

**Universidade Estadual de Campinas**

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

DFMC – LMBT

**Estudo de sistemas magnéticos em  
estruturas periódicas**

**Wagner de Oliveira da Rosa**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Marcelo Knobel**

**Co-orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucila Helena Deliesposte Cescato**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas

Agosto de 2005



**Article I. FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
Section 1.01 BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

R71e	Rosa, Wagner de Oliveira da Estudo de sistemas magnéticos em estruturas periódicas / Wagner de Oliveira da Rosa. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.  Orientadores: Marcelo Knobel e Lucila Helena Deliesposte Cescato. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".  1. Magnetismo. 2. Estruturas periódicas. 3. Litografia. 4. Holografia. I. Knobel, Marcelo. II. Cescato, Lucila Helena Deliesposte. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.  (vsv/ifgw)
------	---

- **Título em inglês:** Study of magnetic systems in periodic structures
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Magnetism
  2. Periodic structures
  3. Lithography
  4. Holography
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Marcelo Knobel  
Prof. Antonio Domingues dos Santos  
Prof. Flávio César Guimarães Gandra
- **Data da Defesa:** 29/08/2005
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

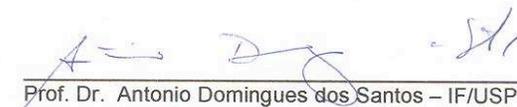




MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE WAGNER DE OLIVEIRA DA ROSA – RA 027466 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 08 / 2005.

**COMISSÃO JULGADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Knobel (Orientador do Candidato) –  
DFMC/IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos – IF/USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra – DFA/IFGW/UNICAMP



Dedico este trabalho aos meus pais Nilton e Sebastiana, ao meu irmão Andre e a Flávia.



“A cerveja é a causa e a solução de todos os problemas do mundo”

(Homer Simpson)



# Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Marcelo Knobel pelo conhecimento que pude adquirir em magnetismo por conta deste trabalho e de discussões proveitosas. E também a minha co-orientadora Prof<sup>ta</sup>. Lucila Cescato por todo o apoio que me foi dado para compreensão e aprendizagem relacionada à parte de óptica.

Ao Dr. Alberto E.P. de Araújo pelas grandes discussões de física e por me dar bons conselhos.

A minha mãe e ao meu irmão pelo apoio incondicional e por sempre desejarem o melhor para mim.

A Flávia pelo amor e por agüentar todo este tempo que estive longe.

Aos amigos do LMBT Ana, Carlos, Gerivaldo, Rafael, Juliano, Leandro, Alberto, Elvis, Wallace, Ezequiel, Célia, Cleusa e Walter pelos bons e maus momentos vividos dentro do laboratório e pelo companheirismo.

Aos amigos do laboratório de óptica Jacson, Fabíola, Luís, Edson, Gediel, Fábio e Do Carmo pelas conversas, apoio e pelas explicações de detalhes sobre equipamentos e sobre óptica.

Aos meus amigos da pós-graduação George, Alex, Júlio, Rogério, Daniel, Alexandre, Diego, Neto (Manaus), Leverson (Goiano), Sebastian, Max, Pepe, Felipe e toda a galera do futebol por tornar estes semestres que estive na Unicamp em momentos muito divertidos.

Ao pessoal da CPG, em especial ao Prof. George Kleiman e a Maria Ignez por todo o suporte e apoio dispensado e por sempre se mostrarem interessados em resolver os problemas dos alunos da pós.

A galera dos Renegados do Trigo (Rafael, Mário, Eduardo, Alexandre, Rodrigo, Anderson e Fábio) pela amizade de longos anos.

Aos amigos de sempre Jandira, Suenne, Fernando, Gustavo, Guttmann, pelos momentos partilhados e pelas boas risadas que já demos juntos.

E, finalmente, a agência CAPES pelo apoio financeiro durante todo o período relativo à realização deste trabalho.



## Resumo

Nesta dissertação utilizamos a técnica de litografia holográfica para reproduzir padrões periódicos em fotorresinas, depositadas em substratos de quartzo e vidro, que posteriormente foram utilizados como molde para a deposição de materiais magnéticos, que, portanto reproduzem a periodicidade da estrutura gravada na fotorresina. Uma vantagem desta técnica é a dimensão pequena das estruturas que podem ser produzidas com uma boa razão de aspecto em áreas da ordem de  $1000 \text{ cm}^2$ , assim como o controle do seu espaçamento. A união desta técnica com a deposição de materiais por *sputtering* foi muito vantajosa, pois usando este tipo de deposição podemos, em princípio, selecionar qualquer tipo de material e reproduzir com grande eficiência os padrões determinados pelas máscaras holográficas.

Os sistemas aqui estudados são nanofitas de três tipos de materiais magnéticos: Co, Ni e  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (permalloy). Isto nos dá a liberdade de estudar como varia a interação magnética entre as nanofitas em função da sua separação e também da sua espessura.

Comparamos os resultados obtidos das amostras estruturadas com as sem estruturas e foi possível observar que a interação dipolar exerce uma função importante na mudança dos campos coercivos destas. Entretanto, observamos que o campo de troca é praticamente inalterado para as diversas amostras de mesma composição estudadas que possuem a mesma espessura, assinalando que este mecanismo independe da anisotropia de forma e da interação dipolar. Os resultados de ressonância ferromagnética (RFM) mostram que os campos de anisotropia das amostras são menores do que os previstos pelas curvas de magnetização destas, indicando que o campo medido pode ser na verdade um campo efetivo no qual poderíamos ter a contribuição do campo dipolar.

## Abstract

In this thesis we employ the holographic lithography (HL) technique to reproduce periodic patterns that were subsequently used as masks for the deposition of magnetic materials by sputtering. The structures present the same periodicity of the previously recorded mask. One advantage of this technique is the very good aspect ratio, even for areas of the order of  $1000 \text{ cm}^2$ , and the low dimensions achieved. Moreover, one has a complete control of the structures' periodicity. The combination of the HL with sputtering is very oportune because this kind of deposition allows one to work with any type of material. Then, one can reproduce with great efficiency the patterns introduced by the holographic masks.

The studied magnetic systems were formed by three different types of magnetic materials: Co, Ni and  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (permalloy). We studied the variation of the magnetic interactions among the nanostripes both as a function of the separation among them and their thickness.

By comparing the results from the structured samples with the continuous one it was possible observe the important role of the dipolar interaction on the coercivity. Nevertheless, we noted that the exchange field does not change for different studied samples with the same composition and thickness, indicating that this behavior is independent of the shape anisotropy and the dipolar interactions. The results of ferromagnetic resonance (FMR) showed that the anisotropy fields of the samples are smaller than the ones predicted by the magnetic measurements, indicating that we measured an effective field with the contribution of the dipolar field.





# Sumário

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Modelos e teorias de interação magnética .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 – Introdução .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 – Anisotropias magnéticas .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.1 – Anisotropia de forma .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 – Anisotropia magnetocristalina .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.3 – Anisotropia magnetoelástica .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 – Anisotropia de troca (exchange bias) .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 – Domínios magnéticos e paredes de domínio .....</b>	<b>12</b>
<b>2.5 – Magnetostática .....</b>	<b>18</b>
<b>2.6 – Interação dipolar .....</b>	<b>21</b>
<b>3. Processo de litografia holográfica .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 – Exposição Holográfica .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 – Sistema de estabilização .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1 – Descrição matemática do funcionamento do sistema de estabilização das franjas .....</b>	<b>35</b>
<b>3.3 – Deposição via Magnetron Sputtering .....</b>	<b>37</b>
<b>4. Técnicas experimentais .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 – Microscopia .....</b>	<b>41</b>
<b>4.2 – Medidas de magnetização .....</b>	<b>44</b>
<b>4.3 – Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>45</b>
<b>4.4 – Ressonância Ferromagnética (RFM) .....</b>	<b>46</b>

<b>5. Resultados das amostras de NiFe .....</b>	<b>51</b>
<b>5.1 – Caracterização estrutural .....</b>	<b>51</b>
<b>5.1.1 – Difração de raios-x .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1.2 – Microscopia .....</b>	<b>53</b>
<b>5.2 – Caracterização magnética .....</b>	<b>55</b>
<b>5.2.1 – Magnetometria .....</b>	<b>55</b>
<b>5.2.2 – Ressonância ferromagnética .....</b>	<b>64</b>
<b>6. Resultados das amostras de Ni .....</b>	<b>71</b>
<b>6.1 – Caracterização estrutural .....</b>	<b>71</b>
<b>6.1.1 – Difração de raios-x .....</b>	<b>71</b>
<b>6.1.2 – Microscopia .....</b>	<b>72</b>
<b>6.2 – Caracterização magnética .....</b>	<b>75</b>
<b>6.2.1 – Magnetometria .....</b>	<b>75</b>
<b>6.2.2 – Ressonância ferromagnética .....</b>	<b>81</b>
<b>7. Resultados das amostras de Co .....</b>	<b>87</b>
<b>7.1 – Caracterização estrutural .....</b>	<b>87</b>
<b>7.1.1 – Difração de raios-x .....</b>	<b>87</b>
<b>7.1.2 – Microscopia .....</b>	<b>88</b>
<b>7.2 – Caracterização magnética .....</b>	<b>90</b>
<b>7.2.1 – Magnetometria .....</b>	<b>90</b>

7.2.2 – <i>Ressonância ferromagnética</i> .....	98
<b>8. Conclusões</b> .....	<b>103</b>
<b>Referências bibliográficas</b> .....	<b>105</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos, o interesse nas propriedades magnéticas dos filmes metálicos magnéticos tem aumentado drasticamente. Isto é devido ao desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de estruturas artificiais de filmes finos baseados em elementos magnéticos, junto com o desenvolvimento de novos dispositivos e meios de gravação baseados nestes filmes finos. Os sistemas mais comuns estudados são as multicamadas magnéticas, que consistem em camadas alternadas de diferentes elementos, geralmente com alguns nanômetros de espessura cada. A indústria de semicondutores tem desfrutado dos benefícios deste tipo de tecnologia há mais de uma década, com a fabricação de muitos dispositivos sofisticados utilizando materiais semicondutores. Agora estas técnicas estão sendo aplicadas aos metais e aos materiais magnéticos de forma bem sucedida [1, 2, 3]. Do ponto de vista econômico, os materiais magnéticos são extremamente importantes considerando de que existe um mercado com grandes possibilidades de exploração da aplicação das suas propriedades. Os componentes principais nesta atividade são os meios de gravação (discos e fitas), cabeças de gravação e ímãs permanentes para motores. Mesmo pequenos incrementos nas suas propriedades podem induzir a uma economia financeira substancial.

Muitas das novas técnicas de fabricação de filmes finos usam um sistema de ultra-alto vácuo nos quais se podem crescer filmes magnéticos ultrafinos, às vezes com menos de uma camada atômica de espessura, livre de contaminação e oxidação [4]. Geralmente essas camadas são crescidas epitaxialmente, isto é, o filme fino ajusta o seu parâmetro de rede com o do substrato e cresce como um filme monocristalino orientado.

Da mesma forma, também ocorreram muitos avanços nos últimos anos no desenvolvimento das técnicas de litografia e de medidas magnéticas [5, 6]. O estudo de materiais com dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$  tem atraído grande interesse devido aos recentes

avanços na produção e manipulação das estruturas nanométricas. Estes materiais proporcionaram novas possibilidades e oportunidades em aplicações tecnológicas e no estudo de efeitos utilizando teorias de micromagnetismo [7, 8].

Para se fabricar objetos na escala sub-micrométrica e/ou nanoscópica existem várias técnicas diferentes disponíveis. Uma das mais comuns na indústria de semicondutores é litografia por projeção óptica (ou fotografação) que transfere o padrão de uma máscara previamente fabricada para wafers de Si. Como os gastos anuais com estas máscaras é em torno de 2 milhões de dólares, novas técnicas de litografia óptica estão ganhando espaço. Em geral, estas técnicas são conhecidas como litografia sem máscara. Existem várias formas diferentes deste tipo de litografia, dentre elas uma que se destaca é a litografia interferométrica [9].

Assim, recentemente tem sido enorme o interesse em se estudar nanoestruturas de um modo geral e dentre elas as que possuem um caráter magnético tendo em vista o seu grande potencial tecnológico. Dentro dessa classe de estruturas estudadas, encontra-se um subgrupo de materiais que, da mesma forma, também vem despertando a curiosidade de muitos pesquisadores, devido a aplicações mais imediatas, que é o de elementos magnéticos dispostos numa matriz periódica. Aqui nós classificamos este subgrupo como sendo o de “estruturas magnéticas periódicas”. Este tipo de estrutura apresenta efeitos diferenciados de um simples filme fino composto pelo mesmo material, pois será formada por várias fitas, fios, pontos, buracos, etc. Isto está relacionado à contribuição de várias anisotropias e interações magnéticas diferentes, como a dipolar, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), entre outras. Dramáticas mudanças nas propriedades magnéticas (tal como a coercividade) destes filmes podem ocorrer devido à mudança nas dimensões do material, o que fornece uma motivação para os estudo deste comportamento [10, 11]. Uma das principais propriedades de interesse científico nestas estruturas ordenadas (periódicas) é a modificação dos processos de reversão da magnetização em baixas temperaturas.

Portanto, estudar estes sistemas se torna uma tarefa desafiadora que exige uma postura investigativa concisa, pois as possibilidades de aplicações futuras são imensas, como em MRAM's (*magnetic random access memory*), válvulas de spins, transdutores magnetoresistivos, etc. Muitos trabalhos visando aplicações destes materiais estruturados vêm sendo apresentados hoje em dia, portanto esta é uma área de pesquisa que conta com

uma concorrência muito grande e assim a busca pelas aplicações mais imediatas se tornam imprescindíveis [12, 13, 14, 15].

Nesta dissertação foram produzidas máscaras com padrões periódicos utilizando-se a técnica de litografia holográfica (ou interferométrica). As máscaras são compostas por linhas cuja periodicidade é variada de uma para a outra, e muito bem controlada. Nestas máscaras foram depositadas camadas de material magnético que foram crescidas via *sputtering* de forma não epitaxial, pois o substrato utilizado era amorfo (vidro e quartzo) e, portanto não há o casamento do parâmetro de rede do filme fino com o substrato. Deste modo, podemos fabricar filmes magnéticos estruturados e estudar as suas propriedades magnéticas conforme a variação de alguns parâmetros como a distância entre as fitas magnéticas, a sua largura e a espessura do filme. A partir deste processo foram produzidas várias amostras com vários materiais magnéticos diferentes, com diferentes espessuras e diferentes periodicidades das estruturas.

Nesta dissertação é apresentada uma breve revisão sobre anisotropias e interações magnéticas que podem ser observadas nestes sistemas estruturados, tal como a estrutura de domínios, no capítulo 2. No capítulo 3, apresentaremos a técnica litográfica utilizada para se produzir às amostras, assim como a teoria envolvida e a união com a deposição de filmes magnéticos por magnetron sputtering. No capítulo 4, introduziremos as técnicas experimentais utilizadas nas caracterizações estrutural e magnética das amostras produzidas. Nos capítulos posteriores 5, 6 e 7 serão mostrados os resultados obtidos para as amostras fabricadas (permalloy, Ni e Co), onde são apresentadas as curvas de magnetização e de ressonância ferromagnética. As conclusões e perspectivas para futuros trabalhos estão descritas no capítulo 8.

Nesta dissertação adotaremos o sistema de unidades CGS como referência para os cálculos e medidas feitas em todo este trabalho.



# Capítulo 2

## Modelos e teorias de interação magnética

### *2.1 – Introdução*

Neste capítulo será feita uma discussão sobre as interações magnéticas relevantes para posterior compreensão dos dados obtidos das medidas de magnetização.

O magnetismo está associado com a corrente elétrica, isto é, cargas em movimento e de acordo com o modelo clássico do átomo, os elétrons se movem em órbitas ao redor do núcleo atômico. Existe, portanto, um momento magnético associado a cada órbita eletrônica e este modelo nos dá uma idéia de como os átomos respondem a um campo magnético aplicado. Entretanto, para obtermos resultados mais confiáveis devemos usar o modelo quântico do átomo, já que na escala atômica a validade da teoria clássica não é mais satisfatória. Além da contribuição orbital dos elétrons para o momento magnético atômico, temos que levar em consideração o *spin* de cada um deles, que representa uma outra contribuição para o momento magnético atômico.

Em materiais ferromagnéticos, esses momentos magnéticos atômicos tendem a ser paralelos uns aos outros, ao menos em escala microscópica, enquanto que materiais antiferromagnéticos tendem a ter um alinhamento antiparalelo. Além do mais, a razão para o material ser ferromagnético, em primeiro lugar, é porque existem forças fortes o bastante para que tendam a alinhar todos os momentos magnéticos na mesma direção. Sem essas forças o material seria simplesmente paramagnético ou diamagnético.

Um parâmetro importante, em se tratando de materiais ferromagnéticos, é o valor da chamada coercividade ou campo coercivo. Este é o campo necessário para se reduzir a magnetização a zero a partir da saturação. Com base neste parâmetro podemos separar os materiais ferromagnéticos em pelo menos duas categorias: materiais doces (ou moles) e materiais duros. Em geral, os materiais magnéticos chamados de duros são aqueles cuja

coercividade é superior a 125 Oe, enquanto que os denominados doces (ou moles) são aqueles cuja coercividade é inferior a 12,5 Oe [16].

Filmes finos de materiais ferromagnéticos como Ni e Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (permalloy), conhecido por ser uma liga de alta permeabilidade magnética, são considerados doces, pois suas coercividades a temperatura ambiente são em torno de 10 e 2 Oe, respectivamente. Filmes finos de materiais como Co não são nem doces nem duros, encontrando-se numa região intermediária. Seu campo coercivo é da ordem de 30 Oe.

Existe uma grande variedade de aplicações destes materiais que vão desde a fabricação de transformadores, motores, etc (materiais doces) até a meios para gravação de dados, ímãs permanentes, etc.

Como os diferentes tipos de materiais ferromagnéticos para aplicações dependem do valor da sua coercividade, é possível que se faça uma engenharia deste parâmetro [17] que pode ser modificado através de várias técnicas diferentes como, por exemplo, via tratamento térmico. Outra opção existente é a inserção de anisotropias na amostra, como por exemplo, a introdução de estruturas periódicas magnéticas.

Trataremos agora das anisotropias magnéticas que podem ser modificadas de tal forma a se obter uma variação das propriedades magnéticas de um determinado material.

## ***2.2 – Anisotropias magnéticas***

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado em materiais ferromagnéticos depende da direção do campo aplicado e da resposta dos domínios magnéticos a este campo (ver seção 2.4). Conforme a estrutura de domínios formada no material podemos ter direções preferenciais de magnetização, o que irá influenciar diretamente no formato das curvas de histerese.

Existem vários tipos diferentes de anisotropias magnéticas, cada uma devido a uma característica específica do material. Por exemplo, em sólidos cristalinos temos a contribuição devido à simetria da rede cristalina, e a anisotropia é denominada magnetocristalina, entre outras anisotropias que também podem existir.

Logo a seguir iremos apresentar os tipos de anisotropias importantes na compreensão das características magnéticas das amostras que foram estudadas neste trabalho.

### 2.2.1 – Anisotropia de forma

Os campos desmagnetizantes que resultam da formação de pólos magnéticos num material, por sua vez decorrentes de interações dipolares entre os momentos de dipolo magnéticos elementares, dependem da forma específica das amostras e da intensidade de sua magnetização. Efeito que pode ser representado pelo campo:

$$\vec{H}_D = -N_D \cdot \vec{M} \quad (2.1)$$

onde  $N_D$  é o tensor desmagnetizante que depende da forma geométrica do material.

Como o campo aplicado se acopla à magnetização, este campo desmagnetizante da mesma forma se acopla com a magnetização e tem a sua energia associada chamada de energia magnetostática:

$$E_{mag} = -\frac{1}{2} \vec{H}_D \cdot \vec{M} \quad (2.2)$$

O fator  $\frac{1}{2}$  vem do fato de que cada spin é contado duas vezes, numa ele é fonte do campo e noutra ele está sujeito ao campo.

Na situação em que a amostra está saturada temos que  $\vec{H}_D$  e  $\vec{M}_S$  são antiparalelos e portanto:

$$E_{mag} = -\frac{1}{2} N_D M_S^2 \quad (2.3)$$

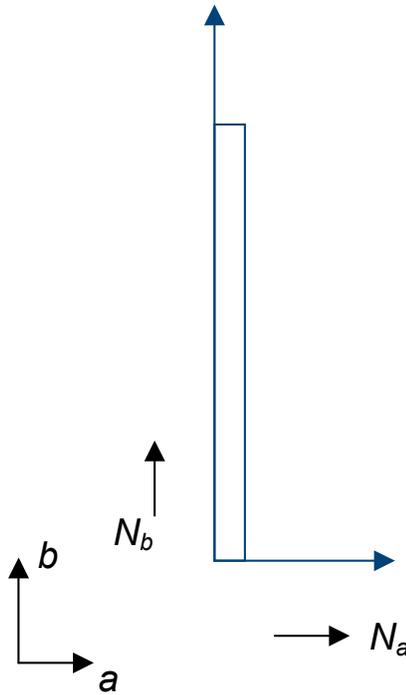
No sistema cgs  $N_D = N_a + N_b + N_c = 4\pi$ , onde os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são eixos relativos a forma da amostra que podem ser vistos na fig 2.1.

No caso das amostras tratadas neste trabalho, que são fitas ferromagnéticas, podemos fazer uma aproximação para um problema bidimensional facilitando o cálculo do fator desmagnetizante. Na figura 2.1, para uma magnetização no plano, temos que o fator desmagnetizante é, na direção  $a$  [4]:

$$N_a = 4\pi \quad (2.4)$$

e na direção  $b$ :

$$N_b = 0 \quad (2.5)$$



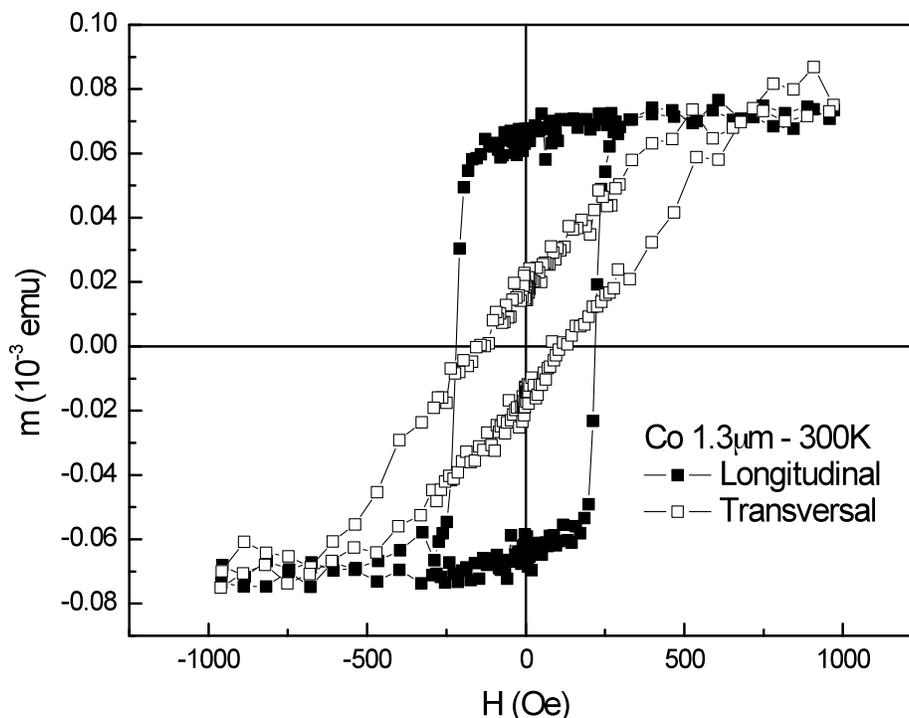
*Figura 2.1 – Aproximação bidimensional para os fatores desmagnetizantes de um filme fino.*

Desta forma, o campo de anisotropia de forma é proporcional à diferença dos campos desmagnetizantes nas duas direções ortogonais:

$$H_{forma} = M(N_a - N_b) = 4\pi M_S \quad (2.6)$$

À medida que o ângulo entre o eixo fácil de magnetização e o campo magnético aplicado vai variando, o formato da histerese também se modifica. O caso extremo é aquele

em que o campo é aplicado perpendicular ao eixo fácil de magnetização, situação na qual é mais difícil magnetizar um objeto ferromagnético (fig. 2.2).



*Fig. 2.2 – Histereses para diferentes ângulos entre o eixo fácil e o campo aplicado em uma amostra estruturada de Co com periodicidade de 1,3  $\mu\text{m}$  ( $0^\circ$  - longitudinal;  $90^\circ$  - transversal).*

### **2.2.2 – Anisotropia magnetocristalina**

A energia de anisotropia magnetocristalina é devida principalmente ao acoplamento spin-órbita. Quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, sua órbita também o faz. Mas como a órbita está fortemente acoplada à rede, há uma resistência a essa reorientação. Assim, num material cristalino, há diferentes energias associadas a cada direção assumida pela magnetização em relação aos eixos cristalinos. Por exemplo, para um cristal com simetria hexagonal temos que:

$$E_K = K \sin^2 \theta \quad (2.7)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia por unidade de volume e  $\theta$  o ângulo entre  $M_s$  e o eixo fácil de magnetização, que é a direção na qual podemos magnetizar mais facilmente um material magnético.

Se ao invés de ter uma simetria hexagonal tivermos uma simetria de rede cristalina cúbica, predição teórica para esta simetria é da forma:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.8)$$

onde  $\alpha_i$ ;  $i=1,2,3$  são os co-senos diretores da magnetização de saturação em relação aos eixos cristalográficos [100], [010] e [001]. Para maiores detalhes ver a referência [18].

### ***2.2.3 – Anisotropia magnetoelástica***

A magnetostricção é um efeito no qual através da aplicação de um campo magnético as dimensões de um material magnético, que está sujeito a este campo, são modificadas. Definimos o coeficiente de magnetostricção ( $\lambda$ ) como sendo a variação do comprimento quando a amostra está magnetizada dividido pelo comprimento da amostra desmagnetizada:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.9)$$

Os comprimentos devem ser medidos na direção de magnetização e esta grandeza varia com o campo aplicado, sendo na saturação  $\lambda = \lambda_s$  (fig. 2.3). Para um material isotrópico, a tensão anisotrópica magnetostritiva poder ser descrita através da relação [19]:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (2.10)$$

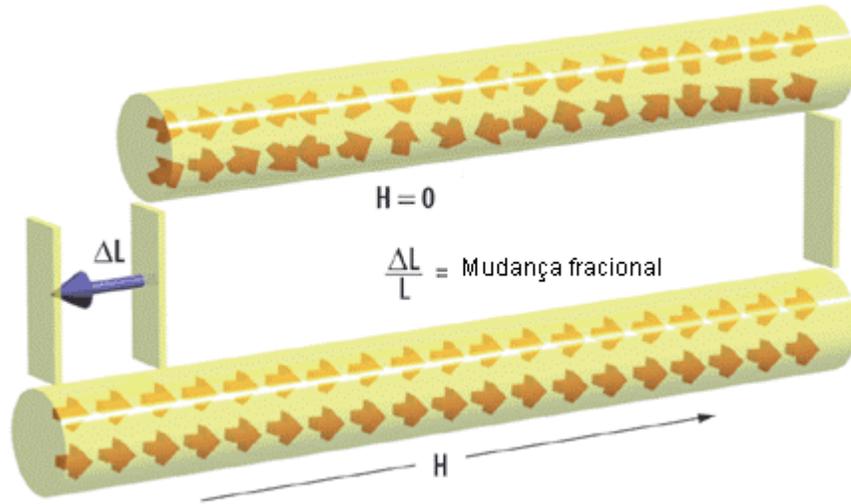


Figura 2.3 – Aplicação do campo magnético em um material magnetostritivo.

Desta forma podemos determinar a tensão magnetostritiva quando o campo é aplicado paralelo ao eixo fácil e perpendicular (eixo duro). Então, da eq. (2.10) temos:

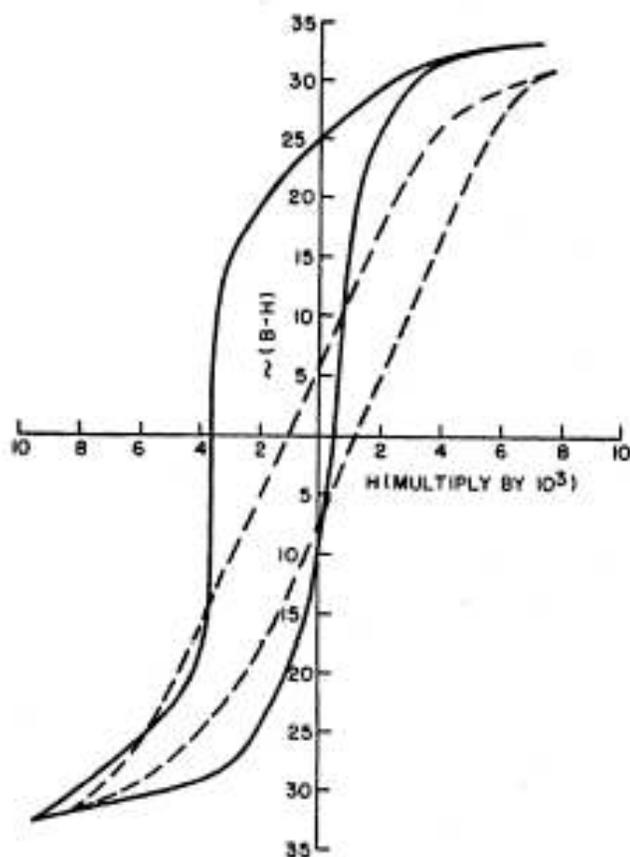
$$\lambda_{\parallel} = \frac{3}{2} \lambda_s \left(1 - \frac{1}{3}\right) = \lambda_s \quad \lambda_{\perp} = \frac{3}{2} \lambda_s \left(0 - \frac{1}{3}\right) = -\frac{\lambda_s}{2} \quad (2.11)$$

Materiais como Fe, Ni e Co (todos ferromagnéticos) apresentam este tipo de anisotropia o que pode ser usado para se construir sensores baseados neste efeito. Esses coeficientes de magnetostricção são da ordem de  $10^{-5}$  para esses materiais. As amostras estudadas neste trabalho são compostas pelos três elementos.

### 2.3 – Anisotropia de troca (exchange bias)

Em 1956, Meiklejohn e Bean [20] realizaram estudos sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas de Co. Neste estudo eles reportaram “a descoberta de um novo tipo de anisotropia que pode ser descrita como uma anisotropia de troca (Exchange bias)”. Esta anisotropia de troca é caracterizada pelo deslocamento da curva de histerese em relação ao centro dos eixos cartesianos (fig 2.4). Meiklejohn e Bean fizeram uma

análise e viram que as superfícies das nanopartículas de Co haviam oxidado parcialmente, formado uma camada de CoO que tem orientação antiferromagnética.



*Fig. 2.4 – Ciclo de histerese medido por Meiklejohn e Bean onde vemos claramente o deslocamento em relação ao eixo de magnetização [20].*

Como na escala nanométrica as contribuições provenientes da superfície são tão importantes quanto as vindas do volume, esta camada de óxido teve uma grande influência na mudança das propriedades magnéticas das nanopartículas.

A anisotropia de troca é um efeito puramente interfacial, que surge da junção entre uma camada ferromagnética (FM) com uma antiferromagnética (AFM) (fig. 2.5). A energia de troca nesta interface é de tal forma que a influência da camada AFM dificulta a modificação da direção de magnetização da camada FM, criando-se uma forte interação. Também é possível ter este efeito, na ausência de uma camada AFM, utilizando-se uma camada ferrimagnética.

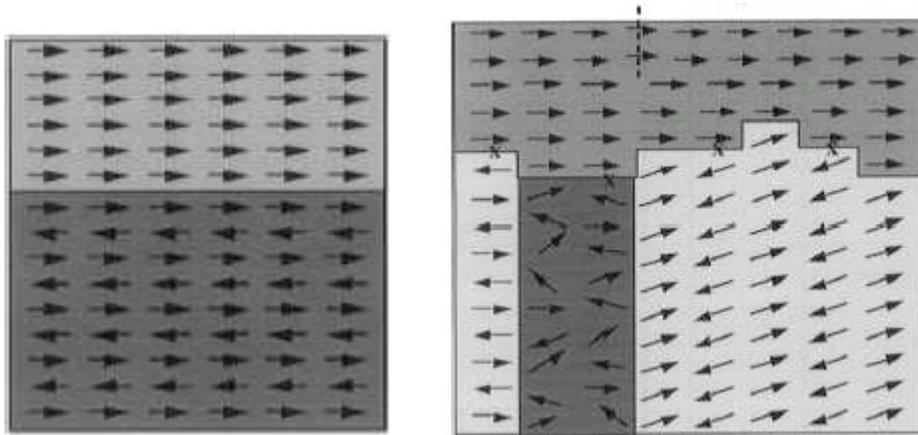


Fig. 2.5 – (a) Interface “ideal” entre as camadas FM/AFM. (b) Interface mais realista, com rugosidade e complexidade policristalina.

Muitos anos se passaram desde a descoberta deste efeito até hoje, mas somente em tempos recentes é que houve uma certa preocupação em se pesquisar mais a fundo este efeito e tentar compreender o mecanismo deste tipo de anisotropia unidirecional. Recentemente foram publicados vários trabalhos abordando este tema [21, 22, 23] que visam dar uma explicação e possíveis aplicações utilizando-se este efeito.

Uma das aplicações propostas é a fabricação de válvulas de spin (*spin valves*) e injetores de spin que exercem uma função interessante em se tratando de spintrônica. A grande dificuldade da spintrônica é justamente a injeção de spin, isto é, a transmissão de informação através de um spin eletrônico sem que ele perca a sua coerência. Para se fabricar uma válvula deste tipo é necessário que haja um material FM cuja direção de magnetização seja fixa, e outro que tenha a sua magnetização controlável para que se possa mudar a direção de magnetização e assim selecionar os spins que serão transmitidos ou bloqueados. Neste intuito, dispositivos de injeção de spin e válvulas de spin que utilizam a anisotropia de troca (AFM/FM) fazem com que o material FM mantenha a sua magnetização mesmo sob a aplicação de um campo magnético externo, devido a forte interação AFM/FM. Um esquema de uma válvula de spin é ilustrado na fig 2.6.

Uma outra aplicação está relacionada com a fabricação de sensores baseados em MRG (Magneto-Resistência Gigante) e JTM (Junções Túnel Magnéticas) para se fazer cabeças leitoras de discos rígidos e MRAM's (*magnetic random access memory*) [24].



Fig. 2.6 – Diagrama esquemático de uma válvula de spin onde uma camada FM tem a sua magnetização livre e a outra é fixada pela interface AFM.

A primeira teoria sobre este sistema de duas fases tem um tratamento simples considerando que a interface entre as camadas FM e AFM é ideal (como é visto na fig. 2.5). Nesta teoria é descrita esta anisotropia de troca, no caso em que está no mesmo eixo do campo aplicado, como sendo um campo de troca de modo que o campo efetivo final é da forma:

$$H_{ef} = H - \frac{K_u}{M_S} \quad (2.12)$$

onde  $K_u$  é a constante de anisotropia unidirecional e  $M_S$  a magnetização de saturação. Se considerarmos ainda a anisotropia uniaxial devido à forma das amostras, temos que a energia total é:

$$E = HM_S \cos \theta - K_u \cos \theta + K_1 \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo aplicado e o eixo de fácil magnetização, e  $K_1$  é constante de anisotropia uniaxial.

Através da expressão (2.12) vemos que se soubermos o deslocamento da histerese no eixo do campo aplicado podemos inferir qual é a magnitude da constante de anisotropia unidirecional. Para se obter os campos de troca basta uma simples medida de magnetização versus campo aplicado ( $M \times H$ ). Assim tendo também as respectivas coercividades ( $H_c$ ) assumimos que [25, 26]:

$$H_c = \frac{1}{2} |H_{c1} - H_{c2}| \quad (2.13)$$

onde  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  são as coercividades no decréscimo e no aumento do campo na curva de magnetização. Da mesma forma definimos o campo de troca como sendo:

$$H_{ex} = \frac{1}{2}|H_{c1} + H_{c2}| \quad (2.14)$$

Podemos relacionar o campo de troca com a magnetização e a espessura da camada ferromagnética de um filme fino da seguinte maneira [22]:

$$H_{ex} = \frac{J_{int}}{M_S t_{FM}} \quad (2.15)$$

onde  $J_{int}$  é a constante de troca do acoplamento entre as interfaces FM e AFM.

A dependência deste campo de troca está intimamente relacionada com a temperatura. Quando nos aproximamos da temperatura de Néel ( $T_N$ ) – temperatura na qual a fase AFM passa a ser paramagnética – o efeito deixa de existir. É importante notar que para se obter um campo de troca é necessário que se resfrie a amostra, de modo que a temperatura de equilíbrio esteja entre a temperatura de Néel e a temperatura de Curie ( $T_C$ ) -  $T_N < T < T_C$ . Este processo é bem usual e pode ser encontrada a explicação na literatura em forma de artigos de revisão (ver fig. 2.7) [21, 22]. Nesta temperatura em questão é aplicado um campo magnético de modo a ordenar a camada AFM e, finalmente, a amostra é resfriada até a temperatura desejada, podendo assim se obter as medidas requeridas.



*Figura 2.7* – Representação do alinhamento da camada AFM; (i) resfriar a uma temperatura intermediária e (ii) aplicar um campo e resfriar todo o sistema até a temperatura desejada.

A grande diferença que adotamos no estudo deste efeito foi resfriar todo o sistema até a temperatura desejada sem campo aplicado e sem passar pelas etapas descritas anteriormente, e ainda assim observamos o efeito em todas as amostras produzidas. Este pode ser um passo importante para se compreender um pouco melhor o funcionamento do mecanismo da anisotropia de troca.

## ***2.4 – Domínios magnéticos e paredes de domínio***

Nesta seção iremos explicar, ao menos qualitativamente, porque um material magnético geralmente está subdividido em domínios magnéticos ao invés de estar uniformemente magnetizado.

Os materiais magnéticos em geral (exceto quando se tem dimensões muito reduzidas ou um campo magnético suficientemente forte para manter a magnetização numa dada direção) são subdivididos em domínios magnéticos. Dentro de cada um desses domínios, a magnetização é uniforme e é igual a  $M_s$ , contudo diferentes domínios são magnetizados em diferentes direções. Com isso, a magnetização de uma amostra como um todo pode ser muito menor do que  $M_s$ , e até mesmo ser igual a zero. A razão para tal é que o material sempre tenderá a estar num estado cuja energia seja a mínima possível. Então o que temos que explicar é porque um estado subdividido tem menor energia do que um estado uniformemente magnetizado.

A minimização da energia total, neste caso, é feita através da energia de troca e das anisotropias envolvidas no sistema magnético em questão. O tamanho e a forma dos domínios são dependentes do tamanho e da forma do material ferromagnético. Para cada material distinto existe um tamanho específico para os domínios magnéticos e da mesma forma, para a largura das paredes de domínio. Se levarmos em consideração a energia de troca e a anisotropia do material, temos que o tamanho das paredes de domínio devem ser

$w_{parede} = \pi \left( \frac{J}{K} \right)^{1/2}$ , onde  $J$  é a constante de troca por unidade de comprimento do material e  $K$  é a constante de anisotropia por unidade de volume do material. Em um material tipicamente magnético temos que  $J \approx 10^{-6} \text{ erg/cm}$  e  $K \approx 10^4 \text{ a } 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . Com isso,

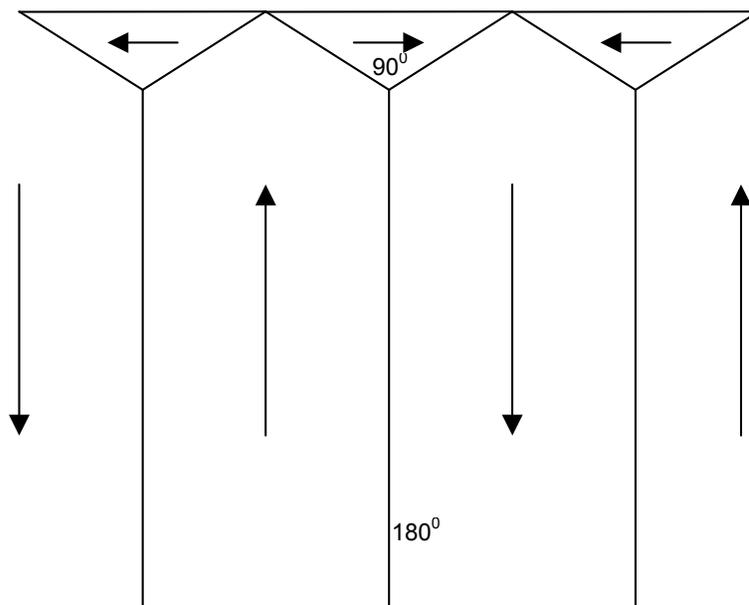
temos que os valores para a largura das paredes de domínios ( $w_{parede}$ ) são da ordem de 100 nm, que é equivalente a algumas centenas de distância interatômica. Podemos visualizar a estrutura de domínios formada para minimização da energia de uma amostra de NdFeB (fig. 2.8) [27].



*Figura 2.8 – Estrutura de domínios magnéticos de uma amostra de NdFeB.*

Para amostras de dimensões reduzidas, a formação de domínios pode não ser viável energeticamente já que tais amostras podem ter tamanhos da ordem de um domínio magnético. Neste caso, podemos ter o que chamamos de “monodomínio”. Partículas ferromagnéticas de tamanho bem reduzido (da ordem de nanômetros) podem constituir monodomínios. Foi observado por Yasushi Takemura *et al.* [28] que estruturas retangulares de Co de espessura muito fina (da ordem de Angstroms), como as estudadas neste presente trabalho, que possuem comprimento da ordem de microns, e dependendo do grau de

oxidação, apresentam magnetização preferencial na direção da fita, assinalando que existe um grande domínio magnético, mas não deixando de existir outros domínios, isto é, as amostras por eles estudadas apresentam domínios de fechamento (ver fig 2.9) sendo que o maior é na direção do comprimento das fitas.



*Fig 2.9 – Esquema de domínios magnéticos de fechamento formando paredes de 90° e 180°.*

O processo de magnetização de um material ferromagnético através da aplicação de um campo externo inclui o rearranjo e a reorientação dos domínios. Para materiais que apresentam multidomínios, a reversão da magnetização se dá inicialmente pelo deslocamento das paredes de domínio e depois por rotação do momento magnético.

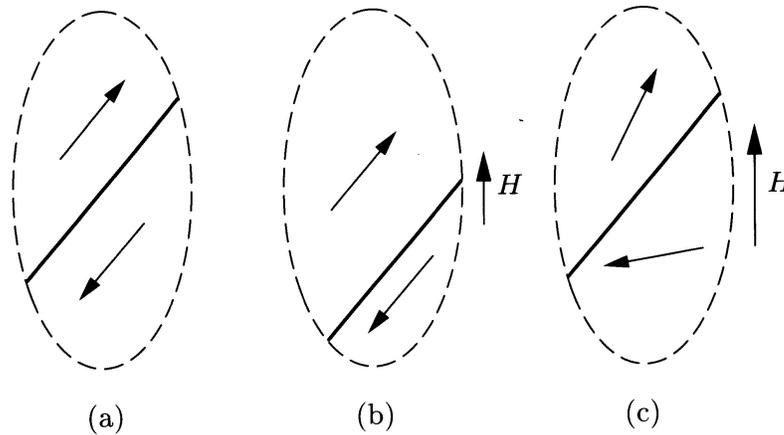
## ***2.5 – Magnetostática***

Quando um campo magnético é aplicado, a sua estrutura de domínios muda e, conseqüentemente, a magnetização do material também muda. A razão desta mudança pode ser discutida em termos da energia devido ao campo aplicado. A energia magnetostática, por unidade de volume, que fornece a interação entre um material magnético e o campo externo é dada pela expressão:

$$E_{mag} = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (2.16)$$

onde  $\vec{M}$  é o vetor de magnetização do material e  $\vec{H}$  é o campo magnético aplicado no material.

Podemos observar que para um dado  $\vec{H}$ , a energia é mínima quando  $\vec{H}$  e  $\vec{M}$  são paralelos e máxima quando são antiparalelos.



*Fig. 2.10 – Possíveis efeitos do campo aplicado numa região interna do material magnético: (a) sem campo aplicado; (b) movimento da parede de domínio em um campo fraco aplicado; e (c) rotação da magnetização em um campo forte aplicado.*

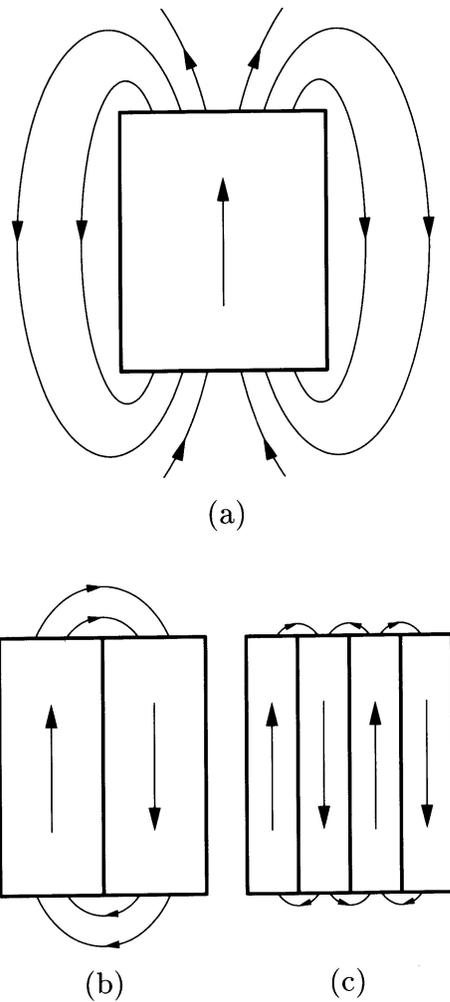
A fig. 2.10 ilustra uma situação na qual foi escolhida uma região de um material magnético contendo parte de dois domínios separados por uma parede de  $180^\circ$ . À medida que aplicamos um campo magnético, a energia magnetostática é maior no domínio da direita no que no da esquerda, e conforme o campo aplicado vai aumentando a sua intensidade esta diferença de energia aumenta. Nesta situação, a energia pode ser reduzida através de dois mecanismos: primeiramente, a parede de domínio pode se mover, como mostrado na fig. 2.10 (b), e desse modo aumentar o tamanho do domínio cuja energia é menor e diminuir a do outro. Em segundo, a direção da magnetização dos dois domínios pode variar, como mostrado na fig. 2.10 (c). Ambos processos podem ocorrer na prática.

A posição das paredes de domínio dependem do campo desmagnetizante de cada material, pois quando um campo externo é aplicado, o campo dentro do material é a soma do campo aplicado com o campo desmagnetizante.

Por outro lado, a direção da magnetização nos domínios é determinada principalmente pela anisotropia do sistema que resiste à rotação da magnetização. Em geral, portanto, o movimento das paredes de domínio tendem a ocorrer em campos de menor intensidade, enquanto que a rotação da magnetização só ocorre em campos suficientemente de grande intensidade. Contudo, existem exceções. Se considerarmos um espécime com estrutura de domínios visto na fig. 2.11 (c) e aplicarmos um campo paralelo à direção da magnetização do conjunto de domínios, assim as paredes de domínio alternadas se movem em direção opostas até os seus pares se encontrar e aniquilar os domínios com magnetização oposta ao campo aplicado.

O espécime pode alcançar a saturação puramente pelo movimento das paredes de domínio. Todavia, se o campo é aplicado perpendicular às direções de magnetização não existe diferença na energia do dois conjuntos de domínios, o que acarreta em paredes de domínios estáticas. As direções de magnetização rotacionam gradualmente na direção do campo aplicado até o espécime se tornar uniformemente magnetizado. Deste modo, a saturação é alcançada puramente por rotação da magnetização.

No caso de um fio composto pela liga permalloy  $Ni_{78}Fe_{22}$  tratado termicamente com campo aplicado na direção do fio (aquecimento), temos a ocorrência somente de movimento das paredes de domínio, quando aplicamos o campo na direção do fio. Já no caso de um fio composto pela liga permalloy  $Ni_{50}Fe_{50}$  tratado termicamente via resfriamento, temos a situação inversa. O eixo fácil se encontra perpendicular ao fio, portanto se um campo for aplicado na direção deste ocorrerá somente à rotação coerente da magnetização [16].



*Fig. 2.11 – Campo gerado por um (a) espécime uniformemente magnetizado, e por um espécime dividido em (b) dois e (c) quatro domínios.*

## **2.6 – Interação Dipolar**

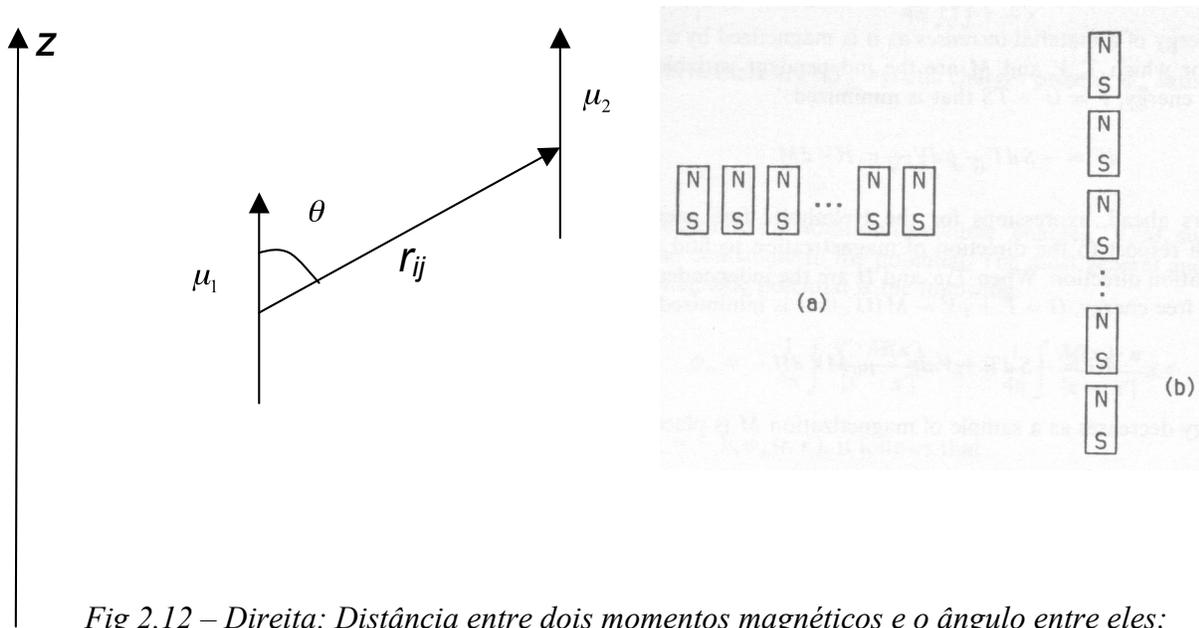
Uma outra interação existente entre os materiais magnéticos é a interação entre ferromagnetos [ou momentos (dipolos) magnéticos] e os campos gerados por eles (fig. 2.11 (a)). Esta é uma interação de longo alcance e a sua expressão para a energia de interação entre cada dipolo  $i$  com um dipolo  $j$  é da seguinte forma [19, 29]:

$$E_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})] \quad (2.17)$$

onde  $\vec{\mu}$  é o momento de dipolo magnético e os índices  $i$  e  $j$  denotam os diferentes dipolos que interagem entre si;  $r_{ij}$  é a distância entre os dipolos e  $\hat{r}_{ij}$  é o versor distância. Simplificando esta expressão para o caso particular no qual temos dois momentos magnéticos alinhados numa mesma direção, separados por uma distância  $r_{ij}$ , e têm o mesmo módulo (como é ilustrado na fig. 2.12 – direita), a expressão da energia dipolar é da forma:

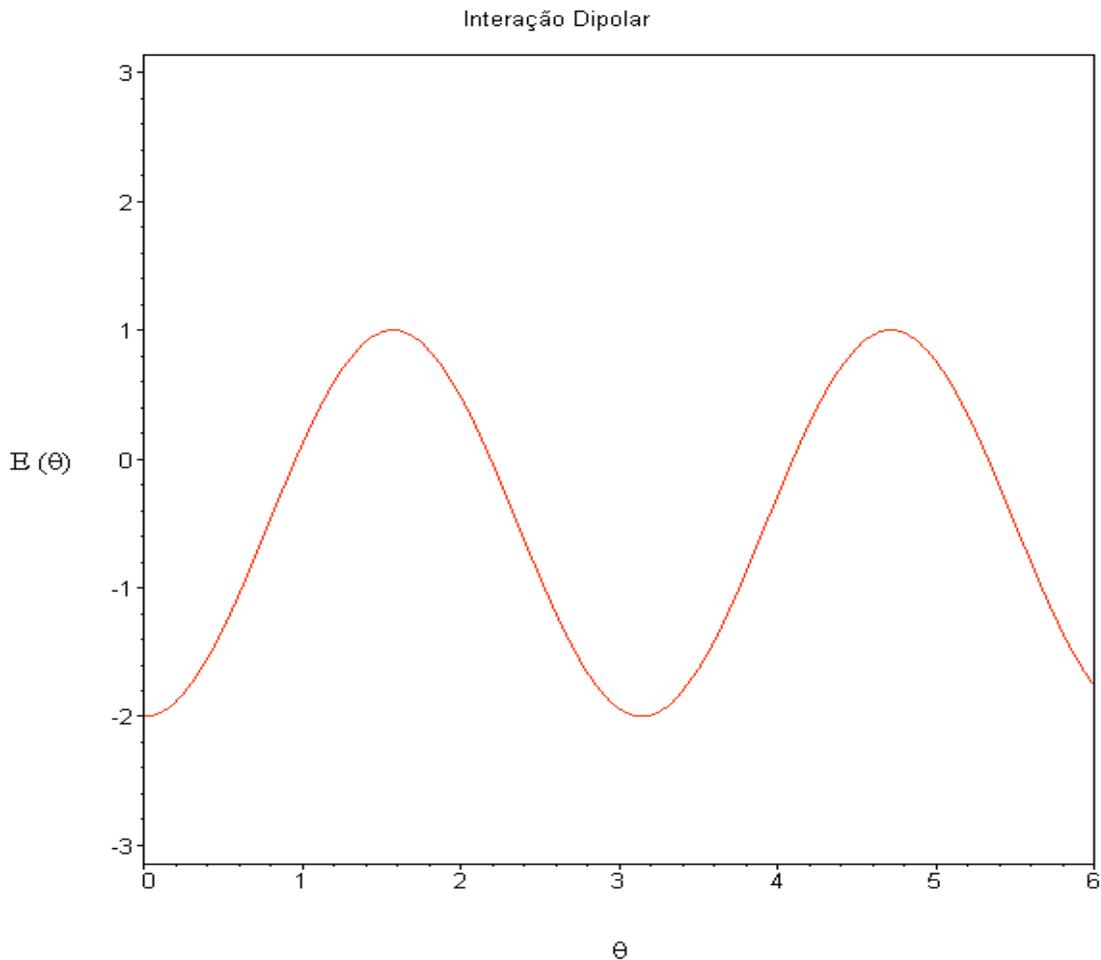
$$E_{ij} = \frac{\mu^2}{r_{ij}^3} [1 - 3 \cos^2 \theta] \quad (2.18)$$

Através da equação (2.18) fica evidente a relação entre a distância entre os momentos magnéticos e o ângulo entre eles, tendo assim uma configuração mais energética ou menos energética (fig. 2.12 – esquerda) em relação ao ângulo e a distância entre eles. A variação desta energia é do tipo senoidal e é ilustrada na fig. 2.13, onde este gráfico representa a variação da energia em função do ângulo entre dois momentos magnéticos. É importante notar que a intensidade desta interação pode ser modificada se alteramos, basicamente, o ângulo entre os dipolos e a distância entre eles. Outra forma de se modificar a intensidade da interação dipolar é alterando de alguma maneira o valor dos momentos magnéticos.



*Fig 2.12 – Direita: Distância entre dois momentos magnéticos e o ângulo entre eles; Esquerda: Configuração mais energética (a) e menos energética (b, segundo os ângulos entre os momentos magnéticos).*

Neste presente trabalho, como as amostras são formadas por fitas de pequena espessura (tipicamente da ordem de Angstroms) e espaçadas periodicamente umas das outras em um substrato isolante (quartzo ou vidro), podemos considerar que existem, preferencialmente, interações dipolares e magnetostáticas atuando nas amostras, portanto não há necessidade de se estudar outros tipos de interação como, por exemplo, a interação descrita por Rudeman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Sendo assim, todo o tratamento teórico será embasado na interação dipolar e anisotropias magnéticas que são intrínsecas ao tipo de material magnético estudado.



*Fig 2.13 – Variação da energia dipolar  $E$  (u.a.) em função do ângulo, em radianos, entre dois dipolos magnéticos ( $\theta$ ).*

Neste capítulo foram abordados alguns tópicos importantes relacionados ao estudo de materiais ferromagnéticos em geral. Foram definidas as anisotropias que podem ser observadas em filmes finos FM, tendo-se assim uma série de propriedades nas quais podemos alterar e modificar, por meio de um tratamento adequado ou através do processo de fabricação destes. Vimos também que a formação de domínios depende da anisotropia e da energia de troca e da forma das amostras, bem como o tipo de material magnético utilizado. Esses fatores são determinantes nas propriedades magnéticas exibidas por eles. Portanto, toda uma engenharia para a produção de materiais magnéticos pode ser introduzida e estudada observando os parâmetros importantes para tal.





# Capítulo 3

## Processo de litografia holográfica

### 3.1 – Exposição holográfica

Na produção de estruturas magnéticas com dimensões sub-micrométricas utilizamos um processo chamado de litografia holográfica ou interferométrica. Este processo consiste em gravar padrões de interferência formados por duas fontes luminosas coerentes em uma fotorresina sensível ao comprimento da luz incidente. Após a revelação da fotorresina as estruturas magnéticas são obtidas utilizando-se um processo chamado de lift-off (ilustrado na fig. 3.1). Existem vários tipos de resinas com sensibilidade a comprimentos de onda distintos, mas todas estas podem ser divididas em duas classes: positivas e negativas.

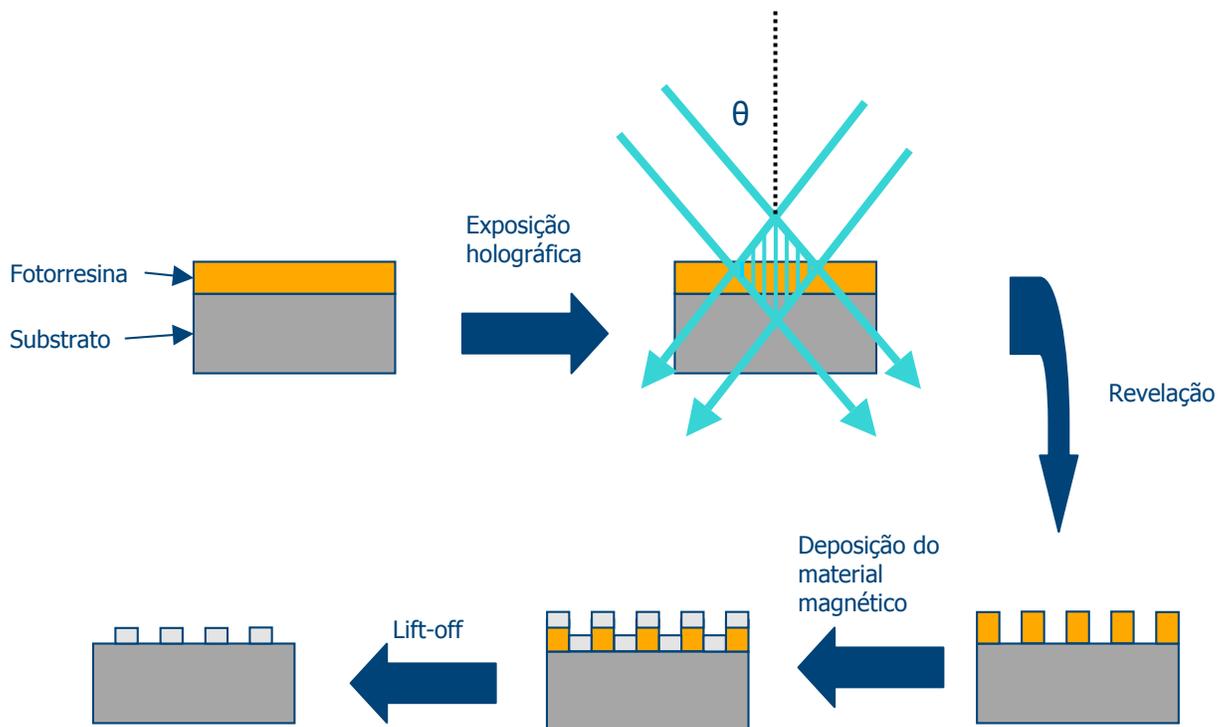
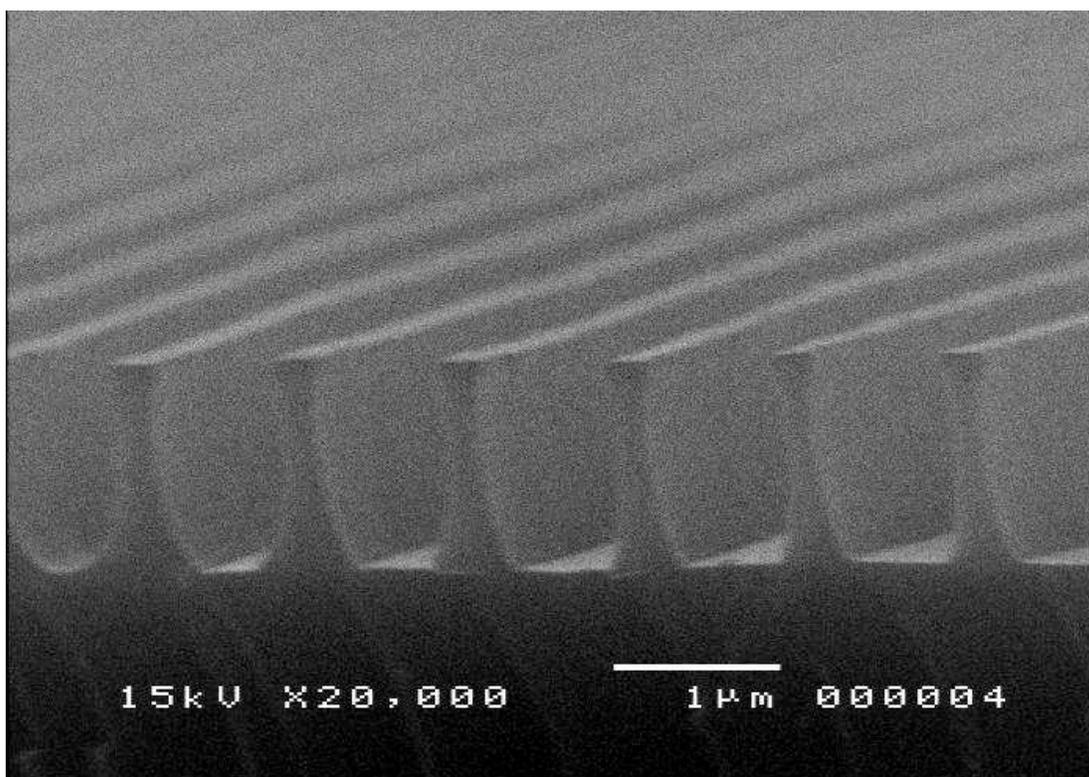


Fig. 3.1 – Esquema do processo completo de litografia holográfica utilizada.

As resinas do tipo positivo são aquelas em que a região que está sendo iluminada é sensibilizada de tal forma que, ao entrar no processo de revelação, toda a parte na qual a luz incidiu é removida pelo revelador. Já com as resinas do tipo negativo ocorre exatamente o contrário. Uma vez que uma região da resina é exposta à luz, ela se torna insolúvel no processo de revelação. Com isso, a região que não houve incidência de luz é removida, restando apenas aquela que foi sensibilizada.

A resina utilizada foi a AZ 1518 (fabricada pela Hoechst) que é positiva, sensível a comprimentos de onda na faixa do azul ( $\lambda = 458 \text{ nm}$ ) ao ultravioleta próximo ( $\lambda = 356 \text{ nm}$ ), além de ter alta resolução e permitir gravar períodos submicrométricos (ver exemplo na fig. 3.2).



*Fig. 3.2 – Imagem de microscopia eletrônica por varredura (MEV) de uma gravação revelada feita na resina AZ 1518.*

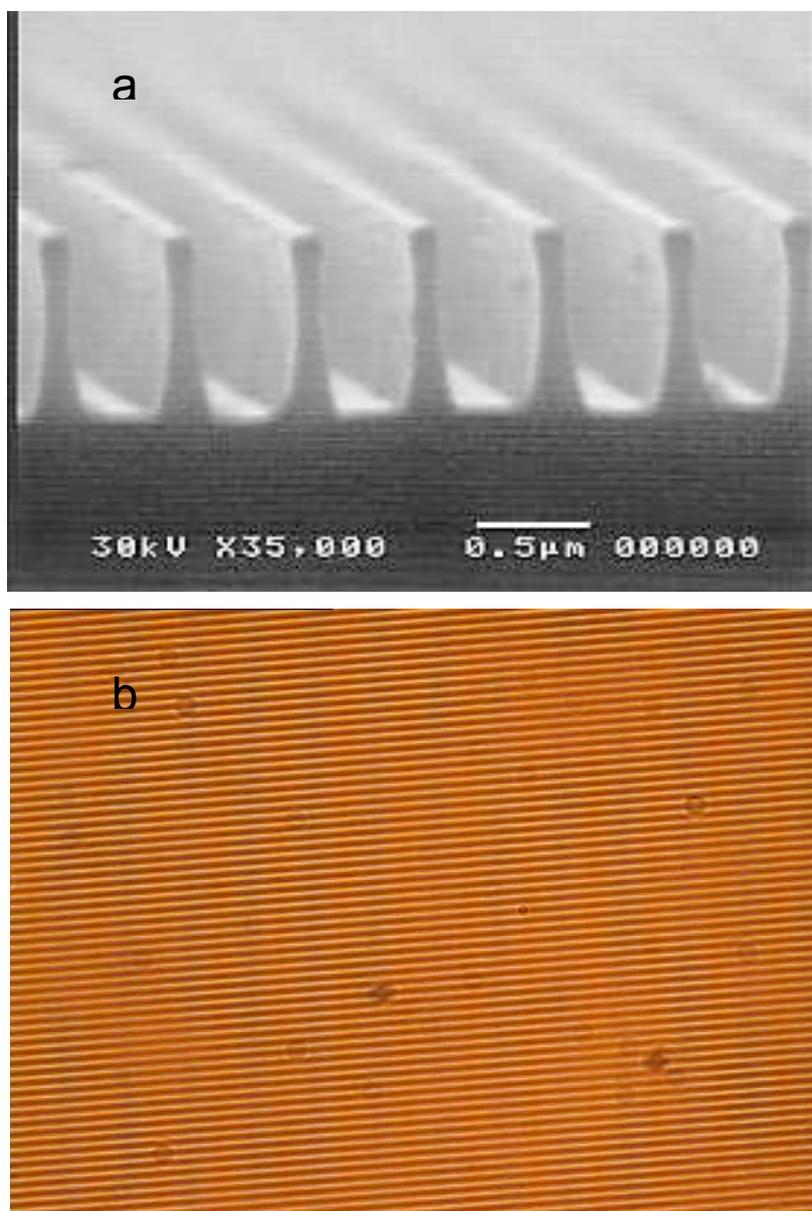
Como o período ( $p$ ) do padrão de interferência pode ser controlado facilmente variando-se o semi-ângulo ( $\theta$ ) formado pelos feixes interferentes (pois:  $2p \sin \theta = \lambda$ ), e é possível se gravar de uma só vez em toda área iluminada, esta técnica foi adotada para a

formação de estruturas magnéticas periódicas (ver fig. 3.2). A tabela 1 mostra uma comparação entre as diferentes técnicas de litografia onde se evidencia a razão pela qual escolhemos a litografia holográfica (ou interferométrica) dentre tantas outras para se trabalhar. As principais vantagens são o tempo de gravação (da ordem de poucos minutos) e a área máxima permitida pela técnica.

Técnica	Área máxima	Tamanho mínimo característico	Materiais	Espessura/Razão de aspecto
<i>E-beam</i> e eletrodeposição	200 x 200 $\mu\text{m}^2$	20 nm	Ni	700 nm/9.3:1
<i>E-beam</i> e <i>lift-off</i>	10 x 10 $\text{mm}^2$	55 nm	Ni, Co, Fe, NiFe, CoFe, MoNiFe, CoPt, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NdFeB, Fe <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub>	50 nm/1:2
<i>E-beam</i> e <i>etching</i>	750 x 750 $\mu\text{m}^2$	20 nm	Au/Co, NiFe, CoCrPt, Co, Co/Cu, Fe (001)	50 nm/2:1
<i>E-beam</i> e escrita direta	1 x 1 $\mu\text{m}^2$	10 nm	Co, Fe	20 nm/2:1
Raios-X	5 x 5 $\text{mm}^2$	88 nm	Co, NiFe	100 nm/1:1
Litografia de interferência e eletrodeposição	50 x 50 $\text{mm}^2$	60 nm	Co, Ni, Fe, NiCr	600 nm/4:1
Litografia de interferência e <i>lift-off</i>	200 x 200 $\text{mm}^2$	30 nm	Co, Ni, Fe, NiCr, MnNiAl, Co/Pt	120 nm/1.7:1
Litografia de interferência e <i>etching</i>	30 x 30 $\text{mm}^2$	40 nm	Co, Ni, Fe, NiCr, CoNi/Pt	120 nm/3:1
Pulsos fazendo a varredura da ponta de prova	0.3 x 0.3 $\mu\text{m}^2$	40 nm	Co, Ni, Fe, CoCr	55 nm/0.8:1
Deposição química fazendo a varredura da vaporização da ponta de prova	0.1 x 0.1 $\text{mm}^2$	10 nm	Fe	120 nm/6:1
Nanoimpressão	30 x 30 $\text{mm}^2$	25 nm	Ni	400 nm/6:1
<i>Step growth</i>	30 x 30 $\text{mm}^2$	60 nm	Ni, NiFe, Co/Cu, NiFe/Cu	280 nm/1.3:1

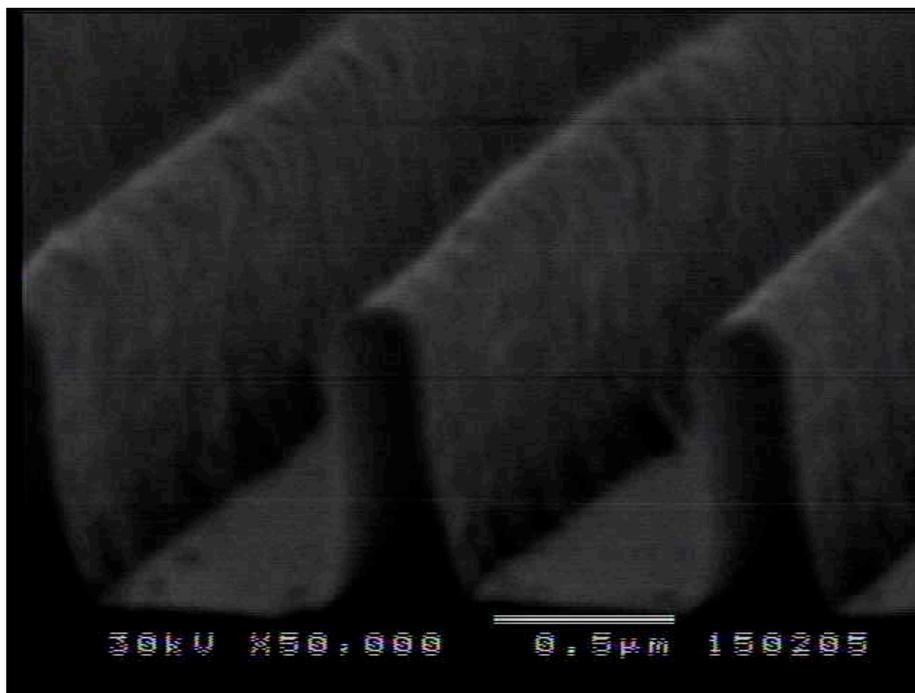
*Tabela 1 – Tabela comparativa entre algumas das técnicas litográficas utilizadas mostrando as suas vantagens e limitações [10].*

Foram realizados, também, testes utilizando uma outra resina chamada SC 1827 recentemente adquirida, que tem maior resolução, permitindo a gravação de períodos menores que  $0.5 \mu\text{m}$ . Na imagem de MEV podemos observar estruturas com razão de aspecto de aproximadamente 6:1 gravadas nesta resina para o período de  $0,6 \mu\text{m}$ . Nas figuras 3.3 e 3.4 podemos visualizar as estruturas gravadas utilizando-se a resina SC 1827.



*Fig. 3.3 - (a) Imagem de MEV e (b) de microscopia óptica de uma gravação feita na resina SC 1827 sobre substrato de vidro com periodicidade de  $0.5 \mu\text{m}$ .*

Um dos cuidados que se deve ter no processo de revelação, senão o mais crítico, é o tempo de revelação das amostras expostas. Para se obter um padrão mais retangular possível – que é o ideal para litografia – é necessário que não se deixe revelar as amostras por um tempo demasiado longo (como mostrado na amostra da fig. 3.4). Revelar acima do tempo ideal acarreta, entre outras coisas, um perfil arredondado das estruturas bem com a remoção completa da fotorresina, pois o padrão de luz, formado pelas franjas, é senoidal.



*Fig. 3.4 – Estrutura que foi revelada para a resina SC 1827 com um tempo de revelação acima do ideal para a dada energia de exposição (350 mJ/ 19s).*

Ambas resinas foram utilizadas para servir como máscaras para posteriores deposições dos materiais magnéticos.

Tabela dos parâmetros utilizados na gravação e revelação das fotorresinas.

Resina	Energia de exposição	Tempo de revelação	Revelador
AZ 1518 (1:1)	400 mJ	45 s	MIF 312 (1:1)
SC 1827 (1:1)	300 mJ	17 s	Microdeposit (1: 2.5)

*Tabela 2 – Tabela das condições de fotogração das máscaras de fotorresina.*

### ***3.2 – Sistema de estabilização do interferômetro***

Gravar estruturas pequenas e com alta razão de aspecto, utilizando o método de interferometria, requer uma grande estabilidade das franjas de interferência enquanto são projetadas sobre a fotorresina. Por isso é necessário um controle rigoroso e contínuo da posição das franjas de forma a garantir um alto contraste e uma boa reprodutibilidade do processo de gravação. Muitos efeitos como vibrações mecânicas ou variações térmicas podem gerar variações de caminho óptico entre os dois braços do interferômetro, provocando movimento das franjas.

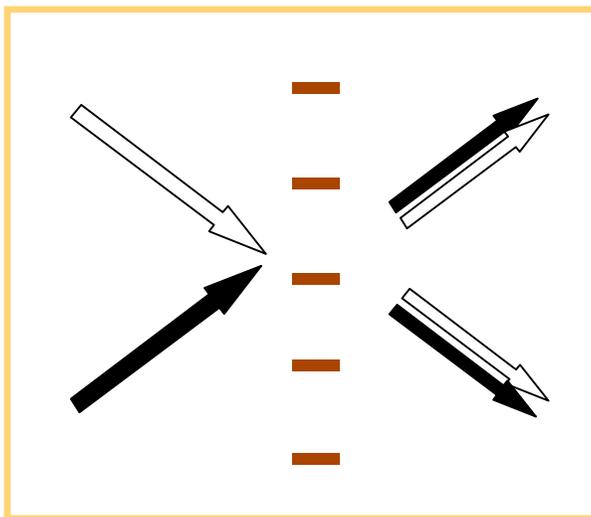
Ao longo dos anos foram sugeridas várias propostas de sistemas estabilização. A primeira tentativa de se construir um sistema de estabilização foi proposta por Neumann & Rose em 1967 [30]. O sistema consistia basicamente em utilizar lentes objetivas de microscópios para amplificar o padrão de interferência formado, e projetá-lo sobre um fotodetector com área menor do que o período das franjas. Com isso, o sinal do detector era sensível a variações nas franjas e podia ser usado para corrigir ou compensar o caminho óptico de um dos braços do interferômetro, através de um atuador piezoelétrico. O problema desta técnica era a falta de um controlador de fase para saber se as franjas estão se movendo para a esquerda ou para a direita.

Pouco tempo depois (1977), MacQuigg [31] aperfeiçoou os sistemas propostos por Neumann & Rose e Johanson *et al* introduzindo um sistema de detecção síncrona e adicionando um controlador de fase ativo (lock-in amplifier). Como o lock-in é sensível à fase da onda (*phase sensitive*), podemos medir diretamente a derivada do padrão de interferência e assim é possível saber em que direção às franjas estão se movendo.

Outro melhoramento foi proposto por Johanson *et al* (1976) que se baseava em substituir as objetivas para amplificação do padrão de franjas por uma rede ou máscara previamente gravada. Desta forma quando as franjas estão fora de fase em relação à máscara recolocada na devida posição onde foi construída, um padrão do tipo de franjas de Moiré de período macroscópico é observado. Qualquer movimento ou deformação no padrão de interferência se converte numa igual deformação do padrão de Moiré.

Uma explicação para o aparecimento deste Moiré vem do fato de ocorrer interferência entre o feixe transmitido e o outro feixe difratado pela máscara, com ângulos

muito próximos de zero (fig. 3.5). Uma desvantagem desta técnica é o fato de termos sempre que fazer uma nova máscara caso seja mudado o período de gravação. Além disso, o controle das franjas é feito na posição da máscara de referência e não da amostra, devendo ser a amostra colocada o mais próximo possível da máscara de referência.



*Fig 3.5 – Esquema da mistura de ondas entre o feixe transmitido e o difratado.*

Em 1987 foi proposto o uso da própria fotorresina que está sendo gravada [32] como máscara para amplificação e controle das franjas de interferência. Este método é muito mais eficaz do que os outros sugeridos anteriormente na literatura, pois não requer a gravação prévia de uma máscara além de monitorar o próprio local onde está sendo feita a gravação.

O esquema da montagem experimental utilizada para as exposições pode ser visto na fig. 3.6 onde podemos ver todo o interferômetro utilizado.

A mudança do período dos padrões de interferência é feita pela rotação de dois goniômetros que suportam os espelhos colimadores e é controlada via PC (computador).

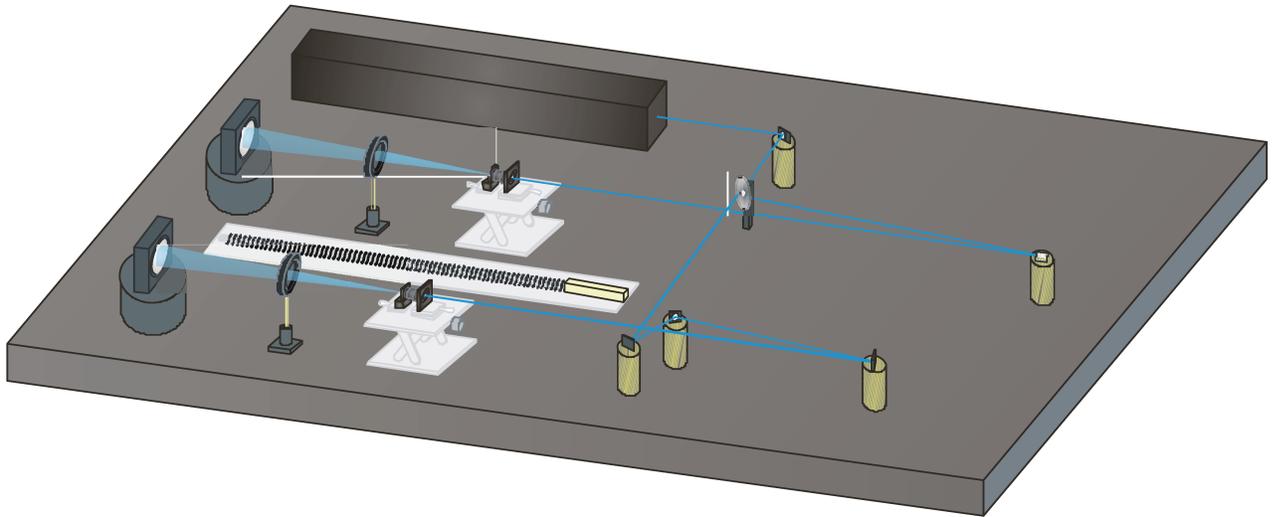


Fig 3.6 – Esquema da montagem holográfica utilizada.

O elemento ativo (que corrige as fases) é um espelho suportado por um cristal piezoelétrico colocado em um dos braços do interferômetro (PZT). Este conjunto PZT é alimentado por uma fonte de alta tensão que amplifica o sinal de modulação e o sinal de correção fornecido pelo amplificador lock-in (vide esquema da fig. 3.7).

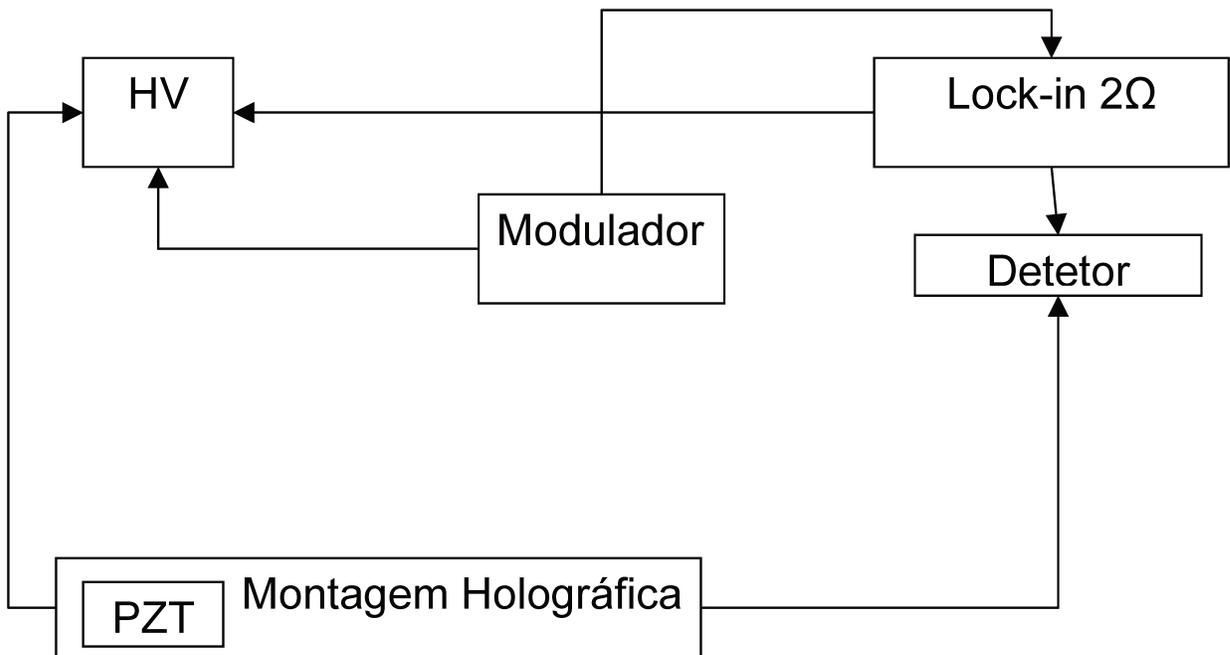


Fig 3.7 – Descrição do sistema eletrônico de realimentação [33, 34].

### ***3.2.1 – Descrição matemática do funcionamento do sistema de estabilização das franjas***

Como a fotorresina é sensível a exposição luminosa, as suas constantes ópticas mudam com o tempo de exposição nas áreas iluminadas. Considerando-se apenas mudanças no índice de refração (que são dominantes do ponto de vista de difração), podemos descrever a modulação espacial que se forma na fotorresina durante a exposição do padrão de franjas por:

$$n = n_0 + n_1 \cos(Kx) \quad (3.1)$$

onde  $n$  é o índice de refração,  $K = \frac{2\pi}{p}$  e  $x$  é a coordenada perpendicular ao padrão de

franjas e  $p$  é o período das franjas de interferência. Cada um dos feixes incidentes será difratado por esta modulação gerando ondas difratadas que coincidem com as direções dos feixes transmitidos. A intensidade medida por um fotodetector posicionado atrás da amostra em cada direção  $E_R$  é dada então pela interferência entre uma onda transmitida e uma outra difratada:

$$I_R = \eta_0 I_1 + \eta_1 I_2 - 2\sqrt{\eta_0 \eta_1 I_1 I_2} \cos(\varphi) \quad (3.2)$$

onde  $I_1$  e  $I_2$  são, respectivamente, a intensidade das ondas incidentes,  $\eta_0$  e  $\eta_1$  são as eficiências de difração da ordem zero e da primeira ordem difratadas por transmissão. O ângulo  $\varphi$  é a diferença de fase entre as ondas interferentes (ordem zero e primeira difratadas) na direção  $I_R$ . Para redes de fase como é o caso da modulação de índice [35]:

$$\varphi = \psi + \frac{\pi}{2} \quad (3.3)$$

onde  $\psi$  é a diferença de fase entre o padrão de interferência e a modulação de referência.

Como estamos alimentando o PZT com uma tensão alternada (AC), então a fase  $\psi$  deve ser substituída por uma modulação  $\psi + \psi_d \sin(\Omega t)$ , onde  $\Omega$  é a frequência da tensão alternada e sua amplitude  $\psi_d$  será proporcional à do sinal de tensão fornecido pelo modulador. Fazendo uma substituição direta desta nova fase na eq. (3.2) obtemos,

$$I_R = \eta_0 I_1 + \eta_1 I_2 - 2\sqrt{\eta_0 \eta_1 I_1 I_2} \sin[\psi + \psi_d \sin(\Omega t)] \quad (3.4)$$

A função  $\sin[\varphi + \varphi_d \sin(\Omega t)]$  pode ser expandida em uma base de funções de Bessel o que nos dá

$$\sin[\psi + \psi_d \sin(\Omega t)] = \sin(\varphi) \left[ J_0(\psi_d) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(\psi_d) \sin(2n\Omega t) \right] - \cos(\varphi) \left[ 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n+1}(\psi_d) \cos[(2n+1)\Omega t] \right]$$

Substituindo esta expansão na eq. (3.4) finalmente obtemos,

$$\begin{aligned} I_R &= I_R^{dc} + I_\Omega + I_{2\Omega} + I_{3\Omega} + \dots \\ I_R^{dc} &= \eta_0 I_1 + \eta_1 I_2 - 2J_0(\psi_d) \sqrt{\eta_0 \eta_1 I_1 I_2} \cos(\psi) \\ I_\Omega &= -4J_1(\psi_d) \sqrt{\eta_0 \eta_1 I_1 I_2} \cos(\psi) \cos(\Omega t) \\ I_{2\Omega} &= 4J_2(\psi_d) \sqrt{\eta_0 \eta_1 I_1 I_2} \sin(\psi) \sin(2\Omega t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Aqui percebemos o aparecimento de vários harmônicos fundamentais gerados pela frequência  $\Omega$  do oscilador. Isto nos dá a possibilidade de utilizar um amplificador lock-in para selecionarmos estes harmônicos. Se selecionarmos o 1<sup>o</sup> harmônico mediremos um sinal proporcional a  $\cos\psi$ , enquanto que se selecionarmos o 2<sup>o</sup> harmônico teremos um sinal proporcional a  $\sin\psi$ .

Se realimentarmos agora o PZT com o sinal medido pelo amplificador lock-in sintonizado no segundo harmônico, a fase  $\psi$  resultante no sistema será dada por:

$$\psi = \psi_0 + A \sin\psi \quad (3.6)$$

Para ampliações muito grandes isto resulta em:

$$\frac{\psi - \psi_0}{A} = \sin \psi \cong 0 \Rightarrow \psi = 0, \pi, 2\pi, \dots \quad (3.7)$$

onde  $\psi = 0$  significa que o padrão de interferência está em fase com a modulação que está sendo gravada.

Se realimentarmos o sistema utilizando o primeiro harmônico ao invés do segundo, a condição da eq. (3.7) implica que temos que ter  $\cos \psi = 0$ , o que significa que o padrão de interferência estará, em relação a grade formada, com  $\frac{\pi}{2}$  de diferença de fase. Portanto estaremos apagando o holograma que está sendo formado constantemente, pois o sistema não entrará em equilíbrio, em contraste com a estabilização no segundo harmônico cujo padrão de interferência está em fase com o holograma formado ( $\psi = 0$ ).

### ***3.3 – Deposição do material magnético sobre a matriz***

Esta parte foi desenvolvida no Laboratório de Microfabricação situado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Depois de gravadas as amostras, as deposições dos materiais magnéticos foram feitas no LNLS utilizando um DC magnetron sputtering com uma pressão de base de  $2 \times 10^{-7}$  mbar. As deposições foram feitas em uma atmosfera de argônio com pressão de  $4 \times 10^{-3}$  mbar em uma taxa de deposição de 1 Å/s. Os materiais magnéticos depositados foram: Ni, Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (permalloy) e Co em diferentes espessuras na faixa de 300 a 500 Å (ver fig. 3.8).

Antes das deposições por sputtering foi feita a limpeza da superfície das máscaras utilizadas, para evitar que uma pequena camada de fotorresina residual impedisse a deposição no substrato utilizado (vidro e quartzo). Esta camada de fotorresina é muito prejudicial na etapa de lift-off, pois como atacamos a resina com acetona, se houver algum

resquíio de fotorresina recobrimdo o substrato, o metal depositado sobre este resíduo também será retirado após o ataque com acetona. Este tratamento feito em todas as máscaras foi promovido por meio de um ataque com plasma de  $O_2$  (*plasma etching*). Somente após este processo, que é de grande importância, as máscaras foram depositadas com o material magnético.

Após as deposições, para o processo lift-off utilizamos acetona em uma cuba de ultra-som para garantir que toda a fotorresina tenha sido retirada, restando apenas o material desejado [26].

Algo que é importante ressaltar é que o campo do magnetron sputtering é capaz de induzir uma organização da camada ferromagnética, fornecendo um sentido para o eixo fácil e assim obtemos o efeito de anisotropia de troca sem a necessidade de resfriamento com campo aplicado.

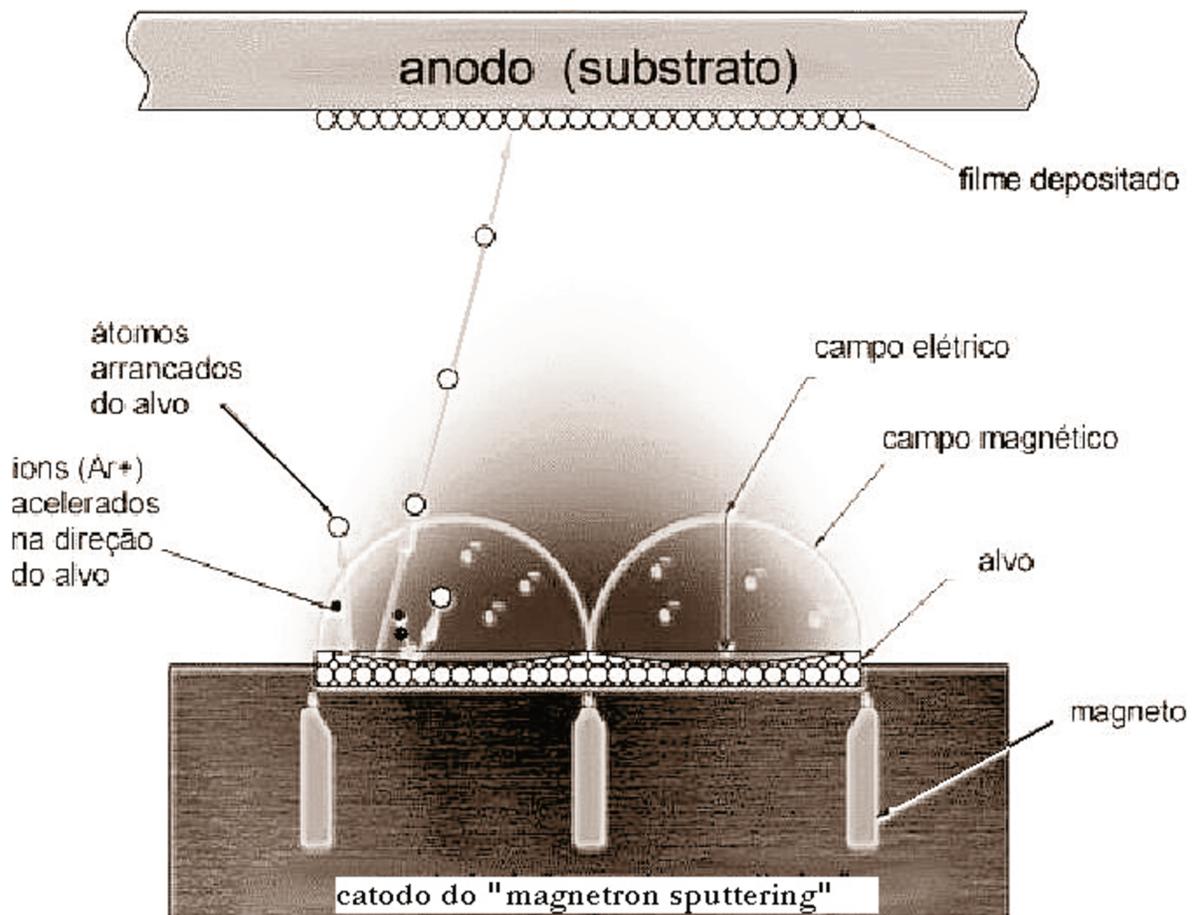


Figura 3.8 – Ilustração do sistema de deposição magnetron sputtering.





# Capítulo 4

## Técnicas experimentais utilizadas

### 4.1 – Microscopia

Com o objetivo de se controlar a qualidade do processo litográfico, desde a confecção das máscaras até o processo final de lift-off, foram feitas imagens das amostras utilizando um microscópio de varredura eletrônico (MEV) e um microscópio de força atômica (MFA), além de um microscópio óptico convencional. Cada uma destas técnicas tem diferentes peculiaridades. O MFA foi inventado em 1986 por Binning, Quate e Gerber. Como outros microscópios de varredura por ponta de prova, o MFA utiliza uma ponta de prova muito fina que se move sobre a superfície da amostra para a obtenção da imagem. O esquema deste microscópio pode ser visualizado na fig. 4.1. Existem dois modos, que são os mais usuais, de se conseguir imagens utilizando este microscópio. O primeiro é chamado de modo de contato. Neste modo a ponta do MFA é mantida muito próxima da amostra e através de forças de repulsão é feita da imagem. Entretanto, as forças laterais as quais a ponta está sujeita pode fazer com que ela seja arrastada na direção da amostra. O segundo é chamado de modo de *tapping*. Neste modo o cantilever do MFA oscila na sua respectiva frequência de ressonância (em geral alguns kHz) e é posicionado sobre a superfície do espécime. Desta forma a ponta toca a superfície em uma pequena fração de segundos determinada pela sua frequência de ressonância, e com isso as forças laterais são drasticamente reduzidas. As imagens de MFA foram obtidas pela Dra. A. Asenjo no Instituto de Ciências dos Materiais de Madrid (Espanha).

O MEV diferentemente do MFA utiliza um feixe de elétrons altamente energéticos para analisar objetos em uma escala reduzida. O primeiro MEV foi fabricado em 1942 e começou a ser comercializado por volta de 1965. O feixe que é produzido por um canhão de elétrons passa por uma lente condensadora que tem o intuito de modificar a forma do feixe e limitar a quantidade de corrente no feixe, como é visto na fig. 4.2. Depois o feixe

passa por uma abertura condensadora que elimina elétrons que incidem nela com um ângulo muito grande. Uma segunda lente condensadora é inserida logo após e faz com que os elétrons se tornem um feixe fino, conciso e coerente. Uma abertura objetiva é agora colocada para selecionar o feixe fazendo com que os elétrons com ângulos maiores que a abertura sejam eliminados.

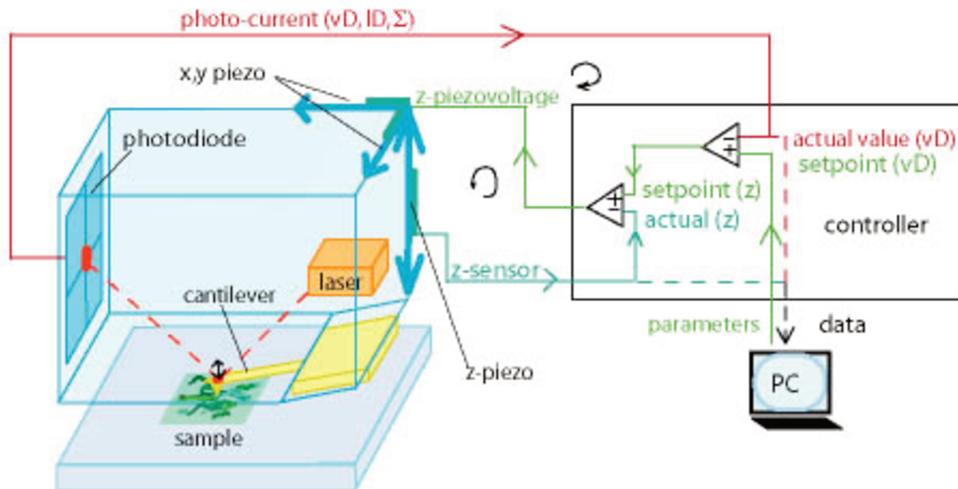


Fig. 4.1 – Ilustração do funcionamento de um MFA.

Finalizando, o feixe atravessa um conjunto de bobinas que o deflete e uma lente objetiva que o focaliza no objeto. A interação entre o feixe e o objeto é detectada e assim a imagem é formada. A foto do microscópio utilizado, que fica no Laboratório de Óptica (LO) da Unicamp, é visto na fig. 4.3.

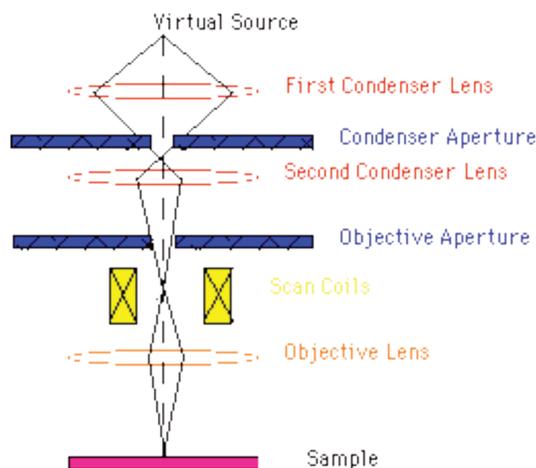
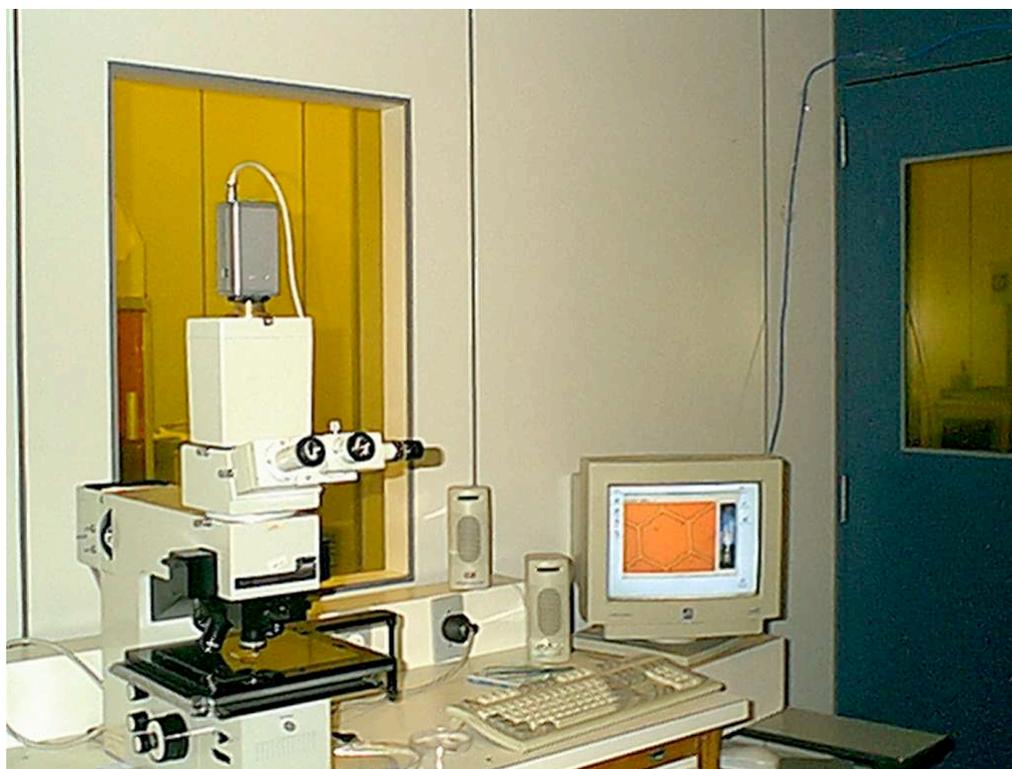


Fig 4.2 – Esquema de um MEV mostrando em detalhes as diferentes etapas que um feixe de elétrons atravessa antes de interagir com o objeto.



*Fig 4.3 – MEV utilizado para a obtenção das imagens das amostras estudadas.*

Os microscópios óticos modernos são muito mais poderosos do que os pequenos instrumentos usados pelos cientistas no início do século XVII. Eles são dotados de dois sistemas de lentes de cristal (*oculares* e *objetivas*) que produzem ampliações de imagem que vão em geral de 100 a 1000 vezes, deste modo revelando detalhes, até então invisíveis para nossa visão (ver fig. 4.4).



*Fig 4.4 – Microscópio ótico do LO utilizado na aquisição das imagens.*

## 4.2 – *Medidas de magnetização*

A caracterização magnética foi feita utilizando-se um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) modelo 7400 VSM da Lake Shore, e um magnetômetro SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) modelo MPMS XL7 da Quantum Design. Nestes equipamentos foram realizadas medidas de histerese. Esses equipamentos se encontram no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) da Unicamp.

O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Com este equipamento é possível se fazer medidas numa faixa de temperatura que vai desde 2 a 380 K. Este magnetômetro supercondutor requer He líquido para o seu funcionamento e uma curva de histerese medida por ele demora em torno de 3 horas. A grande vantagem deste equipamento é a qualidade das curvas medidas e a sua sensibilidade de detecção de momentos magnéticos ( $\sim 10^{-8}$  emu), pois o sinal de ruído neste equipamento é muito baixo. Além disso, o campo máximo atingido é de  $\pm 7$  T.

O MAV funciona através da variação da voltagem induzida nas bobinas coletoras pelo material magnético. Este equipamento tem sensibilidade da ordem de  $10^{-6}$  emu e pode operar numa faixa de temperatura de 5 a 1273 K. Para o seu funcionamento, em baixas temperaturas, pode ser utilizado ou N<sub>2</sub> ou He líquidos. O campo máximo atingido por ele é de 2,2 T. A grande vantagem deste equipamento é que as curvas de histerese são medidas em um tempo médio de 30 minutos, além de ter a facilidade de variar o ângulo entre a amostra e o campo aplicado facilmente.

Como as amostras estudadas têm uma espessura muito pequena (algumas centenas de Angstroms) o sinal captado pelos equipamentos (SQUID e VSM) é pequeno, sendo os momentos magnéticos da ordem de  $\mu$ emu's. No VSM a situação é ainda pior, pois o sinal das amostras é da ordem do sinal da vareta de quartzo utilizada para a medição, o que dificulta a realização das medidas uma vez que temos que centrar as amostras com relação às bobinas coletoras do equipamento, e esta centragem é feita através do monitoramento do sinal da amostra. Este sinal, em ambos os casos, é captado por bobinas sensoras conhecidas também como gradiômetros. A grande diferença é que no SQUID esses gradiômetros são muito mais sensíveis à indução de corrente do que no MAV. Outra diferença é que no

SQUID está medida é DC (amostra não oscilante) enquanto que no MAV existe uma frequência de vibração da amostra e esse sinal é captado por um amplificador *lock-in*.

### 4.3 – Difração de Raios-X (DRX)

A DRX é uma técnica poderosa que é usada unicamente para identificar fases cristalinas presentes nos materiais e para medir suas propriedades estruturais, como por exemplo, a epitaxia, tamanho de grãos e orientações preferenciais. A DRX também pode ser usada para determinar a espessura de um filme fino ou multicamadas, bem como a estrutura atômica em materiais amorfos e nas interfaces. A DRX não é uma técnica de contato e nem destrutiva, prerrogativa que a torna ideal para estudos *in situ* (ver fig. 4.5). Medidas de DRX em filmes finos são importantes para muitas aplicações tecnológicas pela sua habilidade em determinar tensões e por identificar as diferentes fases existentes num material.

Esta técnica, quando aplicada aos materiais magnéticos, é usada para identificar fases e determinar as orientações preferenciais, já que estas informações podem determinar as suas propriedades magnéticas.

As medidas de DRX foram feitas no laboratório de Difração de Raios-X da Unicamp pelo Dr. Oscar Agüero.

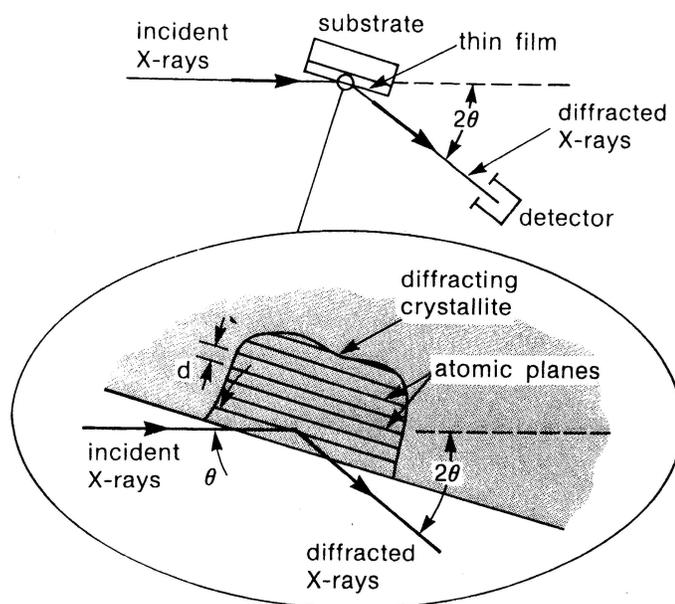


Fig 4.5 – Características básicas de um experimento típico de DRX.

#### 4.4 – Ressonância Ferromagnética (RFM)

Este é o fenômeno da absorção ressonante de uma radiação eletromagnética externa por um material ferromagnético. O sinal de RFM é medido a partir do monitoramento da absorção de microondas no material estudado como função do campo DC aplicado  $H_0$ . Em estudos de filmes finos por RFM, a amostra é inserida numa cavidade ressonante de microondas e um campo externo é modulado com uma componente de baixa frequência. A cavidade de microondas realça as perdas por RFM e a frequência externa de modulação permite que seja usado um amplificador *lock-in* para a obtenção dos dados. Em geral as frequências de modulação variam entre 100 – 200 Hz e são suficientes para melhorar a relação sinal-ruído e ao mesmo tempo campos espúrios dependentes dos sinais com altas frequências de modulação são evitados.

A amostra é posicionada na região de máxima amplitude de intensidade do campo magnético da radiação numa cavidade ressonante. Nessas condições, ela pode absorver energia da onda eletromagnética e as alterações que esta absorção provoca na onda são a origem do sinal detectado experimentalmente, baseado no qual, são feitos os estudos das características físicas das amostras. As perdas de energia da onda são medidas monitorando-se a amplitude do seu campo elétrico refletido por meio de um diodo detector.

Assim, uma curva de absorção é proporcional a parte imaginária da susceptibilidade magnética ( $\chi''$ ) e tem o formato da curva apresentada na figura 4.6. Nesta figura também apresentamos os principais parâmetros espectrais que utilizamos para as análises dos resultados experimentais mostrados nos próximos capítulos: campo externo para ressonância ( $H_\rho$ ), largura a meia altura ( $\Delta H$ ) e amplitude ( $A$ ). Também é comum a utilização da largura e da amplitude pico a pico ao invés de largura a meia altura e amplitude.

Em geral, mantém-se a frequência da radiação fixa (a menos de uma pequena margem para ajustes) e varia-se a intensidade do campo  $H_0$  para se obter a condição de ressonância. O procedimento de modular o campo  $H_0$  leva a um espectro proporcional à derivada da curva de absorção em relação ao campo  $H_0$  se a amplitude de modulação é muito menor que a largura da linha de absorção. Isto ocorre porque a amplitude do sinal

detectado, que tem a mesma frequência da modulação, é aproximadamente proporcional à inclinação da linha de absorção no ponto central do intervalo de oscilação do campo. Naturalmente, o período de oscilação deve ser muito menor que o tempo de varredura do campo  $H_0$ .

As medidas de RFM foram feitas pelo Dr. J.G.S. Duque no Centro Atômico de Bariloche (Argentina) usando um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica da BRUKER ESP-300, com uma frequência de microonda de 9.57 GHz aproximadamente (banda X). As dimensões das amostras medidas foram 3mm x 3 mm. Todos os espectros que serão apresentados foram obtidos a temperatura ambiente.

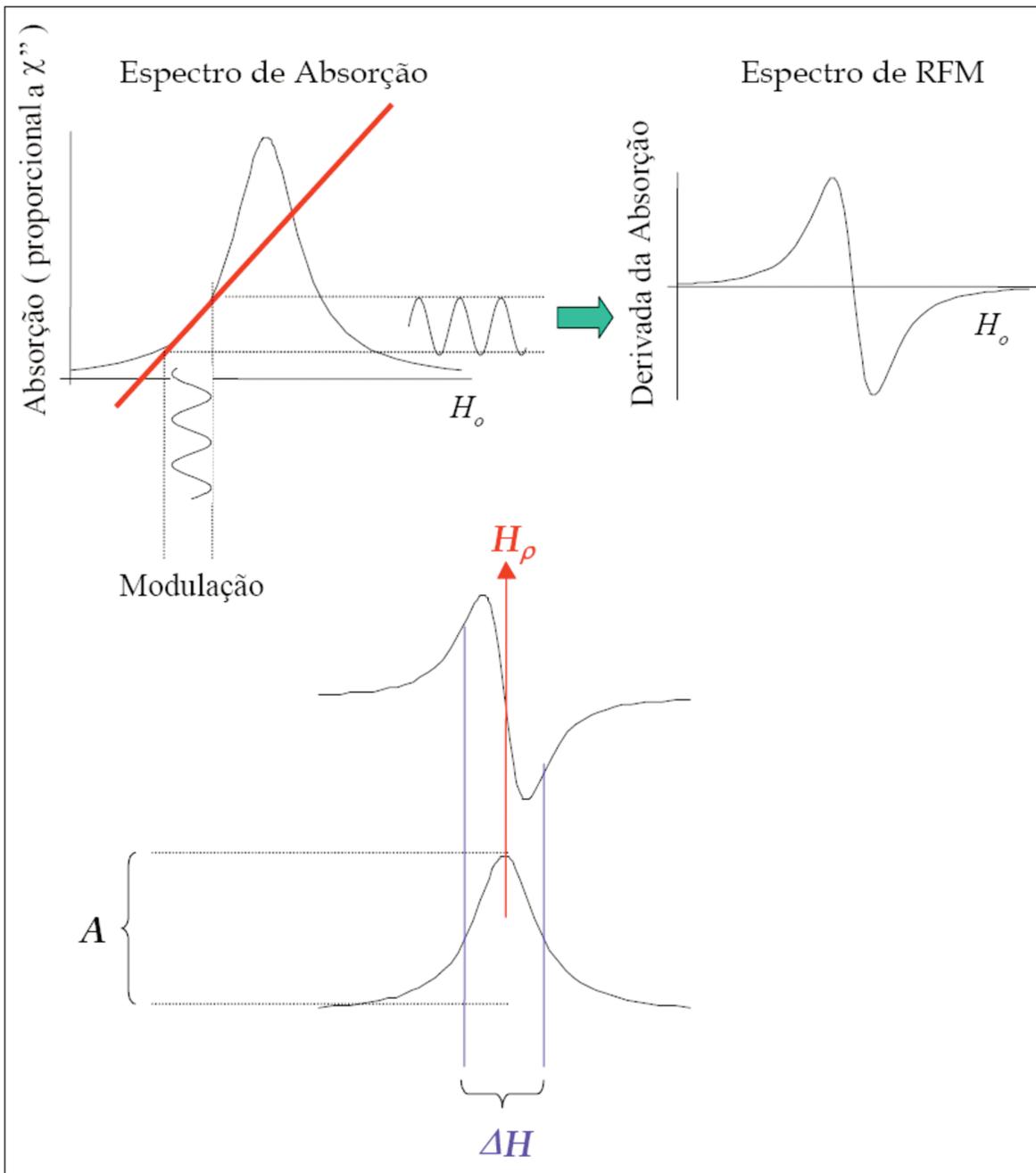


Fig 4.6 – Exemplo de uma curva de absorção e a da sua derivada, obtida através de um amplificador lock-in. Podemos ver também a definição dos principais parâmetros de RFM: o campo ressonante ( $H_\rho$ ), a largura a meia altura ( $\Delta H$ ) e a amplitude ( $A$ ) [36].





# Capítulo 5

## Resultados obtidos para as amostras de $Ni_{80}Fe_{20}$

### 5.1 – Caracterização estrutural

Após a produção das amostras, a sua qualidade deve ser determinada por uma caracterização estrutural. Para as amostras aqui estudadas foram empregadas as seguintes técnicas: Microscopia óptica, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia de força atômica (MFA) e Difração de Raios-X (DRX).

As diferentes amostras foram classificadas de acordo com o mostrado na tabela 3.

Amostra	Período (nm)	Espessura (Å)
NiFe1	800	300
NiFe2	800	500
NiFe3	700	400
NiFe4	1000	400
NiFe5	1300	400
NiFe6	1600	400

Tabela 3 – Dados e nomenclatura das amostras investigadas compostas por  $Ni_{80}Fe_{20}$  (permalloy).

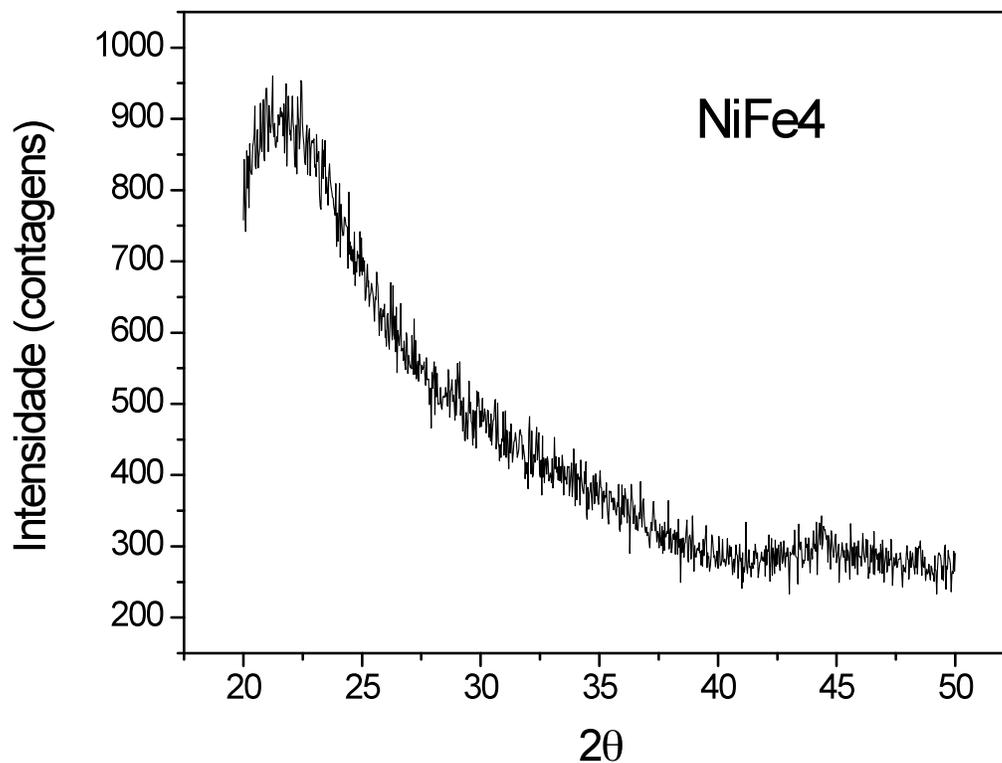
Dentre estas amostras, a denominada NiFe3 foi descartada por apresentar muitos defeitos estruturais (fitas incompletas).

Primeiramente, apresentaremos os dados obtidos por DRX, seguido pelas imagens obtidas pelas diferentes microscopias. Em seguida, serão apresentados os dados de magnetização e ressonância ferromagnética das amostras.

### 5.1.1 –Difração de Raios-X

Para tentar estudar a composição e informações a respeito da estrutura das amostras foram realizadas medidas de DRX. Outras técnicas também podem ser utilizadas para isso, mas a que estava disponível foi a DRX.

Entretanto, a DRX convencional em filmes finos não é a técnica mais indicada para se conseguir informações relevantes da estrutura da amostra, pois a camada de material é muito fina e assim uma grande parte do sinal que é captado na DRX provém do substrato utilizado. No nosso caso foi utilizado um substrato amorfo isolante (quartzo).



*Graf. 5.1.1 –Espectro de difração da amostra NiFe4.*

No Graf. 5.1.1 podemos observar que existe um pico bem definido e extenso a partir de 20 graus. Este pico está associado ao substrato (quartzo). Contudo, podemos observar também um pico bem estreito e de baixa intensidade em torno de 45 graus, pico que é esperado para o permalloy. Este pico é uma evidência preliminar de que temos uma

estrutura de ordem nanométrica de permalloy, apesar de que a relação sinal-ruído não nos permita realizar conclusões definitivas.

### 5.1.2 – Microscopia

Utilizando os tipos de microscopia disponíveis foi possível visualizar os padrões transferidos e obter informações sobre imperfeições e a topografia das amostras. Exemplos de imagens obtidas pelo MFA são mostrados na fig. 5.1.2.

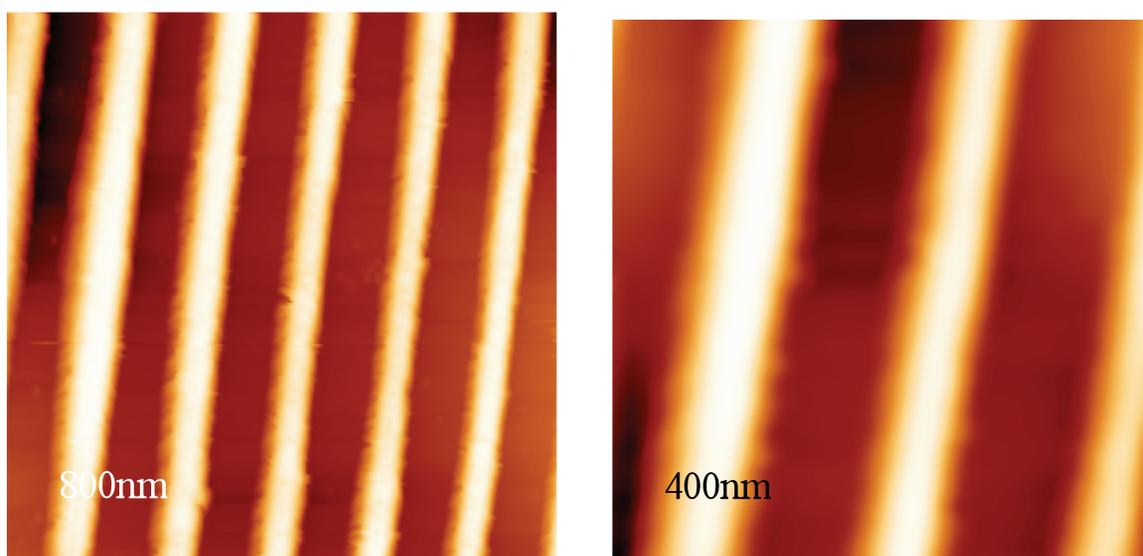
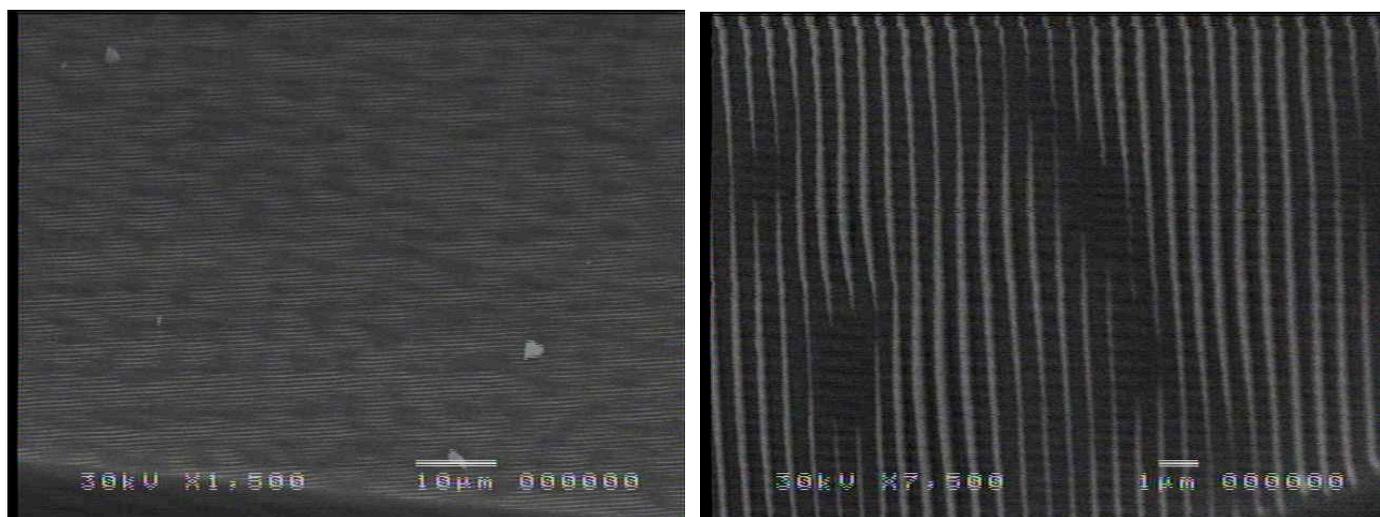


Fig 5.1.2 – Imagens feitas por MFA de uma amostra de  $Ni_{80}Fe_{20}$  com  $300 \text{ \AA}$ .

Todas as imagens de MFA foram feitas no Instituto de Ciências dos Materiais de Madri (ICMM) pela Dra. A. Asenjo. A amostra da fig. 5.1.2 foi feita via deposição por sputtering, conforme visto no capítulo anterior, e nela observamos um problema que é inerente à gravação holográfica: em algumas as amostras depositadas sobre quartzo e vidro, ocorre um fenômeno chamado *speckle*, que faz com que algumas regiões da resina recebam muito mais intensidade de luz do que outras. Os *speckles* aparecem na gravação holográfica quando o feixe luminoso incide nas bordas dos espelhos colimadores (ver fig.3.6). Portanto, o padrão de difração das bordas dos espelhos é repassado para o padrão de interferência que está sendo gravado, e estes causam os *speckles*. Isto implica que durante a revelação, estas regiões onde a intensidade da luz do laser for maior são mais removidas do que outra onde a intensidade foi menor. Com isto, ocorre a formação de linhas quebradas, locais onde a resina foi completamente retirada. Na figura 5.1.3 podemos ver o efeito dos *speckles* em

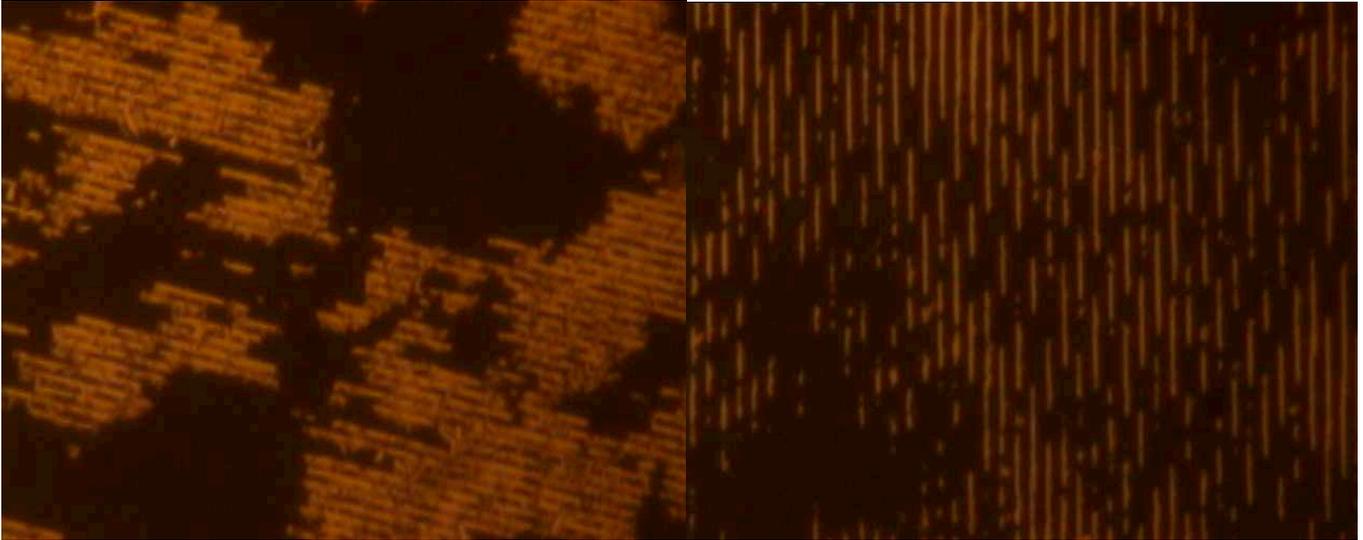
uma amostra para dois aumentos diferentes (1500x e 7500x). As regiões escuras foram pouco iluminadas pelo laser. Observa-se um certo padrão nessas regiões. Em termos práticos, estas falhas podem não ter uma grande influência nas propriedades magnéticas da amostra como um todo, pois como é observado na fig. 5.1.3, estas falhas são pequenas e de modo que persiste uma grande anisotropia de forma na direção das linhas, que torna difícil a magnetização das amostras quando aplicamos o campo magnético perpendicular às fitas. Contudo, uma medida de magneto-resistência seria inviável nestas amostras devido a essas irregularidades. Além de serem difíceis de reproduzir, inviabilizando possíveis aplicações tecnológicas.



*Fig 5.1.3 – Imagens da amostra, feitas por MEV, de NiFe1 que apresenta speckles que produzem estas linhas quebradas.*

Algumas vezes após a exposição observa-se que algumas regiões da máscara formada não atingem o substrato. Nesses casos o material depositado fica sobre a resina e com isso acaba sendo removido juntamente com a resina no processo de *lift-off*. Em outras máscaras restou um pouco do material depositado sobre o substrato e devido à quantidade de imperfeições estas amostras também foram descartadas. Na fig. 5.1.4 vemos duas imagens de amostras com excesso de defeitos. Nestes casos a máscara não atingiu o substrato e o material depositado acabou sendo removido no processo de *lift-off*.

Nas amostras NiFe4, NiFe5 e NiFe6, nenhuma dessas imperfeições foram encontradas, pois foram tomados os cuidados necessários para que o feixe luminoso não iluminasse as bordas dos espelhos, e assim não produzindo o padrão de *speckles*.



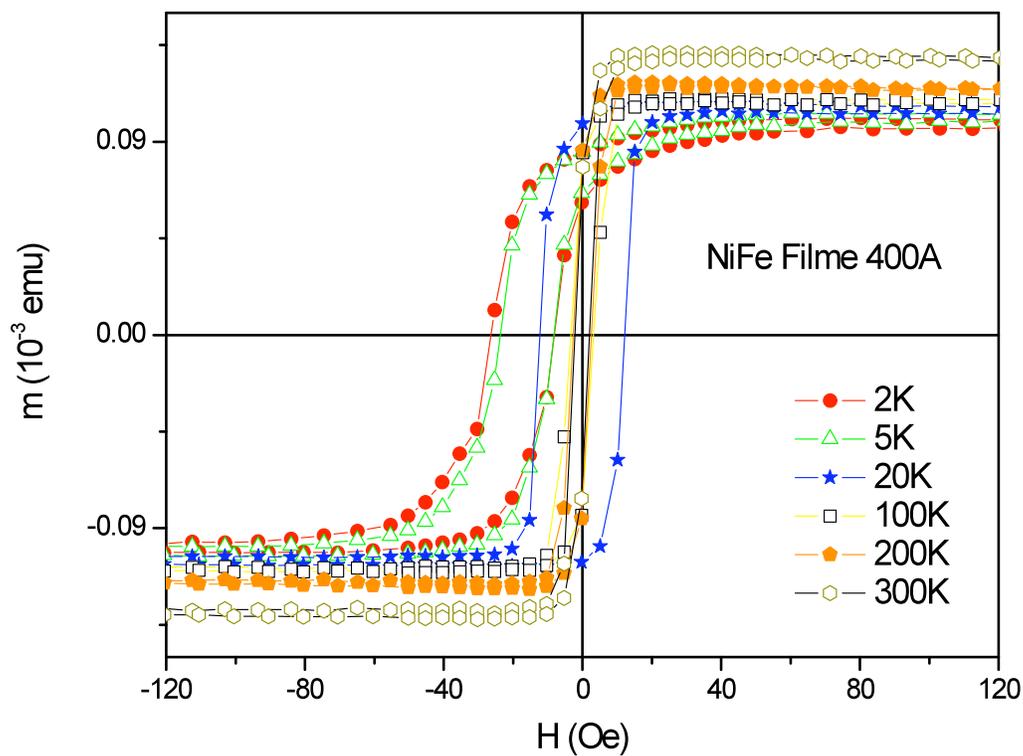
*Fig. 5.1.4 – Imagens de microscopia óptica das amostras que foram descartadas por apresentarem muitas imperfeições (aumento de 1000 vezes).*

## **5.2 – Caracterização magnética**

### **5.2.1 – Magnetometria**

As amostras estudadas são compostas por um material que é magneticamente doce (permalloy) e que, portanto pode atingir a saturação com campos relativamente baixos. No Graf 5.2.1 podemos ver as diferentes curvas de magnetização que foram medidas para diferentes temperaturas, para a amostra de filme contínuo. Observamos que o valor do campo coercivo medido na descida do campo ( $H_{c1}$ ) é diferente do valor medido quando revertemos e aumentamos o campo aplicado ( $H_{c2}$ ). Esta medição foi feita utilizando-se o magnetômetro SQUID. Deste modo é possível notar que o filme fino de permalloy apresenta um campo de troca que está relacionado diretamente com a oxidação superficial do filme. A coercividade deste filme à temperatura ambiente é de 2 Oe. Como o filme fino sem estrutura tem uma simetria no plano, para vários ângulos da amostra com o campo

aplicado no seu plano não existe diferença na sua magnetização por ser subdividido em vários domínios magnéticos com diversas orientações. Portanto, o seu eixo fácil de magnetização é no plano enquanto o eixo difícil está localizado fora do plano da amostra.



*Graf. 5.2.1 – Histereses de um filme fino de permalloy para diferentes temperaturas.*

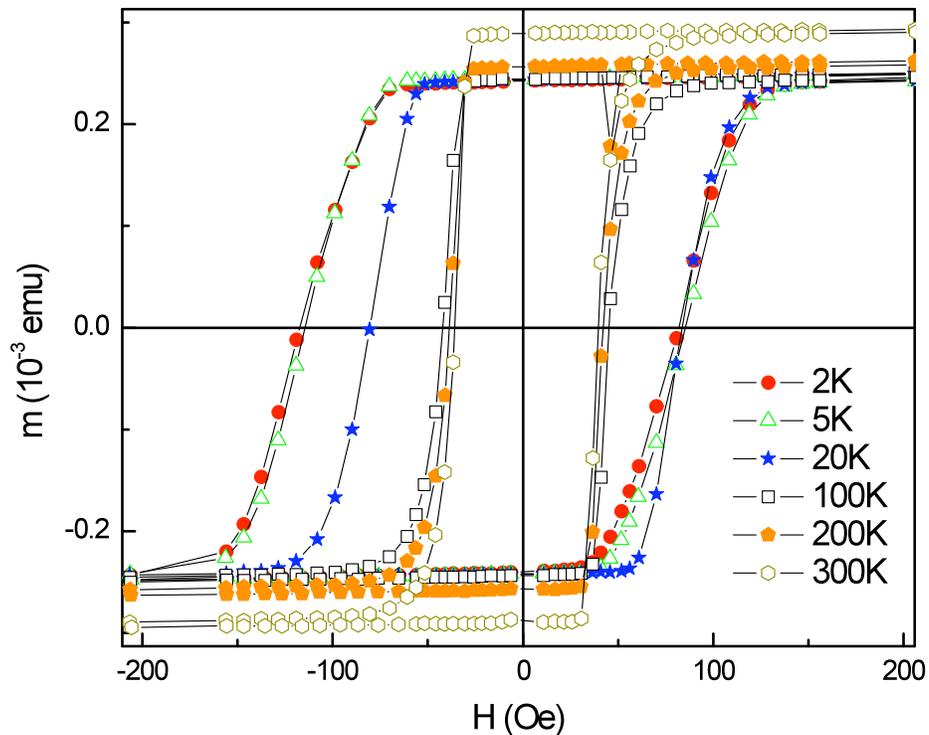


Gráfico 5.2.2 – Histereses medidas em várias temperaturas diferentes para a amostra de NiFe1.

É importante ressaltar também que a magnetização de saturação do filme fino aumenta conforme a temperatura vai aumentando, o que nos leva a crer que uma tensão mecânica produzida pelo substrato induza uma pequena mudança no eixo fácil de magnetização, no sentido do eixo duro (perpendicular ao plano do filme). Isto faz com que a coercividade do filme fino a baixas temperaturas (2 e 5 K) seja menor do que a temperatura um pouco mais elevada (20 K).

Uma vez tendo medido o filme fino de permalloy, agora passaremos a discutir os resultados das amostras estruturadas que foram produzidas fazendo uma comparação com os resultados obtidos para o filme fino sem estruturas.

Observando o gráfico 5.2.2 que mostra as curvas de histerese da amostra NiFe1 medidas no magnetômetro SQUID, podemos perceber a notável contribuição que a introdução da anisotropia de forma nas amostras de permalloy junto com a interação dipolar entre as fitas faz com que o material passe a ser magneticamente mais duro, diferenciando-se do comportamento exibido pelo simples filme fino. Em baixas temperaturas podemos perceber um deslocamento na histerese caracterizando o efeito da

anisotropia unidirecional [37]. O deslocamento da curva de histerese é oriundo do efeito chamado anisotropia unidirecional. O deslocamento da curva de histerese (campo de troca) é devido à oxidação da superfície das amostras estudadas, já que não foi colocada uma camada protetora antioxidante. Esta oxidação da superfície leva a formação de óxido de Ni (mais provável devido a grande concentração deste material), que por sua vez tem a característica de ser antiferromagnético, acoplando-se via interação de troca com a camada ferromagnética de permalloy. Este efeito foi observado por M.K. Husain *et al.* [38].

Podemos notar no gráfico 5.2.2 e 5.2.3 que a remanência aumenta conforme aumentamos a temperatura, mostrando um comportamento inverso do esperado, que seria a diminuição da remanência com o aumento da temperatura. Isso pode ser explicado admitindo que temos dois materiais distintos (permalloy e quartzo) com respectivos coeficientes de expansão térmica distintos, demonstrando um sinal de que o efeito de magnetostrição possa estar influenciando as medidas. Desta forma, como o permalloy está sob tensão a forma da sua curva de histerese é modificada, indicando que o eixo fácil de magnetização passa a ser perpendicular ao eixo da amostra para baixas temperaturas.

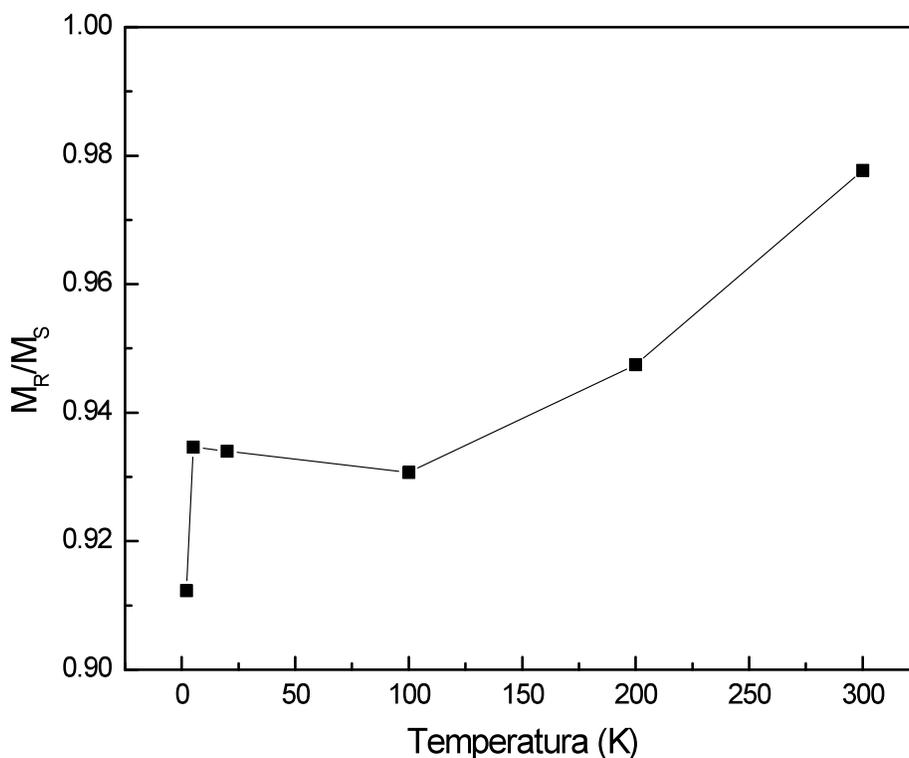


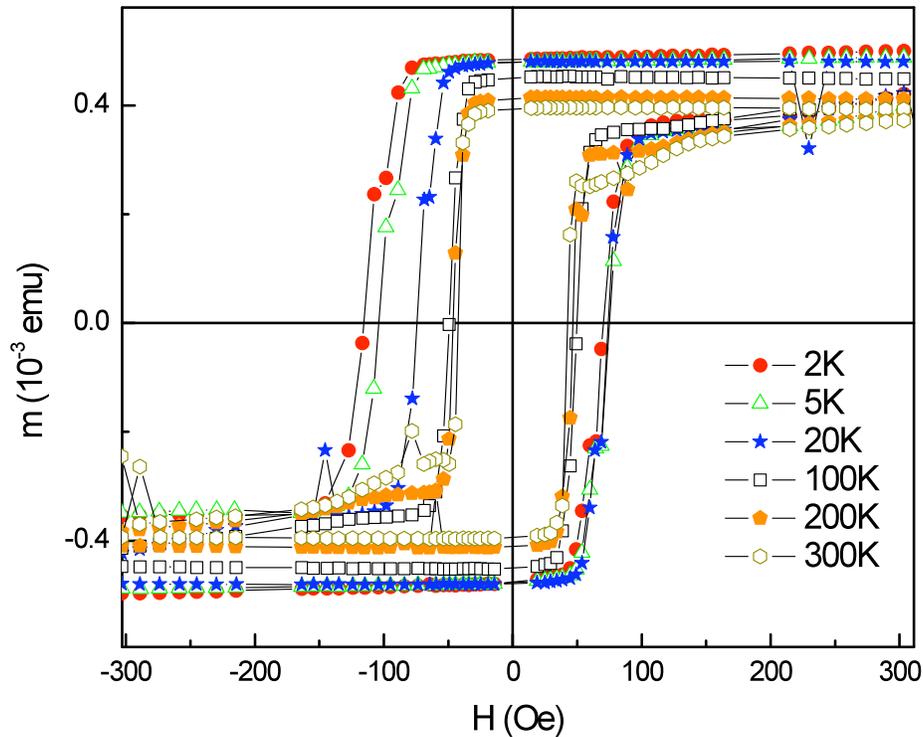
Gráfico 5.2.3 – Dependência da remanência em função da temperatura para a amostra NiFe1.

Como foi observado para o filme fino, este comportamento de crescimento da remanência com a temperatura pode estar associado ao fato de que o substrato esteja aplicando uma tensão de tal forma que o eixo fácil não seja mais paralelo ao comprimento das fitas, mas um pouco deslocado na direção da sua largura. Assim, é possível observar que para temperaturas abaixo de 100 K as curvas de magnetização exibem um formato menos quadrado indicando que uma possível rotação coerente dos momentos magnéticos está acontecendo, o que não é visto para as curvas de magnetização medidas acima de 100 K.

De fato, o coeficiente de expansão térmica do quartzo ( $\sim 2.8 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) é maior do que o do permalloy ( $\sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Como os filmes foram depositados à temperatura ambiente, o permalloy seria comprimido à medida que resfriamos o sistema. Entretanto, como a amostra tem uma magnetostricção de saturação muito pequena, porém negativa, ao comprimirmos a amostra na direção longitudinal deveríamos favorecer a formação de um eixo fácil longitudinal. Para as ligas de permalloy com esta concentração (80% Ni 20% Fe) a magnetostricção deve ser muito próxima de zero (da ordem de  $10^{-7}$ ) [19], e como foi possível notar esta variação é da ordem de 4% entre o valor da magnetização remanente em 2 K e em 300 K. Vale lembrar, entretanto, que há também uma compressão na direção perpendicular ao eixo, que no caso desta amostra particular parece dominar o comportamento magnético observado.

Por outro lado, a amostra NiFe2 apresenta um comportamento diferente do da amostra NiFe1. À medida que a temperatura aumenta a sua magnetização remanente diminui (Graf 5.2.4). Assim, no caso desta amostra, como no caso das amostras seguintes, a compressão longitudinal que ocorre no processo de resfriamento parece dominar o comportamento magnético (favorecimento de um eixo fácil longitudinal). É interessante destacar, portanto, que amostras similares podem apresentar comportamentos térmicos distintos, dependendo fortemente da geometria particular das amostras. Com o aumento da magnetização de saturação são gerados campos dipolares mais intensos entre as fitas, o que dificulta a reversão da magnetização e isto implica no aumento do valor do campo coercivo [39].

Tratando agora dos outros parâmetros importantes, a coercividade e o campo de troca destas amostras seguiram o padrão esperado com ambos diminuindo de intensidade conforme o aumento da temperatura (gráfico 5.2.5).



Graf 5.2.4 – Curvas de magnetização para diferentes temperaturas (amostra NiFe2).

Podemos também observar a dependência da coercividade e do campo de troca em função da espessura das amostras NiFe1 e NiFe2 no Graf 5.2.4.

Podemos observar (Graf. 5.2.5) que as amostras NiFe1 e NiFe2 têm praticamente a mesma coercividade e o mesmo campo de troca, sendo idêntico para ambas amostras. Isto nos leva a crer que não há uma variação da energia dipolar e nem da energia associada à anisotropia de forma para uma pequena variação na espessura do filme de permalloy. Em relação ao campo de troca, supomos que a oxidação das amostras foi pequena e com isso o campo de troca exibido é quase o mesmo para cada uma delas, já que existe a dependência do campo de troca com a espessura da camada ferromagnética (eq 2.15). Com isso, o campo de troca não é influenciado por outras contribuições, somente provém da interação ocorrida na interface entre a região FM e AFM. Sendo assim, devemos esperar que o

campo de troca para as outras amostras (NiFe4, NiFe5 e NiFe6) seja praticamente o mesmo e não se altere conforme variamos a periodicidade das amostras.

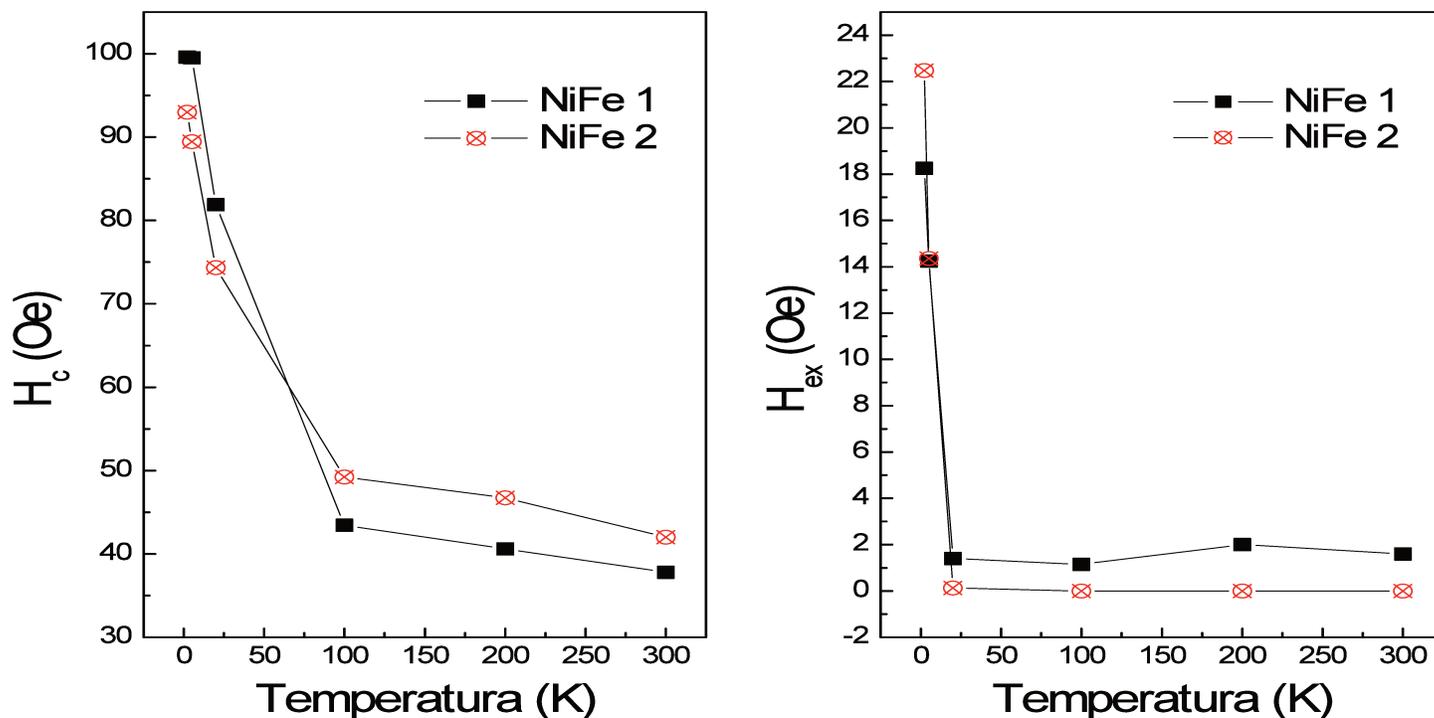


Gráfico 5.2.5 – Variação dos campos coercivo e de troca em função da temperatura (amostras NiFe1 e NiFe2).

Nas amostras NiFe4, NiFe5 e NiFe6 a magnetização remanente diminui com o aumento da temperatura, demonstrando o mesmo comportamento que a amostra NiFe2, já que o coeficiente de expansão térmica do quartzo é maior que o do permalloy, como foi comentado anteriormente, sugerindo que este efeito mecânico da expansão do substrato diminua a magnetização do material.

No gráfico 5.2.6 é possível observar um outro aspecto muito importante a ser investigado, que é como variam a coercividade e o campo de troca em função da variação do espaçamento entre as fitas. Este é um parâmetro importante na compreensão da interação dipolar entre as fitas. Como foi observado (Graf. 5.2.6) nas amostras NiFe4, NiFe5 e NiFe6 o campo coercivo diminui conforme a separação entre as fitas aumenta demonstrando que para uma separação muito grande a interação dipolar tende a diminuir,

como esperado. É importante ressaltar que para todas estas amostras os campos coercivos são maiores do que os obtidos para uma amostra não-estruturada, mostrando o papel da interação dipolar e da anisotropia de forma. Já em relação ao campo de troca, este se encontra praticamente inalterado já que depende exclusivamente, no nosso caso, de oxidações superficiais das amostras, que é basicamente a mesma. Existe uma pequena diferença dos campos de troca entre as amostras NiFe (4 e 5) e NiFe (6 e filme), onde as primeiras tendem para um campo em torno de 5 Oe, enquanto que as outras amostras este campo se anula. Esta situação ocorre a partir de 20 K.

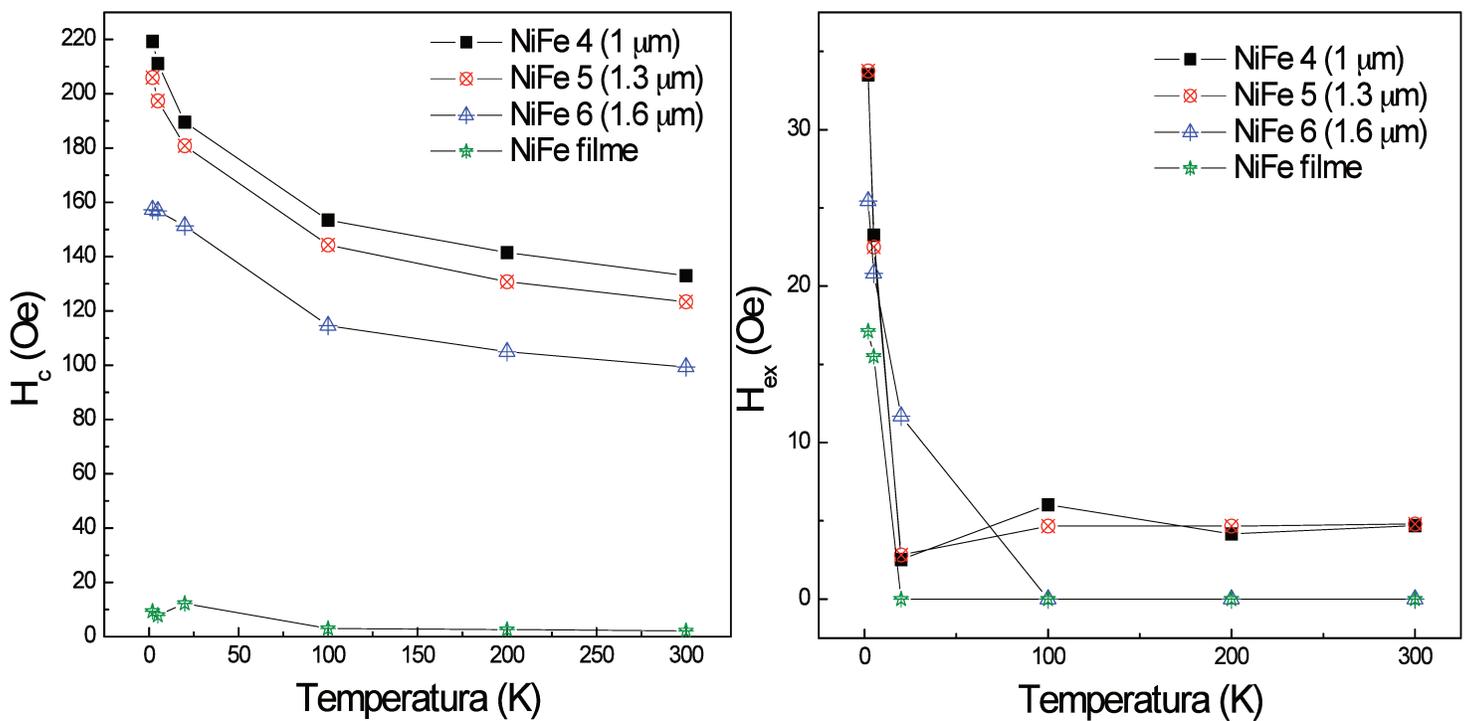
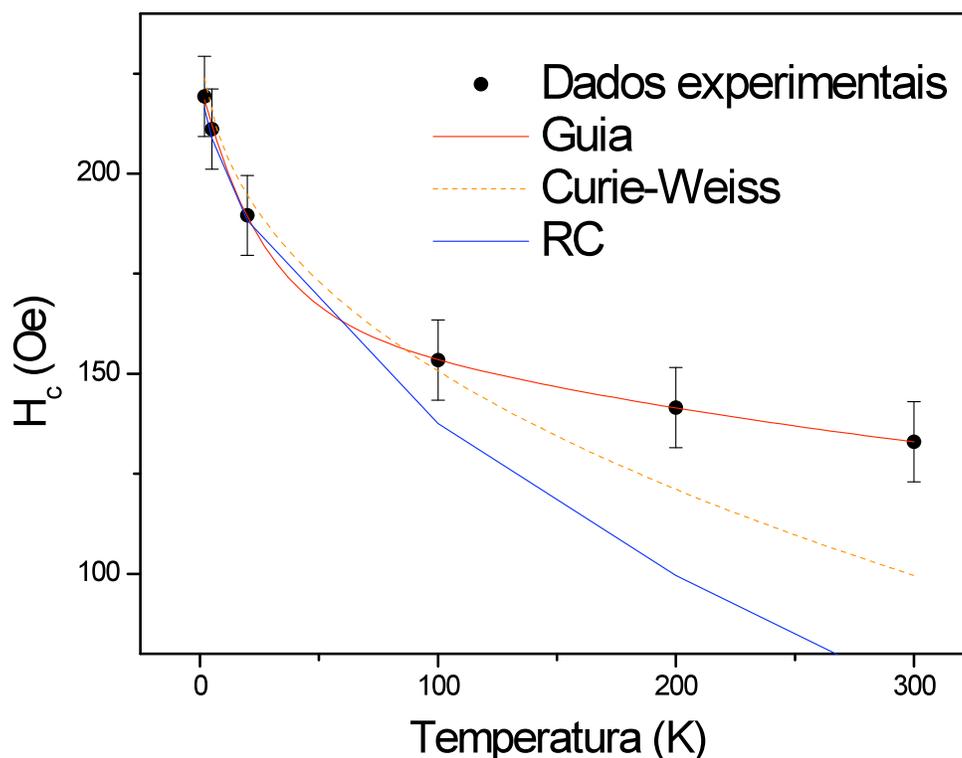


Gráfico 5.2.6 – Dependência da coercividade e do campo de troca em função da periodicidade (espaçamento) das amostras e da temperatura.

Nota-se que a coercividade de todas das amostras, inclusive a do filme fino, tende a um certo valor que decresce suavemente a partir de 100 K. Em baixas temperaturas a coercividade depende da temperatura de forma parecida com a observada em nanopartículas  $H_c \sim 1 - \left(\frac{T}{T_b}\right)^{0,5}$ , onde  $T_b$  é a temperatura de bloqueio de uma partícula

superparamagnética, o que sugere que um modelo utilizado para ajustar os dados em toda a faixa de temperaturas pode ser adaptado para o caso da coercividade em fitas. A este modelo chamaremos de rotação coerente (RC) dos momentos magnéticos. Uma primeira aproximação seria considerar as fitas como partículas muito alongadas com um domínio de tamanho grande na direção paralela as fitas, o que corresponde a uma partícula monodomínio se considerarmos a partir do centro das fitas. Consideraremos que nas bordas das fitas existem domínios de  $90^\circ$ , formando assim uma estrutura de domínios do tipo de fechamento, como foi discutido na seção 2.4. Usando a referência [40] utilizamos este conceito para tentar ajustar as curvas de coercividade em função da temperatura. No nosso caso consideramos  $T_b$  como sendo a temperatura de Curie do material (temperatura na qual o material ferromagnético passa a ser para magnético).



*Fig 5.2.7 – Diferentes ajustes para a dependência da coercividade em função da temperatura (amostra NiFe4).*

Na fig. 5.2.7 podemos observar os ajustes que foram feitos para a amostra NiFe 4. Vemos que se levarmos em consideração que a coercividade depende diretamente da magnetização do material e pelo fato do material utilizado ser FM, uma aproximação é

assumir que este segue a teoria de Curie-Weiss. Nesta teoria temos que a dependência da coercividade com a temperatura pode ser descrita como sendo  $H_c \sim \frac{1}{T}$  [41]. Notamos que o ajuste do modelo de Curie-Weiss para temperaturas até 100 K é bem razoável, descrevendo o comportamento da coercividade. Sendo que para temperaturas acima de 100 K o modelo já não consegue ajustar com uma boa qualidade os dados experimentais.

Já o modelo de RC (rotação coerente) o ajuste funciona muito bem até a temperatura de 20 K. Acima desta temperatura a curva ajustada se distancia dos dados experimentais. Tem que se levar em consideração que este modelo é para a situação de rotação coerente dos momentos magnéticos e em baixas temperaturas isto pode estar ocorrendo devido ao bloqueio dos domínios magnéticos. Como consideramos que as fitas são formadas por um grande domínio central, e em altas temperaturas este domínio central se desbloqueia e, portanto, a coercividade diminui de forma mais suave, já que os campos desmagnetizantes nas bordas das fitas são bem maiores do que no centro delas.

Portanto, a teoria de Curie-Weiss se aproxima um pouco mais da realidade do que o modelo RC. Contudo, em baixas temperaturas o modelo RC fornece valores muito mais próximos dos dados medidos. A falta de concordância dos ajustes em altas temperaturas pode vir do fato de que o modelo RC é utilizado para nanopartículas monodomínios e não para materiais FM que possuem uma estrutura de domínios magnéticos, portanto movimentos das paredes de domínio não são levadas em consideração. A discrepância em altas temperaturas é atestada pela razão que a coercividade, para temperaturas acima de 100 K, decresce lentamente quase que tendendo para um determinado valor desta e o modelo de Curie-Weiss, apesar de obter valores diferentes, também tem esta tendência.

### ***5.2.2 – Ressonância Ferromagnética (RFM)***

Para um melhor entendimento sobre as amostras tratadas nesta dissertação foram feitas medidas de ressonância ferromagnética para se obter informações sobre a anisotropia de forma das amostras. As medidas de RFM foram realizadas no Centro Atômico de Bariloche pelos Drs J.G.S. Duque e R.D. Zysler. Várias medidas em função do ângulo foram feitas para se obter informação sobre a direção da anisotropia nas referidas amostras. Com relação às análises foi encontrada uma diferença de campo de ressonância em torno de

200 G quando a medida é feita entre zero e 90 graus. Este resultado nos fornece uma medida do valor do fator desmagnetizante na direção perpendicular as fitas, já que paralelo às fitas este fator é praticamente nulo podendo ser desprezado. A diferença de quase  $H_{ani} = 4\pi M_s$  deve ser observada se realizarmos medidas com variação angular fora do plano da amostra. Esta variação daria em torno então de 1.4 T para a amostra NiFe1, cujo este valor esperado é calculado a partir das curvas de magnetização da amostra. É possível se encontrar na literatura métodos para se calcular os valores para os fatores desmagnetizantes para um conjunto de fitas dispostas periodicamente [6, 42, 43].

Se considerarmos que as fitas têm o formato de um prisma retangular, temos que o fator desmagnetizante é da seguinte forma [42]:

$$\pi D_z = \frac{1-p^2}{2p} \ln(1+p^2) + p \ln p + 2 \arctan\left(\frac{1}{p}\right) \quad (5.1)$$

onde  $p$  é a razão entre a espessura e a largura da fita (razão de aspecto) e  $D_z$  é o fator desmagnetizante na direção perpendicular ao filme. Os outros fatores podem ser calculados de maneira semelhante como é discutido em [42].

Acontece que o campo desmagnetizante, na direção perpendicular às fitas, calculado a partir da equação (5.1) para a amostra de NiFe1 é de 1141.7 Oe, e para a amostra NiFe2 é de 1302.4 Oe, diferente do que obtivemos das medidas de RFM. Este cálculo foi realizado considerando-se apenas os primeiros de vizinhos de uma fita central. Mas se utilizarmos o método descrito por Pant [43] onde se assume a contribuição para uma quantidade infinita de fitas, além da interação dipolar entre elas, o campo desmagnetizante calculado para a amostra NiFe1 é reduzido para o valor de 149.0 Oe, que é um valor muito mais próximo do medido (ver fig. 54). A expressão utilizada para este cálculo é  $H_c = 4\pi M_s p \alpha(r)$ , onde

$$\alpha(r) = \frac{2r}{1+2r} + \frac{r}{2(1+r)^2} \left( \frac{\pi}{2} - 4 \right)$$

igual a  $g/W$  (ver fig. 5.2.8).

Uma outra perspectiva é assumir que as interações dipolares existentes entre as fitas influenciem de tal maneira que este valor do campo desmagnetizante diminua.

Um dos resultados, o do permalloy (NiFe1), é o melhor porque os outros dão uma diferença do campo de ressonância menor do que 200 G, sugerindo que se a hipótese

anterior estiver correta, o efeito do campo dipolar é ainda maior para outras amostras. Além disso, no caso do NiFe<sub>2</sub>, aparecem duas linhas de ressonância superpostas, e isso representa mais uma dificuldade.

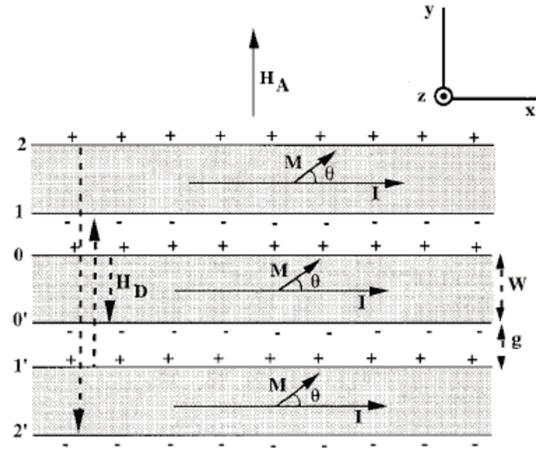


Fig 5.2.8 – Esquema de um conjunto periódico de fitas de largura  $W$  e espaçamento  $g$  [43].

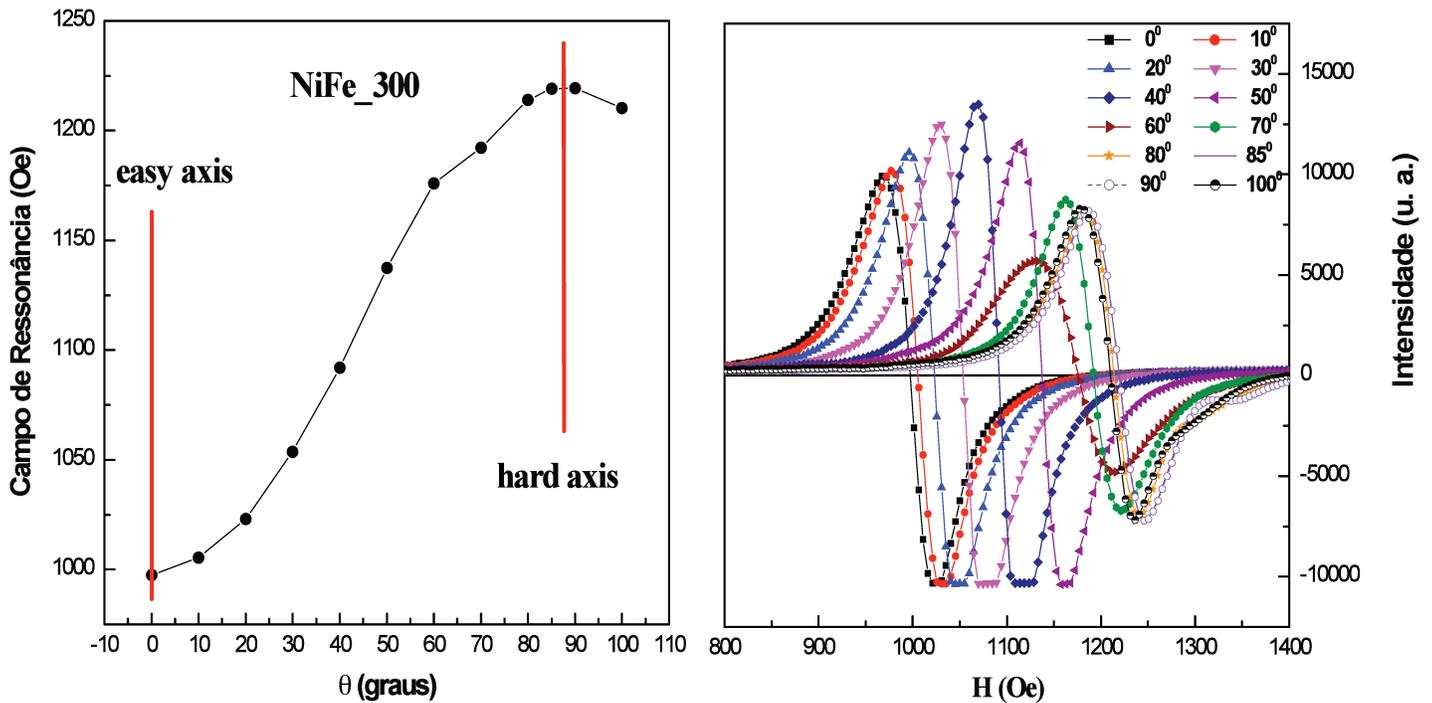


Gráfico 5.2.9 – Medidas de RFM da amostra NiFe 1.

Em Graf. 5.2.9 podemos observar claramente que a anisotropia de forma da amostra é bem forte fazendo com que o eixo fácil de magnetização fique na direção das fitas. Com esses resultados teríamos que ter um campo dipolar da ordem de 900 Oe, caso apenas

levemos em consideração a aproximação feita por Aharoni [42] para o campo desmagnetizante. Se levarmos em consideração a aproximação feita por Pant, vemos que a contribuição do campo dipolar seria da ordem de 100 Oe, muito menor do que se assumirmos a aproximação anterior. Já que a aproximação de Pant leva em consideração um conjunto de infinitas fitas e a interação dipolar, este valor calculado é muito mais plausível do que o anterior. Uma outra hipótese para explicar este campo desmagnetizante menor do que o medido é que se levamos em consideração a oxidação das amostras, e como estamos tratando de filmes finos, a camada de material FM seria menor do que o seu valor nominal. Todavia, esta variação da espessura não é grande suficiente para que esta hipótese possa ser verdadeira, o que nos leva a crer que as primeiras hipóteses possam ser as mais plausíveis.

Comparando os resultados da amostra NiFe1 com os obtidos para a amostra NiFe2 (Graf 5.2.10), vemos que para esta amostra em questão nós temos um problema de superposição de linhas que, como foi mencionado acima, dificulta a medição, pois tem que separar as linhas e é uma tarefa não trivial que vai além do escopo desta dissertação (Graf 5.2.11).

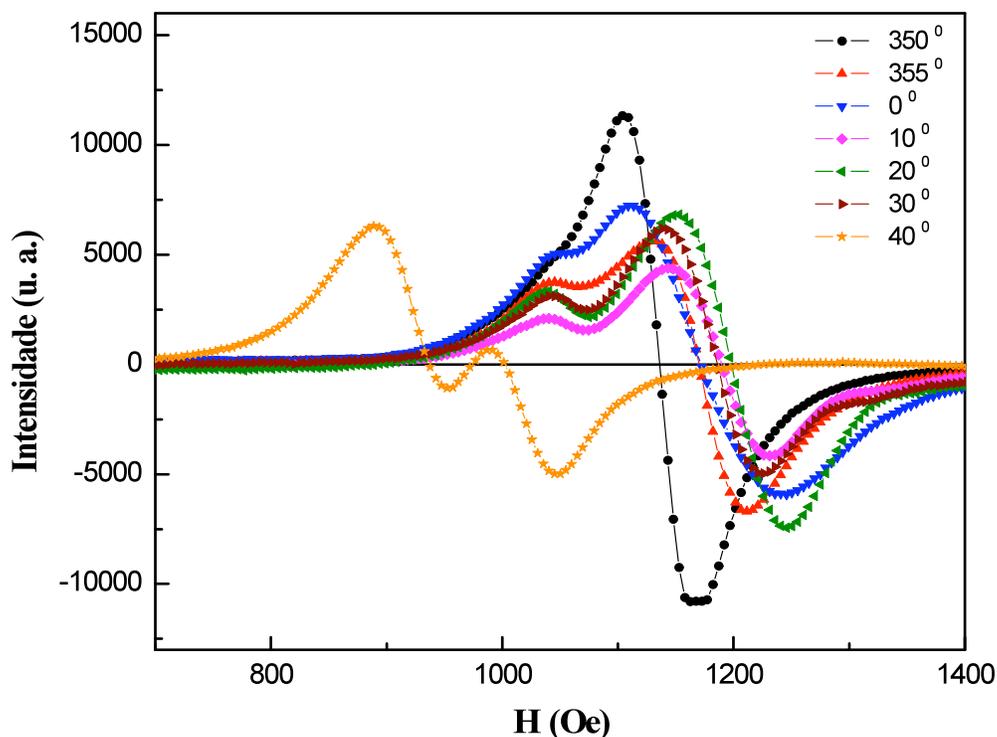


Gráfico 5.2.10 – Medidas de RFM para a amostra NiFe2.

Foi observado por S. Jung *et al.* [44], em um conjunto de partículas sub-micrométricas de permalloy, o aparecimento de picos adicionais nas curvas de ressonância. A posição dos picos dependeria da direção do campo externo aplicado e da interação dipolar entre as partículas. Esses picos adicionais também podem ser modos tipo ondas de spin.

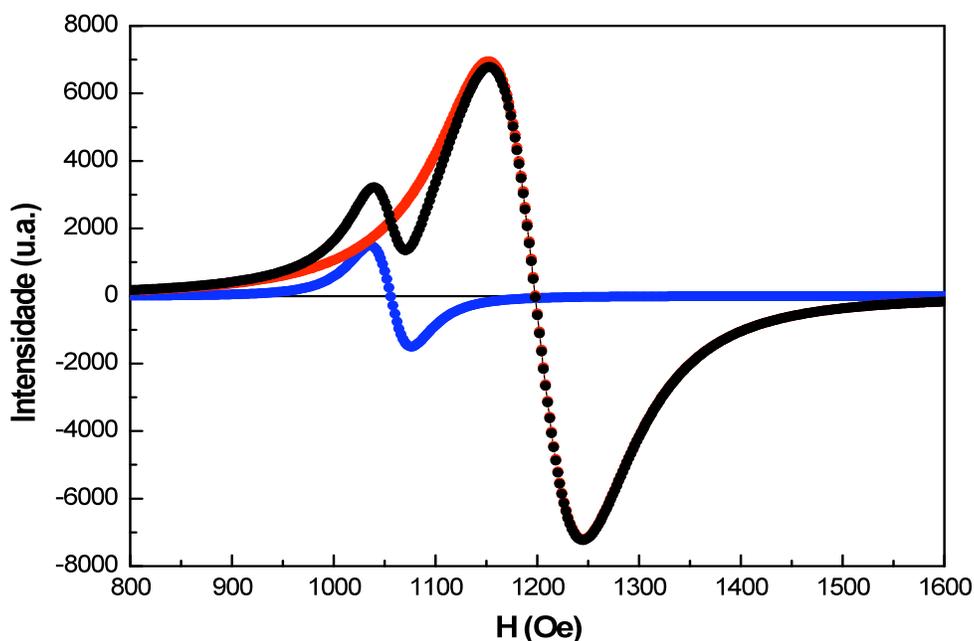


Gráfico 5.2.11 – Superposição de linhas de ressonância.

Como temos além da anisotropia de forma a interação dipolar atuando nas amostras, isto nos leva a pensar que se aumentarmos a periodicidade das estruturas este efeito do campo dipolar na medida de RFM deve diminuir e o valor do campo efetivo aumentar. Sendo assim, para investigar se este comportamento esperado realmente acontece, medidas de RFM nas amostras NiFe4, NiFe5 e NiFe6 devem ser realizadas a fim de se confirmar este comportamento. Portanto, o valor da diferença entre os campos de ressonância quando o campo aplicado é paralelo às fitas e perpendicular deve se aproximar do campo desmagnetizante calculado teoricamente. Estas medidas não foram realizadas devido à impossibilidade de se utilizar o equipamento de RFM durante o período no qual foi escrita esta dissertação.

Neste capítulo analisamos os resultados obtidos para as amostras compostas por permalloy. Vimos que foi possível reproduzir as estruturas periódicas com uma boa qualidade através de imagens de microscopia. Vimos que os resultados obtidos da DRX não são conclusivos e, portanto não pode ser feita uma avaliação rigorosa da composição das amostras. As medidas de magnetização mostraram que com a introdução das estruturas periódicas o comportamento dos filmes de permalloy mudou. A principal alteração introduzida pelas estruturas foi a modificação do campo coercivo, que era da ordem de 2 Oe e passou para algo em torno de 140 Oe (a temperatura ambiente). Em resumo, o material deixou de ser classificado como magneticamente mole para duro. A coercividade do permalloy não varia drasticamente conforme aumentamos a espessura do filme depositado, mas sim com a separação entre as fitas, o que mostra a importância da interação dipolar nestas amostras. Além disso, a variação da coercividade com a temperatura obedece ao mesmo mecanismo em todas as amostras estudadas, decrescendo rapidamente até uma certa temperatura (20 K) e depois reduzindo o seu valor mais sutilmente. Os ajustes feitos funcionaram muito bem em temperaturas inferiores a 100 K, dispersando-se para temperaturas maiores do que esta.

As medidas de RFM mostraram a diferença entre magnetizar na direção das fitas e perpendicular a elas, fornecendo um valor para o campo desmagnetizante das amostras. Quando comparamos este valor obtido das medidas com o valor calculado vimos que existe uma diferença entre eles, que pode ser devido à interação dipolar entre as fitas já que quando magnetizamos na direção destas temos que vencer a interação dipolar entre elas para reverter à magnetização, enquanto que perpendicular às fitas a energia para reverter à magnetização das fitas seria a mesma.



# Capítulo 6

## Resultados obtidos para as amostras de Ni

### 6.1 – Caracterização estrutural

A caracterização estrutural das amostras foi feita utilizando as seguintes técnicas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia de força atômica (MAF) e Difração de raios-X (DRX).

As diferentes amostras foram classificadas de modo a facilitar na hora da discussão dos dados, conforme mostrado na tabela 4:

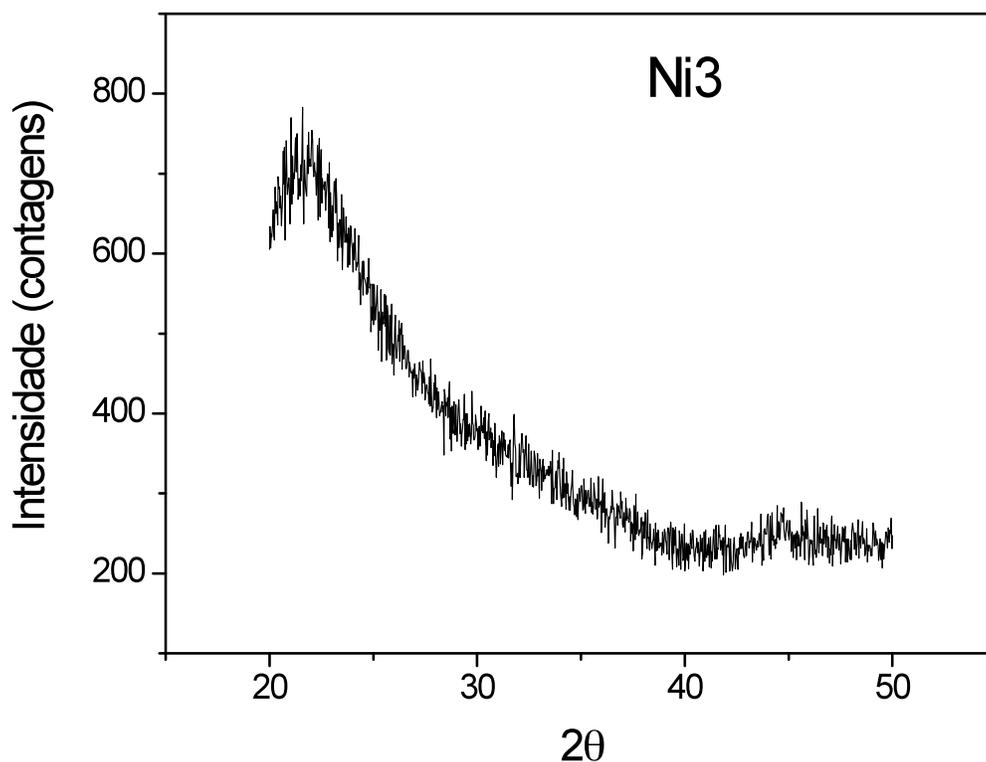
Amostra	Período (nm)	Espessura (Å)
Ni1	800	300
Ni2	800	500
Ni3	700	400
Ni4	1000	400
Ni5	1300	400
Ni6	1600	400

Tabela 4 – Dados e nomenclatura das amostras investigadas.

Tendo agora denominado as diferentes amostras produzidas, usaremos as siglas para discutir os dados obtidos.

#### 6.1.1 – Difração de Raios-X

No intuito de investigar a composição das amostras aqui estudadas foram feitas medidas de DRX. No Graf. 6.1.1 podemos observar esta medida para a amostra Ni3.



*Graf. 6.1.1 – Espectro de DRX para a amostra Ni3.*

Assim como foi discutido no capítulo anterior podemos perceber um pico bem definido e largo, que é devido ao substrato utilizado, e um pequeno pico em torno de 45 graus. Este pico que aparece em torno de 45 graus é próximo do valor esperado para o Ni, o que significa que temos a presença de um material de ordem nanométrica além do substrato. Entretanto, como no caso anterior não podemos realizar conclusões definitivas sobre esta amostra utilizando DRX convencional.

### ***6.1.2 – Microscopia***

Para que se fosse confirmado o sucesso da litografia holográfica seguida da deposição por *sputtering* e, logo após o processo de *lift-off*, foram feitas imagens de microscopia de todas as amostras aqui estudadas. As amostras de Ni apresentaram o melhor perfil linhas dentre todas as outras amostras estudadas, sendo a única série em que nenhuma

amostra foi descartada. As outras apresentavam algum tipo de irregularidade, como muitas linhas quebradas.

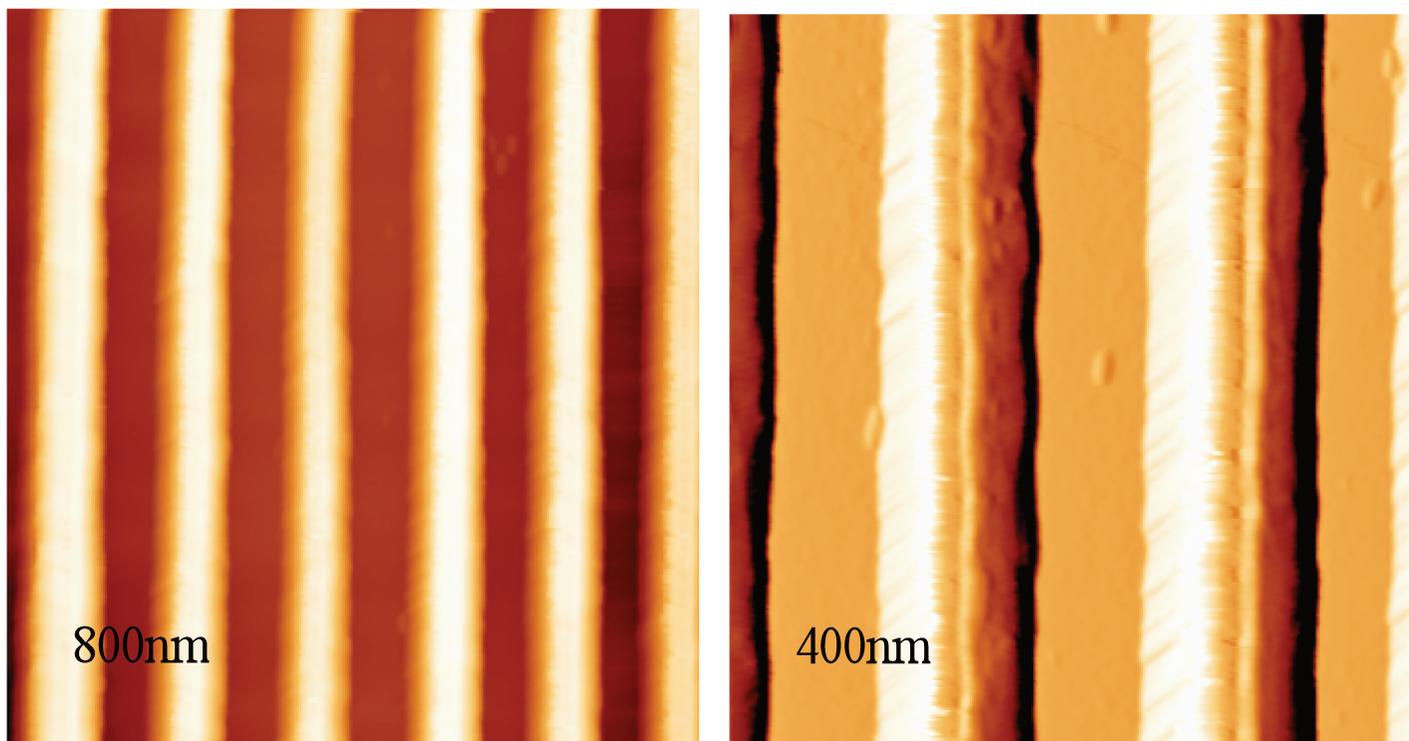
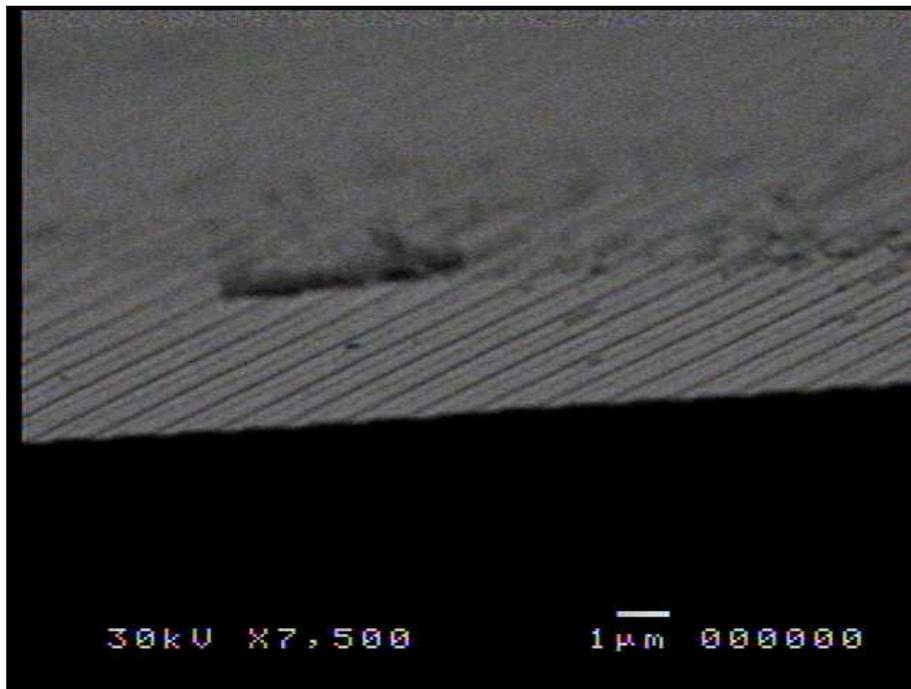


Fig. 6.1.2 – Imagens de MFA da amostra Ni1.

Podemos ver nas imagens da fig 6.1.2 que o processo de litografia da amostra Ni1 foi muito bem sucedido. Foi possível reproduzir este padrão de qualidade para as outras amostras e assim obtermos amostras com uma boa razão de aspecto. Estas imagens foram feitas em um MFA localizado no Instituto de Ciências dos Materiais de Madrid pela Dr. A. Asenjo. Também foram feitas imagens das amostras de Ni e nos microscópios ópticos e MEV, para que se fosse visualizada a boa razão de aspecto e a regularidade das amostras, além de eventuais pontos onde as linhas estariam quebradas.

Nas imagens das figuras 6.1.3 e 6.1.4 podemos ver que realmente foi possível reproduzir a condição de gravação e revelação das máscaras, e subseqüentemente, a deposição via *sputtering* e, por último, o processo de *lift-off*. Isto é a comprovação da reprodutibilidade do processo completo de litografia.



*Fig. 6.1.3 – Imagem de MEV da amostra Ni5 confirmando a espessura e a periodicidade previstas.*



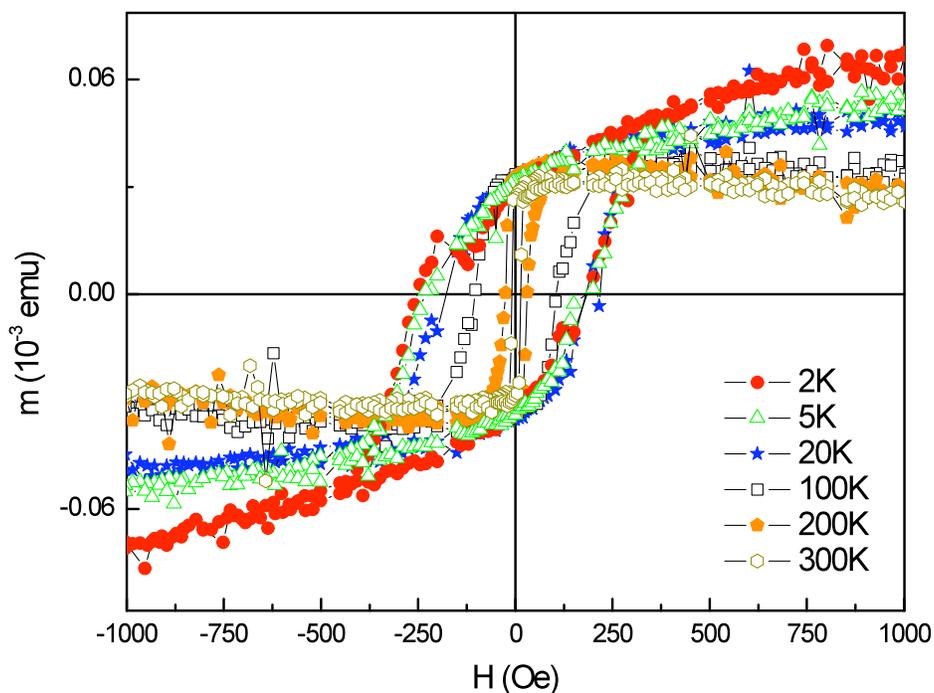
*Fig. 6.1.4 – Imagem de microscopia óptica da amostra Ni5 (aumento de 1000 vezes).*

As outras amostras cujas fotos não foram mostradas também apresentaram uma boa reprodução do padrão periódico introduzido pela interferência.

## 6.2 – Caracterização magnética

### 6.2.1 – Magnetometria

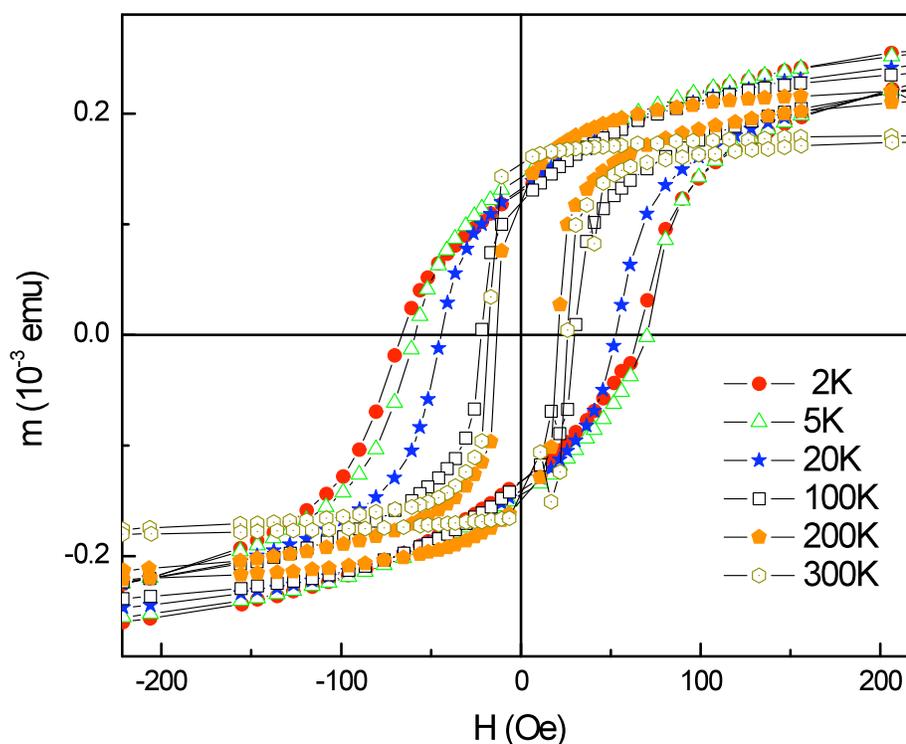
As medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas utilizando-se os magnetômetros de amostra vibrante (MAV) e SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*). Nessas medidas variamos a temperatura para observar o comportamento das curvas de histerese. Assim como as medidas realizadas no filme fino de permalloy no capítulo anterior, as medidas para o filme fino de Ni também apresentaram diferenças entre os campos coercivos na descida do campo aplicado ( $H_{c1}$ ) e na subida ( $H_{c2}$ ) caracterizando o efeito de anisotropia de troca (em baixas temperaturas). As medidas das curvas de magnetização para as distintas temperaturas podem ser vistas no Graf. 6.2.1.



Graf 6.2.1 – Curvas de magnetização para o filme fino de Ni em diferentes temperaturas.

Podemos observar no Graf. 6.2.1 que a medida que diminuimos a temperatura se torna mais difícil alcançar a saturação desta amostra, tarefa que se torna mais fácil para temperaturas a partir de 100K. Para termos uma melhor noção do mecanismo responsável por esta mudança seria importante realizar uma medida de visualização dos domínios magnéticos no filme, e estudar a variação desta estrutura conforme o campo aplicado e também como varia quando resfriamos a amostra.

Passando a agora para os resultados das amostras estruturadas, podemos visualizar as medidas feitas para a amostra Ni1 no Graf. 6.2.2. Notamos que à medida que diminuimos a temperatura a curva deixa de ser quadrada, o que significa que estamos medindo no eixo fácil, e passar a ser aparentemente devido a rotações coerentes da magnetização, o que sugere que existe uma competição entre a interação dipolar e a anisotropia de forma, além da magnetostrição.

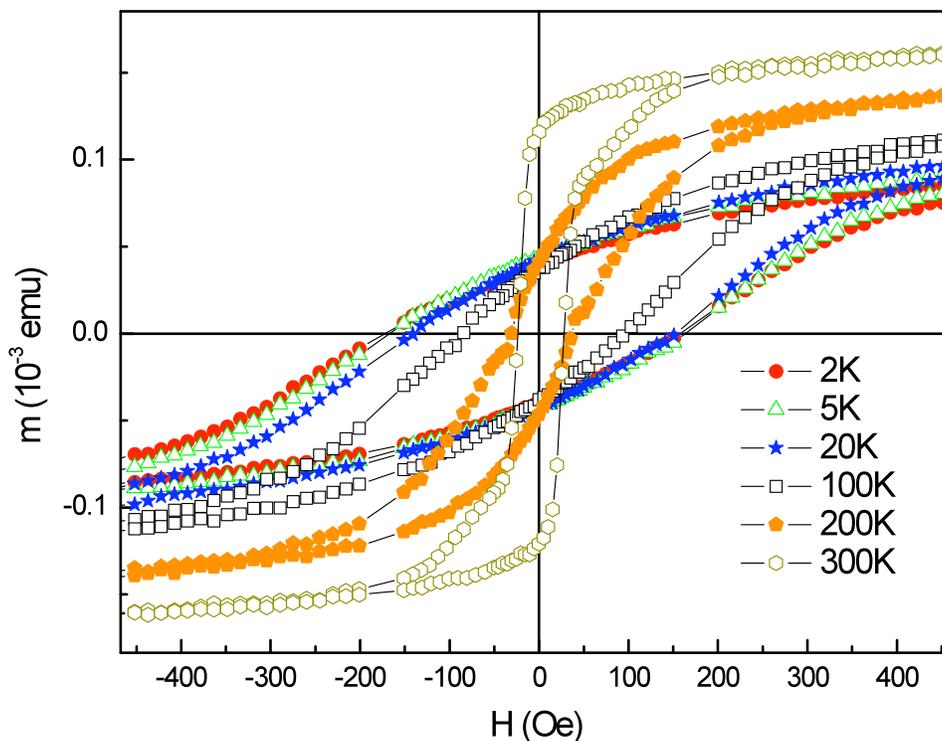


Graf. 6.2.2 – Curvas de magnetização da amostra Ni1 para diversas temperaturas.

Observamos que a coercividade da amostra Ni1 é menor do que a de Ni2 em todas as temperaturas. As curvas de magnetização, em função da temperatura, destas amostras podem ser vistas no gráfico 6.2.2 e 6.2.3.

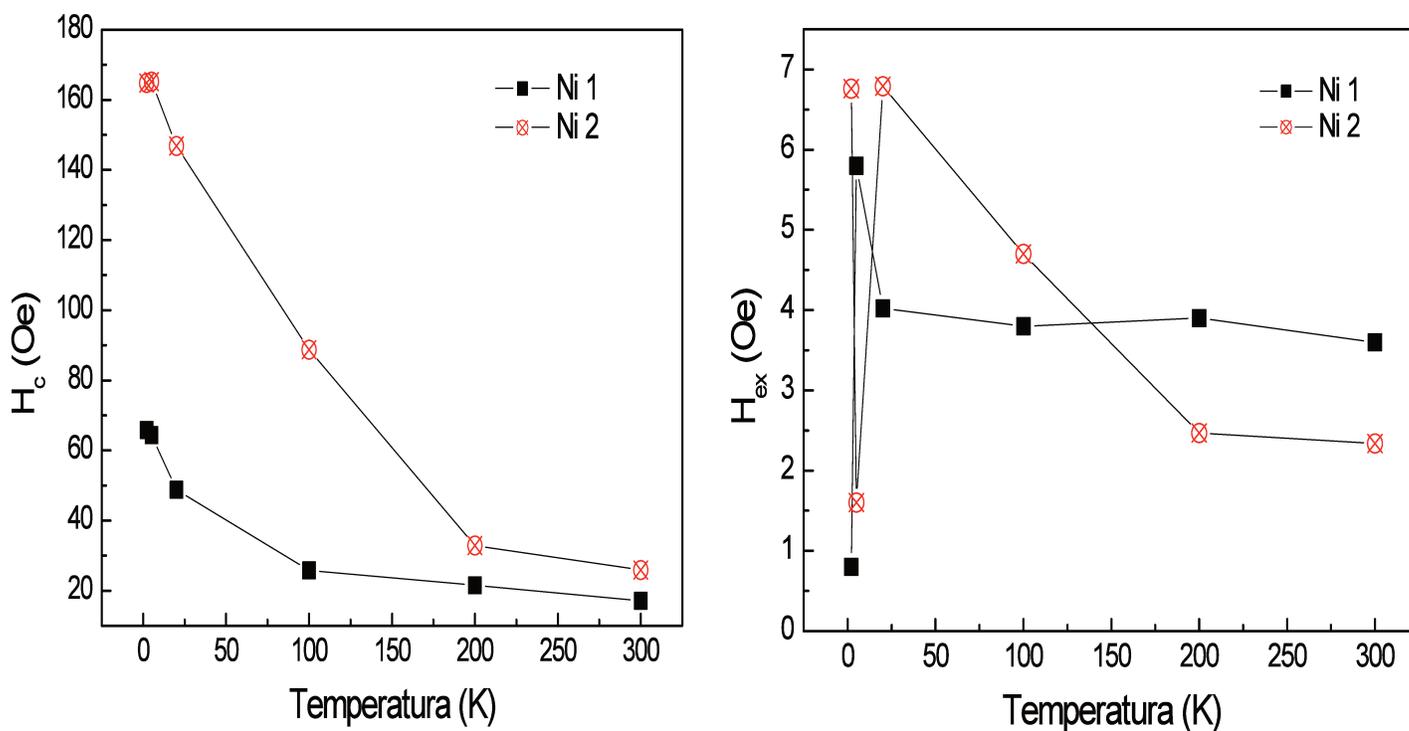
É importante notar que para temperaturas inferiores a 100K para a amostra Ni, e 300K para a amostra Ni2, as curvas de histerese começam a exibir um perfil menos “quadrado”. Isto é uma evidência de que o eixo fácil de magnetização deixou de ser na direção das fitas, pois estes tipos de histereses estão relacionados à rotação coerente da magnetização do material, coisa que não ocorre quando estamos magnetizando a amostra no seu eixo fácil [45, 46].

Como no caso discutido no capítulo anterior, o que pode estar ocorrendo é que tensões provindas do substrato de quartzo estão fazendo com que o eixo fácil das amostras de Ni deixe de ser totalmente na direção das fitas, tendo agora uma componente na direção perpendicular as linhas. Sendo assim, devido ao fato do Ni ser um dos materiais puros com maior magnetostricção negativa, a compressão do substrato sobre o filme se faz notar de maneira muito mais pronunciada. Com isso, apesar de termos tensões exercidas em todas as direções, vemos que aparentemente a componente na direção longitudinal parece dominar o comportamento magnético observado. Este efeito é muito mais pronunciado nas amostras compostas somente por Ni do que na de permalloy, pois o Ni tem uma magnetostricção uma ordem de grandeza maior do que este.



Graf. 6.2.3 – Curvas de magnetização da amostra Ni2 para diversas temperaturas.

Todavia, o que observamos nestas amostras é que a temperatura ambiente (300K) elas tem o seu eixo fácil na direção das linhas, uma vez que os filmes foram depositados à temperatura ambiente. Assim, como foi observado para todas as amostras, a compressão longitudinal aparentemente é a que domina os seus comportamentos magnéticos. Contudo, para diferentes espaçamentos entre as fitas vemos que esta contribuição, devido às tensões mecânicas que são exercidas por meio da contração do substrato com diminuição da temperatura, ocorre em diferentes temperaturas sugerindo uma relação entre a inversão de eixo fácil e a interação dipolar. Isto é constatado quando observamos as curvas de histerese de todas as amostras de Ni. A diminuição da remanência e da magnetização de saturação são conseqüências, além da mudança do eixo fácil, do fato do Ni ter um coeficiente de magnetostrição de saturação negativo ( $\lambda_s < 0$ ).

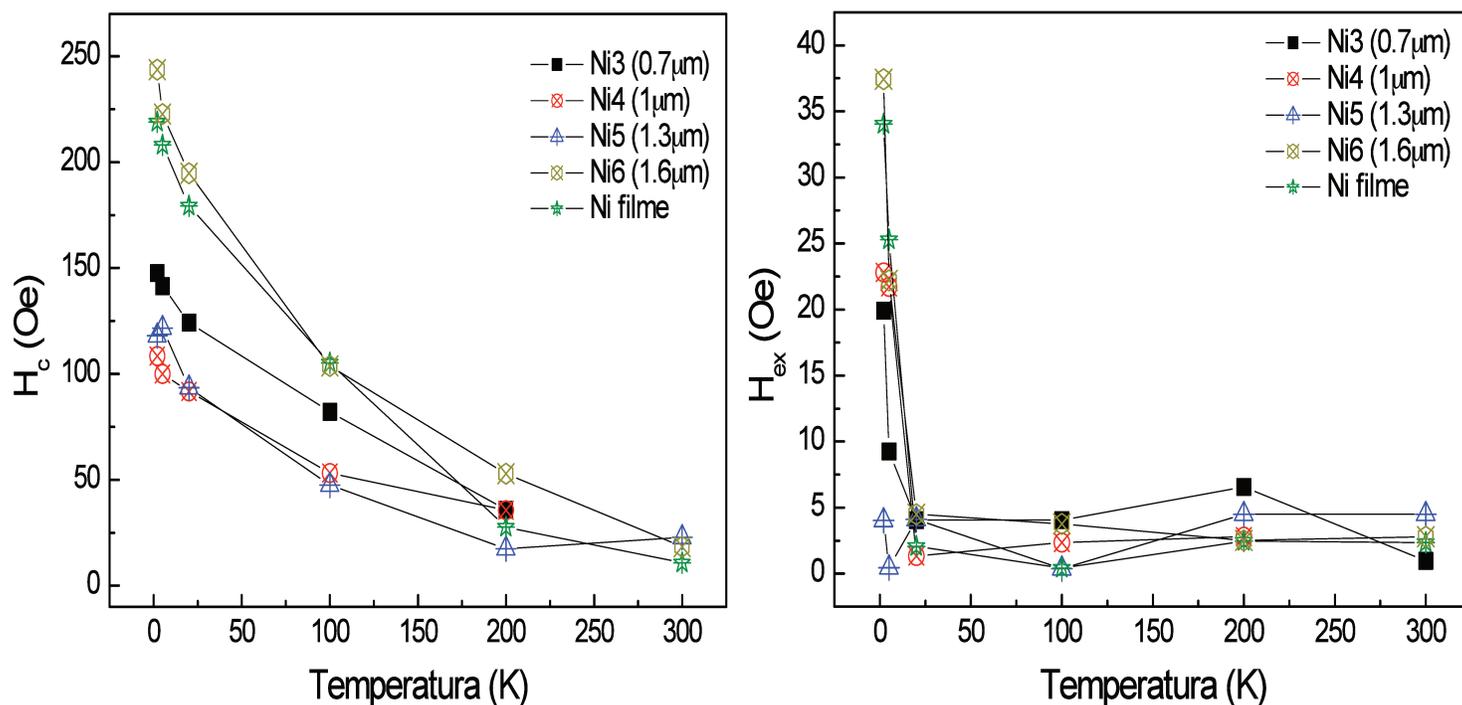


*Graf. 6.2.4 –Variação dos campos coercivo e de troca das amostras Ni1 e Ni2 em função da temperatura.*

No gráfico 6.2.4 podemos visualizar como variam o campo coercivo e de troca das amostras Ni1 e Ni2 com a temperatura. Estas amostras, diferentemente das outras estudadas

no capítulo anterior, apresentam um comportamento peculiar: a coercividade da amostra mais espessa (50 nm) é maior do que a menos espessa (30 nm) em todas as faixas de temperaturas nas quais as amostras foram medidas. Estas amostras (Ni1 e Ni2) apresentam um campo de troca muito pequeno, pois no gráfico 6.2.4 vemos que a variação do campo está entre 7 Oe e 4 Oe aproximadamente. Com isso, podemos fazer uma especulação e dizer que a oxidação superficial desta amostra não foi muito grande devido a este pequeno valor do campo de troca. Por sua vez, nas amostras Ni3, Ni4 e para o filme fino não estruturado vemos que este campo de troca é bem maior do que os exibidos pelas amostras Ni1, Ni2 e Ni5 (Graf. 6.2.5).

Observamos também como varia a intensidade do campo coercivo conforme mudamos a periodicidade da estrutura e isto pode ser visto no gráfico 6.2.5, que mostra os dados obtidos para os campos coercivos em diferentes temperaturas. Percebemos que os campos coercivos destas amostras, conforme mudamos a sua periodicidade, não mudam drasticamente.



Graf. 6.2.5 – Variação dos campos coercivo e de troca em função da temperatura e da periodicidade das amostras.

Outro dado interessante é que a amostra Ni6 se comporta basicamente como um filme fino como podemos observar no gráfico 6.2.5. A princípio era esperado que esta amostra tivesse os campos coercivos menores do que as outras cuja periodicidade é menor. Também é curioso notar que os campos coercivos destas amostras a temperatura ambiente tendem para valores muito próximos um dos outros.

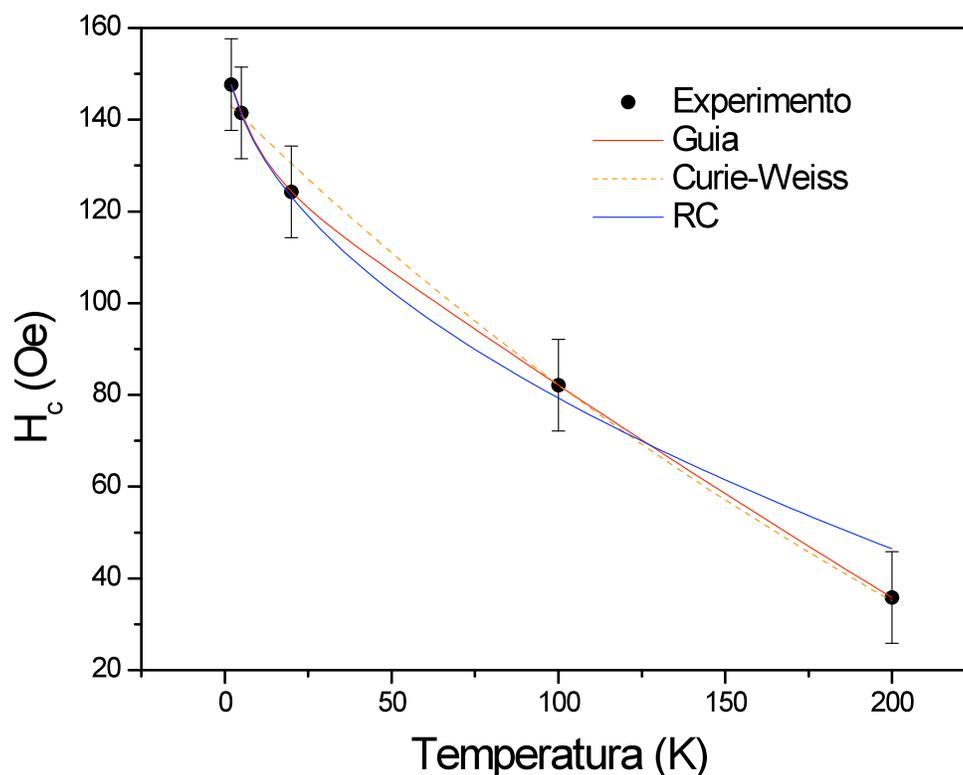
Uma informação que pode ser obtida do gráfico 6.2.5 é que o filme fino de Ni (400Å de espessura) tem os maiores campos coercivos e de troca. Uma hipótese para se explicar este fato é que o filme fino sem estruturas tem uma distribuição de domínios magnéticos de modo que a sua magnetização seja próxima de zero. Assim, como não temos um eixo fácil de magnetização definido no plano da amostra, como no caso das amostras estruturadas, não há a inversão de eixo fácil como ocorre nas amostras estruturadas. No caso das amostras estruturadas aplicamos o campo na direção das linhas, e como foi observado que se torna mais difícil magnetizar no sentido das linhas conforme a temperatura diminui, o filme fino não possui este tipo de anisotropia introduzido pelas estruturas. O filme possui anisotropia que força a sua magnetização a estar no plano do mesmo, mas não possui uma direção preferencial para a magnetização dentro do plano. Com isso estaríamos magnetizando mais facilmente o filme do que as estruturas. Esta hipótese pode ser confirmada através de medidas de RFM variando-se a temperatura e observar o que ocorre com o espectro de absorção na direção das linhas e perpendicular a elas.

No Graf. 6.2.6 podemos ver os ajustes feitos para a curva de coercividade. Utilizando o mesmo procedimento que foi comentado no capítulo anterior, para fazer os ajustes propomos dois modelos diferentes. O primeiro a ser comentado é o modelo de Curie-Weiss. Podemos notar que o ajuste levando em consideração esta aproximação consegue ajustar muito bem a curva experimental em toda a faixa de temperatura, dentro do erro das medidas. Utilizando a temperatura de Curie ( $T_c$ ) já conhecida do Ni (625 K) vemos que, principalmente, em temperaturas mais altas este ajuste tem uma ótima concordância com os dados experimentais.

Quando utilizamos o modelo de rotação coerente (RC), observamos que este ajuste é muito melhor do que quando consideramos que o sistema segue o comportamento de Curie-Weiss. Entretanto, a temperatura  $T_b$  utilizada para se conseguir este ajuste foi menor

do que a  $T_c$  do Ni (400 K). Quando utilizada  $T_c$  foi observado que a dispersão da curva ajustada se distanciava dos dados experimentais. Assim, utilizando-se esta temperatura um pouco inferior o ajuste realizado pode também ser muito bom em toda as faixas de temperaturas.

Portanto, ambos modelos ajustam muito bem a coercividade em função da temperatura, sendo que o modelo de Curie-Weiss é mais próximo da realidade pelo fato de utilizarmos a temperatura de Curie do Ni que é conhecida da literatura [47].

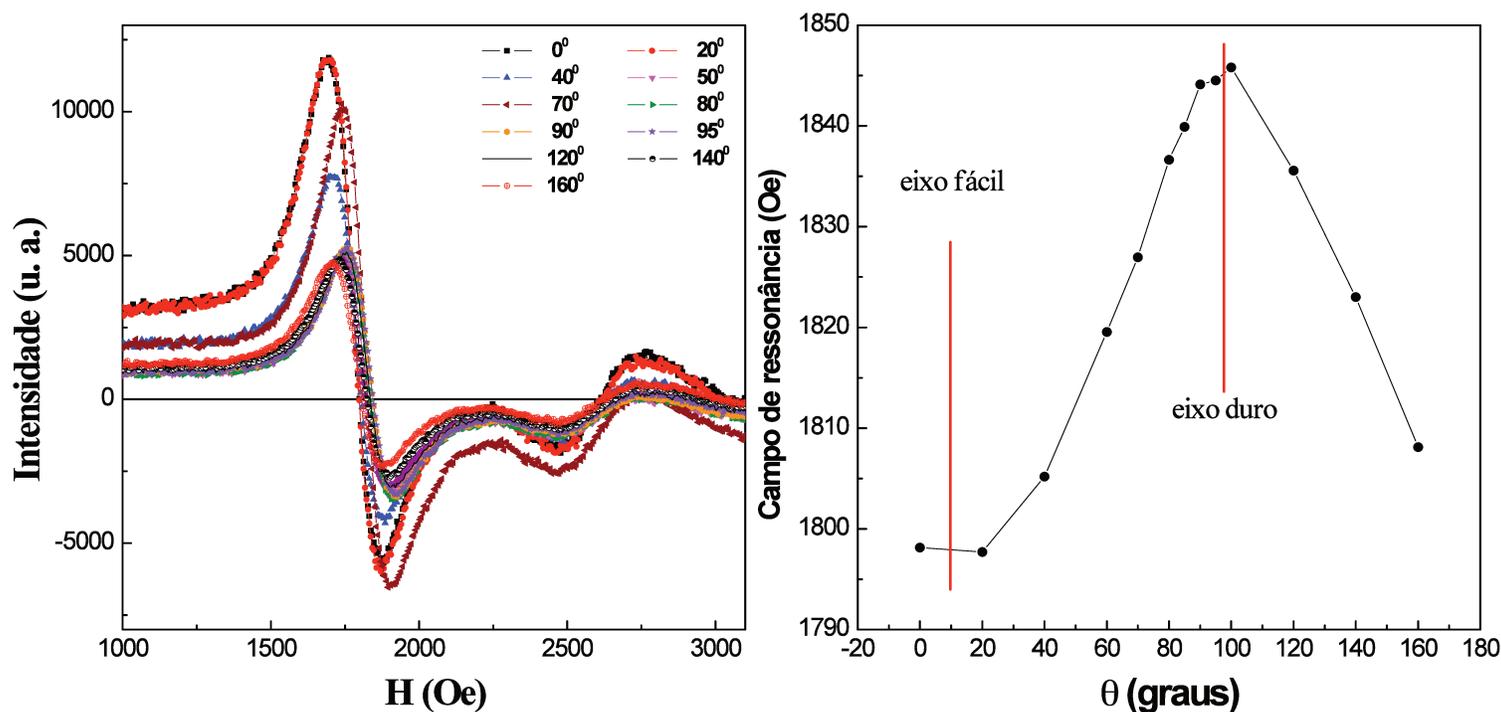


*Graf. 6.2.6 – Ajuste da curva de coercividade para a amostra Ni3.*

### **6.2.2 – Ressonância Ferromagnética (RFM)**

A RFM é uma importante ferramenta no auxílio da compreensão do que ocorre na dinâmica da magnetização. No gráfico 6.2.7 podemos ver o espectro de RFM da amostra Ni1 à temperatura ambiente. Uma informação que podemos tirar desta medida é o valor do campo de anisotropia de forma desta amostra. É notável que a amostra Ni1 tem uma variação muito pequena dos campos de ressonância (45 Oe). Este dado mostra que é a

diferença entre magnetizar na direção das fitas e perpendicular a elas é muito pequena, exibindo assim uma anisotropia de forma bem menor do que a medida para as amostras de permalloy (capítulo 5). Nas curvas de magnetização que foram medidas usando o MAV esta diferença também é bem pequena, confirmando que estes resultados são consistentes.

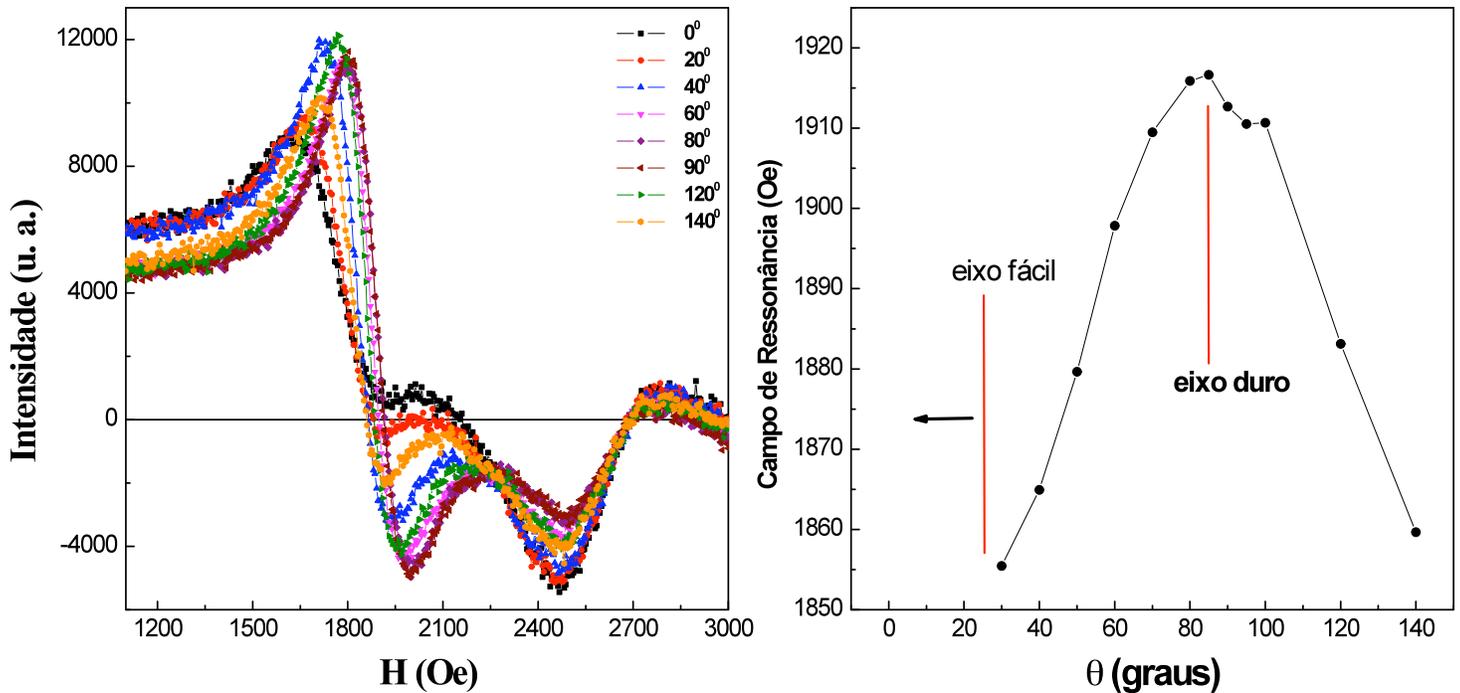


Graf. 6.2.7 – Medidas de RFM da amostra Ni1.

Através da medida de RFM temos que o campo de anisotropia de forma para a amostra Ni1 é de 48.1 Oe. O campo desmagnetizante calculado na direção perpendicular as fitas é 686.83 Oe para a aproximação de Aharoni [42] para os primeiros vizinhos de uma fita central. Por outro lado, se utilizarmos a aproximação de um conjunto de infinitas fitas, proposto por Pant [43], este valor do campo desmagnetizante diminui para 89 Oe para a amostra Ni1. As expressões usadas para os dois cálculos feitos foram mostradas no capítulo anterior. Este valor é muito próximo dos resultados obtidos, porém ainda é maior do que os dados medidos. Este valor menor que foi obtido é discutido em termos do campo medido ser um campo anisotrópico efetivo e não o campo real dependendo também do campo dipolar. O campo calculado das curvas de magnetização para magnetizar a amostra Ni1 fora do plano é de 8.20 KOe. U. Ebels *et al.* [48] encontram um valor para o campo efetivo em

torno de 3.5 KOe, o que é da mesma ordem do valor calculado para a amostra Ni ( $H_{ani} = 4\pi M_s$ ). Eles também observaram a aparição de picos adicionais nas curvas de absorção, que pode ser um indicativo da interação dipolar entre os nanofios.

Os dados da amostra Ni2 podem ser vistos no gráfico 6.2.8. Para a amostra Ni2 o campo de anisotropia efetivo aumentou um pouco comparado com o da amostra Ni1 (61.21 Oe). No trabalho de U. Ebels *et al.* eles investigam como varia o campo efetivo em função do diâmetro dos fios de Ni e é percebido que não existe uma variação muito grande do campo efetivo, como vemos aqui. Deve-se levar em conta que nesta amostra o único parâmetro que variamos foi a espessura, portanto a periodicidade é a mesma da amostra Ni1. Deste modo, não poderíamos esperar um aumento significativamente grande. A diferença entre os campos de ressonância paralelo e perpendicular é 60 Oe, o que caracteriza uma variação de 12 Oe com relação aos resultados obtidos para a amostra Ni1. É importante afixar que todas estas medidas foram realizadas a temperatura ambiente, portanto aqui não observamos a mudança do eixo fácil. Porém, futuras medidas nas amostras Ni3, Ni4, Ni5 e Ni6 em função da temperatura serão realizadas a fim de se estudar esta transição da direção do eixo fácil. Assim podemos estudar mais detalhadamente esta competição entre interação dipolar e anisotropia de forma, além do efeito megneto-mecânico.



Graf. 6.2.8 – Medidas de RFM da amostra NiI.

Neste capítulo foi possível destacar que as amostras compostas de Ni foram as melhores produzidas. Isto foi confirmado pelas imagens de diferentes tipos de microscopia utilizada. Vimos também que o eixo fácil das amostras de Ni, diferentemente das amostras do capítulo anterior, para todas as espessuras e periodicidades apresentam uma mudança deste eixo, passando a ser mais fácil magnetizar perpendicular as fitas do que na direção paralela a elas. Isto é observado em baixas temperaturas, o que nos leva a concluir que o Ni é muito mais sensível às mudanças mecânicas, ocasionadas pela expansão térmica do substrato.

Ambos modelos propostos, Curie-Weiss e RC ajustaram as curvas de coercividade em função da temperatura em toda a faixa de temperatura, o que é muito razoável. A RFM das amostras de Ni exibem um campo desmagnetizante pequeno, provavelmente por causa da sua estrutura de domínios e pela anisotropia de forma. Este valor não varia muito quando aumentamos a espessura da amostra, o que seria equivalente a aumentar o diâmetro dos fios medidos por U. Ebels *et al.* e como foi observado por ele, realmente não há uma variação muito acentuada da diferença entre os campos de ressonância.





# Capítulo 7

## Resultados obtidos para as amostras de Co

### 7.1 – Caracterização estrutural

A caracterização estrutural das amostras foi feita utilizando as seguintes técnicas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia de força atômica (MAF) e difração de raios-X (DRX).

As diferentes amostras foram classificadas de modo a facilitar na hora da discussão dos dados, da seguinte maneira (tabela 5):

Amostra	Período (nm)	Espessura (Å)
Co1	800	300
Co2	800	500
Co3	700	400
Co4	1000	400
Co5	1300	400
Co6	1600	400

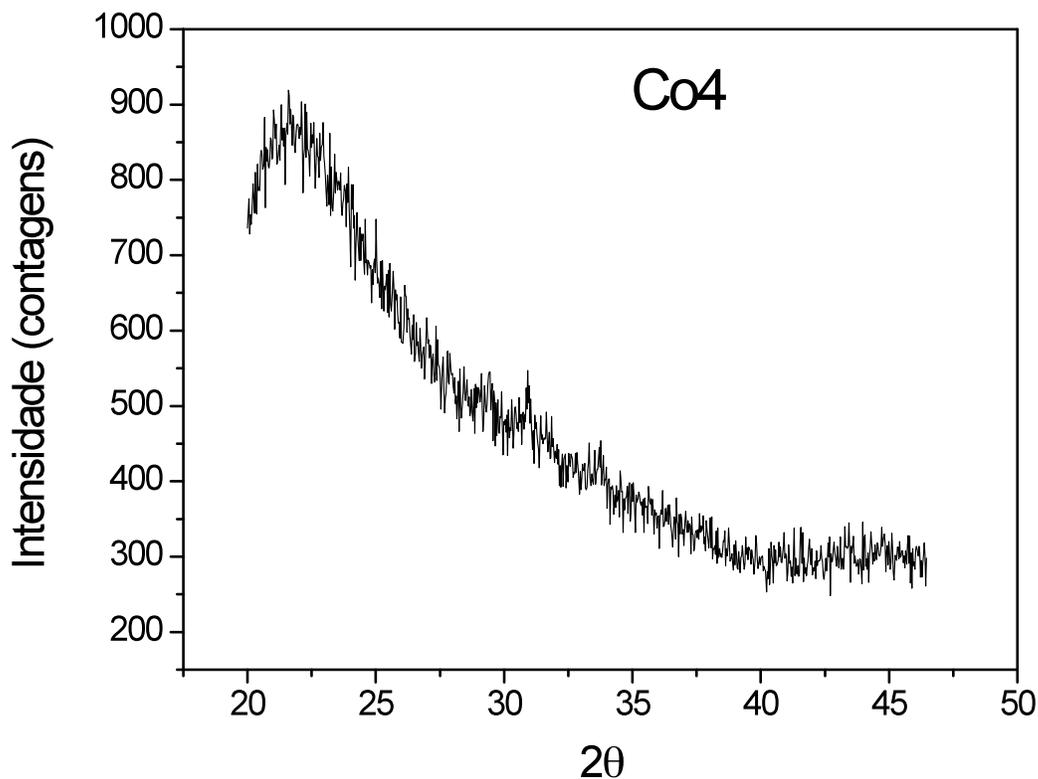
Tabela 5 – Dados e nomenclatura das amostras investigadas.

A amostra Co3 foi descartada, pois o processo de gravação da máscara utilizada para a posterior deposição não se encontrava em perfeitas condições. Dando prosseguimento, iremos apresentar na seqüência os dados obtidos de DRX e as imagens das amostras fabricadas. Logo em seguida, apresentaremos os dados de magnetização e ressonância ferromagnética.

#### 7.1.1 – Difração de Raios-X

Seguindo o mesmo padrão adotado para as outras amostras estudadas nesta dissertação, foram realizadas medidas de DRX de modo a investigarmos a composição das

amostras produzidas e assim termos a nossa disposição alguma medida estrutural. Este tipo de medida pode nos dar a informação sobre a composição e a estrutura das amostras. No Graf 7.1.1 podemos ver à medida que foi realizada para a amostra Co4.



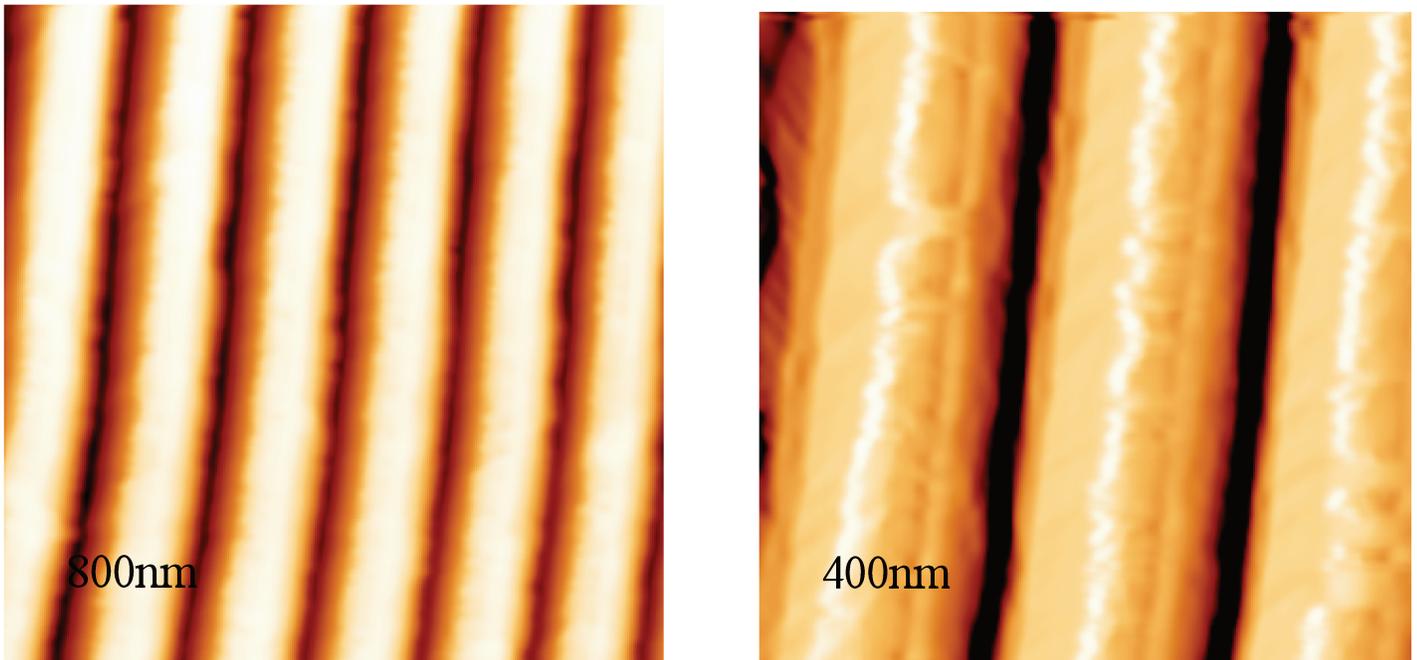
*Graf. 7.1.1 – Espectro de DRX para a amostra Co4.*

Vê-se um pico bem largo e definido que é a contribuição do substrato na DRX e, logo a diante, podemos notar vários picos em torno de 30, 33 e 45 graus. De posse destes dados, não foi possível saber se a amostra é policristalina, amorfa ou qualquer outro tipo de estrutura possível. Portanto, estes dados não apresentam uma resposta conclusiva a fim de elucidar a composição da amostra.

### ***7.1.2 – Microscopia***

Para que ser confirmado o sucesso da litografia holográfica seguida da deposição por *sputtering* e, logo após o processo de *lift-off*, foram feitas imagens de microscopia de todas as amostras aqui estudadas. Dentre as amostras de Co as com o melhor perfil linhas

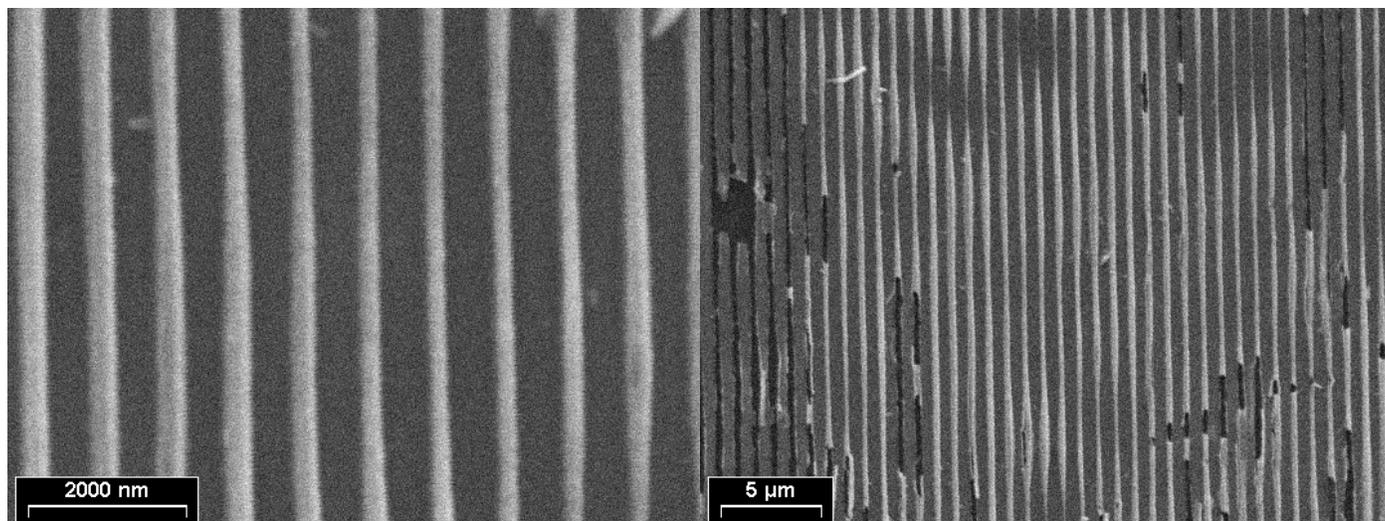
foram às amostras Co4, Co5 e Co6. As outras apresentavam algum tipo de irregularidade, como muitas linhas quebradas.



*Fig. 7.1.2 – Imagens de MFA das estruturas gravadas com periodicidade de 800nm e 30nm de espessura.*

Na figura 7.1.2 podemos observar as estruturas que foram litografadas e vê-se que as linhas estão muito próximas umas das outras nesta amostra (Co1). Isto pode representar uma diminuição no campo coercivo, já que a proximidade entre as linhas faz com que o comportamento magnético da amostra tenda a se aproximar ao comportamento de um filme fino.

Na figura 7.1.3 que mostra o perfil estrutural da amostra Co2, vemos que existem certas regiões nas quais as linhas estão rompidas e em uma boa parte da amostras as linhas se mostram inteiras. Este tipo de defeito foi inserido devido aos “*speckles*” oriundos da gravação holográfica. Portanto, há uma variação na razão de aspecto das estruturas que na média está próxima do valor predito pela deposição via *sputtering*.



*Fig. 7.1.3 – Imagens feitas no MEV das amostras Co1 e Co2.*

Para as medidas que foram realizadas algumas linhas incompletas dentre várias linhas em perfeitas condições não afetam drasticamente o comportamento magnético, já que as medidas realizadas foram macroscópicas, isto é, as medidas de magnetização foram feitas aplicando-se o campo magnético em toda a amostra e coletando a resposta da magnetização de toda a amostra em relação a este campo aplicado. Portanto, pequenos defeitos não são relevantes, levando-se em consideração o tamanho das fitas produzidas e as suas larguras. Assim, as propriedades magnéticas das amostras não serão consideravelmente alteradas.

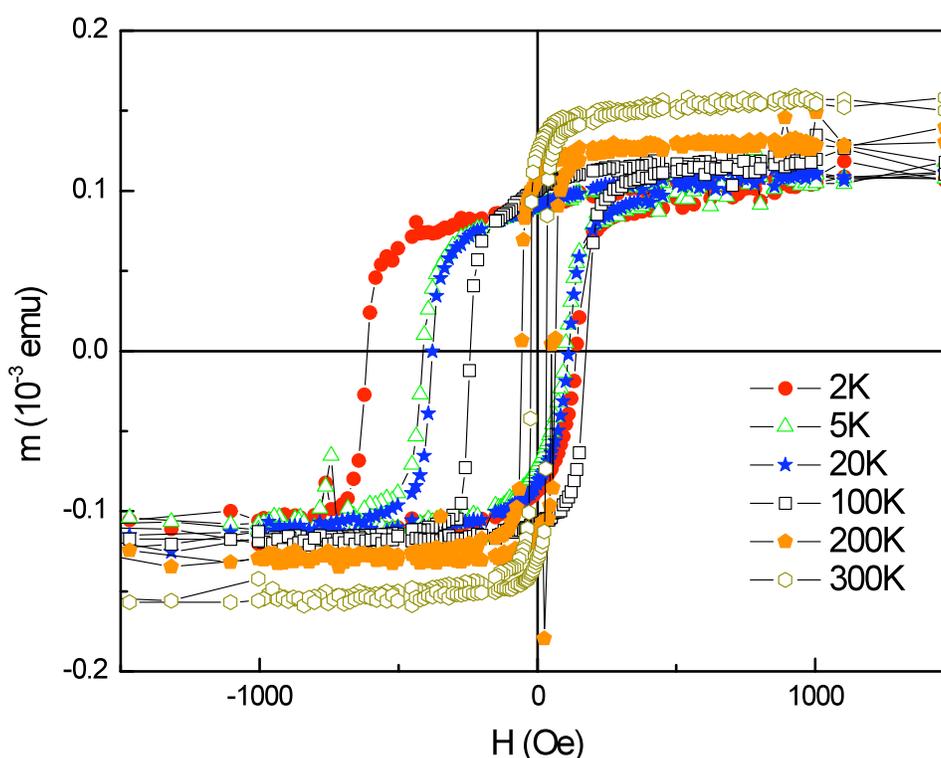
## ***7.2 – Caracterização magnética***

### ***7.2.1 – Magnetometria***

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando-se os seguintes equipamentos: Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) e um magnetômetro SQUID. Nestes equipamentos foram realizadas medidas de histerese.

A exposição de filmes fino de Co a grandes quantidades de oxigênio (ambiente) faz com que ocorra oxidação da superfície do filme formando uma camada bem definida de aproximadamente 20Å de espessura [25]. Esta camada de CoO é antiferromagnética, contrastando com a camada ferromagnética de Co. Esta interação entre as camadas foi

discutida no capítulo 2 (seção 2.3). As curvas de magnetização para o filme fino de Co podem ser vistas no Graf. 7.2.1. Da mesma forma como foi notado para as amostras apresentadas nos capítulos anteriores, a baixas temperaturas o filme fino de Co, devido à oxidação superficial comentada acima, exibe um campo de troca. Além disso, o valor deste campo de troca é maior do que para as outras amostras estudadas anteriormente. Sendo assim, podemos atestar que a interação de troca na interface Co/CoO é muito maior do que nas outras amostras, mesmo que a camada de CoO formada seja muito fina. Esta interação é tão grande que para reverter a magnetização do filme ( $H_{c1}$ ) é necessário um campo em torno de 700 Oe, embora para se reverter a magnetização no sentido contrário ( $H_{c2}$ ) o campo necessário para isto seja relativamente baixo ( $\sim 100$  Oe).



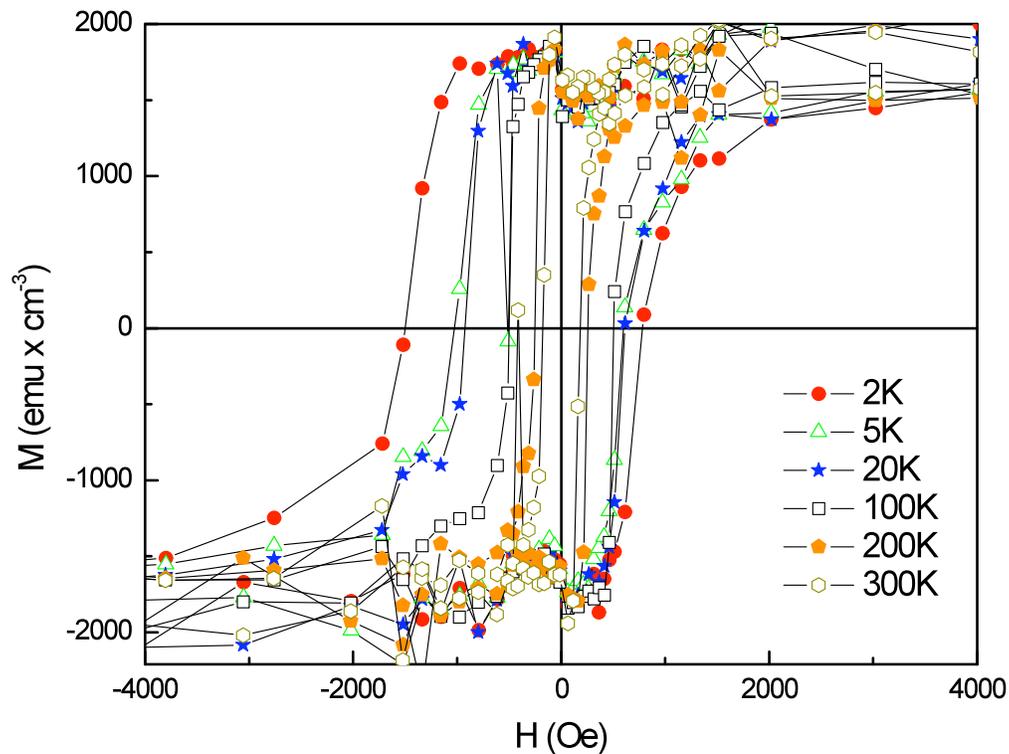
Graf 7.2.1 – Curvas de magnetização para o filme fino (várias temperaturas).

Da mesma maneira como foi reparado no caso do filme de permalloy (cap. 5), a magnetização remanente do filme fino de Co aumenta conforme aumentamos a temperatura. Semelhantemente, assumiremos que este aumento da remanência está relacionado a tensões as quais o filme está sujeito, devido à diferença de coeficientes de expansão térmica entre o substrato de quartzo e o Co. O Co, como o Ni, tem um coeficiente

de magnetostricção de saturação negativo, portanto quando comprimido na direção longitudinal, à medida que diminuimos a temperatura, o seu eixo fácil muda para a direção perpendicular e a sua magnetização remanente diminui quando medimos na direção longitudinal, como vemos nas curvas de histerese (Graf. 7.2.1).

Em se tratando das amostras periódicas, como elas foram produzidas e estudas sem nenhum tipo de proteção antioxidante, como uma fina camada de Au recobrando as fitas, e também foram expostas a uma grande quantidade de oxigênio, é esperado que elas apresentem os efeitos da anisotropia de troca e isto deve ser confirmado nas curvas de magnetização. Este tipo de acoplamento se manifesta através do deslocamento da histerese e do aumento da coercividade. Nas amostras produzidas este campo é ainda maior devida à interação dipolar entre as fitas.

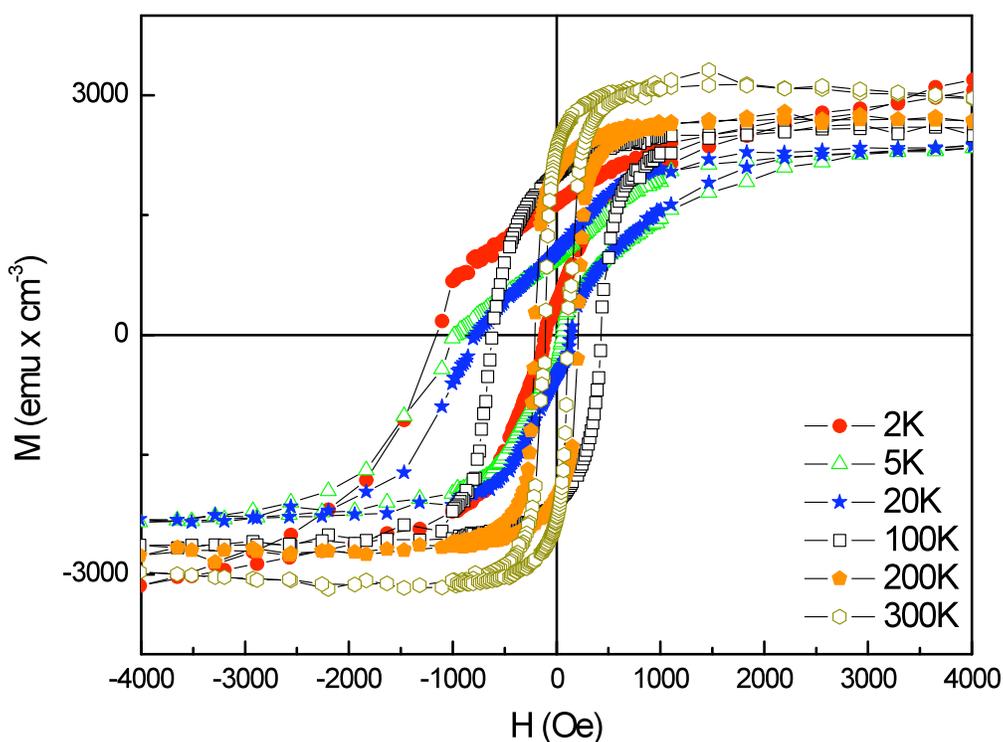
O Graf. 7.2.2 mostra o comportamento magnético da amostra Co1 em várias temperaturas distintas. É possível notar que esta amostra apresenta um campo de troca muito maior do que os das amostras tratadas no capítulo anterior, pois o Co é um material magneticamente mais duro do que o permalloy.



Graf. 7.2.2 – Curvas de magnetização da amostra Co1 em função da temperatura.

Esta medida, para a amostra Co1, apresenta-se mais ruidosa do que as outras porque esta amostra foi medida utilizando-se a cabeça DC do SQUID, que é menos sensível a momentos magnéticos pequenos como os desta amostra. Para se obter resultados melhores, todas as outras amostras foram medidas usando a cabeça RSO do SQUID que é muito mais sensível a estes momentos magnéticos de valores reduzidos. Os campos coercivos das amostras de Co se mostraram bem maiores do que os das outras amostras (Ni e permalloy), já que o Co é magneticamente mais duro do que estas outras.

A magnetização remanente se manteve constante para esta amostra, o que não ocorre para a amostra Co2. Nela também há um aumento da remanência com a temperatura, chegando ao seu máximo na temperatura de 300 K. Isto pode ser visualizado no Graf 7.2.3.

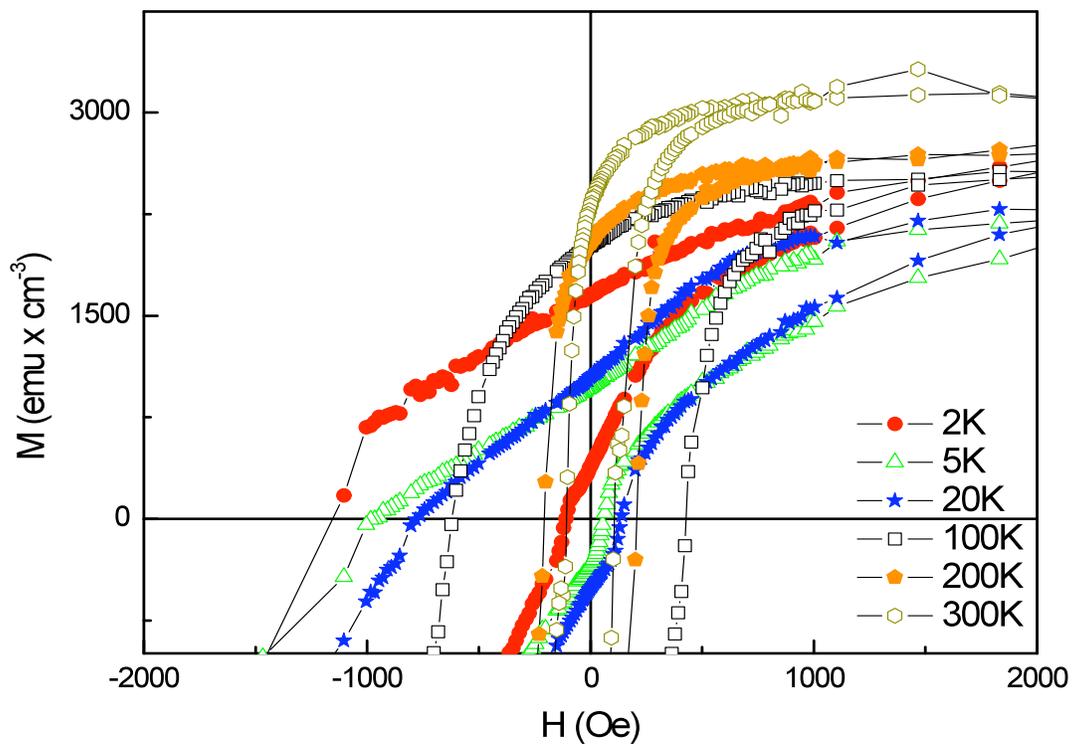


*Graf. 7.2.3 – Curvas de magnetização da amostra Co1 em função da temperatura.*

A amostra Co2 apresenta um grande campo de troca em comparação com a amostra Co1, o que implica numa maior oxidação superficial da amostra Co2, pois como foi visto no capítulo 2, a anisotropia de troca depende diretamente da espessura da camada ferromagnética. É possível perceber que existe uma interação além da dipolar na amostra

Co<sub>2</sub>, fazendo com que haja uma “deformação” da curva de histerese. Podemos ver melhor este efeito no Graf. 7.2.4. Isto pode ser devido à presença de uma outra fase além da FM já que esta amostra apresenta um grande campo de troca. Uma hipótese é de que esta fase adicional possa ser do óxido de Co formado depois de uma exposição às grandes quantidades de oxigênio. Uma possível explicação para esta deformação é que ela pode ser devido à mistura de estruturas cristalinas distintas (material policristalino) ou a presença de duas fases magnéticas [7].

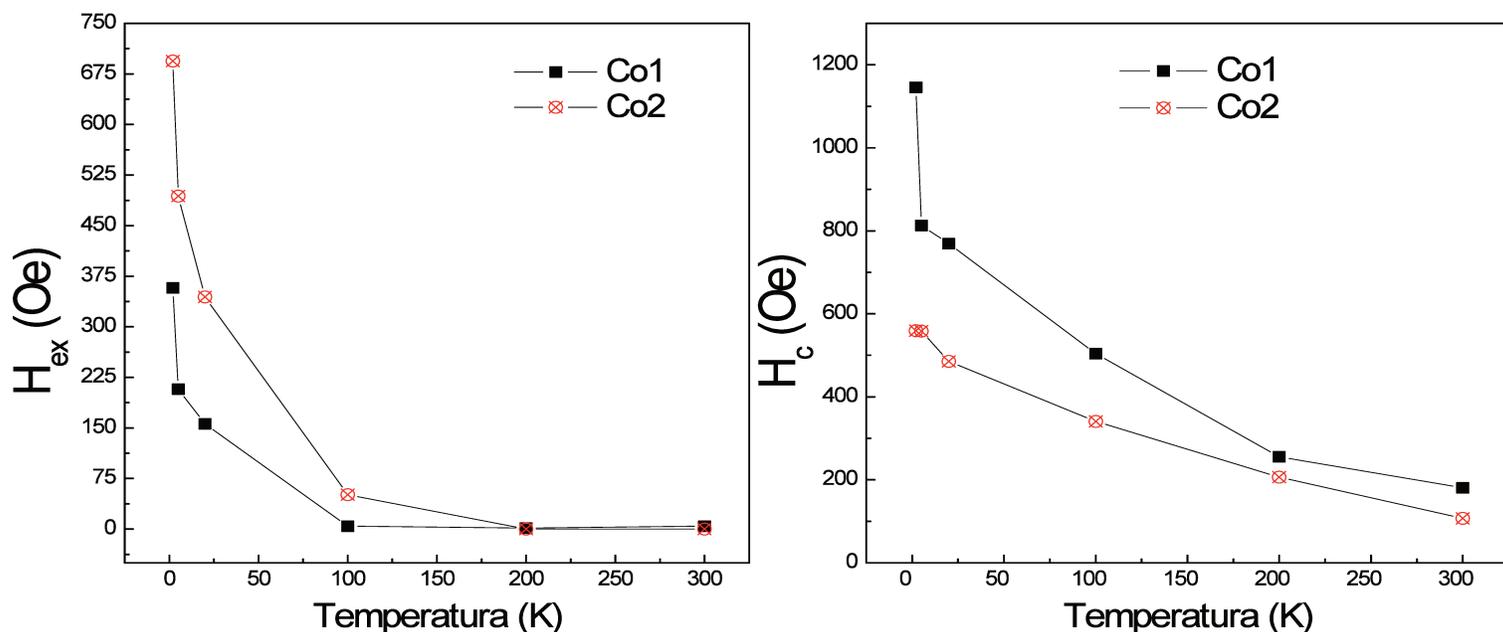
Com relação às histereses, o campo coercivo de Co<sub>2</sub> é menor do que o de Co<sub>1</sub>, pois como Co<sub>2</sub> é mais espessa a sua coercividade deve ser aproximar do valor de um material massivo. Podemos visualizar isto no Graf 7.2.5. Nas amostras de Co, fica bem evidente que existe uma dependência da coercividade com a espessura do filme. Quanto mais fino maior a coercividade.



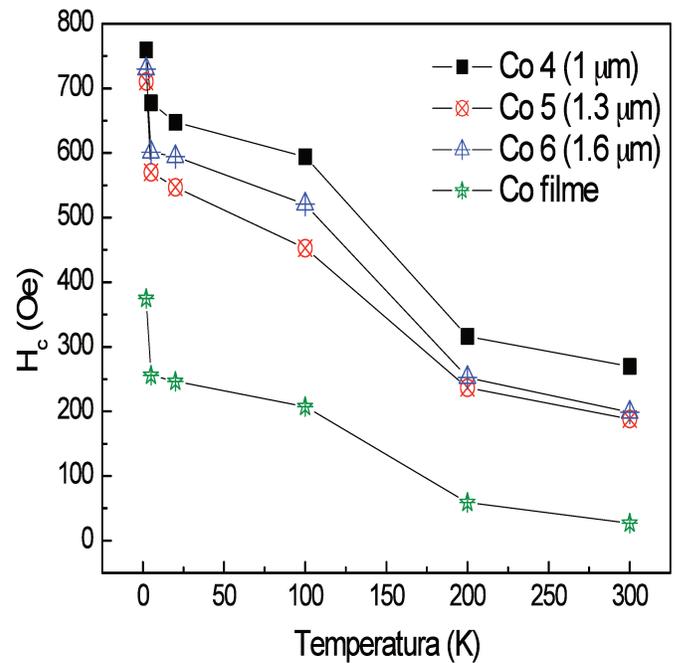
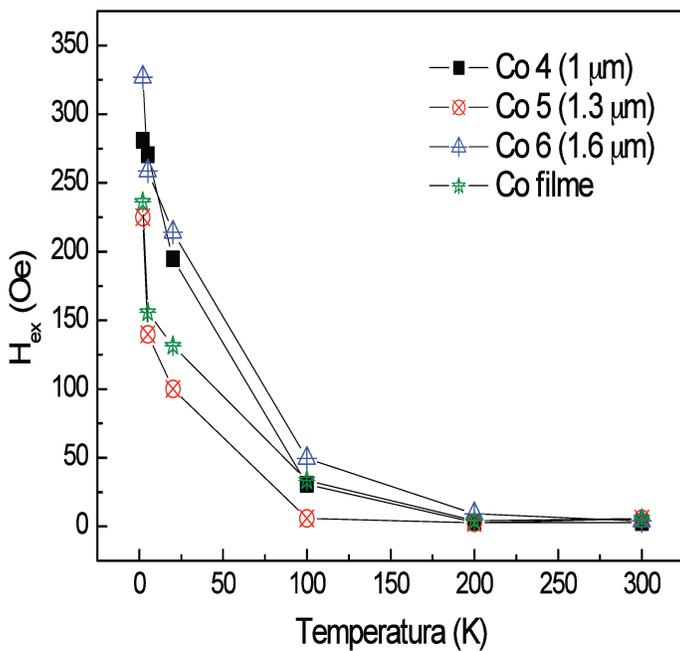
*Graf. 7.2.4 – Variação da remanência da amostra Co<sub>2</sub> em função da temperatura.*

Para uma análise mais crítica, devemos também observar como a variação dessas grandezas é influenciada pela periodicidade das estruturas. Para isso é necessário observar

o Graf. 7.2.6. Os campos de troca das amostras são praticamente os mesmos independente da periodicidade das estruturas para medidas feitas no SQUID. Porém, medidas que foram realizadas utilizando o MAV mostraram que para o filme fino encontramos uma determinada variação do campo de troca que é menor do que a encontrada para as amostras estruturadas. Isto quer dizer que existe uma grande diferença entre os dados obtidos pelos dois magnetômetros. Até quando analisamos as curvas de coercividade em função da temperatura existe uma inversão no sentido de que as amostras que possuem maiores separações têm maiores campos coercivos. O esperado é que ocorresse exatamente o contrário, pois conforme diminuimos o espaçamento entre as fitas a interação dipolar entre elas aumenta, sendo mais difícil magnetizar as amostras e assim, exibindo uma coercividade maior. Isto foi observado nas medidas feitas no SQUID. Como o SQUID é muito mais sensível a momentos magnéticos pequenos (como foi visto no cap. 4) assumiremos então que estes resultados são muito mais confiáveis dos que os obtidos com o MAV. Considerando que todas as amostras sofreram a mesma oxidação (em torno de 20Å) [25], é de se esperar que elas apresentem os mesmos ou pelo menos valores próximos para os campos de troca.



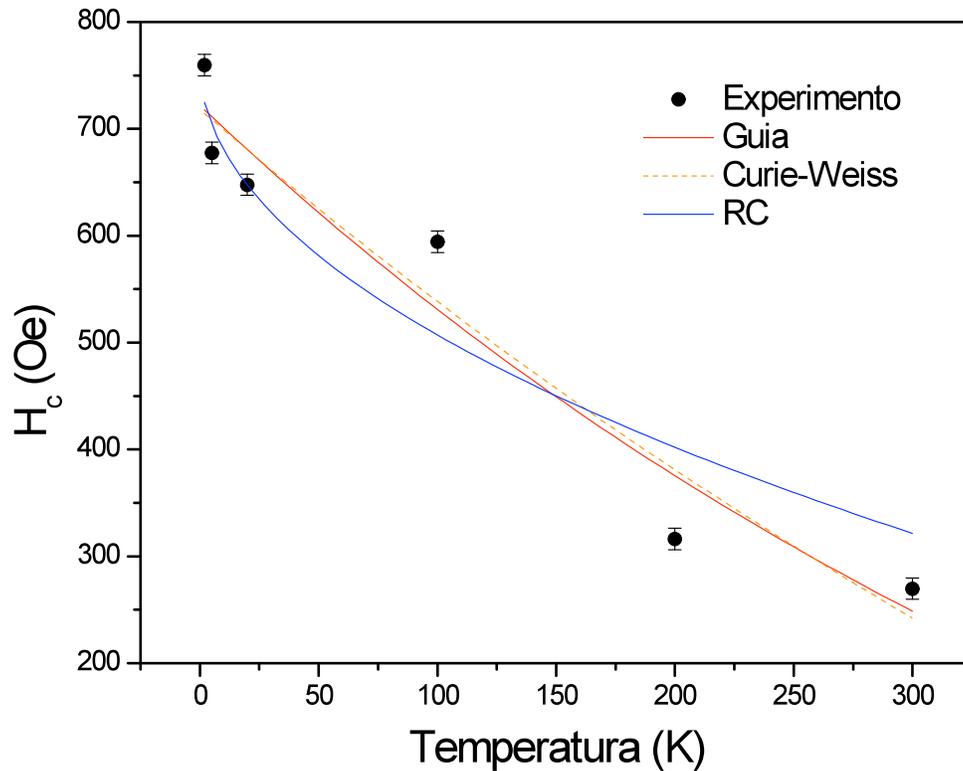
Graf. 7.2.5 – Variação dos campos coercivo e de troca em função da temperatura (amostras Co1 e Co2).



Graf. 7.2.6 – Variação dos campos coercivo e de troca em função da temperatura e da periodicidade das amostras. Medidas feitas usando o magnetômetro SQUID.

Outro comportamento que é possível se notar é uma mudança na inclinação da curva de coercividade em função da temperatura. Acima da temperatura de 100 K a curva assume uma inclinação diferente, que não é percebida para nas outras amostras medidas em capítulos anteriores. O interessante é que todas as amostras de Co seguem este mesmo padrão, inclusive o filme fino sem estrutura. Este padrão não é visto nas curvas do campo de troca em função da temperatura. Para se ajustar estas curvas temos duas opções: 1- ajustar as curvas em intervalos de temperaturas distintos ou, 2- ajustar utilizando toda a faixa de temperatura medida.

Para seguir o mesmo padrão adotado nos outros capítulos, assumiremos a segunda opção. Sendo assim, podemos visualizar os ajustes feitos no Graf. 7.2.7.



*Graf 7.2.7 – Ajuste para a curva de coercividade da amostra Co4.*

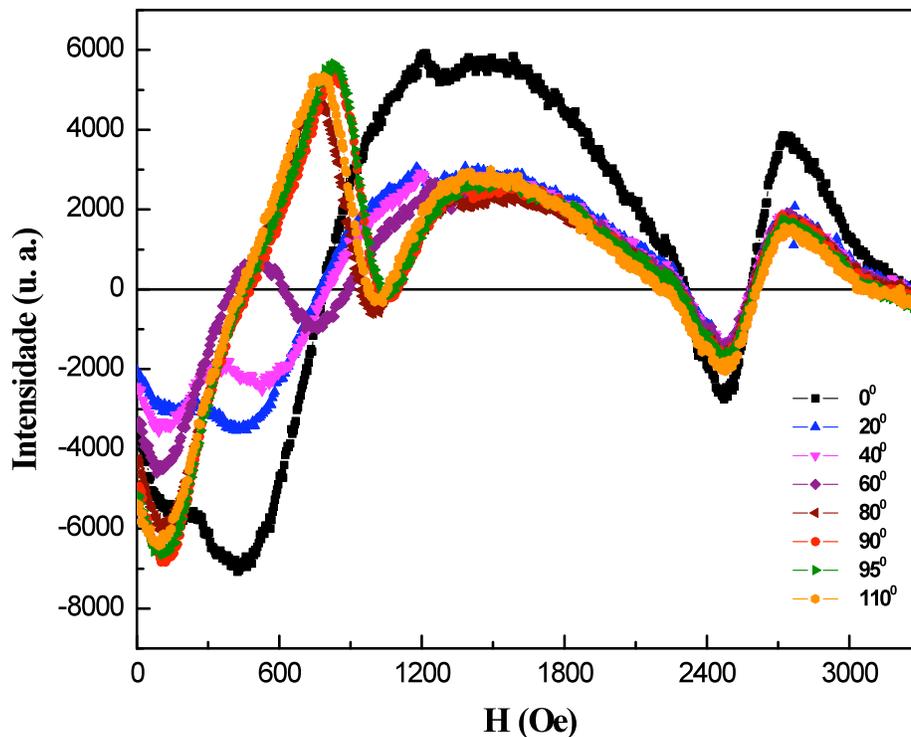
Podemos perceber que a curva guia e os ajustes do modelo de Curie-Weiss são praticamente idênticos. Todavia, quando utilizamos o modelo RC existe uma diferença. A baixas temperaturas, o modelo RC funciona muito melhor na descrição dos pontos experimentais, mas como foi discutido anteriormente, para se obter este ajuste foi utilizada uma temperatura diferente da temperatura de Curie do material ( $C_0$ ). Esta temperatura utilizada foi 900 K.

Uma investigação futura que pode ser feita é obter vários valores para os campos coercivos destas amostras em temperaturas que variam de 20 até 200 K tomando-se vários pontos para realmente ter uma noção sobre o que está influenciando esta mudança de inclinação. Deste modo, conseguiríamos também realizar um melhor ajuste da curva de coercividade e testar novamente os modelos de Curie-Weiss e RC em diferentes faixas de temperatura.

### 7.2.2 – Ressonância Ferromagnética (RFM)

Seguindo o mesmo procedimento que descrito no capítulo anterior, foram feitas medidas de RFM nas amostras a fim de se constatar a grande anisotropia de forma inserida devido ao processo de litografia holográfica.

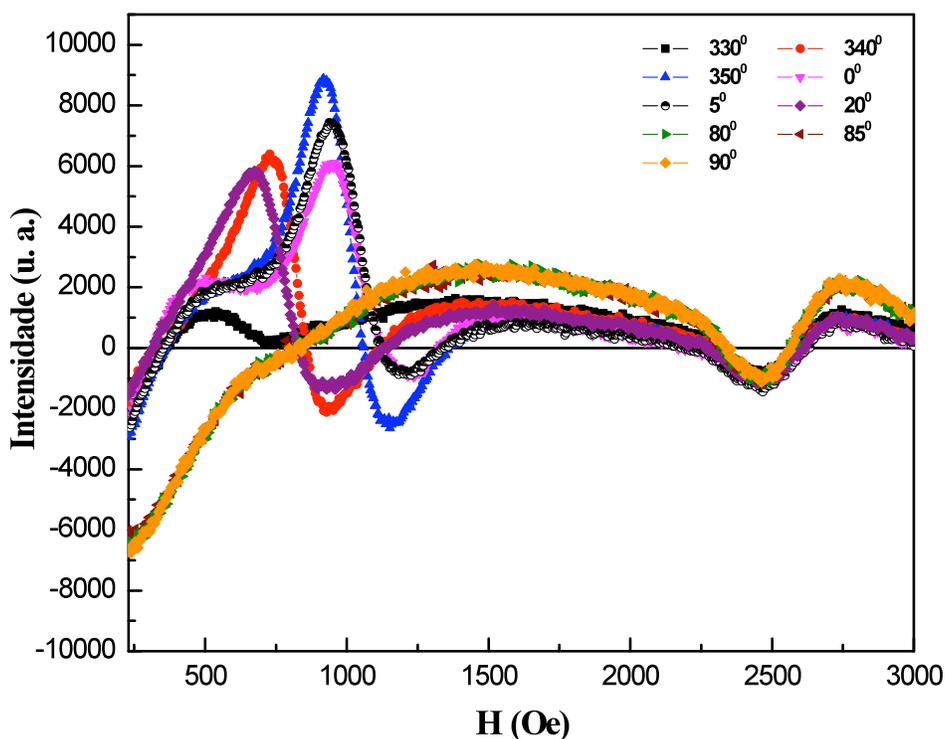
No caso específico do Co, as medidas de ressonância das duas primeiras amostras (Co1 e Co2) apresentaram dados completamente inconclusivos, sendo assim não foi possível determinar qual o campo de anisotropia destas amostras. Este problema pode ser devido a inhomogeneidades das amostras ou devido à grande interação dipolar existente entre as fitas de Co. A predição teórica para a diferença entre magnetizar no sentido das fitas e perpendicular a elas é de 1549.29 Oe (Co1) e 4707.99 (Co2), cálculo para os primeiros vizinhos [42]. Para a consideração de um conjunto infinito de fitas, este valor é de 202.12 Oe (Co1) [43].



Graf. 7.2.8 – Medidas de RFM da amostra Co1.

No Graf 7.2.8 podemos ver os dados obtidos para a amostra Co1 e verificar que além de não ser possível encontrar o campo de anisotropia a partir deles, há também a

presença de superposição de linhas de ressonância, o que dificulta ainda mais a compreensão e interpretação dos resultados. Os resultados obtidos para a amostra Co2 podem ser vistos no Graf. 7.2.9. Nestas medidas encontramos igualmente a mesma dificuldade apresentada no Graf. 7.2.8. Não podemos, a partir destes resultados, inferir o valor do campo desmagnetizante destas amostras e, portanto uma análise mais detalhada se torna inviável. As medidas das amostras Co4, Co5 e Co6 não foram realizadas devido alguns contratempos, por isso estes dados não poderão ser vistos nesta dissertação. Mas esperamos poder obter informações relevantes destas amostras e que possam elucidar-nos na compreensão dos mecanismos de magnetização.



*Graf. 7.2.9 – Medidas de RFM da amostra Co2.*

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos para as amostras de Co. Como as outras que foram produzidas, estas também tiveram uma boa transferência do padrão periódico para o filme fino, demonstrando que o processo de litografia holográfica é muito reprodutível quando se obtêm as condições corretas para a produção das máscaras

holográficas. A caracterização magnética mostrou que todas as amostras, inclusive o filme fino não estruturado, apresentam o efeito de anisotropia de troca devido à oxidação superficial do Co, propiciando a formação do óxido de Co que é sabidamente AFM. Destaca-se aqui que esta interação interfacial (FM/AFM) para estas amostras é muito maior do que para as outras estudadas. Isto vem do fato de que a interação Co/CoO é muito mais intensa do que a ocorrida nos outros elementos (permalloy/NiO e Ni/NiO). A introdução das estruturas periódicas aumentou drasticamente o valor da coercividade das amostras, quando comparamos estas com o valor obtido para o filme fino. Com isso, vimos o importante papel da anisotropia de forma e da interação dipolar nestas estruturas. Contudo, o valor do campo de troca permanece praticamente inalterado quando variamos a separação entre as fitas, condizendo com o modelo descrito no capítulo no qual o campo de troca depende somente da espessura do material FM e não da interação dipolar ou da anisotropia de forma. Quando ajustamos as curvas de coercividades, vimos que o modelo RC ajusta de forma mais precisa quando estamos em temperaturas muito baixas enquanto que o modelo de Curie-Weiss ajusta melhor os dados para temperaturas mais altas.

Em relação às medidas de RFM, não foi possível se obter nenhuma conclusão prévia, somente depois de outras medidas e ajustes de curvas de ressonância (que não faz parte do escopo desta dissertação) podemos extrair alguma conclusão sobre as amostras.





# Capítulo 8

## Conclusões

Durante este trabalho de mestrado foi possível produzir, com relativa reprodutibilidade, sistemas ferromagnéticos periódicos dispostos em um substrato isolante. A técnica utilizada para isso foi a litografia holográfica. Neste processo de fabricação de amostras periodicamente estruturadas combinamos esta técnica com a deposição por *sputtering*, pois assim é possível ter estruturas periódicas de monocamadas e multicamadas, isto só depende da boa confecção das máscaras holográficas e da razão de aspecto necessária para a deposição posterior.

As imagens de microscopia puderam mostrar que as máscaras fabricadas foram bem produzidas e, portanto, o padrão periódico sub-micrométrico pôde ser transferido com perfeição para o material magnético, já que a espessura dos materiais depositados era da ordem de centenas de Angstroms.

A introdução de estruturas periódicas nos filmes finos modificou as suas propriedades magnéticas, pois foram introduzidas anisotropias e interações que em um simples filme fino não existem ou são de pequena intensidade. A mudança mais evidente é a alteração do campo coercivo, aumentado com a presença das estruturas periódicas. Ainda com relação a coercividade, têm-se estudado estes tipos de estruturas periódicas no intuito de fazer uma “engenharia de coercividade” já que à medida que introduzimos um padrão aumentamos a coercividade dependendo do espaçamento entre as fitas [17].

Além disso, a variação da coercividade com a temperatura obedece ao mesmo mecanismo em todas as amostras estudadas, decrescendo rapidamente até uma certa temperatura (20 K) e depois de um modo mais sutil. Foram levados em consideração dois tipos de ajustes diferentes, um supondo uma dependência da coercividade do tipo Curie-Weiss e outro sugerindo uma dependência do tipo que é conhecido como rotação coerente.

Os ajustes feitos funcionaram muito bem em temperaturas inferiores a 100 K, piorando para temperaturas maiores do que esta, indicando a importância da estrutura de domínios.

Outra conclusão que pode ser obtida deste trabalho é a observação da existência de um campo de troca que está relacionado a uma fina camada de material antiferromagnético, produzida através da oxidação das amostras. Isto mostra que é possível obter campos de troca mesmo que a espessura da camada AFM seja muito menor do que a da camada FM (em torno de 5% da espessura do filme). Os campos de troca mostraram que estes só dependem da espessura da camada FM quando acoplada à uma camada AFM, pois foi visto que não variam quando mudamos a periodicidade das estruturas mantendo a mesma espessura.

As medidas de RFM mostraram a diferença entre magnetizar na direção das fitas e perpendicular a elas, fornecendo, em alguns casos, um valor para o campo desmagnetizante das amostras. Quando comparamos este valor obtido das medidas com o valor calculado vimos que existe uma diferença entre eles, que pode ser devido à interação dipolar entre as fitas já que quando magnetizamos na direção destas temos que vencer a interação dipolar entre elas para reverter à magnetização, enquanto que perpendicular às fitas a energia para reverter à magnetização das fitas seria a mesma.

As perspectivas de trabalhos futuros estão relacionadas com o estudo de estruturas em duas dimensões, como por exemplo, o estudo de uma rede de furos ou de cilindros produzidos pela técnica de litografia holográfica. Nestes sistemas temos uma contribuição diferente da anisotropia de forma e da interação dipolar se compararmos com o arranjo de fitas estudado nesta dissertação.

# Referências bibliográficas

- [1] I. Chado, J.P. Bucher, D. Kechrakos, K.N. Trohidou, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S2287–S2297 (2004)
- [2] T. Yoshitake *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262505 (2005)
- [3] R. Bertacco, M. Riva, M. Cantoni, L. Signorini, F. Ciccacci, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252502 (2005)
- [4] B. Heinrich and J.A.C. Bland, *Ultrathin magnetic structures II – measurements techniques and novel magnetic properties* (1994)
- [5] Atsushi Maeda *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76** (10), 6667–6670 (1994)
- [6] A.O. Adeyeye, J.A.C Bland, C. Daboo, D.G. Hasko, *Phys. Rev. B* **56** (6), 3265–3270 (1997)
- [7] R Skomski. *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (20) R841 (2003).
- [8] T. G. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, M. Kröll, M. Rasa, L.J. de Jongh, *Phys. Rev. B* **67** 014402 (2003)
- [9] R. Menon, A. Patel, D. Gil, H.I. Smith. *Materials Today*, **8** (2), 26 (2005)
- [10] - J.I. Martin, J. Nogués, Kai Liu, J.L. Vincent, Ivan K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater* **256**, 449 (2003).
- [11] N.Overend *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72** (14), 1724–1726 (1998)
- [12] Pooja Wadhwa, M.B.A. Jalil, *J. Magn. Magn. Mater.* **294**, 83–89 (2005)
- [13] S.G. Tan , Mansoor B.A. Jalil , J. Guo , Thomas Liew, K.L. Teob, T.C. Chonga, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 418–423 (2005)
- [14] Peter R. Krauss, Paul B. Fischer, Stephen Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (6), 3639–3642 (1994)
- [15] T.A. Savas, M. Farhoud, Henry I. Smith, M. Hwang, C.A. Ross, *J. Appl. Phys.* **85** No. 8, 6160–6162 (1999)
- [16] J.P. Jakubovics, *Magnetism and magnetic materials – second edition* (1994)
- [17] A.O. Adeyeye, J.A.C Bland, C. Daboo, *J. of Mag. Mag. Mat.* **188**, L1-L7 (1998)
- [18] DereKCraik, *Magnetism – Principles and applications* (1995)

- [19] Robert C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials – Principles and applications* (2000).
- [20] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102** (1956).
- [21] A.E. BerKowitz, Kentaro Takano, *J. Mag. Mag. Mat.*, **200**, 552–570 (1999)
- [22] J. Nogués, Ivan K. Schuller, *J. Mag. Mag. Mat.*, **192**, 203–232 (1999)
- [23] Miguel Kiwi, *J. Mag. Mag. Mat.*, **534**, 584–595 (2001)
- [24] S.S.P. Parkin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **85** (8), 5828–5833
- [25] S. Spagna, M.B. Maple, R.E. Sager, *J. Appl. Phys.* **79** 4926 (1996).
- [26] W. O. Rosa, A.E.P. de Araújo, A.L. Gobbi, M. Knobel, L. Cescato. *J. Mag. Mag. Mater.* **294**, e63–e67 (2005)
- [27] <http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/gallery/pics/ndfeblarge.jpg>
- [28] Yasushi Takemura, Satomi Hayashi, Fuminori Okasaki, Tsutomu Yamada, Jun-ichi Shirakashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, No. 9, L-285-L287 (2005)
- [29] John David Jackson, *Classical electrodynamics – third edition* (1999)
- [30] Don B. Neumann, Harold W. Rose, *Appl Optics*, **6** (6), 1097-1104 (1967)
- [31] David R. MacQuigg, *Appl. Optics*, **16** (2), 291-292 (1977)
- [32] Lucila Cescato, Geraldo F. Mendes, Jaime Frejlich, *Opt. Lett.* **12**, No. 12, 982-983 (1987).
- [33] Lucila Helena Deliesposte Cescato, *Tese de Doutorado – Unicamp* (1987).
- [34] Marcelo Silva Sthel, *Tese de Doutorado – Unicamp* (1991).
- [35] Chung J. Kuo and Meng Hua Tsai, *Three-Dimensional holographic imaging* (2002)
- [36] Manoel José Mendes Pires, *Dissertação de Mestrado – Unicamp* (2002)
- [37] W.H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.*, **33** (3), 1328-1335 (1962)
- [38] M.K. Husain, A.O. Adeyeye, C.C. Wang, V. Ng, T.S. Low, *J. Magn. Magn. Mater.* **267** (2003) 191.
- [39] Rafael Piccin, *Dissertação de Mestrado – Unicamp* (2004)
- [40] W.C. Nunes, W.S.D. Folly, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, *Phys. Rev. B* **70**, 014419 (2004)
- [41] A.González, A. Hernando, *Phys. Rev. B* **65**,094432
- [42] Amikan Aharoni, *J. Appl. Phys.* **83** (6), 3432–3434 (1998)

- [43] Bharat B. Pant, J. Appl. Phys. **79** (8), 6123–6125 (1996)
- [44] S. Jung, B. Watkins, L. DeLong, J.B. Ketterson, V. Chadrsekhar, Phys. Rev. B, 66, 132401
- [45] Giorgio Bertotti, Hysteresis in magnetism – for physicists, materials scientists and engineers (1998)
- [46] B.D. Cullity, Introduction to magnetic materials (1972)
- [47] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics – International edition (1976)
- [48] U. Ebels, J.L. Duvail, P.E. Wigen, L. Piraux, L.D. Buda, K. Ounadjela, Phys. Rev. B, 64, 144421 (2001)