UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

**Caracterização Magnética de
Filmes Finos e Micro Objetos
Baseados em Metais de
Transição e Terras Raras**

Gilderlon Fernandes Oliveira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: *Prof. Dr. Antonio Domingues do Santos*

Comissão Examinadora:

SÃO PAULO
2014

"Mais cedo ou mais tarde, quem cativa a vitória
é aquele que crer plenamente,
EU CONSEGUIREII!!!"

Napoleon Hill

A minha avó Dona Nega (em memória)
Por ser minha Mestra

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais Anailza e Gildazio e a minha irmã Jaqueline, por todo amor e me pertirem buscar os meus sonhos. E a Camila, pelo amor e apoio ao longo desta jornada, e não permitir que eu desistisse dos meus sonhos.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos (Toninho), excelente profissional, pela dedicação, enorme paciência e amizade demonstrada durante esses mais de 7 anos de convívio.

A Prof^a Dra. Mariana Pojar, grande amiga, por toda ajuda e ensinamentos. Sem as quais este trabalho não seria realizado.

Ao amigo e futuro doutor Fabio Lombardi, por toda ajuda, conversas filosóficas e insistência para que este trabalho fosse concluído. Aos amigos Gabriel, Valquiria, Jeferson, Sergio Romero, Marcelo, Paulo e Fabiana por toda ajuda e risadas durante o café.

Ao Prof. Dr. Jeroen Schomaker, pela amizade, ensinamentos e ajuda na utilização do MFM.

Ao Prof. Dr. Daniel Cornejo, pela amizade, ensinamentos e ajuda na utilização do SQUID.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Seabra, pelos ensinamentos e ajuda no LSI.

A professora Lucy Asali, pela amizade e ajuda nesta etapa final.

Aos meus irmãos Luciano e Omar por todo amor e torcida ao longo de todos os anos.

A Dona Maria Helena, Cacilda e Cristiano por todo o amor e momentos juntos.

Aos amigos do IFUSP: Luciene, Livia, Malu e Rafael (este último em especial... por causa do bolo). E os integrantes do Apartamento 54: Leika, Lucas (Mineiro) e Gabriel (Leitoso)

Aos meus mestres e companheiros de jornada: Toda equipe Núcleo Ser; todos da família Silva; meus dindinhos Walter e Silvia; Associação 3 Dias de Carinho, Campo DEP e Mestre Expedito.

Resumo

O uso de magnetismo em sensores, transdutores e, principalmente, em mídias de gravação magnética, atinge uma escala de investimento no mercado global de bilhões de dólares anualmente. Essas aplicações em tecnologia, atualmente, apontam para usos do magnetismo na escala nanoscópica, por meio da miniaturização de dispositivos magnéticos sensores e transdutores; em gravação magnética através da nanoestruturação das unidades básicas de armazenamento; ou, ainda, na medicina pelo uso de nanopartículas magnéticas como carregadores de drogas medicinais ou como elementos aquecedores por meio da radiação em radiofrequência. Em termos da produção de materiais magnéticos nanoestruturados ou nanoparticulados, avanços marcantes ocorreram nas últimas décadas. Foram desenvolvidas metodologias físicas e químicas eficientes de produção de nanopartículas e de litografia de objetos nanoestruturados. No entanto, a comunidade internacional de magnetismo tem tido muita dificuldade na caracterização individualizada de cada objeto.

Neste trabalho foi produzido amostras de filme fino de ligas de Tb-Fe por técnica de "sputtering". Juntamente com objetos microscópicos construídos por litografia de feixes de elétrons e método lift-off. Os filmes finos foram analisados por técnicas de VSM, SQUID e MFM. O que possibilitou averiguar o comportamento sperimagnético das amostra amorfas e a formação de domínios magnéticos do tipo maze. A análise estrutural dos objetos obtidos mostrou uma eficácia na preparação de amostra maior que 2 μm , fazendo-se necessário um estudo mais preciso para obtenção de amostra com dimensões abaixo desta dimensão.

Abstract

The use of magnetism in sensors, transducers and, mostly, in magnetic recordable media reaches a total investment of billions of dollars annually in the markets worldwide. These appliances in technology are currently being focused toward the uses of magnetism in the nanoscopic scale, by shrinking the magnetic sensing devices and transducers. Also, in magnetic recordings by the nanostructuration of basic storage units or - going even further - in the use of nanomagnetic particles in Medicine such as drug carriers or heating elements by radiofrequency radiation. Great technological progress has happened in the last few decades in terms of the production of nanostructured or nanoparticle magnetic materials. Physical and chemical approaches were developed regarding the efficiency of nanoparticle production and also the lithography of nanostructured objects. However, the international community for magnetism has had many challenges in characterizing individually each object.

In this study we have produced thin film alloy samples of Tb-Fe by using the sputtering technique, along with microscopic objects built by electron beam lithography and lift-off technique. The thin film samples were analyzed by VSM, SQUID, and MFM techniques, which made possible the investigation of the sperimagneticbehavior of the amorphous sample and the formation of maze-type magnetic domains. The structural analysis of the objects has shown an efficiency in sample preparation bigger than 2 μm , which exposes the need for a more precise investigation in order to gather samples with smaller dimensions than these.

Sumário

1	Introdução	1
2	Teoria	4
2.1	Metais de Transição (MT) e Terras Raras (TR)	4
2.2	Propriedades das Ligas de TR-MT	6
2.3	Ordenamento não colinear (Sperimagnetismo)	12
3	Técnicas Experimentais	16
3.1	Magnetron Sputtering	16
3.2	Microscopia eletrônica de varredura	19
3.3	Preparação de Objetos Microestruturados de Tb-Fe	20
3.3.1	Processo de Lift-off	20
3.3.2	Produção de Objetos de Tb-Fe	23
3.4	Técnicas de Análise	26
3.4.1	Retro-espalhamento Rutherford	26
3.4.2	Magnetômetro de amostra vibrante	27
3.4.3	Magnetômetro SQUID	28
3.4.4	Microscópio de Força Magnética	28
3.4.5	Microscópio óptico de varredura em campo próximo no modo magneto-óptico	30
4	Resultados experimentais e análise dos dados	34
4.1	Caracterização dos filmes de Tb-Fe	34
4.2	Caracterização Magnética de Filmes Finos de Tb-Fe	37
4.3	Litografia	46

4.4 SNOM	48
5 Discussão	53
6 Conclusões	63
Referências Bibliográficas	65

Capítulo 1

Introdução

"Após um certo ponto não existe mais retorno. Esse ponto deve ser alcançado."

Franz Kafka

Desde a clássica palestra ministrada pelo físico Richard P. Feynman em 1959, com o título de "There's Plenty of Room at the Bottom" [1]. A ciência e a tecnologia vem avançando no sentido de permitir um maior controle sobre estruturas de tamanho reduzidos. Esta área do conhecimento é denominada de nanociência ou nanotecnologia [2].

Devido seu alto potencial e impacto sobre o estilo de vida da nossa sociedade, esta área tem sido proposta como uma nova revolução industrial [3]. O maior impacto em todos os níveis é o fato que nesta escala de tamanho estes sistemas não podem ser entendidos em um único campo de conhecimento. Pois afeta todos os campos científicos atuais, da biologia à ciência dos materiais. Neste contexto, o estudo das propriedades de sistemas nanoestruturados é extremamente importante, por formarem os blocos de construção para a compreensão e aplicação da nanociência e nanotecnologia.

No caso do magnetismo, esses blocos de construção apontam para sistemas que provaram ser muito interessantes do ponto de vista fundamental, e nas suas aplicações tecnológicas. Como na miniaturização

de dispositivos magnéticos sensores e transdutores; desenvolvimento de micro/nano sistemas eletromecânicos (MEMS/NEMS - micro/nanoelectro-mechanical systems) que são uma classe de dispositivos que integra funcionalidade elétrica e mecânica em micro/nanoescala [4]; na gravação magnética através da nanoestruturação das unidades básicas de armazenamento [5, 6]; ou ainda na medicina pelo uso de nanopartículas magnéticas como carregadores de drogas medicinais [7] ou como elementos aquecedores através da irradiação com radiofrequência.

O processo de produção de materiais magnéticos nanoestruturados ou nanoparticulados teve um grande avanço nas últimas décadas. Através do desenvolvimento de metodologias de produção físicas e químicas muito eficientes. Que podem ser divididos em duas categorias, “top-down” e “botom-up”. Na primeira, parte-se de uma amostra macroscópica para obter a estrutura nanoscópica desejada ao passo que na segunda, parte-se de componentes atômicos e moleculares para alcançar este resultado [8].

Entretanto, a caracterização magnética individualizada de cada objeto tem sido uma dificuldade para a comunidade internacional de magnetismo. Uma vez que as técnicas de caracterização magnética com resolução nanoscópicas em geral envolvem equipamentos complexos e caros, como microSQUIDs (Supercondutor Quantum Interference Device) e microscopia de tunelamento eletrônico com polarização de spin.

Neste trabalho, adotamos uma abordagem “top-down”. Partimos de objetos magnéticos microscópicos e buscamos progressivamente reduzir a sua escala espacial visando atingir a escala nanoscópica. Produzindo objetos com formato regular e simples, como quadrados, discos e triângulos produzidos por litografia eletrônica a partir de filmes finos. Utilizando como elemento de estudo Metais de Transição (MT) e Terras Raras (TR). Devido a sua aplicação como meio de gravação magnética perpendicular, memória magnética (MRAM - magnetic random access memory) e no desenvolvimento de MEMS/NEMS [4, 9]. No capítulo 2 abordaremos os principais conceitos e propriedades magnéticas destes elementos. Para a caracterização magnética, além das técnicas habituais de magnetome-

tria, como VSM (magnetometria de amostra vibrante), SQUID e MOKE (efeitos Kerr magneto-óticos), pretendemos fazer a caracterização da estrutura de domínios através de Microscopia de Força Magnética (MFM) e Microscópio Óptico de Varredura em Campo Próximo no Modo Magneto-ótico (SNOM-MO) [10]. As técnicas experimentais utilizadas neste trabalho juntamente com o processo de produção das amostras estudadas são descritas com mais detalhes no capítulo 3. Sendo os resultados obtidos apresentados no capítulo 4, seguido das discussões e explicações no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6 temos as conclusões obtidas neste trabalho.

Capítulo 2

Teoria

Neste capítulo iniciaremos abordando os principais conceitos sobre os Metais de Transição (MT) e as Terras Raras (TR). Em seguida estudaremos as ligas de TR - MT e suas propriedades magnéticas. E por ultimo abordaremos os conceitos e os tipos de dominios magnéticos encontrados em ligas de TR - MT. Esses fundamentos formam a base para compreender os resultados obtidos para as ligas de Tb-Fe e Nd-Co.

2.1 Metais de Transição (MT) e Terras Raras (TR)

Estritamente falando, os metais de transição podem ser definidos como aqueles elementos que tem camadas eletrônicas d e f parcialmente preenchidas em algum de seus estados de oxidação. Essa definição passa a englobar os metais cobre, prata e ouro como "de transição", pois apresentam estados de oxidação onde a premissa é verdadeira: Cu ($3d^9$), Ag ($4d^9$); Au ($5d^8$). São conhecidos como elementos de transição porque suas propriedades são geralmente intermediárias entre os elementos metálicos dos blocos s e os elementos não metálicos dos blocos p [11].

Todos os metais de transição são metais típicos, praticamente todos muito duros, com alto ponto de fusão e bons condutores de calor e ele-

tricidade. Formam ligas uns com os outros e com outros metais. Sendo a maioria eletropositiva o suficiente para serem dissolvidos por ácidos minerais, embora alguns não sejam afetados por ácidos simples. Com raras exceções, possuem vários estados de oxidação. Devido às sub-camadas não preenchidas é muito comum a formação de materiais paramagnéticos. Que são compostos por átomos cujos dipolos magnéticos não interagem uns com os outros e são orientados aleatoriamente, na ausência de um campo magnético. Mas se alinham na direção de um campo magnético externo.

Dentro dessa ampla definição, dividem-se os metais de transição em três séries: o grupo principal, ou elementos do bloco *d*, que inclui só aqueles elementos que tem orbitais *d* parcialmente preenchidos, os elementos lantanídeos e os elementos actinídeos. Entretanto nos dispositivos convencionais predominantemente têm sido utilizados metais de transição *3d* (Co, Fe, Ni e) devido à sua facilidade de fabricação, temperaturas elevadas de Curie e por suas propriedades magnéticas serem bem compreendidas. À temperatura ambiente estes elementos são ferromagnéticos. Ou seja, possuem um alinhamento espontâneo dos spins mesmo na ausência de um campo magnético externo. É caracterizada por uma interação de troca positiva entre átomos vizinhos, favorecendo a disposição paralela dos momentos magnéticos.

Os elementos lantanídeos, juntamente com Sc e Y, formam o grupo conhecido como terras raras. Esta denominação se deve ao fato de as terras-raras terem sido descobertas na forma de seus óxidos (semelhantes às terras) e seus minérios de origem terem sido considerados raros.

Podemos então caracterizar as terras-raras como metais de transição, sendo os lantanídeos considerados de transição interna. Porque as camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas, *5d* e *6s*. Desta forma, a camada *4f*, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.

Devido ao fato desta camada *4f* ser parcialmente preenchida, os átomos de terras raras exibem comportamento paramagnético em altas temperaturas, podendo manifestar outros ordenamentos magnéticos para tem-

peraturas mais baixas [12]. Estes ordenamentos serão detalhados nas seções que se seguem. Diferente dos metais de transição, as interações de troca para as terras raras ocorrem em nível orbital. Isto os torna elementos importantes para obtenção de novos compostos com diferentes propriedades magnéticas.

2.2 Propriedades das Ligas de TR-MT

As propriedades intrínsecas dos elementos, como: alto momento magnético por átomo e forte anisotropia magnetocristalina das terras raras, associados ao forte acoplamento magnético dos momentos do metal de transição. E a possibilidade de se beneficiar destas propriedades em conjunto, fundamentam o interesse nas ligas formadas por estes elementos.

Figura 2.1: Diagrama de fase de ligas binárias de Fe_{100-X}Tb_X [13].

C. Schubert aborda [13] que nestas ligas, tanto a terra rara quanto o metal de transição contribuem para as propriedades magnéticas como magnetização e anisotropia. Os filmes das ligas de TR-MT podem ser preparados de modo a se obter estruturas cristalinas e amorfas. A temperatura de cristalização é bem acima da temperatura ambiente. Na Figura 2.1 é mostrado o diagrama de fase para ligas binárias constituidas de Tb e Fe. Onde podemos ver quatro fases cristalinas estáveis $\text{Fe}_{17}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{23}\text{Tb}_6$, Fe_3Tb e Fe_2Tb .

Os dados presentes no diagrama de fase são para materiais em “bulk” e em equilíbrio termodinâmico. Em filmes finos o comportamento é diferente. Amostras produzidas por “sputtering”, especialmente em baixas temperatura, revelam uma estrutura amorfa [14–16], que é meta-estável a temperatura ambiente. Pois a cristalização não ocorre para temperaturas abaixo de 200 °C, como foi demonstrado por N. Sato utilizando filmes com 1 mm de espessura [17].

Filmes finos de TR-MT são os únicos materiais que exibem simultaneamente duas propriedades:

- i) Alta anisotropia magnética uniaxial perpendicular ao plano do filme;
- ii) Estrutura ferrimagnética amorfa.

A primeira propriedade corresponde a dependência da energia interna de um sistema com a direção de orientação da magnetização. Visto que o termo de interação de troca é isotrópico, a anisotropia magnética explica o fato de existirem direções nas quais é mais fácil magnetizar a amostra. Essas direções preferenciais são chamadas eixos de anisotropia, ou eixos de fácil magnetização. Neste caso, ela se apresenta perpendicular ao plano da amostra.

Devido a descoberta da anisotropia uniaxial perpendicular ocorreu um aumento do interesse no estudo de filmes amorfos de TR-MT [18]. A vantagem do filme amorfo sobre o filme policristalino orientado está na grande razão sinal/ruído, que é obtida na ausência de ruído de contorno de grão, sendo o tamanho de grão em filmes amorfos, se existir, menor que 25 Å.

Outra vantagem de materiais magnéticos amorfos para aplicação tecnológica é a possibilidade de variar a composição sem as limitações de fases de equilíbrio.

Desde a sua descoberta, muitos modelos foram propostos objetivando determinar as possíveis origens para anisotropia magnética perpendicular. Aqui listamos os mais citados:

- *Modelo de Ordenamento de Pares*: a anisotropia é decorrente da interação dipolar magnética que envolve os momentos atômicos anisotropicamente distribuídos. Neste modelo a origem da anisotropia magnética é a redundância de pares dos mesmos átomos alinhados na direção perpendicular em relação ao número de pares orientadas no plano [19]. Trabalhos indicam que os pares TR-TR ordenados induzem a anisotropia magnética [20], e outros atribuem aos pares MT-MT [21].
- *Ordenamento de curto alcance da estrutura cristalina*: propõe um modelo pseudocristalino da anisotropia magnética em ligas amorfas [22]. Durante o crescimento de camada por camada uma estrutura planar hexagonal é formada com uma orientação média no plano do filme. E uma estrutura cristalográfica iria dar origem a uma anisotropia magnética perpendicular através do acoplamento spin-órbita.
- *Anisotropia induzida por tensão mecânica*: Tagaki [23] mostrou que uma parte considerável (10-30%) da anisotropia perpendicular de filmes finos de Gd-Co obtidas por "sputtering" se origina do estresse planar interno devido à limitação do substrato. Eles descobriram também que este esforço é muito sensível à pressão de argônio e à tensão de polarização do substrato durante a deposição.
- *Anisotropia Anelástica*: foi proposto por Suzuki [24] a distorção anelástica do entorno atômico das terras raras como causa da anisotropia perpendicular.

Muitos são os modelos propostos para explicar a anisotropia magnética perpendicular. No entanto, estudos mostram que a magnetoestricção é fortemente correlacionada com a anisotropia magnética. Diminuindo com a aplicação de tensão no plano da amostra [25–27].

Em filmes finos de TR-MT com alta anisotropia perpendicular a magnetização de saturação é grande, por conseguinte, devido ao grande campo de desmagnetização é muito difícil obter curvas de histerese completamente quadradas (ver figura 2.2- a). Por outro lado, quando a anisotropia perpendicular é relativamente pequena, podemos obter curvas de histerese quadradas. Reduzindo a razão entre a magnetização perpendicular e remanência. Isto significa que uma vez que a magnetização da amostra foi saturada na direção do campo aplicado, mudar ou deslocar o campo magnético aplicado não provoca uma redução da magnetização. Além disso, quando o campo magnético aplicado atinge o valor de campo coercivo H_c , a reversão da magnetização de saturação ocorre de forma abrupta (ver figura 2.2- b).

Figura 2.2: (a) Curva de histerese ideal para ligas de TR-MT. (b) Curvas típicas para ligas de TR-MT devido ao campo de desmagnetização perpendicular.

A segunda propriedade importante que caracteriza as ligas amorfas

de TR-MT é o fato de exibirem estrutura ferrimagnética. Ou seja, cada um dos elementos que formam a liga apresentam um comportamento ferromagnético. Mas estas duas sub-redes interagem de tal forma que o alinhamento antiparalelo delas é favorecida [28]. A figura 2.3 mostra uma ilustração do arranjo dos momentos magnéticos para estruturas ferromagnéticas e ferrimagnéticas [29].

Figura 2.3: (a) Ordenamento magnético de um material ferromagnético. (b) E um ferrimagnético com duas sub-redes diferentes e antiparalelas [29].

Em um caso especial pode ocorrer a existência de uma temperatura de compensação (T_{comp}) abaixo da temperatura crítica [13]. Na temperatura de compensação, o sistema apresenta magnetização total nula, embora esteja em uma fase ordenada. A existência desta T_{comp} é devida, sob certas condições, às magnetizações de sub-rede que se compensam, ou se anulam, e assim a magnetização resultante desaparece a esta temperatura. A subrede da TR tem um momento maior que o do MT para $T=0K$, mas que decresce mais rapidamente com o aumento da temperatura, como pode ser visto na figura 2.4. Esta propriedade é muito útil na gravação termomagnética. Uma vez que é possível selecionar uma composição com qualquer temperatura de compensação.

Figura 2.4: (a) Magnetização das sub-redes TR e MT em função da temperatura. (b) Magnetização total da liga de TR-MT e coercividade em função da temperatura. (adaptado de [29]).

Ao mudar as composições e as condições de deposição, propriedades magnéticas diferentes podem ser conseguidas com as ligas amorfas de TR-MT. Estas ligas podem ser divididas em duas categorias dependendo da terra rara utilizada [30,31]:

- *Ligas com terra rara leve*: Nestas ligas, os spins dos átomos de TR leves (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu) com a camada f menos do que semi-cheias, acoplam antiferromagneticamente com os spins dos MT (Fe, Co, Ni) . No entanto, de acordo com a regra de Hund, $J = |L - S|$, o acoplamento spin-órbita para estas TR é positivo. O momento orbital dos átomos é maior do que o momento do spin e alinhado antiparalelamente, o momento magnético da TR é paralelo (e inclinado aleatoriamente) ao momento do MT. Em outras palavras, estas ligas TR-MT são ferromagnéticas;
- *Ligas com terra rara pesada*: em ligas TR-MT contendo átomos de TR pesadas (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) com a camada f mais do que semi-cheia, o acoplamento entre os spins do átomo de TR com os spins do átomo de MT (Fe, Co, Ni) também é antiferromagnético. No entanto, para esses átomos de TR, de acordo com a regra de Hund, $J = L + S$, o acoplamento spin-órbita é negativo. Assim, o momento magnético da TR é antiparalelo (e inclinado aleatoriamente) ao momento do MT e estas ligas apresentam ferrimagnetismo.

2.3 Ordenamento não colinear (Sperimagnetismo)

Arranjos colineares de momentos magnéticos levam às formas familiares de ordem magnética como ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Além destes tipos conhecidos de ordenamento magnético, estruturas não colineares ocorrem em ligas amorfas de TR-MT [32]. A desordem química e estrutural em materiais amorfos produz: uma distribuição do momento magnético; interações de troca; anisotropias magnetocristalinas e as diferentes distâncias interatômicas induzem campos

eletrostáticos aleatórios que dão origem a uma anisotropia local. Desta maneira, a estrutura magnética surge a partir da competição entre a interação de troca tentando alinhar os momentos magnéticos e as anisotropias locais que alinham os momentos magnéticos ao longo do eixo do campo cristalino. Isto pode ser descrito pelo modelo proposto por J. Coey para materiais com duas sub-redes, a partir do seguinte Hamiltoniano [33]:

$$\mathcal{H} = - \sum D_{TR} S_{TR,z}^2 - \sum D_{MT} S_{MT,z}^2 - \sum J_{TR,TR'} S_{TR} \cdot S_{TR'} - \sum J_{TR,MT} S_{TR} \cdot S_{MT} - \sum J_{MT,MT'} S_{MT} \cdot S_{MT'} \quad (2.1)$$

onde D_{TR} e D_{MT} denotam as distribuições de anisotropia local, S_{TR} e S_{MT} as distribuições do spin (o índice z denota a componente z do spin) e as constantes de troca J_{TR} e J_{MT} . Normalmente as contribuições de D_{MT} e $J_{TR,TR'}$ são desprezíveis em comparação com os outros termos. A interação dominante é a $J_{MT,MT'}$, que determina efetivamente a estrutura magnética da sub-rede do MT. $J_{TR,MT}$ e D_{TR} , embora mais fraco, são juntos responsáveis pela estrutura magnética da sub-rede de TR. A energia de troca entre os momentos magnéticos de TR-MT ocorre via hibridização das camadas $3d - 5d - 4f$, levando a um alinhamento antiparalelo, $J_{TR,MT} < 0$, como é mostrado para as ligas com TR pesadas. Por causa de um forte acoplamento interatômico do MT, $J_{MT,MT'} > 0$, e uma anisotropia local desprezível D_{MT} , é observado para o MT uma orientação mais ou menos colinear. Em contraste com isto, as TR exibem uma fraco acoplamento interatômico $J_{TR,TR'} \ll J_{MT,MT'}$ com uma forte distribuição da anisotropia local D_{TR} , produzindo uma orientação aleatória.

Embora os momentos magnéticos totais de cada sub-rede estejam alinhados colinearmente, o momento magnético de cada íon de TR aponta em uma direção aleatória dentro de um cone. Esse ordenamento antiparalelo e não-colinear foi proposto por J. Coey em 1973 [34] e chamado de "sperimagnetismo", onde o prefixo "speri" vem do grego e significa "espalhar". Na figura 2.5 é apresentada uma ilustração para este ordenamento,

Figura 2.5: Ordenamento magnético(acima) e momento magnético médio (abaixo) em um metal sperimagnético, com alinhamento antiparalelo (a) e paralelo (b) das sub-redes.

juntamente com um segundo tipo de sperimagnetismo, onde o ordenamento é paralelo e não colinear.

Frequentemente o sperimagnetismo é tratado na literatura como uma sub-classe do ferrimagnetismo. Pois muitos trabalhos não levam em consideração que para ser considerado ferrimagnético os momentos magnéticos do material devem estar alinhados colinearmente. A definição do sperimagnetismo é extremamente útil quando a natureza do ordenamento aleatório é importante para análise dos resultados.

Além do sperimagnetismo, são possíveis outros ordenamentos magnéticos não colineares, quando somente uma das sub-redes é magnética: speromagnetismo e asperomagnetismo [35]. O análogo colinear de um

composto speromagnético é o antiferromagnético, no sentido de que a magnetização espontânea é nula e, o análogo colinear de um composto asperomagnético é o ferromagnético, pois ambos possuem magnetização espontânea não nula (ver figura 2.6) [36].

Figura 2.6: Ordenamentos magnéticos de estruturas amorfas: (a) speromagnética, (b) asperomagnética e (c) sperimagnética [32].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas no processo de preparação de filmes finos e dos objetos microestruturados. obtidos por processo de litografia e Magnetron Sputtering. Também apresentamos uma descrição dos métodos experimentais utilizados na análise magnética e morfológica das amostras obtidas.

3.1 Magnetron Sputtering

O método utilizado para o crescimento de filmes finos foi a de deposição catódica ou "sputtering" [36]. Que consiste em uma câmara com alto-vácuo (10^{-6} a 10^{-8} Torr) preenchida com um gás inerte, tipicamente argônio, com pressão da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} Torr, que após ser ionizado forma um plasma. Através de uma diferença de potencial os íons são direcionados para o alvo (cátodo) do elemento ou liga de interesse. Ao colidir com o alvo, os íons de argônio transferem energia para os átomos, podendo removê-los do material. Esses átomos são então coletados sobre um substrato.

Neste trabalho foi utilizado o sistema de Magnetron Sputtering ATC-2000 da AJA International localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física (IF) da Universidade de São Paulo (USP). Vide figura 3.1 para uma imagem panorâmica do sistema.

A câmara principal possui aproximadamente 17" de altura por 20" de diâmetro. Existe também uma pré-câmara localizada ao lado da principal. A troca de substrato se dá através dessa pré-câmara, sem a necessidade de quebrar o vácuo da câmara principal, o que agiliza a produção dos filmes.

O sistema de vácuo é composto por duas bombas turbo-moleculares, uma para a câmara principal (modelo TCP380) e outra para a pré-câmara (modelo TCP015). Também há bombas mecânicas acopladas às bombas turbo-moleculares. As pressões são monitoradas por três medidores utilizados na câmara principal: um sensor termoresistivo para a região de pré-vácuo; um ion-gauge para medidas de alto-vácuo e um medidor capacitivo (Baratron) de alta precisão para o controle de pressão durante o processo de deposição. Na pré-câmara também existe um sensor termoresistivo e um ion-gauge.

Dentro da câmara principal existem quatro canhões de magnetron "sputtering", localizadas na parte inferior, o que permite a deposição simultânea de quatro materiais diferentes. Os canhões são alimentados por fontes de tensão, com capacidade para até 500 W, duas das quais são fontes DC. As outras duas são fontes RF, usadas para depositar materiais que se comportam como isolantes. Os quatro canhões possuem entradas de gás e shutters (obturadores) capazes de bloquear o fluxo de material direcionado ao substrato.

Existem dois módulos removíveis, os quais correspondem às "tampas" da câmara, onde são fixados os porta-substratos. Um dos módulos, utilizado para a confecção de filmes cristalinos, permite o aquecimento até 600 °C do substrato, durante a deposição. O outro módulo, usado para a confecção de filmes amorfos, permite o resfriamento do substrato com nitrogênio líquido (LN). Para as medidas de espessura e taxa de deposição, utiliza-se a técnica de RBS, calibrando-se a taxa de deposição. A separação entre os alvos (20 cm) é comparável à distância entre os alvos e o substrato, de forma que a rotação do porta-substrato (~ 20 rpm), durante a deposição, propicia a obtenção de filmes mais homogêneos.

Figura 3.1: Imagem do sistema Magnetron Sputtering e seus principais componentes [8].

3.2 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (SEM - Scanning Electron Microscope) com fonte de emissão de campo (FEG - Field Emission Gun) com resolução de 1,5 nm, modelo NanoSEM 400 da empresa FEI Company, localizado no Laboratório de Sistemas Integráveis da Poli-USP (LSI) (ver figura 3.2), foi utilizado no processo de fabricação dos objetos microestruturados e na caracterização morfológica dos mesmos [8, 37].

É possível a utilização desse microscópio para fabricação de nanoestruturas até cerca de 20 nm ou menores. O processo de litografia é possível pela utilização de um sistema acessório para litografia por feixe de elétrons ProxyWriter desenvolvido pela empresa Raith GmbH que possibilita a execução das atividades propostas. Esse sistema permite a escrita direta de microestruturas e nanoestruturas, sendo que o campo máximo de varredura situa-se em torno de 1,6 mm. O sistema também permite o alinhamento entre níveis estruturais, ou seja, é possível posicionar precisamente os traçados sobre estruturas pré-existentes no substrato.

Figura 3.2: Microscópio NanoSEM 400 da empresa FEI Company instalado no PSI-EPUSP

3.3 Preparação de Objetos Microestruturados de Tb-Fe

Neste sub-cápítulo apresentamos as etapas de preparação dos objetos microestruturados de Tb-Fe e uma breve descrição do processo de litografia utilizado.

As amostras de Tb-Fe foram produzidas por um "sputtering" através do processo de co-deposição, onde foi utilizado um alvo de Fe e outro de Tb. O código das amostras apresenta a concentração esperada de Tb. Também aparece um sufixo para indicar quando a amostra foi produzida com o substrato a temperatura ambiente (room temperature - RT) ou a temperatura de nitrogênio líquido (liquid nitrogen - LN).

3.3.1 Processo de Lift-off

Lift-off é um dos métodos de transferência de estruturas para a amostra tendo sua principal aplicação na confecção de contatos metálicos. O emprego dessa técnica também se torna crucial quando o processo litográfico requer a transferência de filmes finos de metais duros que são extremamente difíceis de serem removidos por processos de etching (tanto por métodos físicos como químicos). Como exemplo de um material como esse tem-se a platina. O processo de lift-off caracteriza-se basicamente pela inicial produção de uma estrutura por e- beam (exposição/revelação) em um sistema de resists positivos (que pode ser composto por uma única, duas ou três camadas bem como num sistema multilayer etc) colocado sobre um substrato [38–40]. Em seguida, realiza-se uma etapa de deposição de um filme fino sobre todo o substrato do material desejado por "sputtering" ou por evaporação. Após a etapa de deposição é feita a remoção do resist mediante a imersão da amostra em solventes aquecidos adequados durante um determinado tempo. Entre os solventes mais utilizados temos o SU8 remover, NMP e acetona. Ao remover a amostra do solvente esta é passada em IPA e secada com N_2 .

Uma das limitações desta técnica está na produção de estruturas sub-

micrométricas com a superfície dos objetos totalmente planas. O que se verifica na prática é que a parte central do objeto litografado fica mais espessa enquanto que as bordas ficam mais finas. A existência da parede lateral do resiste acaba formado uma “sombra” durante a deposição do filme fino que impede a deposição homogênea (de mesma espessura) ao longo de toda a estrutura litografada. Em geral, aconselha-se a utilização da técnica de transferência por corrosão (etching) se este for objetivo a ser alcançado.

Para a completa viabilidade deste método de transferência alguns cuidados são necessários. Um deles é que o material depositado tenha uma boa adesão química e mecânica ao substrato. Essa necessidade vem do fato do ponto crítico deste processo estar no descolamento do material depositado na etapa de remoção do resiste. Para a obtenção de um processo de lift-off “limpo”, o resiste empregado deve ter uma espessura maior do que a camada de filme fino depositada, tipicamente 1,2-1,3 vezes maior. Aconselha-se também realizar a etapa de remoção do resiste após a conclusão da etapa de deposição do filme fino evitando uma possível modificação nas propriedades do resiste utilizado.

Na prática existem dois tipos de lift-off que podem ser empregados dependendo do objetivo a ser alcançado. A principal diferença entre eles está no número de camadas de resistes empregados no processo. O primeiro é caracterizado pela utilização de uma única camada de resiste (single layer). Apesar de ser o método mais simples, ele em geral não é muito utilizado devido algumas desvantagens encontradas ao longo do seu processo. O problema reside no fato da deposição do material acontecer também na parede lateral do resiste e permanecer após a etapa de remoção do resiste.

O segundo processo possível de lif-off está esquematizado na Figura 2.3 e é caracterizado pela utilização de duas camadas de resiste. A camada superior é composta por um resiste de alta resolução sensível ao feixe de elétrons que define a resolução das estruturas. Nela, as etapas de litografia seguem um procedimento padrão de exposição/revelação. Já a camada inferior é composta por um resiste que, em geral, não é sensível

Figura 3.3: Etapas do processo de litografia por feixe de elétrons, utilizado na obtenção dos objetos microestruturados.

ao feixe de elétrons. A sua abertura é obtida pela simples revelação de seu resiste. Quanto maior for o tempo de revelação maior será a abertura formada na camada debaixo sendo primordial o controle desse processo dependendo do objetivo a ser alcançado. Conseqüentemente, tem-se a formação de uma abertura em formato de “T” invertido evidenciado na Figura 2.4. Este formato permite a deposição do material desejado sem que este encoste na parede lateral do resiste. Além disso, facilita a entrada do solvente na camada inferior de resiste durante a etapa de lift-off. A confecção de nanoestruturas requer um controle preciso na etapa de formação da abertura em formato de “T” que por sua vez é influenciado por várias etapas do processo de litografia: espessura do resiste, temperatura do pré-baking, tamanho da estrutura definida na camada superior de PMMA, o solvente utilizado bem como a sua diluição, o tempo de revelação, etc.

Figura 3.4: Dependência do tamanho da abertura definida na camada superior no tamanho do perfil em forma de “T” invertido. Quanto maior for o tamanho da abertura maior será a corrosão lateral no resiste inferior. (tirado de [41])

3.3.2 Produção de Objetos de Tb-Fe

As amostras de Tb-Fe foram feitas por "sputtering" com um filme fino magnético de 50 nm de espessura estruturado por litografia eletrônica. Trata-se de um conjunto de objetos com diferentes formatos (quadrados, círculos, triângulos e retângulos) e tamanhos (30 μm , 10 μm , 5 μm , 2 μm , 1 μm e 500 nm). A Figura 2.5 mostra uma imagem da amostra TF30a_RT (litografada) obtida com microscópio eletrônico. Na parte inferior podemos observar uma série de objetos menores.

Figura 3.5: Imagem dos objetos litografados de Tb-Fe, obtida através do microcópio eletrônico de varredura (SEM)

Todo o processo de litografia é realizado seguindo as etapas descritas abaixo:

- Inicialmente é feita uma limpeza no substrato (lâmina de SiO_2 (100) cortada em $15 \times 15 \text{ mm}^2$), onde é deixado por 5 minutos em água corrente deionizada. Depois é colocado por 10 minutos à uma temperatura de 80°C em uma solução de $4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ NH}_4\text{OH}$ para que seja eliminado qualquer elemento químico que tenha aderido no substrato de SiO_2 . Para finalizar essa etapa de limpeza, o substrato fica mais 5 minutos na água corrente deionizada. Todos

os processos são realizados na sala limpa do LSI, evitando assim possíveis contaminações;

- Aquecimento do substrato para eliminação da umidade utilizando uma placa aquecedora à 150 °C durante 10 minutos;
- Em seguida, com a ajuda de um equipamento que submete o substrato à rotação com velocidade controladas (spinner), colocamos duas camadas de resiste sensíveis ao feixe de elétrons produzido pelo microscópio eletrônico. Na primeira camada é colocado o resiste PMGI-SF5 a uma rotação de 4000 rpm durante 45 segundos. Esta camada fica com uma espessura de 160 nm. O substrato é então levado ao “hot plate” a uma temperatura de 180°C durante 5 minutos. Na segunda camada é colocado o resiste PMMA ARP 651-09 a uma rotação de 4000 rpm durante 30 segundos. Essa segunda camada fica com uma espessura de 130 nm. Depois passa novamente pelo “hot plate” a uma temperatura de 170°C durante 10 minutos (Figura 2.3 - A);

A etapa seguinte é o processo de exposição. A estrutura desejada é desenhada sobre as camadas de resiste com o feixe de elétrons produzido pelo microscópio eletrônico. Nas áreas atingidas pelo feixe, as propriedades dos resistes são alteradas. Para a exposição foi utilizada uma corrente de 0,02nA.

- Em seguida a amostra é submetida a um processo de revelação, onde o solvente utilizado eliminará somente a porção dos resistes atingida pelo feixe eletrônico. Como resultado, temos uma amostra coberta de resiste, com exceção das áreas ocupadas pela estrutura desejada sobre o substrato. (figura 2.3 - B)
- A revelação da camada de PMMA é feita utilizando como revelador o AR600-55 concentrado num banho térmico a 25 °C durante 1 minuto e meio. Logo em seguida ele passa pelo stopper AR 600-60 (solvente que bloqueia a ação do revelador) durante 30 segundos. (figura 2.3 - C);

- Já para a revelação da camada de PMGI é utilizado o revelador MF312 concentrado, durante 35 segundos. Para bloquear a ação deste revelador a amostra passa por um banho de água deionizada e depois é secada com nitrogênio. (Figura 2.3 - D);
- Deposição do filme fino de Tb-Fe utilizando o "sputtering". (Figura 2.3 - E);
- Na etapa final do processo de litografia é feito o processo de Lift-Off, onde todo o filme depositado sobre o resiste se desprende da amostra na medida em que o solvente utilizado reage com os resistes, restando somente o que foi depositado diretamente sobre o substrato. (Figura 2.3- F). Para isso o substrato é colocado num solvente específico MNP a uma temperatura de 80 °C onde fica por 10 minutos. Depois é colocado dentro de um béquer com álcool isopropílico que será mantido no ultrassom por 30 segundos. Por fim, é feita a secagem da amostra com nitrogênio.

3.4 Técnicas de Análise

3.4.1 Retro-espalhamento Rutherford

A técnica de espectrometria por retro-espalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS) consiste em incidir sobre a amostra um feixe de prótons ou partículas α , coletando as que são retro-espalhadas (Backscattering) [8]. Durante a colisão com os átomos do material os íons incidentes perdem parte da sua energia para o átomo estacionário. A uma taxa de redução dada pela razão das massas da partícula incidente e do átomo da amostra. O que permite identificar a massa dos átomos da amostra e portanto qual elemento químico correspondente. Tornando possível a identificação da estequiometria de um composto e a espessura da amostra.

Nas análises, usam-se métodos iterativos e programas de simulação que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/espessura

da amostra. A comparação entre o espectro simulado e o espectro experimental permite determinar a composição e a espessura da amostra analisada. Exemplos de programas de simulação utilizados em análises de RBS são o RUMP e o SIMNRA .

Todas as medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) localizado no próprio IFUSP. O equipamento foi operado por Marco Antonio Rodrigues, técnico do laboratório. O substrato utilizado foi silício

3.4.2 Magnetômetro de amostra vibrante

Um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer - VSM) tem como princípio de operação a lei da indução de Faraday. A amostra magnética de interesse é colocada em uma região com campo magnético ajustável que faz com que ela se magnetize. A peça onde a amostra é fixada é posta para vibrar em uma frequência conhecida fazendo com que a sua magnetização gere um campo magnético variável no tempo. Tal variação do campo acarreta em uma variação no fluxo magnético que por sua vez gera uma diferença de potencial induzindo correntes em bobinas colocadas próximas da amostra. Estas correntes são uma medida relativa, que precisam ser transformadas em informações sobre sua magnetização, através da calibração do sinal das bobinas com uma amostra de momento magnético conhecido [36, 42].

Com isso, variando o campo magnético é possível medir as curvas de histerese. Além disso, é possível variar o ângulo entre a amostra e o campo magnético a fim de verificar a existência de eixos preferenciais de magnetização.

As propriedades magnéticas das amostras de Tb-Fe estudadas neste trabalho foram medidas em um VSM, marca PAR-EGG (modelo 4500) localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP.

3.4.3 Magnetômetro SQUID

Os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético são os magnetômetros que utilizam como elemento sensor o dispositivo supercondutor de interferência quântica (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID). Que combina dois fenômenos físicos em seu princípio de funcionamento: a quantização do fluxo magnético dentro de um circuito supercondutor fechado e o efeito Josephson (ref.). O efeito Josephson corresponde ao tunelamento dos pares de Cooper (dois elétrons ligados, que participam do fenômeno coletivo da supercondutividade), através de uma barreira de potencial, ou junções (junções Josephson) [43, 44].

Um dispositivo SQUID consiste, basicamente, de um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções. Essas junções convertem o sinal da corrente que passa no supercondutor em uma diferença de potencial. Esta tensão varia com uma periodicidade equivalente ao quanta de fluxo magnético $h/2e$. O que permite determinar com alta resolução variações do fluxo que atravessam o dispositivo.

As medidas magnéticas feitas com o SQUID podem ser realizadas usando fontes DC e AC. Nas medidas com fonte DC o campo magnético permanece constante durante a medida. Nas medidas com fonte AC o campo varia com o tempo, fazendo com que o momento magnético da amostra sofra uma variação durante a medida. O equipamento utilizado é um magnetômetro da Quantum Design, localizado no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP. As medidas foram realizadas por mim com o auxílio do Prof. Dr. Daniel R. Cornejo.

3.4.4 Microscópio de Força Magnética

A microscopia de força magnética (Magnetic Force Microscopy - MFM) [45] é um modo especial de operação do microscópio de força atômica (Atomic Force Microscope - AFM) [2]. A técnica utiliza uma sonda magnética, que é aproximada de uma amostra e interage com os campos

magnéticos perto da superfície. A interação com a força magnetostática local determina o movimento vertical da ponta que é verificado ao longo de toda a amostra.

O MFM foi introduzido logo após a invenção do AFM, e tornou-se popular como uma técnica que oferece imagens de alta resolução sem a necessidade de uma preparação especial da amostra ou das condições ambientes. Desde o início de 1990, tem sido amplamente utilizada na investigação de materiais magnéticos, bem como o desenvolvimento de componentes de gravação magnética. Atualmente, as principais aplicações do MFM são, análise quantitativa de dados, a melhoria da resolução dos domínios magnéticos, e a aplicação de campos externos durante as medições com o objetivo de analisar o comportamento dos domínios magnéticos.

A formação da imagem no MFM ocorre através da varredura da amostra através de uma ponta oscilante, geralmente esta ponta é recoberta por um filme de material magnético. Esta passa por diferentes regiões da amostra sentindo os diversos valores da componente vertical do gradiente da força magnética entre a ponta e a amostra. Isto acaba gerando uma variação na frequência de oscilação. Esta variação é medida através do RMS da amplitude, da fase ou da própria frequência de ressonância. Uma dessas variações juntamente com a posição (x, y) é armazenada no computador, gerando a imagem dos domínios magnéticos

Entretanto medições diretas podem conter contribuições da morfologia da amostra. Para retirar tal contribuição é usado um recurso pelo SPM denominado de “retrace” ou “interleave”. Que consiste na obtenção de duas modalidades diferentes de imagem simultaneamente, numa mesma área de varredura. Isso é feito realizando-se uma varredura de ida e volta normalmente e, em seguida realiza outra varredura de ida e volta, mas agora obtendo informações diferentes da varredura anterior. Uma forma de diferenciar as duas varreduras é utilizar o “lift mode”, que faz com que a ponta realize a segunda varredura mantendo uma distância fixa da superfície. Esta distância é escolhida pelo usuário e acompanha o perfil memorizado na primeira varredura. Dessa forma é possível se obter duas imagens, em

modos diferentes, mas precisamente na mesma região.

O equipamento utilizado foi o Agilent 5500 SPM, utilizando o software de aquisição PicoView 1.8 localizado na Central Experimental Multiusuário da UFABC. As medidas foram realizadas por mim com o auxílio do Prof. Dr. Jeroen Schoenmaker.

3.4.5 Microscópio óptico de varredura em campo próximo no modo magneto-óptico

O SNOM é basicamente um AFM operado no modo “shear force”, no qual a ponta é substituída por uma fibra óptica afinada quimicamente. Esta ponta é colocada em um cristal de quartzo em forma de diapasão e posteriormente fixada no bloco metálico que compõem o cabeçote do SNOM. Se toda esta colagem for bem feita, todo conjunto ponta/diapasão é colocado para vibrar em uma frequência de ressonância característica (32768 Hz) com a ajuda de um cristal piezoelétrico localizado na outra extremidade da peça de fixação do cabeçote do SNOM. Um gerador de sinal é ajustado na frequência de ressonância do conjunto diapasão/ponta aplicando uma tensão senoidal no piezo. A vibração do bloco estimula a vibração do conjunto cuja amplitude é monitorada por um amplificador “Lock-in” completando o circuito de detecção [10, 40].

Figura 3.6: Diagrama de Bloco da configuração do SNOM-MO [10].

Para atingir distâncias nanométricas da amostra sem tocá-las, aproximamos o conjunto ponta/diapasão em direção à amostra. Quando a ponta está a uma distância da ordem de algumas dezenas de nanômetros, começam a ocorrer forças de interação entre os átomos da ponta da fibra e os da superfície da amostra. Essa força altera a amplitude de vibração do cristal de quartzo, ou seja, ocorre uma alteração no valor da frequência de ressonância. Alimentando-se o movimento do eixo Z com um sinal proporcional à mudança na amplitude de vibração da ponta podemos garantir que a ponta e a superfície fiquem a uma distância constante durante a varredura efetuada pelo sistema em uma determinada região da amostra.

Todo o processo de aproximação é feito por meio de um software específico, que também é usado no processo de aquisição de dados. A eletrônica de controle de AFM e o software WSxM, ambos da Nanotec, permitem o controle completo da unidade de controle Digital, a aquisição

de dados/imagens e o pós processamento de dados/imagem. Todo esse controle permite a obtenção de uma imagem topográfica desta região da amostra.

Simultaneamente a obtenção da imagem topográfica é possível obter imagens óticas e magnetoópticas pela injeção da luz de um laser (658 nm) pela outra extremidade da fibra ótica. Para isso utilizamos como referência a frequência de modulação do laser, cujo feixe é inicialmente polarizado. Essa frequência pode ser ajustada ao valor que desejarmos por meio do segundo gerador de sinal. Em geral, utilizamos uma frequência 10 vezes menor do que a de ressonância do conjunto diapasão/ponta. Afim de evitar efeitos de batimento resultantes do acoplamento entre estas duas frequências. A luz ao sair da ponta da fibra ótica incide sobre a superfície da amostra onde é espalhada pelos padrões de relevo presentes na superfície desta. Podemos supor que o fenômeno é basicamente de espalhamento porque a ponta trabalha na região de campo próximo, onde parte das ondas resultantes são não propagativas. Os resultados da interação da luz emitida pela ponta com a superfície da amostra são selecionados em polarização por um analisador, captado e amplificado pelo fotodiodo avalanche e enviado ao segundo amplificador “Lock-in”.

Dependendo do tipo de medida de contraste magnetoóptico, utilizamos a modulação do laser, ou a modulação do campo magnético amplificado sobre a amostra. Devido a geometria do posicionamento da sonda, amostra, detetor e eletroímã, convenientemente dizemos que as informações magnetoópticas são obtidas por meio de efeito Kerr numa configuração análoga à transversal. O SNOM-MO permite dois tipos de caracterização: curvas de histerese local e imagens de suscetibilidade magneto-óptica diferencial.

Para obtenção das curvas de histerese local, a varredura da ponta é interrompida, esta é então deslocada para a posição de interesse e mantida em regulação sobre esse ponto. Da mesma forma que na imagem óptica, a luz do laser é modulada para a detecção síncrona do sinal óptico. A amostra é submetida a um campo magnético controlado por um gerador de função embutido na unidade de controle digital da Nanotec. Sendo as-

sim, o software WSxM é capaz de utilizar o campo magnético como uma coordenada na construção de imagens, num modo chamado 3D mode. A função que controla o campo aplicado possui forma triangular e periódica. A amplitude é ajustada de tal forma a saturar a amostra magneticamente. Geralmente utilizamos uma frequência de 0,4 Hz. As curvas de histerese local apresentadas são médias de curvas obtidas ao longo de 256 ciclos. Estas 256 curvas de histerese local são armazenadas na forma de figuras que chamamos de imagens de histerese.

Capítulo 4

Resultados experimentais e análise dos dados

Neste capítulo descrevemos as análise morfológicas e magnéticas das amostras de Tb-Fe. Os filmes finos foram utilizados no estudo do comportamento magnético das ligas, através de técnicas como VSM, SQUID e MFM. Já os micro-objetos foram caracterizados com o auxílio do SNOM-MO e microscopia eletrônica de varredura.

Também é apresentado resultados de magneto-óptica , obtidas por SNOM-MO para amostras de NdCo₅ e Co.

4.1 Caracterização dos filmes de Tb-Fe

Uma das etapas da produção de objetos litografados é a deposição de um filme fino de Tb-Fe (Figura 3.3 - E) utilizando o “sputtering”. Durante essa etapa é produzido simultaneamente uma amostra de filme contínuo depositada sobre um substrato de silício. As mesmas foram utilizadas nas análise de RBS, VSM, SQUID e MFM.

Para obter filmes com diferentes composições foi utilizado o método de co-deposição, variando a potência utilizada no alvo de Tb e o tempo de deposição de ambos os alvos, podemos ajustar a estequiometria e a espessura das amostras. Os valores utilizados são apresentados na

Tabela 4.1. Em ambos os casos foi utilizado uma potência de 100 W para o alvo de Fe, fluxo de argônio 20 sccm e pressão de 5 mTorr na câmara principal. Ao final da deposição do filme de Tb-Fe é depositado um filme de proteção de Si_3N_4 com aproximadamente 4 nm de espessura. Para isto foi utilizado a fonte RF com uma potência de 100 W, fluxo de argônio de 45 sccm, pressão de 20 mTorr e tempo de deposição de 20 minutos.

Porcentagem Tb Fe	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)
20 80	23	12
30 70	40	10
40 60	62	8

Tabela 4.1: Potências utilizadas na fonte DC para o alvo de Tb e tempos de deposição dos filmes de Tb-Fe para diferentes composições.

Figura 4.1: Espectros de RBS e respectivas simulações para as amostras TF20a_RT (a) e TF40a_LN (b).

Como foi visto a técnica de RBS permite identificar a estequiometria e a espessura de uma amostra. Nas análises, usam-se métodos iterativos e programas de simulação que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/espessura da amostra. A comparação entre o espectro

simulado e o espectro experimental permite determinar a composição e a espessura da amostra analisada. Os programas de simulação utilizados nas análises de RBS foram o RUMP e o SIMNRA .

Nas figuras 4.1(a) e 4.1(b) são apresentadas a curvas experimentais e as curvas simuladas, para o espectro das amostras TF20a_RT e TF40a_LN, ambas depositadas em Si. É possível verificar que o sinal de espalhamento no Tb ocorre em uma energia maior que no Fe. Pois esta energia é diretamente proporcional a massa atômica dos elementos analisados. Quanto maior massa atômica do elemento, maior também a sua contagem no espectro, devido à sua maior seção de choque.

Amostra	Composição* Tb Fe	Espessura* (nm)	Composição Tb Fe	Espessura (nm)
TF20a_RT	20 80	54	23 77	39
TF30a_RT	30 70	54	36 64	50
TF40a_RT	40 60	54	46 54	47
TF30a_LN	30 70	54	36 64	50
TF40a_LN	40 60	54	46 54	46
TF20b_LN	20 80	54	22 78	46
TF30b_LN	30 70	54	34 66	51
TF20c_LN	20 80	54	24 76	42
TF30c_LN	30 70	54	36 64	47
TF40c_LN	40 60	54	48 52	50

Tabela 4.2: Valores pretendidos (*) e resultados obtidos por RBS para composição e espessura dos filmes de Tb-Fe .

A Tabela 4.2 apresenta os resultados encontrados em comparação com o pretendido, para estequiometria e espessura das amostras produzidas. E também os resultados das outras amostras de Tb-Fe. Com exceção das amostra TF20a_RT e TF20c_LN, as espessuras obtidas são satisfatórias, o mesmo pode ser dito da estequiometria.

4.2 Caracterização Magnética de Filmes Finos de Tb-Fe

Na figura 4.2 são apresentadas as curvas de histerese obtidas com o VSM das amostras TF20a_RT, TF30a_RT e TF40a_RT medidas com um campo máximo de 20 kOe, a temperatura ambiente. Foram obtidas duas curvas distintas para o campo magnético orientado na direção paralela e perpendicular ao plano da amostra. O campo desmagnetizante para as curvas de histerese perpendiculares não foi descontado.

Na figura 4.2 se for considerado o fator desmagnetizante, não parece ter diferença entre as curvas obtidas para a amostra TF20a_RT, pois a curva perpendicular tenderia a se aproximar da curva paralela. Por isso o eixo fácil de anisotropia não é bem definido. Isso se deve a menor quantidade de Tb, o que torna a magnetização dominada majoritariamente pela sub-rede do Fe. Já na amostra TF40a_RT que possui mais Tb, o eixo fácil de anisotropia está na direção perpendicular ao plano da amostra. Devido o domínio da sub-rede do Tb nesta amostra. Entretanto a amostra TF30a_RT apresenta uma formação de duplo laço com um campo coercivo na ordem de 500 Oe, com anisotropia perpendicular. Isto pode ocorrer se a amostra estiver próxima do ponto de compensação a temperatura ambiente.

No Squid foram realizadas medidas do Momento magnético em função da temperatura para as amostras TF20a_RT e TF20c_LN, apresentadas na figura 4.3. Na curva da amostra TF20a_RT podemos observar na curva obtida com campo de 20 kOe, a presença de uma possível temperatura de compensação próxima dos 35 K, enquanto que a Temperatura de Curie está acima dos 350 K. Para a amostra TF20c_LN se observa que tanto a temperatura de compensação como a de Curie tendem para valores muito próximos, aproximadamente 400 K. Nas curvas obtidas com campo magnético de 20 kOe os dados obtidos para temperaturas entre 5 e 30 K parecem ser algum artefato do processo de medição.

Figura 4.2: Curvas de histerese (paralela e perpendicular) das amostras TF20a_RT, TF30a_RT e TF40a_RT

Figura 4.3: Curvas e MxT das amostras TF20a_RT e TF20c_LN.

Na figura 4.4 são apresentadas as curvas de histerese obtidas com o VSM das amostras TF30a_LN e TF40a_LN medidas com um campo máximo de 20 kOe, à temperatura ambiente. É possível observar que a direção perpendicular é o eixo fácil de magnetização para amostra TF40a_LN, com um campo coercivo de 100 Oe. A amostra TF30a_LN também possui anisotropia perpendicular, com campo coercivo de 1,0 kOe. Este campo coercivo aumenta muito com o decréscimo da temperatura. Como pode ser observado a partir da figura 4.4. A coercividade chega a valores da ordem de 3,5 kOe para uma temperatura de 50 K. Esse aumento na coercividade pode ser atribuído ao aumento da anisotropia local com a redução da temperatura.

Figura 4.4: Curvas de histerese (paralela e perpendicular) das amostras TF30a_LN e TF40a_LN.

Figura 4.5: Curvas de histerese (perpendicular) da amostra TF30a_LN, medidas em diferentes temperaturas.

As amostras TF20b_LN e TF30b_LN apresentam um alto campo coercivo na direção perpendicular, respectivamente na ordem de 6 kOe e 3,5 kOe. Como pode ser observado nas curvas apresentadas na figura 4.6 medidas no VSM a temperatura ambiente. A alta coercividade indica que a composição das amostras deve estar próxima do ponto de compensação, à temperatura ambiente. Outro fator a ser considerado é o fato das amostras terem sido produzidas com o substrato a temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 4.6: Curvas de histerese (longitudinal e perpendicular) das amostras TF20b_LN e TF30b_LN.

Figura 4.7: Curvas de histerese (longitudinal e perpendicular) das amostras TF20c_LN, TF30c_LN e TF40c_LN.

A partir das curvas de histerese apresentadas na figura 4.7, notamos a ausência de eixos preferenciais de magnetização para a amostra TF40c_LN, uma vez que ambas as curvas apresentam campo coercivos próximos. Com valores na ordem de 50 Oe. Entretanto nas amostras TF20c_LN e TF30c_LN o eixo preferencial de magnetização é o perpendicular ao plano da amostra. Com campos coercivos na ordem de 2,5 e 3 kOe, respectivamente. Este campo coercivo aumenta com o decréscimo da temperatura. Como pode ser observado a partir da figura 4.8, onde é apresentada curvas de histerese em diferentes temperaturas para a amostra TF30c_LN medidas na direção perpendicular. A coercividade passa de ~ 2 kOe a 300 K para $\sim 7,5$ kOe a 100 K.

Figura 4.8: Curvas de histerese (perpendicular) da amostra TF30c_LN, medidas em diferentes temperaturas.

Figura 4.9: Imagem topográfica da amostra e imagem de domínios magnéticos.

Na figura 4.9 é apresentada uma imagem topográfica e de domínios magnéticos da amostra TF30a_LN, obtidas por MFM. A imagem corresponde a uma área de $20 \times 20 \mu\text{m}$. Na imagem de fase podemos observar a formação de estruturas de domínio granular, devido a sua anisotropia perpendicular. A imagem de fase corresponde a segunda passagem da ponta pela superfície a uma distância controlada.

Com a finalidade de obter uma maior precisão quanto ao tamanho dos domínios magnéticos, realizamos uma medida com menor área de varredura, $4 \times 4 \mu\text{m}$. As imagens nos permitem observar domínios magnéticos sub-microscópicos, com valores aproximadamente entre 200 e 800 nm. Buscando evidenciar que os objetos observados na imagem de fase (segunda passagem) são de origem magnética. Foram obtidas duas imagens, com diferentes sentidos de polarização da ponta de MFM.

Nas imagens apresentadas na figura 4.10 observa-se uma diferença no contraste dos domínios magnéticos. Portanto a imagem observada é de sinal magnético e não de algum artefato de medição. Isso ocorre devido a mudança nas forças de interação magnética entre ponta e amostra.

Figura 4.10: Imagens de domínios magnéticos da amostra TF30a_LN obtidas com polarizações opostas da ponta de MFM.

4.3 Litografia

Uma das intenções deste trabalho foi aprender a técnica de litografia por feixe de elétrons. Para isto produzimos objetos em diferentes formatos e tamanhos. Utilizando o método de litografia por feixe de elétrons, para produzir máscaras e a técnica de “sputtering” para depositar o filme de Tb-Fe. Após a deposição, é removida a máscara (Figura 2.3 - F), ficando apenas os micro-objetos nanoestruturados. Na figura 4.11 é apresentada imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra contendo objetos com dimensões entre 2 μm e 10 μm . Estes objetos apresentaram um excelente resultado, com formas e dimensões dentro do esperado, como pode ser observado nas imagens.

As imagens de microscopia eletrônica não permitem obter informações quanto a topografia. Para isto se utilizou o SNOM em seu modo topográfico. Na figura 4.12 podemos observar que os objetos possuem uma altura de aproximadamente 50 nm. Este valor condiz com o resultado obtido por RBS apresentados na tabela 3.1. Na imagem topográfica podemos observar a presença de chanfros nos cantos dos dois objetos. Trata-se de

um artefato provocado por alguma deformação da ponta do SNOM nesta direção.

Figura 4.11: Imagem de objetos litografados da amostra TF40a_LN, obtidas através de microscopia eletrônica.

Figura 4.12: Imagem topograficas de objetos da amostra TF40a_LN obtidas no SNOM

Para objetos com dimensões abaixo de 2 µm, os resultados apresentados na figura 4.13 mostram objetos com formatos irregulares. Isso pode ter ocorrido devido a tempos de exposição e revelação errados. Que aca-

baram por criar (ou não) um perfil em forma de “T” muito pequeno, que acabou deteriorando as amostras no processo de remoção do resiste.

Figura 4.13: Imagem de microscopia eletrônica de objetos com dimensões abaixo de 2 µm. Amostra TF40a_LN.

4.4 SNOM

O SNOM-MO como foi explicado anteriormente, permite obter imagens de curvas de histerese local e imagens de suscetibilidade magneto-óptica diferencial. Devido as dificuldades encontradas para realizar estas análises nas amostras de Tb-Fe. Realizamos uma análise da amostra de NdCo_5 fornecidas pelo Dr. Aurelio Hierro Rodriguez da Universidade de Oviedo [46].

O processo de produção da amostra de NdCo_5 é dividido em duas etapas. A primeira delas é semelhante ao processo descrito na seção 3.3. Entretanto não utiliza o resiste PMGI e é feito uma deposição de 10 nm de Al antes da deposição de 80 nm de NdCo_5 , e posteriormente mais 3 nm de Al para proteção. Obtendo assim a amostra inicial da segunda etapa (Figura 4.14). A segunda etapa do processo de litografia, consiste em obter ranhuras no filme de NdCo_5 , através de corrosão por plasma de

Ar. Em vista disso, as amostras foram obtidas seguindo todos os passos descritos abaixo:

- i) Aplicação de uma camada do resiste PMMA com auxílio do spinner;
- ii) Uma segunda exposição é realizada desenhando faixas sobre a camada de PMMA com o feixe de elétron;
- iii) Revelação do PMMA com o auxílio de um solvente;
- iv) Deposição de uma máscara de Nb (espessura 10 -15 nm);
- v) Processo de “lift-off”, o PMMA restante é removido levando com ele a maior parte do Nb depositado. Em seguida é realizado um Reactive Ion Etching (RIE) de O_2 para remover qualquer resquício de resiste;
- vi) A amostra então é submetida a um plasma de Ar que corrói o Nb e as regiões do $NdCo_5$;
- vii) Em seguida uma camada de proteção de 3 nm de Al é depositada.

Figura 4.14: Resumo do segunda etapa de litografia da amostra de $NdCo_5$ [46].

As imagens obtidas por SNOM indicam a presença de sinal magnético na forma de bandas. Como a amostra possui anisotropia magnética perpendicular. Esta configuração da magnetização é devido a competição entre os vários termos associados com a energia magnética do sistema, de modo que a estrutura estável é uma alternância periódica da componente de magnetização que sai do plano da amostra.

Figura 4.15: Conjunto de imagens topográficas (alto) e magneto-ópticas obtidas com o SNOM-MO.

Também utilizamos o SNOM-MO para analisar amostras litografadas de Co. Estas por sua vez foram obtidas pelo mesmo processo utilizado na obtenção dos micro-objetos de Tb-Fe. Produzindo amostras litografadas e outra de filme contínuo, ambas com 50 nm de espessura.

Figura 4.16: Imagens de histerese (256 ciclos) para um filme contínuo de Co, com 50 nm de espessura.

Figura 4.17: Curva de histerese obtida através de SNOM-MO para um filme contínuo de Co.

Para obter imagens de curvas de histerese local primeiramente realizamos uma medida topográfica e óptica. Comparando as duas imagens obtidas simultaneamente podemos obter uma avaliação da qualidade da ponta. A varredura da ponta é interrompida e mantida em regulação sobre o ponto em que se deseja realizar a medida. Na figura 4.17 é apresentado uma curva de histerese obtida no filme contínuo de Co. A curva de histerese é uma média obtida ao longo de 256 ciclos (ver figura 4.16).

Na figura 4.18 podemos observar uma curva de histerese obtida com a ponta no centro do objeto. O formato não usual observado na curva de histerese é devido a um comportamento local da magnetização do sistema. No entanto, o nível de ruído existente no SNOM, não permitiu uma análise mais completa deste conjunto de amostras. As condições de operação não eram repetitivas.

Figura 4.18: Imagem topográfica de um micro objeto de Co e curva de histerese local, ambas obtidas com SNOM-MO.

Capítulo 5

Discussão

No processo de produção dos filmes finos de Tb-Fe a espessura pretendida era de 50 nm. Entretanto ocorreram pequenas variações nos valores obtidos. Sendo as medidas das amostras TF20a_RT e TF20c_LN, os valores mais discrepantes. Tal diferença pode ser provocada por um tempo reduzido do processo de limpeza dos alvos de Tb e Fe, uma vez que estas amostras foram as primeiras a serem produzidas. Gerando uma taxa de deposição inferior a calibrada. Analisando estas variações observamos que existe uma variação da coercividade em função da espessura do filme. Na figura 5.1 a coercividade e a magnetização de saturação são mostradas como uma função da espessura dos filmes amorfo $\text{Fe}_{80}\text{Tb}_{20}$ (Tirado de [17]). No gráfico podemos observar que as propriedades magnéticas são fortemente dependentes para espessuras entre 50 e 600 Å. Fazendo-se necessário um melhor controle do processo de produção, para filmes nesta faixa de espessura. Para valores acima de 600 Å as propriedades magnéticas se tornam quase constantes.

Além da espessura, o processo de produção e a proporção de Tb nos filmes finos, influenciam fortemente as propriedades magnéticas. As amostras obtidas a temperatura ambiente (figura 4.2) apresentam uma menor coercividade quando comparadas as obtidas a temperatura de nitrogênio líquido. Um dos motivos pode ser o surgimento de pequenos grãos de TbFe_2 , gerando uma mistura de fases amorfas e cristalinas. Ou-

Figura 5.1: Coercividade e magnetização de saturação de filmes finos de $\text{Fe}_{80}\text{Tb}_{20}$ com diferentes espessuras. (Tirado de [17])

tra possibilidade é que os filmes depositados a temperatura de nitrogênio líquido devem ter um aumento na tensão de compressão, quando medido à temperatura ambiente, devido à expansão térmica, o que acrescentaria um fator positivo para a anisotropia em comparação com filmes depositados à temperatura ambiente. Esta dependência pode ser observada na figura 5.2. Onde é apresentado o produto do campo coercivo (H_c) pela magnetização de saturação (M_s) em função da proporção de Tb, para amostras produzidas em diferentes temperaturas (Tirado de [47]).

Como mencionado, a proporção de Tb influencia as propriedades magnéticas dos filmes finos. Devido ao alto momento magnético dos átomos de Tb ($\sim 9,5 \mu\text{B}$) e a sua anisotropia, que tornam as ligas de Tb-Fe muito sensíveis à quantidade de Tb que elas contém. Na figura 5.3-a podemos observar a magnetização de saturação à temperatura ambiente, temperatura de Curie, e temperatura de compensação em função da quantidade de Tb na liga. Já a figura 5.3-b apresenta a coercividade medida à temperatura ambiente como uma função da quantidade de Tb (Tirado de [13]). Ambos os gráficos foram obtidos com filmes com espessura de 150 nm.

Figura 5.2: Produto $H_c M_s$ medido a temperatura ambiente em função da porcentagem de Tb em ligas de Tb-Fe produzidas por Magnetron Sputtering, com 500 nm de espessuras em diferentes temperaturas. (Tirado de [47])

Figura 5.3: (a) Temperatura Curie, temperatura de compensação, magnetização de saturação, e (b) coercividade de filmes amorfos de Tb-Fe com diferentes concentrações de Tb com uma espessura de cerca de 150 nm. (Tirado de [13]).

Na figura 5.3-a (região II, III e IV) observamos que filmes com uma proporção de Tb entre 15% e 29% possuem anisotropia magnética perpendicular, com curvas de histerese que mudam um pouco devido a variação da magnetização de saturação. Estas proporções estão próximas ao ponto de compensação, que para no trabalho citado foi de 23% de Tb. Entretanto a composição da compensação a temperatura ambiente pode variar de acordo com as diferentes técnicas de preparação, uma vez que a compensação dos momentos magnéticos das sub-redes está fortemente relacionada com a estrutura sperimagnética dos filmes amorfos.

Figura 5.4: Anisotropia perpendicular intrínseca de filmes de $\text{Fe}_X\text{Tb}_{100-X}$ em função da concentração de Tb. (tirado de [48])

A curva de histerese da amostra TF20a_RT apresentada na figura 4.2 indica que a composição da mesma deve estar em uma região de mudança do eixo de magnetização preferencial. Tal região está abaixo da composição de compensação, indicando um domínio da sub-rede do Fe. Já a amostra TF40a_RT com 46% de Tb, como esperado possui eixo fácil de anisotropia na direção paralela ao plano da amostra. As ligas de Tb-Fe

Figura 5.5: Ilustração da inversão dos sentidos das magnetizações das duas sub-redes da liga de Gd-Co. Na parte superior, temos as configurações de spin (1, 2, 3, 4), que podem explicar os pontos indicados nos cilhos esquemáticos da parte inferior da figura [44].

possuem uma anisotropia magnética intrínseca perpendicular ao plano da amostra. Entretanto, com o aumento da quantidade de Tb ocorre uma diminuição desta anisotropia para valores acima do ponto de compensação, como podemos observar no gráfico apresentado na figura 4.4. Para valores acima de 40% de Tb, não é fácil determinar o eixo fácil de magnetização. Estes valores acabam por gerar um aumento na magnetização de saturação e a quantidade de Tb faz com que a temperatura de Curie das ligas se aproxime da temperatura ambiente. O mesmo efeito pode ser observado nas amostras TF40a_LN (figura 4.4) e TF40c_LN (figura 4.7).

As amostras TF30a_RT e TF30a_LN, possuem composições provavelmente muito próximas da compensação. Nestas composições ocorre uma reorientação transversal de spin nas liga de Tb-Fe que corresponde

a uma inversão em relação a direção do campo magnético aplicado. Em sua tese de doutorado a Dr. Adriana P. B. Tufaile [44] apresenta um estudo para diferentes ligas de TR-MT. Na figura 5.5 é apresentado uma ilustração extraída deste trabalho para uma liga de Ho-Co, que explica a distribuição para quatro valores diferentes do campo magnético aplicado, sendo dois para campos menores que o campo de transição (H_t) e dois para campos maiores que H_t . Neste caso, H_t é definido como o valor do campo magnético no qual ocorre, depois do campo coercivo, a mudança da derivada do sinal magneto óptico.

Estas ilustrações podem explicar os ciclos de histerese obtidos para as amostras TF30a_RT e TF30a_LN. Para campo nulo (figura 5.5 -1), a distribuição de spin do Ho representa uma semi-esfera, assim como para o Tb devido sua forte anisotropia local. A aplicação de um campo magnético fraco (figura 5.5 - 2) favorece os spins cuja inclinação tem pequena componente na direção do campo aplicado. No campo de transição, ocorre uma transição de reorientação de spin da TR e do MT. Depois da transição a magnetização do Co não é mais paralela à direção do campo aplicado e distribuição de spin do Ho tende a a forma de um cone (figura 5.5 - 3). É possível que ocorra inicialmente uma transição de parte dos spins de TR que geram o platô observado nas curvas de histerese de duplo laço observadas neste trabalho.

O aumento suave do momento magnético total é devido ao fechamento do cone de distribuição dos spins do Ho (figura 5.5 - 4), pois a componente da magnetização do Co na direção do campo aplicado é praticamente constante até que ocorra a inversão do sentido de magnetização do Ho e do Co. Segundo G.V. Sayko, quando a anisotropia local é forte, como no caso do Ho ou Tb, a transição de fase colinear para a fase não colinear ocorre via formação de uma estrutura estocástica de domínios magnéticos e depois ocorre uma continua reorientação de spin [49]. Analogamente, o comportamento apresentado para as amostras de Ho-Co é válida para as amostras TF30a_RT e TF30a_LN. Também permitem definir que as ligas possuem um ordenamento sperimagnético.

A amostra TF20b_LN apresenta 22% de Tb em sua composição e

um campo coercivo de aproximadamente 6 kOe. O alto valor da coercividade é uma indicação de que esta amostra esteja na composição de compensação ou muito próxima. Uma vez que encontramos na literatura composições de compensação entre 21% e 25%. E como pode ser observado na figura 4.3-b, próximo do ponto de compensação os valores do campo coercivo variam muito. Isto pode ser observado quando comparamos a amostra TF20b_LN com a TF20c_LN, que possui 24% de Tb e o seu campo coercivo diminui para 2,5 kOe. A curva do momento magnético em função da temperatura para esta mesma amostra (ver figura 3.3), nos permite observar que para algumas composições próximas do ponto de compensação a temperatura de compensação tende a ser igual a temperatura de Curie. Com valores de aproximadamente 400K, como é demonstrado na figura 4.2-a. Já as amostras TF30b_LN e TF30c_LN não possuem uma mudança significativa entre seus campos coercivos, 3,5 e 3,0 kOe respectivamente.

As amostras obtidas com a proporção de Tb variando entre 22% e 36% possuem uma anisotropia magnética perpendicular bem definida. Na literatura encontramos trabalhos que demonstram que este comportamento pode ser encontrado entre 15% e 35%. Entretanto, uma explicação para o exato comportamento magnético na vizinhança do ponto de compensação é desconhecida. Isto é atribuído às múltiplas e peculiares propriedades estruturais presentes na liga amorfa relacionada com as diferentes técnicas de preparação, espessuras de filme, que determinam as propriedades magnéticas intrínsecas, como a distribuição da anisotropia local, tornando-se muito influente no ponto de compensação. Diferentes trabalhos relatam que a anisotropia magnética perpendicular é máxima [50] e mínima [15, 16], no ponto de compensação. Entretanto, ao aplicar um tratamento térmico dos filmes finos de Tb-Fe se observa uma importante diminuição da anisotropia perpendicular, segundo C.P. Espasandin [51].

Estas propriedades também afetam a forma como as estruturas de domínio magnético se organizam. Como visto na literatura, filmes com grande anisotropia magnética uniaxial, geralmente exibem estruturas de domínio do tipo labirinto [52–54]. E em determinados intervalos de mag-

netização, ou em amostras cuja curva de histerese possui duplo laço, estas estruturas podem se tornar do tipo bolha [54–56]. Na figura 3.9 observamos uma estrutura de domínio do tipo bolha irregular para amostra TF30a_LN. Este tipo de estrutura se torna estável contendo estruturas de diferentes tamanhos depois que se aplicar um campo magnético superior ao campo de anisotropia magnética uniaxial, e sendo desligado em seguida. O formato de duplo laço da curva de histerese desta amostra (ver figura 4.4) pode indicar uma mudança dos domínios magnéticos.

A obtenção de imagens apresentou alguns desafios devido a instabilidade do sistema gerada por vibrações do laboratório. As imagens apresentadas foram obtidas durante a madrugada, quando os equipamentos do laboratório e da oficina mecânica estavam desligados. Um estudo visando diminuir os ruídos que afetam o sistema se faz necessário para se obter uma melhor resolução. Principalmente para estudo de magnetização de micro-objetos. Pois os ruídos provocados pela instabilidade do sistema durante a varredura dos objetos, acaba sendo maior que o sinal magnético sentido pela sonda. Porém, por se tratar de um equipamento multi-usuário estes ajustes precisariam ser realizados a cada operação, tornando inviável para este momento.

Outro tipo de estrutura que pode surgir em filmes com anisotropia magnética perpendicular, são domínios magnéticos do tipo de bandas. Esta estrutura pode ser observada nas imagens da amostra de NdCo_5 (ver Figura 3.15) obtidas por SNOM-MO. Também através do SNOM-MO foram obtidas as curvas de histerese para filmes finos de Co e para o objeto litografado.

Durante o a realização deste trabalho ocorreram problemas com o scanner e a eletrônica do SNOM-MO. O que acabou por inviabilizar a realização de medidas mais detalhadas.

A baixa resolução das imagens magneto-ópticas é devido a interferências da superfície da amostra e desgaste da ponta. Esses fatores, juntamente com o tamanho da abertura luminosa, requerem cuidados no processo de preparação do sistema, de maneira a obter melhores resultados. Atualmente está sendo desenvolvido um sistema que permitirá

produzir pontas com tamanho controlado da abertura luminosa, melhorando assim a resolução do sistema. Estes fatores intrínsecos na técnica do SNOM-MO fazem com que seja necessário a otimização desses pontos. Nos últimos anos a polarização da luz e a montagem do sistema ponta/diapasão foram bem otimizados. O que permitirão a obtenção de imagens magneto-ópticas e curvas de histerese com menos ruídos.

Além do estudo magnético das amostras produzidas a partir de terras raras e metais de transição. Um dos objetivos proposto era aprender o processo de produção de micro-objetos através de técnicas de litografia. No caso deste trabalho, litografia por feixe de elétrons e método lift-off.

Na imagem mais geral dos micro-objetos produzidos (figura 3.5) e nas imagens mais detalhadas (figura 4.11). Verificamos que para objetos com dimensões entre 2 e 10 μm , o procedimento adotado se tornou bem reprodutivo. Entretanto é possível observar tanto nestas imagens como nas obtidas por SNOM, operando como AFM, a presença de resíduos na superfície dos objetos. Estes resíduos podem ser resquícios de resiste que se depositaram sobre a amostra durante o processo de lift-off. Com base no processo de produção das amostras de NdCo_5 se faz necessário a utilização de um método de corrosão através de plasma de argônio, oxigênio ou tetrafluoreto de enxofre. No entanto, é necessário fazer um estudo dos parâmetros adequados e do tipo de plasma a ser utilizado, evitando deterioração dos objetos.

Os micro-objetos com dimensões abaixo de 2 μm ficaram com formas irregulares. Um dos motivos abordados foi o tempo de exposição e revelação. Pois como visto na figura 3.4 gera uma corrosão lateral muito pequena na abertura em forma de “T”. Desta maneira durante a deposição parte do material fica preso ao resiste, que ao ser removido acaba por arrancar parte do material. Um dos procedimentos foi aumentar o tempo de revelação, com o objetivo de aumentar o rebaixo da abertura em forma de T. Mas o que se observou foi o surgimento de bordas nos objetos. Como pode ser visto na figura 5.6.

Estas bordas são uma indicação de que com aumento do rebaixo na abertura em forma de T a camada de PMMA acabou cedendo. Desta

Figura 5.6: Imagem dos objetos litografados da amostra TF30a_RT, obtida através do microcópio eletrônico de varredura (SEM).

maneira, durante a deposição ocorreu a formação de uma parede de material que no processo de lift-off acabou deixando esta borda. Na imagem ampliada do objeto é possível observar pedaços maiores desta parede grudados ainda ao objeto e também ao seu lado. Uma forma de evitar estas bordas seria aumentar a espessura do resiste PMGI. Pois mesmo que ocorra do resiste PMMA ceder após a revelação, teremos uma margem de segurança até o objeto.

O processo de litografia com duas camadas de resiste permite a obtenção de estruturas a partir de diferentes tipos de materiais. Mas a resolução dos objetos, são fortemente dependentes da espessura do resiste, tempo de exposição, tempo de revelação, etapas de limpeza e colocação dos resistes, e o tempo de lift-off. Para objetos com dimensões abaixo de 2 µm se faz necessário um estudo em função das dimensões pretendidas. Outra alternativa na produção de objetos nesta escala de tamanho seria o desenvolvimento de um método de litografia com feixes de elétrons com resiste negativo e por corrosão química. Na literatura, não foi encontrado nenhum trabalho que apresente estes estudos.

Capítulo 6

Conclusões

Por fim, a partir deste trabalho chegamos as seguintes conclusões:

- A produção de ligas de Tb-Fe com diferentes estequiometrias por processo de co-deposição utilizando o Magnetron Sputtering foram satisfatórias. Obtendo espessuras e estequiometrias próximas dos valores pretendidos. Valores estes obtidos por RBS, que mostrou ser uma importante técnica complementar no processo de produção de filmes finos.
- As ligas de Tb-Fe obtidas a temperatura ambiente (RT) apresentam uma menor coercividade quando comparadas as obtidas a temperatura de nitrogênio líquido (LN).
- Amostras com a proporção de Tb variando entre 22% e 36% possuem uma anisotropia magnética perpendicular bem definida. Próximo do ponto de compensação os valores do campo coercivo variam muito. Tanto o ponto de compensação como o comportamento magnético das ligas de Tb-Fe são fortemente dependentes das diferentes técnicas de preparação e espessura do filme, que determinam as propriedades magnéticas intrínsecas.
- O alto valor da coercividade da amostras TF20b_LN (22% de Tb) é uma indicação de que esta amostra esteja na composição de compensação. Para composições próximas do ponto de compensação

a temperatura de compensação tende a ser igual a temperatura de Curie com valores de aproximadamente 400K.

- A técnica de MFM permitiu obter imagens de estrutura de domínio magnético na forma de bolhas irregulares para amostra de Tb-Fe. Enquanto que na amostra de NdCo₅ as imagens de magneto óptica obtidas por SNOM-MO apresentam estruturas de domínio na forma de bandas.
- MFM e SNOM são técnicas complementares no estudo da estrutura de domínios magnéticos. Entretanto, em ambas as técnicas se faz necessário melhorias na resolução, sensibilidade e principalmente reprodutibilidade
- Neste trabalho houve um grande aprendizado nas técnicas de litografia por feixe de elétrons. Que permitiram obter micro-objetos bem definidos com dimensões entre 2 μm e 10 μm , com altura de aproximadamente 50 nm.

Referências Bibliográficas

- [1] FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Caltech Engineering and Science*, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1959.
- [2] BINNIG, G.; QUATE, C.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986.
- [3] BHUSHAN, B. *Springer handbook of nanotechnology*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 1258 p. ISBN 3540012184.
- [4] WILSON, S.; JOURDAIN, R.; ZHANG, Q. New materials for micro-scale sensors and actuators: An engineering review. *Materials Science and ...*, n. 56, p. 1–129, 2007.
- [5] MATSUMOTO, K. Perpendicular Magnetic Recording Using Magneto-Optical Media. *Fujitsu scientific and technical journal*, p. 155–163.
- [6] RAASCH, D. Magnetic and recording properties of amorphous TbFeCo in thin films. *Journal of applied physics*, p. 15–19.
- [7] THOMAS, L. *Nanoparticle synthesis for magnetic hyperthermia*. 189 p. Tese (Doutorado) — University College London, 2010.
- [8] LANDI, G. T. *Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto*. 78 p. Tese (Dissertação (Mestrado em Ciência)) — Universidade de São Paulo, 2009.
- [9] QUANDT, E.; LUDWIG, A. Magnetostrictive actuation in microsystems. *Sensors and Actuators A: Physical*, p. 275–280.

- [10] SCHOENMAKER, J. *Desenvolvimento de um Microscópio Óptico e Magnetoóptico de varredura em Campo-Próximo*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2005.
- [11] SALE, F. H. S. *Fases Magnéticas de Sistemas Nanoestruturados de Terras-Raras*. 138 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- [12] BITTAR, E. M. *Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [13] SCHUBERT, C. *Magnetic Order and Coupling Phenomena*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2014. ISBN 9783319071060.
- [14] RHYNE, J.; SCHELLENG, J.; KOON, N. Anomalous magnetization of amorphous Tb Fe 2, Gd Fe 2, and Y Fe 2. *Physical Review B*.
- [15] MIMURA, Y. et al. Magnetic properties of amorphous alloy films of Fe with Gd, Tb, Dy, Ho, or Er. *Journal of Applied Physics*, n. 3, p. 1208. ISSN 00218979.
- [16] MIMURA, Y.; IMAMURA, N. Magnetic properties of amorphous Tb-Fe thin films prepared by rf sputtering. *Applied Physics Letters*, n. 12, p. 746. ISSN 00036951.
- [17] SATO, N. Magnetic properties of amorphous Tb-Fe thin films with an artificially layered structure. *Journal of Applied Physics*, n. 7, p. 2514. ISSN 00218979.
- [18] CHAUDHARI, P. Amorphous metallic films for magneto-optic applications. *Applied Physics Letters*, v. 22, n. 7, p. 337, 1973. ISSN 00036951.
- [19] MIZOGUCHI, T.; Cargill III, G. S. Magnetic anisotropy from dipolar interactions in amorphous ferrimagnetic alloys. *Journal of Applied Physics*, n. 5, p. 3570. ISSN 00218979.

- [20] MAKSYMOWICZ, L. et al. Pair ordering and perpendicular anisotropy in RE-TM amorphous thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n. 1-3, p. 281–282, mar. ISSN 03048853.
- [21] TWAROWSKI, K. et al. On the origin of the perpendicular anisotropy and magnetostriction in amorphous RF sputtered Gd-Co films. *Physic State Solid*, v. 63, n. 103, 1981.
- [22] MERGEL, D.; HEITMANN, H.; HANSEN, P. *Pseudocrystalline model of the magnetic anisotropy in amorphous rare earth transition metal thin films*. 1993, 882–891 p.
- [23] TAKAGI, H. et al. Stress induced anisotropy in amorphous Gd-Fe and Tb-Fe sputtered films. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. B3, p. 1642, 1979. ISSN 00218979.
- [24] SUZUKI, Y.; HAIMOVICH, J.; EGAMI, T. Bond-Orientation Anisotropy in Metallic Glasses Observed by X-Ray Diffraction. *Physical Review B*, v. 35, p. 2162–2168, 1987.
- [25] PRADOS, C.; MARINERO, E.; HERNANDO, A. Magnetic interactions and anisotropy in amorphous TbFe films. *Journal of magnetism and magnetic . . .*, p. 414–416.
- [26] OHTA, M.; YAMADA, K.; SATAKE, Y. Origin of perpendicular magnetic anisotropy in Tb-Fe amorphous alloy. *Materials Transactions*, n. 12.
- [27] JIANG, H.; ZHANG, W. Obliquely sputtered TbFe giant magnetostrictive films with in-plane anisotropy. . . . *IEEE Transactions on*, v. 41, n. 4, p. 1222–1225, 2005.
- [28] KANEYOSHI, T. *Introduction to Amorphous Magnets*. [S.l.]: World Scientific Publishing Co., 1992. 376 p.
- [29] HRABEC, A. *Etude de la dynamique de l'aimantation dans des nanostructures à aimantation perpendiculaire: effet du champ magnétique et du courant électrique*. Tese (Doutorado) — Institut Néel - CNRS, 2011.

- [30] NAGAMINE, L. C. C. M. *ESTUDO DA REORIENTAÇÃO DE SPINS EM $(R,R')Fe_{11}Ti$ ($R = Dy, Tb$, $R' = Gd, Er$) E $DyFe_{10}Si_2$* . 122 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1994.
- [31] VAHAPLAR, K. *Ultrafast path for magnetization reversal in ferrimagnetic GdFeCo films*. Tese (Doutorado) — Radboud Universiteit, 2011.
- [32] COEY, J. *Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. 632 p. ISBN 9780521816144.
- [33] COEY, J. M. D. Amorphous magnetic order. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 3, p. 1646, 1978. ISSN 00218979.
- [34] COEY, J. M. D.; READMAN, P. W. New Spin Structure in an Amorphous Ferric Gel. *Nature*, v. 246, n. 5434, p. 476–478, dez. 1973.
- [35] COEY, J. M. D. *AMORPHOUS MAGNETIC ORDER*. 1978, 1646–1652 p.
- [36] YONAMINE, T. *Estudo do Ferro, Ferri e Supermagnetismo em bicamadas e filmes amorfo de R-Co ($R = Y, Gd, Tb$)*. Tese (Doutorado em Ciência) — Universidade de São Paulo, 2000.
- [37] ROMERO, S. A. *MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS PARA ÍMÃS NANOCRISTALINOS DE Sm (CoFeCuZr) e PARA APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE LIGAS PARA ÍMÃS NANOCRISTALINOS DE Sm (CoFeCuZr) e PARA*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012.
- [38] BARBOSA, A. G. S. *Estudo de Microestruturas magnéticas por Microscopia de Força magnética*. Tese (Doutorado) — Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2010.
- [39] FAIRCLOTH, B.; ROHRS, H.; TIBERIO, R. Bilayer, nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum ...*, p. 1866–1873, 2000.

- [40] POJAR, M. *Estudo das Propriedades Magnéticas de um Objeto Microestruturado através do SNOM MO*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2008.
- [41] CHEN, Y. et al. Fabrication of ferromagnetic nanoconstrictions by electron beam lithography using LOR/PMMA bilayer technique,. *Microelectronic Engineering*, v. 84, p. 1499–1502, 2007.
- [42] EMURA, M. *Propriedades magnéticas de ímãs aglomerados e nanocristalinos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1999.
- [43] ARANTES, F. R.; ZHANG, Z.-r. *Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos*. 117 p. Tese (Dissertação mestrado em Ciência) — Iniversidade de São Paulo, 2010.
- [44] Pedrosa Biscaia Tufaile, A. *Efeito Kerr Magnetoópito espectral e Spe-
rimagnerismo de filmes amorfos de terra rara-Co*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2001.
- [45] MARTIN, Y.; WICKRAMASINGHE, H. K. Magnetic imaging by "force microscopy"with 1000 Åresolution. *Applied Physics Letters*, v. 50, p. 1455–1457, 1987. ISSN 00036951.
- [46] RODRIGUEZ, A. H. *Efectros de confinamiento por nanoestructura-
cion en láminas magnéticas con anisotropia perpendicular*. Tese (Dou-
torado) — Universidad de Oviedo, 2012.
- [47] HELLMAN, F.; MESSER, M.; ABARRA, E. Coercivity in amorphous Tb Fe alloys. *Journal of applied physics*, v. 0, 1999.
- [48] WILLIAMS, P.; GRUNDY, P. Magnetic and magnetostrictive properties of amorphous rare earth-transition metal alloy films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 897, 1994.
- [49] SAYKO, G. V.; UTOCHKIN, S. N.; ZVEZDIN, A. K. Spin-Reorientation Phase-Transitions in Thin Films of Re-Tm Amorphous-Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 194–200.

- [50] DOVER, R. B. van et al. Intrinsic anisotropy of Tb-Fe films prepared by magnetron Co sputtering. *Journal of Applied Physics*, v. 57, n. 8, p. 3897, 1985. ISSN 00218979.
- [51] ESPASANDIN, C. P. *Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica : Películas Delgadas Amorphas de TbFe y Multicapas de Ni / Co*. Tese (Doutorado) — Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [52] BATHANY, C. et al. Morphogenesis of maze-like magnetic domains. *Physical Review B*, v. 82, n. 18, p. 184411, nov. 2010. ISSN 1098-0121.
- [53] SUN, Z.-g. et al. Magnetic force microscopy study on amorphous TbFe thin films. *Journal of applied . . .*, v. 93, n. 10, p. 8534–8536, 2003.
- [54] SHIH, J.; CHIN, T.-s.; SUN, Z. Domain structure of TbFe magnetostriuctive films by MFM. . . ., *IEEE Transactions on*, n. 4, p. 2681–2683.
- [55] HUMPHREY, F.; JU, K. Magnetic Domain Wall Dynamics in Low Loss Bubble Garnet Materials. *Chinese Journal of Physics*, v. 15, n. 2, 1977.
- [56] KRYDER, M.; AHN, K.; POWERS, J. AMORPHOUS FILM MAGNETIC BUBBLE DOMAIN DEVICES. *Magnetics, IEEE Transactions . . .*, M, n. 5, p. 1145–1147, 1975.