos, enquanto a energia magnetocristalina tende a produzir paredes finas, para diminuir a projecção de momentos em direções difíceis [21].

3.2. Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade associada com a tendência que a magnetização tem em se alinhar com uma direção cristalográfica preferencial. A energia magnetocristalina define-se como a energia necessária para alterar a direção de \mathbf{M} desde a direção de magnetização fácil até à difícil.

As orbitais das ligações atômicas estão fortemente acopladas com a rede cristalina de forma a terem uma sobreposição energeticamente favorável e garantirem a estabilidade das ligações. Por sua vez, os *spins* dos elétrons estão acoplados às orbitais por acoplamento *spin-órbita*⁵. Quando se pretende alterar a direção de \mathbf{M} , aplica-se um campo magnético de maneira a reorientar o *spin* dos elétrons. Devido ao acoplamento, as orbitais também vão ter de mudar de orientação para um estado em que já não se sobrepõem favoravelmente [24].

A dependência da energia magnética com o ângulo que \mathbf{M} descreve relativamente a uma direção fácil é descrita, fenomenologicamente, fazendo a parametrização em termos de constantes de anisotropia K_i . A simetria da anisotropia magnetocristalina segue a da estrutura cristalina [26] sendo a simetria mais simples a uniaxial com termos até à segunda ordem,

$$E_{MC} = K_1 \sin^2 \theta \quad (3.6)$$

com E_{MC} uma densidade volúmica de energia e K_1 uma constante de anisotropia uniaxial. Uma análise da equação (3.6) mostra que para $K_1 > 0$, a energia é minimizada quando $\theta = 0$ ou π , ou seja, quando \mathbf{M} é paralela ao eixo de magnetização fácil (anisotropia de *eixo-fácil*). Se, por outro lado, $K_1 < 0$, o mínimo de energia ocorre para $\theta = \pi/2$, com \mathbf{M} a rodar livremente no plano perpendicular ao eixo (anisotropia de *plano-fácil*).

Anisotropias uniaxiais com termos de maior ordem podem originar estruturas de *spin* nas quais a minimização da energia ocorre para ângulos $0 < \theta < \pi/2$ (anisotropia de *cone-fácil*). Considerando o termo de quarta ordem,

$$E_{MC} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (3.7)$$

o eixo de magnetização fácil descreve o ângulo $\theta = \arcsin\left(\sqrt{\frac{-K_1}{2K_2}}\right)$, sempre que $K_1 < 0$ e $K_2 > -K_1/2$. Geralmente, os termos de anisotropia de quarta ordem (termo com K_2) são uma ou duas ordens de grandeza inferiores às de segunda ordem pelo que anisotropias de *cone-fácil* ocorrem apenas em condições muito específicas. Termos pares adicionais, como o de sexta ordem, $K_3 \sin^6 \theta$, representam ainda anisotropia uniaxial mas, regra geral, a magnitude dos termos de anisotropia decresce com o aumento da ordem [26].

Um exemplo de anisotropia uniaxial é a estrutura hexagonal como a do Cobalto, onde o *eixo-fácil* está orientado segundo o *eixo-c* [25], à qual acresce ainda uma anisotropia de simetria sêxtupla no plano basal.

Anisotropias de simetria não uniaxiais surgem para diferentes simetrias cristalinas. Numa estrutura cúbica, por exemplo, a energia magnetocristalina pode ser escrita como uma expansão em série dos cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalográficos, α_i ,

$$E = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2^{(c)}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (3.8)$$

⁵ Acoplamento entre o momento magnético de *spin* do elétron e o campo magnético criado pelo momento magnético orbital.

onde a constante de anisotropia K_1 é idêntica para as simetrias cúbica e hexagonal, ao passo que K_2 , da simetria uniaxial, se relaciona com $K_2^{(c)}$, da simetria cúbica, por $K_2 = -\frac{7}{8}K_1 + \frac{1}{8}K_2^{(c)}$ [26]. Para simetrias onde seja aplicável a equação (3.8) tem-se que caso $K_1 > 0$, o *eixo-fácil* de magnetização coincide com a direção [001] enquanto para $K_1 < 0$ a direção preferencial é a diagonal de corpo do cubo [26]. Na Fig. 3 apresentam-se superfícies de energia magnetocristalina para diferentes regimes de anisotropia uniaxial ((a), (b) e (c)) e cúbica ((d) e (e)).

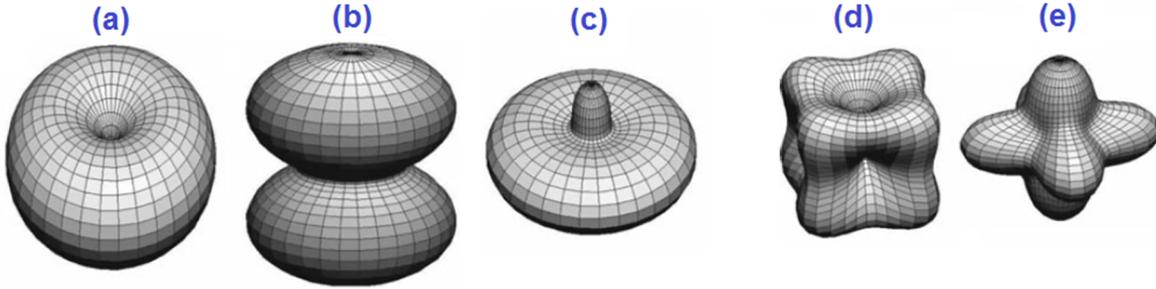


Fig. 3: Superfícies de energia magnetocristalina para simetria uniaxial (*eixo-fácil* (a), *plano-fácil* (b) e *cone-fácil* (c)) e cúbica (*eixo-fácil* paralelo a [001] (d) e a [111] (e)). Adaptado de [26].

O campo de anisotropia para simetrias uniaxiais de segunda ordem pode definir-se como $2K_1/M_S$ ($2K_1/\mu_0 M_S$ no SI) e é muitas vezes útil quando se pretende comparar a magnitude da anisotropia com outros campos [26].

A anisotropia magnética tem uma dependência com a temperatura geralmente mais pronunciada do que a magnetização de saturação [26]. Nas ligas RETM a magnetização e a anisotropia têm origens diferentes: a magnetização deve-se principalmente à sub-rede do Co e a anisotropia à sub-rede do Nd [8], como foi referido no Capítulo 2.1. A elevada anisotropia magnética nos RETM é largamente devida a interações eletrostáticas dos eletrões nas orbitais $4f$ dos iões terras raras com o ambiente cristalino anisotrópico (forte acoplamento *spin*-órbita). O decréscimo de K_1 com o aumento da temperatura reflete uma crescente aleatoriedade dos momentos magnéticos $4f$ que leva a anisotropia a tender para 0. Essa aleatoriedade é, no entanto, parcialmente suprimida por uma interação de troca com a sub-rede do metal de transição de tal forma que se consegue preservar parte da anisotropia dos RE mesmo à temperatura ambiente. A anisotropia do TM, menos dependente de T, domina a elevadas temperaturas [8]. Da competição entre a anisotropia da sub-rede TM e de RE surgem transições de reorientação de *spin*, que constituem o tema da próxima secção.

3.3. Transição de reorientação de *spin* (SRT)

Uma transição de reorientação de *spin* (SRT) é uma transição de fase em que há alteração da orientação de momentos magnéticos ordenados relativamente a um eixo cristalográfico. Nas SRT, ambas as fases, inicial e final, mantêm um ordenamento dos momentos magnéticos, ao contrário, por exemplo, da transição da fase ferromagnética para paramagnética (transição *ordem-desordem*) que ocorre em T_c . De entre as transições de fase do tipo *ordem-ordem*, as SRT distinguem-se por não haver alteração na orientação relativa entre momentos mas apenas da orientação de todos os momentos, em conjunto, relativamente a um eixo cristalográfico [8].

As SRT podem ser de primeira ou segunda ordem consoante a direção de \mathbf{M} sofra uma descontinuidade no ponto de transição ou varie continuamente (Fig. 4). Em ambos os casos distingue-se claramente a temperatura de transição por haver uma descontinuidade na primeira derivada do ângulo em função da temperatura [8].

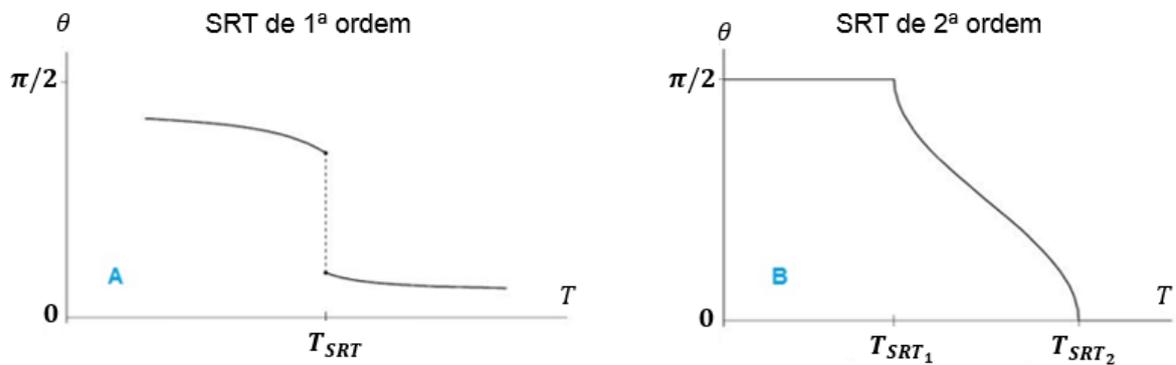


Fig. 4: Exemplos de variação da direção de magnetização fácil em transições de reorientação de *spin*, SRT. (A) Transição de primeira ordem - descontinuidade em $\theta(T)$; (B) Transição de segunda ordem - descontinuidade em $d\theta/dT$. Adaptado de [8].

Foi visto, na secção anterior, que para uma anisotropia uniaxial com termos até à quarta ordem, equação (3.7), a energia magnetocristalina é minimizada para diferentes ângulos em função do sinal e grandeza relativa das constantes de anisotropia K_1 e K_2 . Dado que estas constantes dependem da temperatura de maneira diferente, a direção da magnetização energeticamente preferencial altera-se com a temperatura e induz uma SRT. Sem contribuições anisotrópicas de outra natureza, os regimes de anisotropia são os descritos na secção anterior e que se esquematizam no diagrama de fase da Fig. 5 [26].

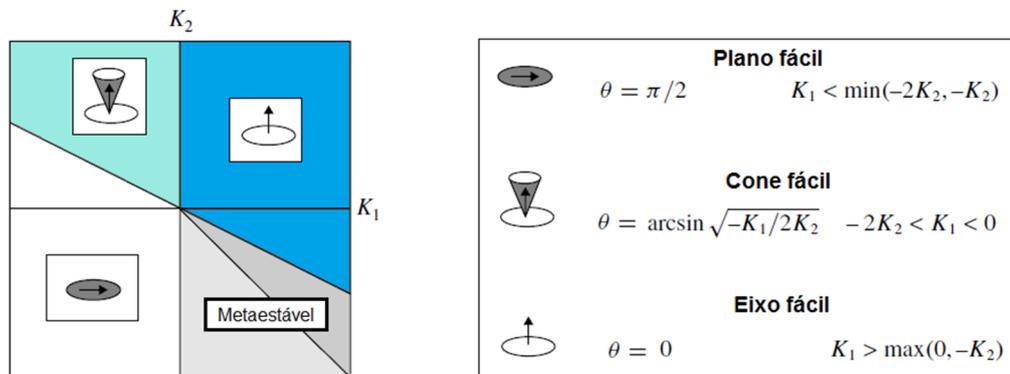


Fig. 5: Diagrama de fase no plano das constantes de anisotropia $K_1 - K_2$, para anisotropia magnetocristalina de simetria uniaxial com termos até à quarta ordem (equação (3.7)). Consoante os valores relativos de K_1 e K_2 podem existir diferentes regimes de anisotropia como *plano-fácil*, *eixo-fácil* e *cone-fácil*. Adaptado de [26].

3.4. Ressonância Magnética

A aplicação de um campo magnético pode induzir a precessão de momentos magnéticos a uma determinada frequência. A absorção ressonante da energia de ondas eletromagnéticas ocorre se a frequência destas igualar a da precessão [21]. Essa absorção de energia viabiliza diferentes técnicas experimentais como, por exemplo, a ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e a ressonância ferromagnética (FMR). Neste capítulo referem-se aspetos básicos de EPR, dando-se, contudo, particular destaque à FMR e ao formalismo de Smit-Beljers que foi aplicado na componente experimental.

3.4.1. Ressonância Paramagnética de Elétrões

Níveis de energia degenerados são desdobrados em consequência da interação dos momentos magnéticos eletrónicos com campos magnéticos. A EPR consiste na medição das diferenças energéticas, ΔE , entre esses níveis (níveis de Zeeman) através da absorção de radiação, de frequência ω , quando $\Delta E = \hbar\omega$ [27]. Para elétrões com momento angular orbital nulo e *spin* $\frac{1}{2}$, a interação entre $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{H} origina um desdobramento da energia em dois níveis separados por $\Delta E = g\mu_B H$ [28]. A absorção ocorre quando se satisfaz a condição de ressonância,

$$H = \frac{\hbar\omega}{g\mu_B} \quad (3.9)$$

A EPR permite, entre outras coisas, calcular fatores de desdobramento espectroscópico, distinguir diferentes estados de valência de um ião e identificar iões desconhecidos ou defeitos de rede. É uma técnica aplicada em várias áreas científicas como física, química e biologia [29].

3.4.2. Ressonância Ferromagnética

Na FMR, as características da ressonância são determinadas por um sistema complexo de elétrões a interagir fortemente (material ferromagnético) e não por átomos isolados ou corpos paramagnéticos, com interações fracas entre momentos, como ocorre na EPR. A interação de troca leva a que *spins* não compensados nos iões da rede cristalina estejam orientados paralelamente uns aos outros, produzindo um campo magnético interno elevado. Nessas circunstâncias, as condições de ressonância não dependem do campo externo mas sim de um campo resultante interno [30]. A FMR é, portanto, uma técnica indicada para investigar as contribuições para esse campo interno.

A existência de uma magnetização total permite dar um tratamento clássico e fenomenológico à FMR, com recurso a equações de movimento (equações de Landau-Lifshitz-Gilbert) para descrever a precessão [23].

Considere-se um campo \mathbf{H} externo e a magnetização \mathbf{M} a descrever um ângulo θ com \mathbf{H} . A força magnética a atuar em \mathbf{M} origina um torque $\boldsymbol{\tau}$, igual à taxa de variação temporal do momento angular, i.e., $\boldsymbol{\tau} = \partial\mathbf{J}/\partial t = \mathbf{M} \times \mathbf{H}$. Como \mathbf{M} e \mathbf{J} se relacionam por $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{J}$, obtém-se a equação do movimento para a magnetização [21]:

$$\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (3.10)$$

Está patente na equação (3.10) que a variação temporal de \mathbf{M} é perpendicular a \mathbf{M} e \mathbf{H} , ou seja, \mathbf{M} precessa em torno de \mathbf{H} . Se o momento magnético não estivesse associado a um momento angular, o torque resultaria simplesmente no alinhamento de \mathbf{M} com \mathbf{H} [21].

Refere-se agora o trabalho de Kittel [31] para mostrar a influência da anisotropia de forma no deslocamento da frequência de ressonância. Considerando apenas a precessão de \mathbf{M} em torno de \mathbf{H} , a frequência de ressonância é $\omega = \gamma H$, com ω a frequência de precessão de Larmor [31].

O campo de desmagnetização num material ferromagnético pode ser bastante elevado. Por esse motivo, a forma da amostra desempenha um papel preponderante na FMR [23] resultando no deslocamento da frequência de ressonância [31].

Para um elipsoide ferromagnético com fatores de desmagnetização segundo as três direções espaciais, N_x , N_y e N_z , a frequência de ressonância (expressa no SI) é [31]:

$$\omega = \gamma \sqrt{(H + \mu_0(N_x - N_z)M) \times (H + \mu_0(N_y - N_z)M)} \quad (3.11)$$

Para uma esfera, $N_x = N_y = N_z$, e obtém-se de novo $\omega = \gamma H$. Para \mathbf{H} perpendicular à superfície de um filme, (no plano $z = 0$), $N_x = N_y = 0$ e $N_z = 1$, e a frequência de ressonância é $\omega = \gamma(H - \mu_0 M)$. Se \mathbf{H} estiver contido na superfície do filme, então $N_x = N_z = 0$ e $N_y = 1$, e $\omega = \gamma \sqrt{H(H + \mu_0 M)}$ [23].

Outras formas de energia magnética influenciam as condições de ressonância [30] pelo que um formalismo que relacione a frequência de ressonância com a densidade de energia tem grande utilidade para a técnica de FMR. Esse é o tema da próxima secção.

3.4.3. Formalismo de Smit-Beljers

Uma expressão geral para a frequência de ressonância com base na minimização da energia livre foi obtida por J. Smit e H.G. Beljers. A dedução dessa expressão aqui reproduzida baseia-se no livro de Vonsovskii [30].

Os momentos precessam em torno de um campo interno efetivo, \mathbf{H}_{eff} , e não do campo magnético externo. Assim, a equação (3.10) altera-se para:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} \quad (3.12)$$

É útil converter o sistema de coordenadas cartesianas (x_1, x_2, x_3) para esféricas, com os respetivos versores radial, \hat{M} , polar, $\hat{\theta}$, e azimutal, $\hat{\phi}$. As orientações de \mathbf{M} e \mathbf{H}_{eff} são definidas pelos ângulos polar e azimutal tal que $\mathbf{M} = M\hat{M} = M(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$ e \mathbf{H}_{eff} pode ser composto por componente radial ($H_M = H\hat{M}$), polar ($H_\theta = H\hat{\theta}$) e azimutal ($H_\phi = H\hat{\phi}$) que se relacionam com as coordenadas cartesianas de acordo com:

$$\begin{aligned} H_M &= H_{x_1}\sin\theta\cos\phi + H_{x_2}\sin\theta\sin\phi + H_{x_3}\cos\theta \\ H_\theta &= H_{x_1}\cos\theta\cos\phi + H_{x_2}\cos\theta\sin\phi - H_{x_3}\sin\theta \\ H_\phi &= -H_{x_1}\sin\phi + H_{x_2}\cos\phi \end{aligned} \quad (3.13)$$

Assumindo $|\mathbf{M}|$ constante, a derivada temporal da magnetização no primeiro termo da equação (3.12) toma a forma $\frac{d\mathbf{M}}{dt} = M \frac{d}{dt} \hat{M} = M(\dot{\theta}\hat{\theta} + \sin\theta\dot{\phi}\hat{\phi})$ onde $\dot{\theta}$ e $\dot{\phi}$ representam derivadas temporais das coordenadas esféricas. A equação do movimento reescreve-se como

$$\dot{\theta} = \gamma H_\phi; \quad \dot{\phi}\sin\theta = -\gamma H_\theta \quad (3.14)$$

A energia livre é função da direção de \mathbf{M} . Em equilíbrio, \mathbf{M} coincide com a componente radial do campo interno efetivo cuja magnitude é determinada pela densidade de energia livre, $H_M = -\frac{\partial E}{\partial M}$.

Assumindo \mathbf{M} homogénea em toda a amostra, a sua direção é definida por ângulos θ_0 e ϕ_0 que minimizem a energia, satisfazendo as seguintes condições:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \theta} \right|_{\theta_0} = \left. \frac{\partial E}{\partial \phi} \right|_{\phi_0} = 0 \text{ e } \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta_0}, \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} > 0 \quad (3.15)$$

Quando existem pequenos desvios da posição de equilíbrio, ou seja, $\theta(t) = \theta_0 + \delta\theta(t)$ e $\phi(t) = \phi_0 + \delta\phi(t)$, as condições presentes em (3.15) já não se verificam e \mathbf{M} muda de direção por ação das componentes radial e azimutal do campo, que deixam de ser nulas:

$$H_\theta = -\frac{1}{M} \frac{\partial E}{\partial \theta}; \quad H_\phi = -\frac{1}{M \sin \theta} \frac{\partial E}{\partial \phi} \quad (3.16)$$

Se o desvio for pequeno, faz-se a expansão dos termos lineares de $\partial E/\partial \theta$ e $\partial E/\partial \phi$ em torno da posição de equilíbrio:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \delta\theta + \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} \delta\phi; \quad \frac{\partial E}{\partial \phi} = \frac{\partial^2 E}{\partial \phi \partial \theta} \delta\theta + \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \delta\phi \quad (3.17)$$

Substituindo (3.16) em (3.14) as equações do movimento são:

$$\dot{\theta} = -\frac{\gamma}{M \sin \theta} \frac{\partial E}{\partial \phi}; \quad \dot{\phi} = \frac{\gamma}{M \sin \theta} \frac{\partial E}{\partial \theta} \quad (3.18)$$

Substituindo por fim (3.17) em (3.18), obtém-se um sistema de equações lineares que descreve a dinâmica de \mathbf{M} em torno da posição de equilíbrio e que toma a forma matricial

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} - i\omega \frac{M \sin \theta_0}{\gamma} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \phi \partial \theta} + i\omega \frac{M \sin \theta_0}{\gamma} & \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\theta \\ \delta\phi \end{bmatrix} = 0 \quad (3.19)$$

Este sistema admite soluções periódicas $\delta\theta, \delta\phi$ proporcionais a $e^{i\omega t}$. Resolvendo o determinante, obtém-se a expressão que relaciona a frequência de precessão, ω , com a densidade de energia:

$$\omega = \gamma H_{eff} = \frac{\gamma}{M \sin \theta_0} \sqrt{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} \right)^2 \right)} \quad (3.20)$$

onde as derivadas são calculadas para os ângulos θ e ϕ que minimizam $E(\theta, \phi)$. Esta condição de ressonância em função da energia livre constitui o formalismo de Smit-Beljers. Apenas os termos de densidade de energia que dependem da orientação de \mathbf{M} precisam de ser considerados. É o caso, por exemplo, da energia de Zeeman, E_Z , magnetostática, E_{MS} , e magnetocristalina, E_{MC} . Já a interação de troca, responsável pelo ferromagnetismo, não precisa de ser considerada por não depender da direção de \mathbf{M} [30].

A expressão atrás deduzida tem o inconveniente de não ser aplicável para $\theta_0 = 0$ (singularidade matemática) e por misturar termos de E , após a resolução das derivadas, levando a que, em alguns casos, a expressão não reflita a simetria do sistema, como referido por Baselgia *et al.* em [32]. Nesse artigo foi proposta uma alteração à expressão original de Smit-Beljers que resolve esses problemas. Uma vez que neste trabalho apenas foi dado um tratamento numérico à equação (3.20), somente o problema da singularidade matemática teve de ser encarado. A solução passou por reescrever a densidade de energia num sistema de eixos, rodado de $\pi/2$, sempre que tal foi necessário.

No estudo dos modos de ressonância para um sistema de duas camadas magnéticas acopladas, a densidade de energia passa a depender de 4 variáveis (ângulos que definem \mathbf{M} em cada uma das camadas) pelo que a expressão genérica (3.20) não é suficiente. A forma matricial das equações do movimento para esse caso é apresentada na Secção 6.2.2.

4. Técnica de Medição

4.1. Ressonância Ferromagnética (FMR)

A ressonância ferromagnética (FMR - *Ferromagnetic Resonance*) é uma técnica espectroscópica que mede o comportamento dinâmico da magnetização. Da interpretação dos espectros é possível recolher informação relativa à orientação de eixos de magnetização fáceis, valores de constantes de anisotropia e do fator de desdobramento espectroscópico. Nesta investigação, a evolução dos campos de ressonância com a temperatura foi usada para estimar temperaturas de transição de reorientação de *spin* e concluir acerca da presença de acoplamento entre camadas ferromagnéticas.

As medições de FMR foram realizadas num espectrómetro de EPR, *Bruker Elexsys E 500* na banda-X de frequências de micro-ondas. Neste espectrómetro, a frequência da radiação micro-ondas é mantida constante, enquanto o campo magnético produzido pelos polos de um eletroímã é variado. O sinal detetado é o sinal refletido pela cavidade ressonante [28].

Em primeiro lugar, faz-se uma descrição dos elementos que compõem um espectrómetro de EPR e respetivas funções. Na Fig. 6 pode ver-se um diagrama de blocos do equipamento.

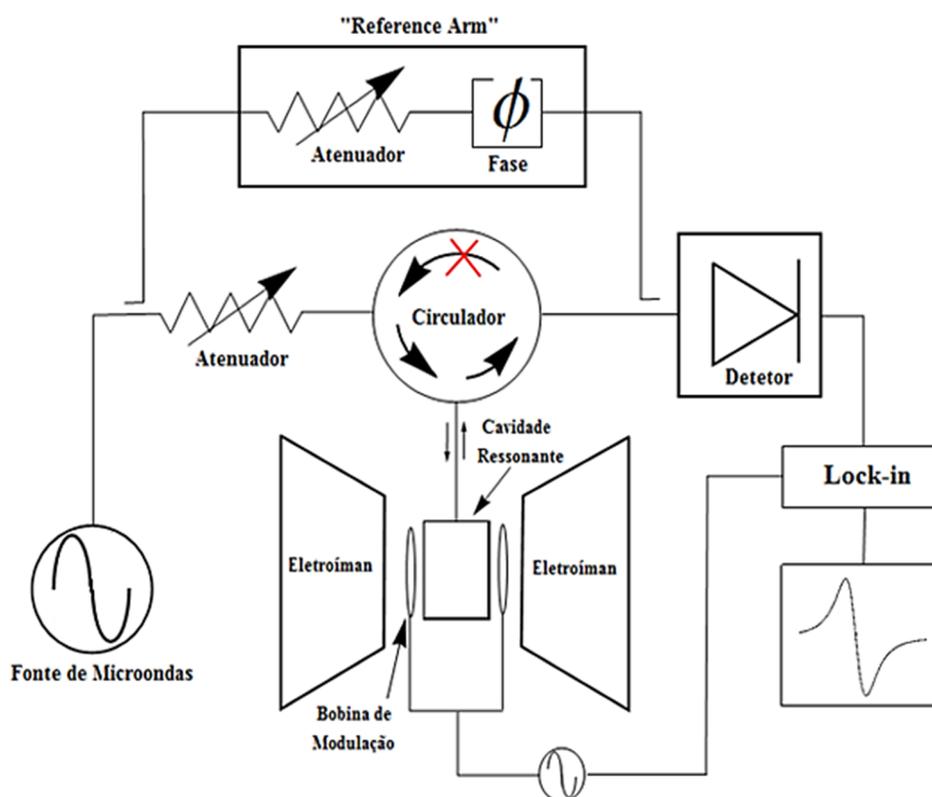


Fig. 6: Diagrama de blocos de um espectrómetro de EPR utilizado para medições de FMR.

Tanto a fonte de micro-ondas como o detetor estão contidos num bloco (ponte de micro-ondas). No espectrómetro utilizado, a fonte é um díodo de Gunn cujas oscilações se situam na banda-X de micro-ondas (10^{10} Hz) [29]. A frequência do sinal proveniente do díodo é estabilizada por um oscilador auxiliar controlado por voltagem (VCO). Após a saída da fonte, um atenuador permite controlar com precisão a intensidade das micro-ondas [33].

O circulador permite que a radiação proveniente da fonte seja desviada para a cavidade e que o sinal de micro-ondas após reflexão seja conduzido para o detetor e não de volta para a fonte [28].

O detetor é um díodo de barreira de Schottky que traduz a potência das micro-ondas recebidas em corrente elétrica. Este é operado para correntes próximas de 200 mA para assegurar uma característica tensão-corrente linear. Essa condição é garantida pelo braço de referência que fornece potência de micro-ondas, “bias microwave power”, ao detetor. O controlador de fase garante que as ondas provenientes da fonte que passam pelo braço de referência estão em fase com as ondas refletidas pela cavidade [28].

A cavidade ressonante é uma caixa, fabricada com um metal condutor, cujo tamanho corresponde a um número inteiro de meios comprimentos de onda das micro-ondas. Essa é uma condição necessária para que, em ressonância, da sobreposição das ondas refletidas nas paredes da cavidade, resulte uma onda estacionária [29]. Cada tipo de cavidade é capaz de conter diferentes modos, ou seja, diferentes configurações de onda estacionária. Nas medições efetuadas, utilizaram-se uma cavidade cilíndrica TE_{011} e retangular TE_{102} . A designação TE vem do inglês “transverse electric” e aplica-se quando o campo elétrico nos modos de ressonância não tem componente longitudinal ($E_z = 0$) [29]. O esquema da distribuição dos campos magnético e elétrico para o modo TE_{102} encontra-se na Fig. 7. Note-se que, em ressonância, os máximos de campo magnético e elétrico se encontram desfasados, em quadratura espacial, de tal forma que o vetor de Pointing ($\mathbf{P} = 1/2 \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{H}$) se anula. Isto significa que não há fluxo de energia mas apenas o seu armazenamento e dissipação [29]. Na prática, a amostra deve ser colocada na cavidade num ponto onde a amplitude de \mathbf{H} seja máxima e a amplitude de \mathbf{E} nula [28]. Normalmente, se o campo elétrico na zona da amostra não for nulo, existe uma maior dissipação de energia (absorção não ressonante) e conseqüente degradação do fator de qualidade, Q , com perda de sensibilidade do espectrómetro [28].

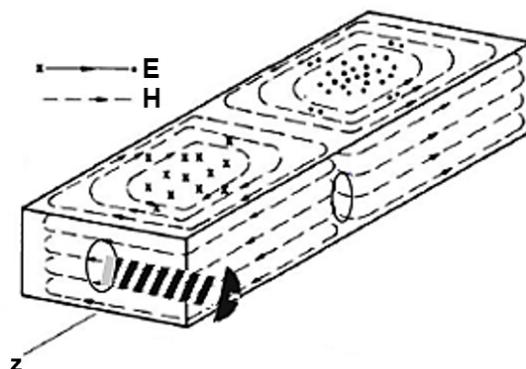


Fig. 7: Esquema do modo TE_{102} numa cavidade retangular, com indicação da abertura para inserção da amostra e posicionamento da íris e do parafuso da íris. A tracejado representam-se linhas de força do campo magnético e a cheio as do campo elétrico. Adaptado de [29].

A cavidade ressonante é, para as micro-ondas, o análogo de um circuito RLC ressonante sendo caracterizada por uma capacidade e uma indutância (determinam a frequência de ressonância) e por uma resistência, associada à dissipação de energia por efeito Joule nas paredes metálicas [29]. O contacto entre a guia de onda e a cavidade é feito por uma abertura (íris) e o acoplamento entre estes é regulado mecanicamente pelo parafuso da íris. Esse parafuso controla a quantidade de micro-ondas que é refletida ou que entra na cavidade, funcionando como um transformador da impedância da guia de onda para a da cavidade.

Os dois polos do eletroímã criam um campo magnético DC uniforme na região da cavidade. Junto às paredes da cavidade, existem bobinas de Helmholtz para criação de um campo magnético de modulação. A variação desse campo foi feita variando a corrente nas bobinas a uma frequência de 100 kHz. Esta modulação do campo magnético DC é feita para diminuir a interferência de ruídos

mediante a sintonização de um *Lock-in* no sinal com a frequência de modulação. Uma consequência acrescida da modulação é que as linhas espectrais obtidas no espectrómetro não correspondem ao sinal detetado em função do campo, $P(H)$, mas sim à sua primeira derivada em função do campo, dP/dH . Esse facto traz a vantagem de uma maior resolução, dado que pequenas variações de declive do sinal de absorção são mais facilmente detetadas na derivada [33].

A ressonância na cavidade ocorre quando é transferida a máxima potência desde a fonte de micro-ondas até à cavidade, isto é, quando não há reflexão de micro-ondas da cavidade para o detetor. Nesse caso, diz-se que o acoplamento entre o guia de onda e a cavidade é crítico.

O fator de qualidade da cavidade vazia, Q_u , exprime a quantidade de energia que se consegue armazenar, face à que é dissipada sob a forma de calor através do efeito de Joule:

$$Q_u = \frac{2\pi * E_{armazenada}}{E_{dissipada \text{ num período de micro-ondas}}} \quad (4.1)$$

Retira-se diretamente da equação (4.1) que, quanto maior a energia dissipada, menor é o valor de Q_u . Adicionalmente, há que considerar as perdas de energia através da íris, assim como perdas dielétricas [29]. Uma das origens para perdas dielétricas é, por exemplo, a presença de água dentro da cavidade. O fator de qualidade total da cavidade, Q_T , é igual à soma dos recíprocos de Q_ϵ , para perdas dielétricas, com Q_r , para as perdas no acoplamento, e com Q_u :

$$\frac{1}{Q_T} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_\epsilon} + \frac{1}{Q_r} \quad (4.2)$$

O fator de qualidade de uma cavidade pode também ser estimado pela razão entre a frequência do pico de ressonância da cavidade e a sua largura a meia altura, $Q = (\omega_{res}/\Delta\omega_{res})$ [28].

O espectrómetro pode ser operado em dois modos. Num deles, a ressonância resulta numa alteração da frequência (modo de dispersão) enquanto no outro é o fator de qualidade que é alterado (absorção) [29]. Neste trabalho, o modo de operação foi o de absorção. Neste modo, quando a amostra absorve micro-ondas, a resistência equivalente da cavidade aumenta e o acoplamento deixa de ser crítico. As micro-ondas passam então a ser refletidas de volta para a ponte de micro-ondas onde são detetadas para formar um espetro. No fundo, o que se mede num espetro de FMR (ou EPR) é a alteração da suscetibilidade da amostra ao campo magnético das micro-ondas, χ'' . A referida alteração do fator de qualidade, ΔQ , expressa-se como $\Delta Q = \chi''\eta Q_u^2$. Na equação anterior, η é o fator de enchimento, que mede a fração da energia de micro-ondas que interage com a amostra [29]. A sensibilidade do espectrómetro é definida pelo produto entre η e o fator de qualidade. Isto significa que o tamanho da amostra é muito importante para a obtenção de bons espetros, principalmente quando esta tem muitas perdas. Aumentando o tamanho da amostra consegue-se um maior fator de enchimento (com colocação correta na cavidade) mas, simultaneamente, reduz-se Q pelo aumento das perdas. A sensibilidade é portanto um compromisso entre esses dois fatores.

5. Descrição das amostras

Camadas magnéticas de NdCo_5/Fe e $\text{NdCo}_5/\text{Cr}/\text{Fe}$ foram fornecidas pelo Dr. Volker Neu do *Institut für Metallische Werkstoffe*, IFW, de Dresden, Alemanha. O crescimento foi realizado por deposição por laser pulsado (PLD) com um laser de KrF *Lambda Physik LPx305* ($\lambda = 248 \text{ nm}$) com densidade de energia de $\cong 3 \text{ J/cm}^2$. O substrato, MgO cúbico com direção de crescimento $[110]$, foi inicialmente aquecido a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 minutos, para retirar eventuais contaminantes adsorvidos na superfície. No topo do substrato depositou-se um *buffer* de Cr cúbico de corpo centrado, com direção $[211]$, a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, com pulsos laser de 9 Hz . As restantes camadas (NdCo_5 , Cr e Fe) foram depositadas com o substrato aquecido a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com pulsos de 5 Hz . O NdCo_5 cresce texturado, com o *eixo-c* da estrutura hexagonal paralelo a $[001]$ e o *eixo-a* do plano basal segundo $[\bar{1}10]$ como esquematizado na Fig. 8. O filme de Fe foi crescido diretamente no topo do NdCo_5 (amostras *NdFe001* e *NdFe003*) ou sobre um espaçador de Cr (*NdFe005* e *NdFe008*). Camadas de cobertura (Cr ou Ta), para prevenção de oxidação da superfície, foram depositadas a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, com pulsos de 9 Hz . A informação fornecida sobre a composição e espessura das camadas encontra-se resumida na Tabela 1.

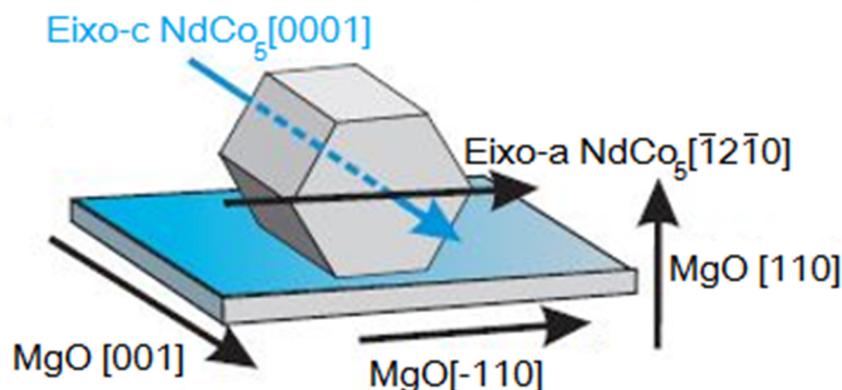


Fig. 8: Esquema das direções cristalográficas da camada texturada de NdCo_5 em relação ao substrato de MgO . Adaptado de [15].

Tabela 1: Composição e estrutura nominais das camadas nas amostras.

Amostra	Substrato	Buffer Cr (nm)	NdCo (nm)	Espaçador Cr (nm)	Fe (nm)	Cobertura	At% Nd
<i>NdFe001</i>	MgO $[110]$ 0.15 mm	12	37	---	22	Cr (9 nm)	17 at%
<i>NdFe003</i>		5	19	---	15	Ta (3 nm)	11 at%
<i>NdFe005</i>			20	1.4	14		16 at%
<i>NdFe008</i>			20	4.2	53		10 at%

5.1. Caracterização estrutural por difração de raios X da amostra *NdFe001*

A amostra *NdFe001* foi caracterizada, quanto à estrutura, por difração de raios X. O difratograma da Fig. 9 (a) foi adquirido na geometria de Bragg-Brentano (2θ de 10° até 110°), num difratómetro *X'Pert* da *Philips*, em colaboração com a Dra. Rosário Soares, no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Foi utilizado um ânodo de Cobre, não tendo sido usado um monocromador entre a fonte e a amostra. Um filtro de Ni , colocado antes do detetor permitiu selecionar apenas as linhas K_α do Cobre para compor o difratograma. Na Fig. 9 (b) mostra-se um difratograma de uma camada única de NdCo_5 , para servir como referência. Esse difratograma foi obtido por Seifert *et al.* em [9], com

a linha K_{α} do Cobalto, o que justifica a não correspondência da posição dos máximos de difração em comparação com o resultado obtido para $NdFe001$.

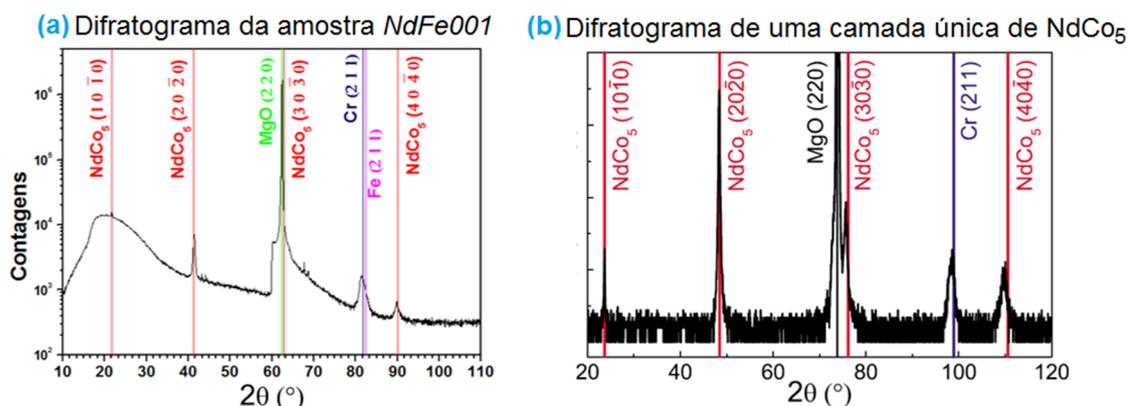


Fig. 9: Difratogramas de raios X: (a) adquirido para $NdFe001$, (K_{α} Cobre), e (b) referência para camada única de $NdCo_5$, (K_{α} Cobalto), retirado de [9]. Em (a), a descontinuidade em $2\theta = 60^\circ$ deve-se a condicionantes experimentais (uso de um filtro de Ni entre a amostra e o detector).

A descontinuidade observada no difratograma de $NdFe001$ (Fig. 9 (a)) em $2\theta = 60^\circ$ deve-se ao uso do filtro de Ni entre a amostra e o detector. A curva larga presente a baixos ângulos pode ser explicada por radiação de Bremsstrahlung a chegar ao detector ou à existência de fases amorfas na amostra. O pico a $2\theta = 62,5^\circ$ corresponde à difração nos planos (220) do substrato de MgO. Este tem uma estrutura cúbica de faces centradas com parâmetro de rede $a = 4,21 \text{ \AA}$. Os máximos de difração em $22,0^\circ$, $41,6^\circ$, $62,6^\circ$ e $90,7^\circ$ correspondem a difrações nos planos $(10\bar{1}0)$, $(20\bar{2}0)$, $(30\bar{3}0)$ e $(40\bar{4}0)$ do $NdCo_5$, de estrutura hexagonal com $a = 5,0020 \text{ \AA}$ e $c = 3,9880 \text{ \AA}$. A presença de difração nestes planos, todos paralelos entre si, e a ausência de outros picos indexáveis a difrações no $NdCo_5$, constituem uma evidência da textura dessa camada, com o eixo-c paralelo à superfície da amostra, tal como se observa no resultado de referência (Fig. 9 (b)). É importante mencionar que os picos de difração atrás referidos podiam também ser explicados por diferentes estequiometrias de NdCo. De facto, em [9], análises de figuras de polos para um filme de $NdCo_5$, crescido nas mesmas condições e com igual composição nominal de Nd a $NdFe001$ (17 at%), permitiram concluir a presença de duas fases, uma rica em Co, $Nd_{1-y}Co_{5+2y}$, e uma de Nd_2Co_7 .

O pico a $2\theta \cong 82^\circ$, embora não estando resolvido, deverá ser composto pela difração nos planos (211) do Cr ($81,7^\circ$) e do Fe ($82,3^\circ$), ambos com estrutura cúbica de corpo centrado de parâmetros $a = 2,885 \text{ \AA}$ e $a = 2,866 \text{ \AA}$, respetivamente. Os picos de difração pouco intensos presentes em torno de $2\theta = 44^\circ$ podem ser atribuídos a difração nos planos (110) da camada de cobertura de Cr.

Estes resultados sugerem que $NdFe001$ cresceu com a relação epitaxial $Fe(211)[01\bar{1}] \parallel NdCo_5(10\bar{1}0)[0001] \parallel Cr(211)[01\bar{1}] \parallel MgO(110)[001]$, à semelhança do que já foi conseguido em tri-camadas de $SmCo_5/Fe/SmCo_5$, depositadas sob condições experimentais semelhantes, pelo Dr. Volker Neu em [20].

5.2. Caracterização estrutural por TEM das amostras $NdFe003$ e $NdFe008$

Imagens de microscopia eletrónica de transmissão (TEM) foram obtidas para as amostras $NdFe003$ e $NdFe008$ pelo Dr. Johannes Biskupek do grupo *Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie* da Universidade de Ulm, Alemanha. As imagens encontram-se na Fig. 10 juntamente com padrões de difração de elétrons. O eixo-c do $NdCo_5$ está contido no plano das imagens.

A espessura das camadas determinada por TEM difere das projetadas durante a deposição (Tabela 1), com a diferença mais significativa a ocorrer na amostra $NdFe008$, em que a espessura da camada

de Fe é de apenas 36 *nm* em comparação com os esperados 53 *nm*. As imagens revelam também que *NdFe008* apresenta uma estrutura cristalina de melhor qualidade e melhor definição das interfaces comparativamente a *NdFe003*. Os padrões de difração de elétrons atestam a diferente qualidade cristalina nas duas amostras: em *NdFe008*, são visíveis mais pontos no padrão de difração ao passo que em *NdFe003* a maior parte dos pontos visíveis correspondem ao substrato e observa-se o surgimento de ténues anéis de difração, indicando a presença de fases policristalinas.

Na Fig. 11 (a) mostra-se uma sequência de imagens da estrutura de camadas de *NdFe008*, com maior ampliação. A camada espaçadora de Cr, crescida entre as camadas de NdCo_5 e Fe, deveria ter 4,2 *nm* de espessura, ou seja, espessura comparável à da camada de Cr crescida no topo do substrato de MgO (6 *nm*). Embora esse *buffer* seja claramente visível nas imagens, a camada espaçadora não é discernível. A hipótese de a camada não se ter depositado homoganeamente no plano dos filmes foi confirmada pelos resultados de TEM com filtragem de energia, EFTEM (*Energy Filtered TEM*) da Fig. 11 (b): a camada espaçadora de Cr não é contínua, facto que explica que se tenham encontrado evidências de acoplamento entre as camadas de NdCo_5 e de Fe em *NdFe008* (Secção 7.2.4).

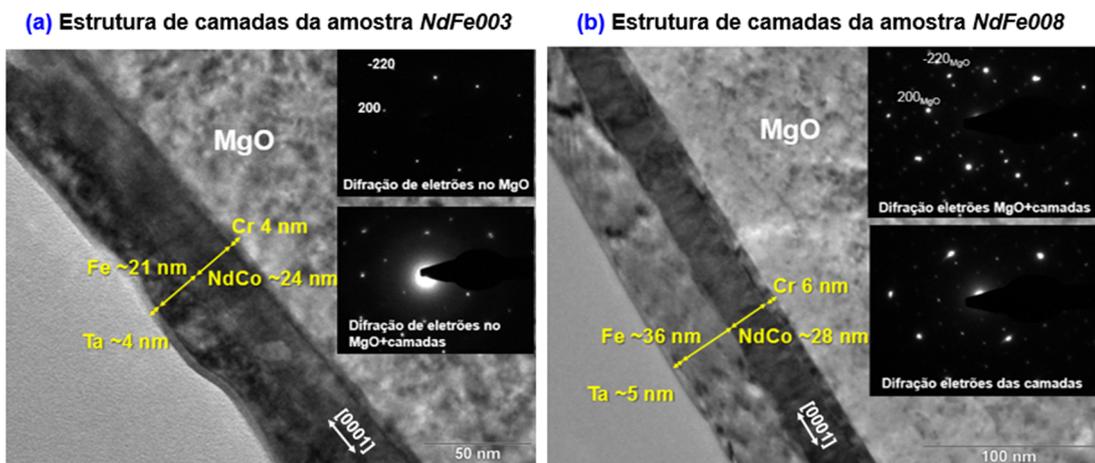


Fig. 10: Imagens de TEM da estrutura de camadas de: (a) *NdFe003*, escala 50 *nm*; (b) *NdFe008*, escala 100 *nm*. O eixo-*c* do NdCo_5 , [0001], está contido no plano da imagem. Incluídos na figura estão padrões de difração de elétrons. *NdFe008* tem melhor qualidade cristalina e definição das interfaces do que *NdFe003*.

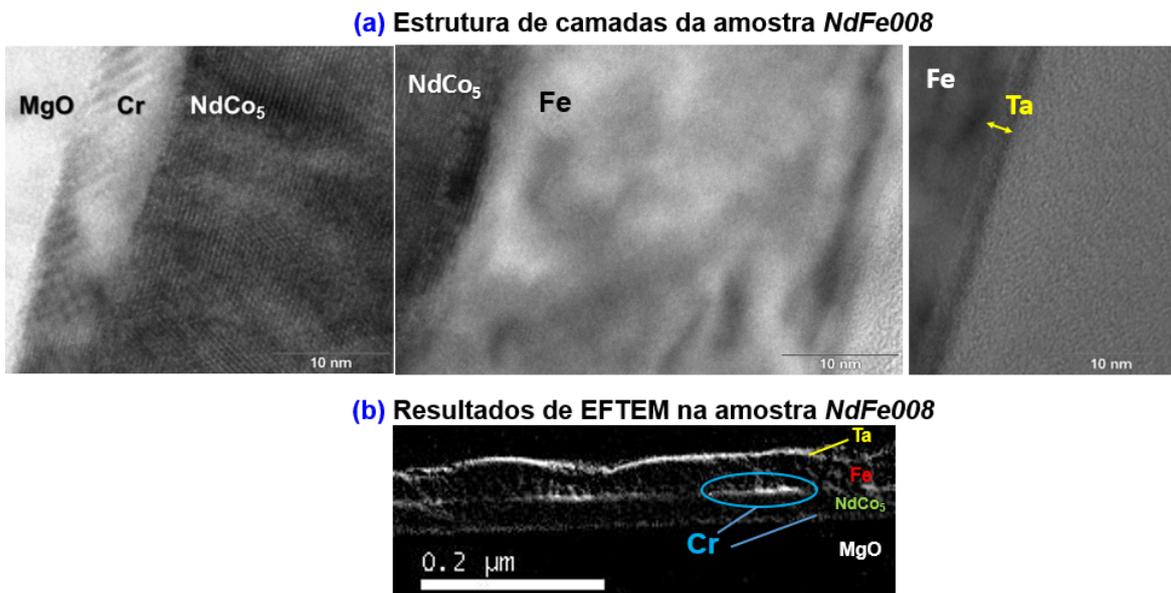


Fig. 11: (a) Sequência de imagens de TEM da estrutura de camadas da amostra *NdFe008*. Escala: 10 *nm*; (b) Resultados de EFTEM mostrando a descontinuidade na formação da camada de Cr. Escala: 200 *nm*.

6. Simulações

Foram desenvolvidos *scripts* em *MATLAB*® no âmbito do estudo das propriedades estáticas e dinâmicas da magnetização em filmes de NdCo₅/Fe. O estudo foi inicialmente realizado para uma camada única de NdCo₅, antes de introduzir uma camada adicional de Fe. O mesmo procedimento foi seguido em ambos os casos: simulação de curvas de magnetização, cálculo dos modos de ressonância ferromagnética e determinação dos campos de ressonância. Após a formulação e fundamentação dos modelos, estes foram comparados a resultados experimentais.

6.1. Formulação de um modelo para a magnetização num filme de NdCo₅

Para simular curvas de magnetização e modos FMR de um filme de NdCo₅ texturado (*eixo-c* no plano) foi usada a aproximação de *macrospin*, onde se considera que a magnetização é homogênea em todo o filme e pode, portanto, ser descrita por um único vetor, resultante da contribuição dos momentos magnéticos individuais. O sistema de eixos utilizado está esquematizado na Fig. 12. Definiu-se o eixo polar no plano da amostra, paralelo ao *eixo-c*. O eixo *y* está orientado na direção de crescimento dos filmes. A direção dos vetores magnetização, \mathbf{M} , e campo magnético externo, \mathbf{H}_{ext} , é definida por ângulos polares, θ_M e θ_H , e azimutais, ϕ_M e ϕ_H , respetivamente.

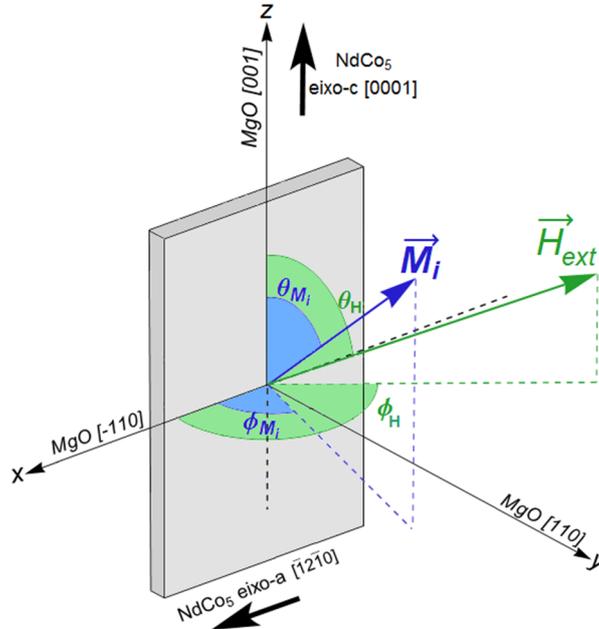


Fig. 12: Referencial adotado. Eixo polar no plano, paralelo ao *eixo-c* do NdCo₅. Eixo *y* na direção de crescimento dos filmes. \mathbf{M} e \mathbf{H}_{ext} são definidos pelos ângulos polares θ_M e θ_H , e azimutais ϕ_M e ϕ_H .

A densidade de energia magnética é composta pela energia de Zeeman, E_Z , energia magnetostática, E_{MS} , e energia magnetocristalina, E_{MC} . A energia de Zeeman descreve a interação entre a magnetização e o campo magnético, $E_Z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}$, que, em coordenadas esféricas é:

$$E_Z = -M_S H_{ext} (\sin\theta_M \sin\theta_H \cos(\phi_M - \phi_H) + \cos\theta_M \cos\theta_H) \quad (6.1)$$

onde M_S é a magnetização de saturação.

A energia magnetostática resulta da interação entre \mathbf{M} e o campo de desmagnetização ($-\mathbf{NM}$):

$$E_{MS} = \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot (-\mathbf{NM}) \quad (6.2)$$

Este termo de energia reflete a tendência de \mathbf{M} ficar no plano da amostra e no referencial considerado reescreve-se como:

$$E_{MS} = 2\pi M_s^2 \sin^2 \theta_M \sin^2 \phi_M \quad (6.3)$$

Por fim, a energia magnetocristalina para uma simetria hexagonal é descrita por uma expansão em série do seno do ângulo entre \mathbf{M} e o *eixo-fácil* (*eixo-c*):

$$E_{MC} = K_1 \sin^2 \theta_M + K_2 \sin^4 \theta_M + K_3 \sin^6 \theta_M + K_4 \cos 6\phi_M \sin^6 \theta_M + \dots \quad (6.4)$$

K_1 , K_2 e K_3 representam uma simetria uniaxial em relação ao *eixo-c*, e K_4 a simetria sêxtupla no plano basal. No âmbito deste modelo, apenas K_1 e K_2 foram considerados. Regra geral, a magnitude dos termos de anisotropia uniaxiais diminui com o aumento da ordem [8], não existindo, na literatura, valores de K_3 para o NdCo₅. A constante K_4 , responsável por um *eixo-a* preferencial relativamente ao *eixo-b* no plano basal do NdCo₅, foi desprezada. A não consideração desta constante é justificada pelo facto de o plano basal se encontrar fora do plano do filme, onde a energia magnetostática é o termo de energia dominante.

Os valores usados no modelo para M_s foram os de um cristal-único [12] e as constantes de anisotropia as de um filme fino [15], reproduzidos na Fig. 13.

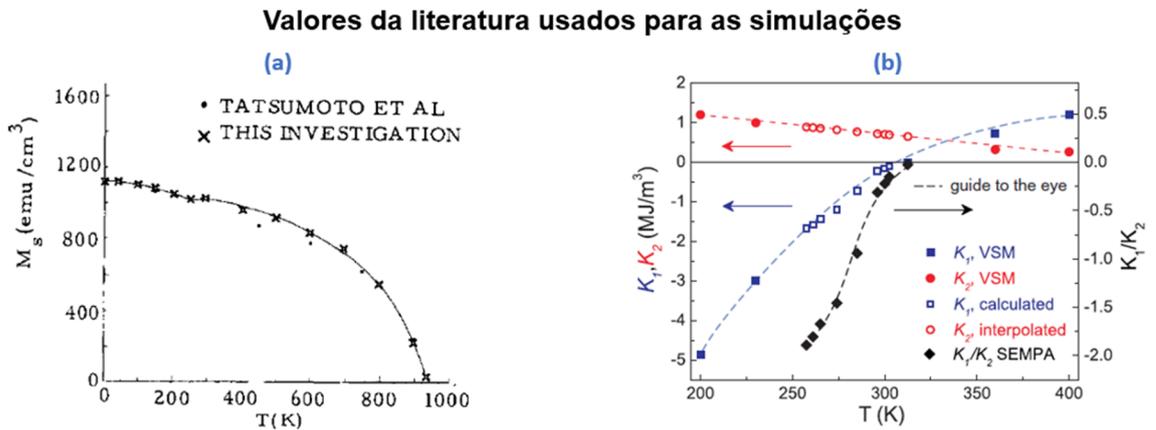


Fig. 13: Valores da literatura usados para as simulações: (a) Magnetização de saturação de um cristal único de NdCo₅ – retirado de [12]; (b) Constantes de anisotropia magnetocristalina para um filme fino de NdCo₅ com o *eixo-c* contido no plano. K_1 a azul e K_2 a vermelho – retirado de [15].

O *script* criado funciona da seguinte forma: a direção de \mathbf{H}_{ext} , (θ_H, ϕ_H) , é fixada e a sua magnitude variada, de forma análoga à de uma medição de VSM. O campo inicial é elevado para garantir a saturação do sistema, ou seja, a existência de um único mínimo na densidade de energia. Com o decréscimo do campo, o referido mínimo, global, passa a local até desaparecer. O sistema permanece nesse estado meta-estável até que a barreira de energia desapareça por completo, altura em que ocorre a inversão de \mathbf{M} . Efeitos de ativação térmica não foram considerados. A dependência com a temperatura é apenas devida a $M_s(T)$ e $K_1, K_2(T)$. A cada valor de H_{ext} , a direção de \mathbf{M} que minimiza a energia é determinada com recurso a uma função de otimização do MATLAB[®], *fminsearch*. Garantindo a existência de um mínimo global de energia inicial e passando os valores de θ_M e ϕ_M , que minimizam E , para a procura do mínimo na iteração seguinte, assegura-se a condição de meta-estabilidade atrás referida.

Na secção que se segue, são simuladas curvas de magnetização, através do modelo, com o objetivo de fundamentar a sua validade, antes de calcular os modos FMR (Secção 6.1.2).

6.1.1. Simulação de curvas de magnetização para um filme de NdCo₅

As curvas de magnetização (Fig. 14) foram simuladas para diferentes temperaturas, representativas dos diferentes regimes da transição de reorientação de *spin*, em 3 orientações distintas do campo magnético externo:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{ext} \parallel c &\rightarrow (\theta_H = 0^\circ, \phi_H \text{ indefinido}) \\ \mathbf{H}_{ext} \parallel a &\rightarrow (\theta_H = 90^\circ, \phi_H = 0^\circ) \\ \mathbf{H}_{ext} \perp c \text{ fora do plano} &\rightarrow (\theta_H = 90^\circ, \phi_H = 90^\circ) \end{aligned} \quad (6.5)$$

\mathbf{H}_{ext} foi variado de 90 kOe a -90 kOe. Os pontos obtidos na simulação representam a projeção de \mathbf{M} na direção de \mathbf{H}_{ext} .

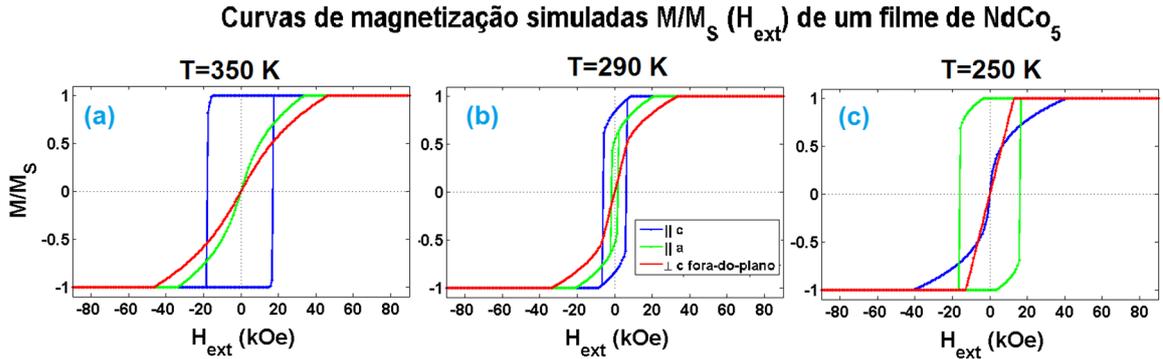


Fig. 14: Curvas de magnetização simuladas para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (azul), $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ (verde) e $\mathbf{H}_{ext} \perp c$ fora-do-plano (vermelho) para: (a) 350 K; (b) 290 K; (c) 250 K.

A 350 K (Fig. 14 (a)), o *eixo-c* é um eixo de magnetização fácil como comprova o ciclo de histerese retangular, com uma rotação irreversível de \mathbf{M} para o campo coercivo $H_C \cong 18$ kOe. As outras configurações representam eixos difíceis, sem histerese. A rotação da magnetização no plano da amostra é facilitada comparativamente à geometria *fora-do-plano* (maior taxa de variação de \mathbf{M} com H_{ext}). Isso deve-se ao facto de a energia magnetostática ser inferior quando \mathbf{H}_{ext} é variado no plano da amostra do que *fora-do-plano*.

Reduzindo para $T = 290$ K (Fig. 14 (b)), a coercividade para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ diminui para metade do seu valor a 350 K, enquanto para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ começa a abrir-se um ciclo de histerese. Estas duas constatações indicam que, com a diminuição de T , o *eixo-fácil* de magnetização roda do *eixo-c* para o *eixo-a* (regime de *cone-fácil*). Por conseguinte, a projeção do *eixo-fácil* de magnetização no *eixo-a* do plano basal aumenta, resultando no visível aumento de H_C e da magnetização remanescente, M_{rem} , para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$, contrariamente ao que sucede para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$. Quando o campo magnético é retirado ($H_{ext} = 0$), \mathbf{M} encontra-se alinhada segundo o *eixo-fácil* e a sua projeção nos eixos cristalográficos c e a tem diferentes valores. Assim, pela razão entre M_{rem} das duas curvas, o ângulo do *cone-fácil* é estimado em $\sim 33^\circ$ (relativamente ao *eixo-c*). A configuração *fora-do-plano* não apresenta histerese, o que significa que o regime de *cone-fácil* é reduzido a uma anisotropia biaxial, em consequência da contribuição magnetostática associada a um filme fino.

Para $T = 250$ K (Fig. 14 (c)), está completa a rotação da direção fácil desde o *eixo-c* até ao *eixo-a*. Nesta temperatura o regime é de *plano-fácil*, reduzido a *eixo-a* fácil.

Nas curvas $M(H_{ext})$ da Fig. 15, a orientação de \mathbf{H}_{ext} foi fixada e a temperatura variada, para melhor ilustrar a evolução da SRT. Para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ (Fig. 15 (a)) o *eixo-c* é um *eixo-fácil* a 350 K e 400 K. Diminuindo T , H_C e M_{rem} reduzem-se e dá-se o arredondamento da curva de histerese próximo do campo de inversão. Para $T \leq 250$ K, o ciclo de histerese já não está presente, resultado de o *eixo-c* se ter tornado um *eixo-difícil*. O inverso ocorre para medições paralelas ao *eixo-a* (Fig. 15 (b)).

Simulação da evolução com a temperatura das curvas $M/M_S(H_{ext})$ para o NdCo_5

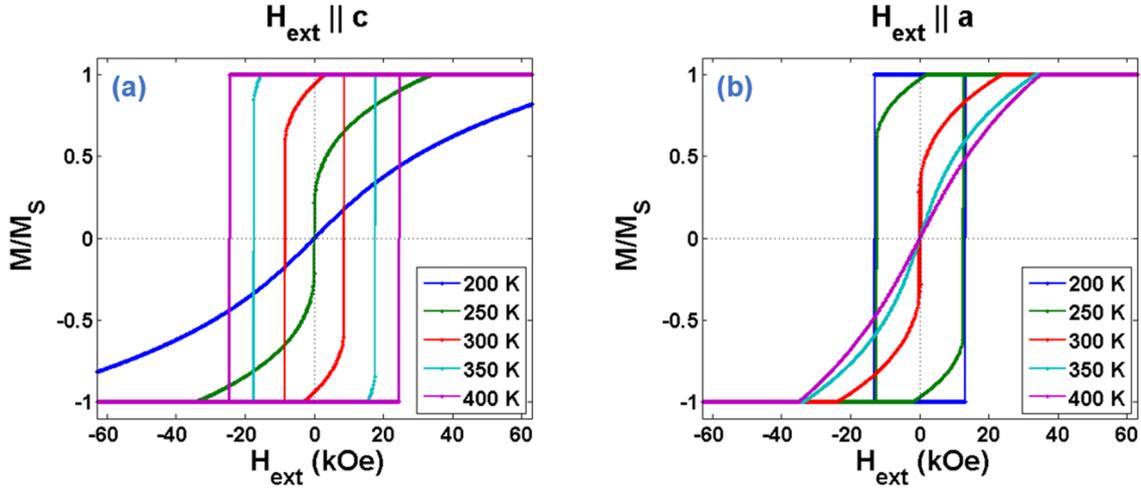


Fig. 15: Simulação da evolução com a temperatura de curvas de magnetização para $H_{ext} \parallel c$ (a) e $H_{ext} \parallel a$ (b).

Na Fig. 16 (a) mostra-se a dependência da magnetização remanescente com a temperatura, $M_{rem}(T)$. Para $T < 250 \text{ K}$, apenas existe magnetização remanescente para medições segundo o *eixo-a*, e para $T > 310 \text{ K}$, para o *eixo-c*. A variação contínua de M_{rem} em $250 \leq T \leq 310 \text{ K}$ resulta da rotação do *eixo-fácil* desde o *eixo-c* até ao *eixo-a*. A $T = 280 \text{ K}$, ambas as orientações apresentam a mesma M_{rem} , significando que \mathbf{M} se encontra a meio caminho entre o *eixo-a* e o *eixo-c* ($\theta_{SRT} = 45^\circ$). $\theta_{SRT}(T)$ é o ângulo entre o *eixo-fácil* e o *eixo-c*. Da literatura, [15], segue que este ângulo depende das constantes de anisotropia de acordo com

$$\theta_{SRT}(T) = \arcsin \sqrt{-\frac{K_1(T)}{2K_2(T)}} \quad (6.6)$$

Uma forma equivalente de calcular θ_{SRT} é medindo, para cada curva de magnetização, a razão entre M_{rem} e M_S . Por considerações trigonométricas tem-se:

$$\theta_{SRT}(T) = \arccos \left(\frac{M_{rem}}{M_S} \right) \quad (6.7)$$

É necessário salientar que o cálculo de θ_{SRT} pela equação (6.7) só é válido na aproximação de *macrospin*, em que a magnetização na amostra é homogénea e M_{rem} se altera por \mathbf{M} variar de direção. Num filme real de NdCo_5 , existem domínios magnéticos [15], pelo que \mathbf{M} não é homogénea e M_{rem} varia pelo facto de os momentos magnéticos nos diferentes domínios não apontarem na mesma direção.

O cálculo de θ_{SRT} pelas equações (6.6) e (6.7) permitiu avaliar a consistência do modelo já que (6.6) depende das constantes de anisotropia, introduzidas no início do algoritmo, e (6.7) resulta de cálculos efetuados no final. O resultado desses cálculos, juntamente com θ_{SRT} obtido experimentalmente por VSM e SEMPA⁶, por Seifert *et al.* em [15], estão na Fig. 16 (b). A correspondência de θ_{SRT} calculado pelas duas equações exclui a possibilidade de erros de cálculo. A simulação está também de acordo com os dados experimentais nos regimes de *eixo-fácil* diferindo no regime de *cone-fácil*. O ângulo calculado na simulação tem desvios médios $\delta_{SEMPA} = \pm 4,6^\circ$ e $\delta_{VSM} = \pm 8,4^\circ$ em relação aos dados de SEMPA e VSM, respetivamente.

⁶ SEMPA (*Scanning Electron Microscopy with Polarization Analysis*) - Microscopia eletrónica de varrimento com análise de polarização.

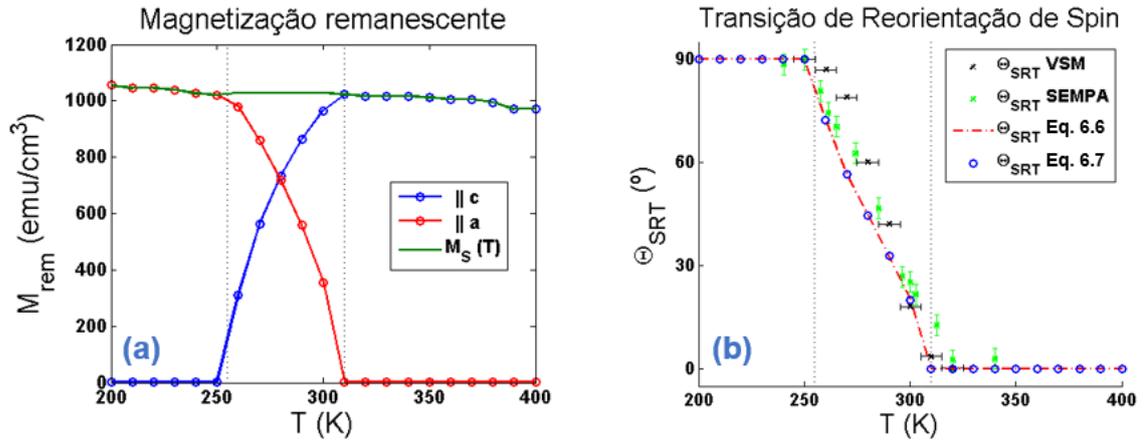


Fig. 16: Simulações de: (a) $M_{rem}(T)$ para $H_{ext} \parallel c$ (azul) e $H_{ext} \parallel a$ (vermelho); (b) Ângulo da SRT calculado pelas equações 6.6 (a vermelho), 6.7 (a azul) e por dados experimentais de VSM (preto) e SEMPA (verde) retirados de [15].

O campo coercivo simulado para as 3 orientações estudadas, encontra-se na Fig. 17. Abaixo dos 250 K, apenas existe coercividade quando a amostra é magnetizada segundo o *eixo-a* e acima dos 310 K para $H_{ext} \parallel c$. Os valores da coercividade simulados estão em desacordo com os resultados experimentais: a 400 K, por exemplo, o campo coercivo obtido experimentalmente é de 2.5 kOe (Fig. 18 (a), resultados retirados de [9]) enquanto a simulação indica 25 kOe. Como se explica de seguida, esta discrepância resulta da não adequação da aproximação de *macrospin* para simular rotações irreversíveis da magnetização em filmes de NdCo₅.

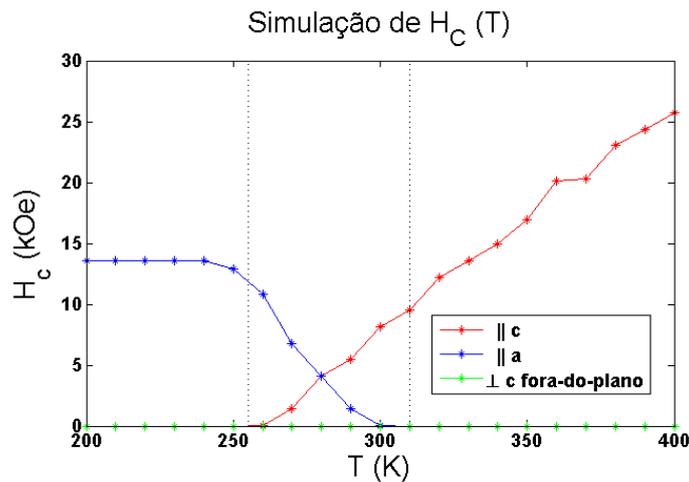


Fig. 17: Cálculo do campo coercivo em função da temperatura para $H_{ext} \parallel c$ (vermelho), $H_{ext} \parallel a$ (azul) e $H_{ext} \perp c$ fora do plano (a verde).

As constantes de anisotropia para 400 K ($K_1 = 1,20 \times 10^7$ e $K_2 = 2,50 \times 10^6$ erg/cm³), usadas como ponto de partida para o modelo, foram determinadas por Seifert *et al.* (Fig. 13 (b) - retirada de [15]) por análise de Sucksmith-Thompson⁷ das curvas de *eixo-difícil*. Contudo, na aproximação de *macrospin*, esses valores não explicam a baixa coercividade das curvas de histerese experimentais. Procedeu-se ao ajuste do resultado previsto pelo modelo às curvas experimentais a 400 K (Fig. 18), usando como parâmetro de ajuste as constantes de anisotropia. Com um erro de $\cong 10\%$, a coercividade experimental

⁷ Método desenvolvido por Sucksmith e Thompson: na presença de uma anisotropia de *eixo-fácil*, na condição de reversibilidade da magnetização, as constantes de anisotropia magnetocristalina podem ser determinadas, através de curvas de magnetização, mediante uma linearização apropriada e representação dos dados na forma H/M (M²) [9].

é descrita pelo modelo se $K_{1_{fit}} = 8,28 \times 10^5$ e $K_{2_{fit}} = 3,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Estes valores são ordens de grandeza inferiores aos valores da literatura e não descrevem corretamente a curva $M(H_{ext})$ para $H_{ext} \parallel a$ (Fig. 18 (b)). Os valores do ajuste podem ser entendidos como constantes de anisotropia efetivas, necessárias para descrever as curvas de magnetização em direções fáceis através da aproximação de *macrospin*.

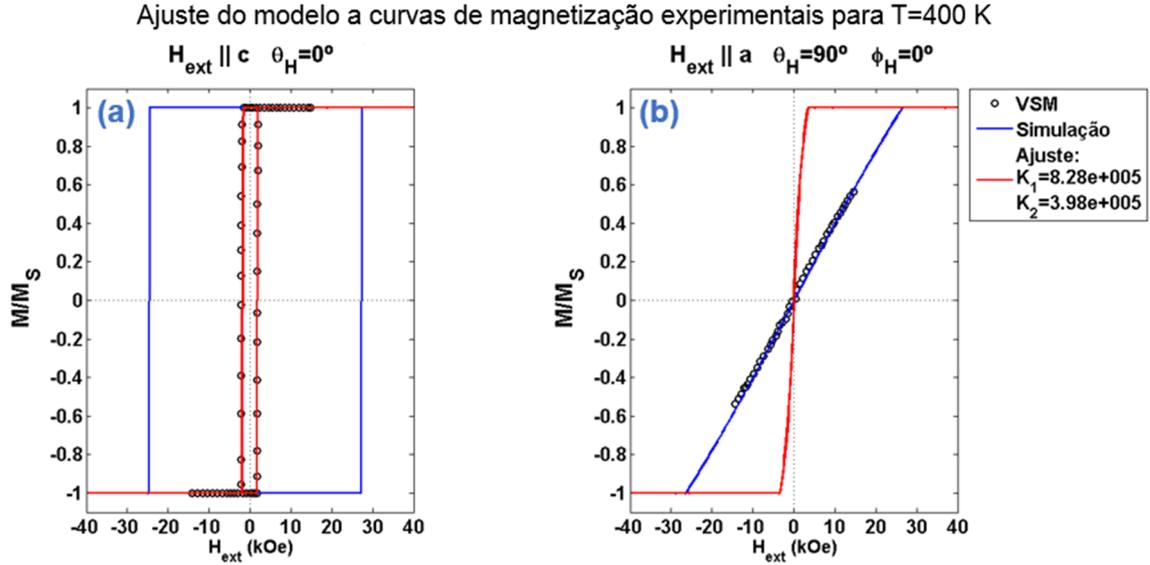


Fig. 18: Resultados experimentais (preto) e curvas $M(H_{ext})$ simuladas para $H_{ext} \parallel c$ (a) e $H_{ext} \parallel a$ (b) a 400 K: Constantes de anisotropia da literatura (azul) e ajustadas (apenas para $H_{ext} \parallel c$) aos resultados experimentais (vermelho). Parâmetros de ajuste $K_{1_{fit}} = 8,28 \times 10^5$ e $K_{2_{fit}} = 3,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

Verificou-se que o modelo, apesar de descrever corretamente a SRT de filmes de NdCo_5 , falha em explicar a coercividade. Estando as constantes de anisotropia de acordo com a literatura (esse foi o ponto de partida das simulações), a reduzida coercividade pode ser explicada por um diferente mecanismo de inversão da magnetização que não o caso *macrospin*. Investigações recentes mostraram a existência de estados multidomínio em filmes deste material [15]. É plausível que o mecanismo de inversão seja o movimento das paredes de domínio. Se esse for o caso, a coercividade é determinada pela força com que centros de *pinning* bloqueiam o movimento das paredes, com o campo magnético necessário para ultrapassar esse bloqueio muito inferior ao necessário para reverter \mathbf{M} na aproximação de *macrospin*.

6.1.2. Modos de ressonância ferromagnética para um filme de NdCo_5

Os modos de ressonância ferromagnética foram obtidos pelo formalismo de Smit-Beljers, para cada valor do campo magnético aplicado, na posição de equilíbrio da magnetização. As curvas $\omega(H_{ext})$ refletem a dependência da frequência de precessão de \mathbf{M} com o campo aplicado. Conforme H_{ext} varia, a curvatura da superfície de energia na condição de equilíbrio altera-se, refletindo-se isso na frequência de precessão (dependência explícita de ω com as segundas derivadas de E na equação 3.20). O campo de ressonância, H_{res} , é aquele para o qual a frequência das microondas ($f_{res} = 9,465 \times 10^9 \text{ Hz}$) iguala a da precessão. Exemplos dos modos FMR simulados encontram-se na Fig. 19.

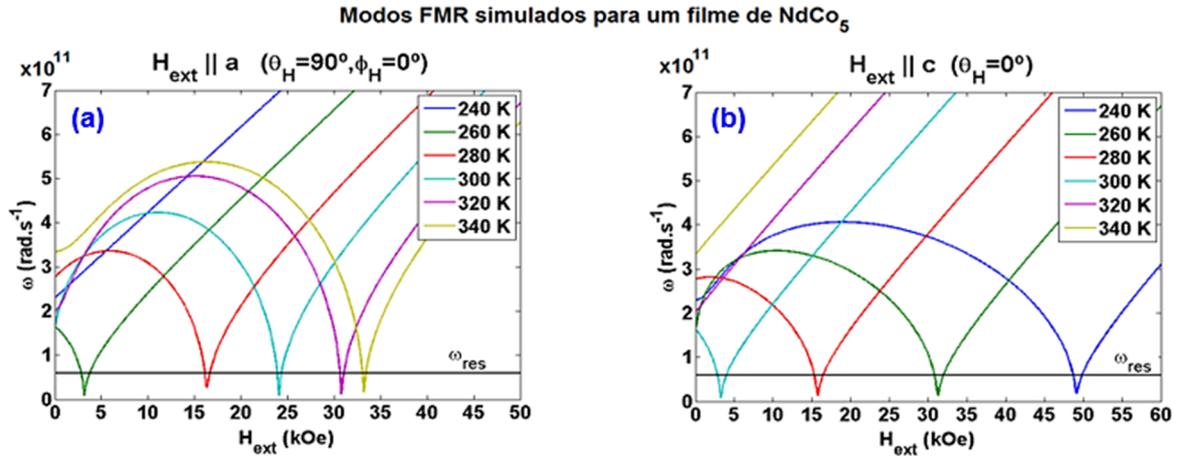


Fig. 19: Modos de ressonância ferromagnética simulados para diferentes temperaturas com $H_{ext} \parallel a$ (a) e $H_{ext} \parallel c$ (b). A linha horizontal a preto mostra a frequência das microondas, $\omega_{res}/2\pi = 9,465$ GHz.

Com o aumento da temperatura, as condições de ressonância são atingidas para valores sucessivamente maiores de campo para $H_{ext} \parallel a$ (Fig. 19 (a)), e menores para $H_{ext} \parallel c$ (Fig. 19 (b)). Para cada modo existem duas condições de ressonância próximas, distanciadas de algumas centenas de Oe, que originam dois sinais FMR sobrepostos. Este é um mecanismo de alargamento das curvas nos espectros de FMR. Observa-se também que na vizinhança de ω_{res} , ω não varia linearmente com H_{ext} . Nestas condições a FMR designa-se não saturada, na medida em que a própria rotação de \mathbf{M} (no sentido magnetostático do termo) modifica as condições de ressonância. No regime saturado, a maiores campos/frequências, \mathbf{M} segue a direção de H_{ext} e ω é função linear do campo magnético externo.

Na Fig. 20 encontram-se valores simulados para o campo de ressonância em função da temperatura e da orientação do campo externo. Novamente, para $H_{ext} \parallel c$, H_{res} diminui com o aumento de T e o inverso ocorre para $H_{ext} \parallel a$, com H_{res} a aumentar com T . Em princípio, todas as condições de ressonância ocorrentes abaixo de 14 kOe podem ser observadas experimentalmente.

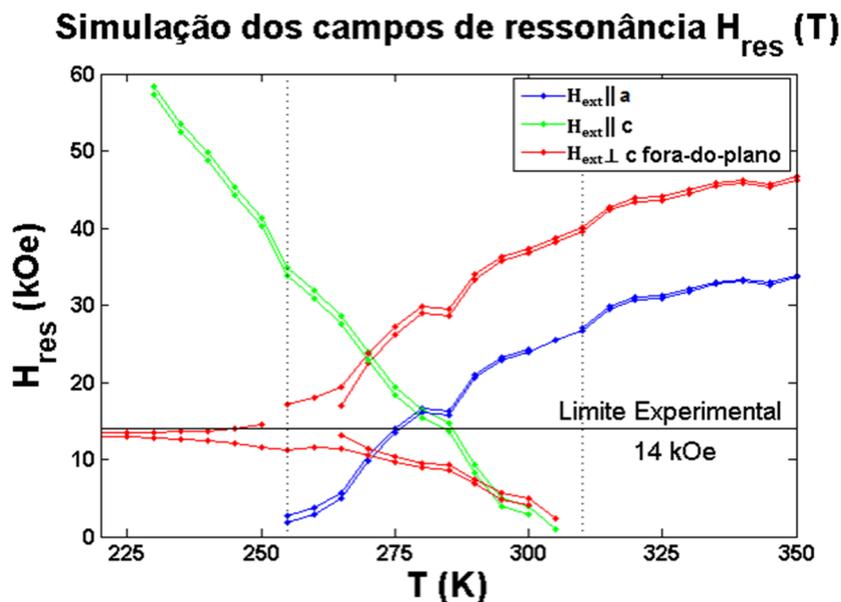


Fig. 20: Simulação da dependência do campo de ressonância com a temperatura para um filme de NdCo₅: $H_{ext} \parallel a$ (azul), $H_{ext} \parallel c$ (verde) e H_{ext} fora-do-plano (vermelho) para $f_{res} = 9,465$ GHz. As linhas verticais marcam T_{SRT} , e a linha horizontal o limite experimental de H_{ext} .

6.2. Formulação de um modelo para a magnetização em NdCo₅/Fe

O modelo anterior foi adaptado para incluir uma camada de Fe situada diretamente no topo da camada de NdCo₅. A magnetização total deste sistema é o somatório das projeções dos momentos magnéticos individuais de cada uma das camadas na direção de aplicação do campo magnético externo. De ora em diante, os índices 1 e 2 são usados para distinguir a camada de NdCo₅ e de Fe, de espessuras d_1 e d_2 , respetivamente. Assumiu-se que a camada de Fe não possui anisotropia magnetocristalina. A sua densidade de energia é descrita pelas energias de interação com os campos externo e de desmagnetização,

$$E_2 = -M_{S_2}H_{ext}(\sin\theta_{M_2}\sin\theta_H \cos(\phi_{M_2} - \phi_H) + \cos\theta_{M_2} \cos\theta_H) + 2\pi M_{S_2}^2 \sin^2\theta_{M_2} \sin^2\phi_{M_2} \quad (6.8)$$

com M_{S_2} a magnetização de saturação do Fe puro de estrutura *bcc*, retirado de [34].

O acoplamento magnético entre as camadas é descrito por uma interação de Heisenberg que consiste no produto escalar entre os momentos magnéticos na interface entre as camadas:

$$E_C = -\beta(\sin\theta_{M_1}\sin\theta_{M_2} \cos(\phi_{M_1} - \phi_{M_2}) + \cos\theta_{M_1} \cos\theta_{M_2}) \quad (6.9)$$

O fator β é a densidade superficial de energia de acoplamento em *erg/cm²*. Para $\beta > 0$, E_C é minimizado se \mathbf{M}_1 e \mathbf{M}_2 forem paralelos (acoplamento do tipo ferromagnético). A energia total do sistema de camadas NdCo₅/Fe por unidade de área é

$$U_{total} = d_1E_1 + d_2E_2 + E_C \quad (6.10)$$

6.2.1. Simulação de curvas de magnetização para camadas de NdCo₅/Fe

Na Fig. 21 mostram-se curvas de magnetização simuladas para bicamadas de NdCo₅/Fe, a 400 K, com o campo magnético externo aplicado paralelamente ao *eixo-c* (eixo de magnetização fácil). As espessuras consideradas para as camadas foram $d_1 = 37 \text{ nm}$ e $d_2 = 22 \text{ nm}$, (como na amostra *NdFe001*). As constantes de anisotropia magnetocristalina do NdCo₅ foram as previamente ajustadas, $K_{1_{fit}} = 8,28 \times 10^5$ e $K_{2_{fit}} = 3,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (ver Fig. 18). Essas constantes efetivas permitem que, para a temperatura em questão, os resultados na aproximação de *macrospin* reproduzam a coercividade experimental do NdCo₅. Se as constantes de anisotropia reais ($K_1 = 1,20 \times 10^7$ e $K_2 = 2,50 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) tivessem sido utilizadas, a magnitude de β necessária para observar os efeitos do acoplamento seria da ordem das centenas de *erg/cm²*.

Se $\beta = 0 \text{ erg/cm}^2$, (Fig. 21 (a)), as camadas estão desacopladas e a inversão de \mathbf{M}_2 dá-se imediatamente com a retirada do campo magnético. Já a inversão de \mathbf{M}_1 ocorre apenas a 1,8 kOe. Consequentemente, existem valores de campo para os quais \mathbf{M}_2 e \mathbf{M}_1 são antiparalelos e a magnetização total do sistema é praticamente nula, dado que $M_{S_1}d_1 \cong M_{S_2}d_2$. Quando as camadas estão acopladas por $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$, (Fig. 21 (b)), é preciso aplicar um campo de cerca de 250 Oe (campo de nucleação, H_N) para que \mathbf{M}_2 comece a rodar de forma reversível. Este é o resultado da indução de anisotropia na camada de Fe, por acoplamento com a camada de NdCo₅. Desse acoplamento resulta ainda que, após a inversão de \mathbf{M}_2 , o campo necessário para que ocorra a rotação irreversível de \mathbf{M}_1 diminui para 1,5 kOe em comparação com os 1,8 kOe para camadas desacopladas.

Com o aumento progressivo de β , H_N aumenta e a rotação reversível de \mathbf{M}_2 torna-se mais gradual. Também como consequência do acoplamento, H_C diminui. A curva adquire a forma característica de um acoplamento *exchange-spring*, no sentido em que a rotação do *macrospin* é gradual. Esta é, contudo, uma comparação algo ingénua: um verdadeiro *exchange-spring*, com momentos magnéticos individuais a rodar na direção de crescimento do filme e movimento da parede de domínio da camada magnética macia para a dura, está fora do alcance do modelo.

Para $\beta = 3 \text{ erg/cm}^2$, \mathbf{M}_2 já não chega a ficar anti-paralela a \mathbf{M}_1 . Se o acoplamento fosse mais forte, tal que o campo coercivo se tornasse igual ou menor que o campo de nucleação da rotação de \mathbf{M}_2 , $H_C \leq H_N$, o sistema ficaria rigidamente acoplado, com \mathbf{M}_1 e \mathbf{M}_2 a rodar simultaneamente, originando um ciclo de histerese retangular.

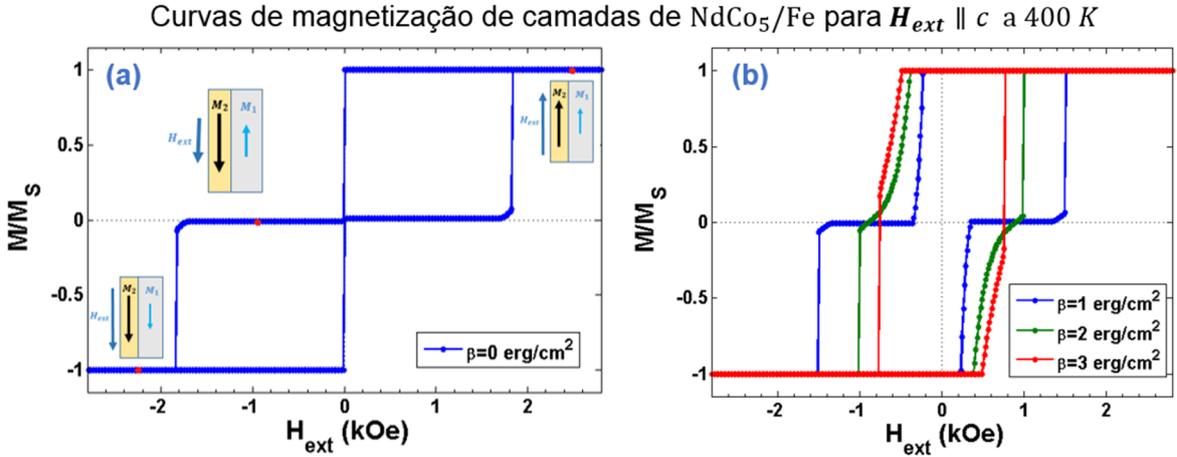


Fig. 21: Curvas de magnetização simuladas para NdCo₅/Fe com $H_{ext} \parallel c$ a 400 K: (a) Camadas desacopladas, com inversão de \mathbf{M}_2 para $H_{ext} = 0 \text{ Oe}$; (b) Acoplamento variável. As constantes de anisotropia magnetocristalina consideradas para o NdCo₅ foram as ajustadas, $K_{1fit} = 8,28 \times 10^5$ e $K_{2fit} = 3,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (ver Fig. 18).

Na Fig. 22 mostra-se o efeito do acoplamento para uma situação de *eixo-difícil* ($H_{ext} \parallel a$ a 400 K). Para $\beta = 0 \text{ erg/cm}^2$, atinge-se instantaneamente a magnetização de saturação na camada de Fe. Em todas as situações, \mathbf{M}_2 roda facilmente com o aumento do campo, seguindo-se a rotação mais lenta de \mathbf{M}_1 . Verifica-se que quanto maior o acoplamento, menor é o declive da curva $M(H_{ext})$ na rotação de \mathbf{M}_2 . O campo necessário para magnetizar completamente a camada de Fe aumenta em consequência do acoplamento.

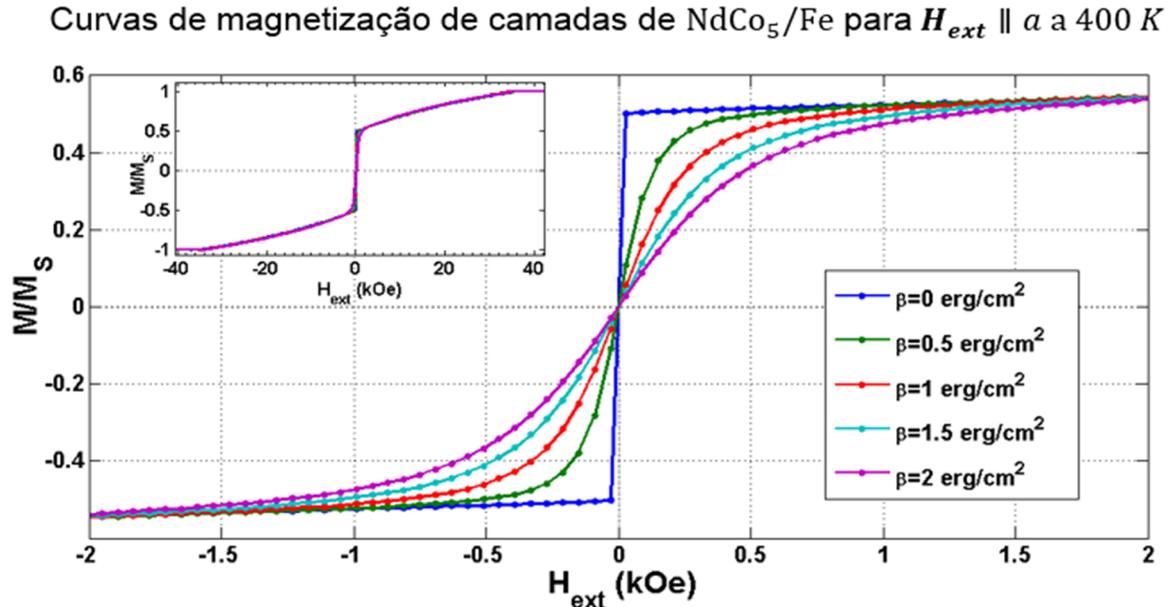


Fig. 22: Curvas $M(H_{ext})$ simuladas para $H_{ext} \parallel a$ a 400 K. Com o aumento de β , o campo necessário para atingir a saturação na camada de Fe aumenta. No *inset* mostra-se o campo necessário à saturação total da magnetização nas bicamadas ($\cong 35 \text{ kOe}$).

6.2.2. Modos de ressonância ferromagnética para NdCo₅/Fe

O formalismo de Smit-Beljers adaptado a duas camadas magnéticas acopladas (4 variáveis), escreve-se, na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} E_{\theta_1\theta_1} & E_{\theta_1\phi_1} + iz_1 & E_{\theta_1\theta_2} & E_{\theta_1\phi_2} \\ E_{\phi_1\theta_1} - iz_1 & E_{\phi_1\phi_1} & E_{\phi_1\theta_2} & E_{\phi_1\phi_2} \\ E_{\theta_2\theta_1} & E_{\theta_2\phi_1} & E_{\theta_2\theta_2} & E_{\theta_2\phi_2} + iz_2 \\ E_{\phi_2\theta_1} & E_{\phi_2\phi_1} & E_{\phi_2\theta_2} - iz_2 & E_{\phi_2\phi_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\theta_1 \\ \delta\phi_1 \\ \delta\theta_2 \\ \delta\phi_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (6.11)$$

com $z_i = \omega d_i M_{S_i} \sin\theta_i / \gamma_i$ e $E_{\theta_i\phi_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial\theta_i\partial\phi_i}$ calculado para os valores de equilíbrio de θ_i e ϕ_i ($i = 1, 2$) [35]. Os modos de ressonância, $\omega(H_{ext})$, foram obtidos pelo cálculo do determinante da matriz (6.11) para cada valor de H_{ext} .

Para bicamadas acopladas, existem dois modos de ressonância distintos: modo acústico, de menor frequência, em que os momentos magnéticos das duas camadas precessam em igualdade de fase, e modo ótico, de maior frequência, em que a precessão ocorre em oposição de fase [35].

Se o acoplamento fosse total, no modo acústico, a amplitude de precessão seria igual em ambas as camadas e o sistema comportar-se-ia como um único *macrospin* precessante. No caso de acoplamento fraco, como se verificará ser o caso nestas bicamadas, os dois modos de ressonância resultam principalmente das respostas individuais do momento magnético em cada camada. O fraco acoplamento e a elevada assimetria da anisotropia magnética fazem com que os efeitos de acoplamento na camada de NdCo₅ sejam desprezáveis e que o modo de ressonância de maior frequência (modo ótico) possa ser associado a esta camada, somado de uma fraca componente não-ressonante do Fe. Por outro lado, o modo acústico representará a resposta ressonante da camada de Fe, com a magnetização do NdCo₅ a poder considerar-se estática, devido ao fraco acoplamento e à baixa anisotropia no Fe. Na Fig. 23 estão exemplos de modos FMR simulados para $\beta = 0$ e $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$. Como os modos são praticamente idênticos em ambos os casos, o acoplamento em questão pode ser considerado fraco. Nessa condição, o modo acústico pode ser associado à precessão na camada de Fe e o modo ótico à precessão no NdCo₅. Isso significa que, nas medições de FMR, será possível distinguir claramente os sinais provenientes de cada camada. O sinal do NdCo₅ será praticamente idêntico ao que se observaria numa camada única de NdCo₅. Por outro lado, a anisotropia transferida do NdCo₅ para o Fe será visível em FMR. É esse facto que justifica a utilização da evolução com a temperatura do sinal FMR do Fe para estudar a SRT do NdCo₅.

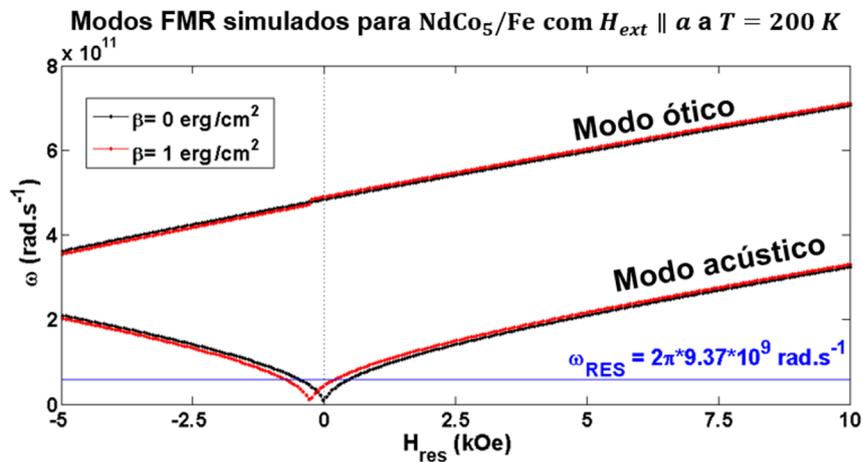


Fig. 23: Modos de ressonância ferromagnética para $\beta = 0 \text{ erg/cm}^2$ (preto) e $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$ (vermelho). O modo de maior frequência é o modo ótico e o de menor é o modo acústico.

7. Resultados experimentais

7.1. Magnetometria de amostra vibrante (VSM) na amostra NdFe001

Em primeiro lugar são analisadas curvas de magnetização de um filme texturado de NdCo₅. Estas servem de referência para a compreensão posterior do sistema de bicamadas. Os dados experimentais presentes nesta secção foram gentilmente cedidos pelo Dr. Volker Neu do IFW de Dresden, Alemanha.

Os resultados de referência, (Fig. 24), obtidos a 400 K, 300 K e 200 K, para $H_{ext} \parallel c$, $H_{ext} \parallel a$ e H_{ext} fora do plano da amostra, mostram a evolução da SRT. A 400 K, o *eixo-fácil* de magnetização é o *eixo-c*, com ciclo de histerese retangular e $M_{rem} \cong M_S$. O campo coercivo é aproximadamente 2 kOe, valor uma ordem de grandeza inferior ao estimado a partir da constante de anisotropia magnetocristalina para essa temperatura, $K_1 = 1,2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ [15], ($2K_1/M_S \cong 24 \text{ kOe}$). Esta diferença é explicada se a inversão da magnetização ocorrer pelo movimento das paredes dos domínios magnéticos, como foi discutido no capítulo das simulações (6.1.1).

Reduzindo para $T = 300 \text{ K}$, $M_{rem} < M_S$, e H_C diminui para medições paralelas ao *eixo-c*, enquanto para o *eixo-a* se abre uma curva de histerese, em resultado da entrada no regime de *cone-fácil*. A 200 K o *eixo-a* é o *eixo-fácil* e o *eixo-c* passa a *eixo-difícil*, com campo de saturação superior a 20 kOe. Nas medições *fora-do-plano*, a 200 K, os momentos magnéticos rodam no plano basal do NdCo₅ inicialmente com maior dificuldade desde o *eixo-a* (preferencial) até ao *eixo-b* e depois mais facilmente desde esse eixo até à normal do filme. Dessa anisotropia no plano basal, perpendicular ao plano da amostra, resulta a visível distorção da curva de magnetização.

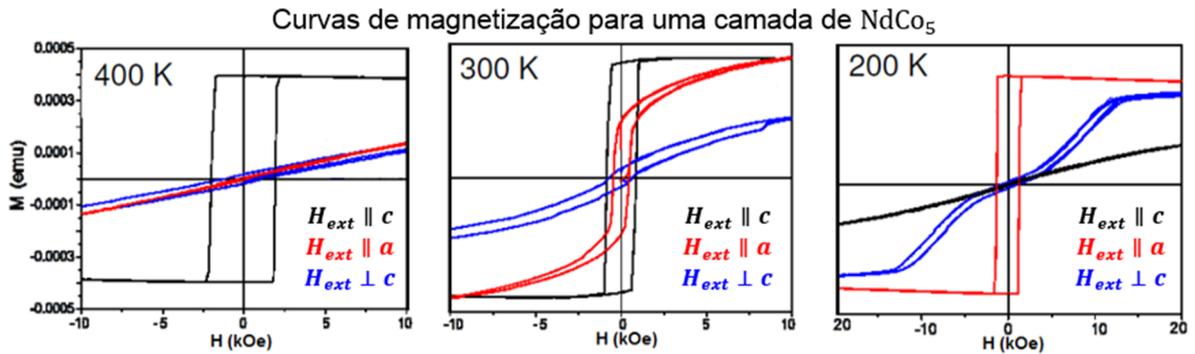


Fig. 24: Curvas de momento magnético de referência para uma camada de NdCo₅ com $H_{ext} \parallel c$ (preto), $H_{ext} \parallel a$ (vermelho) e H_{ext} fora do plano da amostra (azul).

Conhecida a evolução com a temperatura das propriedades magnetostáticas do filme de NdCo₅, discutem-se agora resultados de VSM da amostra NdFe001 (Fig. 25). As medições foram realizadas para diferentes temperaturas, com $H_{ext} \parallel a$ e $H_{ext} \parallel c$. Nesta análise, assume-se que a camada de Fe é uma camada magnética macia sem qualquer anisotropia própria.

A 400 K, o *eixo-c* é um *eixo-fácil* de magnetização (Fig. 25 (b)). A influência da camada de Fe é visível no arredondamento do vértice do ciclo de histerese, na região de inversão da magnetização, assim como na diminuição da coercividade, 0,8 kOe, em comparação com os 2 kOe para os resultados de referência do NdCo₅, para a mesma temperatura. Essa redução pode ser explicada se o filme de Fe estiver magneticamente acoplado ao de NdCo₅ com um campo de acoplamento, H^{eff} , inferior ao campo coercivo ($H_C \cong 0,8 \text{ kOe}$). Se o acoplamento fosse superior, ($H^{eff} > H_C$), não seria visível o arredondamento da curva próximo da inversão da magnetização, pois para $H_{ext} = H_C$, as camadas ainda estariam acopladas e os seus momentos magnéticos seriam invertidos simultaneamente.

A 300 K, os ciclos de histerese ao longo do *eixo-c* e do *eixo-a* já não retêm a magnetização de saturação quando H_{ext} é removido (regime de *cone-fácil*). Para $T \leq 250 \text{ K}$, o *eixo-fácil* de magnetização passa a ser o *eixo-a* (Fig. 25 (a)). A evolução com a temperatura da magnetização remanescente, para

as duas direções de medição, permitiu estimar as temperaturas de transição de reorientação de spin em $T_{SRT_1} \cong 250 K$ e $T_{SRT_2} > 300 K$. A 100 K, na Fig. 25 (a), observa-se a rotação reversível da magnetização na camada de Fe, típica de um acoplamento *exchange-spring*. Essa rotação inicia-se no campo de nucleação $H_N \cong 1 kOe$ e dá-se até $H_C = 1,6 kOe$.

A presença da camada de Fe também se faz notar pela forma de “S” das curvas de magnetização para os eixos difíceis, em oposição à dependência $M(H_{ext})$ linear dos resultados de referência da Fig. 24. Esta alteração da forma das curvas resulta de uma rotação inicialmente mais fácil da magnetização na camada de Fe, seguida de uma rotação mais lenta na camada de NdCo₅, e foi qualitativamente reproduzida pelas simulações da Fig. 22. A magnetização da camada de Fe, que se assume possuir características de ímã macio, apresenta características de *eixo-difícil*, com campos de saturação da ordem de centenas de Oe , o que pode ser explicado pela indução de anisotropia nessa camada, por acoplamento com o NdCo₅.

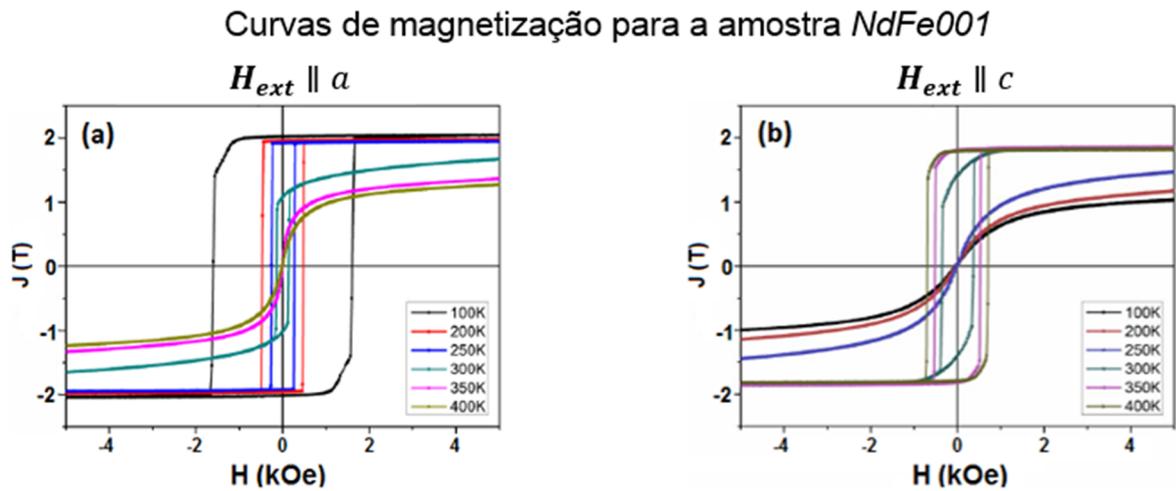


Fig. 25: Resultados de VSM (polarização $-J(T)$) para a amostra NdFe001. Medições no plano com $H_{ext} \parallel a$ (a) e $H_{ext} \parallel c$ (b) com variação da temperatura.

No capítulo das simulações, concluiu-se que a inversão (irreversível) de \mathbf{M} segundo um *eixo-fácil* não é corretamente descrita na aproximação de *macrospin*. Embora a simulação de curvas de histerese qualitativamente concordantes com a experiência esteja ao alcance do modelo, (mediante substituição das constantes de anisotropia por constantes efetivas – ver Fig. 21), qualquer análise quantitativa, para determinação da magnitude do acoplamento, com base nessas curvas, seria especulativa. Dada a referida limitação, a comparação simulação/experiência restringiu-se a configurações de *eixo-difícil*.

Na Fig. 26 apresenta-se o ajuste das curvas simuladas aos resultados experimentais para $H_{ext} \parallel a$. O parâmetro estimado no ajuste foi a constante de acoplamento, $\beta = 0,925 \text{ erg/cm}^2$ a 350 K e $\beta = 1,129 \text{ erg/cm}^2$ a 400 K. O uso de valores de *bulk* para M_s do Fe e eventuais diferenças entre a espessura nominal das camadas e a espessura real (como os resultados de TEM mostraram para os casos de NdFe003 e NdFe008) podem explicar a discrepância simulação/experiência que se observa na região de saturação da magnetização (M_{S_2}). Ainda assim, a relação $d_1 M_1 \cong d_2 M_2$ é coerente com os resultados, com o Fe a contribuir com cerca de 50 % para a magnetização total do sistema. É também importante referir que o Fe pode possuir a sua própria anisotropia, algo que é ignorado no modelo. Ainda assim, a determinação do fator de acoplamento $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$ (10^{-7} J/cm^2 no SI) constitui uma estimativa razoável e, como se verá à frente, em razoável concordância com os resultados de FMR.

Ajuste do modelo a curvas experimentais da amostra *NdFe001* para estimar β

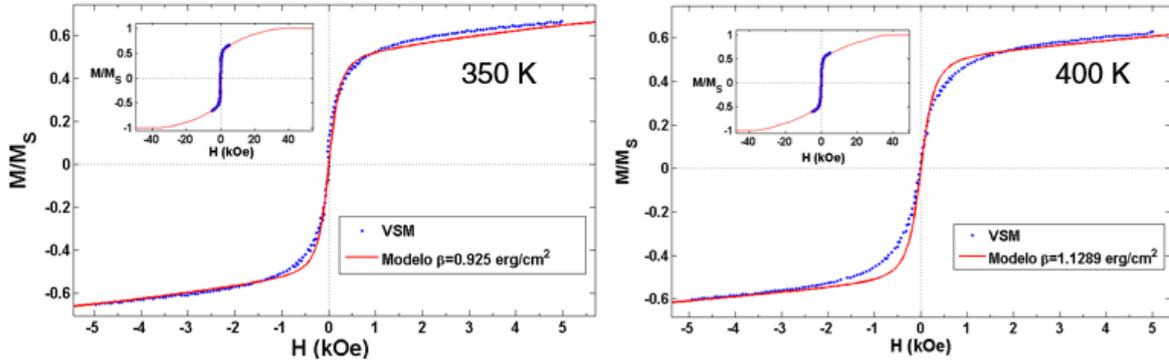


Fig. 26: Curvas de magnetização simuladas (vermelho) e experimentais (azul) da amostra *NdFe001* com $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$, a 350 K (esquerda) e 400 K (direita). Parâmetros estimados no ajuste: $\beta = 0,925 \text{ erg/cm}^2$ e $\beta = 1,129 \text{ erg/cm}^2$, para 350 K e 400 K, respectivamente.

Do acoplamento na interface resulta um campo efetivo de acoplamento, $H_i^{eff} = \beta/d_i M_i$, presente em cada camada. Esse campo foi estimado em $H_1^{eff} = 249 \text{ Oe}$ e $H_2^{eff} = 254 \text{ Oe}$ a 350 K, e em $H_1^{eff} = 362 \text{ Oe}$ e $H_2^{eff} = 356 \text{ Oe}$ a 400 K. Os campos efetivos são sensivelmente iguais em ambas as camadas dada a relação $d_1 M_1 \cong d_2 M_2$.

Embora o acoplamento na interface seja forte, o campo efetivo de acoplamento é relativamente fraco dada a considerável espessura das camadas. No NdCo_5 , o campo de anisotropia interna é ordens de grandeza superior ao campo efetivo de acoplamento, pelo que este último pode ser desprezado. Isto deixa antever que os modos FMR do NdCo_5 vão ser determinados quase inteiramente por anisotropias internas, mantendo-se praticamente idênticos aos que estariam presentes caso a camada de Fe não existisse, como foi discutido na Secção 6.2.2. Já na camada de Fe, os efeitos do acoplamento devem ser observados nos modos FMR, com a simetria da anisotropia a seguir a do NdCo_5 , com campos de anisotropia da ordem de grandeza do campo efetivo de acoplamento.

7.2. Ressonância Ferromagnética

As medições de ressonância ferromagnética (FMR) foram realizadas no espectrómetro de EPR *Bruker Elexsys E 500*, com campo magnético DC aplicado de 14 kOe a 50 Oe. A amplitude e frequência do campo magnético de modulação foram 10 Oe e 100 kHz, respectivamente. Utilizaram-se as cavidades ressonantes retangular TE_{102} e cilíndrica TE_{011} (medições no plano das amostras). A frequência de variação do campo magnético da radiação micro-ondas situa-se na banda-X.

As dependências angulares dos espectros de FMR foram obtidas com o campo magnético DC aplicado de 3 formas diferentes, relativamente à amostra: Rotação no plano da amostra ($\phi_H = 0^\circ$ com variação de θ_H) e rotações *fora-do-plano* da amostra, no plano basal do $NdCo_5$ ($\theta_H = 90^\circ$, ϕ_H variado – plano (0001)), e fora do plano basal ($\phi_H = 90^\circ$, θ_H variado – plano $(\bar{1}2\bar{1}0)$). O sistema de eixos é o até aqui adotado (Fig. 12). A variação do ângulo foi feita com um goniómetro motorizado de eixo simples, calibrado com recurso a uma amostra de referência de CrO_2 de dependência angular conhecida.

A variação da temperatura foi realizada com um crióstato de fluxo de azoto, com temperaturas experimentalmente acessíveis no intervalo $120\text{ K} < T < 400\text{ K}$.

Em todos os espectros de FMR, foi observado um sinal de ressonância paramagnética, EPR, entre 3,1 kOe e 3,7 kOe, cujo espectro resolvido se encontra na Fig. 27. A sua origem deve-se a iões paramagnéticos presentes no substrato de MgO . Com a diminuição da temperatura, verifica-se o aumento da amplitude desse sinal, consequência direta da Lei de Curie ($\chi = \frac{C}{T}$).

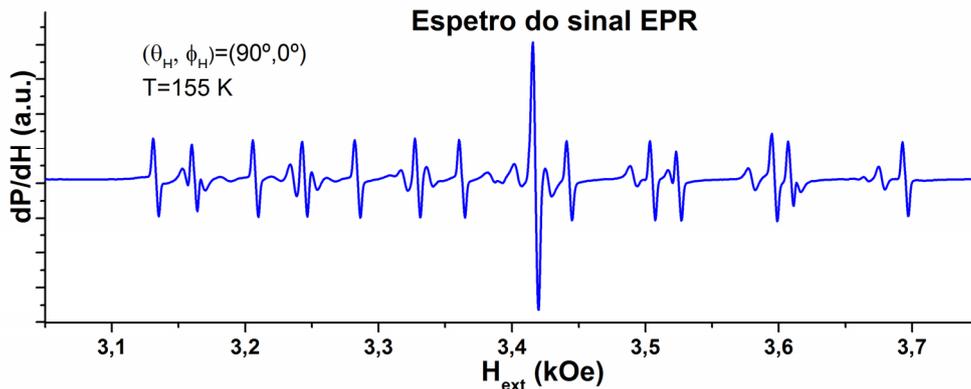


Fig. 27: Espectro resolvido do sinal EPR proveniente de iões paramagnéticos presentes no substrato de MgO .

7.2.1. Ressonância ferromagnética na amostra $NdFe001$

Mediram-se dependências angulares dos espectros de FMR, com o campo magnético rodado fora do plano da amostra e fora do plano basal ($\phi_H = 90^\circ$, θ_H variado – plano $(\bar{1}2\bar{1}0)$). Nesta geometria, $\theta_H = 90^\circ$ corresponde a H_{ext} perpendicular ao plano da amostra, e $\theta_H = 0^\circ$ a $H_{ext} \parallel c$. Na Fig. 28 apresentam-se as dependências angulares obtidas a 350 K, 310 K, 300 K e 270 K.

A 350 K, (Fig. 28 (a)), a linha espectral correspondente à precessão da magnetização na camada de Fe é parcialmente visível a 650 Oe com uma largura próxima de 1200 Oe para $\theta_H = 0^\circ$. A dependência angular desse sinal mostra uma anisotropia de simetria uniaxial, que reflete a contribuição da energia magnetostática: o campo ressonante desloca-se para maiores valores de campo à medida que H_{ext} é rodado para fora do plano da amostra. Diminuindo a temperatura até 310 K, toda a dependência angular da linha do Fe se desloca para maiores valores de campo.

A 310 K, (Fig. 28 (b)), surge outro sinal na janela experimental, de elevada largura, que se sobrepõe ao do Fe. Esse é o sinal FMR da precessão da magnetização na camada de $NdCo_5$ que, a esta

temperatura, tem também uma dependência angular de simetria uniaxial. Quando a temperatura é diminuída para 300 K, (Fig. 28 (c)), o sinal do NdCo₅ desloca-se cerca de 1 kOe para maiores campos magnéticos. Esse aumento significativo do campo de ressonância com a diminuição da temperatura reflete o elevado gradiente de $K_1, K_2(T)$ e foi previsto, qualitativamente, pelo modelo desenvolvido para uma camada de NdCo₅ (Fig. 20). Diminuindo para $T = 270$ K (Fig. 28 (d)), observa-se a deformação da linha do Fe e a continuação do deslocamento da linha do NdCo₅ para maiores valores de campo. Interessantemente, a 270 K, a simetria da dependência angular do sinal de NdCo₅ já não é uniaxial, como acontece a 310 K e 300 K, mas sim o resultado da soma de duas simetrias uniaxiais desfasadas de 90°, com o mínimo do campo ressonante, ($\cong 8$ kOe), a ocorrer para $\theta_H = 50^\circ$ e $\theta_H = 130^\circ$. Quando o campo magnético é aplicado no plano da amostra, ou perpendicular ao mesmo, o sinal não é visível, por estar acima do limite experimental.

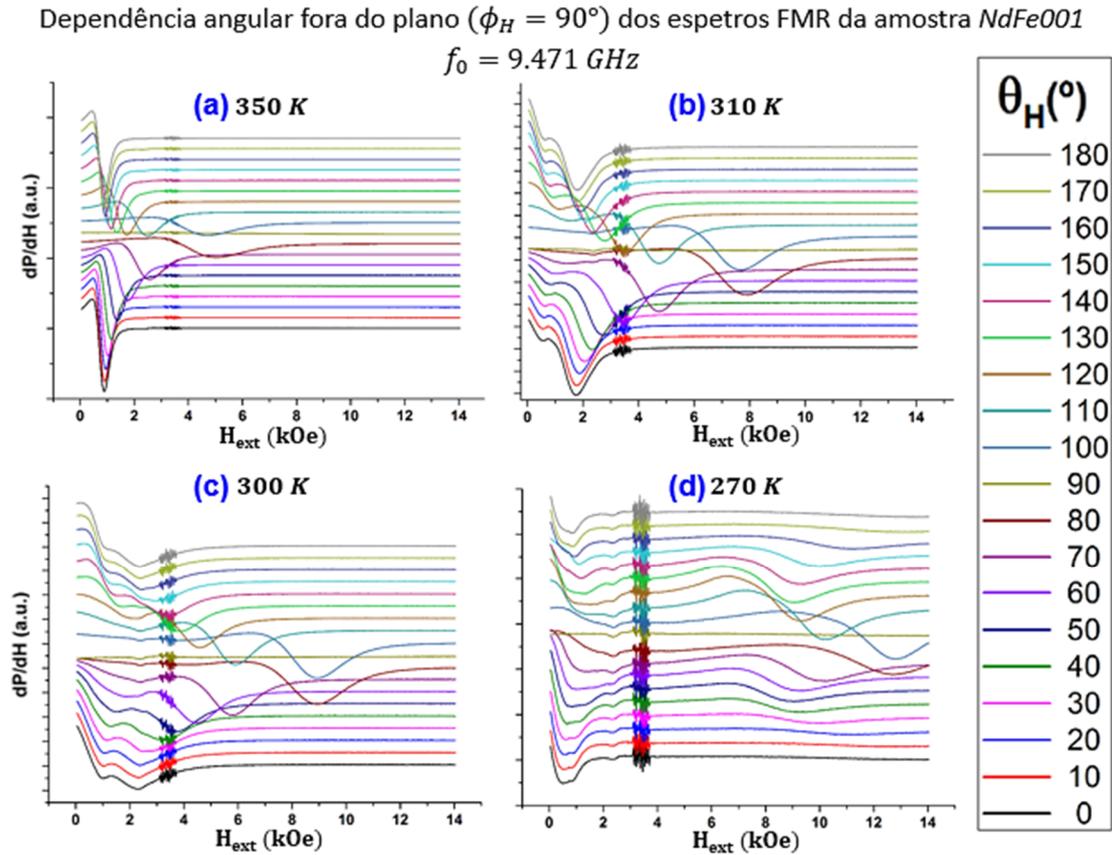


Fig. 28: Dependência angular fora do plano da amostra, no plano $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$, da amostra *NdFe001* para: (a) 350 K, (b) 310 K, (c) 300 K e (d) 270 K. O sinal FMR do Fe tem anisotropia de simetria uniaxial. A $T \leq 310$ K observa-se o sinal do NdCo₅. A 270 K, a simetria da anisotropia do NdCo₅ é composta por duas anisotropias uniaxiais desfasadas de 90°.

Para compreender o fenómeno anteriormente descrito, fez-se uma comparação qualitativa entre dependências angulares experimentais e previstas pelo modelo de bicamadas acopladas por $\beta = 1$ erg/cm². Note-se que esta simulação apresenta praticamente os mesmos resultados que apresentaria o modelo de camada única de NdCo₅, pelo facto de o campo efetivo de acoplamento ser desprezável em comparação com a elevada anisotropia interna do NdCo₅. Os resultados da simulação estão na Fig. 29 (a). Os sinais em cada dependência angular são compostos por duas linhas como consequência da proximidade de duas condições de ressonância (FMR não saturada). Essa é uma contribuição para a largura do sinal.

A 300 K, a dependência angular simulada para o sinal de NdCo₅ exibe anisotropia de simetria uniaxial, com o mínimo do campo ressonante a ocorrer para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ e o máximo para \mathbf{H}_{ext} perpendicular ao plano da amostra. Essa anisotropia resulta da contribuição do campo de desmagnetização de um filme fino. O campo ressonante para \mathbf{H}_{ext} perpendicular ao plano da amostra é invariante, para a gama de temperaturas em questão, e está fora do limite experimental, a 24 kOe.

Com a diminuição da temperatura, a simetria da anisotropia é alterada, passando a ser composta pela soma de duas anisotropias uniaxiais desfasadas de 90°. Para 270 K, o sinal do NdCo₅ está para lá do limite experimental para ângulos $\theta_H < 30^\circ$ e $\theta_H > 150^\circ$, com o mínimo do campo de ressonância a ocorrer a 70°. Esta simulação está qualitativamente de acordo com o resultado da Fig. 28 (d), onde para pequenos ângulos θ_H apenas se vê parte da curva (dada a sua elevada largura), e onde o mínimo de H_{res} ocorre a aproximadamente 50°.

Esta alteração na simetria da anisotropia, consequência da transição de reorientação de *spin*, havia já sido reportada num trabalho anterior referente a camadas únicas de NdCo₅ [36] e pode ser entendida da seguinte forma: com a diminuição da temperatura, o *eixo-fácil* de magnetização roda do *eixo-c* para o *eixo-a*, passando por um regime intermédio de *cone-fácil*. Nas temperaturas onde esse regime está presente, ($255\text{ K} < T < 310\text{ K}$ para as simulações), o *eixo-fácil* da magnetização descreve um ângulo θ_{SRT} relativamente ao *eixo-c*, com este último a adquirir características de *eixo-difícil*. Assim, para além da simetria uniaxial da energia de desmagnetização, surge a anisotropia uniaxial de origem magnetocristalina, onde o campo ressonante é máximo para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ e mínimo no ângulo do *cone-fácil*, que aumenta com a diminuição da temperatura. Este resultado era expectável pelos resultados da simulação da Fig. 20, onde, para certas temperaturas do regime de *cone-fácil*, o valor de H_{res} para \mathbf{H}_{ext} perpendicular ao plano do filme é inferior aos casos em que $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ e $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$.

A dependência angular do campo de ressonância para a camada de Fe também foi simulada, (Fig. 29 (b)), e está qualitativamente de acordo com a experiência, com uma anisotropia de simetria uniaxial e deslocamento de H_{res} para maiores campos magnéticos com a diminuição da temperatura. No Fe, a energia magnetostática é o termo dominante da energia, dada a elevada M_S , ao passo que o campo efetivo de acoplamento é demasiado fraco para provocar uma alteração na simetria da anisotropia, que iguale a que se observa para o NdCo₅. A existir regime de *cone-fácil* transferido para o Fe, ele só será visível nas dependências angulares no plano da amostra, (onde a energia magnetostática é nula), na forma de uma anisotropia biaxial.

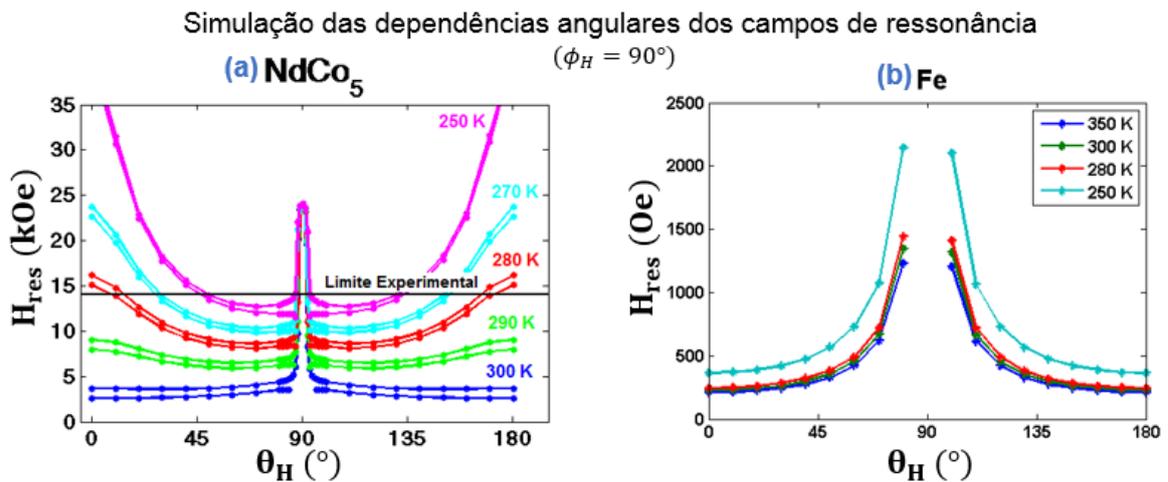


Fig. 29: Simulação de dependências angulares de H_{res} com rotação de \mathbf{H}_{ext} no plano ($\bar{1}2\bar{1}0$) (fora dos planos da amostra e basal) para: (a) NdCo₅ - com a entrada no regime de *cone-fácil*, o *eixo-c*, ($\theta_H = 0^\circ$), torna-se um *eixo-difícil* e a simetria da anisotropia passa a ser composta por duas simetrias uniaxiais; (b) Fe - anisotropia de simetria uniaxial. O aumento de H_{res} com a diminuição de T resulta do acoplamento com o NdCo₅.

Espectros FMR foram também adquiridos para rotação de \mathbf{H}_{ext} no plano basal ($\theta_H = 90^\circ$, ϕ_H variado – plano (0001)), desde 400 K a 200 K. Na Fig. 30 apresentam-se os resultados para 400 K e 300 K. A dependência angular do sinal do Fe também reflete a contribuição da energia magnetostática. Contrariamente aos resultados anteriores, o sinal desloca-se no sentido dos campos negativos com a diminuição da temperatura. Procedeu-se ao ajuste da derivada de uma curva *Lorentziana* ao sinal para determinar a dependência angular do campo de ressonância, $H_{res}(\phi_H)$, da Fig. 31 (a). Na Fig. 31 (b) estão os resultados dos ajustes para 400 K, juntamente com dependências angulares simuladas para essa temperatura com $\beta = 1$ e $\beta = 0 \text{ erg/cm}^2$. Uma boa concordância entre experiência e simulação é conseguida para camadas acopladas com $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$.

Dependência angular fora do plano ($\theta_H = 90^\circ$) dos espectros FMR da amostra NdFe001

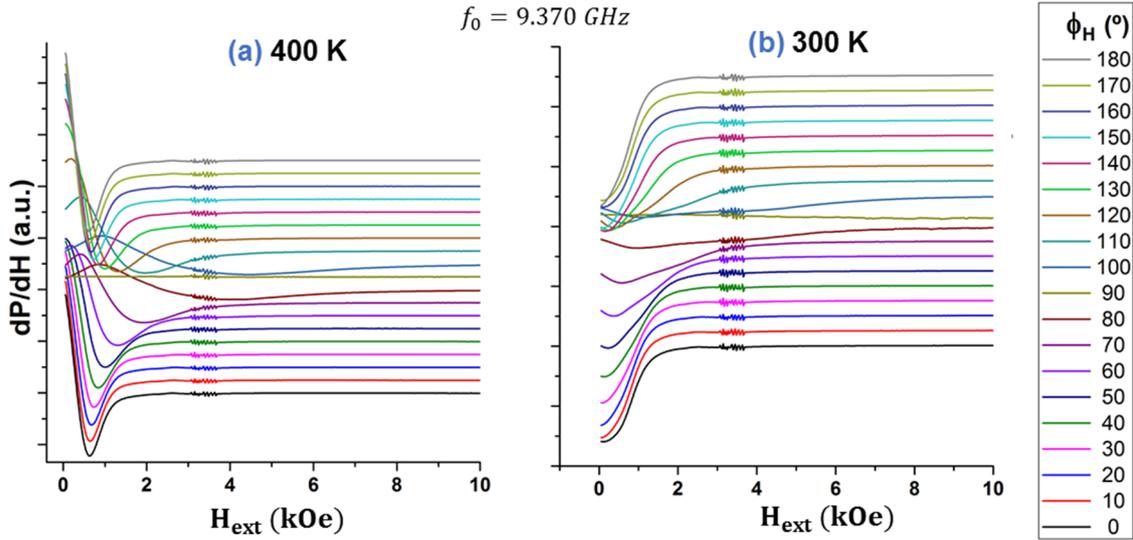


Fig. 30: Dependência angular dos espectros FMR fora do plano da amostra, no plano basal, a 400 K (a) e 300 K (b). O sinal do Fe desloca-se para menores valores de campo com a diminuição da temperatura.

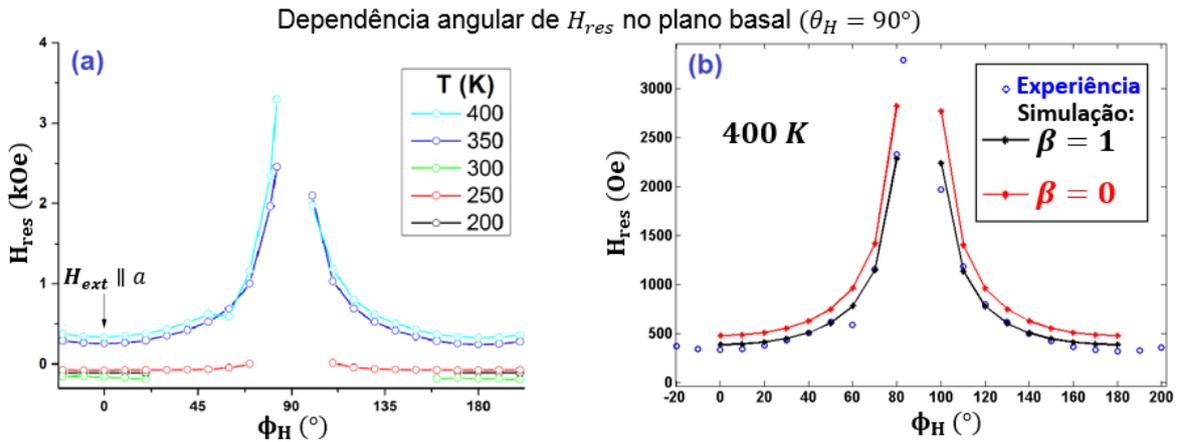


Fig. 31: Dependência angular de H_{res} do sinal do Fe para rotação de \mathbf{H}_{ext} no plano (0001): (a) campos de ressonância determinados por ajuste e (b) ajuste para 400 K (azul) e dependências simuladas para $\beta = 0$ e $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$. Existe uma boa concordância simulação/experiência para $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$.

As dependências angulares fora do plano, até aqui referidas, mostram que o sinal do Fe tem diferente dependência com a temperatura dependendo do eixo cristalográfico sobre o qual o campo magnético incide na superfície da amostra. Essa é uma consequência do acoplamento com o NdCo_5 , e que torna possível sondar a direção fácil da magnetização nessa camada através do sinal do Fe.

Mediram-se as dependências com a temperatura, presentes na Fig. 32, para observar os efeitos que a transição de reorientação de *spin* tem no sinal do Fe. Com $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$, (Fig. 32 (a)), o sinal permanece inalterado de 400 K a 350 K. A 325 K e 300 K, dá-se o alargamento do sinal e, continuando a diminuir a temperatura, um deslocamento para menores valores de campo. Em sentido contrário, se $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$, (Fig. 32 (b)), o sinal desloca-se de forma contínua para maiores valores de campo, tornando-se também mais largo. O sinal do Fe tem, portanto, a mesma tendência de evolução com a temperatura que o sinal do NdCo_5 , simulada na Fig. 20.

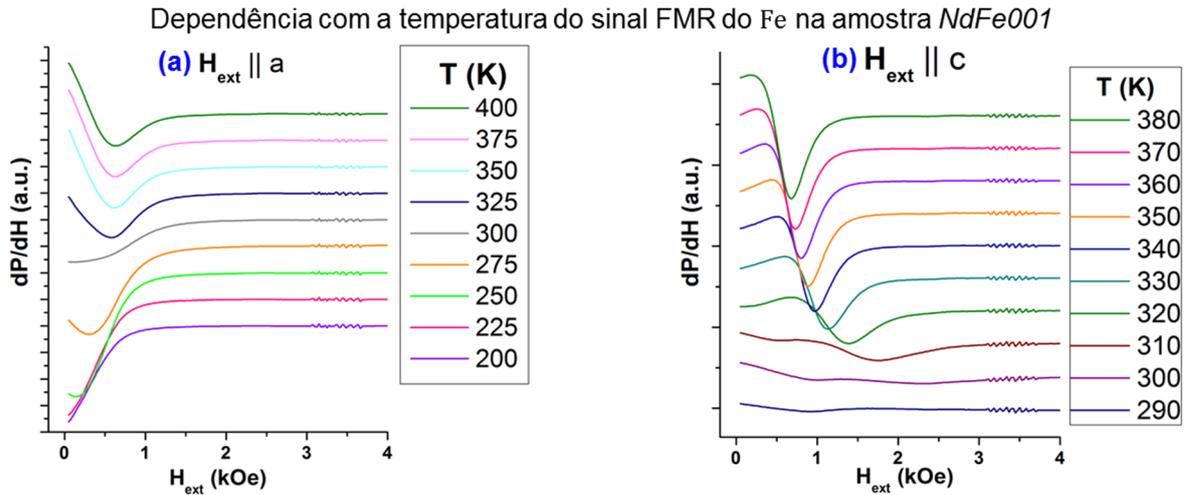


Fig. 32: Evolução com a temperatura do sinal FMR do Fe para: (a) $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ ($f = 9,37 \text{ GHz}$) e (b) $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ ($f = 9,47 \text{ GHz}$). As temperaturas de transição estão contidas nos intervalos $225 \text{ K} \leq T_{SRT_1} \leq 250 \text{ K}$ e $300 \text{ K} \leq T_{SRT_2} \leq 325 \text{ K}$.

Foi simulada a evolução com a temperatura de H_{res} no Fe, nas mesmas condições de aplicação de \mathbf{H}_{ext} , (Fig. 33). Observa-se que abaixo de 250 K, o campo de ressonância é superior para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ do que para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$, dado que o *eixo-a* é o *eixo-fácil* e o *eixo-c* o *eixo-difícil* de magnetização. Subindo a temperatura, dá-se a rotação do *eixo-fácil* na direção do *eixo-c*, atravessando o regime de *cone-fácil*. A 280 K, o campo de ressonância toma o mesmo valor para os dois eixos, pelo que se espera que uma dependência angular no plano da amostra para essa temperatura revele uma anisotropia de simetria quádrupla.

O campo de ressonância experimental, extraído dos resultados da Fig. 32 (a), encontra-se representado a par das simulações (a tracejado na Fig. 33). Verifica-se a mesma tendência de evolução do sinal com a temperatura que a da simulação. Resumindo, comprova-se que a transição de reorientação de *spin* é visível através da camada de Fe, em consequência do acoplamento com o NdCo_5 . Com base nestes resultados é possível afirmar que as temperaturas de transição estão contidas nos intervalos $225 \text{ K} \leq$

$T_{SRT_1} \leq 250 \text{ K}$ e $300 \text{ K} \leq T_{SRT_2} \leq 325 \text{ K}$, em concordância com os resultados de VSM, $T_{SRT_1} \cong 250 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} > 300 \text{ K}$.

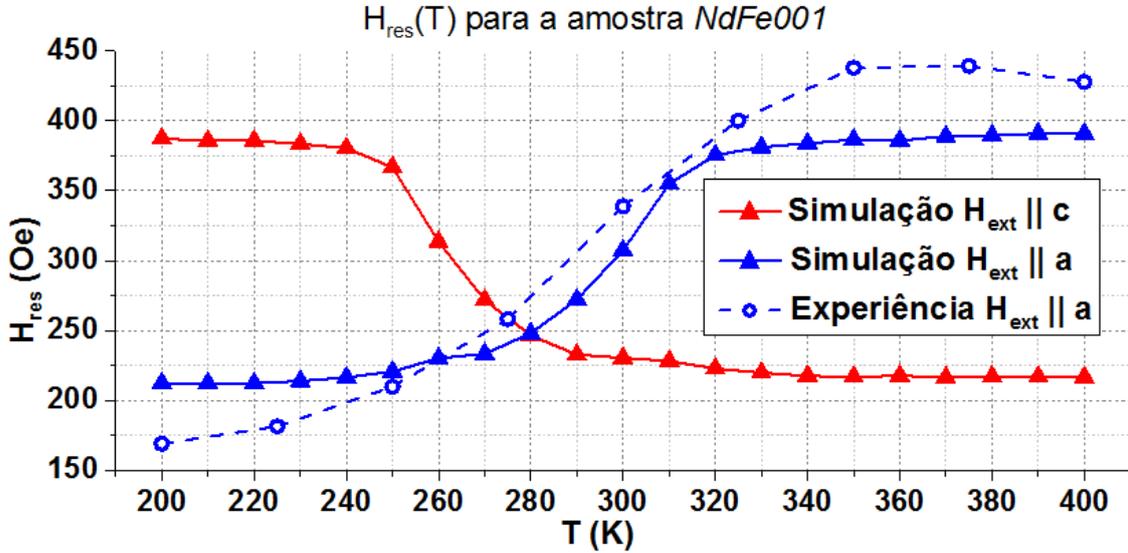


Fig. 33: Simulação da dependência com a temperatura dos campos de ressonância do sinal do Fe para $H_{ext} \parallel c$ (vermelho) e $H_{ext} \parallel a$ (azul). A tracejado tem-se H_{res} experimental, extraído dos resultados da Fig. 32 (a).

Para apurar se a transição ocorre com a rotação contínua do *eixo-fácil* de magnetização no plano da camada de Fe, desde o *eixo-c* até ao *eixo-a*, obtiveram-se espectros de FMR com o campo magnético DC rodado no plano da amostra. Para a aquisição destes espectros foi utilizada uma cavidade cilíndrica TE_{011} . Essa cavidade foi escolhida, em detrimento da cavidade retangular, por ter maior sensibilidade e por se verificar, experimentalmente, que era a mais indicada para estas medições. Na referida geometria, as linhas de campo magnético do modo de ressonância da cavidade são perpendiculares ao plano da amostra. Como a amostra é condutora, são induzidas correntes de Foucault que dissipam energia de forma não ressonante, diminuindo o fator de qualidade da cavidade e, portanto, a razão sinal ruído, SNR, como se vê nos espectros da Fig. 34

O campo de ressonância referente à precessão da magnetização na camada de Fe encontra-se muitas vezes próximo de 0 Oe . Esse facto dificultou a análise desta amostra por FMR, uma vez que o bloco de alimentação do eletroímã só permite varrer o campo magnético de 14 kOe a 50 Oe . Se tal fosse possível, o uso de um bloco de alimentação bipolar, que permitisse varrer o campo magnético também para valores negativos, tornaria a totalidade do sinal visível. Um método alternativo de obtenção de espectros (explicado na Secção 7.2.3) permitiu ultrapassar esta limitação para as amostras *NdFe005* e *NdFe008*. Infelizmente, no caso de *NdFe001* já não foi possível repetir medições com essa metodologia porque a amostra ficou oxidada.

As dependências angulares no plano da amostra para 290 K , 310 K e 350 K estão na Fig. 34. A 350 K , (Fig. 34 (c)), tem-se uma anisotropia de simetria uniaxial, com o *eixo-c* o *eixo-fácil* de magnetização, ($\theta_H = 0^\circ$), e o *eixo-a* um *eixo-difícil*, ($\theta_H = 90^\circ$). Verificou-se que o *eixo-fácil* de magnetização na camada de Fe para $T \geq 310 \text{ K}$ é paralelo ao *eixo-c* do NdCo_5 . Uma das temperaturas de transição, T_{SRT_2} , está portanto em torno desse valor, próximo da temperatura reportada para camadas únicas de NdCo_5 [14]. Medições para $T < 310 \text{ K}$ não permitem julgar acerca do estado da magnetização na camada de Fe durante o regime de *cone-fácil* do NdCo_5 , por não se visualizar o sinal.

O ajuste da derivada de uma curva *Lorentziana* aos espectros da Fig. 34 (c) foi usado para obter a dependência angular do campo ressonante que se apresenta na Fig. 35.

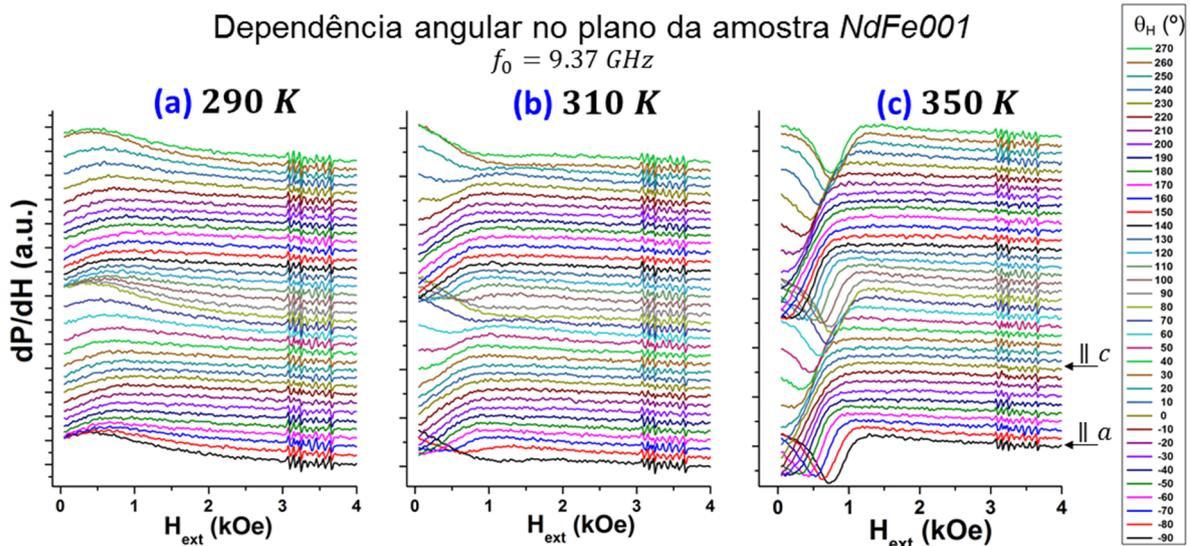


Fig. 34: Dependência angular dos espectros de FMR no plano de *NdFe001* a 290 K (a), 310 K (b) e 350 K (c).

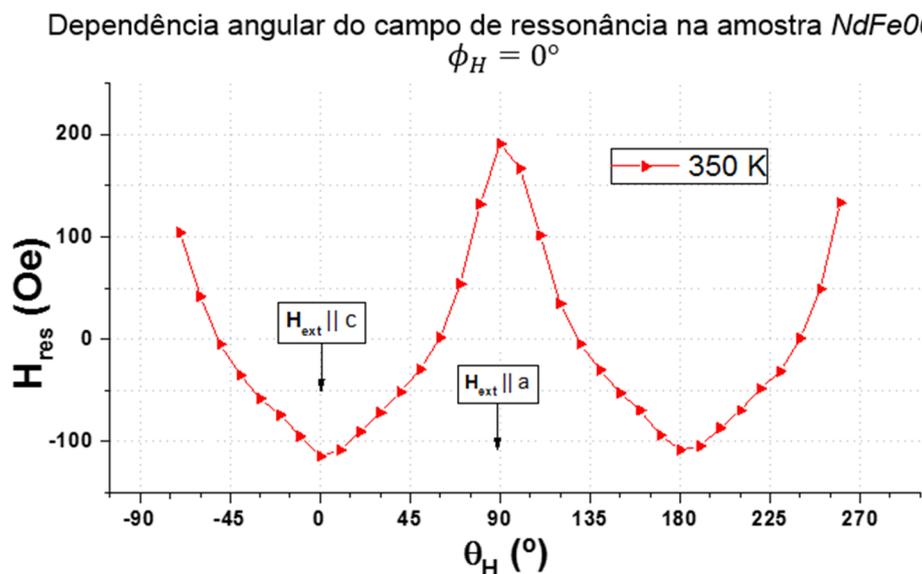


Fig. 35: Dependência angular do campo de ressonância para medições no plano da amostra *NdFe001* a 350 K. Anisotropia uniaxial com o *eixo-c* o *eixo-fácil* de magnetização.

Para confirmar o que seria expectável observar na anisotropia do sinal do Fe, foram simuladas as dependências angulares no plano da amostra, na Fig. 36, para o caso de camadas acopladas com $\beta = 1 \text{ erg/cm}^2$. As simulações indicam a existência de anisotropia uniaxial para ambos os regimes de *eixo-fácil* do NdCo_5 e uma anisotropia biaxial, com o mínimo de H_{res} a ocorrer para $\theta_H = \theta_{SRT}$ nas temperaturas do regime de cone fácil.

O resultado experimental de $H_{res}(\theta_H)$ a 350 K da Fig. 35, é qualitativamente idêntico aos resultados simulados para a mesma temperatura, estando contudo deslocado para menores valores de campo magnético. O campo de anisotropia simulado para essa temperatura é de 190 Oe, ao passo que o obtido experimentalmente é de 300 Oe. Essa diferença pode dever-se, em parte, a limitações do modelo de *macrospin* e à incerteza dos ajustes realizados: a visualização integral do sinal e um conhecimento mais profundo das contribuições para a sua forma é necessário para poder chegar a conclusões quantitativas.

Para além das referidas limitações há que assinalar que podem existir outras contribuições para a anisotropia na camada de Fe, que não somente a anisotropia induzida. É o caso, por exemplo, da anisotropia magnetocristalina do próprio Fe que, por uma questão de simplificação, não foi até aqui ponderada nas discussões nem nos modelos desenvolvidos. Adicionalmente, outras origens de anisotropia podem estar presentes. É o caso das anisotropias resultantes de tensões induzidas no crescimento ou tensões provocadas pelo acoplamento mecânico com a camada de NdCo_5 , material que apresenta magnetostrição [16]. Pelos motivos enunciados, seria interessante substituir a camada de Fe por uma de *Permalloy* (liga de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), de menor anisotropia magnética, com baixa coercividade e aproximadamente nenhuma magnetostrição [37], para melhor isolar o efeito que se pretende observar que é a anisotropia induzida pelo acoplamento magnético na interface.

Simulação da dependência angular $H_{res}(\theta_H)$ no plano da amostra NdFe001 ($\beta = 1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$)

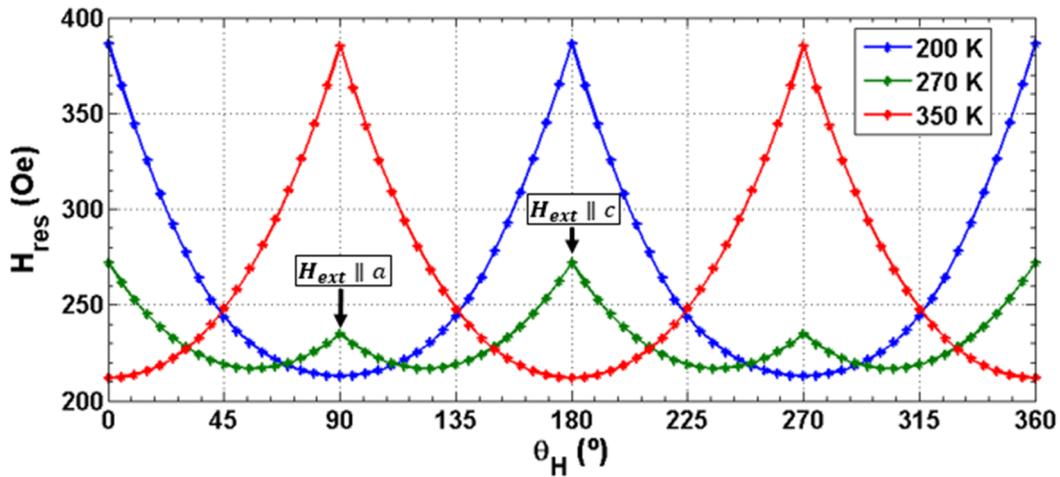


Fig. 36: Simulação das dependências angulares do campo de ressonância no plano de NdFe001 para diferentes temperaturas. O modelo de *macrospin* prevê a existência de uma anisotropia biaxial na camada de Fe nas temperaturas de regime de *cone-fácil* do NdCo_5 .

7.2.2. Ressonância ferromagnética na amostra *NdFe003*

As simulações e resultados de *NdFe001* permitiram concluir que o comportamento do sinal FMR do NdCo_5 nas bicamadas é semelhante ao de uma camada única de NdCo_5 . Não sendo expectável encontrar diferenças significativas nesse sinal, o estudo dos espectros para a amostra *NdFe003* (e seguintes) cingiu-se à análise do sinal do Fe.

Na Fig. 37 apresenta-se a dependência desse sinal com a temperatura para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$. O sinal a $\cong 2.4 \text{ kOe}$ e o sinal pouco intenso a $\cong 700 \text{ Oe}$ devem-se a contaminações na cavidade.

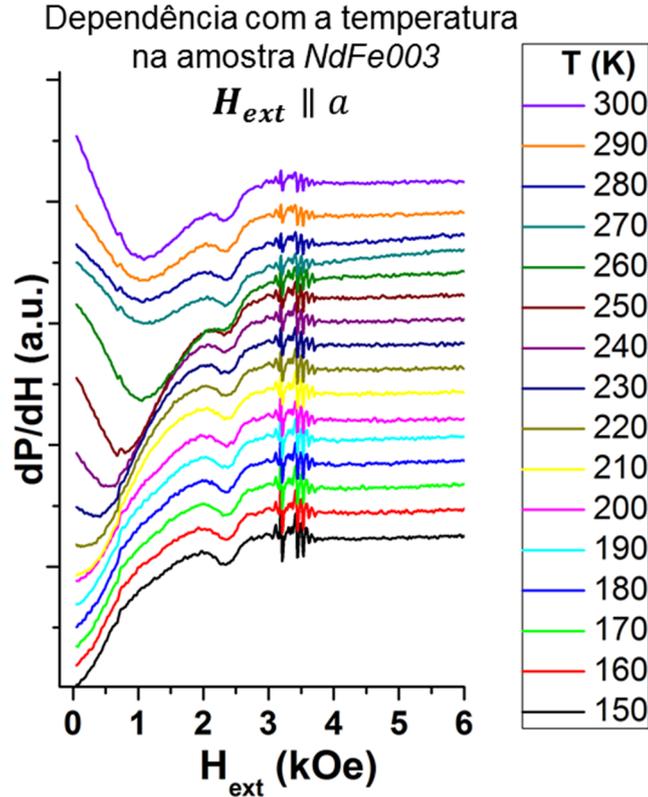


Fig. 37: Evolução do sinal FMR do Fe com a temperatura, para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ na amostra *NdFe003*. As temperaturas da SRT são estimadas em $T_{SRT_1} \cong 215 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 265 \text{ K}$.

Diminuindo a temperatura até 270 K , a posição do sinal permanece inalterada. Abaixo dessa temperatura dá-se o deslocamento do sinal para menores valores de campo até $T = 210 \text{ K}$. Observa-se, portanto, a transição do *eixo-a* difícil, acima de 270 K , para *eixo-fácil*, abaixo de 210 K . As temperaturas da SRT são estimadas em $T_{SRT_1} \cong 215 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 265 \text{ K}$. Ambas as temperaturas estão abaixo dos valores da literatura para filmes de NdCo_5 (255 K e 310 K) assim como para os resultados experimentais de *NdFe001*. Esta discrepância nas temperaturas de transição pode dever-se à menor quantidade de Nd (apenas 11 at\% em oposição a 17 at\% em *NdFe001*). Os resultados de TEM mostraram também uma menor qualidade cristalina nesta amostra, que pode explicar a maior largura do sinal em comparação com *NdFe001*.

7.2.3. Ressonância ferromagnética na amostra NdFe005

Nas amostras *NdFe001* e *NdFe003*, o sinal do Fe é parcialmente visível na região dos campos magnéticos positivos. No caso de *NdFe005* e *NdFe008* (amostras com espaçador de Cr), esse sinal está mais deslocado para campos negativos. Foi projetada uma forma de medição alternativa que permitiu observar uma maior parte do sinal: para cada posição angular, o campo magnético foi varrido desde 14 kOe até 50 Oe, seguindo-se a rotação da amostra de 180° e novo varrimento do campo, desta vez de 50 Oe a 14 kOe. Este procedimento equivale a inverter o sentido do campo magnético, relativamente à amostra, ou seja, entrar nos valores de campo negativos. Uma experiência de FMR com bloco de alimentação bipolar deve revelar resultados idênticos aos que são aqui apresentados. A parte do sinal situada entre -50 Oe e 50 Oe é, no entanto, sempre perdida.

Na dependência com a temperatura do sinal do Fe para $H_{ext} \parallel c$, (Fig. 38 (a)), observou-se que as curvas são compostas por 2 sinais que divergem notoriamente um do outro para $T > 280 K$. Para $H_{ext} \parallel a$, (Fig. 38 (b)), a posição do sinal é aproximadamente constante de 370 K a 320 K, deslocando-se depois continuamente para menores valores de campo.

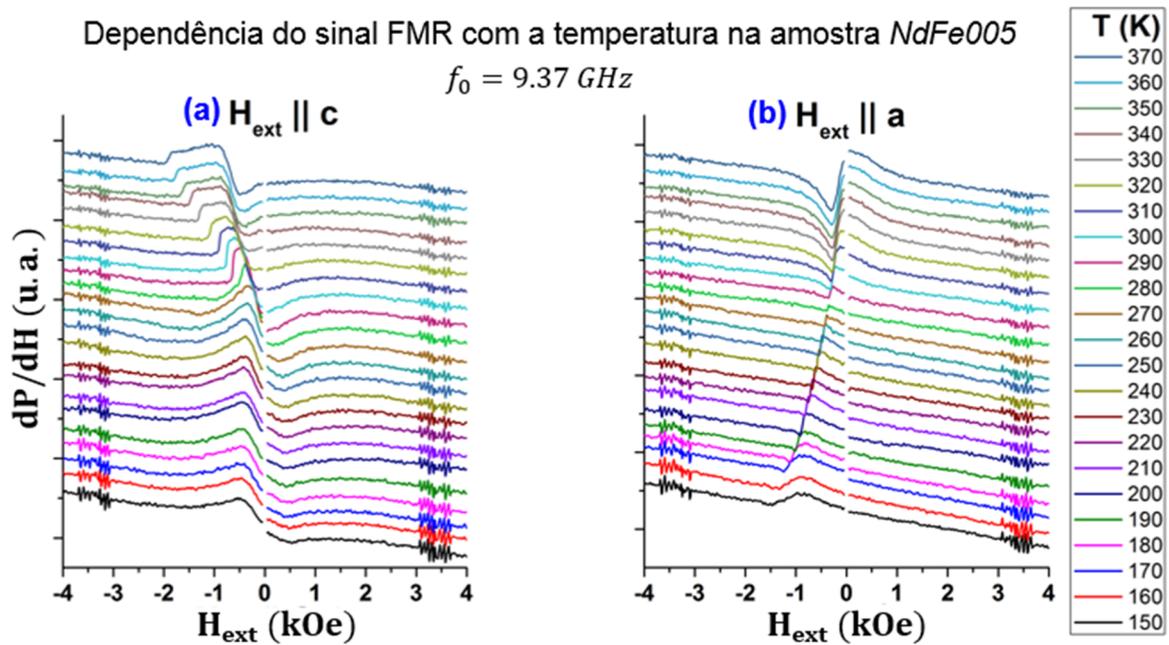


Fig. 38: Dependência do sinal FMR do Fe com a temperatura, para (a) $H_{ext} \parallel c$ e (b) $H_{ext} \parallel a$. As curvas em (a) são compostas por dois sinais que divergem para $T > 280 K$.

A dependência com a temperatura do campo de ressonância, determinado por inspeção da primeira derivada do sinal, encontra-se na Fig. 39 (a). As temperaturas de transição são estimadas em $T_{SRT_1} \cong 270 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 350 \text{ K}$, dado o aumento da taxa de variação de $H_{res}(T)$ entre essas duas temperaturas para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$.

A origem do sinal que diverge com o aumento da temperatura na Fig. 38 (a), não é ainda inteiramente clara. O modelo desenvolvido para o sistema NdCo_5/Fe , aplicado aos parâmetros de NdFe005 , permite propor a hipótese de os dois sinais pertencerem ao Fe, tendo origem nas duas condições de ressonância do modo FMR acústico (associado à precessão da magnetização na camada de Fe). A divergência dessas duas condições com o aumento da temperatura é prevista qualitativamente pelo modelo, como se mostra na Fig. 39 (b). Nessa simulação, as temperaturas para as quais as linhas divergem coincidem com o regime de *cone-fácil*, o que explicaria o alargamento e deformação do sinal do Fe, observado para essas temperaturas, nas amostras investigadas. Contudo, esperar-se-ia que as duas condições de ressonância apresentassem a mesma simetria em dependências angulares no plano da amostra, tendo-se verificado a situação oposta, com os sinais a terem anisotropia invertida, um em relação ao outro (Fig. 41).

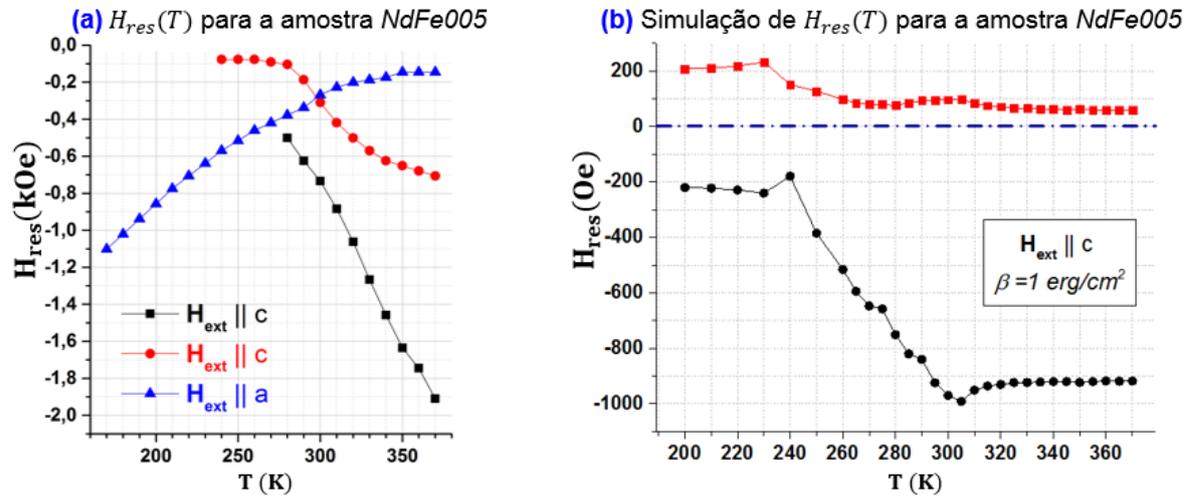


Fig. 39: Dependência do campo de ressonância com a temperatura. (a) - $H_{res}(T)$ extraído dos resultados experimentais. Para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$ existem dois sinais (a preto e a vermelho) que divergem com o aumento da temperatura. Estimam-se $T_{SRT_1} \cong 270 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 350 \text{ K}$. (b) - $H_{res}(T)$ simulado para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$. As linhas têm a sua origem nas duas condições de ressonância do modo FMR do Fe e divergem para as temperaturas do regime de *cone-fácil*.

Na Fig. 40 estão dependências angulares no plano da amostra para temperaturas representativas dos 3 regimes de SRT. A variação angular de H_{res} encontra-se na Fig. 41. Os sinais presentes nos espectros têm anisotropia de simetria uniaxial que é invertida com a diminuição da temperatura, com o *eixo-fácil* de magnetização a rodar do *eixo-c*, a 350 K, para o *eixo-a*, como se vê a 250 K. Esta constatação, assim como a evolução do sinal com a temperatura, comprova que as camadas continuam acopladas, mesmo com a presença de um espaçador de Cr de 1,4 nm de espessura nominal. Não foi encontrada evidência de transferência de um regime de *cone-fácil* (na forma de anisotropia biaxial) para a camada de Fe, como se esperaria para 310 K.

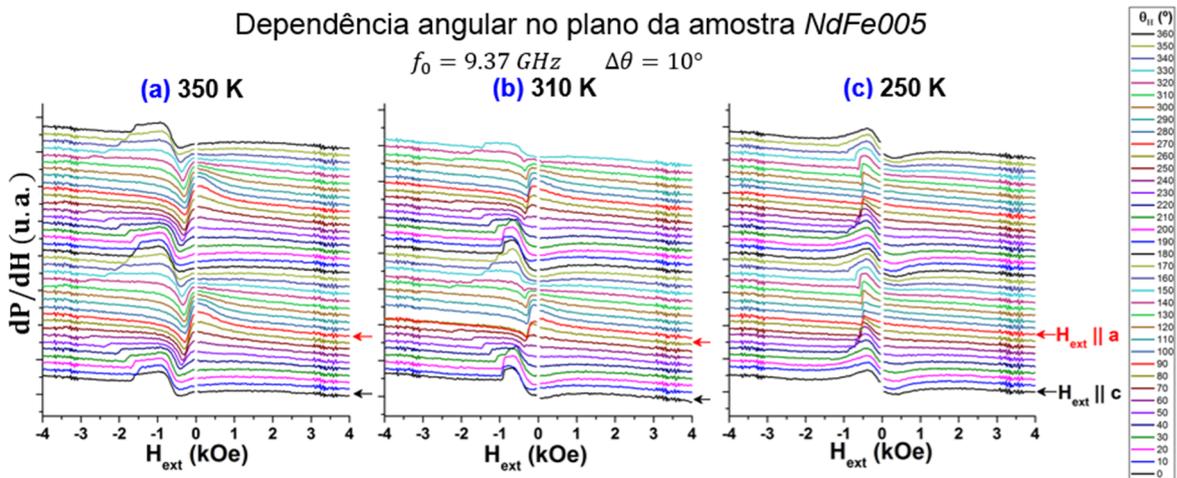


Fig. 40: Dependência angular no plano da amostra *NdFe005* para: (a) 350 K, (b) 310 K e (c) 250 K. O eixo-fácil encontra-se paralelo ao eixo-c a 350 K e 310 K. A 250 K o eixo-fácil é o eixo-a.

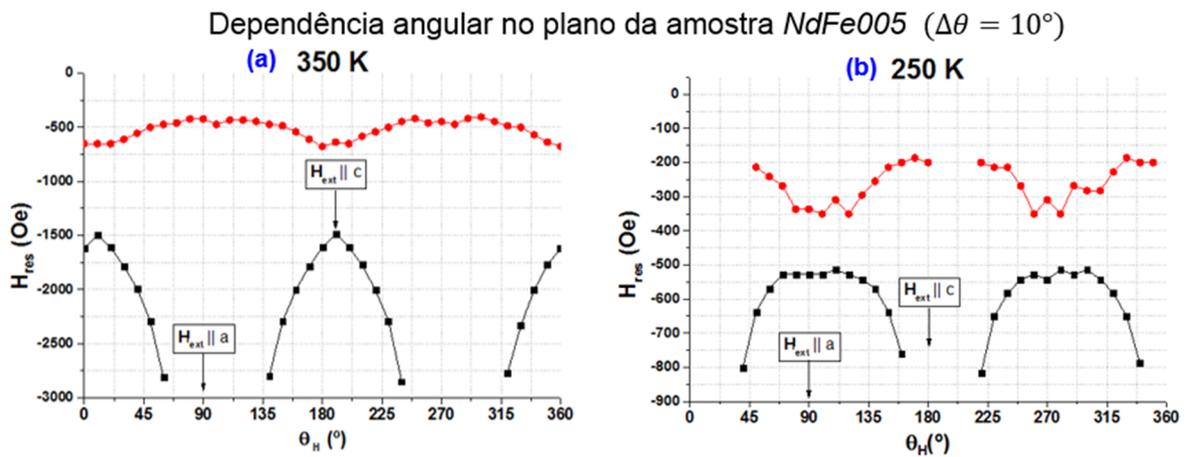


Fig. 41: Dependência angular de H_{res} para 350 K (a) e 250 K (b). A 350 K o eixo-fácil é o eixo-c e a 250 K é o eixo-a. As escalas para H_{res} em (a) e (b) são diferentes.

7.2.4. Ressonância ferromagnética na amostra NdFe008

O procedimento anterior foi aplicado a *NdFe008*, amostra com maior espessura nominal do espaçador de Cr de entre as investigadas (4,2 nm). A dependência com a temperatura da Fig. 42 revela a existência de acoplamento, embora mais fraco do que nos casos anteriores, com menor variação do campo ressonante com a temperatura. Os valores de $H_{res}(T)$, determinados para $H_{ext} \parallel c$, permitiram estimar temperaturas de transição em $T_{SRT_1} \cong 260 K$ e $T_{SRT_2} \cong 350 K$.

O campo de ressonância para $H_{ext} \parallel a$ é sempre inferior ao que se tem para $H_{ext} \parallel c$. Dependências angulares no plano da amostra mostraram um *eixo-a* fácil tanto a 350 K como a 200 K, tendo-se verificado também, por VSM, que esse é sempre o *eixo-fácil*, desde 350 K a 100 K. As curvas de magnetização corroboram também a existência de acoplamento entre as camadas, com valores de H_c e M_{rem} , nos ciclos de histerese para $H_{ext} \parallel c$, a diminuir com a diminuição da temperatura, simultaneamente com uma progressiva inclinação da curva, consequência da anisotropia induzida no Fe.

O espaçador de Cr e a elevada espessura da camada de Fe contribuem para a diminuição do campo efetivo de acoplamento nessa camada. A presença de outra forma de anisotropia, mais forte do que a anisotropia induzida, explica a não observação de alteração da simetria de anisotropia nas dependências angulares no plano da amostra. A existência de acoplamento é justificada pelo facto de não se ter formado uma camada contínua de Cr, como comprovam os resultados de TEM da Secção 5.2.

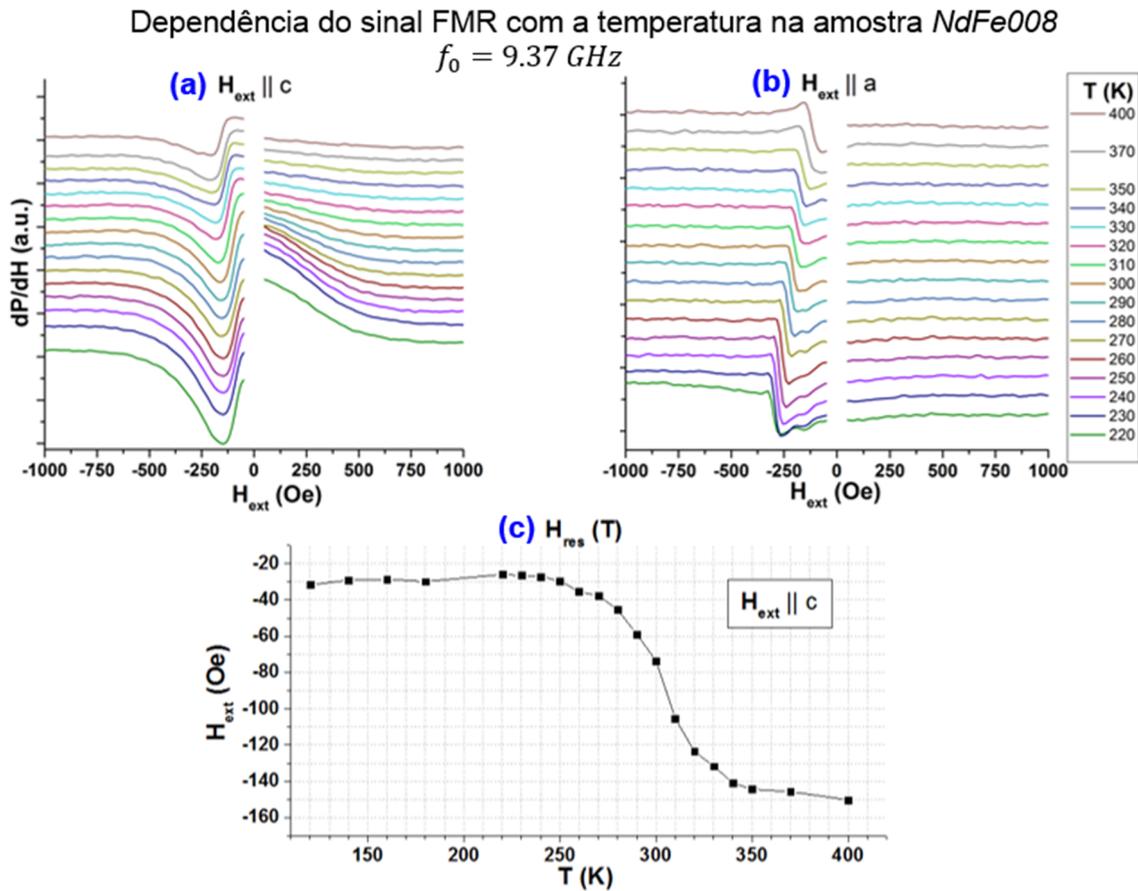


Fig. 42: Dependência do sinal do Fe com a temperatura na amostra *NdFe008*. Resultados experimentais para $H_{ext} \parallel c$ (a) e $H_{ext} \parallel a$ (b). Em (c) tem-se a dependência do campo de ressonância com a temperatura para $H_{ext} \parallel c$. As temperaturas de transição são estimadas em $T_{SRT_1} \cong 260 K$ e $T_{SRT_2} \cong 350 K$.

8. Conclusões

As propriedades magnéticas de camadas de NdCo_5/Fe (amostras NdFe001 e NdFe003) e $\text{NdCo}_5/\text{Cr}/\text{Fe}$ (NdFe005 e NdFe008) foram investigadas por Ressonância Ferromagnética (FMR). As amostras foram depositadas por laser pulsado pelo grupo do Dr. Volker Neu do IFW de Dresden, Alemanha, e gentilmente cedidas, a par de curvas de magnetização de NdFe001 , que foram analisadas neste trabalho.

Foram desenvolvidos dois modelos físicos para descrever o comportamento magnético das amostras, numa aproximação de *macrospin*: modelo de camada única de NdCo_5 e modelo de bicamadas NdCo_5/Fe magneticamente acopladas. Com base nos modelos, foram concebidos algoritmos numéricos para simular dependências com a temperatura e dependências angulares de curvas de magnetização e campos de ressonância. A validação dos modelos, feita pela discussão dos resultados previstos e por comparação com resultados da literatura, permitiu conjecturar que o mecanismo de inversão da magnetização em filmes de NdCo_5 seja o movimento de paredes de domínio. Posteriormente, por análise comparativa dos resultados experimentais com simulações, foi possível determinar temperaturas de transição de reorientação de *spin* (SRT) e estimar a força de acoplamento na interface e respetivos campos efetivos de acoplamento, assim como compreender os efeitos desse acoplamento na dinâmica da magnetização em cada camada.

Uma caracterização estrutural de NdFe001 , por difração de raios X, comprovou a existência da textura na camada de NdCo_5 , com o *eixo-c* orientado no plano do filme. A relação epitaxial completa de NdFe001 é $\text{Fe (211)[01\bar{1}]} \parallel \text{NdCo}_5 (10\bar{1}0)[0001] \parallel \text{Cr (211)[01\bar{1}]} \parallel \text{MgO (110)[001]}$.

Nas curvas $M(H)$ de NdFe001 , verificou-se que o *eixo-fácil* de magnetização roda do *eixo-c* para o *eixo-a*, passando por um regime intermédio de *cone-fácil*, com a diminuição da temperatura. A análise das curvas evidenciou a existência do acoplamento entre as camadas, com transferência de anisotropia para a camada de Fe. No entanto, o acoplamento não é rígido, tendo-se observado uma rotação reversível, próxima da inversão da magnetização, típica de um acoplamento *exchange-spring*.

Por ajuste das simulações às curvas de magnetização, foi estimado um acoplamento magnético $\beta \cong 1 \text{ erg/cm}^2$ na interface. Dada a espessura das camadas, os campos efetivos de acoplamento são apenas da ordem das centenas de Oe . No NdCo_5 , esse acoplamento pode ser desprezado face à anisotropia magnetocristalina, com os modos FMR a serem determinados quase inteiramente por anisotropias internas, e a resposta dinâmica da magnetização muito próxima da de uma camada única de NdCo_5 . Por outro lado, a anisotropia induzida pelo acoplamento na camada de Fe reproduz os eixos de anisotropia magnetocristalina do NdCo_5 , assim como a sua dependência com a temperatura, o que legitima o uso do sinal do Fe para sondar a SRT do NdCo_5 .

O sinal FMR do NdCo_5 foi visualizado em dependências angulares fora do plano da amostra. Nos regimes de *eixo-fácil*, esse sinal tem uma anisotropia de simetria uniaxial em resultado da energia magnetostática de um filme fino. No regime de *cone-fácil*, à anisotropia de forma soma-se uma anisotropia uniaxial de origem magnetocristalina, em resultado de o *eixo-fácil* de magnetização deixar de ser paralelo aos eixos cristalográficos a e c . Esta constitui uma observação do regime de *cone-fácil* no NdCo_5 por FMR e foi qualitativamente reproduzida pelos modelos numéricos.

No caso do sinal FMR do Fe, a sua dependência com a temperatura é diferente consoante o eixo sobre o qual o campo magnético incide. Com o aumento da temperatura, o campo de ressonância aumenta para $\mathbf{H}_{ext} \parallel a$ e diminui para $\mathbf{H}_{ext} \parallel c$, o que é explicado pelo acoplamento com o NdCo_5 , onde ocorre a mesma evolução (qualitativa) do campo de ressonância. As temperaturas da SRT foram estimadas, pelo sinal do Fe, em $T_{SRT_1} \cong 250 \text{ K}$ e $T_{SRT_2} \cong 310 \text{ K}$, para NdFe001 .

Na amostra *NdFe003* foram estimadas as temperaturas de transição $T_{SRT_1} \cong 215 K$ e $T_{SRT_2} \cong 265 K$. A diferença desses valores, em relação a *NdFe001*, foi atribuída à menor quantidade de Nd.

Provou-se também, por FMR, existir acoplamento entre o $NdCo_5$ e o Fe nas amostras com espaçador de Cr, *NdFe005* (1,4 nm de Cr), e *NdFe008* (4,2 nm de Cr). Os campos de ressonância nessas amostras estão desviados para valores de campo magnético negativos. Como não se dispunha de um bloco bipolar de alimentação do eletroímã, que permitisse inverter o sinal do campo, projetou-se uma forma de medição alternativa: o campo magnético foi varrido de forma decrescente, seguindo-se a rotação da amostra de 180° e novo varrimento ascendente do campo, procedimento equivalente a inverter o sentido do campo relativamente à amostra.

Para *NdFe005* estimaram-se $T_{SRT_1} \cong 270 K$ e $T_{SRT_2} \cong 350 K$. A inversão do eixo-fácil de magnetização foi confirmada em dependências angulares no plano da amostra.

Em *NdFe008* foram estimadas as temperaturas $T_{SRT_1} \cong 260 K$ e $T_{SRT_2} \cong 350 K$. O espaçador de Cr e a elevada espessura da camada de Fe têm como resultado um campo efetivo de acoplamento demasiado fraco para observar a inversão de simetria da anisotropia, devida ao acoplamento, nas dependências angulares no plano da amostra. A existência do acoplamento nesta amostra deve-se à não formação de uma camada de Cr contínua, como comprovado por resultados de TEM com filtragem de energia, obtidos pelo Dr. Johannes Biskupek do grupo *Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie* da Universidade de Ulm, Alemanha.

Em suma, foi observada, através de FMR, a influência da SRT do $NdCo_5$ numa camada de Fe, por acoplamento na interface. A perspectiva de investigações futuras sobre estas multicamadas é vasta e motivada pela possibilidade de programar as suas propriedades magnéticas: a anisotropia na camada de Fe poderá ser manipulada variando a força do acoplamento entre as camadas, utilizando espaçadores de Cr com diferentes espessuras. Nesse sentido, serão investigadas amostras com melhor qualidade de espaçador de Cr, atualmente em preparação. Adicionalmente, fatores como a espessura relativa das camadas de $NdCo_5$ e Fe, qualidade das interfaces, existência de fases não estequiométricas de NdCo assim como tensões associadas ao crescimento e à magnetostrição do $NdCo_5$ podem ser relevantes para as propriedades do material e merecerão uma investigação mais detalhada.

9. Bibliografia

- [1] Hirohata, A., Takanashi, K., *"Topical Review: Future perspectives for spintronic devices"*, J. Phys. D: Appl. Phys., **47**, 193001 (2014).
- [2] Ralph, D.C., Stiles, M.D., *"Current Perspectives - Spin transfer torques"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, 1190-1216 (2008).
- [3] Shinjo, T., *"Nanomagnetism and Spintronics"*, Elsevier, 1ª ed, (2009).
- [4] Bader, S.D., Parkin, S.S.P., *"Spintronics"*, Annual Review of Condensed Matter Physics, **1**, 71-88 (2010).
- [5] Ermolenko, A.S., *"Magnetocrystalline Anisotropy of Rare Earth Intermetallics"*, IEEE Transactions on Magnetics, **MAG-12**, 992-996 (1976).
- [6] Klein, H.P., Menth, A., Perkins, R., *"Magnetocrystalline Anisotropy of Light Rare Earth Cobalt Compounds"*, Physica 80B, 153-163 (1975).
- [7] Buschow, K.H.J., De Boer, F.R., *"Physics of Magnetism and Magnetic Materials"*, Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [8] Kuz'min, M.D., Tishin, A.M., *"Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds"*, cap. 3 em *Handbook of Magnetic Materials*, **17**, Elsevier B.V., 149-233 (2008).
- [9] Seifert, M., Schultz, L., Neu, V., *"Magnetization processes and spin reorientation in epitaxial NdCo_{5±x} thin films"*, Journal of Applied Physics, **106**, 073915 (2009).
- [10] Lehmann-Szweykowska, A., *"Magnetic Phase Transitions in Neodymium by Phenomenological Theory"*, Phys. Stat. Sol. (b), **51**, K139 (1972).
- [11] Balkis Ameen, K., Bhatia, M.L., *"Stability regime of the CaCu₅ structure"*, Journal of Alloys and Compounds, **347**, 165-170 (2002).
- [12] Frederick, W.G.D., Searle, C.W., Hoch, M., *"The magnetic properties of single crystal NdCo₅"*, AIP Conference Proceedings, **18**, 1197 (1974).
- [13] Sellmyer, D.J., Shield, J.E., Skomski R., Hadjipanayis, G.C., *"Cluster Synthesis of High-Anisotropy Nanomagnets"*, MRSEC, 2011. Online [Acedido em 26/05/2014]: <http://www.mrsec.org/highlights/cluster-synthesis-high-anisotropy-nanomagnets>
- [14] Seifert, M., Schultz, L., Neu, V., *"Investigation of the c-axis and basal plane anisotropy in epitaxial NdCo₅ thin films"*, Journal of Applied Physics, **107**, 09A711 (2010).
- [15] Seifert, M. *et al.*, *"Domain Evolution during the spin-reorientation transition in epitaxial NdCo₅ thin films"*, New Journal of Physics, **15**, 013019 (2013).
- [16] Pourarian, F., Satyanarayana M., Wallace, W., *"Magnetostrictive Strain and Thermal Expansion in NdCo₅ in the Spin Orientation Temperature Region"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **25**, 113-116 (1981).
- [17] Nikitin, S.A. *et al.*, *"Giant Rotating Magnetocaloric Effect in the Region of Spin-Reorientation Transition in the NdCo₅ Single Crystal"*, Physical Review Letters, **105**, 137205 (2010).
- [18] Kneller, E.F., Hawig, R., *"The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets"*, IEEE Transactions on Magnetics, **27**, 3588-3600 (1991).

- [19] Fullerton, E.E., Jiang, J.S., Bader, S.D., "Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**, 392-404 (1999).
- [20] Neu, V. *et al.*, "Fully epitaxial, exchange coupled $\text{SmCo}_5/\text{Fe}/\text{SmCo}_5$ trilayers", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 5116-5120 (2006).
- [21] Blundell, S., "Magnetism in Condensed Matter", Oxford University Press, (2001).
- [22] Coey, J.M.D., "Magnetism and Magnetic Materials", Cambridge: Cambridge University Press, (2009).
- [23] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, 8^a ed. (2005).
- [24] Spaldin, N.A., "Magnetic Materials - Fundamentals and Applications", Cambridge: Cambridge University Press, 2^a ed. (2011).
- [25] Chikazumi, S., "Physics of Ferromagnetism", Oxford Science Publications, (1997).
- [26] Skomsky, R., "Simple Models of Magnetism", Oxford University Press (2008).
- [27] Poole C., Farach, H.A., "Handbook of Electron Spin Resonance", Springer (1994).
- [28] Jiang, J.J.T., Weber, Ralph, T., "ELEXSYS EPR E500 USER'S MANUAL Basic Operations", Bruker Biospin Corporation (2001).
- [29] Charles P. Poole, Jr., "Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", John Wiley & Sons, 2^a ed. (1983).
- [30] Vonsovskii, S.V., "Ferromagnetic Resonance - The phenomenon of resonant absorption of a high-frequency magnetic field in ferromagnetic substances", Pergamon Press, 1^a ed. (1966).
- [31] Kittel, C., "Ferromagnetic Resonance", *Le Journal de Physique et le Radium*, **12**, 291 (1951).
- [32] Baselgia, L. *et al.*, "Derivation of the resonance frequency from the free energy of ferromagnets", *Physical Review B*, **38**, 2237-2242 (1988).
- [33] Pilbrow, J.R., "Transition Electron Paramagnetic Resonance", Oxford University Press (1990).
- [34] Kobler, U., "Temperature Dependence of the spontaneous magnetization of body-centred-cubic bulk iron, amorphous iron and thin iron films", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 8861-8880 (2002).
- [35] Layadi, A., "Ferromagnetic resonance modes in coupled layers with cubic magnetocrystalline anisotropy", *Journal of Applied Physics*, **83**, 3738-3743 (1998).
- [36] Ribeiro, M.A.O., "FMR de materiais com transição de reorientação de spin", *Tese de Mestrado - Universidade de Aveiro*, (2011).
- [37] Nahrwold, G. *et al.*, "Structural, magnetic, and transport properties of Permalloy for spintronic experiments", *Journal of Applied Physics*, **108**, 013907 (2010).