

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Dissertação de Mestrado

Observação de vórtices magnéticos em calotas
tridimensionais submicrométricas

Márcio Medeiros Soares

Orientador: Dr. Flávio Garcia (LNLS)

<i>Este exemplar corresponde à redação</i>
<i>final da dissertação de mestrado defendida</i>
<i>pelo aluno Márcio Medeiros Soares e</i>
<i>aprovada pela comissão julgadora.</i>
<i>07/04/2008</i>



Campinas, SP

Março de 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

So11o	<p>Soares, Márcio Medeiros Observação de vórtices magnéticos em calotas tridimensionais submicrométricas / Márcio Medeiros Soares. – Campinas, SP : [s.n.], 2008.</p> <p>Orientadores: Flávio Garcia e Eduardo Granado Monteiro da Silva.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p>1. Nanomagnetismo. 2. Vórtices magnéticos. 3. Calotas magnéticas. 4. Filmes finos. 5. Nanoesferas de poliestireno. 6. Microscopia eletrônica de transmissão. I. Garcia, Flávio. II. Silva, Eduardo Granado Monteiro da. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	--

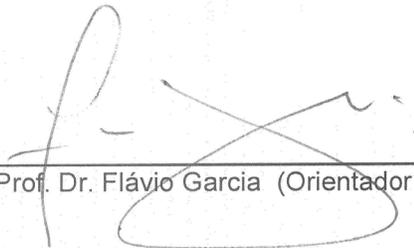
- **Título em inglês:** Magnetic vortex observation in sub-micrometric tri-dimensional caps
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Nanomagnetism
 2. Magnetic vortex
 3. Magnetic cap
 4. Thin films
 5. Polystyrene nanospheres
 6. Transmission electron microscopy
- **Área de concentração:** Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Flávio Garcia
Prof. Abner de Siervo
Prof. Antônio Domingues dos Santos
- **Data da defesa:** 28.03.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

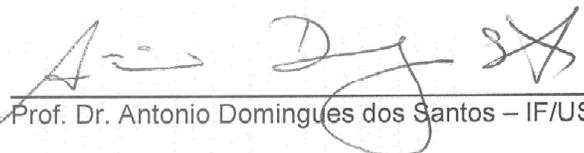


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **MÁRCIO MEDEIROS SOARES – RA 057574** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28 / 03 / 2008.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Flávio Garcia (Orientador do Candidato) – LNLS



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



Prof. Dr. Abner de Siervo – DFA/IFGW/UNICAMP

*Aos meus pais,
Roosevelt e Isis*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao Dr. Flávio Garcia por ter me orientado nesse mestrado e por ter me ensinado muito, não só sobre física, durante esses dois anos.

Gostaria de agradecer aqueles que colaboraram para a realização desse trabalho: Letícia Coelho, Dr. Emilio De Biasi, Rafael Soares, Prof. Dr. Alessandro Martins, Prof. Dr. Luiz Sampaio e Jadsom Sampaio.

Obrigado ao pessoal do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde realizei esse trabalho. Em especial ao pessoal do LMF, Ângelo Gobbi, Maria Helena e André Luis; do LME, Jefferson Bettini e Paulo Cesar; do MTA, Vinícius Pimentel; e do LSQ, Fábio Zambello.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos, a Mariana Pojar e a Sérgio Romero, do LMM/USP.

Agradeço especialmente a minha família e a todos os amigos de Natal, do LNLS, da UNICAMP e da república, pelo apoio contínuo durante todo esse período.

Agradeço à FAPESP pela bolsa de mestrado, ao CNPq pelo apoio financeiro e ao LNLS por toda a infra-estrutura e apoio para esse trabalho de mestrado. Agradeço ainda à UNICAMP, em especial aos funcionários da CPG.

Muito obrigado!

Resumo

Neste trabalho fizemos um estudo sistemático de filmes compostos por multicamadas Co/Pd depositados sobre arranjos auto-organizados de esferas de látex submicrométricas (50 – 1000 nm). O filme depositado sobre a esfera (não-magnética) forma uma calota magnética com espessura variável. As espessuras de Co e Pd foram escolhidas de modo a obter duas classes de multicamadas, uma com anisotropia intrínseca perpendicular e outra com anisotropia intrínseca planar, quando depositadas sobre um substrato plano. Os arranjos de calotas com anisotropia intrínseca perpendicular que produzimos têm um comportamento magnético que reproduz resultados publicados recentemente na literatura. Para os sistemas com anisotropia intrínseca planar a microestrutura magnética é profundamente dependente da forma tridimensional da calota, assim como do seu tamanho. A investigação destas calotas envolveu caracterizações magnéticas por efeito Hall extraordinário, efeito Kerr magneto-ótico e SQUID, análise estrutural por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e sondagem da configuração da magnetização por microscopia de força magnética (MFM). Para esferas menores (diâmetros de 50 e 100 nm), as imagens de TEM mostram que as calotas segmentam-se em nanopilares orientados radialmente. Em concordância com as caracterizações magnéticas, propomos que a segmentação em pilares induz uma anisotropia efetiva radial nessas calotas menores. Nas calotas maiores (500 e 1000 nm) estudamos a influência do gradiente de espessura, medido por TEM, sobre a anisotropia efetiva ao longo da esfera. Nestas calotas as multicamadas são contínuas e, correlacionando caracterizações magnéticas, imagens de TEM, medidas de MFM e simulações micromagnéticas, chegamos à conclusão de que a magnetização forma um vórtice em seu topo, influenciada pela forma tridimensional da calota. O núcleo dos vórtices que observamos é razoavelmente maior do que aqueles mostrados na literatura para vórtices em discos, indicando que tal sistema de calotas pode ser promissor para aplicações em mídias de gravação magnética.

Abstract

In this work we have performed a systematic study on Co/Pd multilayers deposited over self-assembled polystyrene nanospheres (with diameter ranging from 50 to 1000 nm). The film deposited over the nonmagnetic nanosphere forms a magnetic cap with variable thickness. The Co and Pd layer thicknesses were chosen in order to obtain two classes of multilayers, one exhibiting intrinsic in-plane anisotropy and the other exhibiting intrinsic out-of-plane anisotropy, when deposited on flat substrates. The magnetic behavior of the caps' arrays with intrinsic out-of-plane anisotropy which we have produced agrees with results recently reported in the literature. The magnetic microstructure of the systems with intrinsic in-plane anisotropy is mainly influenced by three-dimensional shape and size of the caps. The study of those caps included magnetic characterization by Extraordinary Hall Effect, Magneto-Optic Kerr Effect and SQUID, structural analysis by Transmission Electron Microscopy (TEM) and magnetic configuration probing by Magnetic Force Microscopy (MFM). For the smallest spheres (50 and 100 nm in diameter) TEM images show that the cap is segmented into radial nanopillar like structures. Agreeing with our magnetic measurements, we propose that this segmentation induces an effective radial anisotropy in the smallest caps. For the largest caps (500 and 1000 nm in diameter) we have studied the influence of the thickness gradient (probed by TEM) on the effective anisotropy along the cap. In those caps the multilayers are continuous and, correlating magnetic characterizations, TEM images, MFM profiles and micromagnetic simulations, we concluded that the magnetization forms a curling structure in the top of the caps. The so formed magnetic vortex is strongly influenced by the cap's shape. We observed that the magnetic vortex core is considerably larger than the ones shown in the literature for vortex in planar discs, indicating that this cap system may be promising for applications in magnetic recording medias.

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Sumário	xiii
Lista de figuras	xix
Lista de tabelas	xxxi
Prefácio	xxxiii
1. Introdução	1
1.1 Estrutura da dissertação	5
2. Fundamentação teórica	7
2.1 Magnetismo na matéria	7
2.2 Interação de troca	13
2.3 Anisotropia magnética em filmes finos	19
2.3.1 Anisotropia de forma	22
2.3.2 Anisotropia magnetocristalina	25
2.3.3 Anisotropia magnetoelástica	26
2.3.4 Anisotropia perpendicular em interfaces Co/Pt e Co/Pd	27
2.3.5 <i>Exchange bias</i>	27
2.4 Interação dipolar e formação de domínios	30
2.5 Paredes de domínio	33

2.6 Sistemas pequenos _____	36
2.6.1 Sistemas com forte anisotropia (limite superparamagnético) _____	36
2.6.2 Sistemas com fraca anisotropia (vórtices magnéticos) _____	37
2.7 Processo de inversão da magnetização _____	43
3. Filmes finos magnéticos _____	45
3.1 Funcionamento de uma mídia de gravação magnética _____	46
3.2 Multicamadas Co/Pd e Co/Pt _____	49
3.3 O futuro da gravação magnética _____	51
4. Calotas magnéticas _____	53
4.1 Calotas magnéticas com anisotropia oblíqua _____	54
4.2 Calotas magnéticas anisotropia intrínseca planar _____	58
5. Técnicas experimentais _____	60
5.1 Produção de arranjos bidimensionais de nano-esferas _____	60
5.2 Microscopia eletrônica de varredura _____	66
5.3 Preparação, caracterização e otimização de filmes planos _____	69
5.3.1 Deposição por <i>sputtering</i> _____	70
5.3.2 Magnetometria por efeito Hall extraordinário _____	73
5.3.3 Otimização dos parâmetros de deposição _____	78
5.3.4 Filmes finos com <i>exchange bias</i> _____	83
5.4 Técnicas para caracterização de filmes nano-estruturados _____	85
5.4.1 MOKE _____	86
5.4.2 SQUID _____	90
5.5 Microscopia eletrônica de transmissão _____	91
5.6 Microscopia de força atômica e magnética _____	95

6. Resultados e discussão	98
6.1 Caracterização magnética	98
6.1.1 Calotas com anisotropia intrínseca perpendicular	99
6.1.2 Calotas com anisotropia intrínseca planar	101
6.2 Caracterização estrutural (HRTEM)	105
6.3 Anisotropia radial em calotas de 100 e 50 nm	112
6.4 Vórtices em calotas de 1000 e 500 nm	113
6.4.1 Correlação entre anisotropia e gradiente de espessura	113
6.4.2 Análise de MFM	116
6.4.3 Simulações micromagnéticas	121
7. Conclusões e perspectivas	124
Apêndice A	128
Preparação de arranjos bidimensionais de esferas	128
Apêndice B	133
Amostras em seção transversal para HRTEM	133
Referências	142

Lista de figuras

Figura 2.1: Esboço de curva de magnetização definindo magnetização de saturação M_S , campo de saturação H_S , campo coercivo H_C e magnetização remanente M_R . _____ 12

Figura 2.2: Medida MOKE para filme Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(2) (nm) com campo aplicado no plano do filme (vermelho), situação de fácil magnetização, e com campo perpendicular ao plano do filme (preto), eixo de difícil magnetização. _____ 22

Figura 2.3: Esquema de campo dipolar gerado por um momento magnético, mostrando dois momentos ordenados lado a lado (a) e dois momentos ordenados em linha (b). _____ 23

Figura 2.4: Esquema do campo desmagnetizante em um elipsóide com magnetização uniforme ao longo do eixo maior (a), e do eixo menor (b). O esquema de cores dá uma noção da indução $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$ dentro do elipsóide. _____ 24

Figura 2.5: Esquema do *exchange bias* na interface entre um material ferromagnético e um antiferromagnético. a) Curva de histerese explicitando o campo de *exchange bias* H_E e o campo coercitivo H_C ; b) estado do sistema antes do resfriamento com campo; c) a f) etapas da curva de histerese depois do resfriamento com campo. _____ 29

Figura 2.6: Linhas de campo que saem de um sistema que está uniformemente magnetizado (a); dividido em dois domínios (b); dividido em quatro domínios (c); e com domínios formando um circuito fechado (d). _____ 30

Figura 2.7: Desenho de uma parede de domínio de Bloch de 180°. _____ 34

Figura 2.8: Estrutura de domínios de Landau apresentando um vórtice de magnetização ao centro. _____ 38

Figura 2.9: Esquema do núcleo do vórtice (a) e do campo dipolar gerado por este núcleo (b). Tal campo dipolar induz uma magnetização contrária à polarização na base do vórtice. Em (b) o esquema de cores corresponde à componente perpendicular da magnetização, onde vermelho significa $m_z > 0$ e azul $m_z < 0$. _____ 40

Figura 2.10: Curvas de magnetização por efeito Hall extraordinário para amostras Pt(10)/[Co(0,5)/Pt(2,5)]_{xN} (nm), com N=5 (curva vermelha) e N=10 (curva preta). _____ 44

Figura 3.1: Esboço de um sistema de gravação longitudinal. _____	48
Figura 3.2: Esboço de um sistema de gravação perpendicular. _____	49
Figura 4.1: Esquema da variação de espessura das calotas magnéticas (a) e arranjo de calotas em organização hexagonal densamente empacotada (b).__	53
Figura 4.2: Ciclos de histerese por MOKE obtidos com campos aplicados em diferentes direções para arranjos de calotas com 270 nm de diâmetro. O ângulo de deposição das calotas é de 45° com respeito à normal do substrato. $\theta = 0^\circ$ indica que o campo magnético aplicado e o eixo de anisotropia médio apontam na mesma direção, embora ambos inclinados de 45° em relação à normal do substrato. $\theta = 45^\circ$ significa um campo aplicado na direção normal ao substrato. Figura copiada da ref. 1. _____	55
Figura 4.3: a) Esquema de um sistema de gravação perpendicular em que a camada de gravação tem o eixo de anisotropia médio apontando em um ângulo de 45° com relação à normal. As setas amarelas indicam o fluxo magnético de um pólo a outro. b) Campo de inversão em função do ângulo entre o campo externo aplicado e o eixo de fácil magnetização para um único grão que segue o modelo de Stoner-Wohlfarth. Figura copiada da ref. 13. _____	56
Figura 4.4: a) Campo de inversão normalizado como função do ângulo θ entre campo externo aplicado \mathbf{H}_{ext} e a direção normal ao plano do substrato, para calotas com diâmetros de 50, 110 e 310 nm obtidas por deposição frontal. Os pontos cheios indicam os resultados experimentais e os pontos vazados os resultados das simulações. A linha sólida que liga os pontos da simulação serve apenas como um guia para os olhos. b) Esquema do perfil de anisotropia ao longo da calota. Figura copiada da ref. 12. _____	58
Figura 5.1: Esquema de duas esferas parcialmente imersas em uma camada de água sobre um substrato sólido. A formação do menisco entre as esferas dá origem à atração entre elas, que são empurradas pela tensão superficial da água. _____	61
Figura 5.2: Esquema do fluxo convectivo em direção ao aglomerado de esferas devido à evaporação da água nos meniscos entre as partículas da rede 2D. Tal fluxo carrega as esferas dispersas na água em direção ao aglomerado, fazendo com que ele aumente. _____	62
Figura 5.3: Imagem de SEM de aglomeração com várias camadas de esferas de 50 nm. _____	63
Figura 5.4: Imagens de SEM para esferas de 500 nm (a) e esferas de 100 nm (b). _____	64

Figura 5.5: Imagem de SEM-LV por elétrons secundários de defeito em arranjo de esferas de 1 μm coberto com camada de 10 nm de Au. Nesta imagem, que mostra duas partículas de aproximadamente 10 μm envoltas por esferas de 1 μm , é nítida a noção de topografia das partículas (forma esférica). O efeito de sombra nas regiões próximas às partículas maiores (região escura indicada pela seta vermelha) também é visível.	68
Figura 5.6: Esquema simplificado de um sistema de <i>sputtering</i> .	71
Figura 5.7: Esquema do <i>sputtering</i> DC do LNLS.	72
Figura 5.8: Foto do magnetômetro por EHE. Em detalhe o eletroímã e o porta-amostras.	76
Figura 5.9: Foto em detalhe do porta-amostras produzido.	77
Figura 5.10: Foto com dois tipos de cabeças de contato produzidas para o magnetômetro EHE.	78
Figura 5.11: Curvas de magnetização da série de amostras $[\text{Co}/\text{Pt}]_{\text{XN}}$ com $N = 2, 5, 10$ e 15 , respectivamente as amostras 561, 562, 564 e 565.	79
Figura 5.12: Curvas de magnetização das amostras da série $[\text{Pt}/\text{Co}]_{\text{X}10}$ com espessuras de Co de 0,4; 0,5 e 0,6 nm, respectivamente as amostras 569, 572 e 571.	80
Figura 5.13: Curvas de magnetização das amostras da série $[\text{Pt}/\text{Co}]_{\text{X}10}$ com espessuras de Pt de 2,2 e 2,5 nm, respectivamente as amostras 573 e 572.	81
Figura 5.14: Curvas de magnetização por EHE da amostra $\text{Pt}(6)/[\text{Co}(0,4)/\text{Pt}(2)]_{\text{X}6}/\text{Pt}(0,3)/\text{FeMn}(10)\text{Pt}(2)$ (nm) em várias temperaturas, e sem a camada de FeMn.	84
Figura 5.15: Esboço da seção transversal de uma calota magnética mostrando a modulação das multicamadas e o gradiente de espessura.	91
Figura 5.16: Amostra de TEM preparada na seção transversal (1 mm por divisão).	93
Figura 5.17: Imagem de TEM do corte transversal de calota de 500 nm de multicamadas $\text{Pd}(10)/[\text{Co}(0,8)/\text{Pd}(1)]_{\text{X}6}/\text{Pd}(1)$ (nm) apresentando o efeito de sombra na projeção.	94
Figura 5.18: Imagens de TEM do corte transversal de uma calota de 500 nm com $\text{Pd}(10)/\text{Co}(10)/\text{Pd}(10)$ (nm), apresentando a modulação das camadas.	95

Figura 6.1: a) Medidas de magnetização por MOKE polar para as multicamadas Pd(10)/[Co(0,4)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm), com anisotropia perpendicular. Deposições sobre substrato plano e sobre as esferas com 1000 e 500 nm de diâmetro. b) Medidas de MOKE polar para multicamadas Pd(3)/[Co(0,3)/Pd(0,8)]_{x8}/Pd(0,8) (nm) depositadas sobre esferas de 310, 110, e 50 nm e sobre substrato plano. Figura (b) copiada da ref. 1. _____ 99

Figura 6.2: Medida de MOKE longitudinal (componente planar) e polar (componente perpendicular) para o filme Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm) sobre substrato plano. _____ 101

Figura 6.3: Medida de MOKE polar (preto) e longitudinal (vermelho) dos arranjos de calotas de 1000, 500, 100 e 50 nm de diâmetro com anisotropia intrínseca planar. _____ 102

Figura 6.4: Medidas por SQUID da componente perpendicular (preta) e planar (vermelha) da magnetização nas calotas com diâmetros de 1000, 500, 100 e 50 nm. _____ 104

Figura 6.5: Imagens de TEM na seção transversal de calotas com diâmetros de 1000 nm (a); 500 nm (b); 100 nm (c); e 50 nm (d). _____ 106

Figura 6.6: Imagem de HRTEM no topo de uma calota de 1000 nm, mostrando a continuidade e a modulação das camadas de Co e Pd. As regiões claras correspondem às camadas de Co (ver indicação na figura). A distribuição granular do policristal, como destacado pelas linhas guia pretas e brancas, corresponde a uma estrutura colunar com grãos de aproximadamente 6 nm de largura. _____ 107

Figura 6.7: a) Imagem de HRTEM para uma calota de 50 nm, evidenciando a divisão das multicamadas em pilares cônicos com base inferior de ~7 nm e base superior de ~11 nm. b) Imagem de STM de calotas de 50 nm, revelando a rugosidade do filme. No detalhe está o perfil de altura ao longo da linha traçada. Figura (b) copiada da ref. 12. _____ 109

Figura 6.8: Imagem de HRTEM de um grão da calota de 500 nm, em que aparentemente é possível distinguir uma estrutura cristalina *fcc*. _____ 110

Figura 6.9: Gradiente de espessura das calotas. a) Imagem de TEM da calota de 500 nm mostrando os valores da espessura ao longo da calota (em nm). b) Gráfico com o gradiente de espessura para os quatro tamanhos de calotas. A linha azul representa um ajuste senoidal para a calota de 100 nm. _____ 111

Figura 6.10: a) Imagem de HRTEM de uma calota de 100 nm, destacando com linhas tracejadas a segmentação da calota em nanopilares. b) Esboço da distribuição da magnetização para calotas com a proposta anisotropia efetiva radial. _____ 112

Figura 6.11: a) Imagem de TEM do gradiente de espessura em uma esfera de 500 nm, destacando as regiões com espessuras correspondentes aos filmes depositados sobre substrato plano. b) Curvas de magnetização para multicamadas sobre substrato plano Pd(10.f)/[Co(0,8.f)/Pd(1.f)]_{x6}/Pd(2) (nm), simulando o gradiente de espessuras. As cores das curvas de (b) correspondem às regiões destacadas em (a). _____ 115

Figura 6.12: Esboço da suposta distribuição da magnetização em uma calota a partir do perfil de anisotropia sugerido pelo gradiente de espessura. _____ 116

Figura 6.13: Imagens de AFM e MFM de calotas de 1000 nm. A imagem de MFM mostra um forte contraste magnético numa região anelar próximo às bordas da calota e um contraste menos intenso, mas do mesmo tipo, no topo da calota. 117

Figura 6.14: Imagem MFM (a) para calota de 500 nm e perfil (b) do sinal de MFM (verde) e AFM (vermelho) na região indicada em (a), mostrando a posição do anel e da região central, em comparação com o perfil topográfico da calota. _ 118

Figura 6.15: Desenho esquemático da configuração magnética do proposto vórtice tridimensional formado nas calotas. _____ 119

Figura 6.16: a) Imagem de HRTEM no topo de uma calota de 1000 nm, mostrando a modulação das camadas de Co (claro) e Pd (escuro). b) Granularidade do filme a um ângulo 60° do topo da esfera. _____ 121

Figura 6.17: Vista superior da configuração magnética de uma calota de 500 nm obtida por simulação micromagnética. A escala de cores indica a componente perpendicular da magnetização. Vermelho significa componente perpendicular negativa. No detalhe, a imagem de MFM correspondente a esta configuração. _____ 122

Figura A.1: Imagem do arranjo de esferas de 1000 nm ao microscópio ótico. 131

Figura A.2: Foto dos substratos produzidos. É possível ver o colorido provocado pela difração da luz na rede de esferas. _____ 132

Figura B.1: Esquema do posicionamento da amostra no suporte para corte na serra de diamante. _____ 135

Figura B.2: Foto de alguns materiais usados na preparação de amostras. Da esquerda para a direita: suporte para serra de diamante, canudo de latão com encaixe para amostra, cera amarela, cera transparente e suporte transparente para amostra. _____ 137

Figura B.3: Foto das diferentes fases da preparação de amostras. Da esquerda para a direita: duas amostras com arranjos de calotas antes da preparação, “sanduíche” com cola G1, canudo com amostra, disco de amostra antes do polimento, disco de amostra durante o polimento e amostra pronta. _____ 138

Figura B.4: Imagem de TEM do corte transversal de calotas magnéticas de 100 nm. _____ 141

Lista de tabelas

Tabela 5.1: Otimização das multicamadas Co/Pt _____ 79

Tabela 5.2: Descrição da composição e propriedades das oito amostras que são base para a série de filmes simulando o gradiente de espessura na calota sobre as esferas. _____ 82

Prefácio

Nesta dissertação eu apresento o resultado de dois anos de pesquisa experimental em um interessante sistema magnético nanoestruturado: as calotas magnéticas obtidas a partir de multicamadas Co/Pd depositadas sobre arranjos de esferas de poliestireno submicrométricas. O interlocutor para quem escrevo é um aluno de ciências com o mesmo nível de conhecimento sobre magnetismo e a mesma vivência com técnicas experimentais que eu tinha antes de enveredar por essa área de pesquisa, ou seja, alguém com certa base em física, mas com pouca experiência em magnetismo ou em pesquisa experimental. A escolha de uma abordagem didática é natural, visto que torna a dissertação acessível a um número maior de pessoas. Além disso, ao tentar explicar de forma clara os fundamentos que estão por traz desse tema de pesquisa, eu estou de certa forma avaliando o quanto realmente aprendi nesses dois anos de formação. Não tenho pretensões de que essa dissertação seja um texto completo sobre magnetismo, muito longe disso. Minha intenção é que ela possa servir de guia ao aluno interessado em iniciar o estudo do magnetismo, valendo-se de uma abrangente lista de referências, e ainda servir como uma revisão para os que já têm conhecimento na área. Apesar do caráter didático, tento organizar o texto de tal forma que ele possa ser consultado facilmente, de acordo com o interesse do leitor. Por exemplo, aquele que busca apenas os resultados principais do trabalho pode prescindir dos capítulos 2, 3 e 5 sem grandes prejuízos para o entendimento dos resultados.

O projeto inicial desse mestrado era estudar, baseado no artigo de M. Albrecht et al.¹, um sistema de calotas magnéticas que apresentasse o fenômeno de *exchange bias*^{*}, o acoplamento interfacial entre um material ferromagnético e um antiferromagnético. Porém, caracterizações magnéticas preliminares em calotas de diferentes diâmetros formadas por multicamadas

^{*} O termo *exchange bias* é dúbio, mas por razões históricas ele persistiu e é usado e entendido por todos da área. Uma possível tradução seria “polarização de troca”, mas para não repetir a mesma confusão em português, utilizarei o termo em inglês.

Co/Pd, ainda sem a camada antiferromagnética de FeMn, mostraram que esses sistemas apresentam um comportamento magnético bastante distinto do comportamento do mesmo filme depositado sobre um substrato plano. Uma primeira interpretação dessas medidas apontou a possibilidade da existência de vórtices magnéticos nas calotas. Esses indícios da formação de vórtices fizeram com que fosse despendido um grande esforço em microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para caracterizar detalhadamente a estrutura das calotas, e em microscopia de força magnética (MFM), para sondar a configuração da magnetização na calota. A partir dessas microscopias e de simulações micromagnéticas, a existência desses vórtices foi confirmada. Pela limitação de tempo do mestrado, todo esse esforço despendido nos sistemas sem *exchange bias* inviabilizou um estudo detalhado das calotas com *exchange bias*. Algumas tentativas em tais sistemas foram realizadas, porém, como mostrarei na seção 5.3.4, resultados preliminares pouco satisfatórios e algumas vicissitudes experimentais desencorajaram o estudo dos sistemas com *exchange bias* ainda durante esse mestrado. Fica como perspectiva desse trabalho a realização das mesmas caracterizações feitas nas calotas sem *exchange bias*, nas calotas com *exchange bias*.

Sistemas que apresentam vórtices magnéticos despertam bastante interesse da comunidade científica por suas possíveis aplicações em spintrônica ou em dispositivos de memória magnética². Esse interesse em vórtices torna o sistema de calotas magnéticas bastante promissor, pois, como será mostrado, nelas o aparecimento de vórtices é facilitado pela forma da calota. Embora esse viés tecnológico das calotas magnéticas seja flagrante, considero importante expor que a principal motivação para eu desenvolver esse projeto foi a de aprender da melhor forma possível magnetismo e física experimental. À primeira vista, pode parecer que a afirmação acima peque por falta de coesão, afinal, qual é a razão de confrontar minha formação no mestrado com as possibilidades de aplicação do sistema que estudo? Vou esclarecer esse ponto com cuidado. O que me levou a trabalhar com o sistema de calotas magnéticas, foi que o projeto proposto previa o aprendizado de muitas técnicas experimentais assim como de

física básica. Esse era exatamente meu objetivo para o mestrado e, é preciso ressaltar, o ambiente do LNLS contribuiu muito para meu êxito nesse propósito. O potencial de aplicação do sistema de calotas, embora estimulante, é uma questão secundária, especialmente em se tratando de uma pesquisa básica, como a que fiz. Seria pouco lógico imaginar que fui financiado durante dois anos pelo governo do estado de São Paulo, para desenvolver um projeto que, se chegar a inspirar alguma aplicação tecnológica, só será útil para indústrias estrangeiras. É preferível acreditar que o investimento feito em mim foi um investimento em formação de recursos humanos. Quis explicitar esse ponto aqui, porque acharia pouco coerente de minha parte citar uma lista de possíveis aplicações do sistema de calotas, como sendo minha “lista de motivações”.

Como é usual em trabalhos experimentais, algumas parcerias foram estabelecidas para viabilizar uma maior abrangência na pesquisa realizada. Essas colaborações foram essenciais em algumas caracterizações magnéticas (magnetometrias SQUID e MOKE*), nas medidas de MFM e na realização de simulações micromagnéticas, além de propiciar frutíferas discussões acerca dos resultados obtidos. Ao longo do texto lançarei mão desses resultados (que foram frutos de colaborações) sem, no entanto, descrever em grandes detalhes tais técnicas experimentais. Nas medidas de MFM foi de grande valia a ajuda de Letícia Coelho, doutoranda do LNLS e da UFMG. As simulações apresentadas aqui foram inteiramente feitas pelo então bolsista de pós-doutorado do grupo FAX-LNLS, Emilio De Biasi, e cabe a ele todo o crédito nesse assunto.

Ao longo da dissertação faço uso do sistema internacional de unidades (SI). A razão para tal é principalmente de ordem pessoal, pois tenho mais intimidade com as unidades do SI (mksA), embora também reconheça como sendo uma tendência a utilização do SI em detrimento do sistema gaussiano (cgs). Para os que tiverem dúvidas sobre esses sistemas de unidades recomendo a leitura de um esclarecedor tutorial de W. F. Brown³.

* SQUID vem do inglês Superconductor Quantum Interference Device e MOKE vem de, Magneto-Optic Kerr Effect, essas técnicas serão abordadas no capítulo 5.

Logo na introdução que segue eu sumário alguns resultados obtidos, notadamente a formação de vórtices magnéticos nas calotas, que considero o principal resultado do trabalho. A expectativa é de que o leitor já tenha uma noção de para onde o texto conduz ao ler o capítulo 2, de fundamentação teórica, que finaliza tratando dos vórtices magnéticos (seção 2.6.2).

Capítulo 1

1. Introdução

O fascínio de uma criança ao deparar-se com ímãs é algo notável. Quem não ficou intrigado ao experimentar pela primeira vez o poder que dois ímãs têm de se atrair ou se repelir à distância? Lembro-me de brincar com os pedaços do que havia sido um velho alto-falante. O que mais me admirava era poder empurrar um dos pedaços sobre uma mesinha, usando apenas um outro caco do alto-falante, que eu segurava embaixo da mesa. Sempre me perguntava que mistério estava por trás daquilo. Essa curiosidade sobre ímãs também atingiu grandes mentes, como a do jovem Einstein. Ele conta em um texto autobiográfico⁴:

[...] Eu experimentei um deslumbramento dessa natureza enquanto criança, com 4 ou 5 anos de idade, quando meu pai me mostrou uma bússola. A maneira determinada com que essa agulha se comportava [apontando sempre na direção norte-sul] não se encaixava no tipo de evento que poderia encontrar lugar no mundo inconsciente de conceitos (efeitos ligados ao 'contato direto'). Eu ainda consigo lembrar-me – ou pelo menos eu acredito que consigo – de que essa experiência causou uma profunda e duradoura impressão sobre mim. Por trás dos objetos deve haver algo que permanece profundamente oculto. [tradução livre]

As mesmas perguntas feitas por uma criança quando confrontada com a atração e repulsão de ímãs vêm sendo feitas desde a Antiguidade. Há mais de 4000 anos⁵ os chineses já usavam um instrumento que se valia do campo magnético terrestre para orientação, um precursor da bússola. Ao longo dos séculos, muito se evoluiu no conhecimento do magnetismo e dos materiais magnéticos⁶, e hoje o magnetismo de algum modo está presente em praticamente todos os campos tecnológicos e da ciência. Desde motores elétricos a imagens do corpo humano, passando pela indústria de armazenamento de informações e pelos fenômenos associados à supercondutividade^{7,8}. Muitas aplicações tecnológicas baseadas em materiais

magnéticos são hoje de grande importância econômica, consistindo em um mercado multibilionário. As expectativas desse mercado são ainda mais ambiciosas, especialmente com a perspectiva de consolidação de uma nova eletrônica baseada no *spin*, a *spintrônica*⁹. Nos últimos anos, grande ênfase tem sido dada aos materiais magnéticos nanoestruturados. Espera-se que no estudo desses materiais nanomagnéticos estejam soluções para grandes desafios tecnológicos, como a produção de ímãs permanentes ultra fortes, de mídias de gravação ultra densas e de memórias MRAM competitivas, entre outros¹⁰. Também merece destaque a recente aplicação de nanopartículas magnéticas em biomedicina¹¹ (transporte de drogas, tratamento de câncer por hipertermia, contraste em imagens por ressonância magnética etc.). No entanto, grandes barreiras têm que ser superadas, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, para que dispositivos baseados em materiais magnéticos nanoestruturados se tornem uma realidade. Um grande esforço da comunidade científica vem sendo feito com esse propósito.

Pensando em possíveis aplicações em mídias de gravação, o grupo liderado M. Albrecht^{1,12} propôs em 2005 um novo tipo de material, composto por um filme fino magnético de Co/Pd depositado sobre arranjos bidimensionais de esferas de poliestireno nanométricas. Nesses trabalhos, o filme usado, uma multicamada [Co(0,3nm)/Pd(0,8nm)]_{x8} (oito bicamadas), apresenta anisotropia magnética perpendicular quando depositado sobre um substrato plano, ou seja, sua direção de fácil magnetização é normal ao plano do substrato. Sobre a nanoesfera, o filme magnético forma uma calota com espessura variável (devido a efeitos de sombra), sendo mais fina próximo ao equador da esfera do que no topo. Esses autores mostraram que era possível, a partir do gradiente de espessura, ajustar a direção de fácil magnetização simplesmente fazendo uma deposição inclinada. Uma deposição a um ângulo de 45° com o substrato origina um sistema com o eixo de anisotropia inclinado de 45°, pois o gradiente de espessura acompanha essa direção de deposição. Tal sistema com anisotropia oblíqua chama atenção pelas possíveis aplicações em gravação magnética de alta densidade¹³ e pela simplicidade de preparação.

Este trabalho de mestrado consiste em estudar sistemas análogos ao citado acima. Fizemos uma investigação sistemática das propriedades macroscópicas e microscópicas, magnéticas e estruturais de multicamadas Co/Pd e Co/Pt depositadas sobre arranjos bidimensionais densamente empacotados de esferas não-magnéticas de poliestireno com diferentes diâmetros (50, 100, 500 e 1000 nm). Multicamadas de Co/Pd(Pt) têm a interessante propriedade de possibilitar o controle da anisotropia magnética¹⁴ (de perpendicular para planar, por exemplo), apenas variando parâmetros como as espessuras de Co e Pd(Pt), o número de repetições das bicamadas, a espessura da camada inicial de Pd(Pt) (*Buffer*^{*}), entre outros. Somado a isso, o caráter nanoestruturado dos filmes acrescenta novos ingredientes, como a curvatura da calota, o gradiente de espessura e mudanças na microestrutura das calotas. O cerne do trabalho é entender como as diferentes componentes da anisotropia se combinam nesses sistemas e determinar, a partir de medidas magnéticas e estruturais, qual é a configuração magnética que essas calotas assumem, dependendo tanto do tipo de filme depositado quanto do tamanho das esferas que suportam esse filme. O estudo evoluiu as seguintes etapas experimentais[†]:

- **Aperfeiçoamento do método de deposição de nanoesferas de poliestireno por dispersão auto-organizada, em que conseguimos atingir áreas macroscópicas ($\sim 1 \text{ mm}^2$) de monocamada de esferas em configuração hexagonal (densamente empacotadas).** Verificamos a continuidade e qualidade do empacotamento das monocamadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM).

- **Fabricação, caracterização e otimização dos filmes finos (multicamadas e sistemas que apresentam *exchange bias*) em substratos planos e nanoestruturados.** A fabricação das amostras foi feita pela técnica de

^{*} Utilizarei o termo em inglês. Uma possível tradução seria “camada de suporte”.

[†] Algumas tentativas experimentais que ainda não se concretizaram, como o uso de SNOM-MOKE, estão descritas no capítulo 7 como perspectivas para uma futura investigação.

sputtering^{*}, enquanto a caracterização magnética foi feita pelas magnetometrias por efeito Hall extraordinário (EHE), MOKE e SQUID. Baseados nas caracterizações, os parâmetros de deposição (espessuras de Co, Pd, Pt e FeMn, número de repetições das multicamadas, espessura do *buffer* etc.) foram otimizados.

- **Caracterização estrutural das calotas e de filmes planos por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) no corte transversal.** O esforço despendido em microscopia de transmissão, notadamente na preparação de amostras adequadas a esse tipo de medida, possibilitou correlacionar a microestrutura das calotas com suas propriedades magnéticas.

- **Sondagem da configuração magnética das calotas por microscopia de força magnética.** Das imagens de MFM foi possível inferir a formação de vórtices em calotas compostas por multicamadas de anisotropia magnética intrínseca planar.

A partir das várias caracterizações magnéticas e microscopias, e ainda de simulações micromagnéticas, chegou-se à conclusão de que para filmes com anisotropia intrínseca planar há dois regimes distintos para a configuração da magnetização. Um primeiro regime, controlado por fatores estruturais, corresponde às calotas com menores diâmetros (100 e 50 nm) em que a magnetização aponta radialmente, induzida por uma segmentação da calota devido à grande curvatura. No outro caso, das calotas maiores (1000 e 500 nm), há a formação de vórtices magnéticos^{15,16,17}. Nesses vórtices a direção da magnetização é tangente à calota e forma caminhos fechados. Próximo ao topo da calota, no entanto, essa magnetização circular torna-se energeticamente desfavorável. O resultado é que no topo, a magnetização desvia-se da tangente, apontando para fora da esfera. Esse tipo de estrutura observada é bastante interessante do ponto de vista fundamental, pois resulta de um balanço entre as principais componentes da energia de um sistema magnético, a energia de

^{*} Utilizarei o termo em inglês. Uma possível tradução seria “evaporação catódica”.

troca, a energia magnetostática e a energia de anisotropia. Além disso, os vórtices magnéticos apresentam-se como um promissor candidato para aplicações em spintrônica e mídias de gravação magnéticas².

1.1 Estrutura da dissertação

No capítulo que segue buscamos, respaldados por referências, fornecer alicerces teóricos necessários para se entender o magnetismo em sistemas pequenos, incluindo as interações fundamentais em materiais ferromagnéticos, a formação de domínios e paredes de domínios magnéticos, e os processos de inversão da magnetização. No capítulo 3 apresentamos o estado da arte dos filmes finos magnéticos. O capítulo 4 é dedicado aos trabalhos sobre calotas magnéticas que inspiraram essa dissertação e, ao seu final, introduzimos o sistema particular com o qual trabalhamos. As técnicas experimentais usadas são sucintamente descritas no capítulo 5. Este capítulo contém alguns resultados preliminares, em particular os relativos à otimização das multicamadas em substratos planos.

Na seqüência, o capítulo 6 traz de forma sistemática os principais resultados obtidos, iniciando pelas caracterizações magnéticas macroscópicas (MOKE e SQUID) e depois passando à caracterização estrutural através de imagens de HRTEM. Daí em diante os resultados são divididos em dois grupos distintos, de acordo com o tamanho das calotas. Para calotas maiores os dados de MOKE, SQUID, EHE, HRTEM e MFM são correlacionados entre si, e com a ajuda de simulações micromagnéticas, propomos o modelo de vórtice para a microestrutura magnética das calotas. As calotas menores têm seu comportamento magnético fortemente dependente da microestrutura, o que deduzimos ao correlacionar as imagens de HRTEM e as medidas de MOKE e SQUID.

Por fim, apresentamos as conclusões deste trabalho, ressaltando suas possíveis implicações e apontando algumas perspectivas abertas. Dois apêndices relacionados à preparação de amostras complementam a

dissertação. No apêndice A explicamos o processo utilizado para a produção de arranjos bidimensionais auto-organizados de esferas de látex e no apêndice B detalhamos os passos seguidos na preparação de amostras para HRTEM.

Capítulo 2

2. Fundamentação teórica

Esse capítulo aborda os conceitos básicos de magnetismo que são fundamentais para o entendimento da pesquisa apresentada. Inicialmente faremos algumas considerações gerais sobre o magnetismo na matéria até introduzir os materiais ferromagnéticos, aos quais nos restringiremos. Na seqüência explicamos os fundamentos de alguns termos de energia presentes em um sistema ferromagnético, a interação de troca, a anisotropia e a interação magnetostática, e como a competição entre esses termos leva à formação de domínios magnéticos e paredes de domínio. Depois, exploramos o limite de sistemas com pequenas dimensões, em que surgem o superparamagnetismo e a formação de vórtices de magnetização. Damos atenção especial aos vórtices de magnetização, detalhando algumas de suas propriedades e citando seus possíveis desdobramentos tecnológicos. Por fim, tratamos dos processos de inversão da magnetização (propagação de paredes de domínio, rotação coerente e nucleação de domínios).

Essa introdução teórica foi baseada principalmente nos livros de A. Aharoni¹⁸ e A. Hubert¹⁹, as principais referências teóricas desse mestrado. Muitas consultas também foram feitas aos livros de A. P. Guimarães²⁰, S. Blundell²¹, B. D. Cullity²² e ao texto mais avançado de D. Craik²³. Para os que têm pouca familiaridade com materiais magnéticos sugerimos iniciar os estudos a partir de um livro texto básico, como o de R. Feynman²⁴.

2.1 Magnetismo na matéria

As leis básicas que regem o campo magnético (e o elétrico) são conhecidas desde o fim do século XIX, e são sumarizadas pelas equações de Maxwell^{25,26}. Contudo, a essência da interação do campo magnético com a matéria só começou a ser compreendida no segundo quarto do século XX, com o advento da mecânica quântica^{27,28}. Além de um momento magnético associado ao movimento orbital dos elétrons (que tem como precursoras as

correntes atômicas de Ampère) a mecânica quântica trouxe mais um importante ingrediente para o magnetismo, o momento de spin^{*}, que pode ser imaginado como tendo origem no movimento de rotação de uma partícula em torno de seu próprio eixo[†]. De acordo com a mecânica quântica relativística²⁹ as partículas elementares componentes dos átomos (prótons, nêutrons e elétrons) possuem um momento de spin, os quais se somam aos momentos orbitais dos elétrons para constituir o momento magnético total de um átomo. Na prática, apenas os momentos magnéticos eletrônicos têm relevância para a maioria dos fenômenos magnéticos por serem mais intensos[‡]. O momento magnético total de cada átomo (ou íon) constituinte de um material pode ser zero (quando os momentos orbitais e de spin de todos os elétrons do átomo se cancelam), e dizemos que o átomo é não magnético, ou pode haver um momento magnético resultante \vec{m} (cada átomo se comporta como um pequeno ímã permanente), e dizemos que ele é magnético. Todas as substâncias ordinárias mostram algum efeito magnético, mesmo que muito pequeno, ou seja, de algum modo os materiais “respondem” à aplicação de um campo magnético externo, adquirindo certa magnetização \vec{M} (momento magnético por unidade de volume, uma grandeza intensiva). Os materiais compostos de átomos (ou íons) não magnéticos são chamados de diamagnéticos. Quando submetidos a um campo magnético externo, um pequeno momento magnético de origem orbital é induzido, num processo análogo ao da corrente induzida em um condutor ao se aproximar de um campo magnético. Esse momento induzido é tal que tende a se opor ao campo que o gerou (lei de Lenz), de modo que os diamagnetos são repelidos por gradientes de campo magnético. O diamagnetismo está presente em todos

* O termo spin, originário do inglês, já foi incorporado ao português com o significado “momento angular intrínseco de uma partícula [...]” (Dicionário Houaiss).

† Essa imagem é meramente um artifício didático. Em verdade, o spin é um fenômeno puramente quântico, não há análogo na física clássica.

‡ O momento magnético depende do inverso da massa da partícula. Logo, o momento magnético dos prótons é tipicamente três ordens de grandeza menor do que o momento dos elétrons.

os materiais, mas por ser muito pequeno* ele só é relevante quando os átomos são não magnéticos.

Quando o material é formado por átomos magnéticos que interagem fracamente entre si (se comparados à energia térmica), seus momentos magnéticos orientam-se aleatoriamente dentro do material. A magnitude dos momentos magnéticos é tipicamente da ordem de um *magnéton de Bohr*, $\mu_B \sim 9,3 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. A aplicação de um campo magnético externo tende a alinhar esses momentos na direção do campo. Porém, para campos magnéticos realizáveis em laboratório ($B \sim 1 \text{ T}$) e à temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$), a diferença de energia entre o estado de spin[†] paralelo ao campo externo e o de spin antiparalelo ao campo é pequena ($|\Delta E| \sim \mu_B B \sim 10^{-23} \text{ J}$), se comparada à energia térmica ($k_B T \sim 4 \times 10^{-21} \text{ J}$), de modo que a agitação térmica torna esse alinhamento muito fraco. Os materiais com essa característica, os chamados materiais paramagnéticos, são fracamente[‡] atraídos por gradientes de campo magnético. Neste caso, no limite de baixos campos a magnetização é uma função linear do campo \bar{H} aplicado,

$$\bar{M} = \chi \bar{H} . \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade, chamada susceptibilidade magnética χ , varia com a temperatura de acordo com a Lei de Curie[§]:

$$\chi_{inicial} = \frac{C}{T} , \quad (2)$$

* O elemento mais diamagnético conhecido é o bismuto, com susceptibilidade magnética $\chi_m = -1,66 \times 10^{-4}$.

† Eventualmente utilizarei no texto o termo “spin” como sinônimo de “momento magnético”, mesmo que este possa ter também origem orbital.

‡ A susceptibilidade dos materiais paramagnéticos é tipicamente da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} .

§ A lei de Curie vale para a susceptibilidade inicial $\chi_{inicial} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$. Para campos altos χ pode depender de H .

onde a constante C dependente do material. Para se obter um ordenamento dos spins nesses materiais, todos apontando na direção do campo, são necessários altos campos e baixas temperaturas. O campo magnético externo tem que ser suficientemente alto para vencer, além da agitação térmica, o campo desmagnetizante gerado pelos próprios momentos magnéticos (ver interação dipolar a seguir). A partir apenas das interações magnéticas ordinárias, a interação dos momentos com um campo externo e a interação dipolar, não seria possível haver ordenamento magnético a temperatura ambiente a campos baixos, e menos ainda existiriam ímãs permanentes (mesmo a baixas temperaturas). No entanto, os materiais ferromagnéticos podem apresentar um ordenamento dos spins com baixos campos e a temperatura ambiente, e até mesmo manter o ordenamento sem campo aplicado (ímãs permanentes). O ferromagnetismo deve ter, portanto, uma origem que não é prevista pela física clássica*. Como será discutido a seguir, a origem do ordenamento ferromagnético está na chamada interação de troca, que é um fenômeno indireto relacionado ao princípio de exclusão de Pauli, o qual tem origem puramente quântica. A interação de troca também dá origem ao ordenamento antiferromagnético, em que spins vizinhos são alinhados antiparalelamente, resultando em uma magnetização nula. Existem outros tipos de materiais com comportamentos magnéticos diversos que não vou discutir aqui†. Irei restringir-me ao estudo (superficial) dos materiais ferromagnéticos.

O ordenamento ferromagnético foi explicado satisfatoriamente pela primeira vez em 1907, pelo físico francês Pierre Weiss. Em sua teoria Weiss assume a existência de um forte campo intrínseco aos materiais ferromagnéticos, chamado campo molecular, que tende a manter os momentos magnéticos atômicos todos alinhados em uma mesma direção. O campo molecular compete com as flutuações térmicas, que têm o efeito de desordenar os spins do material. Como resultado, os materiais ferromagnéticos têm uma

* Em verdade nem mesmo o diamagnetismo e o paramagnetismo são possíveis levando em conta apenas a física clássica. Ver teorema de Bohr-van Leeuwen, na pág. 6, ref. 18.

† Para uma discussão sobre os diferentes materiais magnéticos ver ref. 22.

magnetização espontânea $M_s(T)$ (sem campo externo aplicado) a baixas temperaturas, sendo máxima a $T = 0$ K. À medida que a temperatura aumenta, $M_s(T)$ diminui monotonicamente, até atingir uma temperatura crítica T_C^* em que a magnetização se anula. A essa temperatura crítica é dado o nome de temperatura de Curie, e acima de T_C o material se comporta como um paramagneto, obedecendo à lei de Curie-Weiss[†]:

$$\chi_{inicial} = \frac{C}{T + \Theta}, \quad (3)$$

onde Θ depende do material e para certos ferromagnetos simples $|\Theta| = T_C$. A teoria de Weiss prevê, portanto, que um pedaço de ferro abaixo de $T_C = 1043$ K terá uma magnetização espontânea $M_s(T)$ em uma dada direção. Isso certamente não concorda com o que vemos na realidade. Em geral, pedaços de ferro não se atraem, ou seja, sua magnetização a campo zero é nula (a menos que tenham sido previamente imantados).

Para contornar essa dificuldade em sua teoria de campo molecular, Weiss postulou que os ferromagnetos são formados por domínios. Cada um desses domínios tem a magnetização dada por $M_s(T)$, mas eles não estão necessariamente ordenados uns em relação aos outros. Assim, para que a magnetização M de uma amostra seja nula, basta os domínios magnéticos estarem orientados de modo que a média da magnetização sobre todos os domínios seja zero. A medida da magnetização M de uma amostra, uma medida macroscópica, nada diz a respeito da distribuição desses domínios, e há inúmeras possibilidades de conformação dos domínios para um mesmo valor de M . Mesmo sem saber a exata orientação dos domínios na amostra, a simples existência desses domínios magnéticos (o que é hoje um fato experimental

* T_C para o Fe, o Co e o Ni é, respectivamente, 1043 K, 1394 K e 631 K. Ver tabela 5.1 ref. 21.

† Os materiais antiferromagnéticos também obedecem à lei de Curie-Weiss acima de uma temperatura crítica (chamada temperatura de Néel T_N). Abaixo de T_N são antiferromagnéticos e acima de T_N são paramagnéticos.

incontestável) nos permite entender, pelo menos qualitativamente*, o comportamento de uma curva de magnetização versus campo externo (ou curva de histerese). Na figura 2.1 está esboçada uma curva $M \times H$ em que se mantém a temperatura constante e varia o campo externo, partindo de zero e atingindo a saturação para sentidos opostos de campo, seguindo o caminho indicado nas setas. Esta curva delimita os possíveis valores de magnetização que a amostra pode atingir, qualquer valor de $M(H)$ dentro da curva pode ser alcançado, basta a amostra ter uma história magnética adequada. Vale a pena aproveitar a figura 2.1 para fazer algumas definições que serão muito úteis na seqüência da dissertação. Chamarei de M_S , magnetização de saturação, a magnetização da amostra quando os domínios são todos alinhados na direção do campo, formando um só grande domínio, ou seja, quando a amostra está saturada. H_S , campo de saturação, é o campo necessário para saturar a amostra. H_C , campo coercitivo (ou coercivo), é o campo necessário para obter-se magnetização nula partindo de um estado de saturação. M_R , magnetização remanente, é a magnetização da amostra a campo zero.

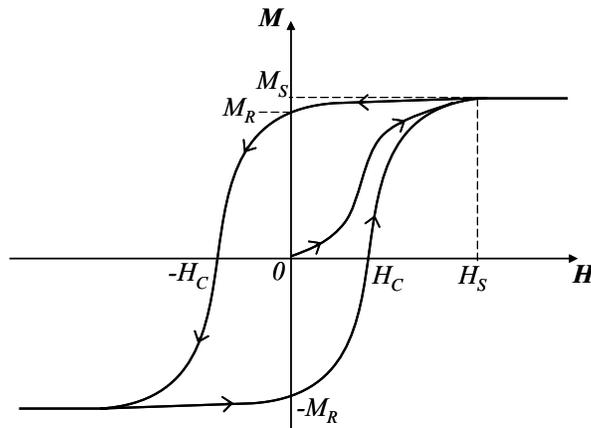


Figura 2.1: Esboço de curva de magnetização definindo magnetização de saturação M_S , campo de saturação H_S , campo coercivo H_C e magnetização remanente M_R .

* Esse assunto será retomado em maiores detalhes nas seções 2.7 e 5.3.3.

2.2 Interação de troca

A teoria do campo molecular de Weiss explica satisfatoriamente o ferromagnetismo de um ponto de vista qualitativo. Porém, essa teoria não trata a origem desse campo molecular, simplesmente assume sua existência. A origem física do ordenamento ferromagnético veio a ser elucidada a partir de 1928, quando Heisenberg mostrou que a chamada interação de troca entre elétrons estava por traz do ferromagnetismo. Como será visto a seguir, a interação de troca resulta de uma modificação na interação Coulombiana entre os elétrons devido ao fato de os elétrons serem partículas idênticas e férmions e, portanto, obedecerem ao postulado de simetrização*. Para entender como isso se dá, vamos partir de um sistema simples de dois elétrons ligados a dois átomos distintos (chamados 1 e 2), inicialmente distantes um do outro. Nessa configuração inicial vamos assumir que o elétron do átomo 1 está em um estado $|\psi_a(r_1, \sigma_1)\rangle = |\varphi_a(r_1)\chi_a(\sigma_1)\rangle$ e o elétron do átomo 2 $|\psi_b(r_2, \sigma_2)\rangle = |\varphi_b(r_2)\chi_b(\sigma_2)\rangle$, onde r_1, σ_1 e r_2, σ_2 são as coordenadas espaciais e de spin dos átomos 1 e 2, respectivamente, e φ refere-se à parte orbital e χ a parte de spin do estado ψ . O postulado de simetrização exige que o estado do sistema de dois elétrons (férmions) seja anti-simétrico em relação à troca dos dois elétrons:

$$|\Psi_A(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2)\rangle = -|\Psi_A(r_2, \sigma_2; r_1, \sigma_1)\rangle \quad (4)$$

Considerando que os spins dos elétrons não interagem, podemos separar Ψ_A em uma componente orbital Φ e uma componente de spin X . Há, portanto, duas possibilidades para se obter um estado anti-simétrico Ψ_A , o estado orbital ser simétrico (S) e o estado de spin ser anti-simétrico (singlete), ou o estado orbital ser anti-simétrico (A) e o estado de spin ser simétrico (triplete).

* O postulado de simetrização diz que partículas idênticas cujo spin é um múltiplo inteiro de \hbar (bósons) têm apenas estados simétricos em relação à troca de duas partículas, enquanto partículas idênticas cujo spin é um múltiplo semi-inteiro de \hbar (férmions) têm apenas estados anti-simétricos. Esse postulado resulta para os férmions (como os elétrons) no princípio de exclusão de Pauli. Ver capítulo XIV, ref. 28.

$$|\Psi_{\text{singlete}}(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2)\rangle = |\Phi_S(r_1; r_2)\rangle \otimes |X_{\text{singlete}}(\sigma_1; \sigma_2)\rangle \quad (5-a)$$

$$|\Psi_{\text{triplete}}(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2)\rangle = |\Phi_A(r_1; r_2)\rangle \otimes |X_{\text{triplete}}(\sigma_1; \sigma_2)\rangle \quad (5-b)$$

A (anti-)simetrização dos estados $|\varphi_a\rangle$ e $|\varphi_b\rangle$, que vamos considerar ortogonais, nos dá*:

$$|\Phi_S(r_1; r_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_a(r_1); \varphi_b(r_2)\rangle \pm |\varphi_b(r_1); \varphi_a(r_2)\rangle], \quad (6)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é o fator de normalização. Para o estado de spin vamos trabalhar com

a base dos auto-estados de S_{1z} e S_{2z} , $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ (spin *up* e spin *down*) de

autovalores $\frac{\hbar}{2}$ e $-\frac{\hbar}{2}$, respectivamente. Usando a notação,

$|X(\sigma_1; \sigma_2)\rangle = |1: \chi_a; 2: \chi_b\rangle = |\chi_a \chi_b\rangle$, podemos construir três estados simétricos distintos, o triplete:

$$|X_{\text{triplete}}(\sigma_1; \sigma_2)\rangle = \begin{cases} |\uparrow \uparrow\rangle & (7-a) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow \downarrow\rangle + |\downarrow \uparrow\rangle] & (7-b) \\ |\downarrow \downarrow\rangle & (7-c) \end{cases}$$

onde $S = S_1 + S_2$ tem autovalor $s = 1$ e S_z tem autovalores $m_s = 1, 0$ e -1 . E um estado anti-simétrico, chamado singlete:

$$|X_{\text{singlete}}(\sigma_1; \sigma_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow \downarrow\rangle - |\downarrow \uparrow\rangle], \quad (8)$$

com $s = m_s = 0$.

Ao aproximarmos os dois átomos os elétrons irão interagir através da repulsão Coulombiana ($e^2 / 4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2$). O hamiltoniano do sistema será:

* Ver pág. 1389 da ref. 28.

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (9)$$

onde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. E ainda,

$$H_1(\vec{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(\vec{r}_1), \quad (10)$$

em que ∇_1^2 opera em \vec{r}_1 e $V_1(\vec{r}_1)$ é o potencial devido aos dois íons na posição do elétron 1. Uma expressão análoga vale para H_2 .

Ao tomar o valor médio de H , que é independente do spin, temos duas possibilidades para a energia do sistema, de acordo com as equações (5).

$$\begin{aligned} E_{\text{singleto}} &= \langle H \rangle_{\text{singleto}} = \langle \Psi_{\text{singleto}} | H | \Psi_{\text{singleto}} \rangle = \\ &= \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle \langle X_{\text{singleto}} | X_{\text{singleto}} \rangle = \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle \end{aligned} \quad (11-a)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{tripleto}} &= \langle H \rangle_{\text{tripleto}} = \langle \Psi_{\text{tripleto}} | H | \Psi_{\text{tripleto}} \rangle = \\ &= \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle \langle X_{\text{tripleto}} | X_{\text{tripleto}} \rangle = \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle \end{aligned} \quad (11-b)$$

Como H_1 e H_2 na equação (9), só dependem de uma das coordenadas, a (anti-)simetrização de Φ não altera seus valores médios*. O único termo de H que será afetado será o termo da interação Coulombiana, que depende de r_{12} . A diferença de energia J entre os estados singleto e tripleto será então:

$$\begin{aligned} J = E_{\text{singleto}} - E_{\text{tripleto}} &= \langle \Phi_S | H | \Phi_S \rangle - \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = \\ &= \langle \Phi_S | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Phi_S \rangle - \langle \Phi_A | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Phi_A \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

Mas da equação (6) vemos que,

$$\left\langle \Phi_S | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Phi_S \right\rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a \varphi_b \right\rangle \pm 2 \left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b \varphi_a \right\rangle + \left\langle \varphi_b \varphi_a \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b \varphi_a \right\rangle \right]. \quad (13)$$

Logo, podemos definir:

$$J = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b \varphi_a \right\rangle = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \int \varphi_a^\dagger(\vec{r}_1) \varphi_b^\dagger(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (14)$$

* Ver por exemplo seção 3.2, pág. 40 da ref. 18.

Essa integral J é chamada integral de troca. O sinal de J determina qual estado de spin tem menor energia. $J > 0$ favorece o estado tripleto $s=1$ (acoplamento ferromagnético*), enquanto $J < 0$ significa que o estado singleto $s=0$ é o de menor energia (acoplamento antiferromagnético). Vemos então que uma interação de origem Coulombiana envolvendo os estados orbitais dos elétrons tem uma relação direta com acoplamento dos spins. Podemos então fazer uso dessa relação e escrever um hamiltoniano efetivo para a energia dessa interação a partir dos estados de spin, o que simplifica o problema. Um hamiltoniano adequado para expressar essa diferença de energia é o hamiltoniano de Heisenberg†:

$$H_{12 \text{ troca}} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (15)$$

onde,

$$\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle S^2 \rangle - \langle S_1^2 \rangle - \langle S_2^2 \rangle) = \frac{1}{2} [s(s+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)]. \quad (16)$$

Para o singleto temos $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle = -\frac{3}{4}$ e para o tripleto $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle = \frac{1}{4}$. E como é esperado, a diferença entre os dois estados é J e o sinal de J determina o tipo de acoplamento. Daqui para frente, vamos tratar sempre de materiais ferromagnéticos ($J > 0$), exceto quando for dito explicitamente que o material é antiferromagnético ($J < 0$). Tudo o que fizemos acima foi para um sistema simplificado de dois elétrons. A generalização do formalismo para um sistema real, em que os átomos estão dentro de uma rede cristalina e cada átomo tem vários elétrons, não é complicada. Porém o cálculo da integral de troca se torna muito difícil, e em geral J é determinado indiretamente através de experimentos.

* Pode-se indagar porque o estado $|s=1; m_s=0\rangle$, equação (7-b), é ferromagnético, visto que na direção z a probabilidade de encontrar o sistema com os dois spins paralelos é nula, assim como no singleto. Porém é fácil ver que em outras direções, a direção x por exemplo, a probabilidade de encontrar spins paralelos não é nula partindo desse estado, enquanto que partindo do estado singleto essa probabilidade é nula.

† Esse hamiltoniano pode ser pensado como uma aproximação de primeira ordem para descrever a interação de troca. Vamos desconsiderar termos de ordens maiores.

Uma conclusão que podemos tirar da equação (14) é que a interação de troca é de curto alcance, ela só tem magnitude considerável quando há superposição de funções de onda dos elétrons em questão*. Para elétrons de átomos distintos, essa superposição só acontece entre átomos próximos (em geral, além dos primeiros vizinhos a interação já é pequena) e com elétrons de orbitais pouco localizados, como os elétrons da camada “3d” dos metais de transição (Fe, Co e Ni), que apresentam acoplamento ferromagnético. A essa interação também é dado o nome de interação de troca “direta”. Além desta há outros tipos de interações importantes para o magnetismo na matéria†: super-troca, interações entre elétrons localizados e elétrons de condução, interação RKKY, efeito Kondo e interação entre elétrons de condução. Não discutiremos essas outras interações, pois foge do escopo dessa dissertação. Para os materiais que tratamos aqui a interação de troca direta expressa na forma do hamiltoniano de Heisenberg nos basta. Vamos generalizar (15) para uma rede cristalina na forma:

$$H_{troca} = -\frac{1}{2} \sum'_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (17)$$

onde H_{troca} é o hamiltoniano de troca para todo o sistema considerado, os índices i e j varrem todos os sítios da rede cristalina, J_{ij} é a integral de troca entre todos os elétrons do átomo (ou íon) i e do átomo j e S_i é o spin total do átomo i somada a contribuição de todos os seus elétrons. O fator $1/2$ compensa a dupla contagem de um mesmo par de spins e o apóstrofo (') sobre a somatória significa que não consideramos o termo com $i = j$. Ao valor esperado desse Hamiltoniano vamos dar o nome de energia de troca (E_{troca}) e passaremos a uma abordagem semi-clássica, em que o operador de spin S_i do sítio i será substituído por um vetor clássico \overline{S}_i igual ao seu valor esperado $\langle S_i \rangle$. A

* Ver pág. 201 da ref. 27. A interação de troca entre elétrons de um mesmo átomo dá origem à primeira das regras de Hund.

† Ver por exemplo capítulo 4 da ref. 21 para uma breve introdução a essas interações.

expressão (17) pode ser simplificada se levarmos em conta o curto alcance da interação de troca, considerando $J_{ij} \neq 0$ apenas entre átomos (íons) vizinhos, e assumirmos que J_{ij} tem o mesmo valor para todos os pares de vizinhos ($J_{ij} = J$ se $j = i \pm 1$). O produto escalar torna-se $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S^2 \cos \phi_{ij}$, onde ϕ_{ij} é o ângulo entre os spins \vec{S}_i e \vec{S}_j , e assumindo que $S = |\vec{S}_i|$ é o mesmo para todo sítio i . Ficamos então com a seguinte expressão para a energia de troca:

$$E_{troca} = -J S^2 \sum_{vizinhos} \cos \phi_{ij}, \quad (18)$$

onde a somatória é feita sobre todos os pares de vizinhos. A condição de menor energia acontece quando $\phi_{ij} = 0$. Se ϕ_{ij} tiver um valor grande a energia com relação ao estado $\phi_{ij} = 0$ é muito grande*. Portanto, $\phi_{ij} \ll \pi$ e podemos usar a aproximação de segunda ordem $\cos \phi_{ij} = 1 - \frac{\phi_{ij}^2}{2}$ em torno de $\phi_{ij} = 0$. A energia de troca fica:

$$E_{troca} = -J S^2 N_{vizinhos} + \frac{J S^2}{2} \sum_{vizinhos} \phi_{ij}^2, \quad (19)$$

onde o primeiro termo é um termo constante que corresponde à situação em que todos os spins estão na mesma direção. Podemos absorver esse termo constante em outros termos de energia e redefinir a energia de troca apenas como o segundo termo.

Uma outra forma bastante útil de expressar a interação de troca é fazer uma aproximação contínua, a chamada aproximação micromagnética. Nessa aproximação ignoramos o caráter discreto em que os momentos magnéticos estão distribuídos nos sítios da rede cristalina e assumimos que o material tem uma magnetização contínua $\vec{M}(\vec{r})$, que tem módulo constante $|\vec{M}(\vec{r})| = M_s$, e só varia a direção, que vamos representar por:

* Se $\phi_{ij} = \frac{\pi}{2}$, $\Delta E_{troca} = J S^2$. Para o ferro por exemplo $J \sim 10^{-21}$ J, que é a mesma ordem de grandeza da energia térmica a temperatura ambiente.

$$\vec{m}(\vec{r}) = \frac{\vec{M}(\vec{r})}{M_s}. \quad (20)$$

Partindo dos desenvolvimentos que fizemos para o caso discreto é possível chegar a uma expressão para a energia de troca na aproximação contínua na forma*:

$$E_{troca} = A \int \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] dV, \quad (21)$$

com $A = \frac{2JS^2z}{a}$ chamada rigidez de troca, ou simplesmente constante de troca, onde a é a distância entre primeiros vizinhos e z é o número de sítios na célula unitária ($z=1$ para cúbica simples, $z=2$ para BCC e $z=4$ para FCC). A rigidez de troca indica a intensidade da interação de troca.

De forma geral a principal idéia que deve ficar dessa seção é que nos materiais ferromagnéticos existe uma forte interação entre spins vizinhos que mantém esses spins alinhados. A atuação da interação de troca é de curto alcance e se opõe a mudanças bruscas na orientação de momentos magnéticos vizinhos (18), ou na imagem contínua, se opõe a gradientes de magnetização (21). Como veremos na seção 2.5, esse custo de energia devido a mudanças bruscas na magnetização dá origem às paredes de domínios.

2.3 Anisotropia magnética em filmes finos

O comportamento de uma amostra ferromagnética ao ser submetida a um campo externo não é, em geral, isotrópico. Dependendo da sua forma, de sua estrutura cristalina, da presença ou não de interfaces, etc. pode ser mais fácil magnetizar a amostra em certas direções do que em outras. A essa característica dos materiais ferromagnéticos é dado o nome de anisotropia magnética, e essas direções preferenciais chamam-se eixos de anisotropia, ou eixos de fácil magnetização. Ao acrescentar a anisotropia à teoria dos domínios magnéticos de Weiss, vemos que, na ausência de campo externo, a condição de

* Uma dedução de (21) à partir (19) está feita na pág. 134 da ref. 18 e na pág. 82 da ref. 21, e não será repetida aqui.

menor energia para a magnetização de um domínio magnético é estar alinhada com um eixo de anisotropia. Portanto, a orientação dos domínios em uma amostra desmagnetizada não é completamente aleatória, ela segue os eixos de anisotropia. Por exemplo, uma amostra desmagnetizada que tem um único eixo de anisotropia (anisotropia uniaxial) está dividida em domínios orientados nessa direção, mas em sentidos opostos, de modo que os domínios antiparalelos se compensam, resultando em uma magnetização total nula. Se um campo externo é aplicado, os domínios com magnetização paralela a esse campo tendem a aumentar de tamanho, enquanto os que estão em outra direção tendem a girar sua magnetização para alinhar-se ao campo externo.

As contribuições de diferentes origens para a anisotropia de um sistema se somam, gerando uma anisotropia resultante, a que chamamos anisotropia efetiva do sistema. Nos sistemas que estudamos, filmes finos compostos de multicamadas Co/Pd ou Co/Pt, a anisotropia efetiva pode ser perpendicular ao plano do filme (anisotropia perpendicular), ou paralela ao plano do filme (anisotropia planar). Em filmes finos há sempre uma forte contribuição para a anisotropia planar que vem da interação dipolar (anisotropia forma). Porém, é possível induzir uma anisotropia efetiva perpendicular a partir de quebras de simetria devido à presença de interfaces^{30,31}.

Na prática, o eixo de anisotropia é identificado como a direção em que uma amostra atinge a saturação em mais baixo campo, enquanto que no eixo de difícil magnetização o campo de saturação é máximo. Normalmente essas direções formam um ângulo reto entre si, como é o caso nos filmes que estudamos. A intensidade da anisotropia em um sistema é medida pela densidade de energia de anisotropia magnética $K_{ef} (J m^{-3})$, que é a diferença entre as energias necessárias para magnetizar o sistema no eixo difícil e no eixo de fácil magnetização. Em uma camada magnética K_{ef} pode ser fenomenologicamente separada em uma contribuição de volume $K_V (J m^{-3})$ e uma de interface $K_S (J m^{-2})$, obedecendo aproximadamente à relação:

$$K_{ef} = K_V + \frac{2K_S}{t}, \quad (22)$$

onde t é a espessura da camada. Fica claro nessa expressão que o termo correspondente aos átomos internos da camada (K_V) não depende da espessura t , enquanto o termo correspondente aos átomos de interface ($2K_S/t$) torna-se mais importante à medida que a espessura da camada diminui. O fator 2 deve-se à camada ter duas interfaces. Convenciona-se que $K_{ef} > 0$ significa a anisotropia perpendicular e $K_{ef} < 0$ anisotropia planar.

É possível medir a anisotropia magnética de um sistema a partir de medidas de magnetização com campo aplicado no eixo fácil e no eixo de difícil magnetização. A energia de anisotropia magnética é dada pela área entre as curvas com magnetização planar e perpendicular. Há várias técnicas de magnetometria que permitem fazer esse tipo de análise quantitativa da anisotropia, como VSM, SQUID, etc. Nesse trabalho, porém, nos limitamos a medidas como efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) e efeito Hall extraordinário, que não levam em conta os valores absolutos da magnetização, mas nos dizem qualitativamente qual é a anisotropia de um sistema. Como exemplo, a figura 2.2 mostra medidas de MOKE da amostra Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(2), em que os números entre parênteses representam espessuras em (nm) e o subscrito significa o número de repetições das multicamadas, 6 no caso. Nessa medida a magnetização está representada em unidades arbitrárias (normalizada pela magnetização de saturação). A curva em vermelho, com campo aplicado no plano do filme, mostra um baixo campo de saturação (~ 20 mT), característico de um eixo de fácil magnetização. Para a curva em preto, campo perpendicular ao plano da amostra, mesmo a campos razoavelmente altos (~ 100 mT) a amostra ainda está longe da saturação, característico do eixo de difícil magnetização. A partir dessa simples análise qualitativa, chegamos à conclusão de que essa amostra tem anisotropia planar.

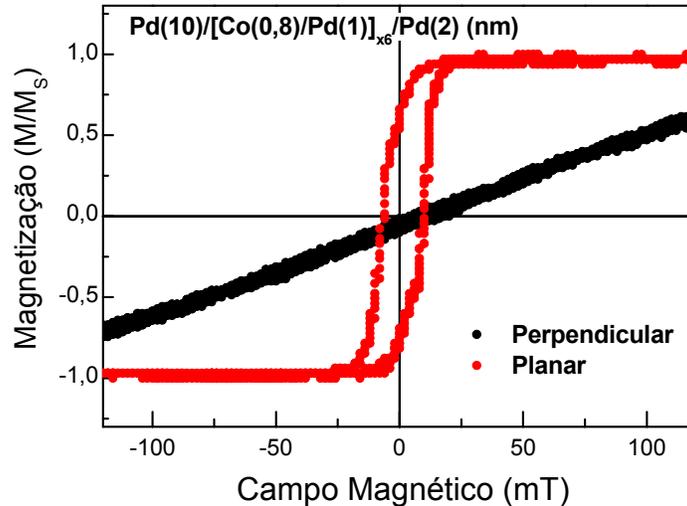


Figura 2.2: Medida MOKE para filme Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(2) (nm) com campo aplicado no plano do filme (vermelho), situação de fácil magnetização, e com campo perpendicular ao plano do filme (preto), eixo de difícil magnetização.

Abaixo, explicamos sucintamente os principais termos de anisotropia presentes em filmes finos magnéticos. Como veremos, a contribuição de volume K_V é geralmente negativa tendo principal origem na anisotropia de forma. Já K_S é positiva para as multicamadas Co/Pd e Co/Pt, devido a efeitos de hibridização nas interfaces. Assim, filmes formados por camadas menos espessas favorecem uma magnetização perpendicular ($K_{ef} > 0$), como será explorado na seção 3.2.

2.3.1 Anisotropia de forma

A interação dipolar de longo alcance é responsável pela anisotropia de um sistema depender de sua forma espacial. De modo intuitivo podemos entender como se dá essa dependência imaginando dois momentos magnéticos que apontem na mesma direção e sentido*, mas estejam distribuídos de duas formas distintas. Quando eles estão lado a lado, como na figura 2.3a, o campo dipolar que um momento gera se opõe a orientação do outro, o que não é energeticamente favorável. Por outro lado, quando eles estão colineares, como na figura 2.3b, o campo dipolar gerado por um momento favorece o alinhamento

* Por exemplo, se sujeitos a um forte acoplamento ferromagnético.

com o outro. Essa é a idéia básica por traz do fato de que é mais fácil magnetizar uma agulha de ferro na direção do seu eixo, do que na direção perpendicular ao eixo.

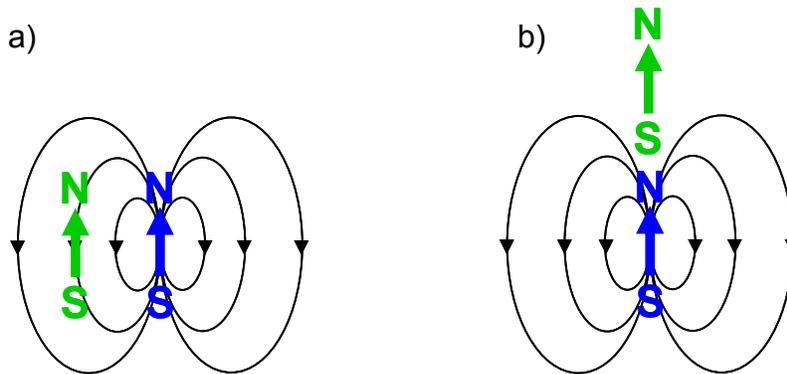


Figura 2.3: Esquema de campo dipolar gerado por um momento magnético, mostrando dois momentos ordenados lado a lado (a) e dois momentos ordenados em linha (b).

Em um objeto magnetizado a energia devido a essa interação dipolar, a energia magnetostática, é*:

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2} \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d \, dv, \quad (23)$$

onde a integral é no volume V do objeto, e \vec{H}_d é o campo desmagnetizante gerado pelos pólos magnéticos não compensados na superfície do objeto[†]. Tomemos o exemplo de um elipsóide uniformemente magnetizado, como o da figura 2.4.

* Ver por exemplo pág. 111 da ref. 18.

[†] Deve-se tomar o cuidado de distinguir o campo magnético \vec{H} do vetor indução magnética $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$. O primeiro tem linhas de campo que partem dos pólos norte para os pólos sul, enquanto o segundo tem linhas de campo fechadas. Ver seção 2.6 da ref. 22.

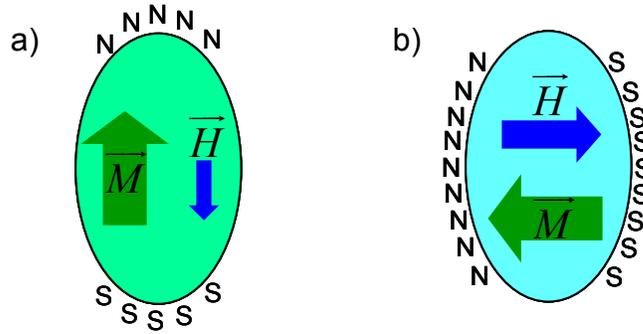


Figura 2.4: Esquema do campo desmagnetizante em um elipsóide com magnetização uniforme ao longo do eixo maior (a), e do eixo menor (b). O esquema de cores dá uma noção da indução $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$ dentro do elipsóide.

A intensidade do campo desmagnetizante \vec{H}_d é maior quando o elipsóide está magnetizado ao longo do eixo menor (figura 2.4b), pois há uma maior quantidade de pólos magnéticos não compensados na superfície. Com a magnetização na direção do eixo maior (figura 2.4a) \vec{H}_d é minimizado, sendo essa a condição de menor energia. O campo desmagnetizante em um elipsóide é dado pela expressão:

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}, \quad (24)$$

onde N_d , chamado fator desmagnetizante, está relacionado com a forma e a direção em que o elipsóide está magnetizado*. Para uma esfera uniformemente magnetizada $N_d = 1/3$ em qualquer direção. Um elipsóide infinitamente alongado, que corresponde a um cilindro de altura infinita, tem $N_d = 0$ na direção do eixo, e $N_d = 1/2$ em qualquer direção perpendicular ao eixo. Para o limite de um elipsóide infinitamente achatado, que se assemelha a um plano, $N_d = 1$ na direção normal ao plano, e $N_d = 0$ em qualquer direção paralela ao plano. Este último caso corresponde ao que acontece em filmes finos. Para magnetizar um filme fino na direção perpendicular é preciso vencer um campo desmagnetizante

* O cálculo do campo desmagnetizante para um elipsóide uniformemente magnetizado está feito na seção 6.1.3 da ref. 18.

$\vec{H}_d = -N_d \vec{M} = -M_s \vec{m}$, o que tem um custo de energia

$E_d = -\frac{\mu_0}{2} \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d dv = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} V$, enquanto o campo desmagnetizante na direção

planar é nulo. Logo, a interação dipolar em filmes finos origina uma densidade volumétrica de energia de anisotropia dada por:

$$K_d = -\frac{\mu_0 M_s^2}{2} \quad (25)$$

Na próxima seção trataremos a interação dipolar de uma forma mais geral, considerando a possibilidade de uma magnetização não uniforme. Veremos que essa mesma interação é que dá origem aos domínios magnéticos.

2.3.2 Anisotropia magnetocristalina

Em um cristal ferromagnético, há um termo de anisotropia que depende da orientação da magnetização em relação eixos de simetria da rede cristalina. A origem dessa anisotropia cristalina está na influência do campo cristalino da rede sobre os estados orbitais dos elétrons. Por exemplo, os estados orbitais 3d dos metais de transição não são esfericamente simétricos, e podem alinhar-se de acordo com os eixos de simetria da rede cristalina. O campo cristalino influencia, portanto, o momento orbital dos elétrons. A contribuição para o magnetismo do momento orbital dos elétrons é, em geral, muito pequena, e esse efeito não seria importante. Todavia, o momento de spin e o momento orbital dos elétrons estão acoplados através da interação spin-órbita* $E_{SO} = -\vec{S} \cdot \vec{L}$ e um alinhamento do momento orbital se traduz em um alinhamento do momento de spin.

Determinar a anisotropia magnetocristalina de um material a partir de primeiros princípios é um problema teórico difícil. A abordagem mais comum é trabalhar com expressões fenomenológicas que reproduzam satisfatoriamente os dados experimentais e tenham respaldo na simetria do material. Como

* Ver pág. 1215 da ref. 28.

exemplo, o α -Co (simetria hcp), que tem anisotropia magnetocristalina uniaxial (eixo de fácil magnetização na direção do eixo c da simetria hexagonal), tem sua anisotropia expressa da seguinte forma:

$$K_U = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \dots , \quad (26)$$

onde K_1 e K_2 são coeficientes obtidos de experimentos (com $K_1 \gg K_2$) e θ é o ângulo entre a direção da magnetização e o eixo de anisotropia. Note que K_U é mínimo quando $\theta = 0$, ou seja, quando a magnetização está alinhada com o eixo de anisotropia.

As amostras que estudamos são policristalinas e a anisotropia magnetocristalina é pouco importante, pois a direção de anisotropia varia de grão para grão.

2.3.3 Anisotropia magnetoelástica

Tensões na rede cristalina de um material ferromagnético provocam mudanças em sua anisotropia magnetocristalina. Em multicamadas essas tensões podem ser induzidas por exemplo, quando há uma interface entre duas camadas de materiais com parâmetros de rede diferentes. As deformações da estrutura cristalina na interface têm conseqüências no acoplamento das órbitas eletrônicas com o campo cristalino da rede. Da mesma forma que na anisotropia magnetocristalina, a orientação do momento orbital dos elétrons se traduz, pelo acoplamento spin-órbita, na orientação da magnetização. Dependendo da direção da tensão aplicada esse termo pode contribuir tanto para anisotropia planar quanto perpendicular. Esse efeito chama-se anisotropia magneto-elástica e em geral ela é modelada por expressões fenomenológicas tais como a eq. (26). Outro fenômeno que dá origem à anisotropia magneto-elástica é a chamada magnetostricção: quando um ferromagneto é magnetizado, ele encolhe (ou expande) na direção da magnetização. Esse fenômeno pode provocar tensões na interface entre dois domínios magnetizados em direções diferentes, o que implica em uma anisotropia magneto-elástica.

2.3.4 Anisotropia perpendicular em interfaces Co/Pt e Co/Pd

Em interfaces Co/Pt ou Co/Pd, como as existentes nas multicamadas que estudamos, existe uma forte componente perpendicular na anisotropia que tem origem no aumento do momento magnético orbital m_{orb} do Co na direção perpendicular à interface. Como mostrado por Nakajima et al.^{32,33} através de medidas de XMCD (Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X) em multicamadas Co/Pt, o aumento de m_{orb} está relacionado à hibridização Co 3d-Pt 5d que ocorre limitada às interfaces. Esse aumento anisotrópico do momento orbital do Co dá origem, através do acoplamento spin-órbita, a uma forte anisotropia magnética perpendicular. Somado a esse efeito, o momento orbital induzido na Pt (Pd) também contribui apreciavelmente para a anisotropia perpendicular em multicamadas Co/Pt(Pd).

2.3.5 Exchange bias

O fenômeno denominado *exchange bias*^{34,35} (EB) está relacionado ao acoplamento interfacial entre um material ferromagnético (FM) e um antiferromagnético (AFM). Quando sistemas que possuem uma interface FM-AFM são resfriados, na presença de um campo externo H_R (campo de resfriamento), a partir de uma temperatura T maior do que a temperatura de Néel T_N^* do AFM e menor do que a temperatura de Curie T_C do FM, até uma temperatura $T < T_N$, uma anisotropia unidirecional[†] é induzida no FM. Macroscopicamente essa anisotropia se expressa como um deslocamento horizontal do ciclo de histerese, geralmente no sentido oposto ao do campo de

* Em filmes finos, a temperatura a partir da qual é preciso resfriar o sistema para que ele apresente *exchange bias* é, em geral, menor do que a temperatura de Néel do material antiferromagnético *bulk*. A essa temperatura dá-se o nome “temperatura de bloqueio”, e acima dessa temperatura os materiais não apresentam *exchange bias*.

† O termo anisotropia *unidirecional* é ambíguo, pois pode ser confundido com anisotropia *uniaxial*. Em verdade, ele nomeia uma anisotropia que tem não só um eixo bem definido, mas também um sentido em que é mais fácil magnetizar o sistema. Por falta de um termo mais adequado, vamos nos contentar com este.

resfriamento usado (ver deslocamento do ciclo de histerese no esquema da figura 2.5a). A esse deslocamento é dado o nome de *exchange bias* H_E . O ciclo de histerese do sistema tem ainda seu campo coercitivo H_C aumentado depois do processo de resfriamento com campo.

O EB pode ser entendido qualitativamente acompanhando seguinte raciocínio. Com o sistema a uma temperatura $T_N < T < T_C$, um campo externo alinha os momentos magnéticos do material FM, enquanto a camada do material AFM está desordenada (figura 2.5b). Quando o sistema é resfriado até uma temperatura $T < T_N$, devido à interação de troca, os momentos magnéticos do material AFM que estão na interface se ordenarão em relação aos momentos da camada FM, que está saturada na direção do campo. Vamos supor que esse ordenamento interfacial seja ferromagnético, como na figura 2.5c. Depois do processo de resfriamento, ao se aplicar um campo na direção oposta, a camada ferromagnética tende a seguir esse campo, porém, a camada AFM permanece inalterada. Nessa situação, o acoplamento interfacial entre a camada FM e a camada AFM age de forma contrária à inversão da magnetização da camada FM, tentando manter o ordenamento ferromagnético na interface (figura 2.5d). Para que essa afirmação seja verdadeira, estamos considerando que a camada AFM mantém seus momentos interfaciais inalterados durante a inversão do FM, ou seja, que a anisotropia da camada antiferromagnética é muito grande se comparada à interação na interface. O campo necessário para saturar a amostra nessa direção é bem maior, pois um ordenamento antiferromagnético na interface é indesejável (figura 2.5e). Em seqüência, quando passamos a variar o campo na direção positiva o acoplamento interfacial contribui para a rotação dos momentos interfaciais do FM de modo a alinhá-los à interface AFM (figura 2.5f). De modo geral, o material se comporta como se houvesse um campo interno na direção de $\overrightarrow{H_R}$, o que é expresso como um deslocamento do ciclo de histerese no eixo horizontal.

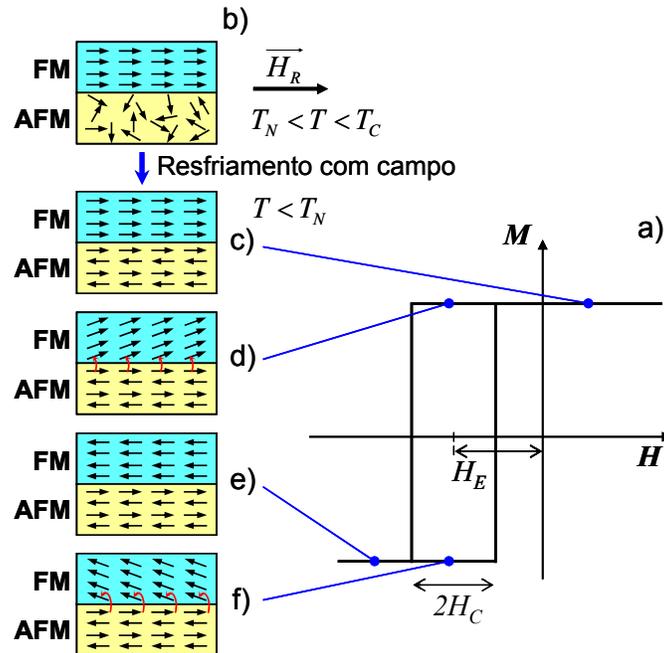


Figura 2.5: Esquema do *exchange bias* na interface entre um material ferromagnético e um antiferromagnético. a) Curva de histerese explicitando o campo de *exchange bias* H_E e o campo coercitivo H_C ; b) estado do sistema antes do resfriamento com campo; c) a f) etapas da curva de histerese depois do resfriamento com campo.

Apesar de esse modelo simplificado dar uma boa intuição sobre o *exchange bias*, um melhor entendimento quantitativo desse fenômeno ainda é requerido. Diversos modelos já foram desenvolvidos explorando a influência da rugosidade das interfaces, da anisotropia das camadas, da formação de domínios, da configuração de spins, etc., porém ainda não há uma explicação clara para o EB em nível microscópico. O estudo de sistema com EB continua bastante ativo, impulsionado especialmente pelas possibilidades de aplicação em ímãs permanentes, mídias de gravação, dispositivos com válvulas de spin, etc.

Nesse mestrado fizemos tentativas de obter filmes finos que apresentassem EB. Trabalhamos com amostras de multicamadas Co/Pt ou Co/Pd como camada FM e FeMn como camada AFM. Os resultados obtidos são mostrados na seção 5.3.4.

2.4 Interação dipolar e formação de domínios

A interação dipolar é a responsável pela divisão de um material ferromagnético em domínios magnéticos. Essa interação é de longo alcance, cada momento magnético do material sente o campo gerado por todos os outros momentos, o que implica em uma dependência direta da energia dipolar com o volume do sistema. Como vimos na seção 2.3.1, a energia dipolar, também chamada energia magnetostática, é dada pela equação (23). Uma forma equivalente a essa equação é escrever,

$$E_d = \frac{\mu_0}{2} \int_{\text{Todo o espaço}} \overline{H_d}^2 dv, \quad (27)$$

onde a integração é feita sobre todo espaço, e $\overline{H_d}$ é o campo dipolar gerado pelos momentos magnéticos do material, sem incluir campos externos. Dessa equação vemos que para minimizar E_d é necessário minimizar o campo $\overline{H_d}$ em todo o espaço.

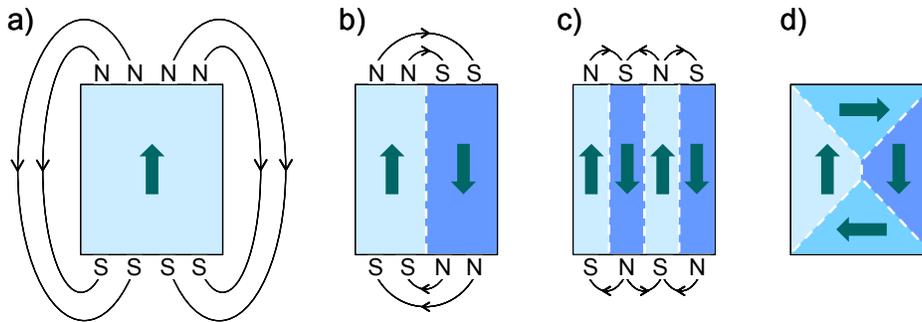


Figura 2.6: Linhas de campo que saem de um sistema que está uniformemente magnetizado (a); dividido em dois domínios (b); dividido em quatro domínios (c); e com domínios formando um circuito fechado (d).

Como vemos qualitativamente na figura 2.6, uma forma de minimizar H é dividir o sistema em domínios magnéticos. Essa figura mostra um esboço das linhas de campo que saem de um sistema com anisotropia uniaxial, quando ele é dividido em domínios. No quadro a) ele está uniformemente magnetizado (monodomínio), e um grande número de linhas de campo sai do seu pólo norte

(em cima) para o pólo sul (embaixo), preenchendo um grande espaço. Como vimos na seção 2.3.1 a energia nesse estado é dada por $E_d = \frac{\mu_0 N_d M_s^2}{2} V$. Quando o sistema é dividido em dois domínios antiparalelos (2.6b), as linhas de campo se fecham em cada extremidade, o que diminui muito a integral (27). Ao prosseguirmos quebrando o sistema em domínios menores (2.6c) confinamos ainda mais o campo, e a energia magnetostática é minimizada. A situação ótima, em que não há linhas de campo saindo do sistema, acontece quando os domínios formam um circuito fechado (2.6d) e não há pólos descompensados de superfície, o que resulta em um campo \vec{H}_d nulo em todo espaço e $E_d = 0$. Esse tipo de configuração pode acontecer, por exemplo, em materiais com anisotropia cúbica.

Em princípio, é possível calcular teoricamente a energia magnetostática de um sistema se conseguirmos calcular \vec{H}_d em todo o espaço. Da definição de \vec{B} temos $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$, mas a equação de Gauss para o campo magnético diz que $\nabla \cdot \vec{B} = 0$. Logo, na ausência de campos externos ($\vec{H} = \vec{H}_d$), temos:

$$\nabla \cdot \vec{H}_d = -\nabla \cdot \vec{M}. \quad (28)$$

Da lei de Ampère, $\nabla \times \vec{H}_d = 0$, vemos que é possível escrever \vec{H}_d como o gradiente de um potencial escalar Φ ,

$$\vec{H}_d = -\nabla \Phi. \quad (29)$$

Essas expressões levam às equações diferenciais de segunda ordem*,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi_{\text{dentro}} &= \nabla \cdot \vec{M} \\ \nabla^2 \Phi_{\text{fora}} &= 0 \end{aligned} \quad (30)$$

As equações de Maxwell demandam que a componente de \vec{H}_d paralela e a componente de \vec{B} perpendicular à superfície do material sejam contínuas. Isso implica nas condições de contorno

* São três equações diferenciais de segunda ordem, uma para cada coordenada (x, y e z).

$$\Phi_{\text{dentro}} = \Phi_{\text{fora}}, \quad \frac{\partial \Phi_{\text{dentro}}}{\partial n} - \frac{\partial \Phi_{\text{fora}}}{\partial n} = \vec{M} \cdot \hat{n}, \quad (31)$$

onde \hat{n} é um versor normal à superfície. Para certos casos simples é possível resolver as equações (30) usando as condições de contorno (31) e mostrar que a divisão em domínios diminui a energia magnetostática*. Porém, mesmo quando se sabe de antemão qual é a configuração da magnetização, em geral não é fácil encontrar uma solução analítica para as equações (30). A forma geral dessa solução é†:

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(- \int_V \frac{\nabla' \cdot \vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' + \oint_S \frac{\hat{n} \cdot \vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dS' \right). \quad (32)$$

O cálculo dessa integral é ainda mais complicado do que resolver as equações (30), porém, ela nos permite ter uma boa intuição do que é necessário para minimizar a energia magnetostática. Tendo em mente as equações (27), (29) e (32), a maneira mais simples de se obter $E_d = 0$ é fazer $\nabla \cdot \vec{M} = 0$ e $\hat{n} \cdot \vec{M} = 0$ em todo o espaço, pois isso implica $\Phi = 0 \Rightarrow \vec{H}_d = 0$, ou seja, se a magnetização do sistema for solenoidal em todos os pontos (forma caminhos fechados) e sempre paralela à superfície do material, a energia magnetostática será mínima. Um exemplo de uma magnetização com essas características é mostrado na figura 2.6d. Como veremos a seguir, esse também é o caso dos sistemas que apresentam vórtices de magnetização.

Para ter uma noção do poder da energia magnetostática, uma esfera de ferro com 1 cm de raio tem, em seu estado saturado, $E_d = \frac{\mu_0 N_d M_S^2}{2} V = 2,6 \text{ J}^\ddagger$. Essa é uma energia muito alta, e fica evidente a necessidade de dividir a esfera em vários domínios para diminuir essa energia.

* Um exemplo simples está resolvido na seção 6.2 da ref. 18.

† Ver pág. 197, equação 5.100 da ref. 26.

‡ Calculado a partir da tabela 5.11, pág. 404, ref. 23.

2.5 Paredes de domínio

Na interface entre dois domínios magnéticos a magnetização não muda de direção abruptamente de um domínio para o outro, pois isso representaria um grande custo em energia de troca. A transição entre os domínios é feita gradualmente através de uma região, chamada parede de domínio, em que a magnetização não é uniforme. Para entender porque a interação de troca não permite que a transição seja abrupta, vamos tomar o exemplo uma parede de 180° (linha branca tracejada nas figuras 2.6b e 2.6c), entre domínios de um sistema com anisotropia uniaxial. Uma transição completamente abrupta, ou seja, com átomos da interface alinhados antiferromagneticamente, resulta, para cada par de átomos da interface, em uma energia, dada pela equação (18): $\mathcal{E}_1 = -JS^2 \cos \pi = JS^2$. Se acrescentamos entre os domínios um plano de átomos com uma orientação intermediária, formando um ângulo $\pi/2$ com cada domínio, a energia de troca para cada fileira de três átomos da parede é $\mathcal{E}_2 = -JS^2 2 \times (\cos \pi/2) = 0$. Com dois planos intermediários (formando ângulos de $\pi/3$), temos, $\mathcal{E}_3 = -JS^2 3 \times (\cos \pi/3) = -3/2 JS^2$. E assim por diante, quanto mais passos intermediários, menor é a energia de troca. Por esse raciocínio, caso só existisse a interação de troca, a parede de domínio teria seu comprimento limitado apenas pelas dimensões do sistema. Todavia, a anisotropia do sistema age no sentido contrário da interação de troca. Na região da parede de domínio a magnetização não está alinhada com nenhum eixo de anisotropia, o que significa um custo de energia de anisotropia. E quanto maior a parede, maior essa energia. O equilíbrio entre interação de troca e anisotropia determina a largura e a energia associada à parede de domínio.

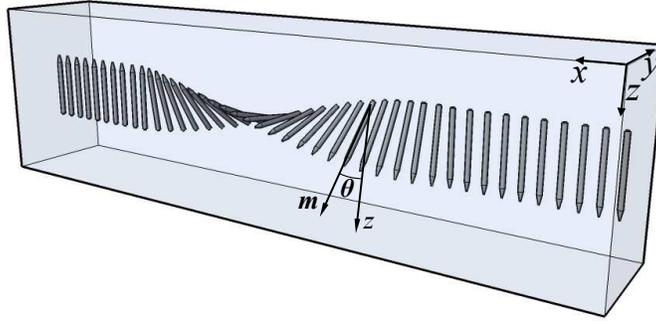


Figura 2.7: Desenho de uma parede de domínio de Bloch de 180°.

Seguindo com o exemplo anterior, da parede entre domínios antiparalelos, vamos calcular a largura e a energia da parede levando em conta a energia de troca e de anisotropia. Estejam os domínios alinhados na direção z , vamos considerar que ao longo do eixo x (perpendicular à parede) a magnetização varia continuamente suas componentes y e z ($m_y = \text{sen } \theta$ e $m_z = \text{cos } \theta$), mas mantém $m_x = 0$. O sistema de coordenadas e o ângulo teta estão descritos na figura 2.7. Para esse cálculo utilizaremos a aproximação micromagnética, em que a energia de troca é dada pela equação (21), e vamos considerar apenas o primeiro termo da energia de anisotropia uniaxial (26). A densidade volumétrica de energia na parede será:

$$\begin{aligned}
 w_p &= A \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] + K_1 \text{sen}^2 \theta = \\
 &= A \left[\left(\frac{d \text{sen} \theta}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d \text{cos} \theta}{dx} \right)^2 \right] + K_1 \text{sen}^2 \theta \quad , \quad (33)
 \end{aligned}$$

onde A é a rigidez de troca, e K_1 é a constante de anisotropia. O termo entre colchetes fica $\left(\text{cos} \theta \frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \left(-\text{sen} \theta \frac{d\theta}{dx} \right)^2 = \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2$. Integrando em x temos energia da parede por unidade de área, \mathcal{E}_p ,

$$\mathcal{E}_p = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + K_1 \text{sen}^2 \theta \right] dx, \quad (34)$$

onde a integração de $-\infty$ a $+\infty$ equivale à integração até o limite da parede, pois dentro dos domínios tanto a energia de troca quanto a de anisotropia são nulas. Podemos minimizar a energia \mathcal{E}_p utilizando o método variacional e escrevendo a equação diferencial de Euler:

$$2A \frac{d^2\theta}{dx^2} - 2K_1 \sin\theta \cos\theta = 0. \quad (35)$$

Com a condição de contorno $\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=\pm\infty} = 0$, podemos multiplicar (35) por $\frac{d\theta}{dx}$,

$$A \left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 - K_1 \sin^2\theta = 0 \Rightarrow dx = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \frac{1}{\sin\theta} d\theta, \quad (36)$$

e integrar em x , para obter:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx = \int_0^\pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \frac{1}{\sin\theta} d\theta \Rightarrow \cos\theta = \tanh\left(\frac{x}{\delta_p}\right), \quad (37)$$

onde

$$\delta_p = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (38)$$

é aproximadamente a largura da parede, ou seja, para $|x| > \delta_p \Rightarrow \theta = 0$ ou $\theta = \pi$, que é a orientação da magnetização nos domínios. Como esperávamos, a equação (38) nos diz que quanto mais intensa é a interação de troca (A), maior é a largura da parede, e quanto maior a anisotropia (K_1) mais estreita é a parede. Substituindo (36) em (34), obtemos para a densidade de energia na parede,

$$\mathcal{E}_p = \int_{-\infty}^{+\infty} (2K_1 \sin^2\theta) \left(\sqrt{\frac{A}{K_1}} \frac{1}{\sin\theta} d\theta\right) \Rightarrow \mathcal{E}_p = 4\sqrt{AK_1}, \quad (39)$$

ou seja, quanto mais intensas são a interação de troca e a anisotropia, maior é o custo de energia para formar a parede. Para obter a energia total da parede basta multiplicar \mathcal{E}_p pela área da parede.

O cálculo simplificado que fizemos acima nos dá uma boa noção dos fatores que influenciam na formação da parede de domínio, porém ele está longe de ser um resultado definitivo. As paredes de domínio podem tomar várias formas e sua magnetização não necessariamente varia apenas no plano $y-z$ como no exemplo acima*. Para um sistema real é preciso levar em consideração, além da interação de troca e da anisotropia, a interação dipolar, o que torna o cálculo bem mais complicado e resulta em configurações mais complexas da magnetização na parede.

2.6 Sistemas pequenos

Vamos agora ver o que acontece com sistemas de dimensões reduzidas, com tamanho comparado ao dos domínios ou à largura das paredes de domínio do material. Abordaremos separadamente dois casos limite: os sistemas que tem forte anisotropia, e os sistemas compostos por materiais moles (com baixa anisotropia).

2.6.1 Sistemas com forte anisotropia (limite superparamagnético)

Como vimos anteriormente, a energia magnetostática escala com o volume do sistema. A energia de uma parede de domínio, por sua vez, é reduzida proporcionalmente à sua área, quando reduzimos as dimensões do sistema. Ao considerar sistemas com tamanhos muito reduzidos, estamos então, diminuindo a influência da energia magnetostática e aumentando a importância das paredes de domínio no balanço de energia. Abaixo de certo tamanho, que vamos chamar δ_{MD} (dimensão do monodomínio), é energeticamente mais favorável o sistema ficar magnetizado uniformemente do que se dividir em domínios, pois o custo energético da parede supera o ganho em energia

* Esse tipo particular de parede leva o nome de *parede de Bloch* e é mais susceptível de acontecer no interior de materiais *bulk* (espessos). Outro tipo de parede, comum em filmes finos por não gerar pólos de superfície, é a *parede de Néel*, em que a magnetização varia no plano $x-z$ e permanece nula na direção y .

magnetostática. O valor exato de δ_{MD} depende de fatores como o tipo de anisotropia do sistema e a forma do sistema, mas de um modo geral:

$$\delta_{MD} \sim 10 \frac{\mathcal{E}_p}{\mu_0 M_S^2}. \quad (40)$$

Abaixo desse tamanho, se o sistema for magnetizado na direção de um eixo de fácil magnetização, ele mantém sua magnetização na ausência de campo externo aplicado, e não quebra em domínios. Como veremos no próximo capítulo, esse tipo de sistema, composto de pequenas partículas com grande anisotropia, é usado em mídias de gravação.

Porém, as dimensões dessas partículas não podem ser reduzidas indefinidamente. Abaixo de certo tamanho, a energia de anisotropia ($E_a = K_{ef} V$), que mantém a magnetização da partícula fixa em uma orientação, torna-se comparável à energia térmica ($k_B T$). Quando esse limite de tamanho é atingido, as flutuações térmicas com o tempo induzem inversões aleatórias na magnetização das partículas, e elas tornam-se superparamagnéticas. Partículas superparamagnéticas comportam-se na presença de um campo externo como se fossem paramagnetos com um grande momento magnético μ , igual à soma dos momentos dos átomos que compõem a partícula. A curva de magnetização típica desse tipo de sistema não apresenta histerese, como nos materiais paramagnéticos, mas atinge a saturação a campos ordinários. Esse limite de tamanho é conhecido como *limite superparamagnético*, e um dos grandes desafios atuais da indústria de mídias de gravação magnética é extrapolar esse limite.

2.6.2 Sistemas com fraca anisotropia (vórtices magnéticos)

Em sistemas com pouca anisotropia (magneticamente *moles*), a largura das paredes de domínios é grande. Quando as dimensões do sistema são comparáveis às dimensões das paredes de domínio, em vez de dividir-se em domínios o sistema adquire uma magnetização não uniforme. Como a anisotropia é fraca, a microestrutura da magnetização é dominada pela energia

magnetostática e é profundamente dependente da forma do sistema, podendo assumir variadas configurações^{19,36}. Um caso bastante interessante são os filmes finos nanoestruturados, que além de serem delgados (espessura $t \lesssim 100$ nm), têm dimensões laterais micrométricas ou submicrométricas. Pela anisotropia de forma, a magnetização do filme fino prefere ficar no plano. Porém, o filme com pequenas dimensões laterais não se divide em domínios. Em vez disso, a minimização da energia magnetostática (27), leva à formação de vórtices de magnetização, uma estrutura em que a magnetização forma caminhos fechados e é sempre paralela às superfícies do filme (exceto do centro do vórtice, como veremos a seguir). Podemos ter uma boa visualização de como se forma o vórtice, partindo de uma estrutura de domínios que formam um caminho fechado (figura 2.8). Conhecia como estrutura de Landau, essa configuração acontece até mesmo em filmes com grandes dimensões laterais³⁷ (~ 100 μm). Considerando que as paredes de domínio são paredes de Néel (ou seja, mantêm-se no plano do filme), no centro da estrutura de Landau há um encontro entre quatro paredes, que formam uma estrutura com magnetização não uniforme na forma de um vórtice. Se fabricarmos um sistema semelhante, mas com as dimensões laterais comparáveis à largura das paredes (~ 1 μm), o que teremos é simplesmente a estrutura em vórtice.

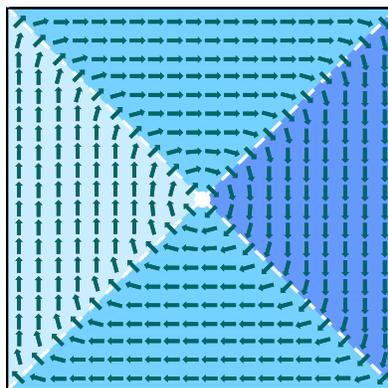


Figura 2.8: Estrutura de domínios de Landau apresentando um vórtice de magnetização ao centro.

Está claro que a estrutura em vórtice é bem sucedida em minimizar a energia magnetostática, pois não gera pólos de superfície. Como partimos do pressuposto que os materiais são *moles*, a energia de anisotropia não desempenha papel importante. A interação de troca, porém, é um fator determinante na microestrutura magnética do centro do vórtice. À medida que nos aproximamos do centro do vórtice, o ângulo formado entre as direções de momentos magnéticos vizinhos aumenta, e isso traz um custo em energia de troca. Exatamente no centro do vórtice, se os momentos permanecem no plano do filme, há uma descontinuidade na magnetização, ou seja, momentos vizinhos antiparalelos, o que significa uma grande densidade de energia de troca localizada no centro. Para contornar esse grande custo em energia de troca, os momentos giram para fora do plano do filme, formando uma região com magnetização perpendicular, que constitui o chamado núcleo* do vórtice (figura 2.9a). A formação do núcleo permite que a magnetização varie suavemente em todo o vórtice, e assim a energia de troca também é minimizada. À direção da magnetização no núcleo, atribuí-se o nome de polarização. Dizemos que o núcleo do vórtice tem polarização positiva se a magnetização aponta para fora do plano, e negativa se aponta para dentro do plano.

O núcleo do vórtice, embora já tivesse sido previsto teóricamente¹⁹, foi observado experimentalmente pela primeira vez em 2000, através de medidas de microscopia de força magnética em discos de *Permalloy*^{†,‡}, por dois grupos diferentes simultaneamente^{15,16}. Os detalhes da microestrutura do núcleo foram posteriormente investigados por microscopia de varredura por tunelamento spin polarizado (SP-STM)¹⁷, onde foi mostrado que o núcleo tem por volta de 10nm

* Em inglês o centro do vórtice é chamado *vortex core*. Aqui, chamarei de *núcleo do vórtice*, por falta de uma tradução melhor.

† Permalloy (abreviado por Py) é uma liga de Ni₈₀Fe₂₀ que se caracteriza por apresentar baixa anisotropia.

‡ A maioria dos artigos sobre vórtices mostra resultados experimentais e teóricos em discos de Py com diâmetro ~ 500 nm e espessura ~ 50 nm. Por esse motivo, ao longo dessa seção irei sempre me referir a discos de Py como o sistema que suporta o vórtice. Além de discos de Py é comum trabalhos sobre vórtices com filmes na forma de quadrados, retângulos e elipses e compostos de outros materiais como Fe e Co.

de diâmetro e na base do núcleo há uma pequena magnetização no sentido contrário à sua polarização, devido ao próprio campo dipolar gerado pelo núcleo (figura 2.9b).

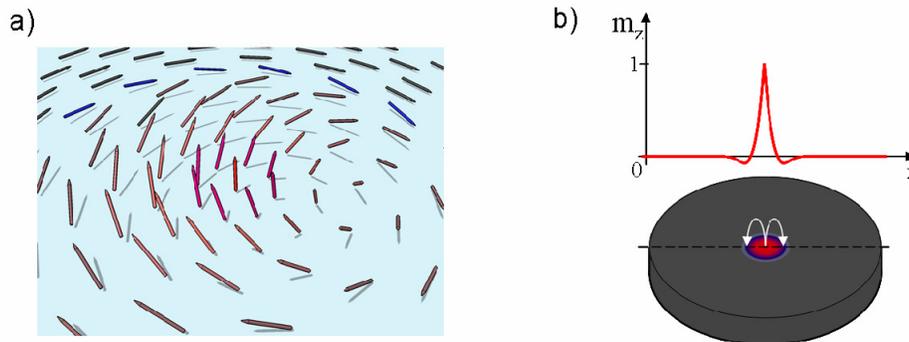


Figura 2.9: Esquema do núcleo do vórtice (a) e do campo dipolar gerado por este núcleo (b). Tal campo dipolar induz uma magnetização contrária à polarização na base do vórtice. Em (b) o esquema de cores corresponde à componente perpendicular da magnetização, onde vermelho significa $m_z > 0$ e azul $m_z < 0$.

A resposta da magnetização do vórtice a um campo externo aplicado no plano do filme tem um comportamento característico^{38,39}. A curva de magnetização tem uma região central sem histerese, que corresponde ao movimento reversível do núcleo, que se desloca perpendicularmente ao campo aplicado. A direção do movimento do núcleo é determinada pelo sentido de rotação da magnetização, que pode ser horário, ou anti-horário*. Quando o núcleo do vórtice chega à extremidade do disco, ele é aniquilado e a saturação é atingida. Ao reduzir o campo a partir da saturação, o vórtice nucleia a um campo menor do que o campo de saturação. O resultado é uma curva de magnetização com uma região central sem histerese e com lóbulos na região próxima à saturação.

* Há certa confusão na literatura entre os termos *sentido de rotação* e *quiralidade*. Alguns artigos usam essas duas expressões como sinônimas. Outros, porém, definem quiralidade da seguinte forma: se o vórtice tem polarização positiva(negativa) e rotação no sentido anti-horário(horário), a quiralidade é dextrógira; se o vórtice tem polarização positiva(negativa) e rotação no sentido horário(anti-horário), a quiralidade é levógira. Para evitar esse tipo de confusão, tratarei do *sentido de rotação*, e não da *quiralidade* do vórtice.

Muito tem sido explorado nesses sistemas de vórtices de magnetização (ver artigos de revisão recentes^{10,40}). A principal esperança é que a polarização do vórtice possa ser usada como um bit em um sistema de armazenamento de informação². Uma vantagem que o vórtice tem sobre as mídias tradicionais, onde os estados magnéticos são metaestáveis, é que ele representa um estado fundamental (estável) fruto da minimização da energia magnetostática, dando origem a poucas linhas de campo externas ao material. Os fracos campos dipolares gerados por eles não são suficientes para influenciar vórtices vizinhos, o que possibilita a produção de arranjos de vórtices estáveis. Há ainda a possibilidade de usar o seu sentido de rotação como bit, ou combinar a polarização e o sentido de rotação em um sistema com dois bits em um só vórtice⁴¹.

O comportamento dinâmico* do vórtice submetido a um campo externo variável no tempo ou a uma corrente spin polarizada, é um assunto de interesse tanto do ponto de vista fundamental, quanto na expectativa de aplicações para os vórtices. Foi mostrado recentemente que os vórtices têm modos de excitação^{42,43,44,45,46,47}, como por exemplo, a precessão do núcleo em torno do centro do disco. Tais modos de excitação abrem caminho para aplicações como osciladores na região de microondas controlados por uma corrente spin-polarizada⁴⁸. Entre as propriedades mais promissoras envolvendo os processos dinâmicos do vórtice, está a possibilidade de inverter a polarização do núcleo de forma controlada, seja a partir de um campo magnético alternado⁴⁹, de um pulso de campo ultra-rápido⁵⁰, ou até mesmo de uma corrente spin-polarizada^{51,52}. Esta última proposta pode representar um novo paradigma na spintrônica², pois implica na possibilidade de controlar diretamente um dispositivo magnético através de uma corrente elétrica. Esse processo de inversão da polarização

* A resposta dinâmica de um sistema magnético a um campo que varia no tempo é governada pela equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, $d\vec{M}/dt = -\gamma\vec{M} \times \vec{H}_{efetivo} - \alpha \left[\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{efetivo}) \right]$, onde γ é a razão giromagnética e α é um fator de amortecimento. Esse assunto foge ao escopo da dissertação e não entrarei em detalhes. Aos interessados, indico os livros texto de magnetismo já citados.

envolve a formação de um par vórtice/anti-vórtice com polarização contrária à do núcleo inicial*. Na evolução do processo de inversão, o anti-vórtice criado aniquila-se com o vórtice original, deixando apenas o vórtice com polarização invertida^{53,54}, e produzindo uma grande quantidade de ondas de spin⁵⁵.

A possibilidade de confinar um bit de informação em uma estrutura com 10 nm,⁵⁶ que é aproximadamente o diâmetro do núcleo do vórtice, é uma perspectiva extraordinária. O problema é que o núcleo do vórtice não pode existir independente do resto do vórtice. E o vórtice só existe em sistemas com tamanhos intermediários ($\gtrsim 200$ nm), pois transforma-se em mono-domínio se o

diâmetro do disco é reduzido além de um tamanho crítico $\delta_{MD} \sim \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}$. Essa preferência por uma magnetização uniforme acontece porque, quando as dimensões do sistema diminuem muito, o custo em energia de troca necessária para formar o vórtice torna-se maior do que a energia dipolar associada a uma magnetização uniforme. Enquanto energia de troca é concentrada no núcleo, e pouco depende do tamanho do resto do vórtice, a energia magnetostática do mono-domínio diminui proporcionalmente ao volume do sistema.

Nesse ponto vale ressaltar uma possível contribuição do nosso trabalho. Aqui mostramos (capítulo 6) que a geometria em calota de um filme magnético com anisotropia intrínseca planar, induz a formação de vórtices nas calotas. Embora o material que usamos tenha componentes de anisotropia que não nos permite obter vórtices em calotas de tamanho muito pequeno ($\lesssim 100$ nm), acreditamos que a formação de vórtices em calotas magnéticas com materiais moles (como Py), seja mais favorável do que em de discos. Em princípio, se essa conjectura for verdadeira, seria possível reduzir o tamanho dos vórtices.

Como vimos acima, a formação dos vórtices pode ser entendida de maneira simples a partir de conceitos básicos de magnetismo na matéria. É um

* Essa polarização invertida está ligada à magnetização contrária à polarização do vórtice em sua base, explicitada na figura 2.9b. Esse processo dinâmico de inversão da polarização, além das possíveis implicações tecnológicas, consiste em um belo problema de física, e vale a pena aprofundar-se nele.

sistema em que até os detalhes da microestrutura do núcleo podem ser justificados com um simples resultado da minimização das energias magnetostática, de troca e de anisotropia.

2.7 Processo de inversão da magnetização

A forma de uma curva de histerese é determinada pelos diversos processos de inversão da magnetização que atuam no sistema, ao aplicarmos um campo externo. Estes processos são: a rotação coerente da magnetização, que ocorre, por exemplo, quando tentamos magnetizar um sistema no seu eixo de difícil magnetização; a nucleação de domínios, que em geral têm origem nos defeitos do material (centros de nucleação); e a propagação de paredes de domínios, a qual pode ser inibida pela presença de muitos defeitos (centros de aprisionamento). Em geral, todos os processos ocorrem conjuntamente, porém em muitos casos é possível identificar quais são os dominantes dentre eles. Não abordaremos aqui os detalhes desses processos de inversão. Indicamos a referência 57 que contém uma discussão detalhada desse assunto.

Como exemplo de inversão da magnetização, na figura 2.10 mostramos duas curvas obtidas por efeito Hall extraordinário da componente perpendicular da magnetização de duas amostras bastante parecidas. Em vermelho, está a curva de magnetização de uma multicamada $\text{Pt}(10)/[\text{Co}(0,5)/\text{Pt}(2,5)]_{\times 5}$ (nm), apresentando uma curva de histerese quadrada. A curva preta corresponde a uma amostra $\text{Pt}(10)/[\text{Co}(0,5)/\text{Pt}(2,5)]_{\times 10}$ (nm), em que só muda o número de bicamadas. Em princípio, esperaríamos o mesmo comportamento na curva preta, pois se tratam de camadas com as mesmas espessuras, apenas repetidas mais vezes. Porém, observamos na curva preta que a magnetização remanente é bem menor. Isso pode ter origem no fato da amostra com 10 bicamadas apresentar bem mais defeitos do que a amostra com apenas 5 bicamadas. Essa maior densidade de defeitos é uma consequência do método de preparação por *sputtering*, em que, além dos defeitos que surgem naturalmente na deposição, os defeitos de camadas mais internas são propagados para as camadas superiores, gerando um efeito cumulativo. Esses defeitos facilitam a nucleação

de domínios, diminuindo a magnetização remanente, e dificultam a propagação de paredes de domínios, suavizando a curva. Essa análise nos leva a conclusão de que a inversão da magnetização nessas amostras é dominada por um processo de nucleação seguido de propagação de paredes de domínios.

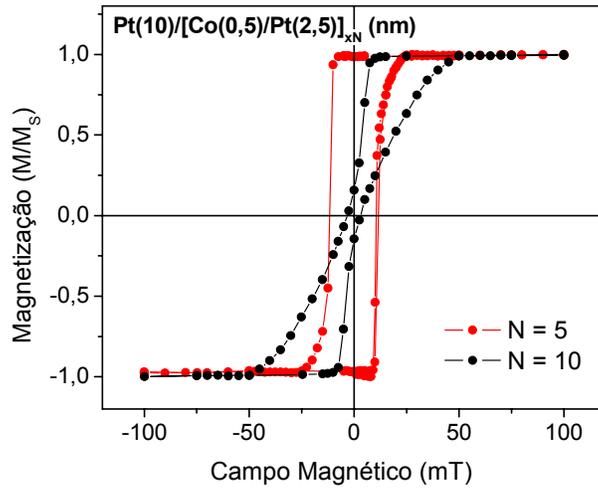


Figura 2.10: Curvas de magnetização por efeito Hall extraordinário para amostras $Pt(10)/[Co(0,5)/Pt(2,5)]_{xN}$ (nm), com $N=5$ (curva vermelha) e $N=10$ (curva preta).

Aqui encerramos a introdução teórica dessa dissertação. Esperamos que ela tenha servido como um bom guia para o estudo de magnetismo, e tenha servido como revisão dos conceitos necessários para entender, por exemplo, a formação de vórtices de magnetização.

Capítulo 3

3. Filmes finos magnéticos

O estudo de filmes finos magnéticos desperta grande interesse do ponto de vista tecnológico. Uma das principais aplicações desses filmes é na fabricação de mídias de gravação magnética. A tecnologia de armazenamento de informação em discos rígidos (HD – do inglês *Hard Disc*) teve seu ponto de partida na década de 50 com o RAMAC* da IBM, que tinha uma capacidade total de 5 MB[†] armazenados em 50 discos de 24 polegadas. Cinquenta anos se passaram desde o lançamento do RAMAC, e a capacidade dos HDs evoluiu rapidamente, chegando a dobrar em períodos de 12 meses. A densidade de gravação (quantidade de bits gravados por unidade de área) cresceu enormemente, e mesmo em mídias tradicionais (com magnetização do bit no plano do filme) ultrapassou-se a marca de 100GB[†]/polegada², ou seja, mais de 50×10^6 vezes a densidade de gravação no RAMAC. Diversas evoluções na tecnologia de armazenamento magnético foram necessárias para que esse salto na densidade acontecesse. A capacidade de aperfeiçoamento das mídias tradicionais, porém, já atingiu seu máximo, restringido pelo limite superparamagnético, e nenhuma demonstração acima de 130 GB/polegada² foi reportada⁵⁸. Por sua vez, a demanda por espaço de armazenamento aumenta a cada dia com desenvolvimento de tecnologias portáteis, como os computadores miniaturizados, tocadores de música e vídeo, telefones celulares multifuncionais, etc., e prevê-se uma grande expansão para o multibilionário mercado de gravação magnética. Uma nova geração de HDs baseados em filmes com anisotropia perpendicular⁵⁹ surgiu para suprir essas demandas de miniaturização, e demonstrações de até 340 GB/polegada² já foram feitas com

* RAMAC é a sigla de Random Access Method of Accounting and Control, ou, método de acesso aleatório para contabilização e controle.

† MB e GB são as siglas para Mega *byte* e Giga *byte*, ou 2^{20} e 2^{30} *bytes*, respectivamente. Um *byte* corresponde a 8 bits, e um *bit* é a menor unidade de gravação.

esse tipo de mídia⁶⁰. Hoje, já se fabricam HDs para computadores pessoais (disco de 3,5 polegadas) de 1 TB, usando a gravação perpendicular.

A seguir vamos explicar brevemente o funcionamento de uma mídia de gravação, pontuando as principais diferenças entre as mídias com gravação no plano (longitudinais) e as novas mídias com gravação perpendicular (que começaram a ser comercializados em meados de 2007). Na seqüência, abordaremos os filmes compostos por multicamadas Co/Pd e Co/Pt, os quais permitem um fino controle de sua anisotropia efetiva, apenas variando simples parâmetros de deposição. Por fim, citamos algumas novas perspectivas em gravação magnética que representam uma maior ruptura com relação às atuais técnicas empregadas, como filmes nano-estruturados ou gravação termo-assistida.

3.1 Funcionamento de uma mídia de gravação magnética

Em uma mídia de gravação a informação é armazenada em bits, que correspondem a pequenas regiões uniformemente magnetizadas de um filme magnético. A orientação da magnetização determina o valor do bit* (0 ou 1). A informação é gravada através de um dispositivo de escrita, o qual gera um campo magnético que orienta a magnetização do bit. O campo gerado pela magnetização do bit é captado por uma “cabeça de leitura”, um dispositivo sensível ao campo magnético que lê a informação gravada no filme. As principais características de uma mídia de gravação magnética são sua não-volatilidade (depois de gravada, a informação continua armazenada por muito tempo sem custo de energia) e sua grande capacidade de reescrita (a mesma região de um HD pode ser gravada e apagada várias vezes sem comprometer as propriedades do filme).

* Em verdade, o bit “1” corresponde a uma transição entre duas regiões magnetizadas em sentido contrário (onde há linhas de campo magnético saindo do meio de gravação), enquanto o bit “0” corresponde à ausência dessa transição, em uma região que a magnetização se mantém uniforme (e não há produção de campos externos).

Nas mídias atuais, o filme é usualmente depositado por *sputtering* (ver seção 5.3.1) e é composto por várias camadas com funções distintas, para atingir a performance desejada. A principal camada do filme é a camada magnética de gravação, a qual armazena a informação. Essa camada é composta por um material policristalino, em que os grãos do policristal têm, em princípio, seus eixos de anisotropia orientados aleatoriamente. Além disso, pode haver uma grande distribuição no tamanho desses grãos. Por conta dessa natureza aleatória, uma grande quantidade de grãos é usada para formar um bit de informação, de modo que, ao aplicar um campo de escrita numa dada orientação, a magnetização dos grãos do bit em média se alinha com o campo de escrita. Quanto maior o número de grãos em um bit, melhor é a estatística, e melhor é a relação sinal/ruído (RSR) do meio de gravação. A RSR indica o grau de confiabilidade com que um bit pode ser lido. Para aumentar a densidade de armazenamento, mantendo uma RSR adequada, é preciso, portanto, diminuir o tamanho do grão. Porém, a redução do tamanho do grão é restringida pelo limite superparamagnético. Abaixo de certo tamanho, a energia de anisotropia ($E_a = K_{ef} V$), que mantém a magnetização do grão fixa em uma orientação, torna-se comparável à energia térmica ($k_B T$). Quando esse limite de tamanho é atingido, flutuações térmicas podem induzir inversões aleatórias na magnetização dos grãos, corrompendo a informação por ele armazenada. A dimensão dos grãos usados nas mídias atuais é de cerca de 7nm e um bit tem da ordem de 100 grãos. O avanço na densidade de gravação se deu à custa de diversos avanços na tecnologia de produção dos filmes. Dentre esses avanços, merecem destaque: a adição de uma camada “semente” para induzir o crescimento de grãos com uma melhor distribuição de tamanho; o desenvolvimento de ligas magnéticas que originam grãos com baixo acoplamento de troca (eles invertem sua magnetização independentemente uns dos outros); e o uso de camadas que induzem um crescimento epitaxial dos grãos, para que o eixo de anisotropia tenha uma direção adequada. Embora esses desenvolvimentos tenham possibilitado grandes densidades de gravação, para avançar ainda mais é preciso postergar o limite superparamagnético e

utilizar grãos ainda menores. Uma opção para melhorar a estabilidade térmica dos grãos é usar materiais com maior anisotropia. Todavia, em materiais com alto K_{ef} é difícil de inverter a magnetização do bit, e a anisotropia deve ser ajustada tal que os grãos não sejam superparamagnéticos, contudo possam ter sua magnetização invertida pelo campo gerado pela cabeça de leitura (que é limitado). Isso indica a importância de materiais em que é possível ajustar a anisotropia, como os que serão discutidos na seção seguinte.

A intensidade do campo de escrita é um fator fundamental para determinar a anisotropia que o material de gravação pode ter. É no processo de gravação que reside a principal vantagem das mídias com magnetização perpendicular, sobre as longitudinais. Nas mídias com magnetização planar, a cabeça de escrita consiste em um eletroímã cujo núcleo tem a forma mostrada na figura 3.1. As linhas de campo na região abaixo dos pólos magnetizam o filme na direção planar, com seu sentido controlado pelo sentido da corrente. Esse campo é razoavelmente menor do que o gerado dentro da abertura.

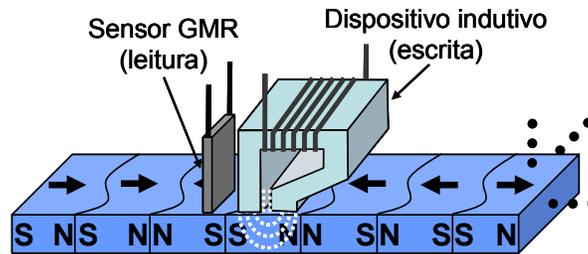


Figura 3.1: Esboço de um sistema de gravação longitudinal.

Nessa figura, mostramos ainda a cabeça de leitura, que consiste em um dispositivo de magneto resistência gigante⁶¹ (GMR), sensível ao campo que sai do filme na fronteira entre dois bits de magnetização contrária.

Na gravação perpendicular^{59,62}, por baixo da camada de gravação, é usada uma camada mole (com baixa anisotropia) e a cabeça de escrita é do tipo pólo-simples (figura 3.2), em que apenas um pólo é efetivamente usado para gravação (o outro é chamado pólo coletor). A camada mole, por ser bastante permeável, age como um espelho magnético para os pólos do eletroímã. As

linhas de campo se fecham, através da camada mole, no pólo coletor que tem uma maior área e está distante do bit que está sendo gravado, implicando em um campo menor que o de gravação, insuficiente para alterar a magnetização dos outros bits. Nessa configuração, é como se a camada de gravação estivesse posicionada entre os pólos do eletroímã, e campos de escrita maiores são atingidos. O aumento no campo de escrita possibilita o uso de materiais com maior anisotropia, o que se traduz em grãos menores e uma maior densidade de armazenamento. Uma camada de material não magnético é adicionada entre a camada mole e a camada de gravação para evitar acoplamento de troca entre elas.

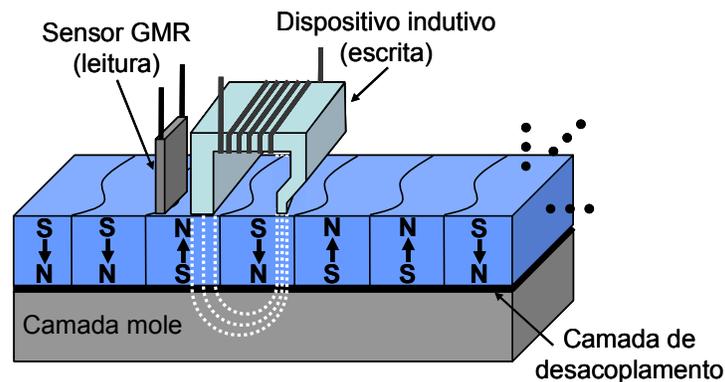


Figura 3.2: Esboço de um sistema de gravação perpendicular.

Um grande esforço tecnológico está sendo despendido hoje para mudar as mídias de gravação para o modo perpendicular. Muitos desenvolvimentos ainda são possíveis para aperfeiçoar essas mídias e a aumentar sua densidade de armazenamento.

3.2 Multicamadas Co/Pd e Co/Pt

Como vimos acima, na fabricação de mídias de gravação é fundamental controlar a anisotropia da camada de gravação. Filmes compostos por multicamadas Co/Pd ou Co/Pt exibem uma pronunciada anisotropia magnética perpendicular^{63,64}, e são grandes candidatos para aplicações nas novas mídias com magnetização perpendicular. Uma propriedade interessante dessas

multicamadas é a possibilidade de ajustar as características do ciclo de histerese (como campo coercitivo e magnetização remanente), e de controlar a anisotropia magnética (de perpendicular para planar, por exemplo), simplesmente variando parâmetros como as espessuras de Co e Pd(Pt), o número de repetições das bicamadas e a espessura do *buffer* de Pd(Pt),^{65,66}.

A anisotropia perpendicular nesses sistemas está ligada a efeitos de interface (ver seção 2.3.4), que têm origem na hibridização dos elétrons 3d(Co)-4d(Pd) e 3d(Co)-5d(Pt)^{32,33}. Essa anisotropia perpendicular interfacial K_s ganha importância para espessuras de Co menores. Além da contribuição da interface, a anisotropia de forma está sempre presente, e no caso de filmes finos ela corresponde a uma anisotropia planar. A anisotropia de forma é uma contribuição de volume K_v , ou seja, ela ganha importância com o aumento da espessura de Co. A anisotropia efetiva K_{ef} das multicamadas vai ser determinada pelo balanço dessas duas contribuições. Como visto da discussão inicial da seção 2.3:

$$K_{ef} = K_v + \frac{2K_s}{t}. \quad (41)$$

Ou seja, é possível ajustar a anisotropia de perpendicular para planar, apenas variando a espessura de Co nas multicamadas, que é um parâmetro facilmente controlado. Camadas ultrafinas de Co (<0,6nm) correspondem a uma anisotropia perpendicular, enquanto camadas mais espessas de Co (>0,6nm) correspondem à anisotropia efetiva planar. Como a anisotropia perpendicular nessas multicamadas é um efeito interfacial, a continuidade e a qualidade das interfaces têm um papel fundamental na determinação da forma do ciclo de histerese e da própria anisotropia efetiva^{67,68}. Parâmetros como, a taxa de deposição do filme, a temperatura de deposição e o gás de trabalho, são decisivos da determinação da rugosidade e na interdifusão das interfaces⁶⁹.

Na seção 5.3.3 mostramos uma otimização feita nas espessuras de Co e Pt em multicamadas Co/Pt para obter uma pronunciada anisotropia perpendicular.

3.3 O futuro da gravação magnética

Embora a mudança para mídias com magnetização perpendicular represente um adiamento barreira representada pelo limite superparamagnético, cedo ou tarde o limite será atingido também para esse tipo de mídia. Algumas alternativas são vislumbradas para permitir que os avanços na densidade de armazenamento continuem. Dentre as alternativas mais promissoras estão⁶²:

- **Gravação termo assistida:** a gravação termo-assistida explora a dependência da anisotropia com a temperatura. Nessa técnica, esquentase temporariamente a região da camada de gravação que se quer escrever uma informação, reduzindo o campo de escrita. O bit é então rapidamente resfriado para a temperatura ambiente na presença do campo de escrita, e a informação fica gravada. Essa técnica permite usar filmes com anisotropia mais forte, o que possibilita a redução do tamanho dos grãos mantendo a estabilidade térmica necessária.

- **Mídia estruturada:** em vez de fazer uma média estatística do sinal de vários grãos independentes que formam um bit, na gravação em uma mídia estruturada cada bit consiste em apenas uma unidade, ou ilha, a qual é predefinida litograficamente no meio de gravação⁷⁰. As ilhas individuais têm um volume muito maior do que cada um dos grãos das mídias convencionais. Por conta do maior volume das ilhas, a estabilidade térmica requerida é alcançada mesmo a anisotropias menores, o que reduz o campo magnético necessário para escrever informações.

- **Mídia formada por nanopartículas:** a idéia por traz desse tipo de mídia é usar nanopartículas magnéticas como grãos em uma mídia tradicional, ou como unidades de gravação em uma mídia estruturada. As nanopartículas podem ser sintetizadas quimicamente⁷¹, ou por processos físicos⁷². Em alguns casos, partículas sintetizadas quimicamente, podem ser depositadas sobre um substrato, por um processo de auto-organização⁷³ por exemplo, e formar grandes áreas de partículas bem organizadas, propícias para gravação.

Todas essas propostas, porém, estão longe de se tornarem realidade, pois elas representam uma grande ruptura com relação às atuais mídias produzidas. A gravação termo assistida precisa da incorporação de algum dispositivo de aquecimento na cabeça de escrita (um *laser*, por exemplo). As mídias estruturadas exigem uma grande capacidade de litografia com alta resolução, o que não é viável em escala industrial para as tecnologias de litografia de alta resolução atuais. Além da dificuldade em produzir as mídias nanoestruturadas, esse tipo de gravação exige uma mudança na sincronização da cabeça de escrita e leitura com as posições dos bits definidas pela litografia. A síntese de nanopartículas adequadas à gravação magnética também representa um grande desafio, e arranjos de nanopartículas auto-organizadas apresentam as mesmas dificuldades de sincronização que mídias estruturadas por litografia. A implementação de qualquer uma dessas propostas requer uma enorme quantidade de investimento e de tempo em pesquisa, por parte das indústrias de gravação magnética. O risco financeiro associado a esse tipo de mudança impede que o avanço dessas tecnologias seja mais célere.

Como veremos no capítulo seguinte, é no contexto das mídias nanoestruturadas formadas a partir de partículas auto-organizadas que esse trabalho de mestrado se encaixa. Em verdade, fazemos uso de um arranjo auto-organizado de nanopartículas não-magnéticas, que serve como um substrato nanoestruturado para a deposição de um filme magnético.

4. Calotas magnéticas

No contexto da busca por novos materiais nano-estruturados para servir como mídia de gravação magnética, foi proposto em 2005 por M. Albrecht et al.¹ um novo tipo de estrutura magnética que consiste em depositar um filme magnético sobre um arranjo ordenado de nanoesferas não-magnéticas de látex. O arranjo bidimensional densamente empacotado de esferas de látex foi obtido por auto-organização, ao evaporar-se lentamente o solvente de uma suspensão monodispersa de esferas (ver seção 5.1). Essa monocamada de esferas age simplesmente como um substrato nano-estruturado para o filme a ser depositado. Sobre as esferas, o filme magnético forma uma calota esférica que cobre a superfície curvada (figura 4.1a). Efeitos de sombra associados a essa curvatura induzem uma variação da espessura do filme ao longo da calota. Para uma deposição frontal, o filme é mais espesso no topo (espessura nominal do filme) do que próximo ao equador da calota. Esse gradiente de espessura, assim como a forma da calota (que é um sistema tridimensional), traduz-se em alterações nas propriedades do filme depositado. O resultado dessa preparação é um arranjo de calotas magnéticas organizadas em uma rede hexagonal (figura 4.1b), com propriedades distintas do filme depositado sobre substratos planos.

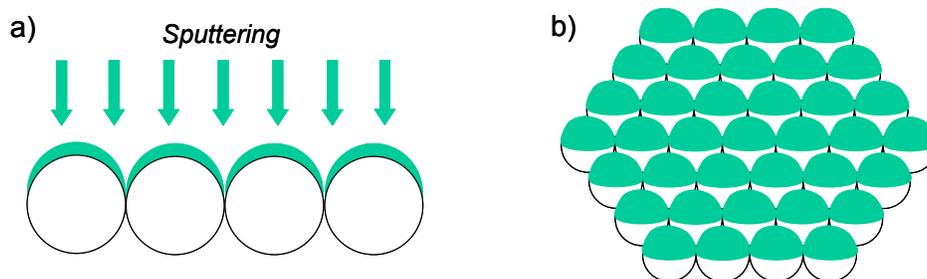


Figura 4.1: Esquema da variação de espessura das calotas magnéticas (a) e arranjo de calotas em organização hexagonal densamente empacotada (b).

4.1 Calotas magnéticas com anisotropia oblíqua

O filme estudado por M. Albrecht et al.¹ consiste em multicamadas Co/Pd com forte anisotropia perpendicular quando depositadas sobre um substrato plano, nominalmente: Pd(3)/[Co(0,3)/Pd(0,8)]_{x8}/Pd(0,8) (nm). Nesse estudo, que envolveu medidas de magnetização por MOKE e SQUID, medidas de MFM e simulações micromagnéticas para auxiliar na interpretação dos dados experimentais, esses autores elucidaram interessantes propriedades dessas calotas magnéticas. Eles observaram que as calotas não estão magneticamente acopladas, ou seja, elas podem ser consideradas como entes magnéticos individuais. O mecanismo desse isolamento magnético está relacionado a dois efeitos principais: o primeiro destes é que cada calota tem apenas seis pequenas áreas de contato com as calotas vizinhas, o que limita a interação de troca entre elas, enquanto o segundo está relacionado ao gradiente de espessura induzido pela curvatura da superfície, que faz com que na borda da calota, onde se dão esses contatos, as espessuras das camadas de Co e Pd sejam bastante reduzidas. Nesta região, o filme é composto por uma fina liga dispersa de CoPd (a espessura de Co é menor do que uma camada monoatômica), que, como consequência, causa a perda do caráter ferromagnético do filme. Para fazer essa análise, os autores supõem que ao longo da calota as espessuras das camadas de Co e Pd variam na mesma proporção e que o seu gradiente segue uma função co-seno em relação à direção de deposição.

Como vimos nas seções 2.3.4 e 3.2, a anisotropia perpendicular em multicamadas Co/Pd tem origem nas interfaces entre o Co e o Pd, e aponta perpendicularmente a essa interface. Assim, a deposição em uma superfície esférica, resulta em uma anisotropia que aponta radialmente ao longo da calota. Além dessa variação no ângulo do eixo de anisotropia, a intensidade dessa anisotropia também varia de acordo com a espessura das camadas, e o gradiente de espessura dá origem a um perfil de anisotropia. Para uma deposição frontal (perpendicular ao plano formado pelas esferas), a anisotropia

radial é máxima no topo da calota, onde o filme tem maior espessura, e diminui na direção das bordas, onde o filme deixa de ter camadas bem definidas de Co. No caso de uma deposição oblíqua, em que o substrato com o arranjo de esferas é inclinado em relação à direção de deposição, espera-se que esse perfil de anisotropia dê origem a um sistema com anisotropia efetiva oblíqua.

Esses autores mostraram por medidas de MOKE (figura 4.2), que calotas magnéticas produzidas a partir de uma deposição inclinada de 45° possuem um eixo de anisotropia médio também inclinado de 45° .

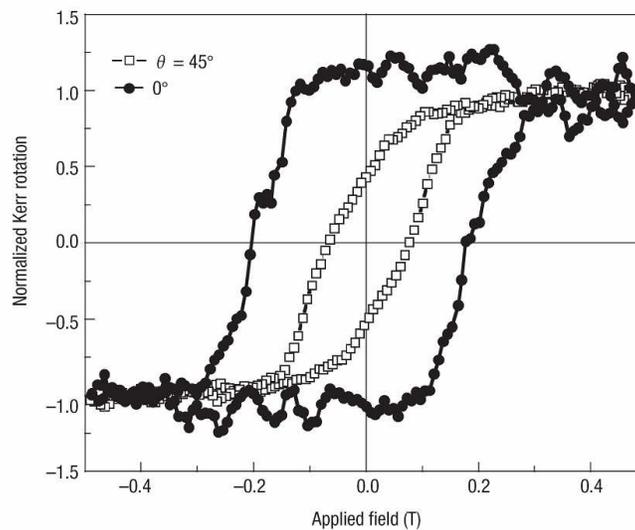


Figura 4.2: Ciclos de histerese por MOKE obtidos com campos aplicados em diferentes direções para arranjos de calotas com 270 nm de diâmetro. O ângulo de deposição das calotas é de 45° com respeito à normal do substrato. $\theta = 0^\circ$ indica que o campo magnético aplicado e o eixo de anisotropia médio apontam na mesma direção, embora ambos inclinados de 45° em relação à normal do substrato. $\theta = 45^\circ$ significa um campo aplicado na direção normal ao substrato. Figura copiada da ref. 1.

Para um campo aplicado na mesma direção de deposição ($\theta = 0^\circ$ na figura 4.2) um ciclo de histerese quadrado foi obtido, mostrando um comportamento típico de eixo de fácil magnetização. Com o campo aplicado na direção normal ao substrato ($\theta = 45^\circ$) a curva é característica de uma medida fora do eixo de anisotropia.

A produção de mídias com anisotropia oblíqua é cogitada como uma das alternativas para adiar o limite superparamagnético. Nas mídias atuais, sejam

perpendiculares ou longitudinais, o campo de escrita é aplicado na mesma direção do eixo de anisotropia dos grãos. Isso faz com que o campo necessário para inverter a magnetização de um bit seja bastante sensível à dispersão do eixo de fácil magnetização dos grãos que formam a camada magnética da mídia. O desenvolvimento de uma camada magnética com o eixo de anisotropia inclinado de um ângulo de 45° com respeito ao plano do substrato (ver figura 4.3a), seguindo a mesma idéia de uma mídia de gravação perpendicular (ou seja, camada mole, camada de desacoplamento e cabeça de gravação do tipo pólo-simples), pode representar um grande avanço na tecnologia de mídias de gravação. Essas mídias oblíquas prometem maior densidade de gravação, maior estabilidade térmica, e processos de inversão mais rápidos, do que as mídias atuais.

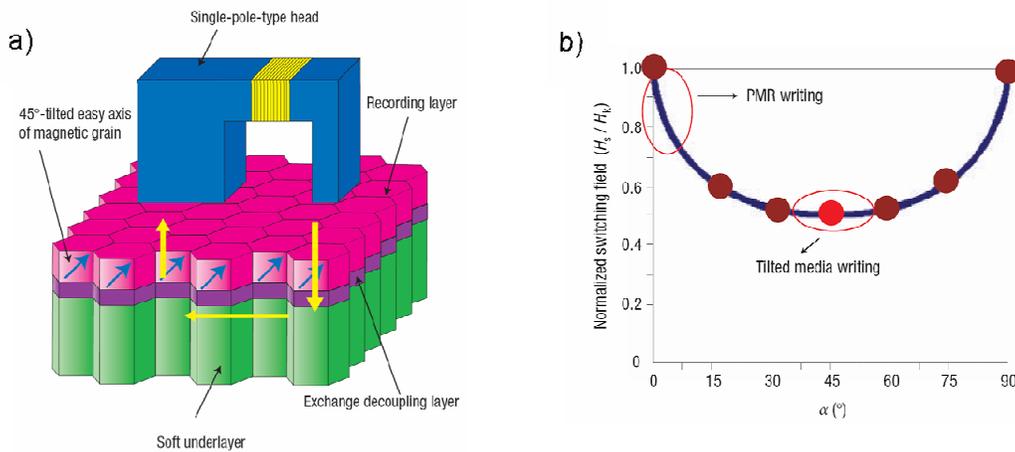


Figura 4.3: a) Esquema de um sistema de gravação perpendicular em que a camada de gravação tem o eixo de anisotropia médio apontando em um ângulo de 45° com relação à normal. As setas amarelas indicam o fluxo magnético de um pólo a outro. b) Campo de inversão em função do ângulo entre o campo externo aplicado e o eixo de fácil magnetização para um único grão que segue o modelo de Stoner-Wohlfarth. Figura copiada da ref. 13.

A figura 4.3b mostra o campo de inversão normalizado, H_s / H_K , em função do ângulo entre o campo externo aplicado e o eixo de fácil magnetização de um grão. Aqui, $H_s(\alpha)$ é o campo necessário para inverter a magnetização de um grão e H_K é o campo associado à anisotropia do grão (que é igual a $H_s(0)$).

A curva mostrada é calculada a partir do modelo de Stoner-Wohlfarth, no qual se considera que um grão com anisotropia uniaxial inverte sua magnetização exclusivamente por um processo de rotação coerente. Por essa figura, vemos que o campo de inversão é mínimo em $\alpha = 45^\circ$ (aproximadamente a metade do campo requerido quando $\alpha = 0^\circ$), o que possibilitaria o uso de grãos menores com o dobro da anisotropia, resultando em maiores densidades de gravação. Além dessa vantagem, pelo fato de $\alpha = 45^\circ$ representar um mínimo na curva (derivada nula), o campo de inversão é pouco dependente de variações no eixo de anisotropia dos grãos. No caso convencional, com $\alpha = 0^\circ$, a derivada da curva é máxima e pequenas flutuações no eixo de anisotropia de um grão para outro representam grandes variações no campo de inversão de grão para grão. Por essa razão, mídias oblíquas apresentariam uma melhor relação sinal/ruído se comparadas às mídias tradicionais. Outra vantagem, que foi sugerida por simulações micromagnéticas, é que mídias oblíquas teriam um tempo de inversão mais de dez vezes menor do que as convencionais.

O processo de inversão da magnetização em calotas com anisotropia intrínseca perpendicular, foi investigado pelo grupo de M. Albrecht^{1,12}. Eles estudaram, a partir de medidas de MOKE e de simulações micromagnéticas, a dependência do campo de inversão com o ângulo de aplicação desse campo em relação à direção de deposição (que foi normal ao plano do substrato). Os principais resultados obtidos por eles estão sumarizados na figura 4.4. Os resultados experimentais (pontos cheios na figura 4.4a) indicam um comportamento bastante distinto do previsto pelo modelo de Stoner-Wohlfarth (figura 4.3b). As simulações micromagnéticas (pontos vazados na figura 4.4a) foram feitas considerando que a anisotropia é radial e decresce do topo para as bordas da calota. A concordância dos resultados experimentais com a simulação confirma que o perfil de anisotropia proposto (figura 4.4b) é adequado.

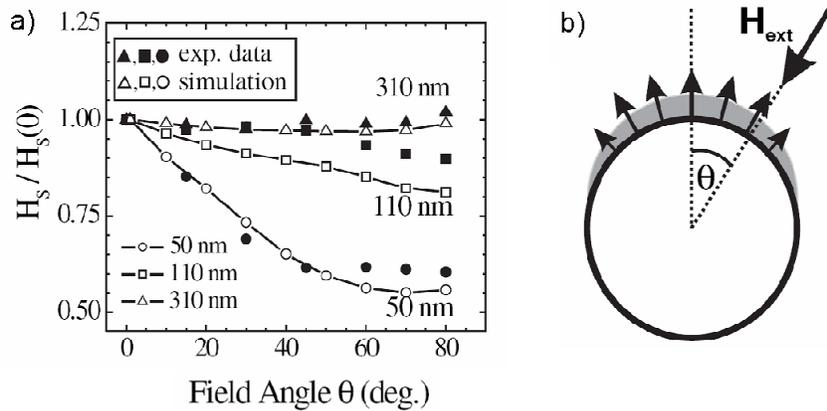


Figura 4.4: a) Campo de inversão normalizado como função do ângulo θ entre campo externo aplicado H_{ext} e a direção normal ao plano do substrato, para calotas com diâmetros de 50, 110 e 310 nm obtidas por deposição frontal. Os pontos cheios indicam os resultados experimentais e os pontos vazados os resultados das simulações. A linha sólida que liga os pontos da simulação serve apenas como um guia para os olhos. b) Esquema do perfil de anisotropia ao longo da calota. Figura copiada da ref. 12.

Esses autores seguiram estudando, por MFM e por microscopia magnética por transmissão de raios-X (M-TXM), o processo de inversão da magnetização em calotas magnéticas formadas multicamadas Co/Pt cobertas com uma camada de IrMn, apresentando *exchange bias*^{74,75}. O método de fabricação de nanoestruturas proposto por Albrecht et al. inspirou diversos outros trabalhos, como o estudo de calotas de Nb supercondutor⁷⁶ e a observação de ferromagnetismo em calotas de Ge^{77,78}. Como mostrado a seguir, nosso trabalho segue essa mesma idéia de preparação de amostras.

4.2 Calotas magnéticas anisotropia intrínseca planar

Baseados no sistema proposto por M. Albrecht et al., investigamos em detalhe a estrutura micromagnética de calotas compostas por multicamadas Co/Pd depositadas sobre esferas de vários diâmetros (1000, 500, 100 e 50 nm). A exemplo do trabalho que nos inspirou, também depositamos filmes com anisotropia intrínseca perpendicular, porém, pela expectativa de aparecimento de vórtices de magnetização, o foco do estudo foi nas calotas com anisotropia intrínseca planar. Nas calotas de multicamadas Co/Pd a anisotropia efetiva,

devido aos já discutidos efeitos de interface, deve ser bastante dependente da microestrutura (modulação e qualidade das interfaces), do gradiente de espessura e da curvatura das calotas. Para investigar esse complexo sistema tridimensional, em que componentes interfaciais competem com a interação dipolar na determinação da estrutura micromagnética, fizemos uso de várias abordagens experimentais complementares, e ainda de simulações. Fizemos medidas de MOKE e SQUID, em que tivemos informações sobre o comportamento coletivo dos arranjos de calotas em função do diâmetro das esferas e em comparação com o filme plano. Através de microscopia eletrônica de transmissão no corte transversal das calotas, determinamos, além do gradiente de espessura, informações sobre a microestrutura das multicamadas, como a modulação e continuidade das camadas de Co e Pd e sua estrutura cristalina. Para traçar um perfil da anisotropia ao longo da calota, correlacionamos o gradiente de espessura obtido por TEM com medidas de magnetização por efeito Hall extraordinário em uma série de multicamadas sobre substratos planos. Nesta série, variamos a espessura do filme como um todo (mantendo constante a razão entre as espessuras Co e Pd) com a idéia de imitar a espessura do filme em diferentes regiões da calota. Em paralelo a essa avaliação da contribuição da anisotropia interfacial, fizemos medidas de MFM para sondar diretamente a estrutura de domínios das calotas. Por fim, comparamos a interpretação dos resultados experimentais com simulações micromagnéticas para confirmar nossas conclusões. Preliminar ao estudo das calotas magnéticas, muito esforço foi despendido em preparação e caracterização de amostras, em instrumentação científica (magnetômetro por efeito Hall extraordinário) e ainda em treinamentos nos vários equipamentos e técnicas utilizados (com destaque para os treinamentos de microscopia). No próximo capítulo, as técnicas experimentais usadas, os métodos de preparação de amostras e a instrumentação desenvolvida serão abordados.

Capítulo 5

5. Técnicas experimentais

Aqui são descritas as técnicas experimentais usadas nesse trabalho. Alguns detalhes dos procedimentos para produção dos arranjos bidimensionais de esferas e para preparação de amostras de TEM no corte transversal das calotas são deixados para os apêndices A e B.

5.1 Produção de arranjos bidimensionais de nano-esferas

A técnica que usamos para deposição das esferas de poliestireno (látex) em um substrato plano é a dispersão auto-organizada. Ela consiste em depositar sobre um substrato devidamente limpo e de preferência hidrofílico uma suspensão aquosa* de nano-esferas usando uma micropipeta. O processo de auto-organização das esferas acontece durante a secagem da água. A obtenção de grandes áreas cobertas por monocamadas de esferas densamente empacotadas não é trivial e depende de vários fatores, tais como⁷⁹: a taxa de evaporação da água; a forma da superfície da água durante a secagem; a afinidade do substrato com água; a presença de surfactantes; a concentração de impurezas; o tamanho da partícula; e a concentração da solução.

Ao contrário do que acontece na formação de cristais coloidais tridimensionais, os processos físicos que governam a formação de arranjos bidimensionais de nano-esferas não têm origem na repulsão eletrostática entre as partículas. Os principais efeitos que governam a formação dos cristais bidimensionais são as forças de capilaridade e o fluxo convectivo ao final do processo de secagem, quando a espessura da camada de água é similar às dimensões das partículas. A capilaridade resulta em uma força resultante \vec{F}_R de atração entre esferas próximas. Quando o diâmetro d da esfera é maior do que

* Suspensões em outros líquidos também são usadas, mas o mais comum é água.

a espessura da lâmina d'água I_0 , a capilaridade da água nas esferas provoca uma deformação na superfície da água (ver figura 5.1). Em esferas próximas, como as da figura, um menisco é formado entre elas com uma espessura de água maior que I_0 . A tensão superficial da água exerce sobre a esfera uma força \vec{T} , que forma um ângulo α com a normal. A componente horizontal de \vec{T} representa a força de atração \vec{F}_R entre as esferas (a componente vertical é compensada pela força normal ao substrato). Esse processo tem como resultado a formação de um aglomerado inicial de esferas, a partir do qual o fluxo convectivo se inicia.

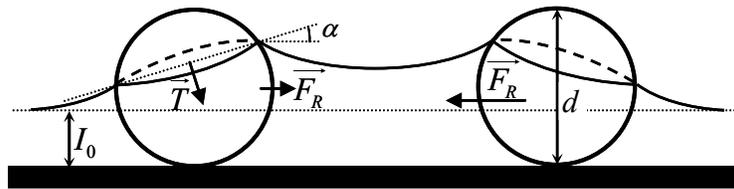


Figura 5.1: Esquema de duas esferas parcialmente imersas em uma camada de água sobre um substrato sólido. A formação do menisco entre as esferas dá origem à atração entre elas, que são empurradas pela tensão superficial da água.

O fluxo convectivo de água em direção ao aglomerado é o efeito mais importante para a formação das monocamadas de esferas, propiciando que esse aglomerado aumente e ocupe áreas macroscópicas. Esse fluxo decorre da evaporação da água na região entre as esferas, pois a força de capilaridade tende a manter a quantidade de água entre as esferas na forma de meniscos (figura 5.2), e a tensão superficial nesses meniscos puxa a água na direção do aglomerado, de modo a repor a água evaporada. Este processo origina um fluxo na direção do aglomerado que arrasta as esferas dispersas na água, proporcionando o aumento do aglomerado e a formação de uma monocamada de esferas densamente empacotadas. A qualidade do empacotamento e o tamanho das áreas de monocamada são bastante sensíveis à taxa de evaporação da água e ao ângulo de contato entre a interface água/ar e o substrato - quanto menor o ângulo de contato, mais fina é a camada de água, e melhor é a formação das monocamadas. Esse ângulo de contato está

relacionado à molhabilidade do substrato. Em uma superfície hidrofílica (alta molhabilidade) uma gota de água se espalha por uma grande área, correspondendo a um pequeno ângulo de contato. Em uma superfície hidrofóbica (uma superfície oleosa, por exemplo) formam-se gotas bem definidas, com um grande ângulo de contato.

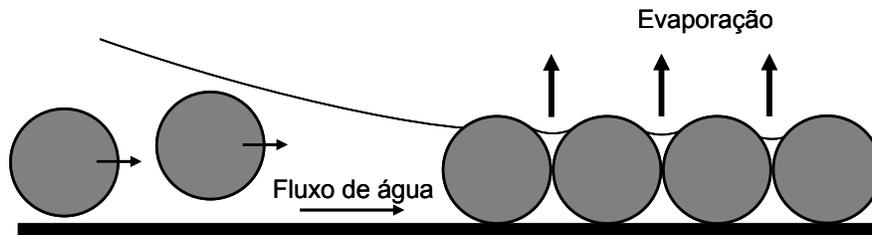


Figura 5.2: Esquema do fluxo convectivo em direção ao aglomerado de esferas devido à evaporação da água nos meniscos entre as partículas da rede 2D. Tal fluxo carrega as esferas dispersas na água em direção ao aglomerado, fazendo com que ele aumente.

Produzimos arranjos bidimensionais de esferas com diâmetros de 1000, 500, 100 e 50 nm. O procedimento que utilizamos para produzir os arranjos baseou-se no processo desenvolvido por Fábio Zambelo (químico do Laboratório de Síntese Química do LNLS) e colaboradores. Esse processo consiste em gotejar com uma micropipeta, sobre um substrato de silício limpo e hidrofílicado, uma suspensão aquosa diluída de esferas (numa quantidade suficiente para cobrir todo o substrato, tipicamente $20\ \mu\text{L}$ num substrato de $7\times 7\ \text{mm}$). Em seguida espera-se secar a suspensão à temperatura ambiente ou em uma estufa ($\sim 60^\circ\text{C}$) e verifica-se o ordenamento das esferas em um microscópio ótico ou eletrônico de varredura. Esse procedimento apresenta algumas deficiências: para as esferas de 1000 e 500 nm as regiões de monocamada obtidas são menores que $0,2\times 0,2\ \text{mm}^2$, e as amostras têm pouca reprodutibilidade; no caso das esferas de 100 e 50 nm a técnica não funciona, consegue-se apenas um aglomerado desordenado com várias camadas (figura 5.3). As características das amostras com esferas de 1000 e 500 nm obtidas por esse método são: uma grande concentração de partículas nas bordas do substrato; grandes regiões com poucas partículas dispersas pelo substrato;

formação de anéis com várias camadas de esferas; e pequenas áreas isoladas com monocamadas de esferas.

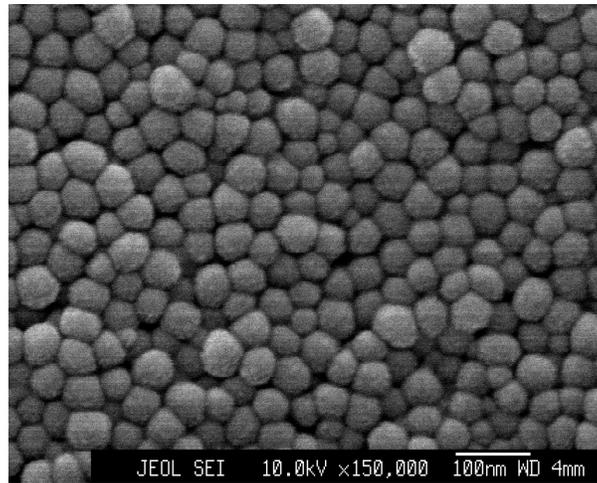


Figura 5.3: Imagem de SEM de aglomeração com várias camadas de esferas de 50 nm.

Baseados em procedimentos descritos na literatura e na direta observação do processo de secagem ao microscópio ótico, empreendemos diversos testes na tentativa de aprimorar a técnica de deposição de esferas. O processo de limpeza e tratamento com plasma para tornar o substrato hidrofílico já estava otimizado e foi mantido. Dentre os testes que fizemos vale a pena citar: variação da concentração da suspensão; variação da temperatura de secagem; diminuição da quantidade de suspensão sobre o substrato; secagem sob agitação por ultra-som; deposição com o substrato inclinado⁸⁰; utilização de um anel de Teflon para induzir uma evaporação a partir do centro do substrato⁷⁹, e secagem com substrato girando (*spin-coating*). O único teste que apresentou um resultado ligeiramente superior ao procedimento inicial foi diminuir a quantidade de suspensão sobre o substrato, depositando uma suspensão mais concentrada de esferas. A partir desse indicativo tivemos a idéia de acrescentar isopropanol à suspensão aquosa de esferas, de modo que, sendo mais volátil, o álcool evapora antes da água e ao término de sua evaporação resta uma fina camada de água e esferas espalhada por todo o substrato. Esse procedimento se mostrou bastante eficaz, pois, além de espalhar a água, observamos ao microscópio ótico que o processo de evaporação do isopropanol gera uma

grande turbulência que homogeneiza as esferas sobre o substrato e ainda impede a aglomeração delas nas bordas do substrato. Ao final da secagem do isopropanol resta uma finíssima camada de água, com espessura comparável ao diâmetro das esferas. A partir daí dão-se início os processos de aglomeração e fluxo convectivo que formam as camadas de esferas. Com esse procedimento conseguimos regiões com até $2 \times 2 \text{ mm}^2$ de monocamada densamente empacotada para as esferas de 1000 e 500 nm (figura 5.4a). A reprodutibilidade das amostras é bem melhor com a técnica aprimorada, e apenas cerca de 10% das deposições não têm a qualidade desejada e são descartadas. Para as esferas de 100 e 50 nm também conseguimos grandes regiões de monocamada, mas a geometria hexagonal, característica de um arranjo densamente empacotado, não se mantém por regiões maiores do que $1 \mu\text{m}^2$ (figura 5.4b). A falta de ordenamento para as esferas menores está diretamente ligada à pior distribuição de tamanho dessas esferas nas suspensões que dispomos.

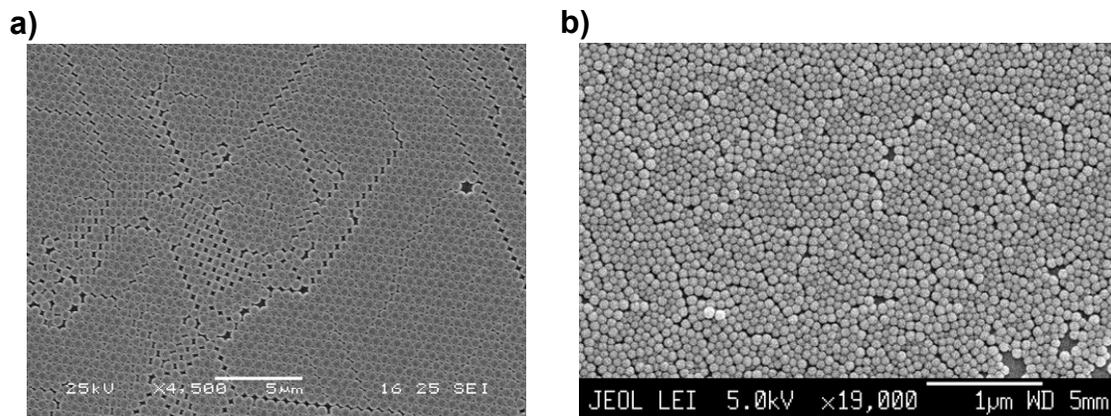


Figura 5.4: Imagens de SEM para esferas de 500 nm (a) e esferas de 100 nm (b).

Os resultados obtidos são bastante satisfatórios e apropriados para o tipo de experimento que realizamos. Outras técnicas são reportadas na literatura obtendo maiores áreas de regiões densamente empacotadas (até 1 cm^2), mas elas exigem o uso de uma cuba de Langmuir-Blodgett⁷³, ou utilizam-se de deposição por *spin-coating*⁸¹ com parâmetros otimizados. Seria preciso gastar muito tempo para aprender e otimizar uma dessas técnicas. Nesse tipo de

deposição, pequenos detalhes que nem sempre são devidamente reportados na literatura podem dificultar em muito a reprodução dos resultados apresentados. Além da incerteza quanto à reprodutibilidade dessas técnicas, uma desvantagem que elas têm é o grande consumo de tempo para depositar os arranjos de esferas. Um único substrato é preparado de cada vez, em um processo que deve consumir dezenas de minutos. Como em nosso trabalho temos a necessidade de fazer várias séries de amostras, o tempo gasto nessa preparação seria proibitivo. A técnica que aprimoramos tem a grande vantagem de ser rápida. Todo o processo de secagem dura menos de 10 minutos além da possibilidade de se preparar vários substratos simultaneamente. A etapa mais demorada é a limpeza e o tratamento com plasma, que demoram cerca de 2 horas, mas que são necessários seja qual for a técnica de deposição. Essa economia de tempo foi vital para nós, pois mais de uma centena de substratos foi produzida durante esse mestrado para os vários experimentos que realizamos.

Todos os procedimentos experimentais, desde a limpeza do substrato à deposição das esferas de látex, estão descritos em detalhes no apêndice A.

Além do aperfeiçoamento da deposição das esferas de látex, também tentamos fazer a síntese química de esferas de sílica (SiO_2). Usamos o procedimento desenvolvido pelo doutor Roberto Bertholdo do instituto de química da UNESP de Araraquara, que gentilmente nos cedeu a receita da síntese. A síntese foi feita a partir de uma mistura de água *milli-Q*, isopropanol, NH_4OH e tetraetilortosilicato (TEOS). Não irei entrar nos detalhes do processo. Como resultado, obtivemos esferas em uma boa dispersão de tamanho (em torno de 500 nm de diâmetro), porém a deposição sobre os substratos de silício seguindo o mesmo procedimento desenvolvido para as esferas de látex não teve um resultado satisfatório. Decidimos deixar de lado, pelo menos temporariamente, essa tentativa com esferas de sílica.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizamos microscopia eletrônica de varredura (SEM – Scanning Electron Microscopy) na caracterização dos arranjos de esferas. As imagens mostradas na seção anterior foram obtidas com os microscópios JSM-5900LV (LV – *Low Vacuum*) e JSM-6330F (FEG – *Field Emission Gun*) do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. Com esse tipo de microscopia, entre outras funcionalidades, é possível obter informações da topografia da amostra com resolução nanométrica. O uso de SEM foi de grande importância para a otimização do processo de deposição dos arranjos de esferas, especialmente para as esferas de 50 e 100 nm, que não são visíveis ao microscópio ótico. Faremos aqui uma breve discussão dos fundamentos de SEM. Para um estudo detalhado sugerimos o livro-texto de L. Reimer⁸².

Um microscópio eletrônico de varredura é composto por três grupos básicos de componentes: um sistema de iluminação composto por um canhão de elétrons e um sistema de aceleração de alta tensão, que produzem o feixe eletrônico de alta energia (alguns keV); um sistema de lentes magnéticas para focalização e varredura do feixe eletrônico na amostra; e sistemas de detecção que captam elétrons e raios-x após a interação do feixe com a amostra. Os elétrons são gerados no canhão de elétrons por um filamento que pode ser de diversos tipos. O canhão do microscópio LV (*Low Vacuum*) usa um filamento de tungstênio com emissão termiônica (por aquecimento), enquanto o FEG (*Field Emission Gun*) utiliza uma finíssima ponta de tungstênio como fonte para o canhão de emissão fria por campo (*Cold Field Emission*). O canhão de um microscópio determina um dos parâmetros críticos para a sua resolução, que é o brilho do microscópio. O brilho é uma grandeza diretamente proporcional à corrente do feixe e inversamente proporcional à área do feixe focalizado e a sua abertura angular. A abertura angular de um SEM é pequena se comparada a um microscópio ótico, e isso dá origem a uma das importantes qualidades desse microscópio, que é sua grande profundidade de foco, permitindo fazer imagens nítidas mesmo em grandes desníveis (figura 5.5). Embora o FEG tenha uma

corrente bem menor do que o LV, seu brilho é maior, o que permite atingir uma melhor resolução. Os elétrons gerados no canhão são acelerados por uma diferença de potencial até atingir a energia de trabalho desejada. O feixe eletrônico passa então por um sistema de lentes magnéticas e aberturas que focaliza o feixe na amostra. O ajuste dessas lentes e aberturas determina a largura do feixe na amostra (quanto mais focalizado o feixe melhor é a resolução). A redução na largura do feixe é limitada pelas aberrações existentes na ótica do microscópio e pelo brilho da fonte (quanto mais focalizado o feixe menor sua corrente). Uma corrente baixa significa uma estatística de contagem pobre, o que proporciona imagens ruidosas. Por outro lado, uma corrente muito alta danifica mais o material observado. O canhão termiônico tem uma corrente muito maior do que o de emissão por campo, logo o LV, embora tenha pior resolução, gera imagens muito menos ruidosas do que o FEG.

O feixe interage com a amostra em uma pequena região de sua superfície e o resultado dessa interação é captado de diversas formas. O tipo de detecção mais comum, e que usamos nas imagens que obtivemos, é a dos elétrons secundários, que consiste em um sistema composto por um cintilador acoplado a uma fotomultiplicadora. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia que são emitidos de uma pequena região da superfície onde o feixe atinge a amostra (área de difusão). A quantidade de elétrons secundários gerados depende do ângulo entre o feixe incidente e a superfície, da existência de arestas na topografia do material e de efeitos de sombra, que, por sua vez, dependem do posicionamento do detector com relação à amostra. Uma imagem de elétrons secundários dá uma boa idéia da topografia da superfície e até pode simular o efeito de iluminação e sombreamento, ao variarmos o ângulo da amostra com relação ao feixe e ao detector. Porém, é preciso conhecer bem o sistema com que se está trabalhando, para não realizar falsas interpretações e ainda ter em mente que essa imagem não é uma fotografia, mas o resultado da interação de um feixe eletrônico com sua amostra. Para facilitar a interpretação da imagem, pode-se variar o ângulo da amostra com relação ao feixe e ao detector. Como exemplo dos efeitos topográficos e de sombreamento em uma

imagem de elétrons secundários, a figura 5.5 mostra uma imagem obtida com o substrato inclinado de um defeito no arranjo de esferas, causado por contaminação da suspensão utilizada com esferas de tamanho maior. Em princípio, numa imagem de SEM por elétrons secundários, quanto maior a voltagem de aceleração, mais estreito é o feixe de elétrons e melhor é a resolução da imagem, assim como a definição nas bordas. Porém, elétrons com maior energia têm uma maior capacidade de penetração e conseqüentemente maior área de difusão, prejudicando o detalhamento da superfície da amostra. O desgaste das amostras, assim como a chance de carregá-las, também aumenta com a energia do feixe, logo, dependendo do que se quer ver e do tipo de material, pode não ser vantajoso usar uma grande energia de aceleração.

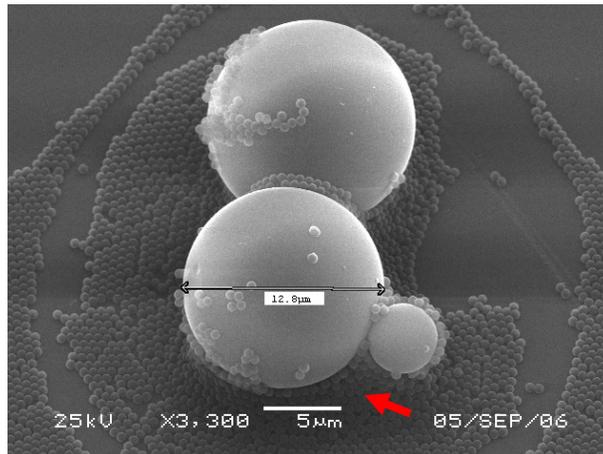


Figura 5.5: Imagem de SEM-LV por elétrons secundários de defeito em arranjo de esferas de 1 μm coberto com camada de 10 nm de Au. Nesta imagem, que mostra duas partículas de aproximadamente 10 μm envoltas por esferas de 1 μm , é nítida a noção de topografia das partículas (forma esférica). O efeito de sombra nas regiões próximas às partículas maiores (região escura indicada pela seta vermelha) também é visível.

Outro modo de uso do SEM é fazer imagens detectando-se os elétrons retro-espalhados, os quais são bastante sensíveis ao número atômico Z do material. O sistema de detecção de elétrons retro-espalhados é composto por dois detectores semicondutores que fornecem informação sobre a composição (quando têm o sinal somado) e sobre o relevo (quando têm o sinal subtraído) do material. Esse tipo de imagem, em geral, tem menor resolução do que no modo de elétrons secundários, pois os elétrons retro-espalhados vêm de uma região

maior da amostra, que depende da profundidade de penetração do feixe no material (essa profundidade está ligada à energia do feixe e ao material de que é feita a amostra). Além dos modos de operação descritos acima, com um microscópio eletrônico de varredura é possível fazer análises da composição química de uma amostra usando EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*), ou da granularidade de um material através de EBSD (*electron backscatter diffraction*).

Na análise do ordenamento das esferas menores usamos o microscópio FEG, por sua melhor resolução. A baixa corrente de elétrons do feixe incidente, exige um maior tempo de contagem nesse microscópio. Para as esferas maiores utilizamos o LV. Inicialmente encontramos dificuldades em obter imagens dos arranjos de esferas de poliestireno, pois, por se tratar de um material isolante, o feixe eletrônico incidente faz com que a amostra fique eletricamente carregada, o que interfere nas imagens. A primeira alternativa para minimizar esse efeito é diminuir a energia dos elétrons incidentes (trabalhamos com cerca de 3 keV no FEG), porém os resultados obtidos não são satisfatórios. A melhor opção é obter imagens das esferas metalizadas, por exemplo, cobrindo o arranjo com um filme de 10nm de Au (figura 5.5), o que evita acúmulo de cargas nas esferas de poliestireno.

5.3 Preparação, caracterização e otimização de filmes planos

Essa sessão trata da técnica de *sputtering*, usada na produção das multicamadas magnéticas, do funcionamento e da instrumentação desenvolvida no magnetômetro por efeito Hall extraordinário (EHE) e da otimização da anisotropia das multicamadas, baseadas em medidas de EHE. Por fim relatamos a tentativa de se obter filmes com *exchange bias* e as vicissitudes que encontramos na instrumentação.

5.3.1 Deposição por *sputtering*

Produzimos por *sputtering* multicamadas Co/Pd e Co/Pt e filmes contendo o material antiferromagnético FeMn. Um fino controle de espessuras (da ordem de Ângstrons) e interfaces bem definidas e com pouca rugosidade se fazem necessários para a obtenção das propriedades magnéticas desejadas nos variados filmes, como anisotropia magnética perpendicular e exchange bias. Para fazer as amostras utilizamos o equipamento de *sputtering* disponível no Laboratório de Filmes Finos do LNLS e o equipamento do LMM/USP (em colaboração com o professor Antônio Domingues dos Santos da USP).

A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada em tecnologias que envolvem filmes finos e suas vantagens incluem o baixo custo de operação, o alto grau de reprodutibilidade e a facilidade de automação. Vários fatores influenciam nas características de um filme fabricado por *sputtering*⁸³, dentre os quais cabe citar a taxa de deposição, a pressão do gás de trabalho dentro da câmara, o tipo de substrato, a temperatura do substrato e o vácuo limite na câmara de deposição. Em um equipamento de *sputtering* típico (numa câmara em que previamente se fez vácuo) produz-se um plasma do gás de trabalho (um gás inerte, em nosso caso argônio) e, através de uma diferença de potencial, aceleram-se os íons desse plasma em direção ao alvo (material que se quer depositar). Ao colidirem com o alvo, os íons acelerados removem átomos de sua superfície por transferência de momento. Os átomos removidos do alvo atingem o substrato, onde se fixam e formam o filme. Um esquema simplificado de um sistema de *sputtering* é mostrado na figura 5.6.

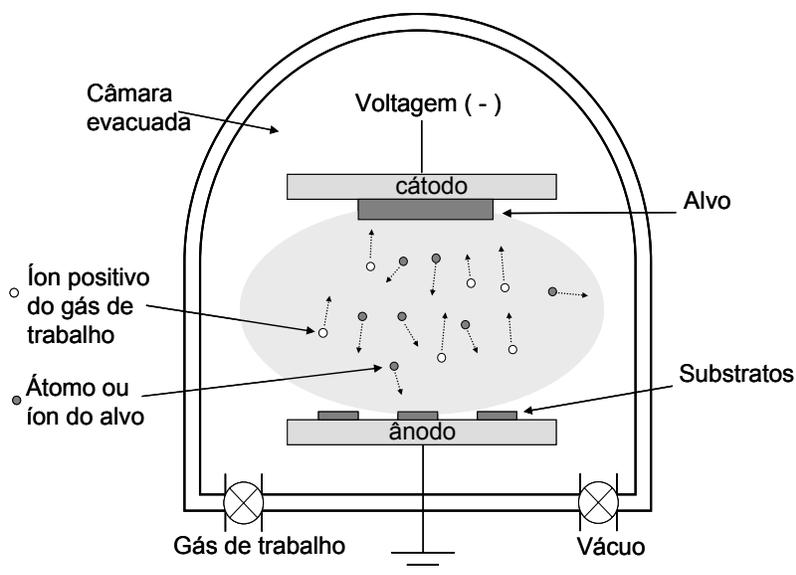


Figura 5.6: Esquema simplificado de um sistema de *sputtering*.

O sistema de *sputtering* do Laboratório de Filmes Finos do LNLS pode ser considerado um equipamento de médio porte, pois tem a capacidade de produzir várias amostras iguais simultaneamente. O Equipamento da marca BALZER (BA 510) é um *Sputtering* DC com canhão iônico. A formação do plasma é feita na câmara de ionização, onde o gás de trabalho (argônio) é ionizado por elétrons emitidos termiõnicamente de um filamento de tântalo (ver esquema na figura 5.7). Os íons de argônio são acelerados em direção ao alvo por uma diferença de potencial. O feixe de plasma que sai da câmara de ionização é então colimado por um campo magnético, gerado por uma bobina que cerca a câmara de *sputtering*. Os substratos são dispostos na parte lateral da câmara girando em um sistema planetário, o que garante uma maior uniformidade dos filmes depositados. Entre o alvo e os substratos há um *shutter*, um obturador que impede ou permite a passagem de partículas desprendidas do alvo. O sistema de vácuo funciona com duas bombas com atuação seqüencial. Primeiro é ativada uma bomba mecânica, a qual leva a câmara de *sputtering* a uma pressão de 10^{-2} mbar. Na seqüência, entra em ação uma bomba criogênica que tem como base um compressor de hélio com circuito fechado. Esta última leva o sistema a um vácuo de 10^{-7} mbar. São usados os medidores de pressão HP-

Gauge e BA-Gauge. As facilidades desse equipamento incluem a possibilidade de trabalhar com quatro alvos distintos, de forma a fazer deposições sucessivas de vários materiais. É possível ainda aquecer os substratos até 300 °C durante a deposição. O acompanhamento da taxa de deposição e das espessuras das camadas de cada material é feito *in situ* por um sistema eletrônico acoplado a uma balança de quartzo localizada na câmara de *sputtering*. A seleção dos parâmetros de deposição, assim como todo o procedimento de deposição, são controlados manualmente, tornando difícil a preparação de amostras muito complexas. Uma deficiência do equipamento é a falta de uma pré-câmara para troca de amostras, de modo que a cada deposição o vácuo de toda a câmara é quebrado, o que demanda mais tempo para recuperar o vácuo.

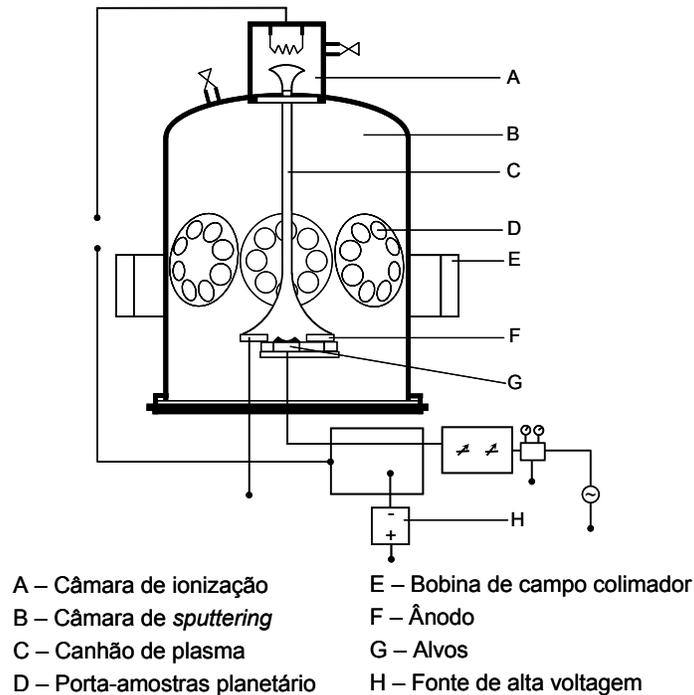


Figura 5.7: Esquema do *sputtering* DC do LNLS.

O sistema do LMM-USP é um *Magnetron Sputtering* da marca AJA. Por ser um equipamento criado para fins científicos ele possui algumas vantagens sobre o sistema do LNLS. As principais facilidades são: a existência de uma pré-câmara para troca de amostras, a automatização dos controles de potência e deposição e um porta-substratos que permite fazer três amostras diferentes de

cada vez. Ele também tem capacidade para quatro alvos distintos. Usamos o sistema da USP para fazer extensas séries de amostras já otimizadas, enquanto o sistema do LNLS foi de grande valor na otimização dos parâmetros de deposição das multicamadas por estar próximo às facilidades de caracterização magnética do LNLS.

Em ambos os sistemas, antes de começar a produzir amostras, fizemos a calibração da taxa de deposição para cada alvo. Para isso, depositamos um filme espesso de cada alvo (Co, Pd, Pt e FeMn) marcando o tempo T de deposição e os parâmetros de potência. No LNLS a aferição da espessura das amostras de calibração é feita usando um perfilômetro ($\sim 5\%$ de erro). A partir das espessuras medidas calibra-se a balança de quartzo, que mostra a espessura e a taxa de deposição durante a deposição. Na USP mede-se a espessura l do filme usando RBS (Rutherford Back Scattering) e o controle das espessuras na deposição é feito pelo tempo ($\sim 5\%$ de erro). O tempo de deposição t correspondente a uma espessura a é dado por, $t = \frac{a \times T}{l}$. De posse das calibrações passamos à produção dos filmes, multicamadas Co/Pt, Co/Pd e sistemas de multicamadas/FeMn. Os detalhes das deposições, como espessuras das camadas e número de repetições, são discutidos nas sessões 5.3.3 e 5.3.4.

5.3.2 Magnetometria por efeito Hall extraordinário

Para caracterizar e otimizar os filmes finos sobre substratos planos, sem arranjos de esferas, utilizamos principalmente a magnetometria por efeito Hall extraordinário (EHE). O magnetômetro EHE usado foi completamente montado no LNLS pelo nosso grupo. Durante as caracterizações das amostras de multicamadas Co/Pt com anisotropia perpendicular otimizamos os parâmetros de medida e desenvolvemos a instrumentação dos contados do magnetômetro com a amostra.

O efeito Hall ordinário corresponde ao deslocamento que um campo magnético externo $\overline{H_{ext}}$ induz nos elétrons de condução em um condutor

percorrido por uma corrente i . Vamos tomar como exemplo um filme fino metálico de espessura t e largura l em que a corrente atravessa o filme na direção perpendicular à seção reta $t \times l$. Os elétrons (carga $-e$) são desviados pela força magnética \vec{F}_M na direção perpendicular a \vec{H}_{ext} e à corrente. Essa força é escrita:

$$\vec{F}_M = -\mu_0 e \bar{v} \times \vec{H}_{ext}. \quad (42)$$

Onde \bar{v} é a média das velocidades dos elétrons no condutor, e se relaciona com a corrente por:

$$i = -enl\bar{v}, \quad (43)$$

sendo n a densidade de elétrons livres e lt a área da seção reta que eles atravessam com velocidade \bar{v} . O deslocamento de elétrons para uma dada região da fita faz surgir um campo eletrostático \vec{E} na direção desse deslocamento. A força $\vec{F}_E = -e\vec{E}$ gerada por esse campo elétrico é contrária à força \vec{F}_M . Na situação de equilíbrio essas duas forças se equivalem e a força resultante na direção perpendicular a \vec{H}_{ext} e a \bar{v} é nula. Temos então:

$$|\vec{F}_M| = |\vec{F}_E| \Rightarrow e\mu_0\bar{v}H_{ext\perp} = eE, \quad (44)$$

com $H_{ext\perp}$ sendo a componente do campo magnético perpendicular ao plano do filme. Ao campo \vec{E} corresponde uma diferença de potencial $V = lE$, logo de (44) e (43), temos:

$$\mu_0 \left(-\frac{i}{enl} \right) H_{ext\perp} = \frac{V}{l} \Rightarrow R_H = \frac{V}{i} = -\frac{\mu_0}{ent} H_{ext\perp}. \quad (45)$$

R_H , a chamada resistência Hall, é uma grandeza diretamente proporcional a $H_{ext\perp}$, e pode ser usada como uma medida da componente perpendicular do campo magnético*. Ela é obtida medindo a tensão Hall entre as extremidades do filme, e a corrente que passa no filme. A resistividade Hall ρ_H é definida como:

* Os medidores de campo magnético mais comuns em laboratório baseiam-se no efeito Hall e são conhecidos por *sondas Hall*.

$$\rho_H = R_H t \Rightarrow \rho_H = R_0 \mu_0 H_{ext\perp}, \quad (46)$$

onde $R_0 = -\frac{1}{en}$ é o coeficiente Hall ordinário.

Em um material ferromagnético o efeito Hall ordinário é expresso pela resistividade Hall como $\rho_H = R_0 B_{\perp}$, onde $B_{\perp} = \mu_0(H_{\perp} + M_{\perp})$. Além dessa dependência com a magnetização no termo ordinário, a resistividade Hall nos materiais ferromagnéticos inclui um outro termo, conhecido como efeito Hall extraordinário EHE⁵⁷ (ou efeito Hall anômalo), que também depende diretamente da componente perpendicular da magnetização e é, em geral, muito maior do que o efeito Hall ordinário. A resistividade Hall fica então:

$$\rho_H = R_0 B_{\perp} + R_{EHE} M_{\perp}, \quad (47)$$

onde R_{EHE} é o coeficiente Hall extraordinário. Sendo $R_{EHE} \gg R_0$, que é o caso dos filmes com os quais trabalhamos, a medida da resistividade Hall é uma medida indireta da componente perpendicular da magnetização*.

A origem do EHE é geralmente associada ao espalhamento spin-órbita e à assimetria entre elétrons com spin para cima e spin para baixo. O mecanismo microscópico que está por traz do EHE é, contudo, controverso⁸⁴. Dois modelos são usualmente mencionados, o espalhamento assimétrico, conhecido na literatura como “*skew scattering*”⁸⁵, e o deslocamento lateral, ou modelo “*side jump*”⁸⁶. Outro mecanismo relacionado à fase de Berry também está sendo discutido hoje⁸⁷.

No magnetômetro EHE que usamos o controle de campo do eletroímã, a aquisição e o processamento de dados são feitos por computador através de uma interface GPIB. O arranjo experimental é formado por (figura 5.8): eletroímã alimentado por uma fonte de corrente contínua bipolar (-20 A a +20 A); porta-amostra (em detalhe na figura 5.9); amplificador *lock-in*; gerador de funções; multímetro; gaussímetro com sonda Hall; e computador. O gerador de funções

* A curva de magnetização obtida sempre tem uma pequena inclinação devido à parte do efeito ordinário relacionada ao campo externo $H_{ext\perp}$, porém essa inclinação é desprezível frente ao efeito extraordinário, proporcional à M_{\perp} .

fornece uma tensão senoidal para a amostra e envia ao *lock-in* um sinal TTL como referência, ambos com a mesma frequência. O multímetro é ligado em série, entre o porta-amostras e o gerador de funções, ajustado de modo a medir a corrente aplicada à amostra. A diferença de potencial V_H que surge na amostra devido ao EHE, é medida pelo *lock-in* em uma detecção síncrona (seletiva à frequência do sinal de referência TTL fornecida pelo gerador de função). O computador desempenha todo o trabalho de armazenamento e processamento através do programa de automação desenvolvido no LNLS, usando a linguagem gráfica *Lab View*. A comunicação do computador com o *lock-in* e com o multímetro é feita via interface GPIB e a comunicação com o gaussímetro é via porta paralela. O computador controla o campo na bobina por intermédio de um DAC (conversor digital analógico) disponível no *lock-in*. Esse controle é feito variando-se a tensão na entrada de ajuste remoto da fonte de corrente, havendo um sistema de retro-alimentação para determinar essa tensão de controle da fonte, a partir do campo que se quer atingir e do campo medido pelo gaussímetro.

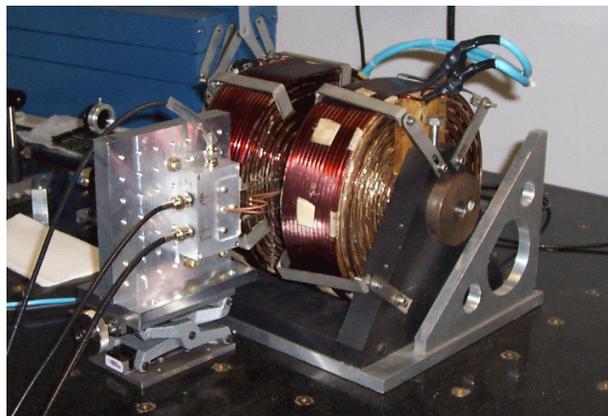


Figura 5.8: Foto do magnetômetro por EHE. Em detalhe o eletroímã e o porta-amostras.

As pontas de contato do porta-amostras são dispostas na geometria Hall (figura 5.10), essa distribuição em forma de cruz é que permite a medida de V_H .

O programa de automação calcula a razão $\frac{V_H}{i}$, proporcional a M_{\perp} , para os valores de campo escolhidos (fornecidos pelo operador), armazena esses dados

em um arquivo texto e desenha na tela, durante a aquisição de dados, a curva de magnetização da amostra. Para obter uma melhor estatística o programa permite ajustar parâmetros como: número de medidas por ponto; tempo de espera para ajuste do campo; número de ciclos de histerese; e total de pontos de cada ciclo.

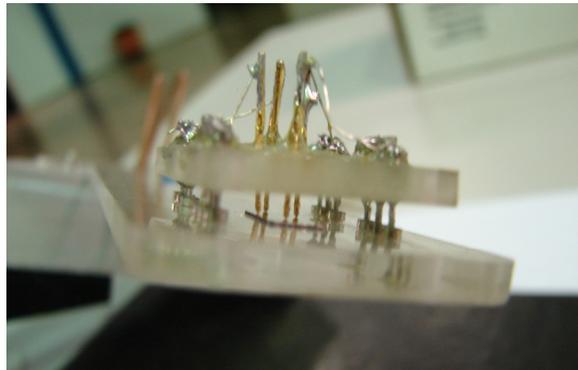


Figura 5.9: Foto em detalhe do porta-amostras produzido.

Fizemos a caracterização do equipamento quanto à dependência da relação sinal/ruído com a frequência do gerador de funções. Nossa estatística mostrou pouca diferença entre as frequências analisadas (10 Hz a 2 kHz), exceto pelo aumento do ruído a frequências abaixo de 100Hz (em especial próximo a 60 Hz, atribuída ao ruído da rede). No início das medidas com o MEHE, encontramos muita dificuldade em obter sinais com boa intensidade, apesar do uso do lock-in. Comparando medidas em amostras com áreas superficiais diferentes percebemos que quanto menor era a amostra maior era o sinal. Ao medir uma amostra com dimensões próximas à distância entre as pontas de contato (~ 3 mm) o sinal obtido foi várias ordens de grandeza maior. Para evitar trabalhar com amostras extremamente pequenas, a forma encontrada para solucionar o problema foi confeccionar uma nova cabeça de contato com pontas mais afastadas (ver peça da direita na figura 5.10). Feito esse trabalho de instrumentação, passamos à caracterização da componente perpendicular da magnetização das multicamadas Co/Pt, essa caracterização foi a base da otimização da deposição.



Figura 5.10: Foto com dois tipos de cabeças de contato produzidas para o magnetômetro EHE.

5.3.3 Otimização dos parâmetros de deposição

As primeiras amostras produzidas visaram à obtenção de um filme com grande anisotropia magnética perpendicular, a qual é mais difícil de se obter do que uma amostra com anisotropia planar. Por ter origem em efeitos interfaciais, a anisotropia perpendicular só é obtida quando preparamos amostras com multicamadas ultrafinas (da ordem de poucos Ângstrons) de Co e Pd(Pt). Baseados na literatura⁶⁴ e na experiência do nosso grupo nesse tipo de sistema, iniciamos a otimização da anisotropia perpendicular a partir de multicamadas Co/Pt com espessuras de Co $< 0,6\text{nm}$ (ver seção 3.2). A deposição das amostras foi sistematizada de modo a otimizar um a um os seguintes parâmetros: número de bicamadas Co/Pt, espessura das camadas de Co, espessura das camadas de Pt, espessura do *buffer* de Pt, espessura do *caplayer** de Pt e tipo de substrato. A tabela 5.1 lista as amostras produzidas para a otimização de cada um desses parâmetros para obtenção de uma pronunciada anisotropia perpendicular.

* Utilizarei o termo em inglês. Uma possível tradução seria “camada protetora”.

Amostra N°*	Substrato	Composição (nm) [†]
561	Si/SiO ₂	Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x2}
562	Si/SiO ₂	Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x5}
564	Si/SiO ₂	Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x10}
565	Si/SiO ₂	Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x15}
568	Si/SiO ₂	Pt(10)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x10}
569	Si/SiO ₂	Pt(10)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x9} /Co(0,4)/Pt(4)
571	Si/SiO ₂ - Vidro	Pt(10)/[Co(0,6)/Pt(2,5)] _{x9} /Co(0,6)/Pt(6)
572	Si/SiO ₂ - Vidro	Pt(10)/[Co(0,5)/Pt(2,5)] _{x9} /Co(0,5)/Pt(6)
573	Si/SiO ₂ - Vidro	Pt(10)/[Co(0,5)/Pt(2,2)] _{x9} /Co(0,5)/Pt(6)
574	Vidro	Pt(10)/[Co(0,5)/Pt(2,5)] _{x4} /Co(0,5)/Pt(5)

N° de multicamadas:
 2, 5, 10 e 15
 ↳ espessura do Buffer
 ↳ espessura da última camada de Pt
 ↳ espessura das camadas de Co
 ↳ espessura das camadas de Pt
 ↳ amostra de 5 multicamadas com os parâmetros ótimos

* O número da amostra corresponde ao número da deposição no *sputtering* do LNLS.

† Os números subscritos indicam o número de repetições da combinação entre colchetes.

Tabela 5.1: Otimização das multicamadas Co/Pt

Apresentamos a seguir as curvas de magnetização obtidas com o magnetômetro EHE para as várias amostras, separadas em gráficos de acordo com o parâmetro variado. Depois de cada figura, fazemos uma breve análise dos resultados observados.

• Número de bicamadas Co/Pt

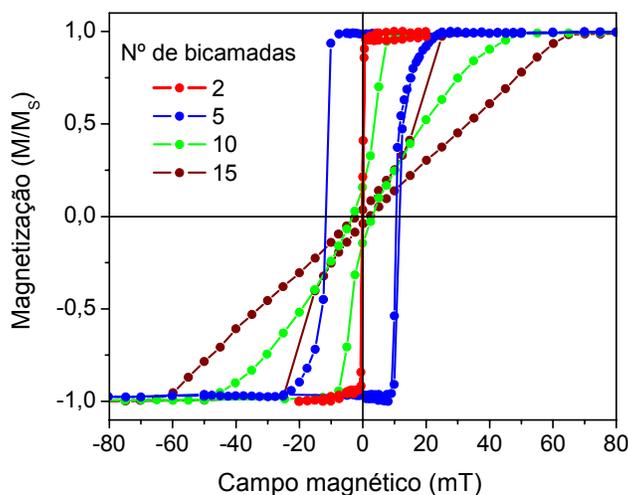


Figura 5.11: Curvas de magnetização da série de amostras [Co/Pt]_{xN} com N = 2, 5, 10 e 15, respectivamente as amostras 561, 562, 564 e 565.

Vemos que na figura 5.11 todas as amostras apresentaram baixa magnetização de saturação, o que é característica de anisotropia perpendicular (a medida de EHE é sensível apenas a componente perpendicular da magnetização). Contudo observamos uma expressiva diferença na forma destas curvas. A curva de magnetização mais interessante aos nossos propósitos corresponde à amostra com $N = 5$. Ela tem a maior magnetização remanente (próximo de 100%), o maior campo coercitivo (> 10 mT) e um baixo campo de saturação (≈ 25 mT). Para as amostras com mais camadas, o campo de saturação aumenta e a remanência e a coercividade diminuem, o que se deve ao aumento no número de defeitos das multicamadas, os quais induzem nucleação de domínios e aprisionamento de paredes de domínios (ver seção 2.7). A amostra com apenas duas bicamadas não é adequada, pois não apresentou histerese (a magnetização remanente é nula), além da pequena quantidade de material magnético dificultar outras caracterizações.

• Espessura de Co

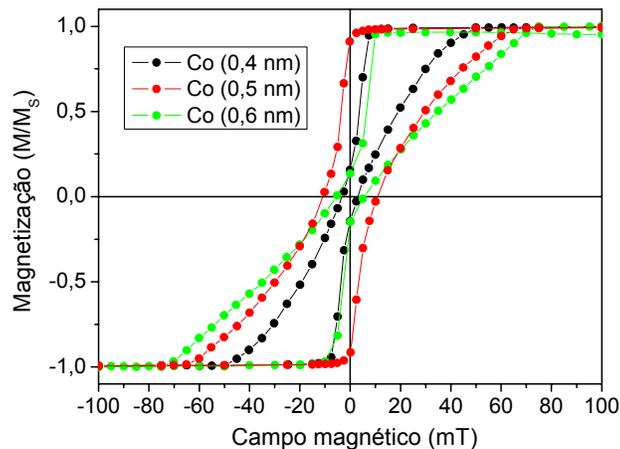


Figura 5.12: Curvas de magnetização das amostras da série $[\text{Pt}/\text{Co}]_{\times 10}$ com espessuras de Co de 0,4; 0,5 e 0,6 nm, respectivamente as amostras 569, 572 e 571.

A amostra com 0,5 nm de Co apresentou magnetização de remanência bem maior que as demais. Como o campo de saturação das três curvas não difere muito, 0,5 nm é a espessura apropriada de Co.

• Espessura de Pt

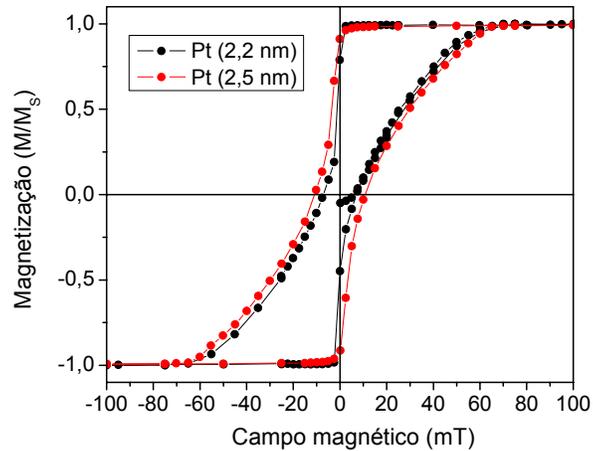


Figura 5.13: Curvas de magnetização das amostras da série $[Pt/Co]_{x10}$ com espessuras de Pt de 2,2 e 2,5 nm, respectivamente as amostras 573 e 572.

As curvas se mostraram bastante semelhantes e vemos que a espessura de Pt não é um parâmetro decisivo na anisotropia das amostras. Da mesma forma, as variações no buffer, na camada protetora de Pt e no tipo de substrato pouco ou nada influenciam na forma das curvas de magnetização, e não vamos mostrá-las aqui.

Obtivemos amostras com anisotropia planar simplesmente aumentando a espessura de Co, por exemplo, a amostra $Pt(10)/[Co(0,8)/Pt(2)]_{x6}$ (nm). Outra opção é depositar uma camada espessa só de Co, $Pt(10)/Co(50)/Pt(2)$ (nm), por exemplo. Baseados na experiência obtida na caracterização das amostras de Co/Pt, não repetimos as mesmas séries de amostras para multicamadas Co/Pd. As propriedades desejadas foram conseguidas com as amostras $Pd(10)/[Co(0,4)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1)$ (nm), apresentando anisotropia perpendicular e $Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1)$ (nm), anisotropia planar. Tendo otimizado e conhecido o comportamento magnético das amostras de Co/Pt e Co/Pd,

produzimos oito séries de amostras no LMM-USP, conforme a tabela 5.2, abaixo:

Amostra (espessura em nm)	Camada não magnética	Exchange bias	Anisotropia
1: Pd(10)/[Co(0,4)/Pd(1)] _{x6} /Pd(1)	Pd	Não	Perpendicular
2: Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)] _{x6} /Pd(1)	Pd	Não	Planar
3: Pd(10)/[Co(0,4)/Pd(1)] _{x5} /Co(0,4)/Pd(0,3)/FeMn(10)/Pd(2)	Pd	Sim	Perpendicular
4: Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)] _{x5} /Co(0,8)/Pd(0,3)/FeMn(10)/Pd(2)	Pd	Sim	Planar
5: Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x6}	Pt	Não	Perpendicular
6: Pt(6)/[Co(0,8)/Pt(2)] _{x6}	Pt	Não	Planar
7: Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)] _{x5} /Co(0,4)/Pt(0,3)/FeMn(10)/Pt(2)	Pt	Sim	Perpendicular
8: Pt(6)/[Co(0,8)/Pt(2)] _{x5} /Co(0,8)/Pt(0,3)/FeMn(10)/Pt(2)	Pt	Sim	Planar

Tabela 5.2: Descrição da composição e das propriedades esperadas para as oito multicamadas que produzimos sobre arranjos de esferas e sobre substratos planos. Essas multicamadas são base para a série de filmes que simulam o gradiente de espessura nas calotas.

Os filmes com as especificações dadas acima foram depositados simultaneamente sobre um substrato limpo de Si/SiO₂, e substratos com arranjos bidimensionais de esferas (com diâmetros de 1000, 500, 100 e 50 nm). Para cada uma dessas composições fizemos mais três filmes em substratos planos. Esses filmes adicionais são compostos por frações de $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, e $\frac{1}{4}$ das espessuras do filme original, mantendo apenas a espessura de 2 nm da camada protetora. Por exemplo, ao segundo filme da tabela 5.2 correspondem os filmes:

Pd(7,5)/[Co(0,6)/Pd(0,75)]_{x6}/Pd(1,25), Pd(5)/[Co(0,4)/Pd(0,5)]_{x6}/Pd(1,5) e Pd(2,5)/[Co(0,2)/Pd(0,25)]_{x6}/Pd(1,75). Nosso objetivo com esses filmes é “simular” qual a dependência da anisotropia com o gradiente de espessura nas esferas. Esse estudo será abordado na seção 6.4.1.

Mais dois tipos de filmes foram depositados sobre o substrato plano e as esferas de todos os diâmetros para servirem de amostras de calibração nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. São elas: Pd10/Co10/Pd10 e Pt10/Co10/Pt10. Algumas imagens de TEM nessas amostras são mostradas na seção 5.5.

Por termos produzido um número muito grande de amostras, e as caracterizações demandarem muito tempo, nos dedicamos principalmente aos filmes de Co/Pd, pois temos um parâmetro de comparação na literatura para esses filmes¹. Esperamos que as propriedades sejam parecidas com os filmes de Co/Pt, pois a origem da anisotropia perpendicular em ambos é a mesma. Como veremos a seguir também não investimos muito tempo nos filmes com *exchange bias*, primeiro porque os interessantes resultados obtidos nas calotas sem FeMn fizeram com que focássemos nossa atenção nelas e depois porque tivemos alguns problemas de instrumentação que levariam muito tempo para serem resolvidos, e não seria possível levar a investigação a cabo no curto período de mestrado. Fazemos várias caracterizações distintas em cada amostra, e algumas delas são destrutivas (TEM por exemplo), portanto, produzimos duas amostras de cada tipo de deposição e substrato.

5.3.4 Filmes finos com *exchange bias*

Tentamos produzir filmes com *exchange bias* seguindo a idéia de F. Garcia et al.⁸⁸, em que a camada ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM) são separadas por um fino espaçador de material não magnético, no nosso caso Pd ou Pt, para aumentar a intensidade do *exchange bias*. As amostras que produzimos com camada AFM são as amostras 3, 4, 7 e 8 da tabela 5.2. Durante a deposição dos filmes não aplicamos nenhum campo de polarização nos substratos, logo, para ver o deslocamento nos ciclo de

histerese, característico do *exchange bias*, é preciso fazer um processo de resfriamento com campo (ver seção 2.3.5). O processo de resfriamento com campo consiste em esquentar a amostra a uma temperatura acima da temperatura de bloqueio, que para o filme de FeMn é $T_B \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicar um campo externo numa dada direção (a direção de anisotropia do filme) e resfriar a amostra mantendo esse campo constante aplicado. Um ponto crucial ao fazer o aquecimento é manter a amostra sob um bom vácuo, ou pelo menos, em uma atmosfera inerte, para evitar oxidação da amostra. Como vemos na figura 5.14, o aparato experimental que dispúnhamos para realizar esse processo não se mostrou adequado, pois a amostra aparentemente oxidou com o aquecimento.

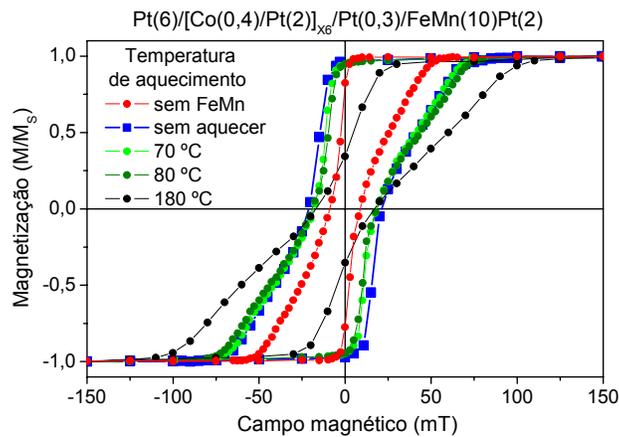


Figura 5.14: Curvas de magnetização por EHE da amostra Pt(6)/[Co(0,4)/Pt(2)]_{x6}/Pt(0,3)/FeMn(10)Pt(2) (nm) em várias temperaturas, e sem a camada de FeMn.

Comparando a curva preta com a curva azul, observamos claramente que o processo de aquecimento e resfriamento a uma temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, acima da temperatura de bloqueio, altera a magnetização remanente da amostra, o que indica que a amostra oxida ou perde a qualidade das interfaces por interdifusão a essa temperatura. Contudo, nenhum deslocamento da curva de histerese é observado, mostrando que nosso processo de resfriamento com campo não é adequado para induzir o *exchange bias* na amostra. Embora não tenhamos conseguido ciclos de histerese deslocados, existe acoplamento interfacial entre as camadas FM e AFM, o que é notório pelo aumento na coercividade da

amostra com FeMn (curva azul) em comparação com a amostra composta pelas as mesmas multicamadas Co/Pt, mas sem FeMn (curva vermelha). Esse aumento na coercividade significa que há acoplamento de troca na interface FM/AFM, porém o mesmo ordenamento não se estende ao longo de todo o filme. O filme é policristalino e a direção de acoplamento varia de grão para grão, de modo que o resultado coletivo é um ciclo de histerese não deslocado, porém com maior coercividade.

O equipamento que dispomos para processo de aquecimento e resfriamento é composto por uma cápsula em que se faz vácuo através de uma bomba turbo e um sistema de aquecimento por condução, controlado por computador. Um campo de 1T é aplicado por um ímã permanente. Esse sistema não atingiu o vácuo suficiente para evitar oxidação do material, pois a cápsula usada para o aquecimento não tinha uma boa vedação. Para contornar esse problema, seria necessário projetar e construir uma outra cápsula para o aquecimento, o que demandaria tempo e custo financeiro. Como os resultados que obtivemos com os filmes sem a camada antiferromagnética eram bastante promissores, optamos por concentrar nossos esforços nesses sistemas, em detrimento da tentativa de estudar o *exchange bias* sobre os arranjos de esferas*.

5.4 Técnicas para caracterização de filmes nano-estruturados

Por ser uma técnica de transporte, a magnetometria por EHE descrita anteriormente não é adequada para estudar os filmes finos nanoestruturados. Além disso, ela só é sensível à componente perpendicular da magnetização. Para estudar as propriedades dos arranjos de calotas magnéticas utilizamos duas técnicas distintas, a magnetometria por efeito Kerr magneto-óptico e a

* Outro problema que enfrentaríamos, seria fazer o processo de resfriamento com campo nos arranjos de esferas, pois a temperatura de bloqueio do FeMn $T_B \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ é maior do que a temperatura de fusão do látex $T_F \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$. A opção seria trabalhar com um material antiferromagnético com uma temperatura de bloqueio menor, ou com esferas de sílica, por exemplo.

magnetometria SQUID. Os resultados dessas medidas são mostrados no próximo capítulo, quando analisamos a fundo as propriedades das calotas magnéticas. Abaixo, descrevemos brevemente o funcionamento dessas duas técnicas.

5.4.1 MOKE

A magnetometria por efeito Kerr magneto-óptico^{89,90,91} (MOKE*) foi utilizada nas amostras com arranjos de calotas magnéticas por se tratar de uma técnica que não sofre influência do substrato (o sinal só depende da magnetização do filme), e por ser uma técnica simples, barata e rápida. A principal desvantagem do MOKE é não permitir uma medida quantitativa da magnetização do filme, porém essa desvantagem não nos afeta, visto que estamos mais interessados na forma da curva de magnetização do que em seus valores absolutos. Nas medidas que fizemos lidamos com a magnetização normalizada pela magnetização de saturação. As principais informações que obtemos são: o campo coercitivo, o campo de saturação, a razão magnetização remanente/magnetização de saturação, e o aspecto da curva (se é uma curva quadrada, se a magnetização varia suavemente, etc.).

Ao refletir na superfície de um sistema magnetizado, a polarização e a intensidade de um feixe de luz incidente são influenciadas por sua magnetização. A esse fenômeno é dado o nome de efeito Kerr magneto-ótico (MOKE). Valendo-se dessa influência da magnetização sobre as propriedades óticas do material, utiliza-se o efeito Kerr para medir indiretamente a magnetização do sistema.

Há três modos distintos de fazer uma medida de MOKE, dependendo da orientação da magnetização da amostra com relação ao plano de incidência da luz, estes modos são o longitudinal, o transversal e o polar. No modo polar, a

* Já que nossas amostras são filmes finos, é mais correto falar que medimos SMOKE (surface magneto-optical Kerr effect). No que segue, porém, não farei distinção entre MOKE e SMOKE, pois não vou entrar nos detalhes que as distinguem. Apenas abordarei os fundamentos dos efeitos magneto-óticos, que são os mesmos para ambas as técnicas.

magnetização é perpendicular ao plano do filme (e sempre paralela ao plano de reflexão). No modo longitudinal, a magnetização é paralela ao plano do filme e ao plano de reflexão da luz. No modo transversal a magnetização é paralela ao plano do filme e perpendicular ao plano de reflexão da luz. Nas medidas que fizemos, em colaboração com o professor Luiz Sampaio no CBPF e no nosso magnetômetro, utilizamos o modo polar para medir a componente perpendicular da magnetização e o modo longitudinal para medir a componente planar. Nestes dois modos o que medimos é a rotação induzida na direção do eixo de polarização da radiação (rotação Kerr). No caso da medida transversal, o efeito magneto-ótico corresponde a uma mudança na amplitude da radiação.

Na configuração experimental usada nos modos longitudinal e polar, a luz de um *laser* é linearmente polarizada por um polarizador, em seguida reflete na superfície do material que se pretende medir, após interagir com os elétrons do mesmo. O feixe refletido passa por outro polarizador (chamado analisador) e, finalmente, sua intensidade é medida por um detector (um foto-diodo, por exemplo). Nos casos polar e longitudinal, a luz refletida na superfície magnetizada adquire uma polarização elíptica, com seu eixo maior rodado de um ângulo θ_k (rotação Kerr) em relação à polarização do feixe incidente. A rotação Kerr tem origem na interação da luz incidente com os elétrons do material magnetizado e sua magnitude é proporcional à magnetização do material. O papel do analisador é transformar essa rotação do eixo de polarização em variação de intensidade para o feixe que o atravessa. O foto-diodo, que é sensível apenas à intensidade da luz, capta então um sinal proporcional à magnetização do sistema.

Antes de tratar do arranjo experimental usado, vamos discutir brevemente a origem dos efeitos magneto-óticos do ponto de vista microscópico, assinalando as mudanças na interação da luz com a matéria devido à magnetização do material. À medida que uma onda eletromagnética se propaga em um meio, o campo elétrico dessa onda faz com que os elétrons do meio adquiram movimento. Em um material desmagnetizado e na ausência de campo

magnético externo, uma luz circularmente* polarizada a direita irá levar os elétrons a um movimento circular direito, enquanto uma luz circularmente polarizada a esquerda, induzirá um movimento circular esquerdo. Neste caso, o raio da órbita dos elétrons para movimento circular direito e esquerdo será o mesmo. As constantes dielétricas do material para a luz circularmente polarizada a direita e a esquerda, vão depender do momento de dipolo elétrico induzido por essas radiações. Como esse momento de dipolo é proporcional ao raio da órbita circular, o qual é o mesmo para ambas as polarizações, não haverá diferença entre as constantes dielétricas na ausência de campo magnético. Todavia, se um campo magnético externo é aplicado na direção de propagação da onda eletromagnética, haverá uma força de Lorentz adicional agindo em cada elétron. Essa força aponta radialmente à órbita circular do elétron, com sentido para dentro ou para fora do círculo, dependendo se a onda é polarizada à esquerda ou à direita. Desta forma, o raio do movimento circular esquerdo será reduzido, enquanto o raio do movimento circular direito será aumentado. A diferença entre esses raios resulta em constantes dielétricas diferentes para cada tipo de onda. Uma luz linearmente polarizada pode ser decomposta em uma componente com polarização direita e outra com polarização esquerda. A diferença de constantes dielétricas para cada componente vai resultar em uma luz refletida† na superfície do material com polarização elíptica.

Em materiais ferromagnéticos, a magnitude dos efeitos magneto-óticos é muito maior do que em materiais não magnéticos com campo externo aplicado. Seguindo o raciocínio acima, seria necessário existir dentro do ferromagneto um campo da ordem do campo molecular de Weiss para explicar a magnitude desses efeitos magneto-óticos. Porém, como vimos no capítulo 2, a origem do

* Uma luz circularmente polarizada pode ser decomposta em duas componentes lineares de mesma amplitude, direções de polarização perpendiculares, mas com uma diferença de fase de $\frac{\pi}{2}$. Da mesma forma, uma luz linearmente polarizada pode ser decomposta em uma componente circularmente polarizada à direita e outra à esquerda, de mesma amplitude e fase.

† A luz transmitida através de um material também sofre mudanças na polarização. A esse efeito magneto-ótico é dado o nome efeito Faraday, o qual é análogo ao efeito Kerr. Como nossas amostras são opacas, usamos apenas o efeito Kerr.

ferromagnetismo não está no campo molecular postulado por Weiss, mas sim na interação de troca, que não é um campo magnético no sentido clássico. Em verdade, a explicação para o forte efeito magneto-ótico em materiais ferromagnéticos está na interação spin-órbita. Essa interação acopla o momento magnético de spin do elétron com seu movimento, deste modo, conectando propriedades magnéticas e óticas. Em materiais não magnéticos, embora a interação spin-órbita exista, há um número igual de elétrons com spin para cima e spin para baixo e o efeito coletivo se cancela. Contudo, para um material ferromagnético, o efeito magneto-ótico se manifesta fortemente porque as populações dos elétrons com spin para cima e spin para baixo são diferentes, resultando em constantes dielétricas diferentes para a radiação circularmente polarizada a direita e a esquerda.

Macroscopicamente, os efeitos magneto-óticos advêm dos termos não-diagonais anti-simétricos do tensor dielétrico*. Os detalhes do cálculo do tensor dielétrico estão descritos nas referências fornecidas no início dessa seção. Esse tensor relaciona o campo elétrico da luz refletida (ou transmitida) pelo meio, à polarização da luz incidente, ao ângulo de incidência, e à magnetização do material.

O magnetômetro MOKE do LNLS foi inteiramente montado por membros do nosso grupo e é composto por: um *laser*, um modulador foto-elástico, dois polarizadores, uma lente focalizadora e um fotodiodo. O sistema de controle e aplicação de campo é o mesmo descrito para o magnetômetro EHE, composto por: um eletroímã, um *lock-in* para fazer a detecção síncrona com a modulação do modulador foto-elástico e um computador que gerencia e grava as medidas. A única diferença para o EHE é que, em vez de ler a tensão Hall e a corrente que passa na amostra, o *lock-in* mede o sinal captado pelo fotodiodo. Na geometria polar, o feixe incidente modulado é praticamente normal ao plano do filme, enquanto no modo longitudinal, o feixe incide a um ângulo de 45° em

* O tensor dielétrico, ou tensor permissividade dielétrica, caracteriza opticamente o meio.

relação ao plano do filme. As curvas de magnetização feitas com o magnetômetro MOKE estão no próximo capítulo.

Uma outra interessante técnica disponível no nosso laboratório, que ainda não está completamente otimizada, mas que já funciona em amostras padrão, é a microscopia Kerr. Nessa microscopia é possível observar a estrutura de domínios de filmes finos e sua dinâmica de inversão. A ótica usada nessa técnica é semelhante à usada no magnetômetro MOKE convencional, porém a detecção é feita por uma câmera CCD. Uma perspectiva do nosso laboratório de magnetismo do LNLS é montar um equipamento de microscopia Kerr por varredura, em que usamos uma poderosa lente objetiva e um nano-manipulador, para focalizar um feixe de *laser* polarizado na amostra e mover a amostra com controle nanométrico, para fazer ciclos de histerese locais.

5.4.2 SQUID

As medidas de magnetização por SQUID (Superconductor Quantum Interference Device) mostradas nessa dissertação foram feitas pelo Dr. Emilio De Biasi, no equipamento SQUID DC modelo MPMS XL7 da Quantum Design do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) da UNICAMP, em uma colaboração com o professor Marcelo Knobel.

O magnetômetro SQUID tem seu sistema detector baseado no efeito Josephson⁹². Com o equipamento do LMBT é possível variar a temperatura de 2 a 380K e atingir campos de 7T. A medida de SQUID também tem a vantagem de ser absoluta, do contrário do EHE e do MOKE que são medidas relativas, embora não tenhamos feito uso dessa vantagem em nossas medidas. O que realmente distingue o magnetômetro SQUID dos demais é sua grande sensibilidade de detecção (momentos magnéticos de até 10^{-8} emu). Entre suas desvantagens estão o seu grande custo financeiro e o tempo necessário para adquirir uma curva de magnetização (~ 3 horas).

5.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Nosso principal objetivo ao realizarmos medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi obter informações sobre a microestrutura das calotas magnéticas, tais como: o gradiente de espessura das multicamadas ao longo da superfície das esferas, o tamanho dos grãos do filme policristalino, sua estrutura cristalina, a modulação das camadas e a continuidade do filme. Para extrair todas essas informações das calotas, fizemos uma preparação de amostras no corte da seção transversal (*cross section*), seguindo a idéia do esquema da figura 5.15, que mostra a modulação das interfaces e o gradiente de espessura de um corte no centro da calota. O trabalho de TEM foi feito usando o microscópio da *JEOL JEM-3010 URP* do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME-LNLS).

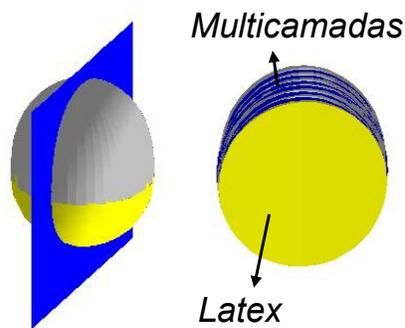


Figura 5.15: Esboço da seção transversal de uma calota magnética mostrando a modulação das multicamadas e o gradiente de espessura.

Um microscópio eletrônico de transmissão é uma poderosa ferramenta experimental. Há uma grande quantidade de técnicas experimentais distintas que se baseiam nessa microscopia, e as potencialidades de um TEM dependem dos acessórios e peculiaridades de cada equipamento. Entre essas técnicas cabe citar: imagens diversas (alta resolução, contraste Z, campo claro, campo escuro, etc.), difração, espectroscopias (EDS - *energy dispersive X-ray spectroscopy* e EELS - *electron energy loss spectroscopy*) e imagens magnéticas (Fresnel e Foucault). TEM é aplicada nas mais diversas áreas da ciência, de física e ciências dos materiais à biologia e química. Para começar a

estudar TEM sugerimos o livro D. B. Williams⁹³ que tem uma linguagem bastante acessível, ou o livro de L. Reimer⁹⁴, que tem uma fundamentação teórica mais aprofundada.

Alguns componentes básicos da ótica de um TEM são semelhantes aos que compõem um SEM, com a adição dos elementos responsáveis pela formação da imagem e da difração. O canhão do TEM do LME é composto por um filamento termiônico de LaB₆ e o feixe eletrônico gerado é acelerado por um sistema de alta tensão até a energia de 300 keV. O sistema de iluminação é completado por um conjunto de aberturas e lentes condensadoras e corretoras. O feixe eletrônico passa através da amostra, que é posicionada no centro da lente objetiva, conhecida como peça polar do microscópio. O sistema de lentes e aberturas da peça polar é que determina o tipo de imagem que se obtém (campo claro, campo escuro, difração, etc.). Depois de interagir com a amostra, o feixe passa pelas lentes projetoras, que projetam a imagem final no sistema de visualização/gravação (tela de fósforo, câmara CCD, câmera de TV, emulsão fotográfica, etc.).

Há vários tipos de imagens que podem ser obtidos com um TEM, dentre eles, contraste de massa/espessura, contraste Z (número atômico) e contraste de fase. As imagens de alta resolução são dominadas pelo contraste de fase, o gradiente de espessura nas calotas é medido a partir de uma imagem de contraste de massa, e a observação da modulação das camadas é consequência do contraste Z. Para uma discussão detalhada dos processos físicos que estão por traz de cada um desses tipos de imagem, ver as referências 93 e 94.

As imagens de alta resolução (HRTEM), em particular, exigem uma excelente minimização das aberrações presentes no microscópio, especialmente as correções no astigmatismo da lente objetiva. Aprender a minimizar essas aberrações faz parte do treinamento para o uso do microscópio. Algumas aberrações são intrínsecas ao microscópio, e não podem ser corrigidas facilmente. A principal delas é a aberração esférica, que está sempre presente em lentes magnéticas e representa o maior limitante na resolução de

microscópios como o JEM-3010 URP. Hoje, os microscópios mais modernos, já possuem um complexo sistema de correção de aberração esférica, que amplia a resolução dos microscópios até $0,7 \text{ \AA}$. A resolução máxima do JEOL 3010 do LME é $1,7 \text{ \AA}$.

Alguns aspectos experimentais dificultam a obtenção de imagens de TEM das calotas esféricas, os principais deles estão relacionados à preparação de amostras por corte na seção transversal (*cross section*). Amostras apropriadas à HRTEM devem ter espessura abaixo de 100 nm , sendo portando o primeiro desafio, conseguir cortes transversais com essas espessuras, preservando a microestrutura original da amostra. As nano-esferas que servem de suporte às calotas magnéticas são feitas de poliestireno, um polímero mole e de baixo ponto de fusão ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$), bastante diferente do Si sobre o qual as esferas estão depositadas, que é duro. Essa diferença de dureza é mais um complicador para a preparação. O processo que usamos consistiu em preparar, por lixamento e polimento esférico, um pequeno disco contendo um corte finíssimo da amostra (até $5 \text{ }\mu\text{m}$). Esse disco é submetido a um *ion milling* (desgaste com plasma de Ar), que desgasta a amostra lentamente até perfurar sua parte central. É nas bordas desse buraco que a amostra possui espessuras adequadas ao TEM. A figura 5.16 mostra a foto de uma amostra depois de pronta. Os detalhes passo a passo da preparação das amostras usadas nesse estudo estão descritos no apêndice B.

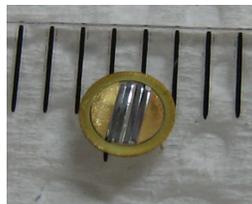


Figura 5.16: Amostra de TEM preparada na seção transversal (1 mm por divisão).

Uma desvantagem do *ion milling* é que uma pequena camada de filme amorfo ($\sim 10 \text{ nm}$) se forma na superfície da amostra, atrapalhando as medidas de HRTEM. A primeira alternativa seria usar um *gentle ion milling*, um

equipamento semelhante ao *ion milling*, mas que usa menores energias e consegue minimizar as camadas amorfas (~ 1 nm). Esse equipamento infelizmente não está disponível no LNLS. Uma opção que estamos testando é usar um ultracriomicrotomo, instrumento que corta a amostra com uma faca de diamante em folhas finíssimas. A presença de materiais com durezas bastante diferentes requer que se congele a mostra com N_2 líquido, antes de fazer o corte. Um desses equipamentos foi recentemente comprado pelo LME e os primeiros testes que fizemos ainda não foram conclusivos quanto a saber se o uso dessa técnica representará uma melhora na preparação de nossas amostras. Independente do tipo de preparação que fizermos, há um problema inerente da geometria esférica do sistema de calotas. A imagem de TEM é uma projeção da seção transversal preparada, logo, a curvatura da calota gera um efeito de sombra nessa imagem que não pode ser corrigido simplesmente alinhando a amostra (ver figura 5.17). Para minimizar esse efeito de sombra, são necessárias amostras com espessuras bem menores do que o diâmetro da esfera, o que não é um grande problema no caso das calotas de 1000 e 500 nm, mas bastante difícil nas calotas menores (100 e 50 nm).

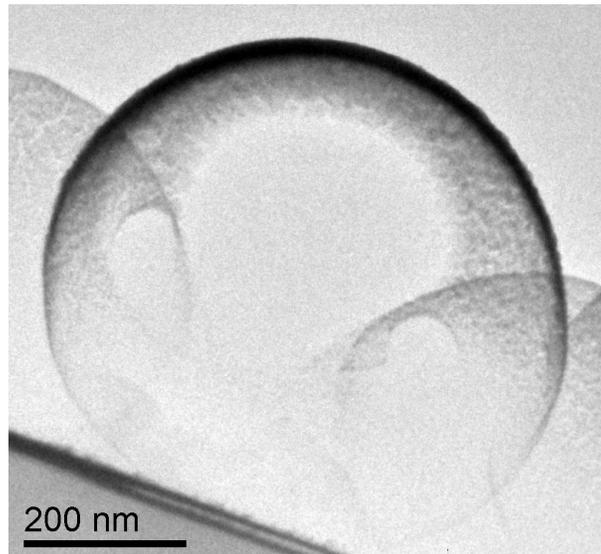


Figura 5.17: Imagem de TEM do corte transversal de calota de 500 nm de multicamadas Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm) apresentando o efeito de sombra na projeção.

Fizemos imagens da amostra Pt(10)/Co(10)/Pt(10) (nm), como um padrão para sabermos se nossa preparação de amostras está adequada. Usamos Pt em vez de Pd, porque a imagem da modulação das camadas é sensível ao contraste Z, o qual é mais pronunciado entre Pt e Co. A figura 5.18 mostra claramente a modulação das três camadas para uma calota de 500 nm, confirmando o êxito do processo de preparação de amostras.

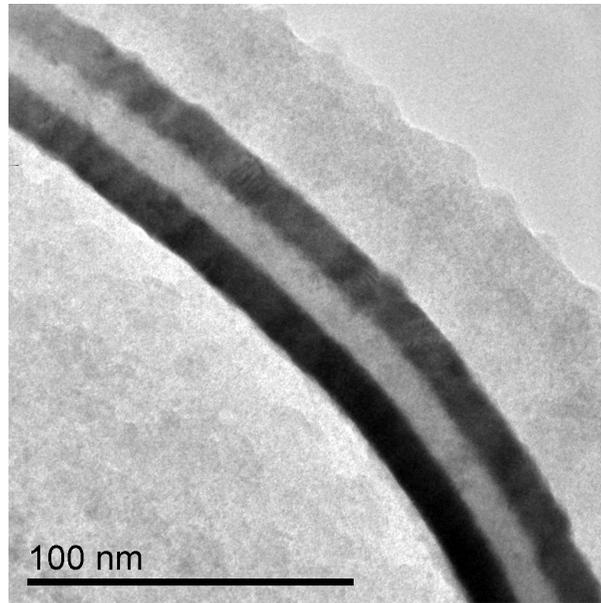


Figura 5.18: Imagens de TEM do corte transversal de uma calota de 500 nm com Pd(10)/Co(10)/Pd(10) (nm), apresentando a modulação das camadas.

Os resultados de TEM que obtivemos foram muito ricos e constituem uma parte fundamental desse trabalho de mestrado. Lançaremos mão desses resultados ao longo do capítulo 6. Eles incluem o gradiente de espessuras, a modulação das interfaces e a continuidade das calotas na amostra Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm).

5.6 Microscopia de força atômica e magnética

Fizemos medidas de microscopia de força atômica (AFM) como uma técnica auxiliar para averiguar o ordenamento das nanoesferas. Concentramos grandes esforços em microscopia de força magnética (MFM), na tentativa de

elucidar a estrutura de domínios das calotas. Utilizamos nestas medidas o equipamento de AFM disponível no Laboratório de Microscopia por Tunelamento e Força Atômica (MTA-LNLS). Foi de grande valor o auxílio de Letícia Coelho, doutoranda do LNLS e da UFMG, nas medidas de MFM.

Todas as imagens de AFM e MFM foram obtidas em *TappingMode*⁹⁵, usando uma ponta *cantilever* de MFM. Antes de iniciar as medidas magnetizamos a ponta. No modo de operação *TappingMode* a ponta é posta a vibrar na direção z (altura) por um piezoelétrico, com uma frequência e amplitude características da ponta (que dependem de suas propriedades mecânicas). Ao aproximar essa ponta da superfície da amostra, a amplitude de vibração é alterada. Essa mudança deve-se à interação de Van-der-Waals entre a ponta e os átomos superficiais da amostra. Escolhe-se uma amplitude de trabalho, varre-se essa ponta sobre a amostra, variando sua altura de modo que a amplitude não se altere. Essa variação de altura é quem dá o perfil de AFM. Três dispositivos com piezoelétricos são responsáveis pelo movimento da ponta* nas direções de varredura x e y e na variação da altura z . A amplitude, a frequência e a fase da vibração da ponta são captadas por um sistema de detecção que consiste em um *laser*, que incide sobre a ponta e quatro fotodiodos, que captam o feixe refletido por ela.

Numa medida de MFM, primeiro mede-se a topografia da amostra com o procedimento normal de uma varredura de AFM. Depois a amostra é levantada até uma altura h em que a força de Van-der-Waals, $\propto 1/h^7$, é muito menor do que a interação dipolar magnética, $\propto 1/h^3$ (em nossas medidas h variou entre 20 e 100 nm). Nessa nova altura, a ponta varre a amostra seguindo o perfil de topografia medido previamente, porém por estar mais distante da superfície do material mede apenas a influência do campo magnético gerado pela amostra. O contraste de MFM em geral é obtido a partir da alteração que a força dipolar causa na frequência ou da fase de vibração da ponta (em nossas medidas usamos o modo de frequência). Essa interação dipolar entre a ponta magnética

* Em verdade, é a amostra quem é varrida sob a ponta, que é fixa.

e a magnetização da amostra, resulta em um contraste de MFM que depende da derivada segunda da componente z do campo magnético que sai da amostra. Portanto, há mais de uma configuração magnética na amostra que pode gerar o mesmo contraste, e a interpretação de uma imagem de MFM não é evidente. Assim, a medida de MFM é uma excelente ferramenta para sondar a configuração magnética de um sistema, mas ela requer uma cuidadosa análise, coerente com outras medidas magnéticas, para não recair em erros de interpretação.

Outra técnica de microscopia por varredura de ponta que tentamos usar, foi o SNOM (scannig near field optical microscopy), em colaboração com o professor Dr. Antônio Domingues dos Santos e Mariana Pojar do LMM-USP. No equipamento disponível na USP é possível fazer uma medida de MOKE local e obter ciclos de histerese em vários pontos da calota. É ainda possível fazer uma varredura da susceptibilidade magnética ao longo da calota. Esse equipamento adquire a imagem no modo ShearForce (em que a ponta vibra no plano $x-y$), e a ponta é uma fibra ótica afinada, por onde passa uma luz linearmente polariza para fazer medidas de MOKE (ver seção 5.4.1). Encontramos dificuldades em realizar as medidas de SNOM-MOKE, por que a ponta da fibra ótica arranca as esferas de látex do substrato de Si. Uma alternativa que pode resolver esse problema é esquentar os arranjos de esferas depois de prepará-los (antes de depositar as multicamadas), para as esferas de látex aderirem ao Si. Novos testes com novas amostras ainda não foram feitos e ficam como perspectiva.

Capítulo 6

6. Resultados e discussão

Nos capítulos anteriores mostramos toda a base para o que será explorado aqui. Neles nós abordamos os fundamentos do magnetismo e os aspectos tecnológicos relacionados às mídias de gravação, apresentamos os sistemas de calotas magnéticas estudados e detalhamos as técnicas experimentais usadas, apresentando vários resultados preliminares relativos à preparação e otimização de amostras.

Este capítulo encerra os principais resultados desse trabalho de mestrado e, conforme os apresentamos, fazemos a discussão de suas implicações. As propriedades magnéticas e estruturais das calotas, especialmente aquelas com anisotropia intrínseca planar, são minuciosamente investigadas por diversas técnicas experimentais, compreendendo desde medidas magnéticas macroscópicas (MOKE, SQUID e EHE) a técnicas de microscopia (HRTEM e MFM). Lançamos mão de simulações micromagnéticas para confirmar a interpretação dos resultados experimentais.

6.1 Caracterização magnética

A caracterização magnética dos arranjos de calotas foi feita por SQUID e MOKE. Medimos tanto a componente perpendicular quanto a planar da magnetização das multicamadas com anisotropia intrínseca* perpendicular, Pd(10)/[Co(0,4)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm), e daquelas com anisotropia intrínseca planar, Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm). Tais multicamadas foram depositadas sobre arranjos de esferas com diâmetros de 50, 100, 500 e 1000nm, bem como sobre substratos planos de Si. Concentramos a atenção nos filmes de Co/Pd em detrimento dos filmes de Co/Pt, pois já existem resultados

* Chamamos de anisotropia intrínseca a anisotropia do filme quando depositado sobre um substrato plano. Como veremos, a anisotropia de um filme depositado sobre os arranjos de esferas pode ser diferente daquela do mesmo filme depositado sobre substrato plano.

publicados onde multicamadas Co/Pd são depositadas sobre arranjos de nanopartículas, facilitando bastante a análise dos nossos resultados^{1,12}.

6.1.1 Calotas com anisotropia intrínseca perpendicular

Na figura 6.1a mostramos curvas de magnetização obtidas por MOKE polar (sensível principalmente* à componente da magnetização perpendicular ao substrato) para as amostras compostas por multicamadas com anisotropia intrínseca perpendicular, depositadas sobre substrato plano e sobre os arranjos de esferas de 1000 e 500 nm.

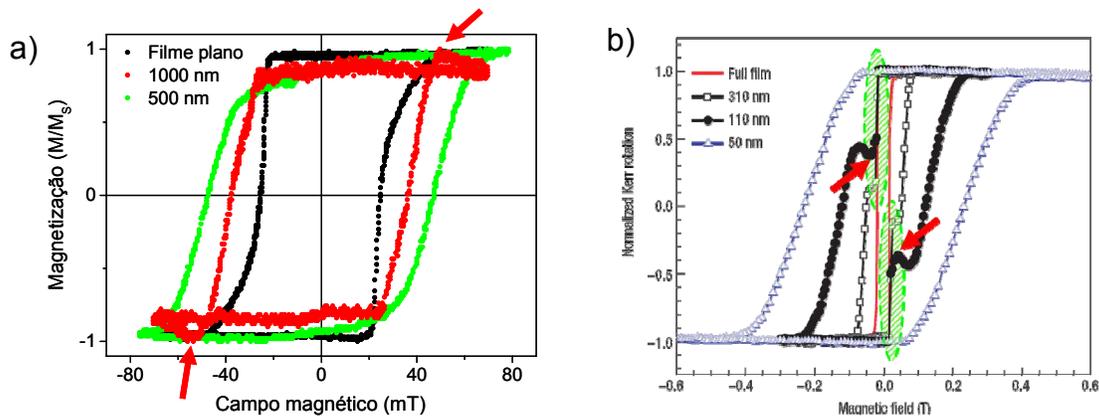


Figura 6.1: a) Medidas de magnetização por MOKE polar para as multicamadas Pd(10)/[Co(0,4)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm), com anisotropia perpendicular. Deposições sobre substrato plano e sobre as esferas com 1000 e 500 nm de diâmetro. b) Medidas de MOKE polar para multicamadas Pd(3)/[Co(0,3)/Pd(0,8)]_{x8}/Pd(0,8) (nm) depositadas sobre esferas de 310, 110, e 50 nm e sobre substrato plano. Figura (b) copiada da ref. 1.

Observamos que a coercividade aumenta conforme o tamanho das esferas diminui. O mesmo comportamento da coercividade em função do diâmetro das esferas foi observado por M. Albrecht et al.^{1,12}, o que reproduzimos na figura 6.1b. Como discutimos no capítulo 4, os autores mostraram que, quando o filme com anisotropia intrínseca perpendicular é depositado sobre uma superfície esférica, o resultado é uma anisotropia radial ao longo da calota. Por

* Na realidade, em uma superfície esférica, como é o caso, é difícil definir o que é componente perpendicular e o que é componente planar.

conta do gradiente de espessura, a intensidade da anisotropia radial diminui próximo à borda. A semelhança entre os dois resultados (figuras 6.1a e 6.1b) nos leva a crer que a mesma distribuição radial de anisotropia vale para as calotas que produzimos. Ainda comparando os nossos resultados aos da referência 1, percebemos outra similaridade. Duas curvas de histerese apresentam um comportamento anômalo (destacado na figura 6.1 por setas vermelhas), no nosso caso para as calotas de 1000 nm (por volta de 50 mT), e nos resultados de M. Albrecht et al. para as de 110 nm (por volta de 40 mT). Tal comportamento anômalo é oriundo de um fenômeno de interferência entre a resposta magneto-ótica e o padrão topográfico, e não tem relação com a magnetização do material, o que esses autores comprovaram por medidas de SQUID¹. As curvas das calotas de 310 nm e 110 nm mostradas na figura 6.1b apresentam uma inversão abrupta adicional na magnetização por volta de 30 mT (destaques verdes na figura), o que os autores atribuem a regiões da amostra sem esferas, apresentando o comportamento dos filmes sobre substrato plano (note a coincidência das três curvas, 310 nm, 110 nm e filme plano, nessa região).

Apresentamos na seção 4.1 o grande apelo tecnológico deste sistema em relação a aplicações em mídias de gravação magnética oblíqua. Ao realizar uma deposição com o substrato inclinado, o eixo médio de anisotropia das calotas também é inclinado com mesmo ângulo de deposição. A produção de mídias com anisotropia oblíqua promete maiores densidades de gravação, maior estabilidade térmica e mais rapidez na inversão da magnetização. Apesar destas interessantes implicações das mídias com anisotropia oblíqua, o foco deste trabalho não é nas calotas com anisotropia intrínseca perpendicular. Procurando observar a formação de vórtices magnéticos em calotas, a exemplo do que ocorre em discos^{15,16,17}, concentramos nossa atenção nas calotas formadas por filmes com anisotropia intrínseca planar. No restante do capítulo, nos restringimos a essas calotas, todas compostas por multicamadas Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm).

6.1.2 Calotas com anisotropia intrínseca planar

Iniciamos o estudo das calotas com anisotropia intrínseca planar fazendo medidas de magnetização por MOKE longitudinal e polar. Nas multicamadas depositadas sobre substrato plano (figura 6.2), a medida de MOKE polar (componente perpendicular da magnetização) mostra um comportamento típico de eixo de difícil magnetização (curva preta), com alto campo de saturação e sem histerese ou remanência. A medida de MOKE longitudinal, que sonda a componente planar da magnetização, mostra claramente que a magnetização está confinada ao plano do filme (anisotropia planar), pois apresenta (curva em vermelho) um baixo campo de saturação, grande remanência e considerável coercividade.

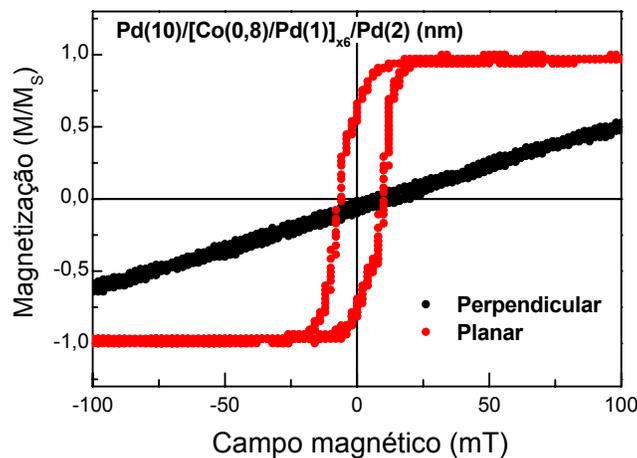


Figura 6.2: Medida de MOKE longitudinal (componente planar) e polar (componente perpendicular) para o filme $\text{Pd}(10)/[\text{Co}(0,8)/\text{Pd}(1)]_x6/\text{Pd}(1)$ (nm) sobre substrato plano.

Devido a esse comportamento do filme depositado sobre um substrato plano, dizemos que essas multicamadas têm anisotropia intrínseca planar. Depositamos esse filme sobre os arranjos de esferas não magnéticas de látex para formar o sistema de calotas magnéticas de nosso interesse.

Medidas de MOKE realizadas nas calotas são mostradas na figura 6.3 para arranjos compostos por esferas dos quatro diferentes tamanhos disponíveis (1000, 500, 100 e 50 nm), seguindo o mesmo padrão de cores

(longitudinal = vermelho e polar = preto). As medidas de MOKE sondam apenas a região iluminada pelo feixe de *laser*, ou seja, o filme depositado nos interstícios entre esferas não contribui para o sinal magneto-ótico, pois as esferas fazem sombra nessa região. Numa primeira análise dessas curvas de magnetização (especialmente da componente perpendicular), observamos uma clara distinção entre o comportamento das calotas maiores (1000 e 500 nm) e o comportamento das calotas menores (100 e 50 nm).

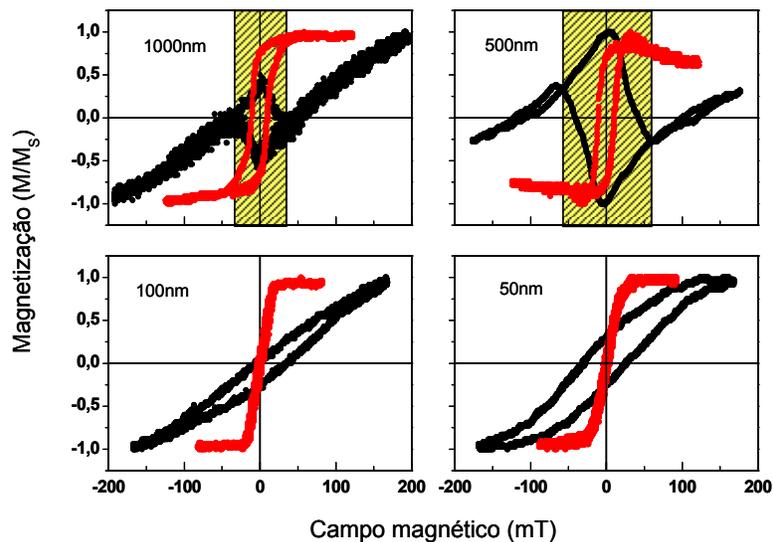


Figura 6.3: Medida de MOKE polar (preto) e longitudinal (vermelho) dos arranjos de calotas de 1000, 500, 100 e 50 nm de diâmetro com anisotropia intrínseca planar.

Para as calotas maiores, a curva da componente perpendicular da magnetização aparentemente contém uma superposição de dois efeitos. O primeiro deles corresponde a uma reta inclinada, característica de eixo de difícil magnetização, como o que é observado na curva preta da figura 6.2. Atribuímos essa contribuição com anisotropia planar às regiões da amostra com defeitos no arranjo de esferas, onde o substrato de Si não está coberto por esferas e o filme é igual ao da figura 6.2. Subtraindo-se essa contribuição planar, as curvas têm um formato quadrado na região hachurada da figura 6.3 (indicando um eixo fácil), porém o ciclo é invertido com respeito à curva inclinada. Tal comportamento não usual pode ter origem nos mesmos fenômenos de

interferência entre a resposta magneto-ótica e o padrão topográfico observados por M. Albrecht¹. Apesar da dificuldade em interpretar esses resultados, nós podemos supor que uma parte dos momentos responde como possuindo um eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano do substrato, e que essa componente perpendicular aumenta com a diminuição do diâmetro das esferas. Essa dependência da componente perpendicular com o tamanho da calota é indicada por dois efeitos distintos. Primeiro, a região hachurada apresenta uma maior coercividade na calota de 500 nm do que na calota de 1000 nm. E segundo, a relação sinal/ruído da medida polar melhora ao diminuir o tamanho da calota, enquanto, na medida longitudinal (vermelho) a relação sinal/ruído piora, evidenciando que a componente perpendicular aumentou e a planar diminuiu. A partir apenas dessas medidas de magnetização, nada podemos afirmar sobre a microestrutura magnética dessas calotas, porém a presença de uma componente perpendicular na magnetização nos remete aos vórtices magnéticos, que têm em seu núcleo uma magnetização perpendicular. Esse ponto será apresentado em detalhes mais adiante.

Nas calotas menores (100 e 50 nm) observamos que existe uma componente planar na anisotropia, pois as curvas de MOKE longitudinal (vermelho) mostram baixo campo de saturação. Todavia, uma componente perpendicular também está presente na anisotropia dessas calotas, o que é evidenciado pela coercividade apresentada pelas as curvas de MOKE polar* (preto). Esperamos que a campos mais altos (suficientes para saturar a amostra na direção perpendicular) esses ciclos de histerese sejam mais quadrados. Chegamos então, à conclusão de que em ambos os casos, planar e perpendicular, apresentam características mais ou menos equivalentes, ou seja, é quase tão fácil saturar a amostra no plano quanto perpendicular a ele, indicando não existir um eixo de fácil magnetização bem definido. Isso é o que ocorre em sistemas cuja anisotropia tem distribuição radial (calotas intrinsecamente perpendiculares). Observamos ainda que, como acontece para

* Observe que nestas medidas o campo aplicado não foi suficiente para saturar a amostra, e o que vemos é um ciclo menor.

as calotas maiores, a componente perpendicular torna-se mais evidente quando o tamanho das calotas diminui. Tal coexistência de componentes planar e perpendicular, assim como a própria simetria esférica da calota, sugere a possibilidade de uma distribuição radial para a anisotropia dessas calotas menores. Exploramos melhor tal hipótese ao relacioná-la com propriedades estruturais das calotas.

Embora tenhamos uma interpretação plausível dos resultados Kerr, essas medidas, em função da mistura das respostas polar e longitudinal, não são conclusivas. Por conta disto, resolvemos realizar medidas SQUID da componente perpendicular (preto) e planar (vermelho) da magnetização, para as calotas de todos os tamanhos (figura 6.4). A medida por SQUID é sensível à contribuição magnética de todos os componentes da amostra, incluindo as calotas, o filme depositado nos interstícios entre esferas e o próprio substrato de silício coberto por esferas. Por essa razão, as curvas de SQUID são mais suaves do que as curvas obtidas por MOKE, que sonda apenas as calotas magnéticas.

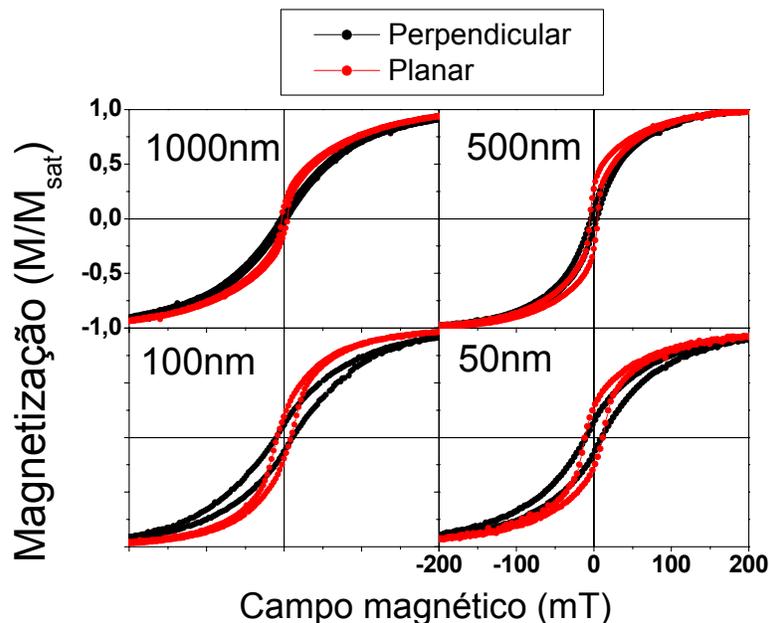


Figura 6.4: Medidas por SQUID da componente perpendicular (preta) e planar (vermelha) da magnetização nas calotas com diâmetros de 1000, 500, 100 e 50 nm.

As curvas de magnetização por SQUID (figura 6.4), corroboram as interpretações feitas anteriormente para as medidas de MOKE. Elas mostram a coexistência entre uma componente planar e uma componente perpendicular na anisotropia das calotas. Fica evidente, ao analisarmos os campos coercitivos da componente perpendicular da magnetização, a existência dos dois regimes distintos de tamanho. Para as calotas maiores temos $H_{C_{\perp}}^{1000} = 3,5 \text{ mT}$ e $H_{C_{\perp}}^{500} = 4,0 \text{ mT}$, enquanto para as calotas menores, $H_{C_{\perp}}^{100} = 10,5 \text{ mT}$ e $H_{C_{\perp}}^{50} = 10,3 \text{ mT}$. Vemos ainda que o campo de saturação da componente perpendicular diminui da calota de 1000 nm para a calota de 500 nm e da calota de 100 nm para a de 50 nm, indicando que a componente perpendicular da anisotropia aumenta quando diminuimos o diâmetro das calotas. Ainda, a ausência dos comportamentos anômalos observados nas curvas obtidas por MOKE confirma que tais anomalias são artefatos da medida, e não correspondem a efeitos relacionados à magnetização da amostra.

Como vimos acima, o comportamento da magnetização nas calotas (figuras 6.3 e 6.4) é bastante distinto daquele observado no filme plano (figura 6.2). A origem dessa diferença deve estar diretamente relacionada com a microestrutura das calotas, pois a anisotropia efetiva em multicamadas Co/Pd é fortemente dependente das espessuras das camadas, da qualidade das interfaces e da curvatura da calota. Esperamos que o gradiente de espessura, a modulação das camadas e a continuidade do filme sobre as esferas, estejam por traz desse comportamento. Para investigar essa microestrutura fizemos medidas de HRTEM, que são mostradas na próxima seção.

6.2 Caracterização estrutural (HRTEM)

As medidas de TEM nos forneceram alguns dos resultados mais consistentes de nossa pesquisa. Dentre esses resultados o mais evidente é a existência de dois regimes distintos na microestrutura das calotas, de acordo com o tamanho das esferas que suportam as multicamadas. Como vemos na

figura 6.5, sobre as esferas maiores, de 1000 e 500 nm, as multicamadas formam um filme contínuo, enquanto que nas esferas menores, de 100 e 50 nm, a calota segmenta-se em estruturas cônicas, semelhantes a pilares.

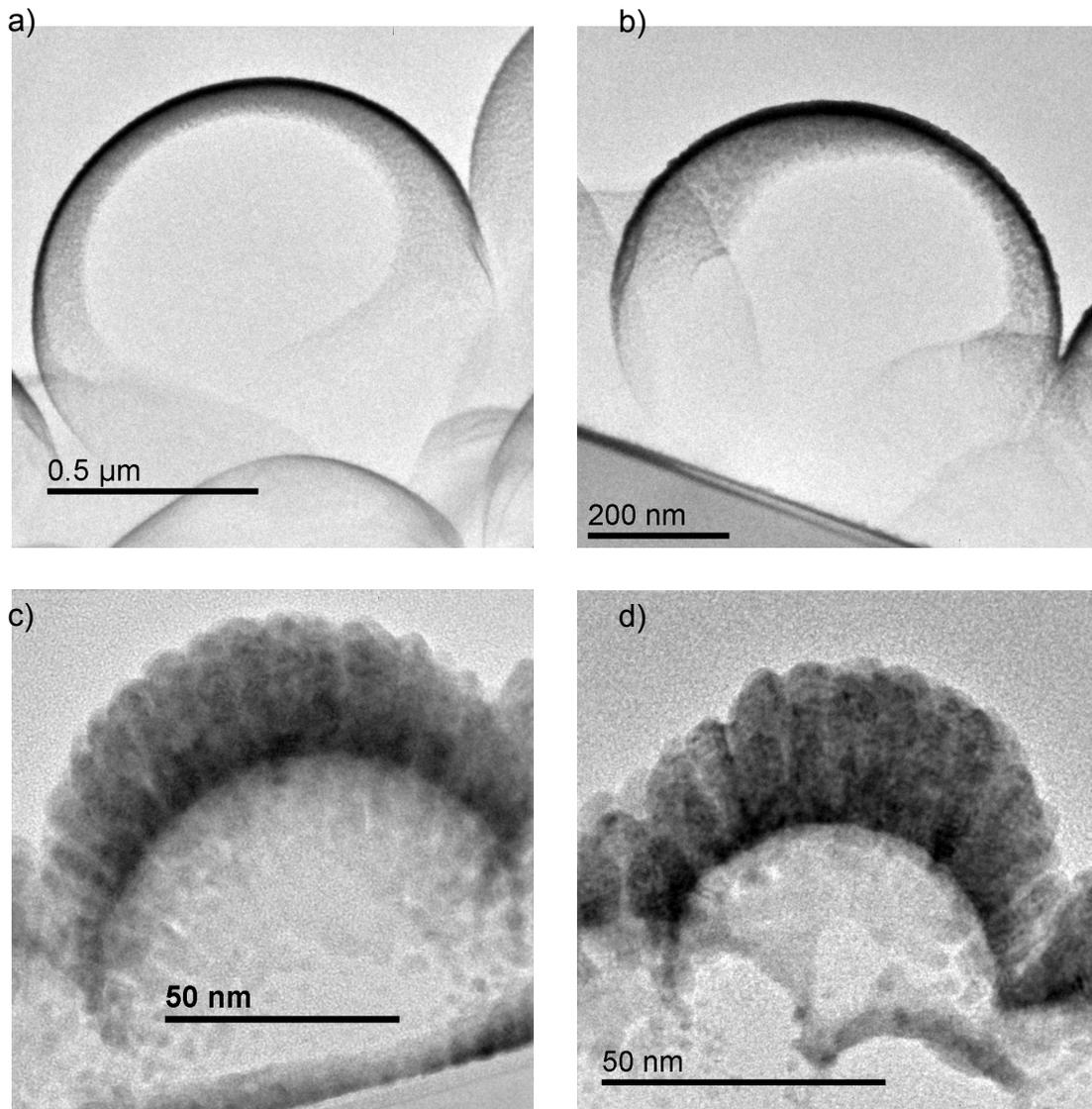


Figura 6.5: Imagens de TEM na seção transversal de calotas com diâmetros de 1000 nm (a); 500 nm (b); 100 nm (c); e 50 nm (d).

Para entender porque se dá essa diferença entre as calotas maiores e as calotas menores, vamos primeiro analisar a microestrutura do filme contínuo que compõe uma calota de 1000 nm de diâmetro (figura 6.6). A imagem de HRTEM mostra os detalhes da divisão em grãos e da modulação das camadas de Co e

Pd no topo da calota. Uma imagem com essa qualidade só é possível de ser obtida em uma região da amostra cuja seção transversal é extremamente fina, com espessura inferior à 50 nm, confirmando o sucesso do método de preparação de amostras empregado.

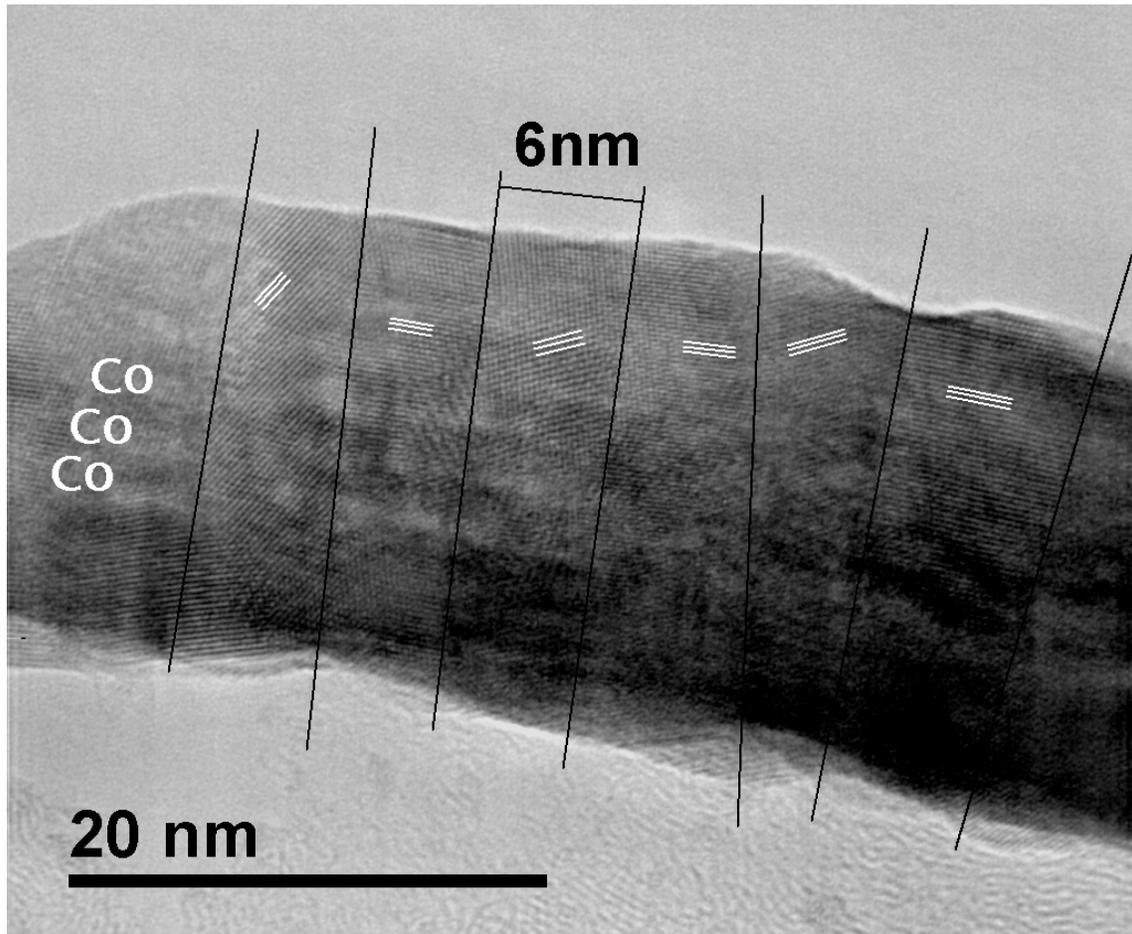


Figura 6.6: Imagem de HRTEM no topo de uma calota de 1000 nm, mostrando a continuidade e a modulação das camadas de Co e Pd. As regiões claras correspondem às camadas de Co (ver indicação na figura). A distribuição granular do policristal, como destacado pelas linhas guia pretas e brancas, corresponde a uma estrutura colunar com grãos de aproximadamente 6 nm de largura.

Além da continuidade do filme, é possível observar na figura 6.6 a modulação das camadas de Co e Pd. Por contraste Z as camadas de 0,8 nm de Co ($Z = 27$) aparecem na imagem como listras claras (indicadas na figura), enquanto as camadas de 1 nm de Pd ($Z = 46$) aparecem como listras escuras. Essa imagem é difícil de se obter, e nem todas as seis camadas de Co puderam

ser distinguidas. A figura 6.16, na seqüência, evidencia com maior nitidez essa modulação.

A informação mais importante da figura 6.6, no entanto, diz respeito à granularidade das multicamadas. A exemplo do que já foi observado na literatura para multicamadas Co/Pt depositados por *sputtering* sobre substratos planos de Si/SiO₂,⁹⁶ as multicamadas Co/Pd no topo da calota dividem-se em grãos com estrutura colunar e tamanho típico de ~ 6 nm. Esse resultado sugere que a deposição sobre um substrato de látex é semelhante à deposição sobre um substrato de Si/SiO₂. Na seção 5.3.3, quando comparamos medidas por Hall em substratos de Si/SiO₂ e vidro, o resultado foi o mesmo, reforçando a idéia de que as propriedades do filme são pouco influenciadas pelo substrato. O *buffer* de 10 nm de Pd desempenha um papel importante na formação dessa estrutura colunar de grãos e é o responsável por tal independência do substrato.

Na distribuição de grãos colunar mostrada acima, a razão entre a largura do grão (~ 6 nm) e o raio de curvatura da esfera (500 nm) é de $\sim 1/80$, ou seja, a deposição no topo da calota, assemelha-se a uma deposição sobre um substrato plano (raio de curvatura infinito). Por outro lado, no caso da menor esfera, cujo raio de curvatura é de ~ 25 nm, essa razão é de $\sim 1/4$, o que implica em uma forte influência da curvatura da esfera na microestrutura da calota. O resultado dessa deposição sobre uma superfície com grande curvatura (figura 6.7a) é que de um grão para outro não existe meramente uma mudança de orientação cristalográfica, há também uma segmentação da calota em uma estrutura de grãos na forma de pilares cônicos independentes.

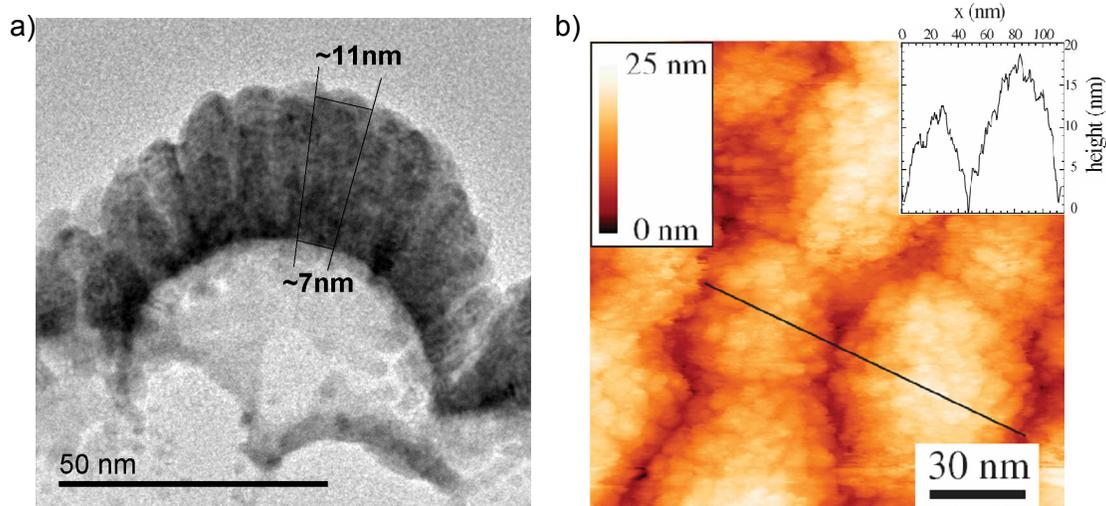


Figura 6.7: a) Imagem de HRTEM para uma calota de 50 nm, evidenciando a divisão das multicamadas em pilares cônicos com base inferior de ~7 nm e base superior de ~11 nm. b) Imagem de STM de calotas de 50 nm, revelando a rugosidade do filme. No detalhe está o perfil de altura ao longo da linha traçada. Figura (b) copiada da ref. 12.

Esses *nanopilares* em forma de cone, com base inferior de ~7 nm e base superior de ~11 nm, não estão de acordo com o apresentado na referência¹², de que em uma calota de 50 nm os grãos são simples entidades planares distribuídas em uma superfície curva. Essa afirmação baseou-se apenas na comparação dos tamanhos dos grãos na superfície de calotas de 50, 110 e 310 nm de diâmetro, compostas por multicamadas Pd(3)/[Co(0,3)/Pd(0,8)]_{x8}/Pd(0,8) (nm), medidos por microscopia de varredura por tunelamento (STM). A imagem de STM para calotas de 50 nm mostrada (figura 6.7a) é coerente com a segmentação em pilares que observamos por TEM. As implicações de tal segmentação no comportamento magnético das calotas serão discutidas na próxima seção.

Fizemos imagens de HRTEM em alta magnificação (figura 6.8) para sondar a estrutura cristalina dos grãos.

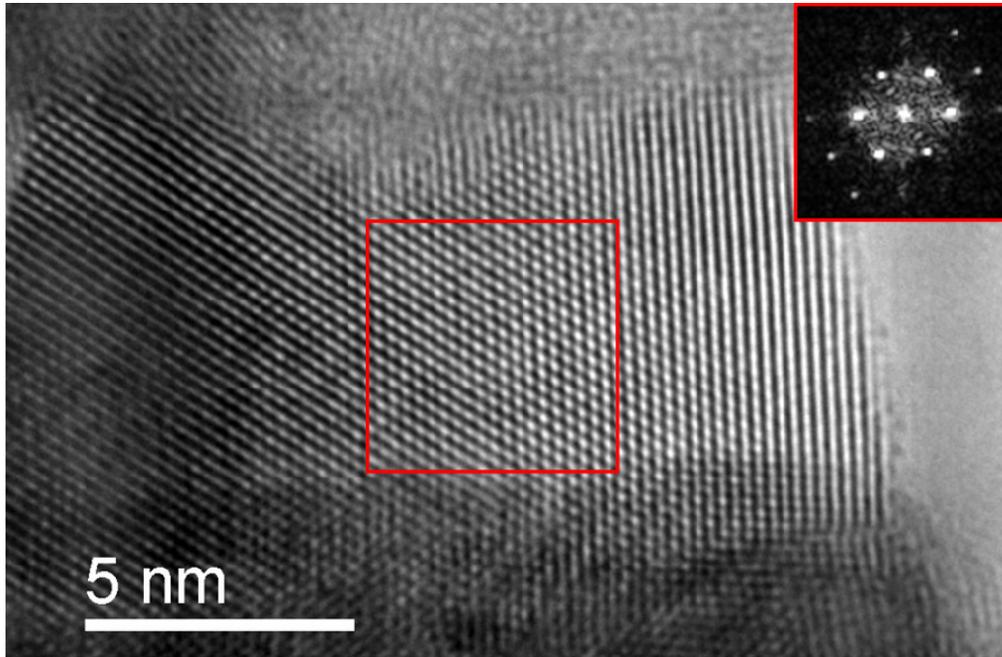


Figura 6.8: Imagem de HRTEM de um grão da calota de 500 nm, em que aparentemente é possível distinguir uma estrutura cristalina *fcc*.

A análise da transformada de Fourier dessa imagem de alta resolução (detalhe no canto da figura) nos sugere que os grãos formam uma textura *fcc* [111]. Porém, essa análise não foi conclusiva, pois aparentemente essa estrutura está deformada e ainda, o erro associado a esse tipo de análise não nos permite assertar com precisão a estrutura cristalina. Para elucidar essa estrutura seria necessário realizar medidas de difração de raios-x e/ou medidas de difração de elétrons em área selecionada (SAD) no TEM.

Outra propriedade estrutural que deve influenciar as características magnéticas das calotas é o gradiente de espessura (figura 6.9a), pois, como vimos nas seções 3.2 e 5.3.3, a anisotropia das multicamadas é profundamente dependente das espessuras das camadas, especialmente as de Co. O gradiente de espessura ao longo da calota é consequência do efeito de sombra que a geometria esférica da superfície induz na deposição. Como no processo de *sputtering* o alvo localiza-se distante dos substratos, que por sua vez são mantidos em rotação planetária (ver figura 5.7), é plausível supor uma deposição frontal e homogênea. No topo da calota a deposição assemelha-se àquela sobre um substrato plano, e a espessura da calota é igual à espessura nominal do

filme, ou seja, Pd(10)/[Co(0,8)/Pd(1)]_{x6}/Pd(1) (nm). Por sua vez, conforme nos aproximamos do equador da esfera, a deposição torna-se inclinada e, se a hipótese de uma deposição frontal for válida, a espessura da calota deve seguir uma função senoidal do ângulo de deposição (figura 6.9b). Supomos ainda, que as espessuras das várias camadas de Co e Pd variam todas à mesma proporção ao longo da calota.

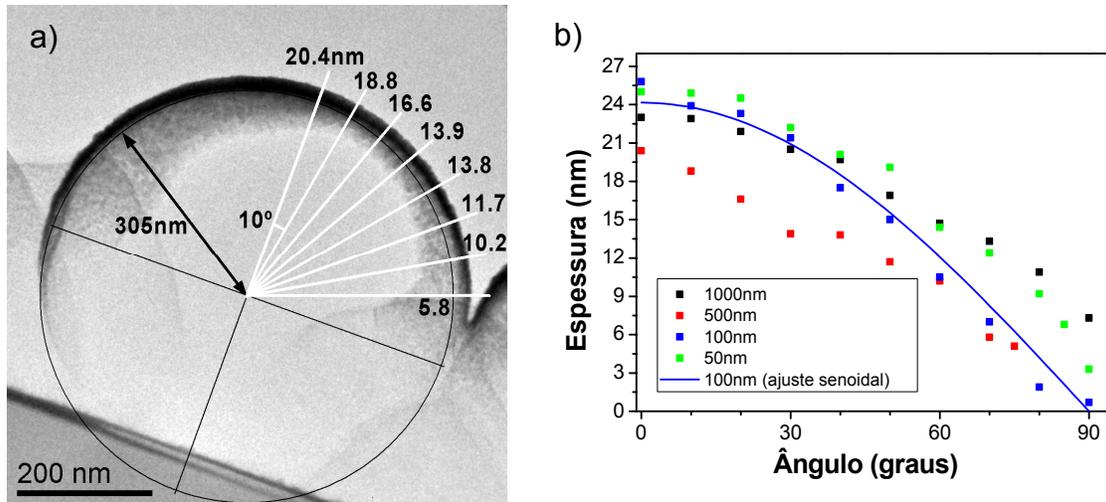


Figura 6.9: Gradiente de espessura das calotas. a) Imagem de TEM da calota de 500 nm mostrando os valores da espessura ao longo da calota (em nm). b) Gráfico com o gradiente de espessura para os quatro tamanhos de calotas. A linha azul representa um ajuste senoidal para a calota de 100 nm.

De fato, como vemos na figura 6.9a para a calota de 500 nm e na figura 6.9b para as calotas de todos os diâmetros, a espessura varia aproximadamente de ponto para ponto na calota seguindo o co-seno do ângulo formado entre o ponto* em questão e a direção normal ao plano do substrato. No topo da calota, o filme tem sua espessura nominal e próximo às bordas ele fica menos espesso. A linha azul no gráfico é um ajuste senoidal para os dados experimentais da calota de 100 nm.

Mais adiante, na seção 6.4.1, avaliamos que influências esse gradiente de espessura poderia exercer sobre a anisotropia efetiva das calotas. Em seguida,

* O centro da esfera é a origem do sistema de coordenadas para determinar as componentes desse ponto.

na seção 6.4.2, analisamos o efeito de uma deposição inclinada (o que ocorre próximo às bordas da calota) sobre a qualidade do filme.

6.3 Anisotropia radial em calotas de 100 e 50 nm

Como vimos, as calotas de 100 e de 50 nm apresentam uma estrutura segmentada em nanopilares (figura 6.10a). Se os nanopilares não tiverem acoplamento de troca uns com os outros, é razoável inferir que em cada nanopilar a anisotropia de forma induz uma magnetização preferencial ao longo do seu eixo, semelhante ao que acontece com uma agulha ferromagnética. Com base nesse raciocínio, chegaríamos à conclusão de que as calotas menores apresentam uma anisotropia efetiva radial, seguindo a orientação dos nanopilares. Tal anisotropia radial é exatamente o que havíamos conjecturado na seção 6.1.2, baseados nas curvas de magnetização para os arranjos de calotas de 100 e 50 nm (figuras 6.3 e 6.4). A coerência dessas duas idéias nos leva a crer que de fato os pilares são desacoplados e que a anisotropia efetiva tem uma distribuição radial. A figura 6.10b apresenta um esquema tridimensional de como seria a configuração da magnetização, orientada de acordo com essa anisotropia.

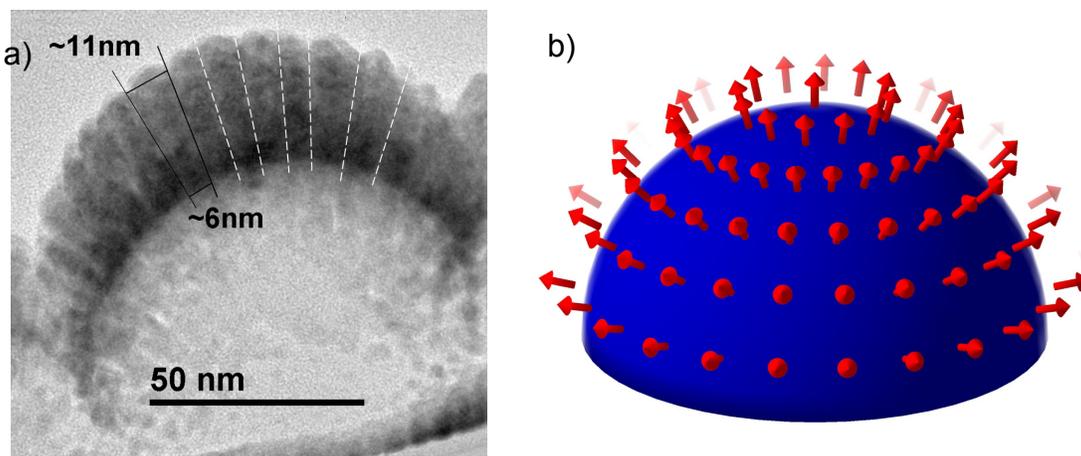


Figura 6.10: a) Imagem de HRTEM de uma calota de 100 nm, destacando com linhas tracejadas a segmentação da calota em nanopilares. b) Esboço da distribuição da magnetização para calotas com a proposta anisotropia efetiva radial.

Dessa forma, conseguimos correlacionar a coexistência entre anisotropia perpendicular e planar, evidenciada nas curvas de magnetização, com a microestrutura das calotas, obtida por imagens de HRTEM.

Para aprofundar essa investigação das calotas menores, buscamos, sem êxito, realizar medidas de MFM. Nessa escala de tamanho a resolução do microscópio passa a ser um limitante e é difícil obter boas imagens de MFM. Ainda, uma magnetização com distribuição radial não gera um forte contraste de MFM, apenas daria para ver distinção entre calotas magnetizadas em direções opostas (apontando para dentro, ou para fora da esfera), como na referência 1. No futuro, vale a pena persistir nessas tentativas de MFM, ou realizar medidas de XMCD-PEEM⁹⁷ (*X-ray magnetic circular dichroism - photoemission electron microscopy*), para ajudar a confirmar a configuração proposta para a magnetização (figura 6.10b).

6.4 Vórtices em calotas de 1000 e 500 nm

Discutimos nesta seção o resultado mais impactante deste trabalho de mestrado, e que dá título a esta dissertação, que é a formação de vórtices magnéticos nas calotas maiores, de 1000 e 500 nm. Primeiro analisamos o efeito do gradiente de espessura sobre a anisotropia efetiva das multicamadas em substratos planos, levando em conta apenas a anisotropia interfacial. Depois interpretando cuidadosamente imagens de MFM propomos a formação de vórtices magnéticos nas calotas, influenciada por sua curvatura. Por fim, mostramos simulações micromagnéticas que reproduzem a configuração magnética proposta, respaldando toda a argumentação a respeito dos vórtices magnéticos.

6.4.1 Correlação entre anisotropia e gradiente de espessura

Com o objetivo de avaliar a variação da anisotropia efetiva ao longo da calota magnética, devido ao gradiente de espessura, depositamos sobre substratos planos (Si/SiO₂) multicamadas compostas por frações ($f = 3/4, 1/2$ e

1/4) das espessuras do filme original ($f = 1$), Pd(10.f)/[Co(0,8.f)/Pd(1.f)]_{x6}/Pd(2), e caracterizamos esses filmes por EHE. Mantendo constante apenas a espessura de 2 nm da camada protetora, a qual não esperamos influenciar a anisotropia efetiva, mas serve para prevenir oxidação, preparamos as seguintes frações do filme original:

- $f = \frac{3}{4}$: Pd(7,5)/[Co(0,6)/Pd(0,75)]_{x6}/Pd(1,25);
- $f = \frac{1}{2}$: Pd(5)/[Co(0,4)/Pd(0,5)]_{x6}/Pd(1,5);
- $f = \frac{1}{4}$: Pd(2,5)/[Co(0,2)/Pd(0,25)]_{x6}/Pd(1,75) (nm).

Na produção dessas amostras está implícita a assunção de que, na calota, as espessuras das camadas de Co e Pd variam proporcionalmente ao gradiente espessura de todo o filme.

A figura 6.11a mostra as curvas da componente perpendicular da magnetização para as quatro amostras, permitindo sondar a dependência da anisotropia efetiva com o gradiente de espessura das calotas. A região correspondente a cada curva de magnetização está destacada na figura 6.11b para uma calota de 500nm, seguindo a associação de cores. A curva em vermelho corresponde ao filme com a espessura do topo da calota ($f = 1$), a curva em magenta corresponde ao filme a 40° do topo ($f = 3/4$), e assim por diante.

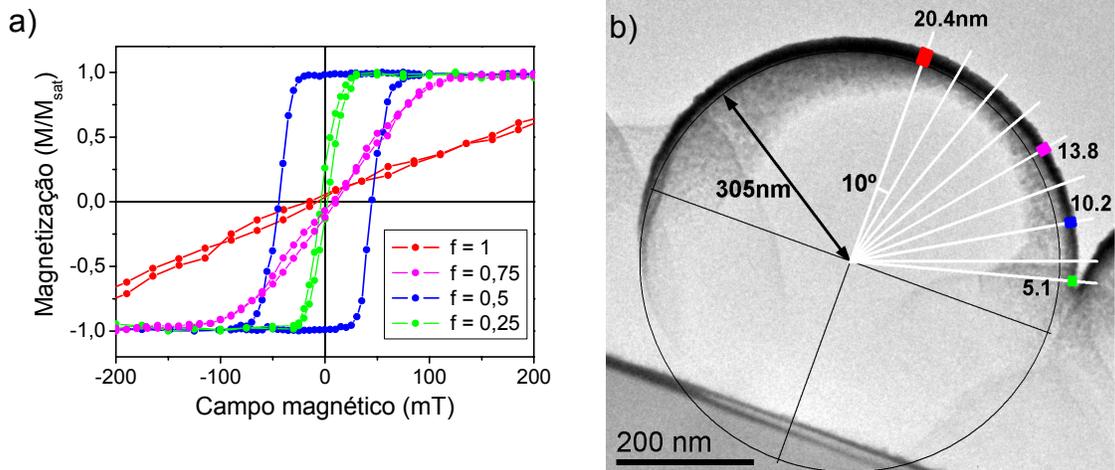


Figura 6.11: a) Imagem de TEM do gradiente de espessura em uma esfera de 500 nm, destacando as regiões com espessuras correspondentes aos filmes depositados sobre substrato plano. b) Curvas de magnetização para multicamadas sobre substrato plano Pd(10.f)/[Co(0,8.f)/Pd(1.f)]_{x6}/Pd(2) (nm), simulando o gradiente de espessuras. As cores das curvas de (b) correspondem às regiões destacadas em (a).

Coerente com o que foi visto nas seções 3.2 e 5.3.3, as curvas de magnetização da figura 6.11a indicam claramente que à medida que as espessuras de Co e Pd diminuem, a anisotropia efetiva passa de planar (curva vermelha) para perpendicular. Essa anisotropia perpendicular é máxima para $f = 1/2$, ou seja, para as multicamadas Pd(5)/[Co(0,4)/Pd(0,5)]_{x6}/Pd(1,5), que apresentam 100% de magnetização remanente, uma grande coercividade e um ciclo de histerese quadrado. Para $f = 1/4$ (curva verde) já não há continuidade nas camadas de Co e Pd, o que resulta em uma pequena magnetização remanente.

Baseados nesse possível perfil de anisotropia, onde só é levada em conta a anisotropia de interface, podemos presumir que a configuração da magnetização na calota seria tangente à calota no seu topo (anisotropia planar), onde o filme possui a espessura nominal, e radial mais próximo às bordas (anisotropia perpendicular), onde a espessura é muito menor. A figura 6.12 representa um esboço de como seria essa distribuição de magnetização em um corte da calota.

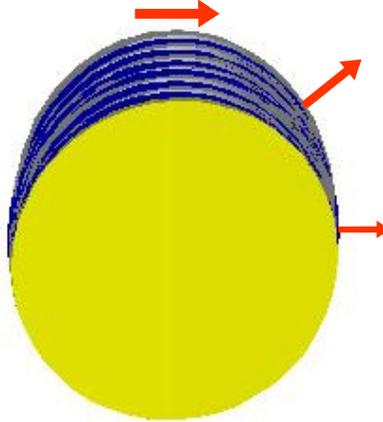


Figura 6.12: Esboço da suposta distribuição da magnetização em uma calota a partir do perfil de anisotropia sugerido pelo gradiente de espessura.

Vale ressaltar que essa tentativa de traçar um perfil de anisotropia ao longo da calota considera apenas o papel da anisotropia de interface, sem levar em conta a anisotropia de forma, que, como veremos a seguir, é de suma importância. A ideia proposta na figura 6.12, de uma magnetização quase que exclusivamente planar, está em desacordo com as medidas de magnetização, que apontam para a coexistência de uma componente planar e uma perpendicular. A primeira análise das medidas de MFM joga por terra a hipótese acima para a distribuição da magnetização na calota.

6.4.2 Análise de MFM

Medidas de MFM nos permitiram averiguar qual a configuração magnética que as calotas assumem. A figura 6.13 mostra uma imagem de MFM (AFM) no modo de frequência (amplitude) para calotas de 1000 nm obtida no estado remanente perpendicular*. O contraste de MFM é proporcional à derivada segunda da componente perpendicular do campo magnético produzido pela amostra (ver seção 5.6), o que requer cuidado ao interpretar as imagens, pois mais de uma configuração magnética pode dar origem ao mesmo tipo de contraste. Para assegurar que o contraste observado não advém de artifícios

* Antes da medida, a amostra é magnetizada por um campo externo na direção perpendicular ao substrato de Si.

Nas calotas de 500 nm o mesmo tipo de imagem de MFM foi observada, apenas com o contraste no topo da calota na direção oposta ao do anel (figura 6.14).

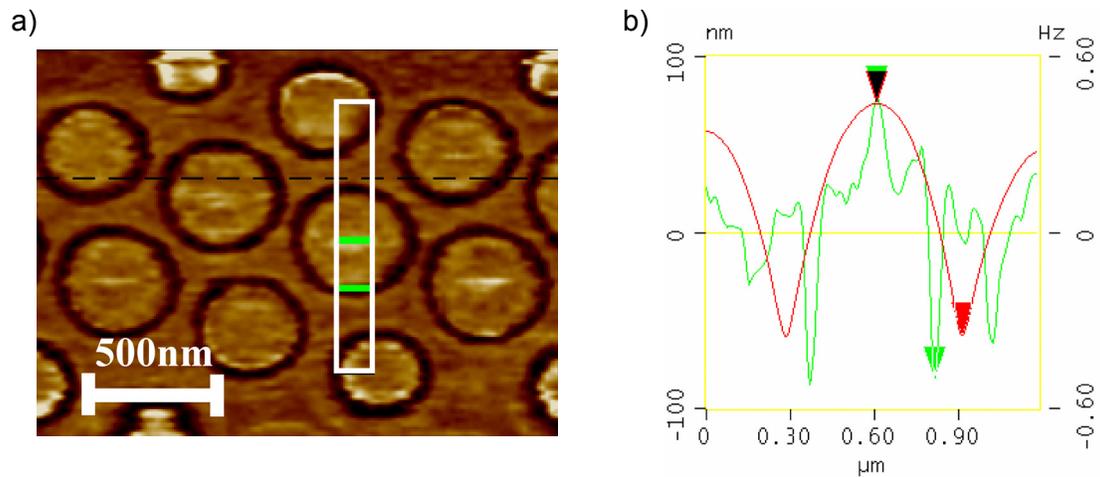


Figura 6.14: Imagem MFM (a) para calota de 500 nm e perfil (b) do sinal de MFM (verde) e AFM (vermelho) na região indicada em (a), mostrando a posição do anel e da região central, em comparação com o perfil topográfico da calota.

A figura 6.11b mostra os perfis de MFM e AFM da região delimitada na figura 6.11a. As posições do anel (escuro) e do contraste central (claro) estão indicadas na figura 6.11b por um marcador verde. Perceba que o contraste claro coincide com o topo da calota, e que o anel é simétrico em relação ao perfil do relevo.

Nas imagens de MFM a região sem contraste magnético indica que não há linhas de campo saindo da calota naquela região. Sua simetria circular nos leva a crer que a magnetização ali é tangente à calota e forma caminhos fechados, minimizando a energia magnetostática, justificando essa ausência de linhas de campo saindo do material. Aliado a esse raciocínio, o contraste no topo da calota, que ora tem seu sinal igual ao do anel, ora oposto, indica que nessa região central há linhas de campo saindo da calota e, portanto, magnetização perpendicular. Essas características nos permitem considerar (ver seção 2.6.2) que um vórtice de magnetização se forma nas calotas. A estrutura tridimensional suposta para esse vórtice é como segue: próximo ao equador da esfera a

magnetização é tangente à calota, mas perpendicular ao plano do substrato (anel com forte contraste); à medida que nos aproximamos do topo da calota essa magnetização continua tangente à calota, porém descreve caminhos fechados (região sem contraste), formando a base do vórtice; no topo da calota, dominada pela energia de troca, a magnetização deixa de ser tangente à calota e aponta radialmente, formando o núcleo do vórtice. Essa configuração magnética realizada pelo MFM está em acordo com as medidas de magnetização (figuras 6.3 e 6.4), que contém uma componente perpendicular e uma componente planar na magnetização. Uma representação esquemática de tal configuração é mostrada na figura 6.15 abaixo.

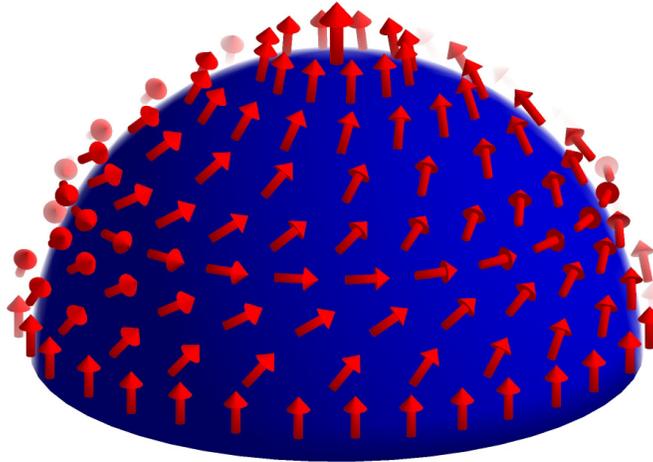


Figura 6.15: Desenho esquemático da configuração magnética do proposto vórtice tridimensional formado nas calotas.

Um dos principais resultados que obtivemos e que pode ter bastante impacto no estudo de vórtices magnéticos, é que a largura do núcleo dos vórtices tridimensionais é cerca de 10 vezes maior do que a largura dos núcleos mostrados na literatura para discos planos (~ 10 nm). Obtivemos vórtices de aproximadamente* 300 e 85 nm para as calotas de 1000 e 500 nm, respectivamente, mostrando que também há uma dependência do tamanho do

* Esse é um valor estimado, pois não é possível precisar o tamanho do núcleo apenas por medidas de MFM.

núcleo com o raio de curvatura da calota. A origem desse aumento no núcleo do vórtice deve-se, provavelmente, à própria geometria tridimensional da calota, a qual permite que a magnetização tenha uma componente perpendicular mesmo sendo tangente à superfície da calota. A curvatura da calota, ou seja, a anisotropia de forma, parece ser, portanto, um fator determinante para a formação desses vórtices tridimensionais, diferentemente do que acontece em discos, em que o núcleo do vórtice é consequência apenas da minimização da energia de troca. Essa observação de um vórtice tridimensional com essas características é, até onde sabemos, pioneira, e se essa contribuição da curvatura para formação do vórtice e determinação do tamanho do seu núcleo se confirmar, esse trabalho pode representar um grande progresso no estudo de vórtices magnéticos.

Aparentemente, a variação de anisotropia oriunda do gradiente de espessura não desempenha grande papel na determinação da anisotropia efetiva das calotas. Acreditamos que isso se deve à degradação na qualidade das interfaces, induzida pela grande inclinação da deposição perto do equador das esferas. A figura 6.16 mostra duas imagens de TEM de uma mesma calota de 1000 nm. Nestas imagens é possível ver a modulação das camadas no topo da calota (figura 6.16a), e a formação de grãos sem distinção de camadas a um ângulo de 60° do topo (figura 6.16b). A anisotropia perpendicular (radial) que supostamente teria lugar na região próximo da borda (figura 6.14), não se consolida, pois ela depende da qualidade das interfaces, as quais não são bem definidas.

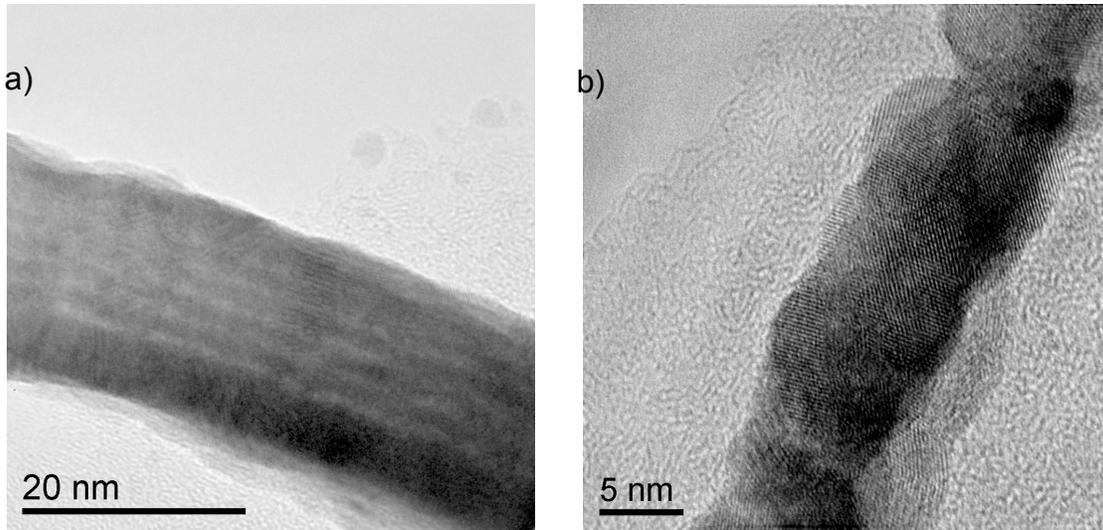


Figura 6.16: a) Imagem de HRTEM no topo de uma calota de 1000 nm, mostrando a modulação das camadas de Co (claro) e Pd (escuro). b) Granularidade do filme a um ângulo 60° do topo da esfera.

6.4.3 Simulações micromagnéticas

Para confirmar tanto a manifestação de vórtices tridimensionais quanto a influência da curvatura da calota sobre suas propriedades, propostos na seção anterior, foram feitas simulações micromagnéticas para as calotas, levando em conta apenas a interação dipolar. Todas as simulações apresentadas aqui foram feitas por Emilio De Biasi*. Nessas simulações foi usado um Hamiltoniano de Heisenberg modificado, dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{D}_i - \mu \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{H}_{ext}. \quad (48)$$

O primeiro termo corresponde ao acoplamento ferromagnético (J é a constante de troca), o segundo diz respeito à interação dipolar, e o último é a energia Zeeman (μ é o momento magnético por célula, e \vec{S}_i é a direção do momento magnético da célula i). \vec{D}_i e \vec{H}_{ext} são respectivamente, o campo dipolar e o campo externo aplicado, com

* Embora não tenha sido o autor dessa dissertação quem realizou o trabalho de simulação, elas são apresentadas aqui por completeza.

$$\overline{D}_i = \mu \sum_j \frac{-\overline{S}_j}{r_{ij}} + 3\mu r_{ij} \frac{\overline{S}_j \cdot \overline{r}_{ij}}{r_{ij}^5}. \quad (49)$$

Foi levada em conta a variação senoidal da espessura da calota, como observada nas imagens de TEM (figura 6.9). É importante destacar que esse Hamiltoniano não considera a anisotropia de interface. Apenas a anisotropia de forma está naturalmente presente no termo dipolar integrado sobre todos os momentos magnéticos da calota. A configuração da magnetização foi obtida minimizando a energia total a partir de métodos de gradiente⁹⁸. Resultados similares foram obtidos usando o método de Monte Carlo*. Os parâmetros usados nas simulações foram[†], $J = 1 \times 10^{-6}$ erg/cm, $M_s = 700$ emu/cm³ e tamanho da célula de 5 nm. A simulação segue o protocolo experimental e foi feita no estado de remanência, depois de aplicar um campo perpendicular ao plano do substrato de Si. A figura 6.17 mostra uma vista de cima da configuração magnética obtida pelas simulações para a calota de 500 nm.

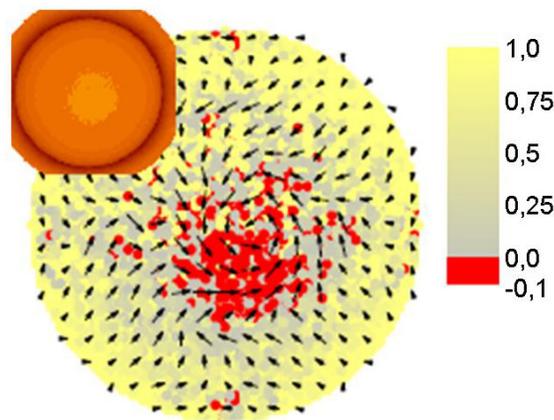


Figura 6.17: Vista superior da configuração magnética de uma calota de 500 nm obtida por simulação micromagnética. A escala de cores indica a componente perpendicular da magnetização. Vermelho significa componente perpendicular negativa. No detalhe, a imagem de MFM correspondente a esta configuração.

* Essas simulações de Monte Carlo foram realizadas por Fortunato Meneses (UFL).

† Para converter as unidades do sistema gaussiano em unidades do SI ver referência 3, ou apêndices de qualquer livro-texto de eletromagnetismo.

Nesta figura, é possível observar os momentos apontando para cima na borda da calota, e no seu topo vê-se a formação de um vórtice com o núcleo magnetizado perpendicularmente e apontando para baixo (regiões em vermelho). No detalhe do canto superior esquerdo, é mostrado o contraste de MFM correspondente a essa configuração de magnetização, evidenciando uma clara concordância com os resultados experimentais (figuras 6.13 e 6.14). Esse resultado foi obtido calculando a derivada segunda da componente z do campo gerado pela magnetização da calota, em uma varredura a uma altura de 10 nm de sua superfície.

Essas simulações confirmam, portanto, a formação de vórtice magnéticos tridimensionais nas calotas compostas por multicamadas com anisotropia intrínseca planar. Esse resultado é coerente com todas as caracterizações que fizemos, desde medidas de magnetização por MOKE e SQUID, que apontam para a existência de uma pronunciada componente da magnetização perpendicular ao plano do substrato (região anelar e núcleo do vórtice), até as imagens de MFM, que sugerem fortemente a existência desses vórtices. Mesmo a análise estrutural por TEM, em que observamos uma deterioração da qualidade das camadas próximo às bordas da calota, é contemplada pelas simulações, pois, como dissemos acima, nenhum termo de anisotropia interfacial está incluso. Isso vem reforçar a idéia de que o gradiente de espessura não desempenha grande papel, e de que a configuração da magnetização é dominada pela anisotropia de forma, a qual depende intimamente da curvatura da calota.

7. Conclusões e perspectivas

O aparecimento de vórtices tridimensionais em arranjos de calotas magnéticas, compostas por um filme com anisotropia intrinsecamente planar, configura o resultado mais importante desse trabalho. Como vimos na seção 2.6.2, vórtices magnéticos têm grande apelo tanto do ponto de vista fundamental quanto do ponto de vista aplicado. O sistema nano-estruturado que estudamos tem a vantagem de ser obtido muito facilmente a partir da técnica de dispersão auto organizada de nanoesferas, sem necessidade de complexos e caros sistemas de litografia.

Relacionando medidas de magnetização por MOKE e SQUID, imagens de TEM e de MFM e simulações micromagnéticas, chegamos à conclusão de que, em calotas de 1000 e 500 nm, a manifestação dos vórtices tridimensionais é dominada pela geometria curva da calota. Tal curvatura permite à magnetização ter uma componente perpendicular ao plano do substrato de Si mesmo sendo tangente à esfera, favorecendo a magnetização perpendicular do núcleo do vórtice. Essa influência da curvatura (anisotropia de forma) traduz-se em vórtices com núcleos até 10 vezes mais largos do que os núcleos de vórtices apresentados na literatura (~ 10 nm) para sistemas bidimensionais, evidenciando que nos sistemas tridimensionais a formação desse núcleo não é apenas uma exigência da minimização da energia de troca, mas é induzido também pela anisotropia de forma. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que vórtices tridimensionais são observados, especialmente com essas características notáveis. Essa contribuição da forma para o surgimento dos vórtices, nos leva a crer que é possível conseguir vórtices em calotas magnéticas com dimensões menores do que as dimensões dos discos comumente usados para a obtenção de vórtices. Vale ressaltar também que como existe alguma dependência do tamanho do núcleo do vórtice com o tamanho da esfera, ou seja, com a curvatura, pode-se pensar em adequar o tamanho do núcleo a necessidades

específicas, utilizando esferas com curvaturas distintas. Essas hipóteses representariam um grande avanço na tentativa de produzir mídias de gravação baseadas em vórtices, que tenham densidades de armazenamento competitivas com a tecnologia atual. Embora acreditemos que a geometria em calotas possa expandir o limite dos vórtices magnéticos para dimensões menores, o que temos são apenas indícios. Um estudo detalhado, experimental e/ou baseado em simulações, que comprove ou não essa conjectura é necessário e fica como perspectiva.

Nas calotas com dimensões de 100 e 50 nm que estudamos não observamos a formação de vórtices. Nessas calotas menores, a configuração magnética é regida pela microestrutura da calota, que, como observamos por imagens de TEM, forma uma estrutura segmentada em pilares cônicos radiais. Devido à anisotropia de forma em cada pilar, a estrutura segmentada dá origem a uma anisotropia efetiva radial, o que é coerente com as caracterizações magnéticas feitas. Apesar de não permitir a comprovação da suposição de que a curvatura da calota facilita a formação de vórtices*, esse resultado é em si bastante promissor. A partir de um filme com anisotropia intrinsecamente planar, conseguimos obter um sistema cuja anisotropia efetiva tem uma forte componente perpendicular. Esses sistemas com anisotropia radial podem ter implicações na produção de mídias de gravação nano-estruturadas, caso seja possível produzir calotas com anisotropia oblíqua¹³ seguindo esse princípio de anisotropia induzida pela microestrutura segmentada. Fica como sugestão a realização de um trabalho investigando essa possibilidade. Se a hipótese for confirmada, o mecanismo de indução de anisotropia oblíqua por segmentação da calota constituiria uma forma mais versátil[†] de produção de uma mídia

* Para realizar um estudo experimental da formação de vórtices em calotas de tamanho reduzido, seria necessário partir de um filme que não forme estruturas de pilares radiais como as multicamadas Co/Pd. Um bom candidato é a liga Permalloy (Ni/Fe), que tem anisotropia muito fraca e é amplamente explorada na literatura no contexto dos vórtices magnéticos.

† Filmes com anisotropia intrínseca planar são bem mais fáceis de se obter do que filmes com anisotropia perpendicular.

oblíqua, do que aquele apresentado por M. Albrecht et al.¹, o qual se baseia em um filme de Co/Pd com anisotropia intrínseca perpendicular.

Como vimos na seção 6.2, o *buffer* de 10 nm de Pd dos nossos filmes desempenha um papel importante na formação da estrutura de grãos colunar nas calotas maiores (filme contínuo). Assim, nas calotas menores, esperamos que o *buffer* de Pd seja o responsável pela segmentação em pilares das calotas. Se essa expectativa se confirmar, é razoável concluir que, em uma calota formada por uma camada de Pd puro, a segmentação em pilares também ocorrerá. Baseados nesse raciocínio, tivemos a idéia de estudar o possível surgimento de ferromagnetismo em calotas segmentadas de Pd, a exemplo do que acontece com filmes de Ge depositados sobre arranjos de nanoesferas^{77,78}. Foi recentemente reportado na literatura^{99,100,101,102} que nanopartículas de Pd (grande razão *átomos de superfície/átomos internos*) podem apresentar ferromagnetismo gerado pelos átomos de superfície, que sofrem mudanças na sua estrutura eletrônica e passam a obedecer ao critério de Stoner para o ferromagnetismo*. Nossa idéia é investigar se esse mesmo tipo de fenômeno pode acontecer em calotas segmentadas, pois esperamos que os átomos próximos à região entre pilares possam obedecer ao critério de Stoner. Esse estudo foi iniciado e faz parte do trabalho de mestrado do bolsista do nosso grupo José Jadsom Sampaio. Já preparamos algumas amostras, e iniciamos caracterizações magnéticas por SQUID. Ainda não conseguimos observar nenhum efeito magnético, porém a caracterização ainda está numa fase preliminar. Caso algum efeito magnético interessante seja observado, pretendemos fazer medidas de TEM para correlacionar as propriedades magnéticas e estruturais.

Uma sugestão é fazer um trabalho de TEM, semelhante ao apresentado aqui, para as calotas de Ge, e investigar qual a influência da microestrutura das calotas no ferromagnetismo observado, corroborando ou não as explicações dadas na literatura^{77,78}.

* Ver seção 7.3 da referência 21.

O estudo da microestrutura das calotas magnéticas iniciado nesse mestrado não está acabado. Pretendemos continuar as investigações com medidas de curvas de histerese em pontos distintos das calotas por SNOM-MOKE, em colaboração com o professor Antônio Domingues dos Santos (LMM-USP). Para contornar os problemas de aderência das esferas no substrato, propomos fazer um tratamento térmico antes da deposição das multicamadas, de modo que as esferas fiquem grudadas no substrato.

Submetemos ainda um projeto para medir outras características dos vórtices, como sua quiralidade, por XMCD-PEEM⁹⁷ (*X-ray magnetic circular dichroism - photoemission electron microscopy*) no síncrotron ELETTRA, em Trieste-IT. Este experimento, além de permitir sondar diretamente a quiralidade dos vórtices, possibilitará comprovar de uma forma definitiva (sem lançar mão de artifícios como simulação) a existência de tais vórtices, pois esta técnica permite obter de forma direta a configuração de momentos magnéticos de um sistema.

Naturalmente, pretendemos seguir com as tentativas de obter calotas com *exchange bias*, e investigar a configuração da magnetização nesses sistemas. Duas possibilidades são imaginadas para futuras amostras a serem produzidas. Uma delas é fazer a deposição com campo aplicado, para evitar assim a necessidade de resfriamento com campo. A outra é utilizar esferas de outro material que não se degrade facilmente com a temperatura, por exemplo, sílica.

Outra interessante perspectiva é medir por FMR a anisotropia efetiva nas calotas, para filmes com anisotropia intrínseca planar, perpendicular, e com *exchange bias*. Esse estudo já foi iniciado em colaboração com o professor Alessandro Martins (UFG-Jataí).

Como uma última sugestão, consideramos que seria interessante expandir o estudo que fizemos para calotas com tamanhos intermediários aos dois regimes que observamos, identificando em qual tamanho o comportamento da microestrutura das calotas sofre uma transição.

Preparação de arranjos bidimensionais de esferas

O procedimento para obtenção de arranjos bidimensionais de esferas densamente empacotadas pelo processo de dispersão auto-organizada seguiu as etapas seguintes. Todos os procedimentos foram feitos no laboratório de microfabricação (LMF), e no Laboratório de Síntese Química (LSQ).

• Material utilizado

- Substratos de silício [111] com 0,3 mm de espessura.
- N-metil-pirrolidona (removedor do SU 8), *Micro Chem.*
- Detergente neutro Extran 5%, *Merck*, MA 02.
- Esponja de PVA, *Rippey Corporation*.
- Ácido sulfúrico, *Synth*, P. A..
- Peróxido de hidrogênio (30%), *Merck*, P. A..
- Álcool isopropílico, *J. T. Baker*, grau eletrônico (99,5%).
- Nitrogênio comprimido.
- Esferas de poliestireno dispersas em água, *Alfa Aesar* 2,5 wt% (concentração em porcentagem de massa), com diâmetros de 1000, 500, 100 e 50 nm.
- Micropipetas de 0,2 - 2 μL e 10 - 100 μL , *Eppendorf*.

• Limpeza do substrato

- Cortar* os *wafers* de Si [111] no tamanho desejado (no nosso caso, quadrados de 7x7 mm). Para o corte é necessário colar vários *wafers* uns nos outros para evitar que eles quebrem. Limpar o resíduo de cola

* Si [111] é difícil de clivar, por isso foi feito um corte com serra. Não escolhemos Si [111] por nenhuma razão especial, simplesmente era o substrato que dispúnhamos no laboratório.

que permanece nos substratos através de um banho quente ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) no removedor N-metil-pirrolidona.

- Esfregar cada substrato individualmente com esponja de sala-limpa (esponja macia que não risca o substrato) umedecida com detergente neutro 5%.

- Verificar a qualidade da limpeza com microscópio. Caso não esteja satisfatório, repetir o procedimento acima por mais tempo.

- Em um béquer preparar solução piranha (duas partes de ácido sulfúrico para uma parte de peróxido de hidrogênio). Colocar primeiro o peróxido de hidrogênio no béquer e em seguida lentamente despejar o ácido. Todo processo deve ser feito com muito cuidado, respeitando o uso de equipamentos de proteção individual necessários. A solução piranha é muito quente e extremamente corrosiva.

- Mergulhar os substratos na solução piranha por 30 min. Se a solução esfriar, aquecê-la externamente em uma chapa quente.

- Retirar os substratos da solução piranha e mergulhar-los em um béquer com fluxo de água deionizada.

- Sobre um papel absorvente (papel de filtro, por exemplo), molhar os substratos um por um com isopropanol e secar com um jato de N_2 . Isso evita marcas de secagem.

- Por fim verificar ao microscópio ótico a qualidade da limpeza.

- **Plasma de O_2**

- Submeter os substratos limpos a um plasma de oxigênio para alterar quimicamente a superfície de Si e torná-los hidrofílicos.

- Usar plasma de O_2 com potência de 100 W e pressão de O_2 de 600 mTorr, por 30 min.

- Efetuar a deposição imediatamente após retirar os substratos do plasma.

• Deposição das esferas

- Sobre a bancada, preparar os seguintes materiais: micropipetas (com caixas de ponteiros), béquer com isopropanol, tubos eppendorf com suspensões de esferas de diferentes tamanhos, placa para observação no microscópio*, porta-substratos.
- Colocar os substratos sobre a placa de alumina, espaçados de ~ 1 cm, pois se o isopropanol vazar de um substrato não interfere na deposição de outro.
- Com a maior micropipeta, gotear $20 \mu\text{L}$ de isopropanol sobre cada substrato.
- Com a menor micropipeta, despejar dentro do isopropanol uma quantidade de suspensão de esferas de látex suficiente para cobrir todo o substrato com uma monocamada de esferas (ver observação 3 abaixo, sobre o cálculo dessas quantidades).
- Esperar aproximadamente 10 min para que toda a secagem aconteça e verificar a organização dos arranjos no microscópio ótico[†]. A figura A.1 mostra um arranjo típico para as esferas de 1000 nm visto com o microscópio ótico. O aspecto a olho nu dos substratos com esferas é visto na figura A.2.

* Usamos uma placa de alumina, mas pode-se usar também uma placa de vidro, por exemplo.

[†] Em geral, acompanhamos a secagem no microscópio ótico, e ao término da deposição verificamos a qualidade do ordenamento. Descartamos os substratos insatisfatórios.



Figura A.1: Imagem do arranjo de esferas de 1000 nm ao microscópio ótico.



Figura A.2: Foto dos substratos produzidos. É possível ver o colorido provocado pela difração da luz na rede de esferas.

Obs. 1: Não se deve limpar mais de 20 substratos de cada vez, pois eles podem arranhar uns aos outros dentro dos béquers.

Obs. 2: A parte posterior do substrato não deve ser identificada com lápis marcador, pois a tinta é borrada pelo isopropanol. Fazemos a identificação do tamanho das esferas na tampa do porta-amostras.

Obs. 3: Estimamos a quantidade de suspensão necessária para cobrir o substrato com uma monocamada de esferas, levando em conta a concentração da suspensão (2,5 wt%), o tamanho das esferas, o fator de empacotamento da rede bidimensional hexagonal e a área do substrato. Para a concentração que usamos e o tamanho do substrato, os volumes correspondentes a cada tamanho de esfera são: 1,3 μL (1000 nm); 0,65 μL (500 nm); 0,13 μL (100 nm); e 0,065 μL (50 nm). Como não é possível depositar menos de 0,2 μL com a micropipeta que dispomos, depositamos esse mínimo para o caso de 100 e 50 nm.

Apêndice B

Amostras em seção transversal para HRTEM

A preparação de amostras em seção transversal para HRTEM, das calotas magnéticas compostas por multicamadas Co/Pd ou Co/Pt que cobrem arranjos de nano-esferas de látex depositados sobre substratos de Si [111], é descrita abaixo. Todos os procedimentos foram feitos no Laboratório de Microscopia eletrônica (LME) e no Laboratório de Microfabricação (LMF).

• **Equipamentos utilizados**

- Chapa controladora de temperatura.
- Ferramenta de corte com serra diamantada *Diamond Wheel Saw-Model 650* da *Gatan*.
- Microscópio ótico *Leica* com medidor de espessura Mitutoyo adaptado.
- *Disc Grinder 623* da *Gatan*.
- *Dimple Grinder 656* da *Gatan*.
- *Duo Mill 600* da *Gatan*.

• **Material utilizado**

- Cola condutora especial G1. Essa cola polimeriza rapidamente quando aquecida a 140°C e tem uma excelente resistência térmica e mecânica, mesmo a pequenas espessuras. O tempo de polimerização cresce exponencialmente quanto menor a temperatura de cura. Para preparar a G1 utiliza-se 10 partes de resina (cor branca) para 1 parte de endurecedor (cor marrom). Sempre conservar a cola preparada, a resina e o endurecedor em geladeira.
- Faca de diamante.
- Pedacos de Teflon.
- Cera amarela comum.
- Suporte de amostra metálico para serra de diamante.

- Líquido para corte com serra de diamante.
- Canudo de latão.
- Acetona.
- Lixas d'água 300 e 2000.
- Palitos de madeira.
- Suporte de amostra transparente para *Dimple Grinder*.
- Cera transparente.
- Vidro com superfície esponjosa para polimento.
- Alumina ($1\ \mu\text{m}$).
- Pasta abrasiva de diamante ($2 - 4\ \mu\text{m}$).
- Sabão neutro.
- Cotonetes.
- Isopropanol.
- Manipulador de amostras por sucção. Esse manipulador é feito com uma agulha de soro desgastada para ficar com a ponta reta, e é usado para manipular delicadamente as amostras depois de prontas para TEM.

- **Obtenção de discos de $400\ \mu\text{m}$ de espessura**

- Colocar a chapa quente para aquecer a uma temperatura de 60°C .
- Escolher duas amostras com boas regiões de esferas dispostas em monocamadas densamente empacotadas. Usar de preferência duas amostras com esferas diâmetros diferentes para facilitar a identificação de cada amostra no TEM.
- Riscar com uma faca de diamante atrás de cada amostra a região de interesse (onde estão as monocamadas de esferas).
- Sobre um pedaço de Teflon, colocar uma amostra, espalhar com um palito de madeira uma pequena quantidade de cola G1 (com todo cuidado para não tocar na amostra e arrancar as esferas), e colar a segunda amostra contra a primeira, de forma que as regiões de interesse coincidam (as calotas ficam no meio desse “sanduíche”, envoltas em G1). Não pressionar as uma amostra contra a outra, apenas pousar uma sobre

a outra (uma pequena, mas considerável quantidade de cola deve ficar no meio do sanduíche para suportar o filme magnético).

- Pingar sobre o pedaço de Teflon uma gota de G1, para sinalizar quando a polimerização está completa, e colocar o Teflon com a amostra e a gota de G1 sobre a chapa quente a 60°C . Esperar cerca de 5 horas. Se a gota de G1 já estiver rígida, subir a temperatura para 70°C e esperar mais 3 horas e depois retirar a amostra do Teflon.

- Esquentar o suporte metálico para serra de diamante a 80°C e derreter sobre ele a cera amarela. Retirar suporte da chapa e rapidamente colocar a amostra sobre a cera, quando a cera esfria a amostra está colada. A posição da amostra no suporte deve ser tal que a região de interesse fique para fora do suporte, como na figura B.1.

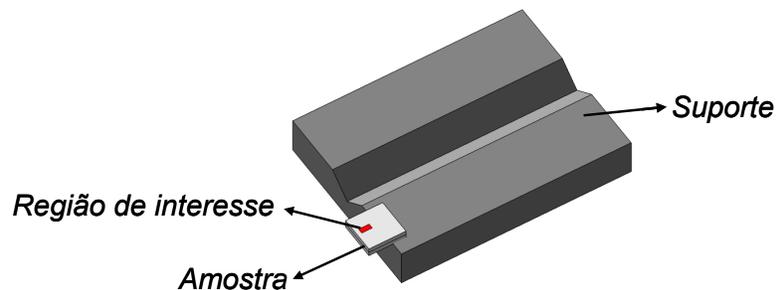


Figura B.1: Esquema do posicionamento da amostra no suporte para corte na serra de diamante.

- Colocar líquido de corte, serra diamantada (que tem espessura de $300\ \mu\text{m}$) e suporte com amostra na ferramenta de corte. Ligar a rotação na velocidade 7. Colocar suavemente a amostra sobre a serra, ajustando o peso da amostra para ter um corte lento ($\sim 5\ \text{min}$).

- Cortar primeiro uma pequena borda da amostra e descartar. Depois, cortar uma tira de $\sim 2100\ \mu\text{m}$ (que contenha a região de interesse), levando em conta a espessura da serra ($300\ \mu\text{m}$), ou seja, ajustando o micrometro para $\sim 2400\ \mu\text{m}$. Retirar o resto de amostra do suporte esquentando na chapa quente.

- Pegar um tubo de latão com encaixe (figura B.2) e marcar a que altura do tubo ficará a região de interesse da amostra. Limpar o tubo e a amostra com acetona. Preencher o tubo com G1 usando um palito de madeira. Posicionar o encaixe parcialmente dentro do tubo e preenchê-lo com cola. Envolver a amostra com cola e posicioná-la no encaixe. Com auxílio do microscópio, garantir que não fiquem bolhas de ar na cola entre a amostra e o encaixe, movimentando a amostra para dentro e para fora, até que as bolhas saiam. Empurrar com cuidado o encaixe com amostra para dentro do tubo, certificando-se de que a amostra está bem centralizada (se a amostra for muito fina é preciso usar calços de Si nos dois lados da amostra).
- Colocar sobre um pedaço de Teflon o tubo com a amostra e colocar na chapa quente a 80°C , por cerca de 3 horas (colocando a gota de G1 sobre o Teflon, para controle).
- Colar o disco na ranhura do suporte (figura B.1) com cera amarela, seguindo o mesmo procedimento já descrito.
- Cortar na serra de diamantes discos de $\sim 400\ \mu\text{m}$ de espessura, seguindo o mesmo procedimento já descrito (lembrar que deve-se ajustar o micrômetro para $\sim 700\ \mu\text{m}$, por conta da espessura da serra). O aspecto do disco está mostrado na figura B.3.
- Lixar os discos com uma lixa d'água 300, e tirar as rebarbas dos discos com o auxílio de um palito de dentes (movimentar as rebarbas para cima e para baixo até sair). Fazer isso ao microscópio.



Figura B.2: Foto de alguns materiais usados na preparação de amostras. Da esquerda para a direita: suporte para serra de diamante, canudo de latão com encaixe para amostra, cera amarela, cera transparente e suporte transparente para amostra.

Obs. 1: Em cada amostra de TEM temos duas amostras de calotas distintas. Isso representa uma grande economia de tempo.

Obs. 2: Em todo o processo, não elevamos a temperatura da amostra acima de 80°C para não danificar as esferas de látex.

Obs. 3: Usamos o corte com uma serra de diamantes, em vez de clivar as amostras, por que o Si [111] é difícil de clivar e porque no processo de clivagem as esferas podem facilmente ser arrancadas do substrato, danificando as amostras.

- **Desgaste e polimento do disco até $\sim 90\ \mu\text{m}$**

- Pegar um cilindro de suporte transparente (figura B.2), e limpar com acetona, juntamente com amostra. Aquecer o cilindro na placa quente (80°C), derreter uma quantidade mínima de cera transparente e colar a amostra, pressionando com um palito de madeira para que o disco fique rente ao suporte. Esperar esfriar a temperatura ambiente.
- Medir a espessura com o auxílio do micrômetro adaptado no microscópio ótico (ou outra técnica disponível), focalizando sobre o disco, zerando o medidor, focalizando sobre o suporte e conferindo a espessura.
- Colocar o suporte com amostra no *Disc Grinder* e nivelar a amostra com o equipamento, zerando seu contador.
- Lixar a amostra em uma lixa d'água 2000 de 10 em $10\ \mu\text{m}$ até atingir uma espessura de $\sim 200\ \mu\text{m}$ (lixar fazendo movimentos em forma de 8 e

sempre girando o *Disc Grinder*, para garantir um desgaste uniforme).
Checar a espessura no microscópio.

- Descer 10 μm a amostra no *Disc Grinder* e polir em uma superfície esponjosa com alumina, com movimentos em 8, por cerca de 15 min. Verificar a espessura e a qualidade do polimento no microscópio.

- Na placa aquecedora, retirar a amostra suporte e colá-la novamente com a parte não polida para cima, seguindo o procedimento já descrito.

- Desgastar a amostra até uma espessura de 70 μm a 100 μm , conferindo sempre a espessura ao microscópio. Não é necessário polir novamente nesse momento.

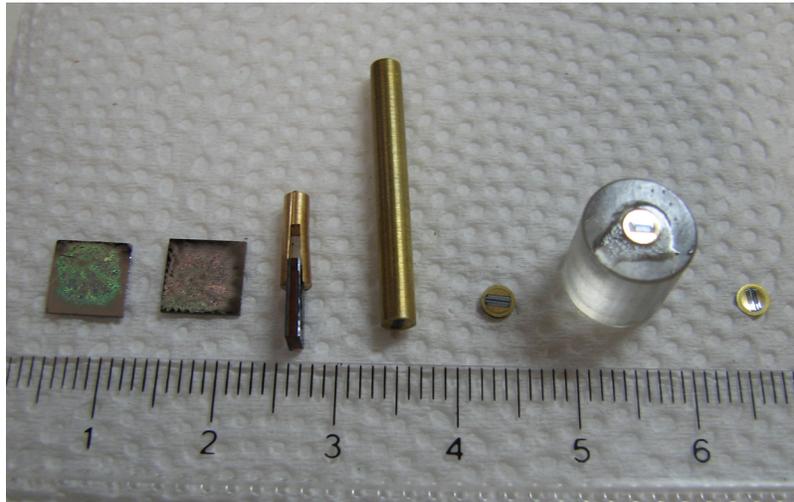


Figura B.3: Foto das diferentes fases da preparação de amostras. Da esquerda para a direita: duas amostras com arranjos de calotas antes da preparação, “sanduíche” com cola G1, canudo com amostra, disco de amostra antes do polimento, disco de amostra durante o polimento e amostra pronta.

Obs. 4: Devem-se cortar sempre vários discos de um mesmo canudo, pois é comum quebrar a amostra no processo de desgaste ou de polimento esférico. É uma boa prática preparar dois discos de uma mesma amostra simultaneamente.

• Polimento esférico com *Dimple Grinder*

- Ligar o *Dimple Grinder*, ajustar a velocidade para 4 e colocar disco largo de desgaste no aparelho.

- Colocar a amostra no *Dimple Grinder*, fazer com que o disco de desgaste encoste no suporte da amostra e zerar o ponteiro analógico usando o botão de ajuste da altura (horário desce e anti-horário sobe o disco). Zerar o marcador digital pressionando duas vezes o botão *zero*.
- Levantar o disco e centralizar a amostra com auxílio do microscópio do *Dimple Grinder*.
- Descer o disco sobre a amostra e anotar a altura medida (ex.: 90 μm).
- Erguer o disco uma altura equivalente à espessura desejada (ex.: para uma espessura final de 20 μm basta subir o disco até que a espessura medida seja 70 μm).
- Colocar pasta de diamante e água sobre a amostra, ligar os botões *TABLE*, *ARM* E *AUTO*, e marcar levemente o local onde será feito o desgaste esférico. Conferir a centralização da marca com o microscópio e ajustar a posição da amostra. Depois que o ajuste foi feito, deixar a amostra desgastar até parar automaticamente, sempre adicionando água ao disco com a pasta de diamantes. Limpar amostra com água e sabão neutro, com auxílio de um cotonete. Verificar a espessura da região mais desgastada da amostra no microscópio, se não estiver satisfatória desgastar mais e verificar ao microscópio, até atingir a espessura desejada (entre 5 e 20 μm). Esse processo deve ser feito com muita cautela, se a amostra for perfurada nesse ponto ela não serve mais, e temos que começar a desgastar outro disco de amostra.
- Colocar o disco de polimento no *Dimple Grinder*, posicionar a amostra e gotejar alumina sobre ela. Com os botões *TABLE* e *ARM* ligados, encostar levemente o disco de polimento na amostra. Subir a roldana até o ponteiro de altura parar de tremer. Polir a amostra por cerca de 10 min verificando no microscópio a qualidade do polimento.
- Em um béquer, cobrir seu fundo com um papel de filtro e enchê-lo com acetona. Colocar dentro do béquer um suporte que sustente o cilindro com a amostra, mas não encoste na amostra. Colocar a amostra virada para baixo do béquer com acetona. Em cerca de 2 horas a acetona

dissolve a cera transparente e a amostra cai sobre o papel de filtro. Retirar o papel de filtro com a amostra do béquer e molhar com isopropanol, para evitar marcas de secagem. A partir desse ponto a amostra só deve ser manipulada com o auxílio do manipulador de sucção. Guardar a amostra em um porta-amostras devidamente identificado.

Obs. 5: Sempre usar a roldana a esquerda do *Dimple Grinder* para subir ou descer o disco de polimento.

- ***Ion Milling***

- Abrir uma das cápsulas do *Duo Mill*, encaixar o suporte de amostras de baixa temperatura e colocar a amostra na posição adequada (com plano da amostra perpendicular a marca na base suporte).
- Fechar cápsula, pressionar o botão *VAC* várias vezes até fazer vácuo. Colocar *dewer* de N_2 líquido no dedo frio embaixo da amostra (com saquinho para não congelar a boca do *dewer*) e pressionar *Airlock=LOWER* baixar o porta-amostras (observar se o dedo frio entra bem no *dewer*). Esperar 30 min para a amostra entrar em equilíbrio térmico com o N_2 Líquido.
- Ajustar o ângulo de incidência dos canhões de plasma de Ar para 13° . Utilizar os dois canhões para o desgaste.
- Girar o botão que controla a pressão de argônio todo no sentido anti-horário, o botão da corrente todo no sentido horário, ajustar o tempo de *ion milling (process time)* para 24h (o equipamento desligará sozinho com o sistema de desligamento automático com *laser*) e pressionar *START*.
- Ajustar a corrente para 1 A , e a tensão para 400 V (100 V a mais do que a tensão de trabalho).
- Quando o plasma acender (demora aproximadamente 2 min), ajustar com o botão de pressão de Ar no sentido horário a tensão, até atingir 300 V , que é a tensão de trabalho.

- Colocar o sistema de desligamento automático com *laser*, que consiste em um *laser* que incide na amostra e é captado por um sensor abaixo dela quando o processo de desgaste já perfurou a amostra.
- Quando o sistema parar (o tempo de desgaste varia com a espessura inicial da amostra), conferir com microscópio do *Duo Mill* se o desgaste atingiu a região da amostra com as calotas magnéticas. Se não, desgastar mais e conferir, até que o desgaste seja adequado.
- Finalizar o desgaste com uma tensão de 250 V, para minimizar a formação de camada amorfa.
- Subir a amostra e retirar o *dewer* de N₂ líquido. Esperar 1 hora até a amostra entra em equilíbrio térmico com o ambiente. Retirar a amostra, guardar no porta-amostra, fechar a cápsula do *Duo Mill* e fazer vácuo.
- O aspecto final da região contendo calotas magnéticas visíveis no TEM está mostrado na figura B.4 para calotas de 100 nm.

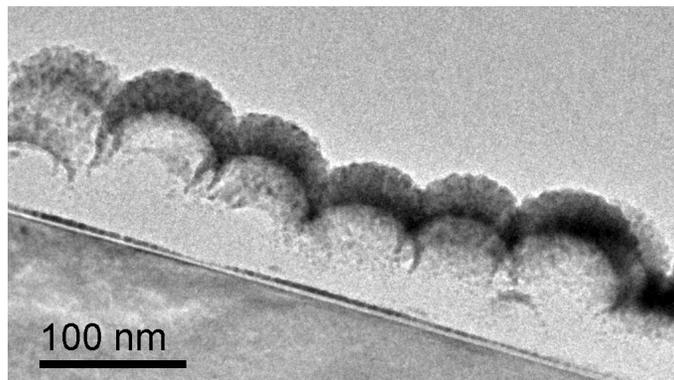


Figura B.4: Imagem de TEM do corte transversal de calotas magnéticas de 100 nm.

Obs. 6: No processo de *Ion Milling* assim como quando submetido ao intenso feixe eletrônico de alta energia do microscópio o poliestireno das esferas é arrancado da amostra, o filme magnético fica então grudado à cola G1.

Obs. 7: Após realizar cada procedimento, limpar, desligar e guardar os equipamentos usados.

Referências

- ¹ M. Albrecht, G. Hu, I. L. Guhr, T. C. Ulbrich, J. Boneberg, P. Leiderer, G. Schatz, *Nature Mater.* **4**, 203, 2005.
- ² R. P. Cowburn, *Nature Mat.* **6**, 255, 2007.
- ³ W. F. Brown, Jr., *IEEE Trans. Magn.*, **20**, 112 (1984).
- ⁴ A. Einstein, P. Schilpp (editor), **Albert Einstein: Philosopher-Scientist, Autobiographical Notes**, 3^aed. La Salle: Open Court, 1970. 9p.
- ⁵ P. F. Mottelay, **Bibliographical History of Electricity and Magnetism**, London: Griffin, 1922. 1p.
- ⁶ G. L. Verschuur, **Hidden Attraction: The History and Mystery of Magnetism**, New York: Oxford University Press, 1993.
- ⁷ S. M. Rezende, **Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil**, Boletim da SBF N° 3, 1998.
- ⁸ J. D. Livingston, **Driving Force: The Natural Magic of Magnets**, Cambridge: Harvard University Press, 1996.
- ⁹ S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science*, **294**, 1488, 2001.
- ¹⁰ S. D. Bader, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1, 2006.
- ¹¹ Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 167, 2003.
- ¹² T. C. Ulbrich, D. Makarov, G. Hu, I. L. Guhr, D. Suess, T. Schrefl, M. Albrecht, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 077202, 2006.
- ¹³ J.-P. Wang, *Nature Mater.* **4**, 191, 2005.
- ¹⁴ W. R. Bennett, C. D. England, D. C. Person e C. M. Falco, *J. Appl. Phys.* **69**, 4384, 1991.
- ¹⁵ T. Shinjo, T. Okuno, R. Hassdorf, K. Shigeto, T. Ono, *Science*, **289**, 930, 2000.
- ¹⁶ J. Raabe, R. Pulwey, R. Sattler, T. Schweinböck, J. Zweck, D. Weiss, *J. Appl. Phys.* **88**, 7, 4437, 2000.

-
- ¹⁷ A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern, R. Wiesendanger, *Science*, **298**, 577, 2002.
- ¹⁸ A. Aharoni, **Introduction to the Theory of Ferromagnetism**, Oxford: University Press, 1998.
- ¹⁹ A. Hubert, R. Schäfer, **Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures**, Berlin: Springer, 1998.
- ²⁰ A. P. Guimarães, **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**, New York: John Wiley & Sons, 1998.
- ²¹ S. Blundell, **Magnetism in Condensed Matter**, Oxford: Oxford University Press, 2004.
- ²² B. D. Cullity, **Introduction to Magnetic Materials**, Reading: Addison-Wesley, 1972.
- ²³ D. Craik, **Magnetism: Principles and Applications**, Chichester: John Wiley & Sons, 1995.
- ²⁴ R. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, **The Feynman Lectures on Physics**, Vol. II, Cap. 34 a 37, Reading: Addison-Wesley, 1964.
- ²⁵ Para uma revisão de eletromagnetismo clássico sugiro o livro: D. J. Griffiths, **Introduction to electrodynamics**, Upper Saddle River: Prentice-Hall, ed. 3, 1999.
- ²⁶ Para um tratamento mais avançado de eletrodinâmica sugiro: J. D. Jackson, **Classical Electrodynamics**, New York: John Wiley & Sons, ed. 3, 1998.
- ²⁷ Para o iniciante em mecânica quântica, por sua excelente didática, sugiro o livro: D. J. Griffiths, **Introduction to Quantum Mechanics**, Upper Saddle River: Prentice-Hall, ed. 2, 2005.
- ²⁸ Para consulta e revisão de mecânica quântica sugiro os dois volumes de: C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, **Quantum Mechanics**, Paris: Hermann, 1977.
- ²⁹ R. Shankar, **Principles of Quantum Mechanics**, New York: Springer Science, ed. 2, 1994.
- ³⁰ M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, J. J. de Vries, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1409, 1996.
- ³¹ P. Pouloupoulos, K. Baberschke, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 9495, 1999.

-
- ³² N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nyvlt, Y. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **81**, 23, 5229, 1998.
- ³³ S. J. Oh, W. Kim, W. Kim, B. H. Choi, J. Y. Kim, H. Koh, H. J. Kim, J. H. Park, Appl. Surface Science, **169**, 127, 2001.
- ³⁴ W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. **105**, 3, 904, 1957.
- ³⁵ J. Nogués, I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mat. **192**, 203, 1999.
- ³⁶ J. K. Ha, R. Hertel, J. Kirschner, Phys. Rev. B, **67**, 224432, 2003.
- ³⁷ R. Schäfer, A. deSimone, IEEE Trans. Magn. **38**, 5, 2391, 2002.
- ³⁸ K. Yu. Guslienko, V. Novosad, Y. Otani, H. Shima, K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. **78**, 24, 3848, 2001.
- ³⁹ T. Okunoa, K. Shigetoa, T. Onob, K. Mibua, T. Shinjoa, J. Magn. Magn. Mat. **240**, 1, 2002.
- ⁴⁰ C. L. Chien, F. Q. Zhu, J.-G. Zhu, Physics Today, 40, Junho-2007.
- ⁴¹ R. Höllinger, A. Killinger, U. Krey, J. Magn. Magn. Mat. **261**, 178, 2003.
- ⁴² K. Yu. Guslienko, B. A. Ivanov, V. Novosad, Y. Otani, H. Shima, K. Fukamichi, J. Appl. Phys. **91**, 10, 8037, 2002.
- ⁴³ K. Yu. Guslienko, W. Scholz, R. W. Chantrell, V. Novosad, Phys. Rev. B, **71**, 144407, 2005.
- ⁴⁴ C. E. Zaspel, B. A. Ivanov, J. P. Park, P. A. Crowell, Phys. Rev. B, **72**, 024427, 2005.
- ⁴⁵ J. Raabe, C. Quitmann, C. H. Back, F. Nolting, S. Johnson, C. Buehler, Phys. Rev. Lett. **94**, 217204, 2005.
- ⁴⁶ K. W. Chou, A. Puzic, H. Stoll, D. Dolgos, G. Schütz, B. Van Waeyenberge, A. Vansteenkiste, T. Tyliczszak, G. Woltersdorf, C. H. Back, Appl. Phys. Lett. **90**, 202505, 2007.
- ⁴⁷ S.-B. Choe, Y. Acremann, A. Scholl, A. Bauer, A. Doran, J. Stöhr, H. A. Padmore, Science, **304**, 420, 2004.
- ⁴⁸ V. S. Pribiag, I. N. Krivorotov, G. D. Fuchs, P. M. Braganca, O. Ozatay, J. C. Sankey, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, Nature Physics, **3**, 498, 2007.

-
- ⁴⁹ B. Van Waeyenberge, A. Puzic, H. Stoll, K. W. Chou, T. Tyliczszak, R. Hertel, M. Fähnle, H. Brückl, K. Rott, G. Reiss, I. Neudecker, D. Weiss, C. H. Back, G. Schütz, *Natura*, **444**, 461, 2006.
- ⁵⁰ R. Hertel, S. Gliga, M. Fähnle, C. M. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117201, 2007.
- ⁵¹ K. Yamada, S. Kasai, Y. Nakatani, K. Kobayashi, H. Kohno, A. Thiaville, T. Ono, *Nature Materials*, **6**, 269, 2007.
- ⁵² D. D. Sheka, Y. Gaididei, F. G. Mertens, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082509, 2007.
- ⁵³ R. Hertel, C. M. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 177202, 2006.
- ⁵⁴ K.-S. Lee, B.-W. Kang, Y.-S. Yu, S.-K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 9, 1568, 2004.
- ⁵⁵ K.-S. Lee, S. K. Choi, S.-K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 192502, 2005.
- ⁵⁶ J. Miltat and A. Thiaville, *Science*, **298**, 555, 2002.
- ⁵⁷ Luiz C. Lima, **Instrumentação para caracterização de filmes finos magnéticos com polarização de troca perpendicular**, CBPF – dissertação de mestrado, 2004.
- ⁵⁸ G. Choe, J. N. Zhou, B. Demczyk, M. Yu, M. Zheng, R. Weng, A. Chekanov, K. E. Johnson, F. Liu, K. Stoev, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 633, 2003.
- ⁵⁹ S. N. Piramanayagam, *J. Appl. Phys.* **102**, 011301, 2007.
- ⁶⁰ Y. Hsu, V. Nikitin, D. Hsiao, J. Chen, Y. Zheng, A. Pentek, J. Loo, M. Jiang, S. Yuan, M. Alex, Y. Luo, M. Salo, T. Okada, Y. Maruyama, K. Mitsuoka, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 605, 2007.
- ⁶¹ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472, 1988.
- ⁶² A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E. E. Fullerton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 157, 2002.
- ⁶³ P. F. Garcia, A. D. Meinhaldt, A. Suna, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 178, 1985.
- ⁶⁴ P. F. Garcia, *J. Appl. Phys.* **63**, 5066, 1988.

-
- ⁶⁵ S. Landis, B. Rodmacq, B. Dieny, B. Dal'Zotto, S. Tedesco, M. Heitzmann, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2473, 1999.
- ⁶⁶ S. Landis, B. Rodmacq, B. Dieny, *Phys. Rev. B*, **62**, 12271, 2000.
- ⁶⁷ W. R. Bennett, C. D. England, D. C. Person, C. M. Falco, *J. Appl. Phys.* **69**, 4384, 1991.
- ⁶⁸ J. I. Hong, S. Sankar, A. E. Berkowitz, W. F. Egelhoff Jr., *J. Magn. Magn. Mat.* **285**, 359, 2005.
- ⁶⁹ C. F. Brucker, *J. Appl. Phys.* **70**, 6065, 1991.
- ⁷⁰ V. Parekh, E. Chunsheng, D. Smith, A. Ruiz, J. C. Wolfe, P. Ruchhoeft, E. Svedberg, S. Khizroev, D. Litvinov, *Nanotechnology*, **17**, 2079, 2006.
- ⁷¹ S. Sun, *Adv. Mater.* **18**, 393, 2006.
- ⁷² V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature*, **423**, 850, 2003.
- ⁷³ S. M. Weekes, F. Y. Ogrin, W. A. Murray, P. S. Keatley, *Langmuir*, **23**, 1057, 2007.
- ⁷⁴ I. L. Guhr, S. van Dijken, G. Malinowski, P. Fischer, F. Springer, O. Hellwig, M. Albrecht, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3005, 2007.
- ⁷⁵ G. Malinowski, M. Albrecht, I. L. Guhr, J. M. D. Coey, S. van Dijken, *Phys. Rev. B*, **75**, 012413, 2007.
- ⁷⁶ W. Vinckx, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, *J. Appl. Phys.* **100**, 044307, 2006.
- ⁷⁷ Y. Liou, P. W. Su and Y. L. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182508, 2007.
- ⁷⁸ Yung Liou* and Yen L. Shen, *Adv. Mater.* **20**, 779, 2008.
- ⁷⁹ N. D. Denkov, *Langmuir*, **8**, 3183, 1992.
- ⁸⁰ F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer, *Appl. Surface Science*, **144**, 461, 1999.
- ⁸¹ J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1553, 1995.
- ⁸² L. Reimer, **Scanning Electron Microscopy**, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.

-
- ⁸³ B. Chapman, **Glow Discharge Processes**, New York: John Wiley & Sons, 1980.
- ⁸⁴ O. Shaya, M. Karpovskii, A. Gérbera, J. Appl. Phys. **102**, 043910, 2007.
- ⁸⁵ A. Fert, O. Jaoul, Phys. Rev. Lett. **28**, 303, 1972.
- ⁸⁶ L. Berger, Phys. Rev. B, **2**, 4559, 1970.
- ⁸⁷ Y. Yao, L. Kleinman, A. H. MacDonald, J. Sinova, T. Jungwirth, D. Wang, E. Wang, Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **92**, 037204, 2004.
- ⁸⁸ F. Garcia, J. Sort, B. Rodmacq, S. Auffret, B. Dieny, Appl. Phys. Lett. **83**, 3537, 2003.
- ⁸⁹ Z. Q. Qiu, S. D. Bader, Rev. Sci. Instruments, **71**, 1243, 2000.
- ⁹⁰ Hugo B. Carvalho, **O Magnetômetro a efeito Kerr e o filme fino de Co/Si**, dissertação de mestrado, UNICAMP, 2002.
- ⁹¹ Charlie S. Gonçalves, **Montagem e construção de um magnetômetro a efeito Kerr magneto-óptico**, dissertação de mestrado, UFRN, 2006.
- ⁹² L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, A. Y. Takeuchi, Revista Bras. Ens. Física, **22**, 406, 2000.
- ⁹³ D. B. Williams, C. B. Carter, **Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science**, New York: Plenum Press, 1996.
- ⁹⁴ L. Reimer, **Transmission Electron Microscopy**, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.
- ⁹⁵ Manual de instruções do microscópio MultiMode™ SPM, Versão 4.31ce, Digital Instruments Veeco Metrology Group, 1997.
- ⁹⁶ J. Moritz, F. Garcia, J. C. Toussaint, B. Dieny, J. P. Nozières, Europhys. Lett. **65**, 123, 2004.
- ⁹⁷ S. Anders, H. A. Padmore, R. M. Duarte, T. Renner, T. Stammer, A. Scholl, M. R. Scheinfein, J. Stöhr, L. Séve, B. Sinkovic, Rev. Scientific Instruments, **70**, 3973, 1999.
- ⁹⁸ J. Miltat, G. Albuquerque, A. Thiaville, editado por B. Hillebrands e K. Ounadjela, **Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures**, Berlin: Springer, 2002.

⁹⁹ T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201, 2003.

¹⁰⁰ F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizales, E. O. Berlanga-Ramírez, A. Vega, Phys. Lett. A, **330**, 126, 2004.

¹⁰¹ F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizales, A. Vega, Phys. Lett. A, **332**, 107, 2004.

¹⁰² A. de Siervo, E. De Biasi, F. Garcia, R. Landers, M. D. Martins, W. A. A. Macedo, Phys. Rev. B, **76**, 075432, 2007.

