

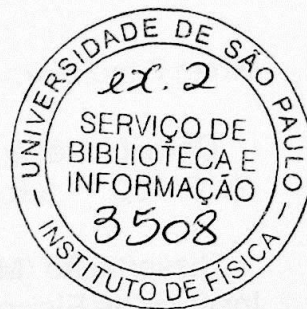
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Caracterização magnética e estrutural de filmes finos
de SmCo.

Fernando Mário Rhen Filho

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

Orientador:
Prof. Dr. Frank Patrick Missell



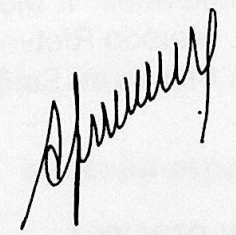
Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Frank P. Missell (IFUSP) Frank P. Missell

Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos (IFUSP).

Prof. Dr. Marcelo Knobel (UNICAMP).

SÃO PAULO
2001


Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

data da defesa 24/04/01.

530.417

R 471c

M7

ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rhen Filho, Fernando Mário

Caracterização Magnética e Estrutural de Filmes Finos
de SmCo. São Paulo, 2001.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Frank P. Missell
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Modelo de Preisach;
2. Método Rietveld; 3. Filmes Finos Magnéticos;
4. Filmes de SmCo.

USP/IF/SBI-023/2001

OS SYMBOLOS

SPERAE! Cahi no areal e na hora adversa

Que Deus concede aos seus

Para o intervalo em que esteja a alma immersa

Em sonhos que são Deus

Que importa o areal e a morte e a desventura

Se com Deus me guardei?

É O que eu me sonhei que eterno dura,

É Esse que regressarei

Fernando Pessoa

Dedico este trabalho

a minha mãe, Magnólia, minhas irmãs, Cleide, Andréa e Alexssandra

e minha esposa, Sinelice.

Agradecimentos

Registro aqui meus sinceros agradecimentos a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram com este trabalho.

Ao professor

Frank, pela paciência, orientação e pelos preciosos ensinamentos.

Aos professores que compartilharam parte de seus conhecimentos comigo:

**Augusto, Manfredo, Toninho, Hercílio, Daniel, Gerardo, Renato, Ivete,
Carmen e Valquíria.**

Aos amigos que me socorreram no laboratório quando tudo parecia perdido:

Renato, Sérgio, Iran, Marcelo, Paulo, Wagner e Marcão.

Ao pessoal do Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico, pelas medidas e ajuda nas análises de RBS.

Ao laboratório de Caracterização Tecnológica da Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, pelas análises de EDS e raios X.

Aos colegas:

**Shintaro, Denis, Eneida, Ivanine, Telma, Taeko, Marília, Angela, Regina,
Adriana, Eliane, Cezar, Jeroen, Carlos, Vinícius, José, Marcia, Mário,
Takara e Cleriston.**

Aos amigos de outros tempos:

Itamar, Marivaldo e Luciana.

Ao pessoal da oficina e da criogenia.

A FAPESP, pelo apoio financeiro.

E a você que não foi lembrado aqui.

Para vocês todos,

muito obrigado.

Resumo

O sucesso obtido, recentemente, na aplicação do modelo móvel de Preisach (MMP) em materiais nanocristalinos motivou-nos a aplicar o modelo em outros sistemas. Preparamos filmes finos de SmCo pelo processo de *sputtering*. As caracterizações da composição e da espessura do filme foram feitas por medidas de retroespalhamento Rutherford (RBS) e/ou por medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Quando foram comparados os resultados estavam em completo acordo. Determinamos a textura e a composição dos filmes por difração de raios X, associada à simulação pelo método Rietveld. A caracterização magnética dos filmes foi feita utilizando um eletroímã com magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

Foram encontradas três fases nos filmes: SmCo₅, SmCo₇ e uma fase amorfa. As fases duras, com estruturas SmCo₅ e SmCo₇, revelaram-se fortemente acopladas. Os filmes que foram depositados à 500°C mostraram forte acoplamento entre a (s) fase (s) dura (s) e mole, enquanto os que foram depositados à 350°C apresentaram um pequeno acoplamento entre a (s) fase (s) dura (s) e mole. Um simulador foi desenvolvido e implementado para a aplicação do MMP. Este programa apresenta três características extremamente importantes, em relação ao anteriormente disponível: alta velocidade de processamento, maior precisão nos cálculos e generalização na entrada de dados experimentais. Ao aplicar o modelo de Preisach, as diferenças entre os dados experimentais e simulados foram menores no caso em que o acoplamento entre as fases duras e mole é pequeno. As dificuldades com o modelo foram associadas à representação, através de uma gaussiana, das interações e à complexidade microestrutural dos filmes.

Abstract

The success that was recently obtained in applying the moving Preisach model (MPM) to nanocrystalline materials motivated us to apply the model to other magnetic systems. SmCo thin films were prepared by sputtering. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to characterize the composition and the thickness of the films and excellent results were obtained by using both techniques. Composition and texture of the films were determined by X-ray diffraction, associated with simulation using the Rietveld method. Magnetic properties of the films were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) mounted in an electromagnet.

The analyses showed that three phases are present in the films: SmCo₅, SmCo₇ and one amorphous phase. The hard phases, with structures SmCo₅ and SmCo₇, are strongly coupled. The films that were deposited at 500°C show strong coupling between the hard phase(s) and the soft phase, while the films deposited at 350°C show reduced coupling. A software which simulates the MPM was developed with three extremely important characteristics: high processing speed, good calculating precision and generalization of input data. On using the simulation Preisach model, we noted that the difference between experimental data and simulation is smallest when the samples have reduced coupling between hard phase and soft phase. Then, we concluded that the difficult in using the model was associated with the representation, in terms of a gaussian, of interactions and the complexity of the microstructure in the films.

Tópico	página
Lista de figuras	i
Lista de gráficos	v
Lista de tabelas	vi
I-Introdução	1
II- Revisão Bibliográfica	
A- Filmes de SmCo	4
B - O modelo de Preisach	18
III- Parte Experimental	35
A- Sistema de magnetron sputtering	36
B- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise com espectrometria de energia dispersiva (EDS)	44
C- Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)	47
D- Método Rietveld de análise de raios X	53
E- Magnetômetro de amostra vibrante(MAV)	56
F- Programa de simulação do modelo de Preisach	61
IV- Resultados e discussão	66
A- Produção de filmes de SmCo	67
B-Medidas com RBS e simulações	71
C- Medidas de composição usando a técnica EDS	74
D- Comparação entre as técnicas EDS e RBS	80
E- Medidas Magnéticas.	82
F- Difração de raios X e análise Rietveld	
1-Medidas de raios X	85
2-Análise Rietveld	88

G- Propriedades magnéticas e análise de Preisach	91
1-Propriedades magnéticas	92
2-Análise de Preisach	
V- Conclusões e propostas para trabalhos futuros	103
VI- Referências	106
Publicações	109

Lista de figuras

Figura	Texto	página
1	Ciclo elementar do modelo de Preisach.	2
2	Variação da composição de filmes evaporados a partir de um alvo com 14% at Sm como função da temperatura e da pressão do sistema de <i>sputtering</i> . O gás de <i>sputtering</i> consiste de uma mistura de Ar-50%Xe.[13].	9
3	Medidas de M paralela e perpendicular ao plano do filme. Filme produzido em substrato aquecido, com campo de 1.75kOe aplicado durante a deposição e uma taxa de deposição de 5Å/s. Figura extraída da referência [12].	11
4	Difratograma do filme mostrado na figura 3. Alto grau de texturização na direção (200). Referência [17].	11
5	Evolução da textura em filme de SmCo como função da quantidade de oxigênio. De cima para baixo 9.7, 6.5 e 1.4 at % de O. Extraído da referência [14].	12
6	Diagrama de fase de SmCo _x . Extraído da referência [20].	13
7	(a) Célula unitária para uma estrutura estequiométrica SmCo ₅ . (b) Célula unitária de SmCo _{5+x} da estrutura CaCu ₅ , onde pares de Co podem substituir os átomos de Sm estatisticamente. (c) Célula unitária de SmCo _{5+x} para a estrutura desordenada TbCu ₇ . (d) 1/3 da célula unitária da estrutura tipo Th ₂ Zn ₁₇ com substituição ordenada de pares de Co nas linhas AA' e BB'. A estrutura completa é obtida pela superposição de três blocos deste[24].	15
8	Ciclo elementar do modelo de Preisach.	19
9	Plano de Preisach.	20
10	Efeito da aplicação de campo sobre o plano de Preisach em um sistema inicialmente no estado de saturação negativa. (a) Campo variável com o tempo. (b) plano de Preisach no instante t=t ₁ . (b) Plano de Preisach no instante t=t ₂ .	22
11	Campo como função do tempo passando por uma série de máximos e mínimos.	23
12	Propriedade do apagamento. Efeito da sucessão de máximos e mínimos do campo mostrado na figura 11 sobre o plano de	24

Preisach. As figuras (a), (b), (c), (d), (e) e (f) representam os instantes t_1 até t_6 respectivamente.

13	Propriedade de congruência entre ciclos menores.	25
14	Estados de magnetização vistos pelo modelo de Preisach. Os estados são: (a) saturação positiva, (b) saturação negativa, (c) desmagnetização DC+, (d) desmagnetização DC- e (e) desmagnetização AC.	27
15	Propriedade de congruência vista no modelo móvel de Preisach.	30
16	Métodos de medidas para determinação das distribuições de Preisach. (a) Curvas de inversão de primeira ordem[27]. (b) História do campo para obter curvas de inversão de primeira ordem. (c) Ciclos menores[27]. (d) História do campo para produzir ciclos menores.	34
17	Diagrama esquemático do sistema de <i>sputtering</i> DC.	37
18	Desenho esquemático da configuração geométrica dos guns existentes no sistema de <i>sputtering</i> ATC 2000.	39
19	Sistema de aquecimento da <i>sputtering</i> para produção de filmes.	43
20	Comparação entre a temperatura do controlador e a temperatura medida no substrato. Medidas feitas simultaneamente.	43
21	Esquema simplificado do sistema de Medida de raios X: EDS.	45
22	Espectro obtido da amostra 753 de SmCo com proteção de Cr.	46
23	Espectro esquemático de RBS para um filme fino homogêneo, composto por frações percentuais iguais de dois elementos de massas diferentes, M e m.	51
24	Um espectro de RBS e sua simulação para um filme de SmCo. Estrutura simulada Cr(70Å)/SmCo _{6,8} (1650Å)/Cr(380Å)//Si.	52
25	Acima, espectro observado e calculado para amostra de Si em pó. Abaixo, o espectro da diferença.	55
26	Esquema do magnetômetro de amostra vibrante.	56
27	Fluxograma simplificado do programa para medidas magnéticas com MAV.	59

28	Curva realizada com MAV para determinação de “first order return branches”.	60
29	Função de Preisach para distribuições log normal em h_c e gaussiana em h_u .	65
30	Desenho, sem escala, dos formatos dos filmes produzidos por sputtering.	67
31	Um espectro de RBS simulado, como ilustração.	72
32	Posições onde foram realizadas medidas nos filmes. Os códigos para as posições são usados na tabela 4. O ponto de medida é especificado por dois caracteres: o primeiro em maiúsculo indica a disposição dos pontos, o segundo indica o ponto dentro desta disposição. Por exemplo “Aa” corresponde ao ponto superior da primeira figura (disposição) à esquerda.	74
33	Dois espectros obtidos da amostra 753 à mesma distância do centro. Na parte A notamos a presença de um pico correspondente ao Si, o que não ocorre na parte B. Isto indica que o filme apresenta espessura dependente do ângulo azimutal.	77
34	“First order return branches” determinadas com o magnetômetro de amostra vibrante.	82
35	Curva de histerese obtida da amostra 752. O campo para a medida foi aplicado perpendicular ao plano do filme.	83
36	Curva de histerese de um filme de SmCo, 803, com estrutura amorfa. No detalhe pode-se ver os pontos correspondentes ao campo coercivo.	84
37	Espectros do substrato e substrato mais filme. Amostra 803.	85
38	Difratogramas das amostras 752,753 e 754. De cima para baixo: primeiro, difratograma da estrutura SmCo ₇ , usando a estequiometria Sm ₂ Co ₁₇ ; segundo, difratogramas das estruturas SmCo ₅ e SmCo ₇ , onde, para estrutura SmCo ₇ , foram usados os mesmos parâmetros de rede da estrutura SmCo ₅ , terceiro, difratograma do substrato monocristalino de Si e as amostras 753, 754 e 752, respectivamente.	86
39	Difratogramas das amostras 819, 822 e 825. De cima para baixo:	87

primeiro, difratograma da estrutura SmCo_7 , usando a estequiometria $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; segundo, difratogramas das estruturas SmCo_5 e SmCo_7 , onde, para estrutura SmCo_7 , foram usados os mesmos parâmetros de rede da estrutura SmCo_5 , terceiro, difratograma de um pó obtido a partir de substrato monocristalino de Si e as amostras 819, 822 e 825, respectivamente.

40	Difratogramas experimental e calculado usando o método Rietveld para amostra 753.	89
41	Dados experimentais e simulados da amostra 752.	94
42	Dados experimentais e simulados da amostra 753.	95
43	Dados experimentais e simulados da amostra 754.	96
44	Dados experimentais e simulados da amostra 819.	97
45	Dados experimentais e simulados da amostra 822.	98
46	Dados experimentais e simulados da amostra 825.	99

Lista de gráficos

Gráfico	Texto	página
1	Razão Sm/Co, em função da potência utilizada no alvo de Sm puro, para os de filmes 819,822 e 825.	73
2	medidas de EDS nas amostras 746, 747 e 748.	78
3	medidas de EDS nas amostras 752, 753 e 754.	79
4	medidas de EDS nas amostras 819, 822 e 825.	79

Lista de tabelas

Tabela	Texto	Página
1	Parâmetros de rede para estruturas baseadas em SmCo_x [20].	16
2	Filmes produzidos pelo processo de sputtering. Os filmes denominados padrão foram produzidos para a verificação da qualidade do processo. A coluna 3, estrutura do filme, está notada da seguinte forma $\text{camada}_N/\text{camada}_{N-1}/\dots/\text{camada}_1//\text{substrato}$. As composições dos alvos são valores nominais. A temperatura de deposição T_d é o valor indicado pelo sistema de controle de temperatura; não é exatamente a temperatura do substrato. Uma série consiste em um período de uso da sputtering. Todos os filmes foram depositados a partir de alvos expostos a um plasma de Ar, com vazão total de 20ccs e pressão de 5 mTorr na câmara.	69
3	Lista completa dos filmes nos quais foram feitas medidas de RBS. As incertezas correspondem a valores que, quando adicionados aos da simulação, não afetam significativamente os espectros. Os valores de incerteza não indicados são admitidos como sendo 4%, valor dado pela limitações do equipamento de RBS.	71
4	Filmes medidos utilizando a técnica EDS.	76
5	Valores de magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s) para campos de 20 kOe. Os valores de incerteza nos momentos foram calculados com base no limite de erro dado pelo MAV, já as incertezas na indução remanente foram calculados por propagação de erros da geometria dos filmes e do momento M_r .	83
6	Resultados de refinamentos feitos com o uso do método Rietveld. As incertezas dos refinamentos foram obtidos a partir do programa DBWS. Os parâmetros c , para as estruturas SmCo_5 e SmCo_7 , foram mantidos constantes em 3.964 Å e 4.081 Å, respectivamente.	90
7	Resultados obtidos das simulações feitas usando o modelo de Preisach. As unidades não indicadas estão em kOe.	100

I-Introdução

Os primeiros trabalhos no IFUSP envolvendo ligas de terra rara (TR)–metal de transição, foram realizados no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) no ano 1984 com a produção de ligas por resfriamento rápido, utilizando um *melt-spinner*. A partir desse início, o grupo produziu vários trabalhos sobre ligas de NdFeB, PrFeB, SmFeTi e SmCo. Muitos destes trabalhos geraram dissertações de mestrado e teses de doutorado[1,2].

Estudos em ligas de SmFeCo foram realizados recentemente em materiais nanocristalinos. Os materiais produzidos consistem em uma fase magneticamente dura acoplada via *exchange* ou troca a uma fase de alta permeabilidade. Materiais que apresentam acoplamento forte entre fases magneticamente dura e de alta permeabilidade são conhecidos como *exchange spring magnet* e possuem importantes aplicações tecnológicas. Estes estudos originaram o trabalho de doutorado de Daniel R. Cornejo [3]. Em seu trabalho, pela primeira vez no grupo, fez-se uso do modelo de Preisach [4] para representar as curvas menores e maior de histerese [5]. O modelo de Preisach representa um material magnético em termos de uma distribuição de ciclos elementares com diferentes campos coercivos (h_c) e campos de interação (h_u). O ciclo elementar é retangular e possui momento unitário. O campo h_u é uma medida do deslocamento do ciclo elementar em relação a origem, figura 1.

A complexidade microestrutural do sistema estudado por Cornejo impediu uma correlação direta entre parâmetros do modelo de Preisach e a microestrutura. Uma microestrutura modelo, para as ligas nanocristalinas estudadas por Cornejo[3], seria um filme bicamada consistindo de uma fase magneticamente dura e outra de alta permeabilidade. Mais simples ainda seria um filme monocamada.

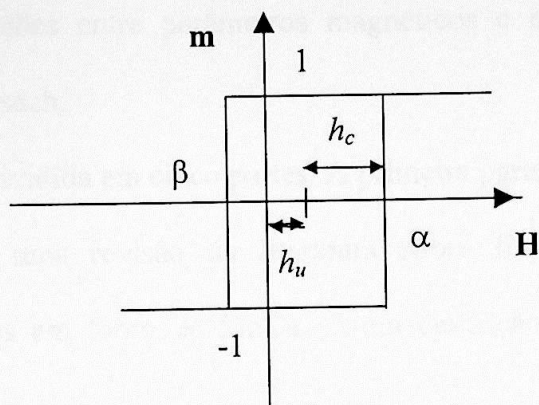


Figura 1. Ciclo elementar do modelo de Preisach

Filmes magnéticos são de grande interesse tecnológico. Eles estão presentes em mídias magnéticas de gravação e microdispositivos como sensores, micromotores [6] e transistores. A produção de filmes magnéticos teve início no IFUSP com a aquisição, em 1997, de um sistema de pulverização catódica (*sputtering*) com financiamento da FAPESP. A primeira liga a ser estudada foi de SmCo. Os trabalhos iniciais com filmes de SmCo₅ buscavam a capacitação na produção de filmes com alta coercividade. Inicialmente tentou-se produzir filmes a partir de alvos puros de Sm e Co. Uma etapa seguinte foi o uso de ímãs comerciais como alvos. Neste estágio já havia sido adquirida alguma experiência com a produção de filmes. Mudanças sistemáticas em parâmetros do processo de produção levaram a obtenção de filmes de qualidade comparável à necessária para mídias de gravação.

O modelo de Preisach tem sido usado com sucesso na descrição de vários sistemas que apresentam histerese [7]. A partir de filmes magnéticos, no caso filmes de SmCo_x, deveria ser possível estudar as correlações entre os parâmetros do modelo de Preisach e os microestruturais. Esta idéia motivou o presente trabalho. Em primeiro lugar queremos difundir o uso do modelo de Preisach no grupo, de forma a torná-lo uma ferramenta adicional de interpretação de sistemas magnéticos. Segundo,

queremos estudar as correlações entre parâmetros magnéticos e estruturais e os parâmetros do modelo de Preisach.

Esta dissertação está dividida em cinco partes. A primeira parte é a introdução. Na segunda parte fazemos uma revisão da literatura sobre filmes de SmCo_x , discutindo as fases existentes em torno de SmCo_5 . Uma descrição do modelo de Preisach também é apresentada.

A terceira parte fixa-se na descrição das técnicas de produção e caracterização dos filmes. Para a produção de filmes foi usada, exclusivamente, a técnica de sputtering. Para caracterizar a composição e espessura dos filmes usamos as técnicas de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS) e *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). As estruturas e texturas foram determinadas utilizando difração de raios X, associada ao refinamento com o método Rietveld. As caracterizações magnéticas foram realizadas com auxílio de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

Na quarta parte apresentamos os resultados obtidos. Dois conjuntos de filmes de SmCo_x são minuciosamente descritos. O primeiro conjunto consiste de filmes de $\sim 1 \mu\text{m}$ de espessura, depositados a 350°C e com diferentes composições. Um segundo conjunto com composições similares foi depositado a 500°C . Neste mesmo capítulo são apresentados resultados das análises de Preisach e Rietveld [8].

Finalmente são mostradas as principais conclusões. Aqui são discutidas as limitações do uso do modelo de Preisach para descrever filmes de SmCo_x .

II - Revisão Bibliográfica

IIA – Filmes de SmCo

Introdução

Para atender as necessidades tecnológicas, os filmes magnéticos devem apresentar um alto grau de anisotropia magneto-cristalina, uma alta indução remanente e uma temperatura de Curie bem superior a 300 K [9,10]. Os sistemas que satisfazem estas três qualidades, simultaneamente, são uniaxiais baseados em terra-rara/metal de transição. Filmes com distribuição de eixos fáceis de magnetização ao longo de uma certa direção são preferíveis por maximizarem o produto energético. O grau de textura de um filme pode ser controlado durante seu crescimento.

Para produzir filmes, o sistema que apresenta-se mais adequado quanto ao controle de parâmetros de produção, reprodutibilidade e custo é o sistema denominado pulverização catódica ou *sputtering*. Alguns dos sistemas magnéticos, cujas propriedades se enquadram nas de interesse tecnológico, são Sm(Co, Fe), NdFeB e PrFeB [6]. Nesta revisão, vamos nos preocupar apenas com o sistema SmCo.

A técnica de *sputtering* consiste, basicamente, na remoção de material de um alvo pela colisões de átomos de um gás dotado de energia cinética de alguns KeV. Como produto da colisão, átomos do alvo são arrancados, viajam por uma câmara de vácuo e depositam-se sobre um substrato, onde ocorre o crescimento do filme.

Condições para se obter filmes otimizados em sistemas de *sputtering*

Ímãs permanentes (*bulk*) de SmCo apresentam induções remanentes no intervalo de 10-12 kG ($=4\pi M$ em cgs)[11]. Altas densidades de energia são conseguidas para materiais uniaxiais com orientação preferencial bem definida. A orientação preferencial faz com que o momento remanente (M_r) se aproxime do momento de saturação (M_{sat}), melhorando a quadratura da curva de histerese. Os produtos energéticos relatados na literatura [11] estão entre 20-30 MGOe.

Para obter filmes com as altas remanências e altos produtos energéticos, a partir de sistemas uniaxiais três efeitos principais, devem ser considerados [6]:

- a) a energia de desmagnetização requerida para produzir orientação do momento perpendicular ao plano em comparação à orientação no plano, para a temperatura de crescimento do filme,
- b) efeito da razão c/a (c e a são os parâmetros de rede) e
- c) um fator complexo de seqüência de empilhamento de planos de átomos

A consideração (a) só é verificada se a energia de anisotropia for maior que a energia cinética média na temperatura de deposição ($k_B T$). Desta forma se, durante o processo de deposição, aplicarmos um campo (H_s), paralelo ao plano do filme, favoreceremos a texturização no plano. Da mesma forma, a textura perpendicular é favorecida quando o campo, H_s , é aplicado perpendicular ao plano do filme.

Vamos discutir a consideração (b). A cristalização em certa direção preferencial é resultado da competição entre diferentes modos de crescimento de um cristal. Isto está intimamente relacionado com a razão c/a do cristal. O que se observa é que: sistemas com

relação c/a bem diferente de 1 podem ter sua textura controlada em processos de crescimento baseados em *sputtering*. Quando os outros efeitos podem ser desprezados e verifica-se que quando c/a é muito maior que 1, o sistema tende a favorecer o crescimento do filme com eixo c paralelo ao plano do filme. Do outro lado, quando c/a é muito menor que 1, o crescimento pode ser favorecido com o eixo c perpendicular ao plano do filme. Em resumo, o crescimento tende a manter a maior dimensão, entre as dimensões dos parâmetros de rede, no plano do filme. Isto diminui a distância de repetição na direção de crescimento do filme, otimizando a cristalização.

O terceiro fator importante se refere a seqüência de empilhamento. Quando um átomo que sofreu *sputtering* chega ao substrato ele está dotado de certa energia cinética. No instante que o átomo colide contra o substrato ele pode se alojar imediatamente, se mover pela superfície até ser capturado por um poço de potencial ou ser evaporado. O domínio de um processo ou de outro depende da energia cinética do átomo quando ele chega ao substrato, da energia de superfície e mobilidade do átomo na superfície. Para se obter um crescimento com orientação preferencial espera-se que o átomo tenha alta mobilidade na superfície de forma a facilitar o alojamento no plano em crescimento e que ele possua energia baixa para não perturbar um plano inferior, já crescido, ao colidir contra o substrato. A energia de chegada do átomo ao substrato pode ser controlada pela pressão do sistema de *sputtering* que faz com que o átomo dissipe energia, durante o trajeto entre o alvo e o substrato. A taxa de deposição também é importante neste caso. O átomo após encontrar o substrato demora um tempo médio até se alojar na rede. Se a taxa de chegada dos átomos for muito maior que a taxa de incorporação na rede, então começam a ocorrer falhas no empilhamento dos planos que interrompem o crescimento

do cristal. Assim, conclui-se que existe uma condição otimizada que inclui a taxa de deposição, a temperatura de deposição e a pressão no sistema de *sputtering* e que permite o crescimento do filme com máxima cristalinidade.

Vamos ver a influência de cada efeito na otimização de filmes baseados em SmCo_5 [6]. Estes filmes podem ser cristalizados nas estruturas hexagonais CaCu_5 e TbCu_7 desordenada que têm seus parâmetros de rede em torno de $a=5 \text{ \AA}$ e $c=4 \text{ \AA}$, resultando $c/a \sim 0.8$, que é próximo de 1. Neste caso, o efeito da relação c/a pode ser desprezado. Estes dois sistemas são uniaxiais. A temperatura de Curie para SmCo_5 , com estrutura CaCu_5 , está em torno de 700°C , enquanto para a estrutura TbCu_7 observa-se temperaturas maiores. No processo de *sputtering*, os filmes são depositados em temperaturas compreendidas entre 400 e 700°C . Assim, quando aplica-se um campo H_s no plano do filme, os filmes são crescidos em um estado magnético que minimiza a energia de desmagnetização no plano. Como a energia de desmagnetização é bem menor que a energia da estrutura cristalina, a energia de desmagnetização mostra-se como um importante fator para o crescimento preferencial.

Quando a pressão residual no sistema de vácuo é alta (pressão de base), uma grande quantidade de oxigênio é incorporado ao filme durante o crescimento. O efeito do oxigênio é reduzir a quantidade de Sm, no filme, disponível para estrutura SmCo_5 e interromper o crescimento do monocristal. Isto faz com que o filme resultante tenha baixa cristalinidade. Para reduzir a quantidade de oxigênio nos filmes usam-se taxas de deposição elevadas, tipicamente 5 \AA/s [12].

Variação da composição com a temperatura e pressão no sistema de *sputtering*

Usando no processo de *sputtering* um alvo com a composição bem definida, dois fatores influenciam na composição final do filme produzido[13]: primeiro, a relação entre as massas do gás do sistema de *sputtering* e do elemento sendo depositado e, segundo, a volatilidade do elemento na superfície do substrato. Se a massa do gás é maior que a massa do átomo sendo depositado ocorre um maior espalhamento dos átomos, diminuindo o número final de átomos coletados no substrato. O segundo fator, a volatilidade, depende dos elementos usados. No caso do sistema SmCo o Sm é mais volátil que o Co, de modo que, durante a processo de deposição, uma parte do Sm que chegou ao substrato acaba sofrendo a evaporação. Quanto maior a temperatura, mais acentuada é a taxa de evaporação do Sm. Na figura 2, extraída da referência [13], temos ilustrado o efeito da pressão e temperatura do substrato sobre a composição final de filmes produzidos a partir de um alvo contendo 14 at % Sm. Os filmes foram produzidos em sistema de *sputtering* com gás de plasma composto de uma mistura de 50% de Ar e 50% Xe (Ar-50%Xe).

Atomic Percent Sm versus Sputter Gas (Ar50%Xe)
 Pressure and Substrate Temperature

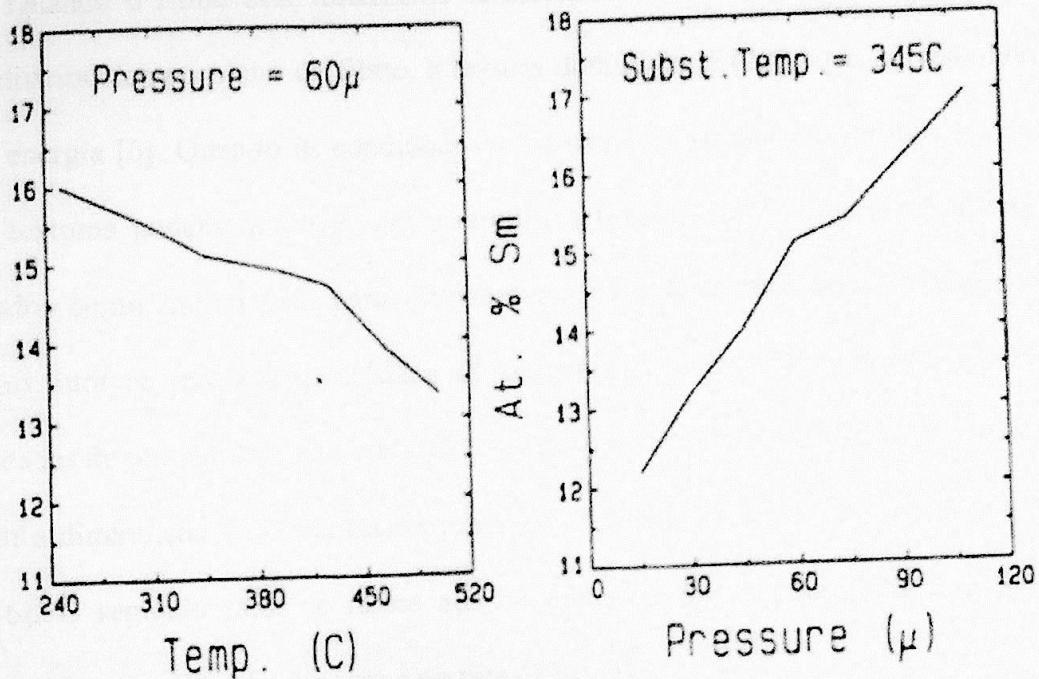


Figura 2. Variação da composição de filmes evaporados a partir de um alvo com 14% at Sm como função da temperatura e da pressão do sistema de *sputtering*. O gás de *sputtering* consiste de uma mistura de Ar-50%Xe.[13]

Orientação preferencial em filmes de SmCo

Quando o filme está fortemente texturizado, isto é com orientação dos eixos fáceis distribuídos no plano de filme, a textura dominante é (200) que corresponde a de menor energia [6]. Quando as condições de crescimento se afastam da mínima energia, outras texturas podem dominar, por exemplo a textura (110). Dois fatores tem sido reportados como importantes para determinar a textura em sistemas de *sputtering*. O primeiro fator se refere à quantidade de oxigênio presente nos filmes[14]. Pequenas quantidades de oxigênio favorecem a textura (200), enquanto teores maiores de oxigênio causam a diminuição da distância de repetição de empilhamento favorecendo a textura (110)[6]. O segundo fator se refere aos excessos de Sm em torno da liga SmCo_{5+x} . Valores de x negativos favorecem a textura (200) [15].

O primeiro filme de SmCo_5 exibindo 12MGOe de produto energético foi reportado na literatura em 1983[16]. O filme foi crescido em substrato aquecido, com campo aplicado paralelo ao plano do filme (H_s). Ele foi feito pelo processo de *sputtering* e apresentou textura (200) com um campo coercivo superior a 12kOe. Não foi possível saturar o filme, conforme mostrado na figura 3[12]. Na figura 4 pode ser visto o difratograma de raios X referente à amostra da figura 3, obtido com radiação de $\text{CuK}\alpha$.

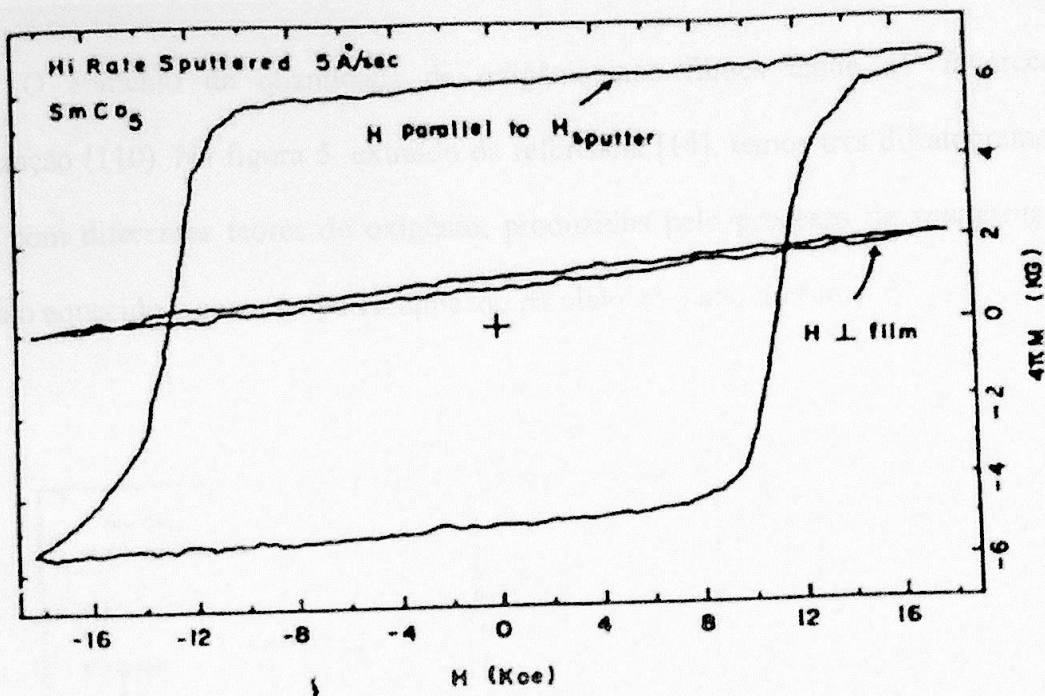


Figura 3. Medidas de M paralela e perpendicular ao plano do filme. Filme produzido em substrato aquecido, com campo de 1.75kOe aplicado durante a deposição e uma taxa de deposição de 5Å/s. Figura extraída da referência [12].

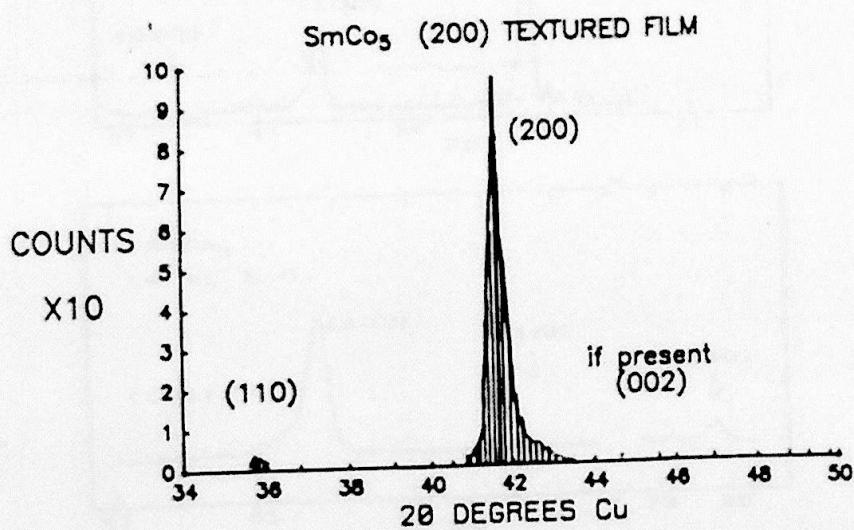


Figura 4. Difratoograma do filme mostrado na figura 3. Alto grau de texturização na direção (200). Referência [17].

O aumento da quantidade de oxigênio nos filmes tende a favorecer a texturização (110). Na figura 5, extraído da referência [14], temos três difratogramas de filmes com diferentes teores de oxigênio, produzidos pelo processo de *sputtering*, em substrato aquecido e com campo H_s aplicado paralelo ao plano do filme.

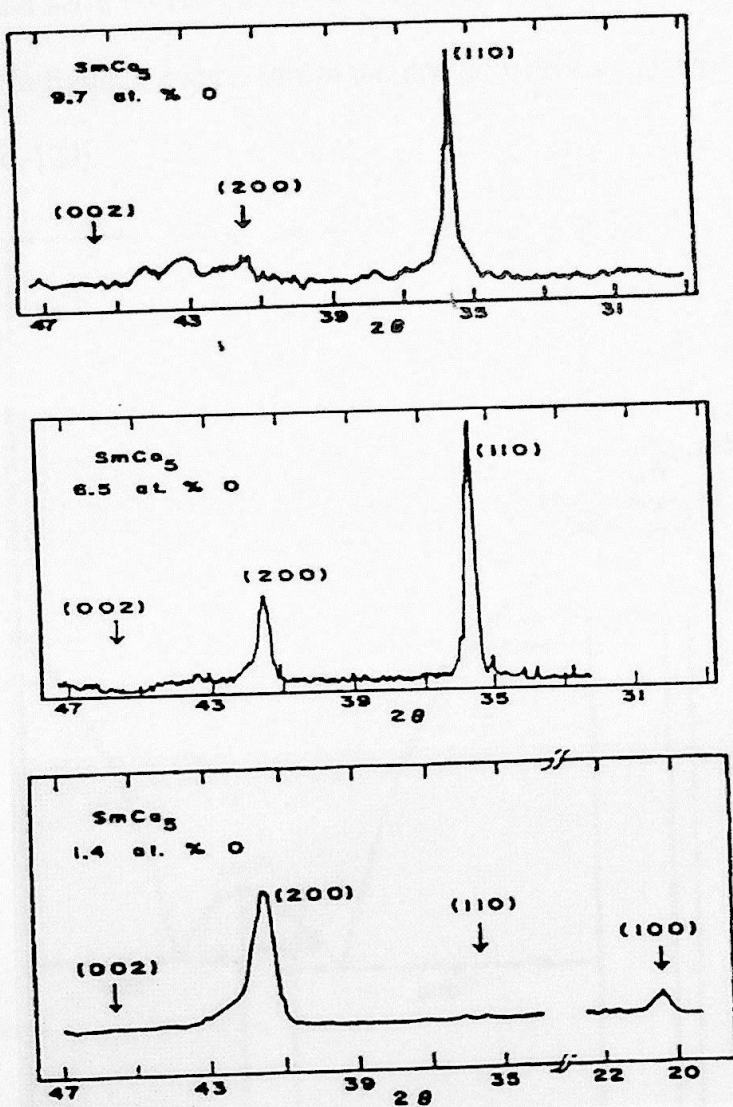


Figura 5. Evolução da textura em filme de $SmCo$ como função da quantidade de oxigênio. De cima para baixo 9.7, 6.5 e 1.4 at % de O. Extraído da referência [14].

Estruturas e parâmetros de rede para ligas SmCo

O diâmetro atômico das terras raras é, substancialmente, maior que o dos metais de transição [18]. De acordo com Hume-Rothery[19] isto faz com que haja uma grande solubilidade substitucional entre o grupo das terras-raras e metais de transição. Por causa disto, uma série de compostos intermetálicos são formados, muitos com estrutura não cúbica. Na figura 6 é apresentado um dos primeiros diagramas de fase para a liga binária de SmCo_x [20].

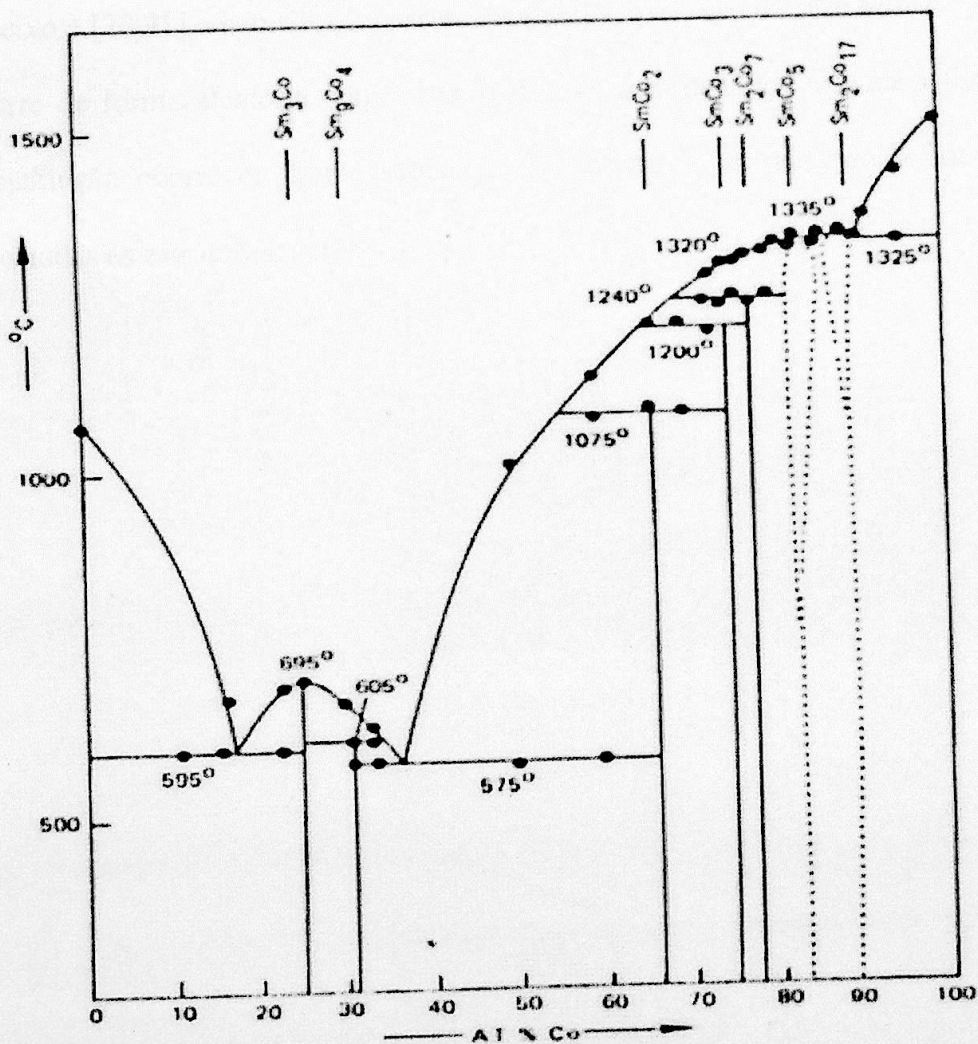


Figura 6 Diagrama de fase de SmCo_x . Extraído da referência [20]

O processo de *sputtering* não é um processo de equilíbrio termodinâmico, como é o caso quando se obtêm um diagrama de fase. Desta forma as temperaturas para obter as fases SmCo_5 , com estrutura CaCo_5 , e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, com estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, diferem substancialmente das apresentadas no diagrama de fase.

A fase SmCo_7 , baseada na estrutura TbCu_7 desordenado, não mostrada no diagrama de fase, é isoestrutural à SmCo_5 . Tanto a fase SmCo_7 como $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ podem ser obtidas pela substituição de átomos de Sm por pares de átomos de Co, alinhados ao longo do eixo c [20,21], chamados de pares *dumbbells*. No caso da fase SmCo_7 a substituição ocorre de forma aleatória, explicando o termo desordenado. Já para a fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, a substituição ocorre de forma ordenada. Na figura 7, extraída da referência [22] são mostradas as estruturas mencionadas.

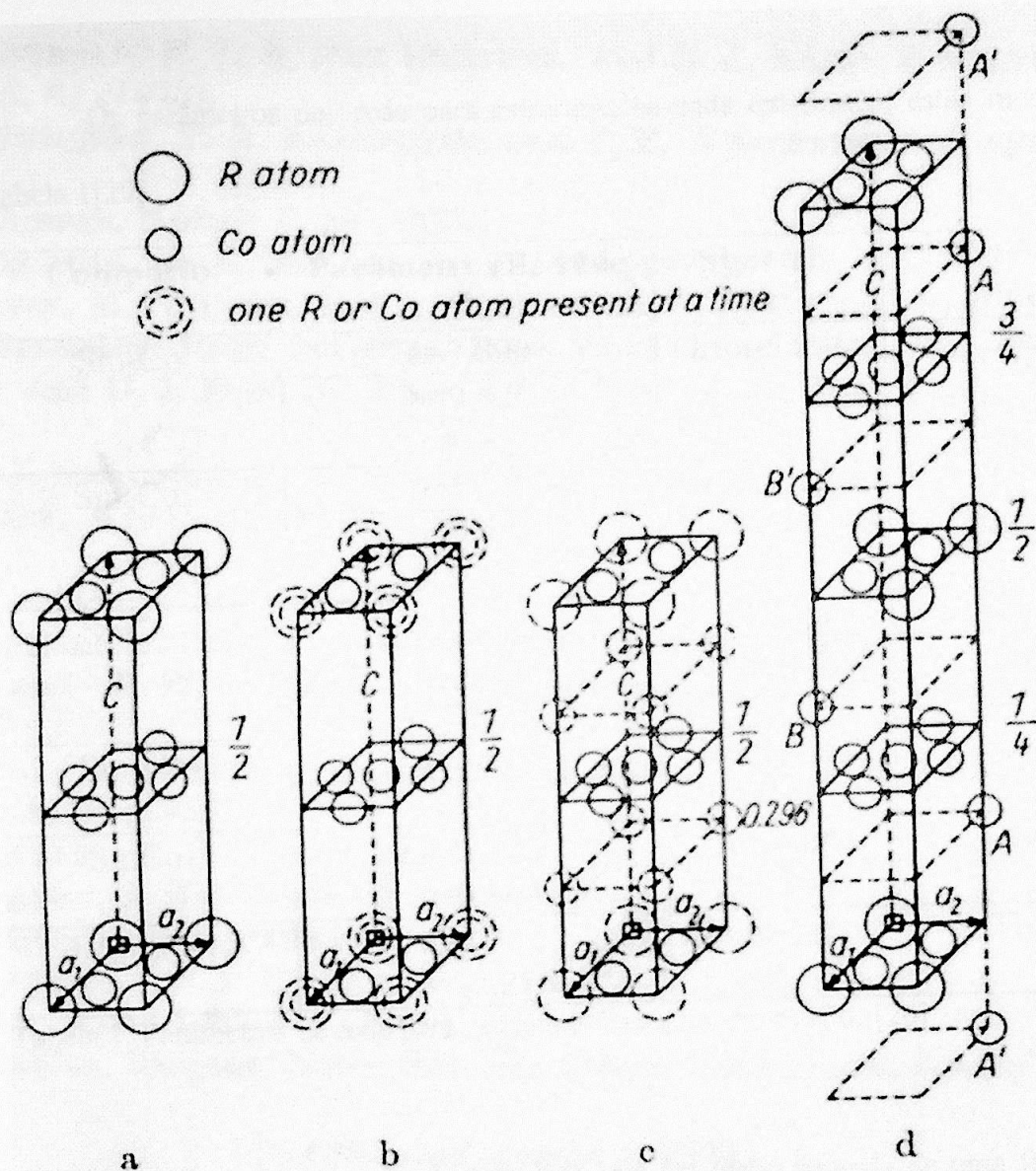


Figura 7. (a) Célula unitária para uma estrutura estequiométrica SmCo_5 . (b) Célula unitária de SmCo_{5+x} da estrutura CaCu_5 , onde pares de Co podem substituir os átomos de Sm estatisticamente. (c) Célula unitária de SmCo_{5+x} para a estrutura desordenada TbCu_7 . (d) $1/3$ da célula unitária da estrutura tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ com substituição ordenada de pares de Co nas linhas AA' e BB' . A estrutura completa é obtida pela superposição de três blocos deste[24].

Os parâmetros de rede para estruturas baseada em SmCo_x estão mostradas na tabela 1[20].

Composto	Parâmetros de rede (Å)	Simetria	Estrutura Modelo
Sm_3Co	a=7.090	Ortorombica	Fe_3C
	b=9.625		
	c=6.342		
Sm_9Co_4	a=11.15	Ortorombica	-
	b=9.461		
	c=9.173		
SmCo_2	a=7.260	Cúbica	MgCu_2
SmCo_3	a=5.050	Romboedral	GdCo_3
	c=24.590		
Sm_2Co_7	a=5.041	Hexagonal	Ce_2Ni_7
	c=24.327		
SmCo_5	a=5.002	Hexagonal	CaZn_5
	c=3.964		
$\alpha\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$	a=8.395	Romboedral	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$
	c=12.216		

Tabela 1. Parâmetros de rede para estruturas baseadas em SmCo_x [20]

Quando a composição de uma liga está em torno daquela de uma fase, pode-se observar uma flutuação nos parâmetros de rede em torno dos valores encontrados em tabelas internacionais. Nosso interesse particular se refere às variações dos parâmetros de rede quando a composição está em torno de SmCo_5 . Y. Khan[22] estudou as variações nos parâmetros de rede como função de pequenas variações de composição em torno da estequiometria SmCo_5 .

Y.Khan produziu, em forno a arco, amostras SmCo_{5+x} , onde $-0.5 < x < 0.2$. As amostras sofreram tratamento térmico, dentro de fornos convencionais, por períodos de

tempo compreendidos entre 6 e 40 horas e, ao final do tratamento, as amostras sofreram um resfriamento rápido. Fazendo o uso de metalografia, verificou a homogeneidade de suas amostras. Khan observou que as amostras correspondiam a uma fase única para valores $-0.2 < x < 0.2$. Neste caso, através de difração de raios X, obteve os parâmetros de rede. Para a fase SmCo_{5+x} obteve variações lineares nos parâmetros de rede, em primeira aproximação, $c=3.991 \text{ \AA}$, $a=4.979 \text{ \AA}$ com $x=0.15$ e para $x=-0.2$, $a=4.984 \text{ \AA}$, $c=3.946 \text{ \AA}$. Com isto verificou que ocorre uma contração do eixo a e uma expansão do eixo c quando a quantidade de Co aumenta na liga.

IIB - O modelo de Preisach

Introdução

Histerese é uma propriedade que não se restringe somente a sistemas magnéticos. Um sistema histerético simples pode ser caracterizado por, pelo menos, duas variáveis, sendo uma independente, por exemplo o campo magnético, e outra dependente da primeira de forma não linear e multiramificada, por exemplo $M(H)$. Em geral podemos classificar as histereses em dois grupos[4]: histerese com memória local e histerese com memória não local. A primeira definição se aplica a sistemas em que dados $M(t_0)$ e $H(t)$ temos univocamente $M(H(t))$. A segunda definição se aplica ao sistema onde $M(t)$ depende de $M(t_0)$, $H(t)$ e dos valores extremos assumidos por $H(t)$. Os valores extremos de $H(t)$ caracterizam uma espécie de memória dos campos aplicados. Esta segunda definição de histerese é a que melhor se adequa à descrição de histerese magnética.

O modelo de Preisach, que foi proposto por F. Preisach em 1935 [23], apresenta-se como uma boa representação matemática de sistemas magnéticos com histerese de memória não local. Existem variações do modelo de Preisach que podem ser classificadas como escalar e vetorial [24,4], estática e dinâmica [25]. Os modelos escalares são aqueles nos quais a medida da variável dependente é feita na mesma direção da variável independente. Modelos estáticos são aqueles em que não são considerados os efeitos do tempo sobre a variável dependente. Vamos neste trabalho utilizar modelo de Preisach escalar estático.

Ciclo elementar de Preisach e seus parâmetros

No modelo de Preisach, um sistema magnético fica definido por uma coleção de ciclos de histerese elementares. Cada ciclo elementar de histerese é definido por dois campos, α e β , conforme a figura 8. Na figura temos dois outros campos equivalentes aos primeiros, h_c e h_u , onde o campo h_c representa o campo coercivo da histerese elementar e h_u o campo de interação da partícula com sua vizinhança. O ciclo elementar possui magnetização de saturação unitária.

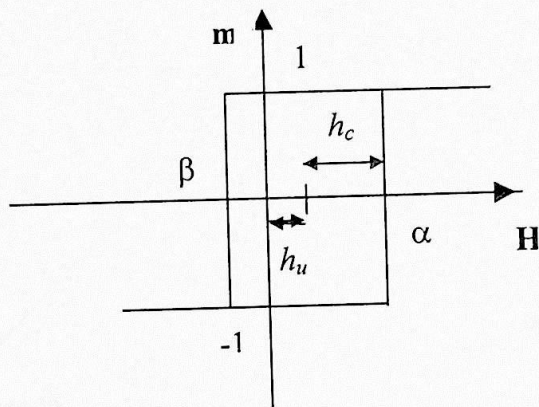


Figura 8. Ciclo elementar do modelo de Preisach

Observando a figura podemos perceber que é possível escrever os campos críticos h_c e h_u como função dos campos α e β da seguinte forma:

$$h_c = \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$h_u = \frac{\alpha + \beta}{2}$$

Como não faz sentido físico valores de campos coercivos negativos temos a seguinte condição $\alpha \geq \beta$. A partir das definições e desta última restrição podemos definir o plano de Preisach, figura 9, onde temos univocamente para cada par (h_c, h_u) um único ponto neste plano.

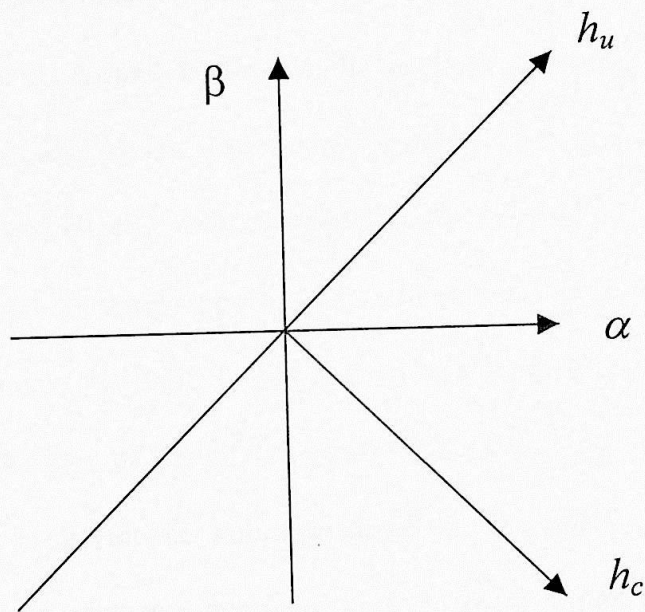
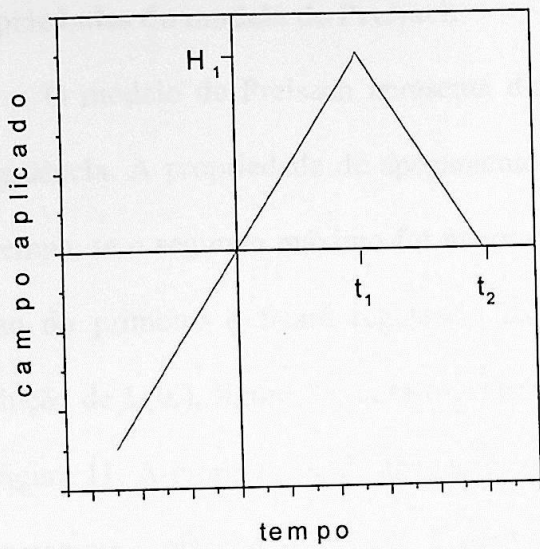


Figura 9. Plano de Preisach

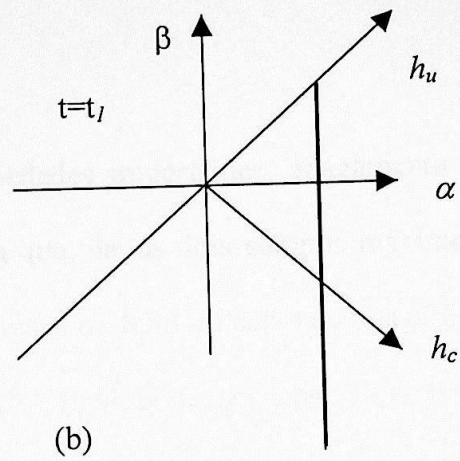
Um material magnético é caracterizado por uma distribuição de ciclos elementares no plano de Preisach. Qualquer ciclo elementar no plano possui o mesmo momento de saturação. No limite em que o número de ciclos elementares é muito grande a distribuição destes ciclos torna-se contínua, de tal forma que podemos escrever $P(h_c, h_u)$. Esta função deve ser interpretada como uma densidade de magnetização para que esteja de acordo com o que se observa em sistemas magnéticos.

Agora precisamos entender como a aplicação de um campo magnético H atua no plano de Preisach. O campo no modelo de Preisach se comporta como uma reta que só

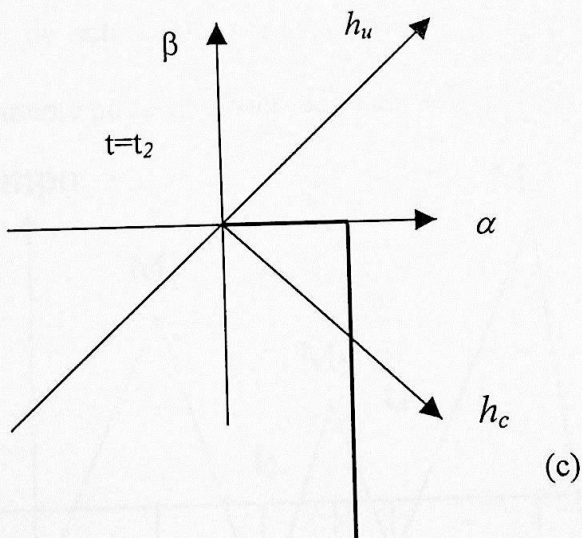
pode se mover ora paralela ao eixo α e ora paralela ao eixo β . Como o sistema possui memória, é necessário fazer alguma consideração do estado inicial. Como estado inicial vamos admitir que todos os ciclos elementares estejam no estado de magnetização negativa que corresponde ao sistema exposto a um campo negativo suficientemente alto. Aumentando o campo, uma linha correspondente ao campo se move da esquerda para a direita paralela ao eixo β . À medida que a linha se move apresenta como resultado a inversão dos momentos dos ciclos. Em outras palavras, os ciclos cujas coordenadas coincidirem com a reta terão seu estado de magnetização invertido, logo, os ciclos cujas coordenadas (α, β) estão à esquerda da reta terão momento $+1$, enquanto os à direita permanecem com momento -1 . A figura 10 a mostra valores de um campo aplicado para diferentes instantes do tempo; na figura 10 b temos o efeito do campo crescente sobre um sistema, inicialmente, no estado de saturação negativa. Quando o campo chega a um valor máximo e passa a decrescer ocorre a transição entre ramos e a linha, agora, se movimenta de cima para baixo, paralela ao eixo α , à medida que o campo diminui. No instante em que a linha está se movendo paralela ao eixo α , os ciclos no plano sofrem inversão do momento quando suas coordenadas interceptam a linha, assim, os ciclos que estavam com momento 1 passam para -1 . Na figura 10 c temos o estado final do sistema resultante da aplicação do campo mostrado na figura 10 a .



(a)



(b)



(c)

Figura 10. Efeito da aplicação de campo sobre o plano de *Preisach* em um sistema inicialmente no estado de saturação negativa. (a) Campo variável com o tempo. (b) plano de *Preisach* no instante $t=t_1$. (c) Plano de *Preisach* no instante $t=t_2$.

A curva criada pelos valores extremos assumidos pelo campo sobre o plano de *Preisach* é conhecida como $L(h_c)$ [27].

Propriedades do modelo de Preisach

O modelo de Preisach apresenta duas propriedades importantes: apagamento e congruência. A propriedade de apagamento significa que, dados dois campos máximos no tempo, se o segundo máximo for maior que o primeiro o efeito do segundo apagará o efeito do primeiro e ficará registrado na linha $L(h_c)$. Isto pode ser observado pela evolução de $L(h_c)$, figura 12, com os valores extremos assumidos pelo campo mostrado na figura 11. A propriedade de apagamento é consequência imediata do efeito do campo ao percorrer o plano de Preisach. Como exemplo imediato desta propriedade para um material, temos o apagamento completo pelos os estados de saturação positiva e negativa da história dos campos aplicados, cujos valores, em módulo, sejam menores que o valor do campo de saturação. A propriedade do apagamento está ilustrada na figura 12, particularmente pode ser observado pela comparação entre as figuras 12 d e 12 e.

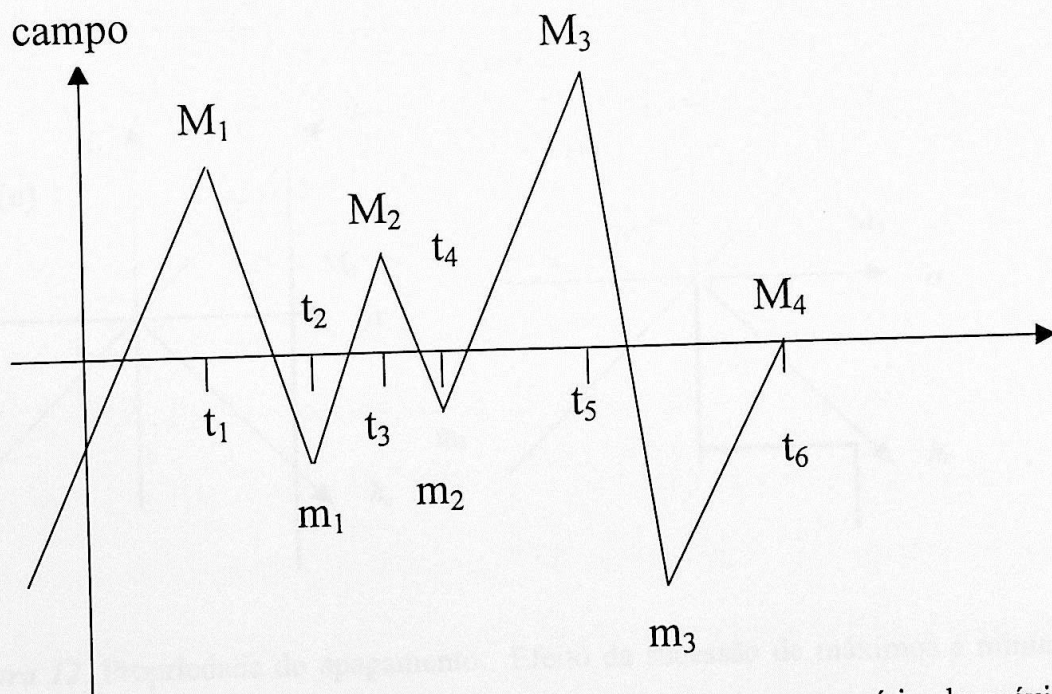


Figura 11. Campo como função do tempo passando por uma série de máximos e mínimos.

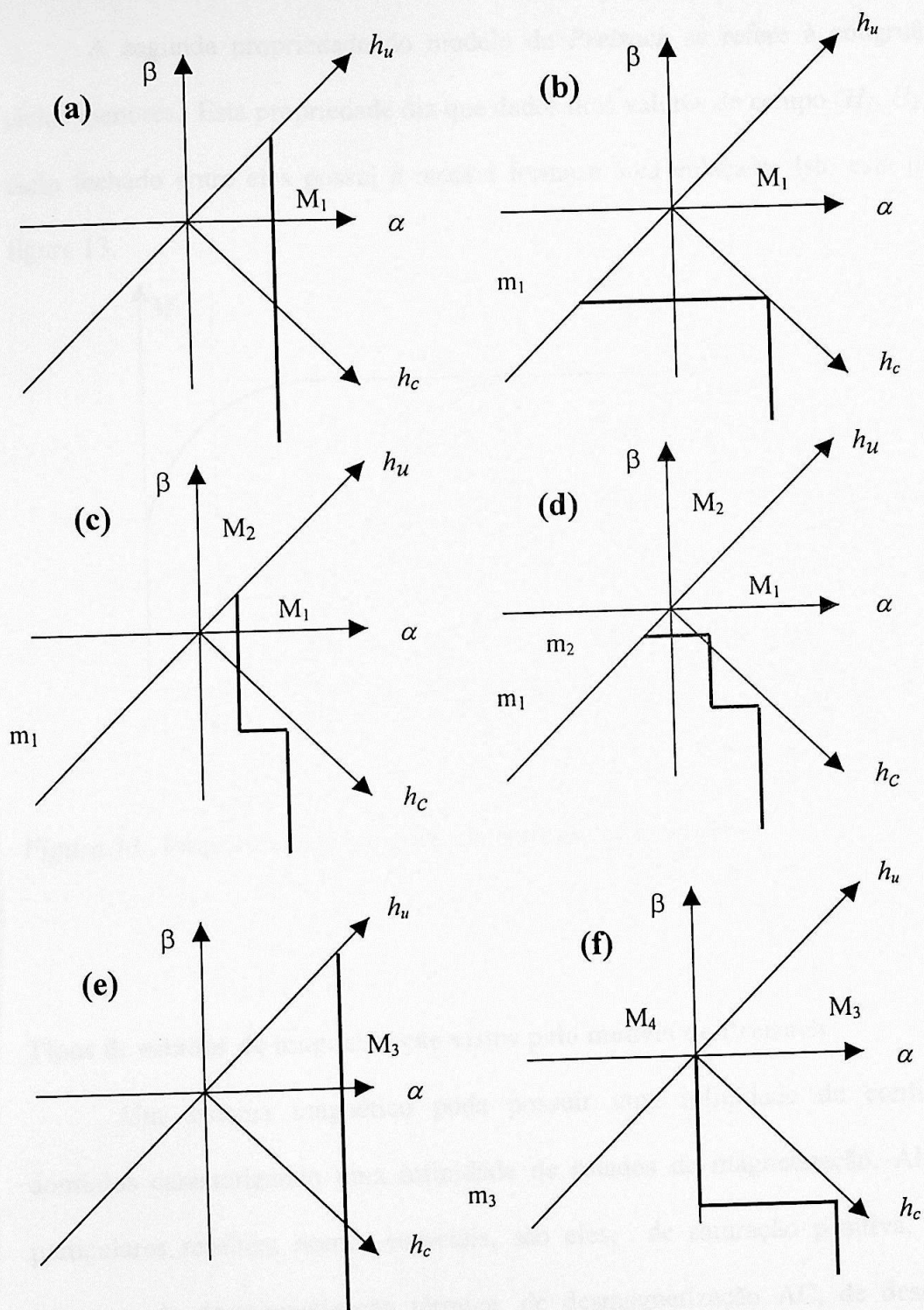


Figura 12. Propriedade do apagamento. Efeito da sucessão de máximos e mínimos do campo mostrado na figura 11 sobre o plano de Preisach . As figuras (a), (b), (c), (d), (e) e (f) representam os instantes t_1 até t_6 respectivamente.

A segunda propriedade do modelo de *Preisach* se refere à congruência entre ciclos menores. Esta propriedade diz que dados dois valores de campo (H_1 , H_2), qualquer ciclo fechado entre eles possui a mesma forma e área enlaçada. Isto está ilustrado na figura 13.

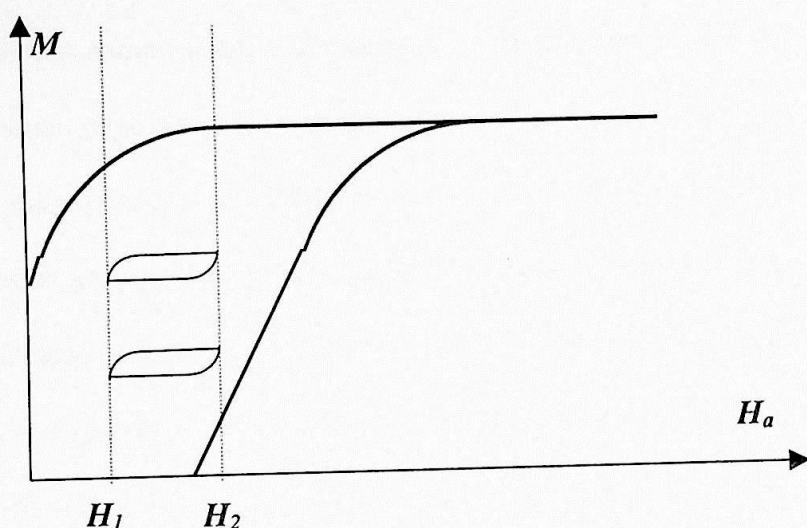


Figura 13 . Propriedade de congruência entre ciclos menores.

Tipos de estados de magnetização vistos pelo modelo de Preisach

Um sistema magnético pode possuir uma infinidade de configurações de domínios caracterizando uma infinidade de estados de magnetização. Alguns estados particulares recebem nomes especiais, são eles: de saturação positiva, de saturação negativa, de desmagnetização térmica, de desmagnetização AC, de desmagnetização DC+ e de desmagnetização DC-. Exceto o estado de desmagnetização térmica todos os outros podem ser alcançados pela aplicação de campo sobre o sistema magnético em estudo. O estado de desmagnetização térmica corresponde, em geral, a um sistema

fabricado que não sofreu aplicação de campo e possui uma estrutura interna de domínios determinada pelas condições de produção. Para obter os estados de saturação positivo e negativo basta manter o sistema respectivamente em campos de saturação positiva e negativa. Os estados de desmagnetização DC+ e DC- são obtidos da seguinte forma: DC+, leva-se o campo a um valor negativo suficientemente alto para saturar o sistema negativamente, depois leva-se o campo para um valor positivo tal que ao retornar a zero o campo a magnetização resultante é nula; para DC- o procedimento é o mesmo, no entanto, os sinais dos campos são trocados. O valor de campo, que após a saturação leva a magnetização a zero, é particular a cada sistema estudado e como consequência depende da distribuição de Preisach associada ao sistema. O estado de desmagnetização AC é obtido aplicando um campo com alternância de sinal e amplitude decrescente com o tempo. Como resultado a linha $L(h_c)$ coincide com o eixo h_c . Muitas vezes os estados de desmagnetização AC e térmico são equivalentes, mas isto não é regra geral. Uma forma comum de se obter o estado de desmagnetização AC é aplicando um campo magnético que respeita a função.

$$H = H_{max} e^{-st} \cos(\omega t)$$

O termo exponencial garante a redução gradual da amplitude do campo, enquanto o termo cossenoidal garante a inversão de sinal. Na figura 14 temos a representação dos estados descritos.

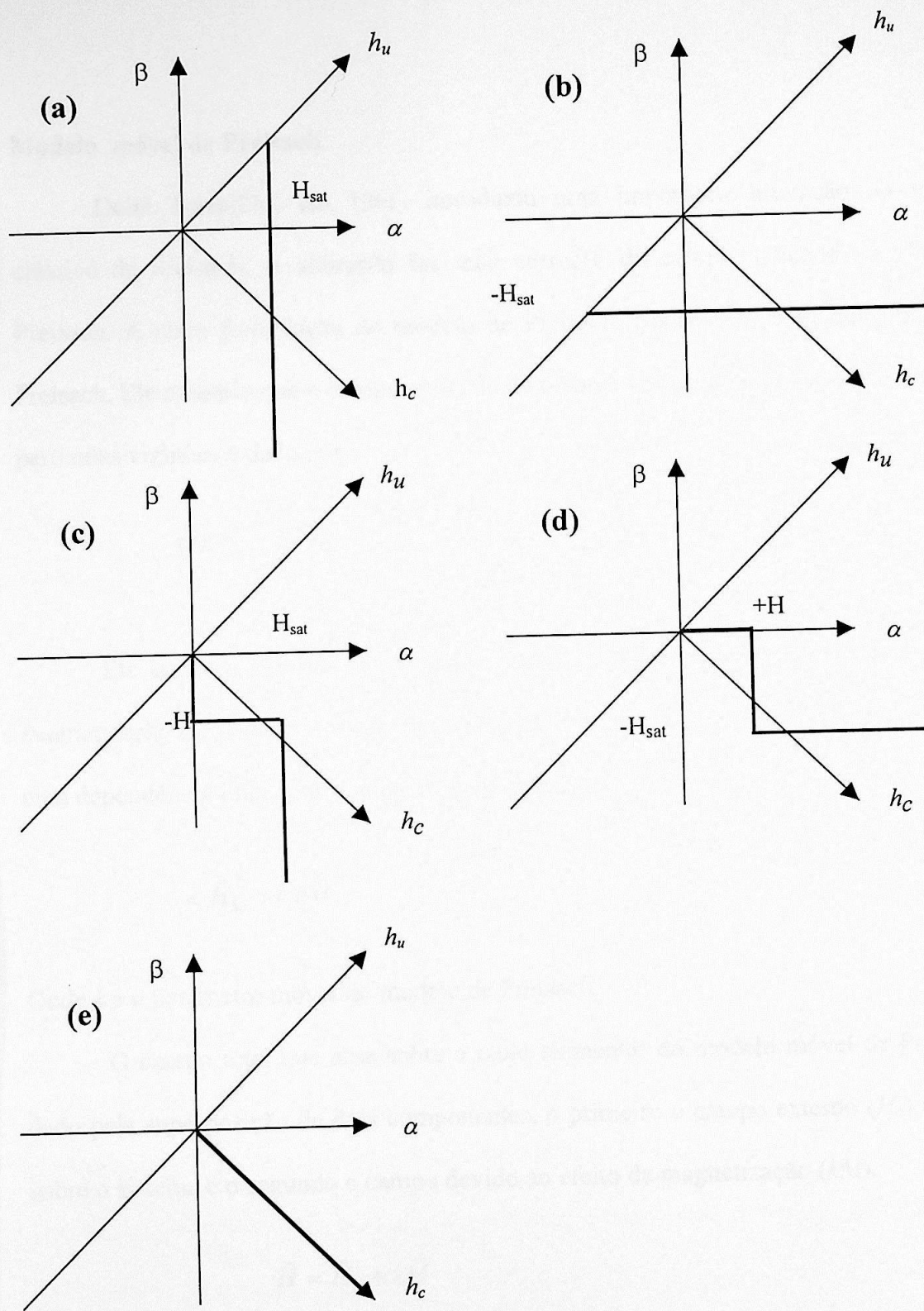


Figura 14 . Estados de magnetização vistos pelo modelo de Preisach. Os estados são: (a) saturação positiva, (b) saturação negativa, (c) desmagnetização DC+, (d) desmagnetização DC- e (e) desmagnetização AC.

Modelo móvel de Preisach

Della Torre[26], em 1966, introduziu uma importante alteração no modelo clássico de Preisach. A alteração faz uma correção do campo aplicado no plano de Preisach. A nova formulação do modelo de Preisach é chamada de modelo móvel de Preisach. Ele assumiu que o campo aplicado na i -ésima partícula de um sistema devido as partículas vizinhas é dado por:

$$(\vec{H}_m)_i = \sum_{j \neq i} \vec{H}_{ij}$$

Ele também admitiu que o campo vetorial H_{ij} , deve ser uma função linear da magnetização m_j . A partir desta hipótese, e calculando o valor médio do campo, obtêm-se uma dependência linear entre H_M e M dada pela expressão:

$$\langle \vec{H}_M \rangle = k\vec{M}$$

Onde k é o parâmetro móvel do modelo de Preisach.

O campo total que atua sobre o ciclo elementar do modelo móvel de Preisach é dado pela superposição de dois componentes, o primeiro o campo externo (H_a) aplicado sobre o sistema e o segundo o campo devido ao efeito da magnetização (kM).

$$\vec{H} = \vec{H}_a + k\vec{M}$$

Se rescrevermos os campos do ciclo elementar chegaremos, com a correção kM , em :

$$\begin{aligned} h_{cm} &= h_c \\ h_{um} &= h_u + k\vec{M} \end{aligned}$$

Assim, podemos notar que o campo h_c é o mesmo no modelo clássico e no modelo móvel de Preisach. Já o novo campo h_{um} leva a uma clara separação entre interação de curto alcance, característica de interação da ordem estrutural, e uma interação de longo alcance, tipicamente dipolar. É importante notar que o modelo não parte de nenhuma hamiltoniana, no entanto, leva a uma separação implícita entre os tipos de interação. O fator desmagnetizante não aparece explicitamente no modelo móvel, tanto como no modelo clássico. Mas o fator desmagnetizante está implícito no modelo móvel, como mostrou Bertotti[27], ele está embutido no parâmetro móvel de tal forma que podemos decompô-lo da seguinte forma:

$$k = k_d + k_m$$

onde

$$k_d = -4\pi D$$

D = fator desmagnetizante

Propriedades de Preisach no modelo móvel

As propriedades vistas no modelo clássico, apagamento e congruência, continuam válidas no modelo móvel, no entanto, devem ser consideradas em relação ao campo corrigido com o parâmetro móvel [28]. Um cuidado com a propriedade da congruência é que ela não é mais válida para um intervalo de campo, mas sim para os campos que pertencem a duas retas paralelas e deslocada do eixo M por um ângulo que satisfaz $\text{tg}(\theta)=k$. Isto está bem ilustrado na figura 15. Ao contrário do que ocorria no modelo clássico, a propriedade da congruência no modelo móvel está mais próxima do que se observa em resultados experimentais.

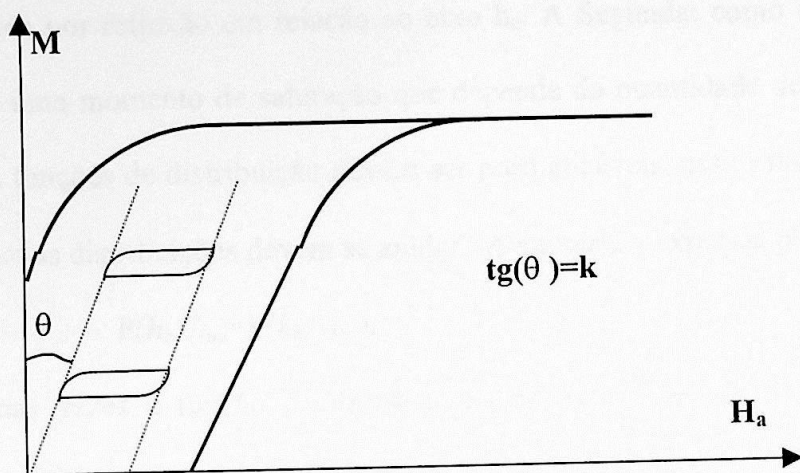


Figura 15. Propriedade de congruência vista no modelo móvel de Preisach.

Forma geral do cálculo da magnetização no modelo móvel de Preisach.

O modelo móvel de Preisach é expresso de forma matemática na representação (h_c, h_u) pela expressão :

$$M = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{L(h_c)} P(h_c, h_u) dh_c dh_u$$

Onde

$L(h_c)$ representa a curva que divide o semi-plano de Preisach em dois. Acima desta linha, em relação ao eixo h_c , as partículas estão no estado de saturação positiva. Abaixo da linha as partículas estão no estado de saturação negativa. Esta curva deve ser recalculada para cada novo campo aplicado.

$P(h_c, h_u)$ é a distribuição de Preisach que representa o sistema magnético em estudo.

A distribuição de Preisach deve satisfazer duas propriedades para poder representar um sistema magnético[3]. A primeira propriedade diz que a função deve ser

simétrica por reflexão em relação ao eixo h_c . A Segunda: como um sistema magnético possui uma momento de saturação que depende da quantidade de material, isto implica que as funções de distribuição devem ser normalizáveis, assim nos limites de integração $+\infty$ e $-\infty$ as distribuições devem se anular. A simetria é expressa pela relação:

$$P(h_c, h_u) = P(h_c, -h_u).$$

Algumas vezes a função de Preisach pode ser fatorada de forma compatível com a simetria. Uma das formas das fatorações é :

$$P(h_c, h_u) = f(h_c + h_u) f(h_c - h_u)$$

Este tipo de fatoração é compatível com sistemas magneticamente moles [29].

Outra importante fatoração consiste em :

$$P(h_c, h_u) = f(h_c) g(h_u).$$

Este tipo de fatoração descreve bem sistemas de pequenas partículas interagentes nas quais a coercividade das partículas não sofre efeito das interações[3].

Separação da magnetização em componentes reversível e irreversível

Quando se realizam experimentos de magnetismo pode-se observar como resultado a superposição de magnetização reversível e magnetização irreversível. Bertotti [7] apresenta de forma explícita, usando o modelo de Preisach, a separação da magnetização em seus dois componentes. Neste artigo Bertotti usa justificativas consistentes com a termodinâmica para introduzir a magnetização reversível.

No modelo de Preisach a magnetização reversível pode ser representada por ciclos elementares com campo coercivo nulo. Podemos escrever a magnetização total da seguinte forma:

$$P(h_c, h_u) = P_{irr}(h_c, h_u) + P_{rev}(h_c, h_u).$$

Inserindo partículas com campo coercivo nulo temos:

$$P(h_c, h_u) = P_{irr}(h_c, h_u) + \delta(h_c) f_{rev}(h_u)$$

Usando esta forma para a função de Preisach, o fato de que a distribuição deve ser simétrica em h_u e propriedades da função delta de Dirac podemos reescrever a magnetização da seguinte forma[30]:

$$M(H) = M_s \int_0^\infty dh_c 2 \int_0^{L(h_c)} dh_u P_{irr}(h_c, h_u) + M_s \int_0^\infty dh_c \delta(h_c) 2 \int_0^{L(h_c)} dh_u f_{rev}(h_u)$$

$$M(H) = 2M_s \int_0^\infty dh_c \int_0^{L(h_c)} dh_u P_{irr}(h_c, h_u) + M_s \int_0^H dh_u f_{rev}(h_u)$$

A dependência com H está implícita na função $L(h_c)$, bem como a dependência com a história do campo aplicado. O primeiro termo, do segundo membro, corresponde a magnetização irreversível. O segundo corresponde a magnetização reversível.

Cornejo[31] e colaboradores mostraram que é possível obter uma boa representação analítica das distribuições reversível e irreversível de Preisach para sistemas nanocristalinos da seguinte forma:

$$P_{irr}(h_c) = \frac{B}{(h_c \sigma_{c1})} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\ln^2 \left(\frac{h_c}{h_{c1}} \right)}{\sigma_c^2} \right\}$$

$$P_{irr}(h_u) = \frac{A}{\sigma_u} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{h_u^2}{\sigma_u^2} \right] \right\}$$

$$P_{rev}(h_c) = \frac{C}{\pi \omega} \frac{1}{1 + \left(\frac{h_c}{\omega} \right)^2}$$

Onde:

h_{cl} , campo central da distribuição log normal

σ_{cl} , σ_{lb} e ω são respectivamente, larguras da distribuição log normal, gaussiana e lorentziana

A, B, C , são constantes de normalização

Determinação experimental da distribuição de Preisach

Para se determinar, experimentalmente, a distribuição de Preisach é necessário, de forma geral, variar o campo, infinitesimalmente, e medir o valor da magnetização. Se derivarmos a expressão geral para a magnetização, em relação aos campos α e β , obteremos a expressão para distribuição de Preisach a partir de dados experimentais:

$$P(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta}$$

Nem sempre é fácil obter número suficiente de dados para que a derivada dupla seja suave. Uma alternativa é simular os dados de magnetização a partir de funções de distribuições conhecidas.

Os dados experimentais podem ser obtidos a partir de dois métodos de medidas conhecidas como ciclos menores e curvas de inversão de primeira ordem[27]. Para fazer medidas de ciclos menores parte-se do estado de desmagnetização AC. A partir deste estado aplicam-se campos de amplitude crescente até se atingir o estado de saturação positiva. Para se usar o método de curvas de inversão de primeira ordem o estado inicial é o de saturação positiva. A partir da saturação positiva leva-se o campo para um valor negativo $-H_{pn}$ e faz-se com que o campo cresça até atingir a saturação positiva novamente; durante a subida do campo registramos os valores $M(H)$. A figura 16 mostra

os dois métodos utilizados para se obter os dados necessários para a determinação das distribuições de Preisach.

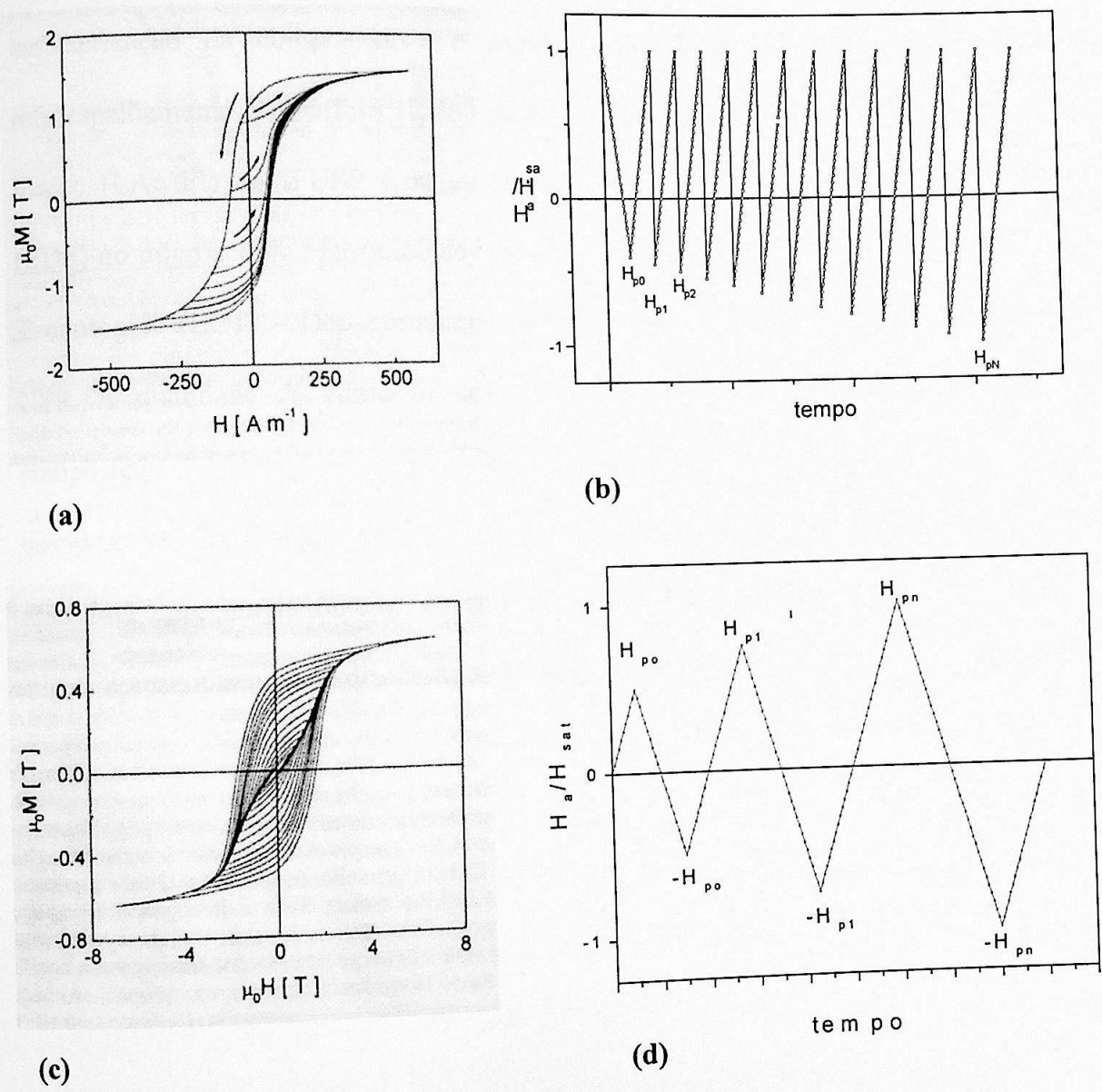


figura 16. Métodos de medidas para determinação das distribuições de Preisach. (a) Curvas de inversão de primeira ordem[27]. (b) História do campo para obter curvas de inversão de primeira ordem. (c) Ciclos menores[27]. (d) História do campo para produzir ciclos menores.

III- Parte Experimental

Introdução

Para a produção de filmes magnéticos preferimos o método de *sputtering*. A caracterização da composição e espessura do filme foi feita por medidas de retroespalhamento Rutherford (RBS) no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do IFUSP e/ou por medida de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Caracterização Tecnológico (LCT) – Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. A qualidade do filme foi avaliada por medidas magnéticas e a textura e a composição do filme foi determinada com difração de raios X, associada a simulação usando o método Rietveld[8] . A caracterização magnética do filme é feita utilizando um eletroímã com magnetômetro de amostra vibrante (MAV), resolução $10E-5$ emu. A seguir apresentamos uma discussão sobre cada técnica utilizada.

IIIA- Sistema de *magnetron sputtering*

Processos típicos de deposição física incluem a evaporação térmica e o *sputtering*[33]. Os avanços na tecnologia dos sistemas de vácuo tornaram mais popular o processo de evaporação térmica devido à possibilidade de obtenção de taxas de deposição mais elevadas. A dificuldade no controle de composição em processos de evaporação está associada às diferentes temperaturas de evaporação dos elementos de interesse, o que favorece a deposição de um elemento em detrimento de outro. No entanto, em aplicações em que a reprodutibilidade do processo, a estequiometria das ligas e uma melhor aderência do filme ao substrato são parâmetros muito importantes, o processo de *sputtering* mostra-se mais satisfatório.

No processo de *sputtering*, ilustrado esquematicamente na figura 17, íons de um gás colidem contra um alvo e arrancam pedaços que vão se depositar sobre o substrato, onde ocorre o crescimento do filme. Vários processos podem ocorrer quando íons colidem contra a superfície de um material (alvo): desde o retroespalhamento dos íons pela superfície do alvo até sua implantação nele. O domínio de um processo em relação ao outro depende da massa do íon, da natureza do alvo e, principalmente, da energia cinética do íon. O processo de *sputtering* envolve energias da ordem de keV e ocorre quando átomos superficiais do alvo são arrancados devido a colisão destes íons.

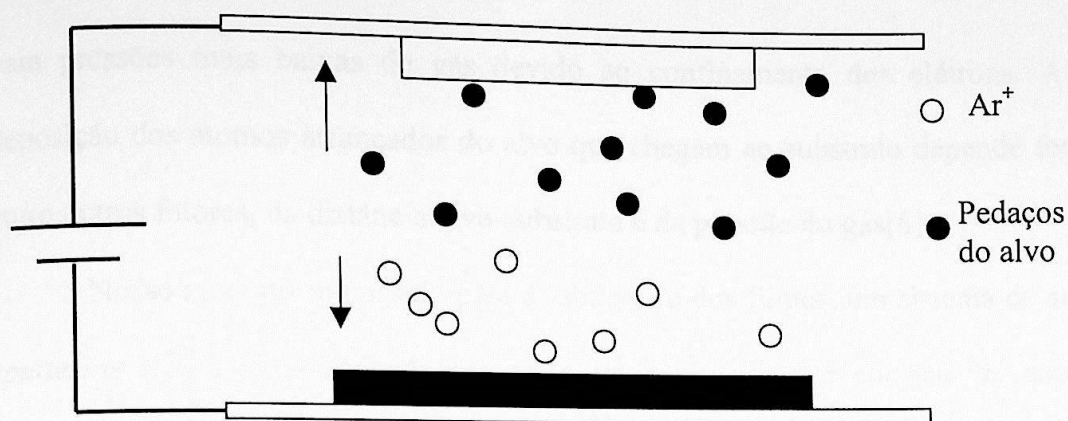


Figura 17. Diagrama esquemático do sistema de *sputtering* DC.

Em nosso agrupamento podem-se encontrar dois tipos de sistema de *sputtering*, quanto à fonte que acelera os átomos de gás contra o alvo. Os tipos são DC, que usa corrente contínua para acelerar os íons, e RF que usa rádio frequência, tipicamente 13.6 MHz. O sistema DC pode apenas ser usado em alvos metálicos. Com o uso de rádio frequência (RF) torna-se possível a deposição de materiais dielétricos e de materiais metálicos. Quando são usados materiais magnéticos em sistema de *sputtering*, observa-se uma perda de eficiência em relação aos não magnéticos. Para contornar este problema existe o sistema de *magnetron sputtering*, que usa ímãs abaixo do alvo de forma a concentrar as colisões dos íons contra o alvo.

No processo de *sputtering*, são utilizados íons de um gás inerte, normalmente o Argônio, para evitar reações com o alvo. Pressões da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} Torr possibilitam a formação e sustentação do plasma. A taxa de remoção de átomos da superfície do alvo depende do número de íons que colidem com ela. Em sistemas de *magnetron sputtering* os elétrons são confinados através de configurações de campos magnéticos, produzindo um número maior de colisões íon-alvo por unidade de área, sem a necessidade de aumentar a pressão do gás. Além disso, é possível sustentar o plasma

para pressões mais baixas do gás devido ao confinamento dos elétrons. A taxa de deposição dos átomos arrancados do alvo que chegam ao substrato depende fortemente, entre outros fatores, da distância alvo-substrato e da pressão do gás[6].

Nosso laboratório possui, para a fabricação dos filmes, um sistema de *magnetron sputtering ATC 2000* fabricada pela *AJA Internacional*. Ele consiste de uma câmara principal de, aproximadamente, 90 litros (17" de altura e 20" de diâmetro interno) e um *load-lock*(câmara auxiliar) de 4" de diâmetro externo, sendo separado da primeira por uma válvula manual. Duas bombas turbo-moleculares são usadas no sistema de vácuo: uma para a câmara principal com vazão nominal de 500 l/s e outra para o *load-lock* com uma vazão nominal de 50 l/s; outras duas bombas mecânicas ficam acopladas a cada turbo. Este arranjo de bombas permite pressões de base 5×10^{-8} Torr e 2×10^{-7} Torr na câmara principal e no *load-lock*, respectivamente.

A câmara principal utiliza 3 medidores de vácuo, um *ion gauge* para medidas de alto vácuo e dois capacitivos que cobrem a faixa desde a pressão atmosférica até 10^{-4} Torr. Para o *load-lock* usam-se 2 medidores, um capacitivo e um *ion gauge*.

No sistema de *sputtering*, o componente onde o alvo é montado é denominado *gun* e existem quatro dentro câmara de vácuo. A figura 18 mostra a configuração geométrica dos *guns*. Cada *gun* possui um controle de entrada do gás e controle de *shutter* que protege o alvo. Os alvos devem ter as dimensões de 2" de diâmetro e até 1/4" de espessura. Todos os *guns* possuem uma configuração específica de campo magnetostático (ímãs) para a deposição de materiais magnéticos. Podemos montar uma chaminé sobre cada *gun* para melhorar o direcionamento dos átomos ejetados do alvo em relação ao substrato.

Para variar a taxa de deposição há 4 fontes, duas com saída em corrente contínua (DC) e duas em corrente alternada (RF). A máxima potência de cada é 500W. Isto possibilita fazer depósitos, com quatro alvos distintos, de composição diferente, simultaneamente.

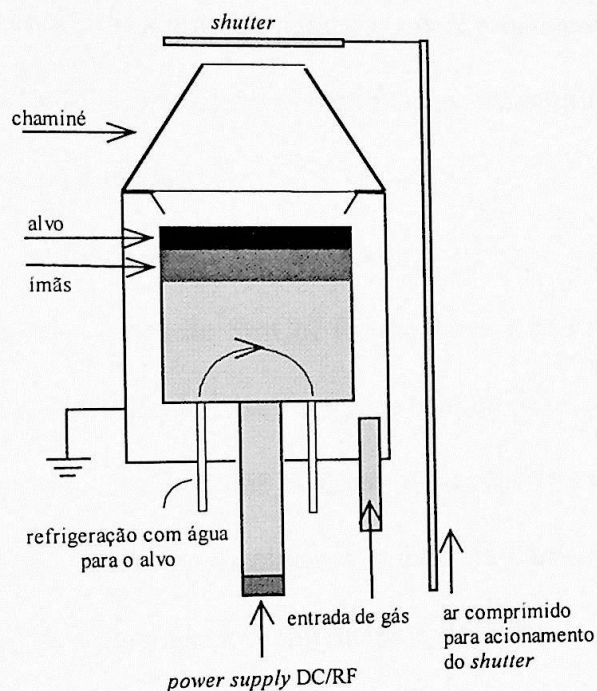


Figura 18 : Desenho esquemático da configuração geométrica dos guns existentes no sistema de sputtering ATC 2000.

Podemos fazer filmes com tratamento térmico durante ou após a deposição. Para isso, o sistema possui duas lâmpadas halógenas acopladas a um controlador de temperatura, podendo atingir uma temperatura de até 600°C no substrato. Para evitar depósitos preferenciais, em certa direção, no substrato, seu suporte fica em rotação de até 20 rpm.

Os gases utilizados no processo de plasma possuem máxima quantidade de oxigênio em torno de 10 ppm e têm sua pressão parcial, na câmara, controlada por um sistema *Adaptive Pressure Controller* (APC) associado à válvula de entrada da turbo molecular. O controle de vazão é realizado por um controlador de fluxo de massa.

A taxa de deposição e a espessura do filme podem ser monitoradas por um oscilador de quartzo, associado a um equipamento microprocessado. No entanto, é usual fazer calibração depositando vários filmes e medindo as espessuras através da técnica de RBS que será descrita mais adiante.

Otimizações no processo de produção de filmes

Para a produção de filmes de SmCo_x foram feitas três importantes otimizações: primeira, para redução da pressão de base; segunda, para a redução da pressão parcial de O_2 no sistema; e terceira para reduzir a quantidade de O nos filmes. A primeira otimização consistiu em fazer um aquecimento prévio da câmara de vácuo; para tanto, foram instaladas cintas de aquecimento e um sistema de controle de temperatura externo à câmara de vácuo. A segunda otimização resumiu-se em evaporar Zr na câmara de vácuo antes de realizar qualquer deposição. O Zr prende-se às paredes da câmara de vácuo e quando uma molécula de O_2 colide contra esta superfície, rica em Zr, acaba reagindo e fica presa quimicamente, assim a camada de Zr funciona como uma bomba de absorção. Os resultados são expressivos quando a pressão de base começa a entrar na escala de 10^{-8} Torr. A terceira otimização consiste em usar altas taxas de deposição. Isto é conseguido com deposições usando dois ou mais alvos simultaneamente. Potências altas em um único alvo podem levar ao estilhaçamento dele, devido à dilatação térmica.

Temperatura do controlador é diferente da temperatura do substrato

Na Figura 19 temos um desenho do sistema de aquecimento do substrato da *sputtering* ; 1 e 2 são, respectivamente, entrada e saída de água de refrigeração; 3 é o eixo de sustentação do sistema. Ele possui a parte central giratória que conecta-se ao porta substrato (7) reduzindo o efeito de sombreamento do filme. Devido a este fato, não há como medir a temperatura real do substrato durante a deposição usando um sensor de contato (por exemplo um termopar). O ponto preto em 3 indica o local onde o termopar de controle entra em contato. A água de refrigeração troca calor com o bloco maior através do espaço existente entre os anéis de vedação (*o-rings*). Um termopar não indicado na figura está em contato com o bloco de forma a não deixar que a temperatura ultrapasse 120°C que, se superada, pode danificar os anéis de vedação e comprometer o equipamento. O aquecimento é feito por duas lâmpadas de 1000 W(5), com dimensões reduzidas. O processo de transferência de calor dominante é o de radiação. O controlador (PID) de temperatura conecta-se ao termopar (6) e regula as potências das lâmpadas de forma a manter a temperatura de 6 igual ao do *set-point* do painel. Regularmente, deve-se desmontar o sistema de aquecimento e efetuar uma limpeza na parte curva do bloco, que deve ficar espelhada. Na região delimitada pelos anéis de vedação também é necessário efetuar uma limpeza periódica porque é freqüente a sedimentação de resíduos provenientes da água de refrigeração.

Na figura 20 temos a medidas da temperatura do substrato *versus* a temperatura indicada no controlador. Os dados foram obtidos fazendo uma pequena mudança no sistema de aquecimento. O termopar que mede a temperatura do bloco foi encostado no

porta substrato. Desligou-se o sistema de proteção de sobre-aquecimento do bloco. Depois, variou-se a temperatura do controlador e mediu-se a temperatura do lugar onde estaria o substrato. O eixo giratório permaneceu desligado durante as medidas. Esperou-se uma hora para estabilizar a temperatura para realizar o registro de cada ponto.

Esperava-se como ideal que a temperatura do controlador fosse muito próxima à temperatura do substrato. Isto não se verifica pela figura 20. Há intervalos em que a temperatura do substrato é maior que a temperatura do controlador e vice-versa. Para as temperaturas mais altas, o substrato possui uma temperatura menor. Isto se deve ao mecanismo de troca de calor dominante (radiação). O porta substrato absorve e irradia calor. O calor absorvido é proveniente da radiação das lâmpadas. Neste caso, os coeficientes de absorção e emissão definem a temperatura de equilíbrio do porta substrato. Estes coeficientes não são fáceis de se determinar. As diferenças de temperatura entre o controlador e substrato variam com o decorrer do uso da *sputtering* e com a qualidade da limpeza do sistema de aquecimento. Como não temos controle completo sobre estes parâmetros, fazemos as medidas de temperatura do substrato ao final de cada processo de deposição, quando ocorre a abertura do sistema de *sputtering*.

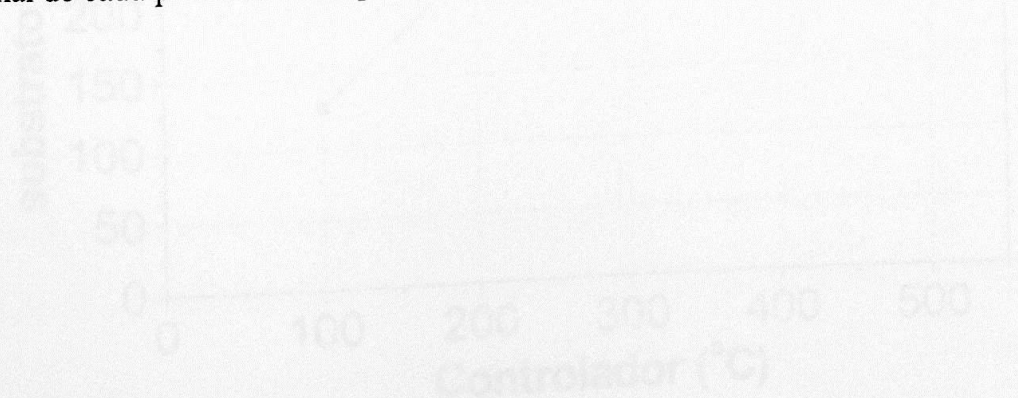


Figura 20. Comparação entre a temperatura do controlador e a temperatura do substrato. Medidas feitas simultaneamente.

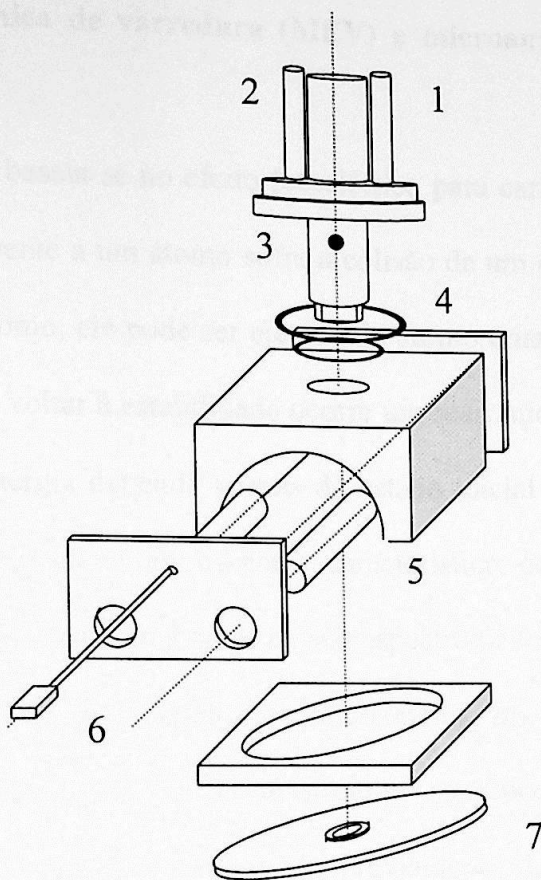


Figura 19 . Sistema de aquecimento da *sputtering* para produção de filmes

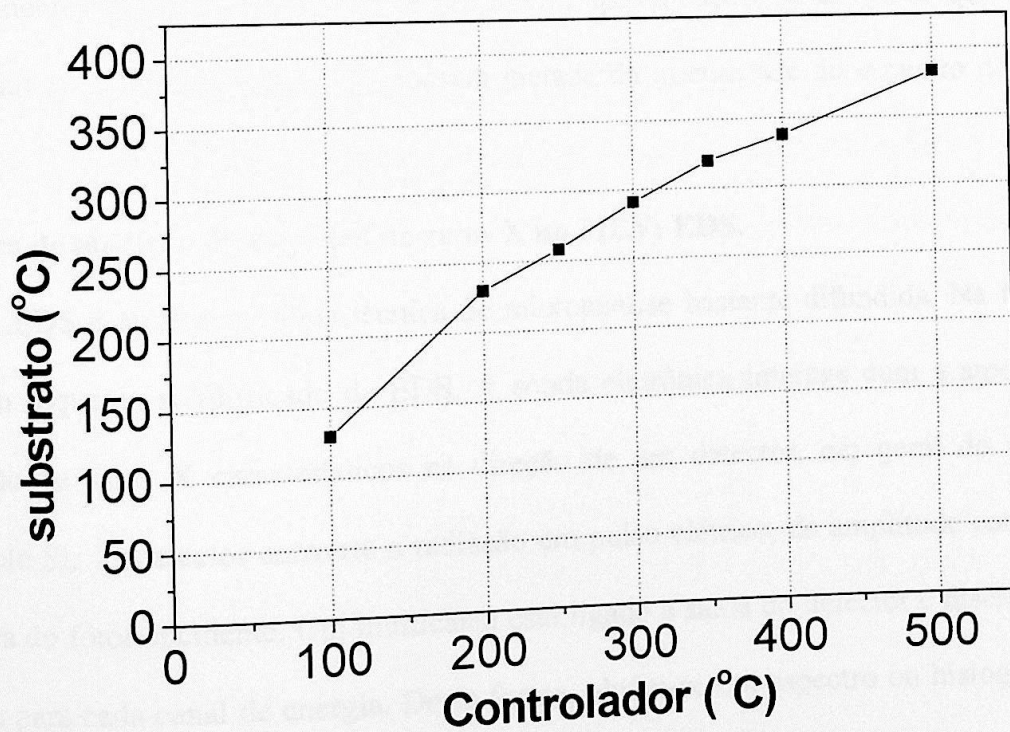


Figura 20. Comparação entre a temperatura do controlador e a temperatura medida no substrato. Medidas feitas simultaneamente.

IIIB- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise com espectrometria de energia dispersiva (EDS)

A técnica EDS[34] baseia-se no efeito fotoelétrico para caracterizar um elemento químico. Quando um elétron pertencente a um átomo sofre a colisão de um outro dotado de energia cinética suficiente para ionizar o átomo, ele pode ser ejetado do átomo criando um buraco. Esta condição é muito instável. Assim para voltar à estabilidade ocorre um rearranjo de seus elétrons provocando a emissão de fótons cuja energia depende apenas do estado inicial e final de cada elétron ejetado. Para estas interações observamos um espectro característico de cada elemento químico. Isto possibilita a identificação do elemento a partir de seu espectro de raios X.

Em 1948, foram realizados estudos de microanálise utilizando o MEV, como fonte de elétrons de energia cinética conhecida, e observou-se os espectros de raios X resultantes da interação do feixe com amostras de composição previamente determinada. A partir de análises concluiu-se que a intensidade do espectro característico era proporcional à porcentagem em massa do elemento no composto. Assim, em primeira aproximação, observou-se que o espectro de um elemento 50% diluído em massa possuía metade da intensidade do espectro do mesmo elemento puro.

Técnica de medição do espectro de raios X no MEV: EDS.

EDS é atualmente uma técnica de microanálise bastante difundida. Na figura 21 podemos ver um esquema simplificado de EDS. A sonda eletrônica interage com a amostra produzindo a emissão de raios X característicos na direção de um detector, em geral do estado sólido, por exemplo Si. O detector converte a radiação em pulso elétrico, de amplitude correlacionada com a energia do fóton incidente. Um multicanal está ligado à saída do detector e discrimina o número de pulsos para cada canal de energia. Desta forma, obtêm-se um espectro ou histograma de contagens por intervalo de energia.

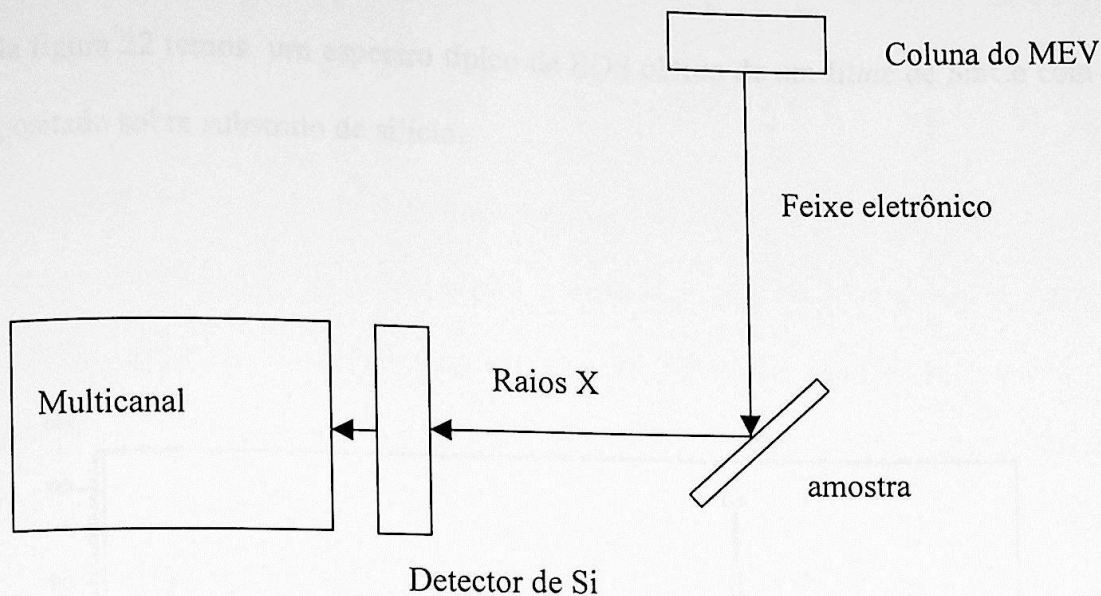


Figura 21. Esquema simplificado do sistema de Medida de raios X: EDS

Análise quantitativa

Um fato importante é que o feixe de raios X proveniente da amostra não é originado apenas na superfície, mas de uma região cuja profundidade está em torno de $\sim 1\mu\text{m}$, dependendo do número atômico da amostra. Assim, os raios X sofrem interações antes de saírem da amostra desviando o espectro da relação linear de intensidade contra a porcentagem em massa, prevista em primeira aproximação. Para corrigir o efeito das interações utiliza-se o método ZAF. Esta sigla está relacionada as três principais correções feitas: número atômico(Z), absorção(A) e fluorescência(F).

A correção por número atômico leva em conta o fato de que quando o feixe interage com a amostra a probabilidade de geração de raios X e a desaceleração são funções do número atômico da amostra. A correção por absorção corrige a intensidade levando em conta que parte dos raios X gerados abaixo da superfície sofrem absorção. Finalmente, a correção por fluorescência leva em conta que podem existir raios X provenientes da emissão secundária. Os raios X provenientes da primeira interação excitam elétrons nos átomos vizinhos e nas desexcitações ocorrem novas emissões de raios X. Um espectro de raios X possui um *background* que se deve ao espectro contínuo proveniente da desaceleração dos elétrons do feixe dentro da amostra. Um fato importante reside na dificuldade de se quantificar elementos leves como C,O,N, (Z menor que 10), isto está associado à energia baixa dos espectros destes elementos. Nesta faixa as perdas de emissão pela absorção do espécime são elevadas.

Na figura 22 temos um espectro típico de EDS obtido de um filme de SmCo com proteção de Cr depositado sobre substrato de silício.

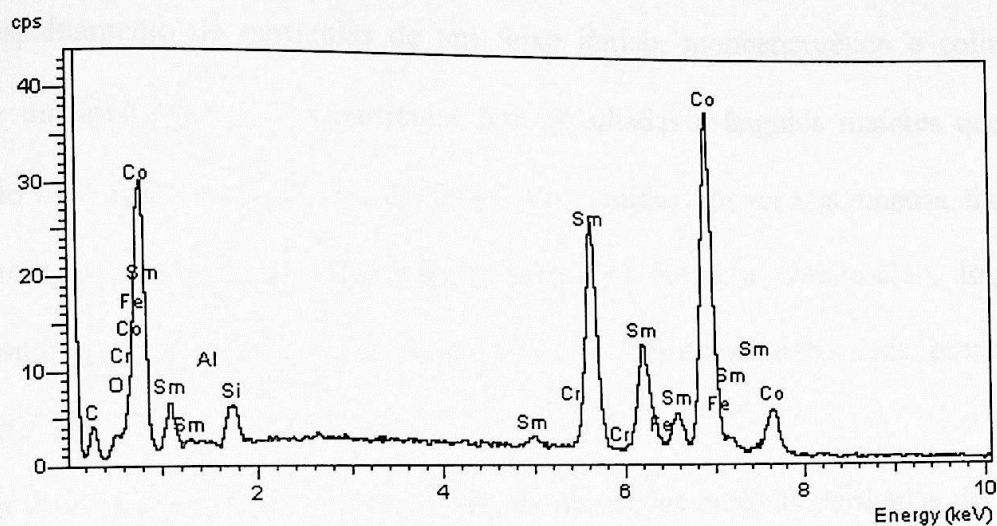


Figura 22. Espectro obtido da amostra 753 de SmCo com proteção de Cr

III C- Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

Para a determinação de composição e espessura de filmes magnéticos usamos a técnica de Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)[36]. Essa técnica resume-se no retroespalhamento de partículas de um feixe iônico, monoenergético e colimado que atinge um alvo espesso. As partículas retroespalhadas a ângulos maiores que 90° , em relação à direção de incidência do feixe, são sentidas em uma geometria fixa por um detector. Esta técnica permite obter informações sobre a composição, impurezas e espessura dos filmes de um modo rápido, não destrutivo e bastante preciso para a identificação de elementos pesados.

No Retroespalhamento de Rutherford, as interações entre as partículas do feixe e os átomos do material podem ser descritas, classicamente, como colisões elásticas. As hipóteses para o modelamento são:

- 1) a energia das partículas do feixe antes da colisão ($\sim \text{MeV}$) deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo ($\sim \text{eV}$);
- 2) a massa das partículas do feixe deve ser menor que a massa dos átomos do alvo para que ocorra o retroespalhamento e,
- 3) não devem ocorrer reações ou ressonâncias nucleares.

Para analisarmos quantitativamente um espectro de RBS, usamos três conceitos:

1) Seção de Choque de Espalhamento (σ) : é a probabilidade de uma partícula do feixe colidir com um átomo do alvo e ser retroespalhada a um ângulo θ em relação à direção de incidência do feixe e atingir o detector,

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot d\Omega \quad (3.1.1a)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2}} \quad (3.1.1b)$$

onde : $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é a seção de choque diferencial de Rutherford, dada no sistema de referência

do laboratório,

Ω é o ângulo sólido do detector (\sim msr),

Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos elementos de massa m_1 e m_2 , respectivamente e,

e é a carga do elétron.

Quando um feixe atinge perpendicularmente um alvo, que possui uma área maior do que a área do feixe, o número de partículas detectadas (A) é dado por :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (3.1.2)$$

onde : Q é o número de partículas que atinge o alvo,

N é a densidade volumétrica de átomos no alvo e,

t é a espessura do alvo .

Deste modo, se conhecermos σ e Ω e determinarmos o número de partículas incidentes no alvo e no detector, logo é possível determinar a densidade superficial de átomos: $N.t$. Portanto, a seção de choque de espalhamento está relacionada com a determinação da composição atômica superficial do alvo.

2) Stopping Power ou Stopping Cross Section (ε) : é a variação da energia do feixe em função da espessura percorrida por ele dentro do alvo,

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{N} \right) \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (3.1.3)$$

onde : $\frac{dE}{dx}$ é a energia perdida pelo feixe, após percorrer uma certa distância dx dentro do

alvo, devido às múltiplas colisões de pequenos ângulos com os núcleos atômicos e às interações com a nuvem eletrônica. Depende da partícula e da energia do feixe, da composição e densidade do alvo.

Então a integração da equação acima nos fornece a equação da energia das partículas do feixe, em função da posição dentro do alvo, a partir da superfície.

$$E(x) = E_0 - \int_0^{x/\cos\alpha} \left(\frac{dE}{dx'} \right) dx' \quad (3.1.4)$$

Onde o ângulo de incidência do feixe (α) é dado em relação à direção normal à sua superfície. Podemos, deste modo, obter a espessura do filme e um perfil da composição ao longo de toda sua extensão.

3) Fator Cinemático (K) : relaciona a energia do feixe incidente (E_0) com a energia do feixe retroespalhado (E_1),

$$E_1 = KE_0 \quad (3.1.5a)$$

Onde

$$K_{m_2} = \left(\frac{\cos\theta + \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2\theta}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)^2, \text{ para } m_2 > m_1. \quad (3.1.5b)$$

O subscrito m_2 especifica que K é o fator cinemático referente à colisão de uma partícula do feixe (de massa m_1) com um átomo do alvo de massa m_2 . K_{m_2} é dado no referencial do laboratório e θ é o ângulo de espalhamento.

Se conhecemos o valor de m_1 e E_0 , e podemos medir E_1 , para um determinado ângulo θ de espalhamento, a única variável que resta ser determinada na equação (3.1.5b) é a massa m_2 do átomo do alvo. O fator cinemático é, portanto, responsável pela identificação das diferentes massas contidas no alvo.

Como ilustração, a figura 23 apresenta um espectro esquemático de RBS para um filme fino composto por frações atômicas iguais de dois elementos diferentes, de massa M e m , com $M > m$, distribuídos de maneira uniforme ao longo da espessura do

filme, com substrato espesso composto por elemento mais leve que os constituintes do filme ($M_s < m < M$).

Podemos dizer que a posição inicial do pico de retroespalhamento de cada elemento (energia mais alta) é uma função do fator cinemático. A intensidade relativa dos picos fornece a composição do filme e é definida pela seção de choque de espalhamento. O perfil da composição e a espessura do filme são definidos pelo *Stopping Power*.

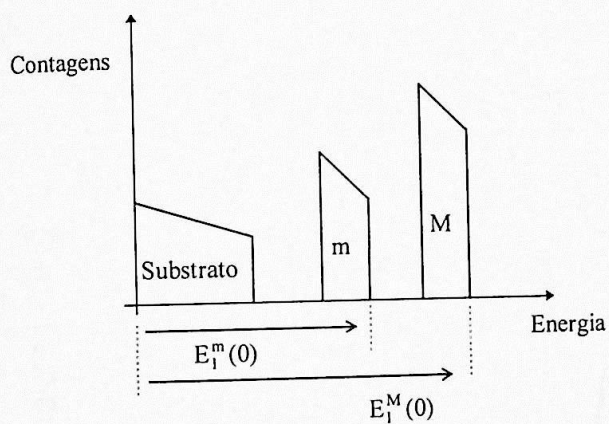


FIGURA 23 : Espectro esquemático de RBS para um filme fino homogêneo composto por frações percentuais iguais de dois elementos de massas diferentes M e m .

Um programa usado para simulação de espectros de RBS, RUMP[38], é fornecido aos usuários pelo Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI). Com o uso do RUMP fizemos a simulação do filme mostrado na figura 24. O filme consiste em três camadas: a mais superficial é de Cr (70Å), a segunda camada SmCo_{6.8} (1650 Å), terceira camada de Cr (380Å) e finalmente o substrato de Si.

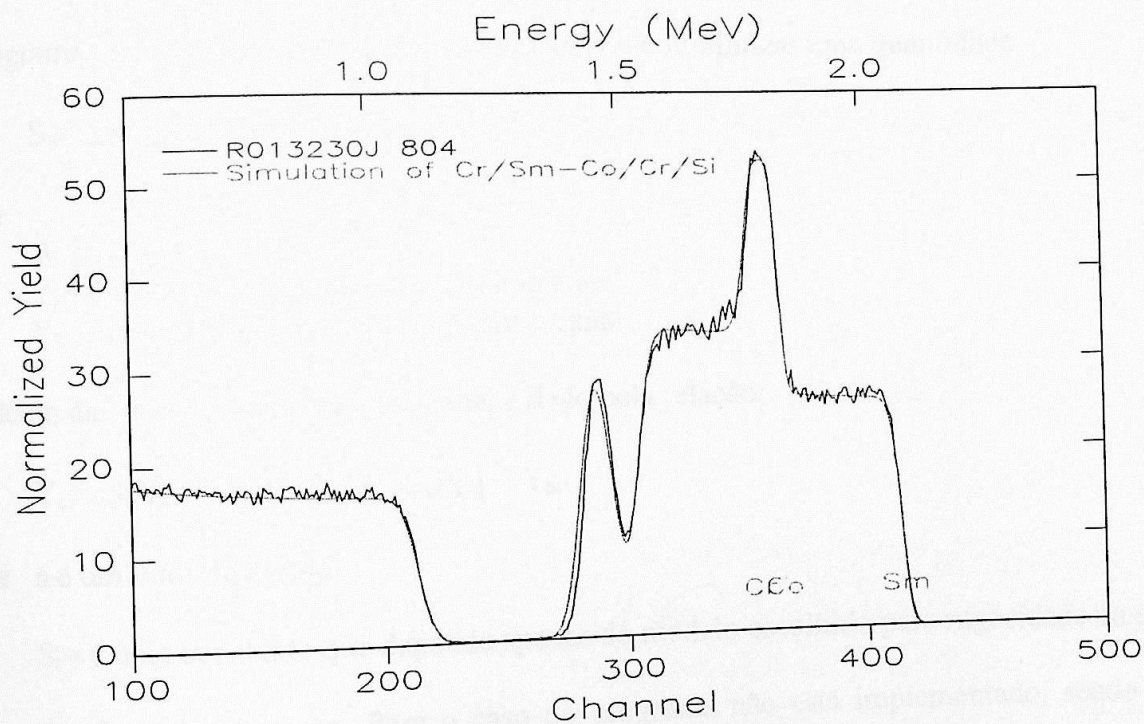


Figura 24. Um espectro de RBS e sua simulação para um filme de SmCo. Estrutura simulada Cr(70Å)/SmCo_{6.8} (1650Å)/Cr(380Å)//Si

III D- Método Rietveld de análise de raios X

O método Rietveld[8] tem sido utilizado para a simulação de espectros de raios X. Existem vários programas livres que implementam este método. Particularmente, escolhemos para este trabalho o programa DBWS[32]. São passados para o programa DBWS parâmetros como grupo espacial, parâmetros de rede, número de células unitárias, posição de cada átomo na célula, todos são inseridos através de um arquivo texto e o programa varia os parâmetros que foram selecionados para serem refinados, de modo a minimizar a diferença entre os valores medidos e os calculados. Em outubro de 2000, entre os dias 09 e 13, participei do curso O Método Rietveld ministrado por um dos autores do DBWS, o professor Dr. Carlos O. Paiva Santos. Este curso teve o objetivo de ensinar a usar e entender os parâmetros usados no refinamento de estruturas.

O programa utiliza o algoritmo Newton-Raphson para minimizar uma quantidade

$$S_y = \sum W_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

Onde

$$W_i = 1 / Y_{ci}$$

Y_i = intensidade observada no i -ésimo canal

Y_{ci} = intensidade calculada no i -ésimo canal

O cálculo das intensidades em cada canal é dado pela relação:

$$Y_{ci} = s S_r A \sum_k [|F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) L_k P_k] + Y_{bi}$$

Onde s é um fator de escala

S_r = é uma constante que depende apenas do modelo escolhido para rugosidade da superfície

A = fator de absorção. Para o caso do programa não está implementado, sendo assumido

como 1

F_k = fator de estrutura

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ = função que simula o perfil dos picos de raios X. Por exemplo, pode ser uma

gaussiana.

L_k = engloba fatores de polarização, Lorentz e multiplicidade dos raios X

P_k = fator de ponderação para uma orientação preferencial

b_i = contribuição do ruído de fundo (*background*)

Para verificar a evolução dos parâmetros e a qualidade do refinamento de estrutura foi produzido, a partir de silício monocristalino, usado em microeletrônica, uma amostra em pó. Esta amostra foi usada para se obter um espectro padrão de difração de raios X. Os dados cristalográficos para o Si foram obtidos do *Pearson's handbbok*[39].

Usando o parâmetro de rede da ficha, $a=5.4309 \text{ \AA}$ como dado inicial do programa, foi feito o refinamento da estrutura e obtido valor $a=5.4301 \text{ \AA}$. Os espectros de refinamento e dos dados experimentais estão na figura 25a. Como saída do programa de refinamento obteve-se a densidade 2.331 g/cm^3 , que está em completo acordo com o valor encontrado na literatura, 2.33 g/cm^3 Kittel[37].

Através do espectro diferença, figura 25b, pode-se constatar que o perfil escolhido se ajusta bem ao espectro experimental. No caso, foi usado uma combinação de gaussiana e lorentziana. O espectro diferença apresenta pequena amplitude e simetria em relação à posição do pico. Isto tudo indica que o refinamento apresenta boa qualidade nos resultados.

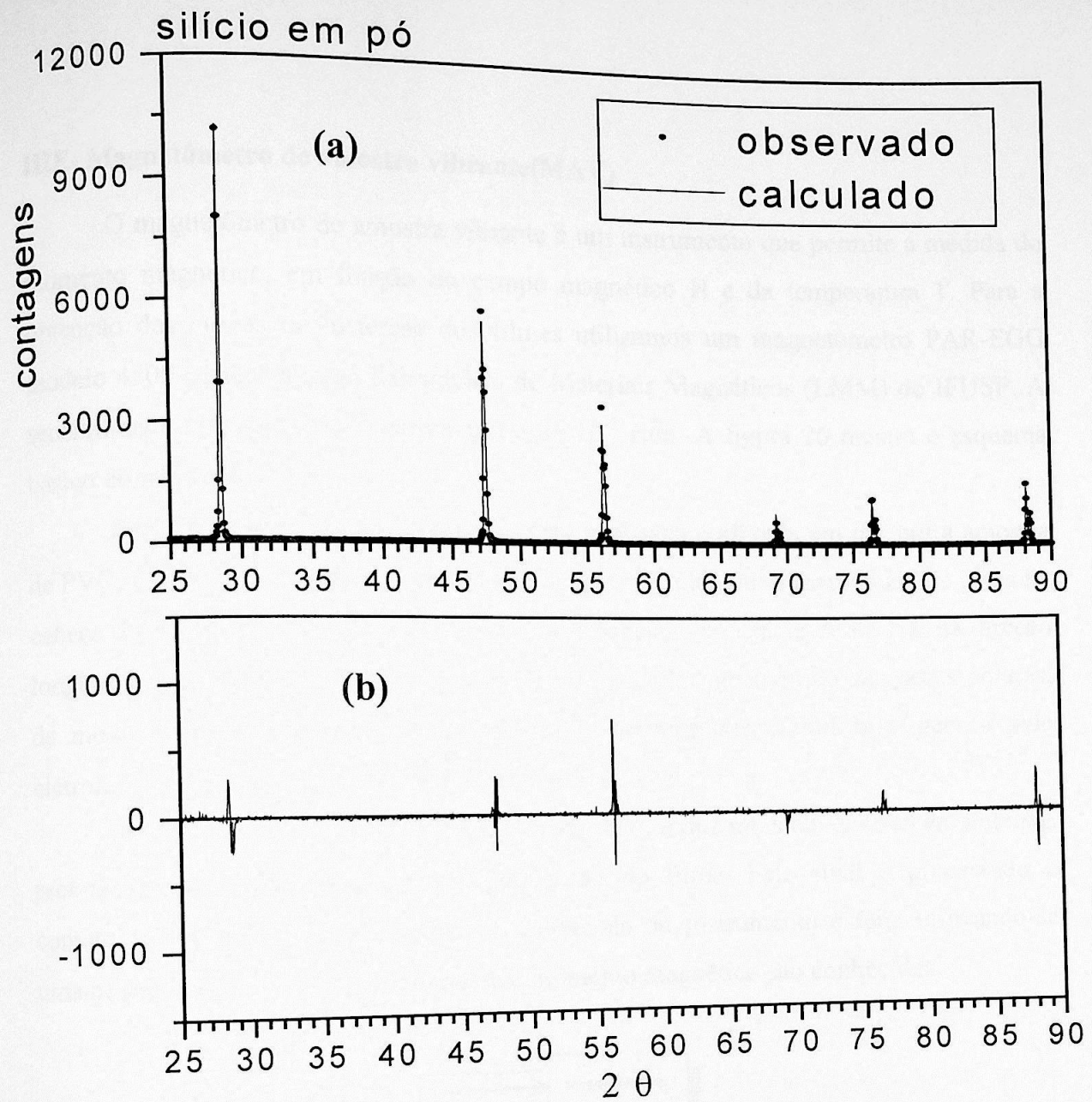


Figura 25. Acima, espectro observado e calculado para amostra de Si em pó. Abaixo, o espectro da diferença.

III E- Magnetômetro de amostra vibrante(MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante é um instrumento que permite a medida do momento magnético, em função do campo magnético H e da temperatura T . Para a obtenção das curvas de histerese dos filmes utilizamos um magnetômetro PAR-EGG modelo 4500 pertencente ao Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP. A sensibilidade nominal deste instrumento é de 10^{-5} emu. A figura 26 mostra o esquema básico do magnetômetro.

Para a coleta de dados, a amostra a ser analisada é afixada em um porta amostra de PVC, fixo em um extremo de uma haste de quartzo, cuja outra extremidade é presa na cabeça do magnetômetro. Ela vibra com uma frequência constante de 83 Hz, na direção longitudinal da haste. A amostra é posicionada no centro geométrico das peças polares, de modo a estar sujeita a um campo magnético constante e uniforme, gerado pelo eletroímã, que pode atingir um valor máximo de 20 kOe.

A vibração da amostra, ao longo da direção z , induz um sinal elétrico em bobinas, *pick-up's*, que é proporcional à magnetização do filme. Este sinal é processado e convertido em momento magnético. A calibração do instrumento é feita utilizando-se uma pequena amostra de Ni, cuja massa e momento magnético são conhecidos.

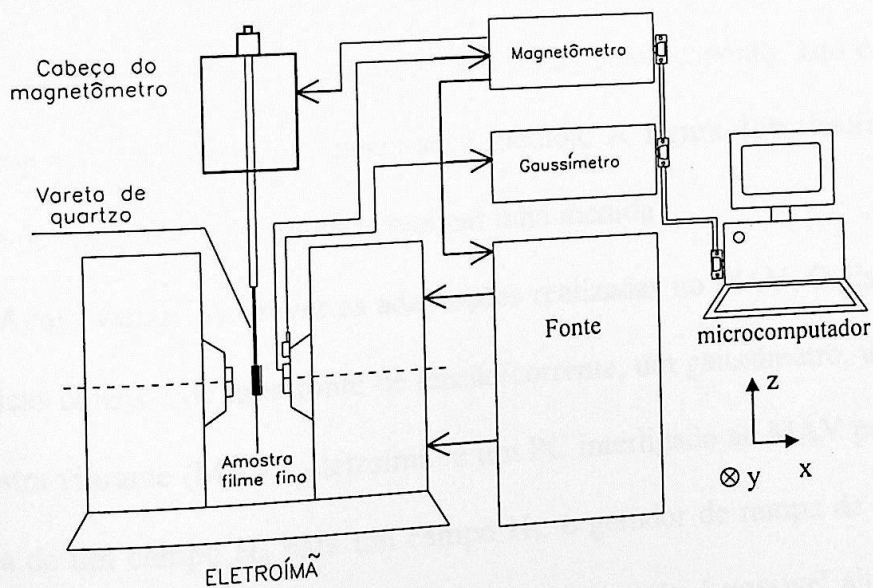


FIGURA 26. Esquema do magnetômetro de amostra vibrante.

A aquisição de dados é feita com um microcomputador compatível ao IBM-PC, conectado com o magnetômetro, através de uma placa paralela IEEE-488 (GPIB). O programa para a aquisição de dados foi desenvolvido pelo professor Dr. Antônio Domingues dos Santos, utilizando linguagem C. Através do programa e do arranjo do MAV, tem-se o valor da magnetização em função do campo externo aplicado, possibilitando a obtenção de curvas de histerese.

Adaptações feitas no magnetômetro de amostra vibrante(MAV) para medidas de $M \times H$.

Utilizamos no nosso estudo uma caracterização da histerese em termos de "first order return branches", ilustrado na figura 16a. Escolhe-se como estado de magnetização inicial o estado de saturação positiva. Uma vez saturada a amostra, levamos o campo até um valor de campo negativo ($-H_{pn}$). Atingido este valor, subimos o campo até o estado de saturação positiva novamente. Durante a subida do campo registramos os valores de M para distintos H . Para diminuir os efeitos dinâmicos eletrônicos (dos equipamentos) e magnéticos (das amostras) as medidas são feitas ponto a ponto. Isto é, estabiliza-se o campo em um certo valor e realiza-se a medida. A figura 16b ilustra uma seqüência genérica de campos H_{pn} usada para realizar uma medida.

Agora vamos descrever as adaptações realizadas no MAV. O sistema de medidas magnéticas consiste de uma fonte de tensão/corrente, um gaussímetro, um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), eletroímã e um PC interligado ao MAV por GPIB. Quando se muda de um campo H_0 para um campo H_1 , o gerador de rampa de tensão interno ao magnetômetro o faz de forma quase que imediata e não é possível ajustar uma taxa de subida Oe/s diretamente no MAV. Neste caso, a variação di/dt assume valores maiores

que os suportados pela fonte. O problema foi contornado por software. O campo é alcançado em passos de 100Oe para intervalos estabelecidos de 3 segundos. Outra adaptação importante se refere à forma pela qual passamos os valores de campo para serem ajustados. Eles são passados através de um arquivo texto numa única coluna. Cada linha especifica um campo onde será realizada a medida. O fluxograma do programa está na figura 27 .

O programa que segue o fluxograma ilustrado foi realizado em linguagem C/C++ com ajuda do Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos. Esta adaptação exigiu uma série de ensaios preliminares para certificar-se de que não haveria o comprometimento da fonte de alimentação. Como vantagem da adaptação verificou-se uma redução do ruído, em parte devido ao fato de que as medidas são praticamente estáticas. Não foi necessário, mas é possível realizar, no caso em que o ruído é significativo, várias medidas de forma a obter uma média de M em um determinado campo H.

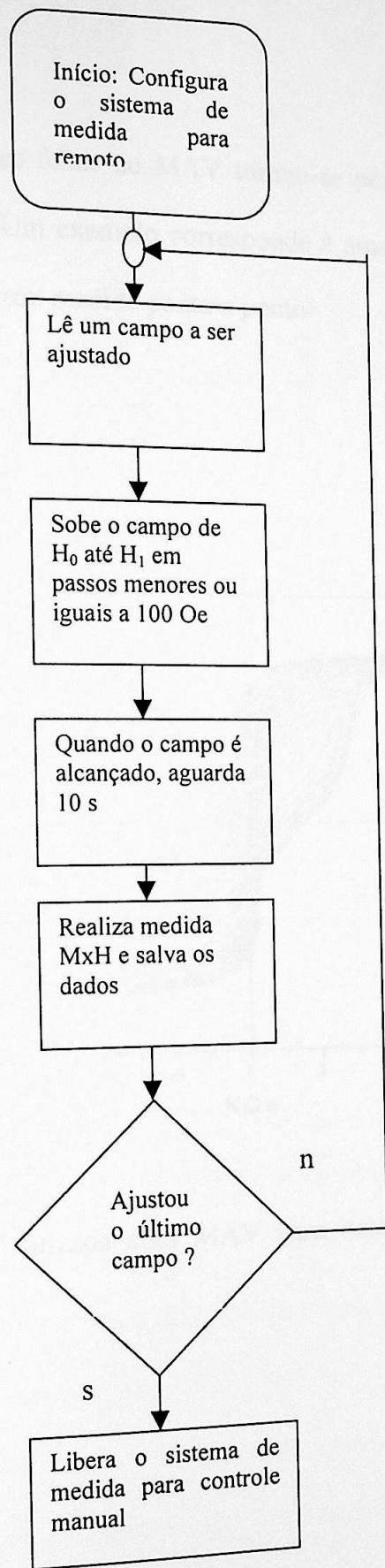


Figura27 . Fluxograma simplificado do programa para medidas magnéticas com MAV.

Com as alterações feitas no MAV tornou-se possível realizar medidas de “first order return branches”. Um exemplo corresponde à amostra 752, ilustrada na figura 28. Neste caso o MAV realizou medida ponto a ponto.

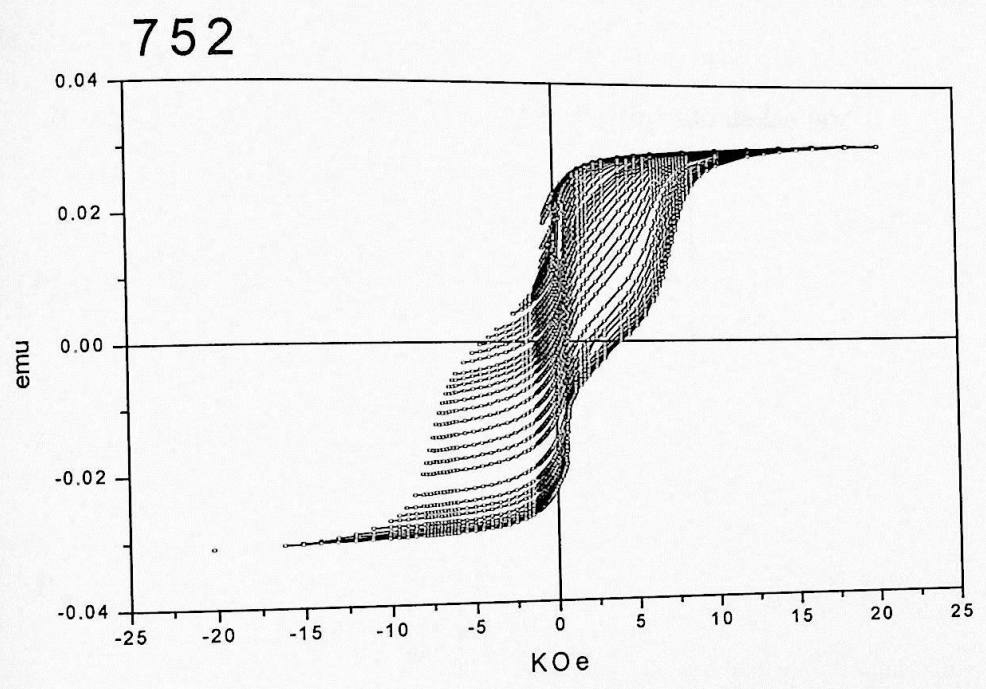


Figura 28 . Curva realizada com MAV para determinação de “first order return branches”

III F- Programa de simulação do modelo de Preisach- contribuição original do meu trabalho.

Para obtermos o valor de M de H precisamos resolver a equação

$$M(H) = 2M_s \left\{ \lambda \cdot \left[\int_0^\infty P_{irr}(h_c) dh_c \int_0^{L(h_c, H+KM)} P_{irr}(h_u) dh_u \right] + \frac{(1-\lambda)}{2} \left[\int_0^{H+KM} P_{rev}(h_c) dh_c \right] \right\}$$

Onde :

As distribuições de $P_{irr}(h_c)$, $P_{irr}(h_u)$ e $P_{rev}(h_c)$ são dadas por

$$P_{irr}(h_c) = \frac{B}{(h_c \sigma_{c1})} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\ln^2 \left(\frac{h_c}{h_{c1}} \right)}{\sigma_c^2} \right\}$$

$$P_{irr}(h_u) = \frac{A}{\sigma_u} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{h_u^2}{\sigma_u^2} \right] \right\}$$

$$P_{rev}(h_c) = \frac{C}{\pi\omega} \frac{1}{1 + \left(\frac{h_c}{\omega} \right)^2}$$

A expressão $M(H)$ acima depende dela mesma através de um limite de integração para k diferente de zero. Como é fácil de ver, a magnetização é uma função que não possui solução analítica para as distribuições usadas. A integração da distribuição gaussiana, tal qual a *log normal*, não possui soluções analíticas para limites finitos. Tudo isto conduz ao uso de uma implementação numérica como solução.

Cornejo fez uma primeira versão do simulador de $M \times H$ usando as expressões acima. Em seu programa ele calculava $M(H)$ para ciclos de histerese menores. Neste caso, para contornar o problema da dependência implícita de $M(H, M)$ com a

magnetização ele supunha que $K=0$ e após fazer os cálculos corrigia a coordenada H pela expressão:

$$H = H(K=0) - KM(K=0)$$

Assim, conseguia comparar os dados experimentais com os dados simulados. Outro problema enfrentado estava no cálculo das integrações que estava limitado pela precisão da representação que foi usado em seu programa. Ainda, para aumentar a velocidade ele limitava o número de pontos para definir a curva de histerese. Após ajustar seu ciclos menores de histerese usava os parâmetros para gerar curvas *recoil* e outras. É importante notar que ele utilizava como dados experimentais ciclos de histerese menores e não de “first order return branches”.

A possibilidade de generalizar o programa de forma que pudesse simular qualquer tipo de curva para um caminho arbitrário de H , e de forma rápida, foram os ingredientes da motivação para construir uma nova versão do simulador.

Desenvolvi uma nova versão do programa usando as linguagens C/C++ para calcular o valor de $M(H)$ para as distribuições vistas acima. Junto com o programa foi criada uma interface gráfica para comparar os dados experimentais e calculados de forma rápida. Nesta nova versão, a curva de $M(H)$ é calculada como solução da equação $M(H, M)$. O programa calcula $M(H)$ para um caminho arbitrário de H , de forma que podemos simular curvas de histerese, *recoil* curvas, “first order return branches” ou qualquer outra curva que possamos imaginar, sem nos prendermos a curvas de histerese. Farei uma descrição sucinta dos algoritmos mais importantes para obter a solução da expressão $M(H)$.

1) Para realizar a integração usou-se o método do trapézio. Basicamente, divide-se o intervalo de integração em passos iguais e multiplica-se o intervalo pelo valor da função no ponto médio do intervalo. Isto está implícito na expressão abaixo:

$$I \cong \sum_{i=1}^n f(0.5(x_{i+1} + x_i)) \Delta x$$

$$\Delta x = \frac{X_1 - X_0}{n}$$

Onde

X_1, X_0 são os limites superior e inferior de integração

n é o número de passos no qual o intervalo é dividido

A aproximação dada pelo método dos trapézios torna-se melhor à medida em que aumentamos o número de passos. Como não é factível esperar um tempo infinito para a convergência da integração, definimos um critério de parada. O critério consiste em calcular a integral para dois valores diferentes de n e verificar se há variação no resultado. Se os resultados diferirem por um valor menor que um erro limite, assumimos que a integral convergiu. Se as integrais diferem por um erro maior que o limite de erro, então, aumentamos o número de passo e refazemos os procedimentos.

2) $M(H)$ deve satisfazer a equação $M(H, M)$; para obter o resultado, procuramos a solução recursivamente. Isto é, estima-se um valor inicial de M , calcula-se integrais, após um primeiro cálculo usa-se o valor de M como nova estimativa e refaz-se os cálculos das integrais. A estimativa inicial é $M=0$. Este procedimento é feito recursivamente até que dois valores consecutivos de $M(H)$ tenham a diferença menor ou igual a um erro limite.

Estes algoritmos foram usados no nosso programa construído em C/C++. O erro limite de integração foi estabelecido em 1%. Já o erro na solução da equação $M(H, M)$ foi fixado em 0.5%. Para reduzir os erros numéricos de integração devido à representação no

computador os números estão contidos no intervalo $3.4 \times 10^{-4932} < |\text{número}| < 1.1 \times 10^{4932}$. Esta representação corresponde a um *long double* em C. Quando estamos usando o método recursivo de solução de equações, observamos que os nossos resultados convergem para um número de iterações menor que 10. O número médio de passos para a convergência de cada integral está em torno de 1200. Com este número grande de passos para cada integração o programa perde performance de velocidade. Para solucionar este problema, foram feitas diversas otimizações em pontos críticos do programa.

O programa implementado para o cálculo de $M(H)$ foi construído com o propósito de ser um simulador. A interface com usuário usa o *prompt* do DOS. Assim, são passados para o programa os parâmetros das distribuições, proporção das distribuições e o parâmetro móvel (K). Há rotinas que testam e avisam o usuário quanto a erros de domínios das funções, de forma a tornar o interação com o usuário mais amigável.

Para simular sistemas com duas estruturas magnéticas distintas foi feita uma versão do programa, na qual foi inserida uma outra distribuição de Preisach similar à primeira estrutura e com parâmetros independentes, exceto no que diz respeito à função L que representa a história do campo.

Para ilustrar, na figura 29, temos a função de Preisach para um sistema que possui apenas magnetização irreversível. Os parâmetros usados para esta distribuição estão ao lado do gráfico.

$$K = 0$$

$$M/M_s = 1$$

$$\lambda = 1$$

$$h_{cl} = .2 H_{max}$$

$$\sigma_c = .3 H_{max}$$

$$\sigma_u = .4 H_{max}$$

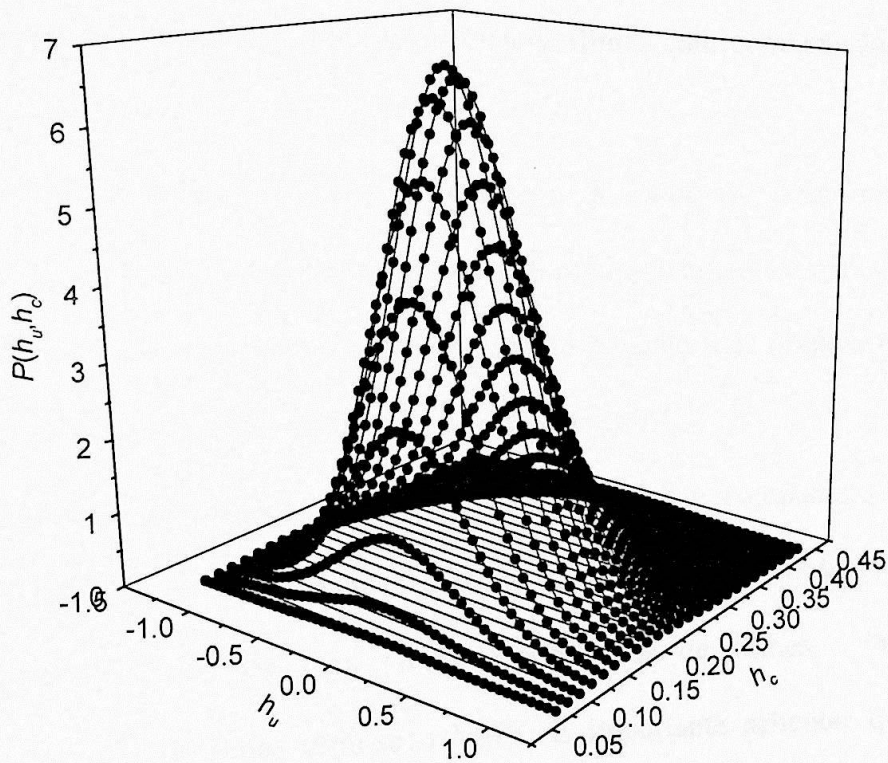


Figura 29. Função de Preisach para distribuições log normal em h_c e gaussiana em h_u

IV- Resultados e discussão

Filmes magnéticos de SmCo_x foram produzidos com o intuito de obter amostras cujas composições estivessem em torno da estequiometria SmCo_5 . Isto para podermos estudar a variação de parâmetros estruturais e tentar correlacioná-los com parâmetros do modelo de *Preisach*. Neu[15] produziu filmes por *sputtering* e realizou estudos da estrutura como função da composição dos filmes. Obteve filmes com combinação das estruturas SmCo_7 e SmCo_5 .

No nosso caso, para variar a composição no sistema de *sputtering*, foram usados alvos comerciais com composição SmCo_5 e um alvo de Sm puro. Um grande número de filmes foram produzidos, dos quais parte para estabelecer as condições de otimização da *sputtering*. Conseguimos resultados semelhantes aos vistos por Neu.

Para caracterizar a composição dos filmes foram usadas e comparadas duas técnicas: EDS e RBS. Estas duas técnicas mostraram resultados concordantes nas análises de composição dentro de uma faixa de espessuras de filmes. Para a caracterização magnética dos filmes usou-se o MAV. É importante salientar que as adaptações feitas no sistema de medida do MAV foram fundamentais para a obtenção de dados com qualidade.

As informações estruturais das amostras foram obtidas com medidas de raios X em conjunto com análises feitas pelo método Rietveld. Por outro lado, o modelo de *Preisach* foi usado para descrever a estrutura magnética do filme, para a confrontação com as caracterizações mencionadas anteriormente.

IVA- Produção de filmes de SmCo

Os substratos usados para deposição dos filmes podem ter dimensões $10 \times 10 \text{ mm}^2$, $5 \times 10 \text{ mm}^2$ ou $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Quanto à composição dos substratos foi utilizado Si e/ou C. Essas dimensões e composições foram escolhidas para adequar as amostras às diferentes técnicas de caracterização. Na figura 30 temos um desenho ilustrativo das formas dos filmes.

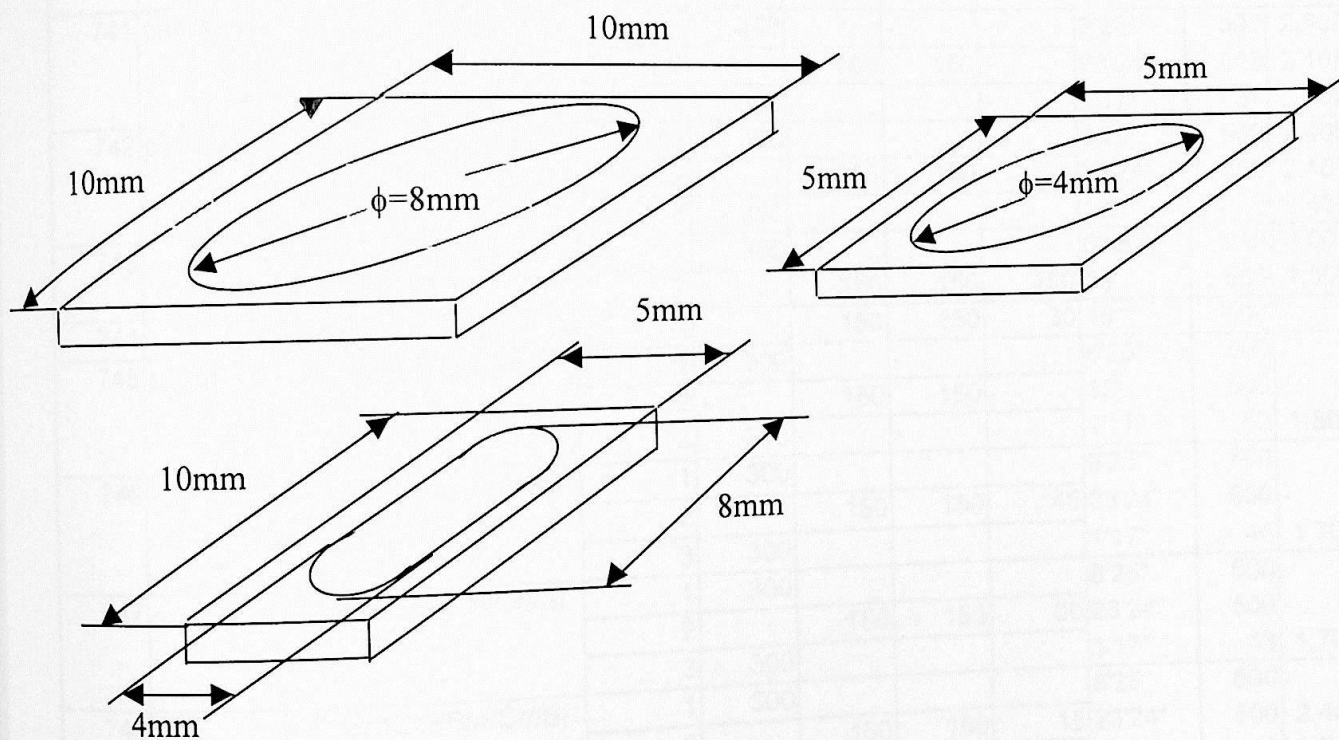


Figura 30. Desenho, sem escala, dos formatos dos filmes produzidos por sputtering .

Para produzir filmes com diferentes estequiometrias foram usados três alvos, dois deles com composição nominal SmCo_5 e um de Sm puro. Mantivemos as potências sobre os alvos de SmCo_5 constantes e variamos a potência sobre o alvo de Sm.

Na tabela 2 estão listados os filmes que foram produzidos para estudar o efeito da variação da composição sobre as suas propriedades magnéticas e estruturais.

n°	nome	estrutura do filme	parâmetros de deposição				tempo	Td °C	P _{base} Torr	
			camada	Potência(W)						
				alvo 1 Cr	alvo 2 SmCo ₅	alvo 3 SmCo ₅				alvo 4 Sm
série 19										
740	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	3,20E-07
			2	-	150	150	-	23'24"	500	3,30E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	36	2,10E-07
741	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	2,60E-07
			2	-	150	150	-	23'24"	500	2,10E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	37	2,10E-07
742	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	2,40E-07
			2	-	150	150	-	23'24"	505	2,10E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	-	2,40E-07
743		SmCo+Sm/Cr//Si	1	300				6'25"	510	2,00E-07
			2		150	150	150	15'	500	1,50E-07
744		SmCo+Sm//Si	1		150	150	30	15'	500	-
745	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	-
			2	-	150	150	-	15'	500	-
			3	300	-	-	-	1'17"	50	1,80E-07
746	-	Cr/SmCo+Sm/Cr//Si	1	300				6'25"	500	-
			2		150	150	45	23'24"	500	-
			3	300				1'17"	46	1,70E-07
747	-	Cr/SmCo+Sm/Cr//Si	1	300				6'25"	500	-
			2		150	150	30	23'24"	500	-
			3	300				1'17"	46	1,70E-07
748	-	Cr/SmCo+Sm/Cr//Si	1	300				6'25"	500	-
			2		150	150	15	23'24"	500	2,40E-07
			3	300				1'17"	46	1,70E-07
752	-	Cr/SmCo+Sm//Si	1		150	150	20	117'	350	2,80E-07
			2	300				42"	35	2,00E-07
753	-	Cr/SmCo+Sm//Si	1		150	150	45	117'	350	2,20E-07
			2	300				42'	350	2,70E-07
754	-	SmCo+Sm//Si	1		150	150	30	117'	350	2,10E-07
série 20										
803	-	SmCo//Si	1	-	200	200	-	120'	30	7,0E-7
			1	300	-	-	-	6'25"	500	2,60E-07
804	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	2	-	150	150	-	15'	500	2,80E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	39	3,10E-07

805	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	2,10E-07
			2	-	150	150	-	15'	500	2,40E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	45	1,90E-07
806	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	1,50E-07
			2	-	150	150	-	15'	500	2,20E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	34	2,10E-07
807	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	1,70E-07
			2	-	150	150	-	15'	500	1,70E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	30	1,80E-07
808	padrão	Cr/SmCo/Cr//Si	1	300	-	-	-	6'25"	500	2,00E-07
			2	-	150	150	-	15'	500	2,20E-07
			3	300	-	-	-	1'17"	50	1,90E-07
819		SmCo+Sm//Si	1		150	150	45	80'	500	2,10E-07
820		Cr/SmCo+Sm//Si	1		150	150	45	80'	500	2,60E-07
			2	300				30"	500	2,50E-07
821		Cr/SmCo//Si	1		150	150		10'	500	2,60E-07
			2	300				30"	500	2,50E-07
822		SmCo+Sm//Si	1		150	150	30	80'	500	2,10E-07
823		Cr/SmCo+Sm//Si	1		150	150	30	80'	500	2,50E-07
			2	300				30"	500	2,40E-07
824		Cr/SmCo//Si	1		150	150		10'	500	2,50E-07
			2	300				30"	500	2,30E-07
825		SmCo//Si	1		150	150		80'	500	2,30E-07
826		Cr/SmCo//Si	1		150	150		80'	500	2,30E-07
			2	300				30"	500	2,30E-07
827		Cr/SmCo//Si	1		150	150		10'	500	2,20E-07
			2	300				30"	500	2,30E-07

Tabela 2. Filmes produzidos pelo processo de *sputtering*. Os filmes denominados padrão foram produzidos para a verificação da qualidade do processo. A coluna 3, estrutura do filme, está notada da seguinte forma $\text{camada}_N/\text{camada}_{N-1}/\dots/\text{camada}_1//\text{substrato}$. As composições dos alvos são valores nominais. A temperatura de deposição T_d é o valor indicado pelo sistema de controle de temperatura; não é exatamente a temperatura do substrato. Uma série consiste em um período de uso da *sputtering*. Todos os filmes foram depositados a partir de alvos expostos a um plasma de Ar, com vazão total de 20ccs e pressão de 5 mTorr na câmara.

Para a produção de filmes foi adotado um procedimento sistemático. Um conjunto de filmes para estudo só começa a ser produzido depois de ter sido obtido um padrão com qualidade anteriormente conhecida. Para verificar a qualidade realiza-se uma medida de curva de histerese sobre o padrão produzido. As temperaturas do substrato seguem um procedimento de estabilização. Atingidas as condições estáveis de pressão de

base (P_{base}) em temperatura de deposição, aguarda-se uma hora para garantir a homogeneização e estabilidade da temperatura do substrato. Faz-se a deposição. Depois desliga-se o sistema de aquecimento e aguarda-se mais uma hora para retirar a amostra do sistema de vácuo. Esse procedimento evita choques térmicos nas amostras e diminui os desvios de temperatura na deposição dos filmes.

Ao final de cada série de filmes tomou-se o cuidado de fazer uma medida de temperatura na posição na qual fica o substrato. Para tal, seguimos o mesmo procedimento de estabilização. Para a série 19 as temperaturas nominais e medidas nos substratos são respectivamente 350°C (339°C medida) e 500°C (422°C). Já para a série 20 obtivemos 350°C (290°C) e 500°C (368°C). Cabe lembrar que a diferença de temperatura entre o controlador e o substrato está ligada ao estado de limpeza das superfícies internas do sistema de aquecimento, ao estado de funcionamento do sistema de refrigeração e ao envelhecimento das lâmpadas de aquecimento. Um fato que se observou foi que o tempo máximo de evaporação de um alvo de SmCo_5 , quando exposto à potência de 150W está em torno de 17 horas.

IVB- Medidas com RBS e simulações

O RBS tem sido uma técnica útil para a caracterização da espessura e composição dos filmes produzidos pelo processo de *sputtering*. Filmes com espessuras entre 100 Å e 10000 Å têm sido caracterizados com esta técnica apresentando resultados consistentes. Um fato que prejudica a qualidade dos espectros de RBS está ligado às condições experimentais para sua obtenção. Algumas vezes a corrente iônica do feixe de He⁺ está instável resultando em espectros que impedem sua simulação devido, principalmente, ao aumento do tempo morto dos detectores.

A seguir encontra-se a tabela 3 que contém os filmes nos quais foram realizadas medidas de RBS.

Nº	Composição (átomos)				Incerteza em Co(átomos)	Espessura (Å)	Incerteza na espessura (Å)
	Sm		Co				
	At	At%	At	At%			
753	1	31.2	2,20	68.8	-	10000	
754	1	27.0	2,70	73.0	-	10000	
803	1	15.0	5,65	85.0	0,20	15000	-
804	1	12.8	6,8	87.2	0,20	1650	100
813	1	26.0	2,85	74.0	-	920	-
816	1	26.6	2,76	73.4	0,10	900	-
819	1	25.0	3,00	75.0	-	7100	-
820	1	24.4	3,10	75.6	-	7000	-
821	1	17.2	4,80	82.8	0,20	710	40
822	1	22.2	3,50	77.8	-	6700	-
823	1	24.4	3,10	75.6	0,30	6200	1000
824	1	16.3	5,15	83.7	0,16	700	-
825	1	16.7	5,00	83.3	-	5750	-
826	1	17.5	4,70	82.5	-	5600	-
827	1	16.7	4,99	83.3	0,01	1000	-
829	1	16.5	5,05	83.5	0,05	1300	-
830	1	16.5	5,07	83.5	0,08	1390	-

Tabela 3. Lista completa dos filmes nos quais foram feitas medidas de RBS. As incertezas correspondem a valores que, quando adicionados aos da simulação, não afetam significativamente os espectros. Os valores de incerteza não indicados são admitidos como sendo 4%, valor dado pelas limitações do equipamento de RBS.

A consistência dos resultados de simulação foi testada e mostrou-se satisfatória. Por exemplo, as amostras 824 e 825 que foram depositadas, simultaneamente, de tal forma que a razão entre as espessuras deve ser igual a razão entre os tempos de deposição; 10 min e 80 min

respectivamente, e a composição deve ser a mesma para as duas amostras. Isso é verificado pelos resultados de espessura $825 / 824 = 5750/700 = (8,2 \pm 0,3)$, que é compatível com a razão entre os tempos de deposição $80\text{min}/10\text{min} = 8$. Verifica-se também o acordo entre as composições: SmCo_5 e $\text{SmCo}_{5,15(16)}$, para os filmes 825 e 824, respectivamente.

Na figura 31 temos o espectro da amostra 804. Este filme consiste de uma multicamada $\text{Cr}(70\text{\AA})/\text{SmCo}_{6,8}(1650\text{\AA})/\text{Cr}(380\text{\AA})//\text{Si}$. Esta notação corresponde, da esquerda para direita, às camadas dos filmes desde a superfície. Os dois picos mais agudos que aparecem no espectro correspondem às camadas de Cr, o mais a direita refere-se à camada superficial. O último patamar, à esquerda do espectro corresponde ao substrato de Si.

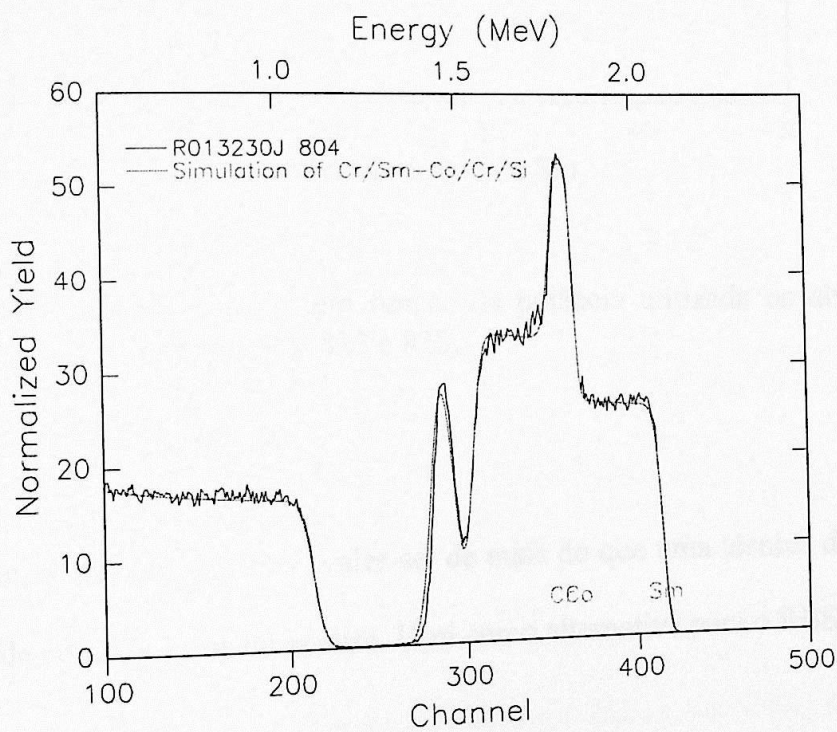


Figura 31. Um espectro de RBS simulado, como ilustração

A partir das simulações de RBS para os filmes 819,822 e 825, foi feito o gráfico 1 da razão Sm/Co contra a potência no alvo de Sm puro, para obter uma curva de calibração. Ajustamos uma reta: $R_{\text{Sm,Co}} = R_0 + T \cdot P$; Onde: $R_{\text{Sm,Co}}$ = número de átomos de Sm dividido pelo número de átomos de Co, R_0 = razão entre o número de átomos de Sm e Co para potência nula sobre o alvo de Sm, T = coeficiente angular da reta e P = potência aplicada sobre o alvo de Sm.

Os resultados do ajuste foram $R_0=0.2001 \pm 0.0004$ e $T=0.00284 \pm 0.00001$.

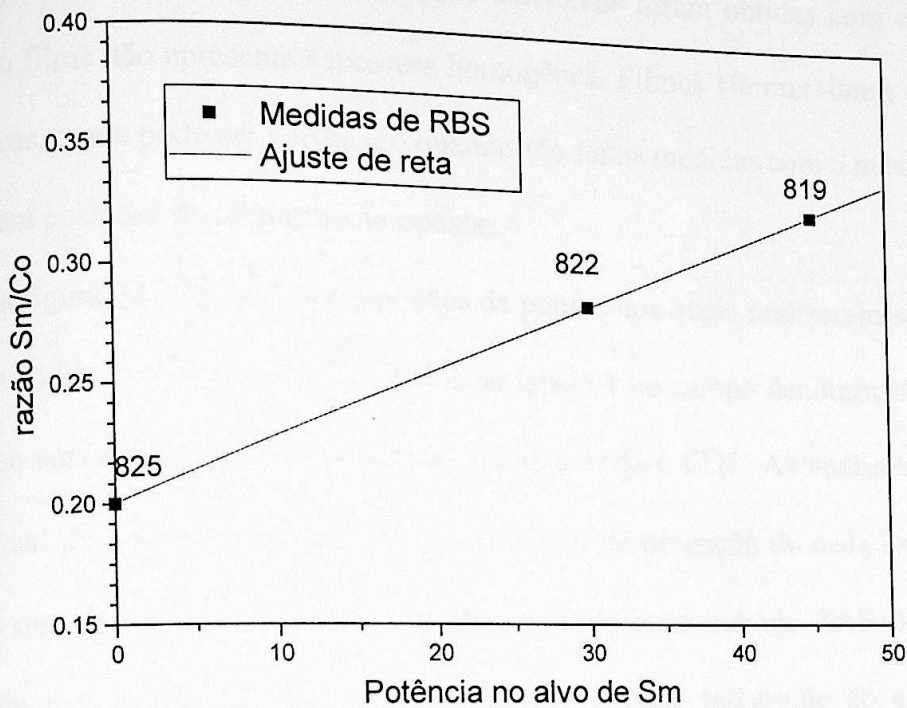


Gráfico 1. Razão Sm/Co, em função da potência utilizada no alvo de Sm puro, para os de filmes 819,822 e 825.

É importante, quando possível, valer-se de mais do que uma técnica de caracterização para diminuir o risco de cometer erros de análise. Usei como alternativa para o RBS, o EDS.

IVC- Medidas de composição usando a técnica EDS

A técnica EDS foi usada como alternativa ao RBS para determinação da composição dos filmes de SmCo. Uma série de informações adicionais foram obtidas com esta técnica, como por exemplo: o filme não apresenta espessura homogênea. Filmes 10mmx10mm apresentam espessuras heterogêneas, o que pode ser verificado quando são feitas medidas com a mesma distância do centro do filme, em posições diametralmente opostas.

Na figura 32 estão as configurações de pontos nos quais realizaram-se medidas de EDS nos filmes. Os códigos da figura 32 são usados na tabela 4 no campo denominado posição. Na tabela 4 encontra-se uma lista de todas as medidas feitas usando o EDS. As análises foram realizadas com feixe pontual de diâmetro inferior a 1µm. O tempo de obtenção de cada espectro foi de 100 s. O algoritmo que realizou a análise dos espectros utilizou o método ZAF de correção de forma a resultar em uma análise quantitativa. O *software* é parte integrante do equipamento de análise impedindo que detalhes quanto ao algoritmo sejam acessíveis aos usuários.

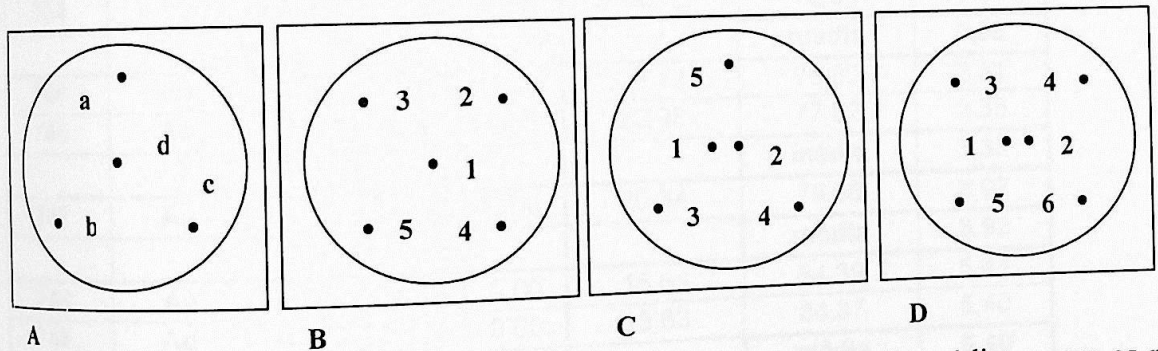


Figura 32 . Posições onde foram realizadas medidas nos filmes. Os códigos para as posições são usados na tabela 4. O ponto de medida é especificado por dois caracteres: o primeiro em maiúsculo indica a disposição dos pontos, o segundo indica o ponto dentro desta disposição. Por exemplo "Aa" corresponde ao ponto superior da primeira figura (disposição) à esquerda.

resultados do EDS

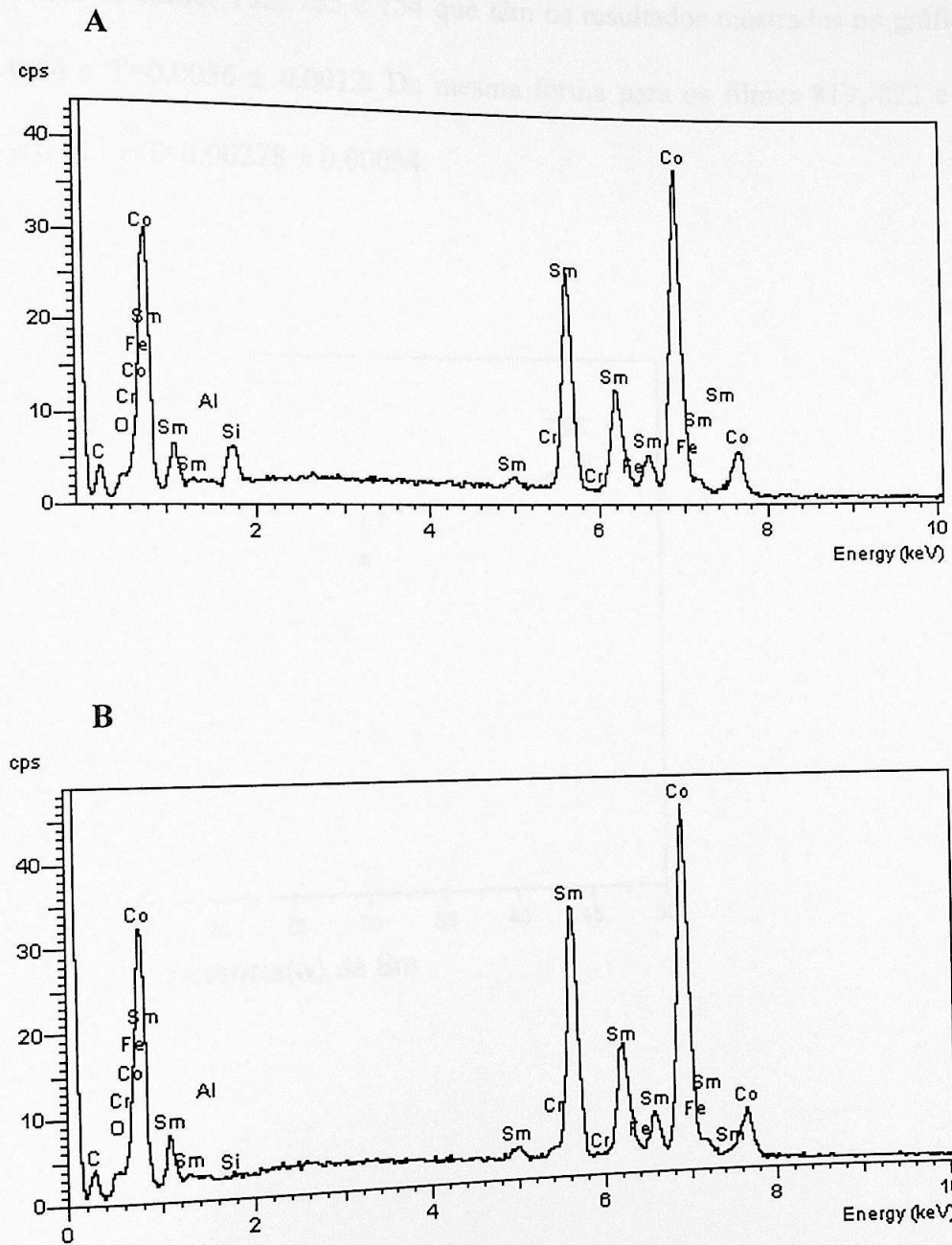
nº	posição	Valores em at% do sinal completo			Sm/(Sm+Co)	Co/(Sm+Co)	Co/Sm
		Sm	Co	O			
752	C1	18,89	73,55	7,04	20,43	79,57	3,89
752	C2	20,28	78,98	-	20,43	79,57	3,89
752	C3	19,92	79,34	-	20,07	79,93	3,98
752	C4	20,11	79,45	-	20,20	79,80	3,95
752	C5	19,63	79,74	-	19,75	80,25	4,06
						média	3,96
753	C3	25,66	66,59	-	27,82	72,18	2,60
753	C4	28,77	70,32	-	29,03	70,97	2,44
753	C1	27,75	70,99	-	28,10	71,90	2,56
753	C2	28,19	71,3	-	28,33	71,67	2,53
753	C5	28,24	71,27	-	28,38	71,62	2,52
						média	2,53
753	Aa	23,44	59,77	16,78	28,17	71,83	2,55
753	Ab	23,49	59,14	17,37	28,43	71,57	2,52
753	Ac	23,51	58,96	17,52	28,51	71,49	2,51
753	Ad	23,54	58,60	17,86	28,66	71,34	2,49
						média	2,52
754	Aa	21,20	63,01	15,80	25,18	74,82	2,97
754	Ab	20,96	62,61	16,43	25,08	74,92	2,99
754	Ac	21,08	62,51	16,41	25,22	74,78	2,97
754	Ad	20,45	61,53	18,02	24,95	75,05	3,01
						média	2,98
746	Aa	9,03	29,93	0,00	23,18	76,82	3,31
746	Ab	8,47	28,39	0,00	22,98	77,02	3,35
						média	3,33
747	Aa	7,15	28,01	0,00	20,34	79,66	3,92
						média	3,92
748	Aa	4,56	24,66	0,00	15,61	84,39	5,41
748	Ad	4,77	25,74	0,00	15,63	84,37	5,40
						média	5,40
821	B3	1,25	7,43	-	14,40	85,60	5,94
821	B1	1,24	7,56	-	14,09	85,91	6,10
821	B4	1,18	7,55	-	13,52	86,48	6,40
821	B4	1,26	7,08	-	15,11	84,89	5,62
						média	6,01
820	Aa	21,08	66,97	11,14	23,94	76,06	3,18
820	Ab	22,14	71,19	5,77	23,72	76,28	3,22
820	Ac	23,52	75,37	0	23,78	76,22	3,20
820	Ad	22,32	70,16	6,38	24,13	75,87	3,14
						média	3,19
819	Ab	21,09	67,02	11,89	23,94	76,06	3,18
819	Ac	20,19	65,50	14,31	23,56	76,44	3,24
819	Ad	20,66	65,71	13,64	23,92	76,08	3,18
819	Aa	20,70	65,20	14,10	23,92	75,90	3,15
						média	3,19
822	Ab	19,07	67,62	13,31	22,00	78,00	3,55
822	Ac	19,80	67,82	12,38	22,60	77,40	3,43

822	Ad	19,23	67,12	13,64	22,27	77,73	3,49
822	Aa	18,91	66,13	11,19	22,24	77,76	3,50
						média	3,49
825	Ab	13,94	70,61	12,39	16,49	83,51	5,07
825	Ac	13,81	72,13	11,64	16,07	83,93	5,22
825	Ad	13,57	71,61	12,45	15,93	84,07	5,28
825	Ad	13,59	72,60	11,65	15,77	84,23	5,34
						média	5,23
809	Aa	0,48	1,65	8,08	22,54	77,46	3,44
						média	3,44

Tabela 4. Filmes medidos utilizando a técnica EDS

Os filmes revelaram-se ao EDS como sendo não azimutalmente simétricos em espessura. Foram feitas análises dos filmes em pontos distintos, como está mostrado na figura 32. Em pontos diametralmente opostos percebeu-se a existência de espectros com e sem a presença de Si. O ponto para o qual o espectro apresenta o pico de Si corresponde a uma região de espessura menor. Neste caso, um feixe de mesma penetração atinge ou não o substrato dependendo apenas da espessura do filme. Na figura 33 temos dois espectros da amostra 753 que revelam a assimetria azimutal na espessura. É possível que os filmes apresentem buracos resultantes de falhas de crescimento, o que é comumente reportado na literatura[6].

Figura 33



Dois espectros obtidos da amostra 753 à mesma distância do centro. Na parte A notamos a presença de um pico correspondente ao Si, o que não ocorre na parte B. Isto indica que o filme apresenta espessura dependente do ângulo azimutal.

A partir dos resultados de EDS (tabela 4) e das condições de deposição foi feito o ajuste de reta para se obter uma calibração. O ajuste é do tipo: $R_{Sm,Co}=R_0+T.P$. Os resultados correspondentes aos filmes 746,747 e 748 estão no gráfico 2. Pelo ajuste de reta foi obtido: $R_0=0.132 \pm 0.015$ e $T=0.0039 \pm 0.0005$. Para os filmes 752, 753 e 754 que têm os resultados mostrados no gráfico 3, tivemos $R_0=0.15 \pm 0.04$ e $T=0.0056 \pm 0.0012$. Da mesma forma para os filmes 819, 822 e 825, gráfico 4, $R_0=0.194 \pm 0.011$ e $T=0.00278 \pm 0.00034$.

Gráfico 2

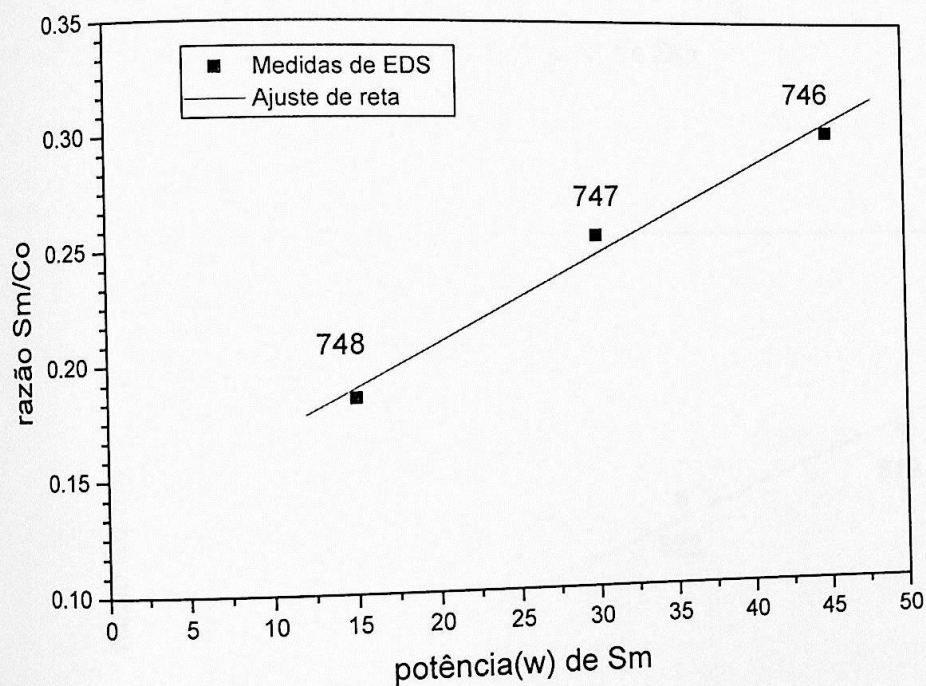


Gráfico 3

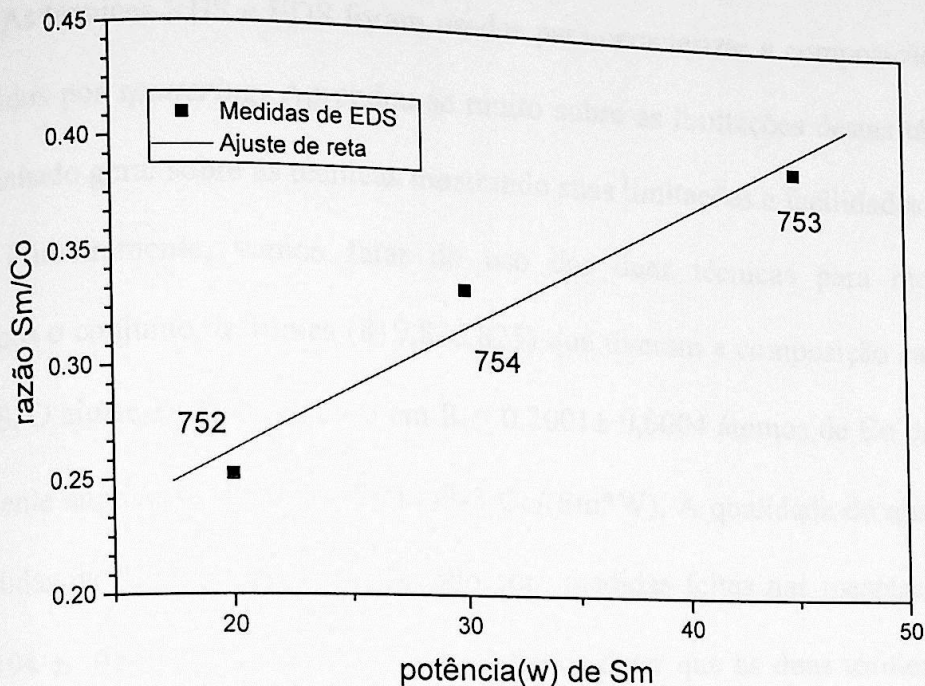
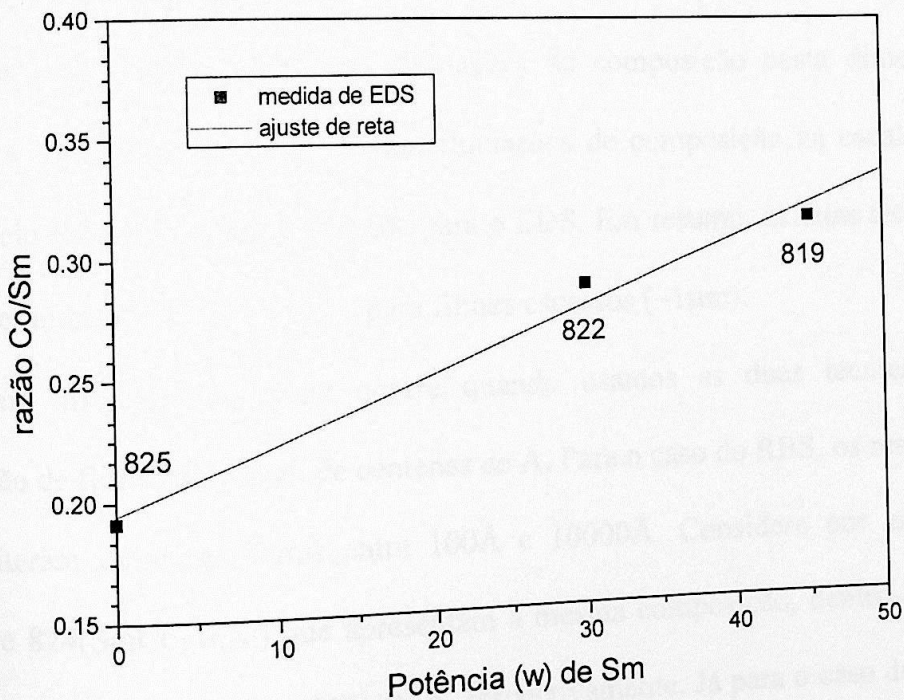


Gráfico 4



A partir dos gráficos, notamos que as composições parecem depender das espessuras dos filmes, por exemplo pelo conjunto 746,747 e 748 e 819,822 e 825. No entanto, veremos adiante, na comparação entre RBS e EDS, que esta aparente dependência não existe e o fato observado está ligado à técnica EDS.

IVD- Comparação entre as técnicas EDS e RBS

As técnicas RBS e EDS foram usadas para caracterizar a composição e espessura de filmes produzidos por *sputtering*. Aprendeu-se muito sobre as limitações destas técnicas. Aqui vou fazer um apanhado geral sobre as técnicas mostrando suas limitações e facilidades.

Primeiramente, vamos falar do uso das duas técnicas para medidas de composição. Tomemos o conjunto de filmes (819,822,825) que tiveram a composição caracterizada pela técnica de RBS. O ajuste de reta resultou em $R_0 = 0,2001 \pm 0,0004$ átomos de Co para cada átomo de Sm e coeficiente angular $T = (2,840 \pm 0,011)E-3 \text{ Co}/(\text{Sm} * W)$. A qualidade do ajuste mostrado no gráfico 1, medidas de RBS, é boa. Comparando com medidas feitas nas mesmas amostras usando EDS, $R_0 = 0,194 \pm 0,011$, $T = (2,78 \pm 0,34)E-3$, podemos dizer que as duas técnicas concordam dentro da incerteza, sendo as incertezas menores no caso do RBS. As incertezas do RBS e EDS estão ligadas às dimensões dos feixes usados para as análises. No RBS o feixe tem um diâmetro em torno de 3mm, e as incertezas resultam das flutuações da composição nesta dimensão. Para o EDS a dimensão é da ordem de $1\mu\text{m}$. Assim, flutuações de composição na escala milimétrica não são sentidas pelo RBS o que não é verdade para o EDS. Em resumo, as duas técnicas são equivalentes para a determinação da composição para filmes espessos ($\sim 1\mu\text{m}$).

Uma diferença marcante ocorre quando usamos as duas técnicas para determinar a composição de filmes da ordem de centenas de Å. Para o caso do RBS, os resultados de composição não se alteram com espessuras entre 100Å e 10000Å . Considere por exemplo os filmes 825 (SmCo_5) e 824 ($\text{SmCo}_{5,15(16)}$) que apresentam a mesma composição, dentro da incerteza, apesar de espessuras distintas, 5750 Å e $700(10)\text{ Å}$, respectivamente. Já para o caso do EDS observou-se que o resultado da caracterização depende da espessura do filme. Por exemplo, a amostra 821, de espessura $710(10)\text{ Å}$ e composição $\text{SmCo}_{4,8 \pm 0,2}$, que foi caracterizada por RBS apresentou a composição $\text{SmCo}_{6,1}$ ao ser caracterizado por EDS. O mesmo foi observado quando se comparou filmes de diferentes espessuras e a mesma composição usando apenas o EDS. A relação Co/Sm tende a crescer quando a espessura do filme diminui.

Para verificar a consistência nos resultados de espessuras obtidos por RBS medimos a amostra 754 no MEV e obtivemos a espessura de $1,01 \pm 0,11 \mu\text{m}$. Medidas na mesma amostra, feitas por RBS, resultaram em uma espessura de $1,00 \pm 0,04 \mu\text{m}$. Este caso (fácil) de espessuras grossas mostra uma concordância boa entre as técnicas.

Em resumo, as duas técnicas concordam bem quando são usadas para medidas de composição em filmes espessos e relativamente homogêneos. A técnica EDS, por ser microanalítica, permite investigações de gradientes de composição ao longo da extensão do filme. A faixa de espessura considerada boa para microanálise de composição é limitada inferiormente pelo diâmetro do feixe no MEV que foi minimizado em torno de $1 \mu\text{m}$. Quanto as medidas de espessura a técnica RBS começa a apresentar dificuldades quando a espessura torna-se superior a 10000Å . Nesta faixa de espessura ocorre forte superposição de picos que dificulta a análise de espessura.

IVE- Medidas Magnéticas.

Com as adaptações feitas no MAV, tornamos o sistema de medida magnética apto a realizar medidas de "first order return branches". As medidas magnéticas estão na figura 34. Elas foram realizadas com campo aplicado paralelo ao plano do filme, na maioria dos casos o campo máximo não foi suficiente para saturar a amostra. Em média, cada medida durou cerca de 9 horas. As medidas foram realizadas ponto a ponto.

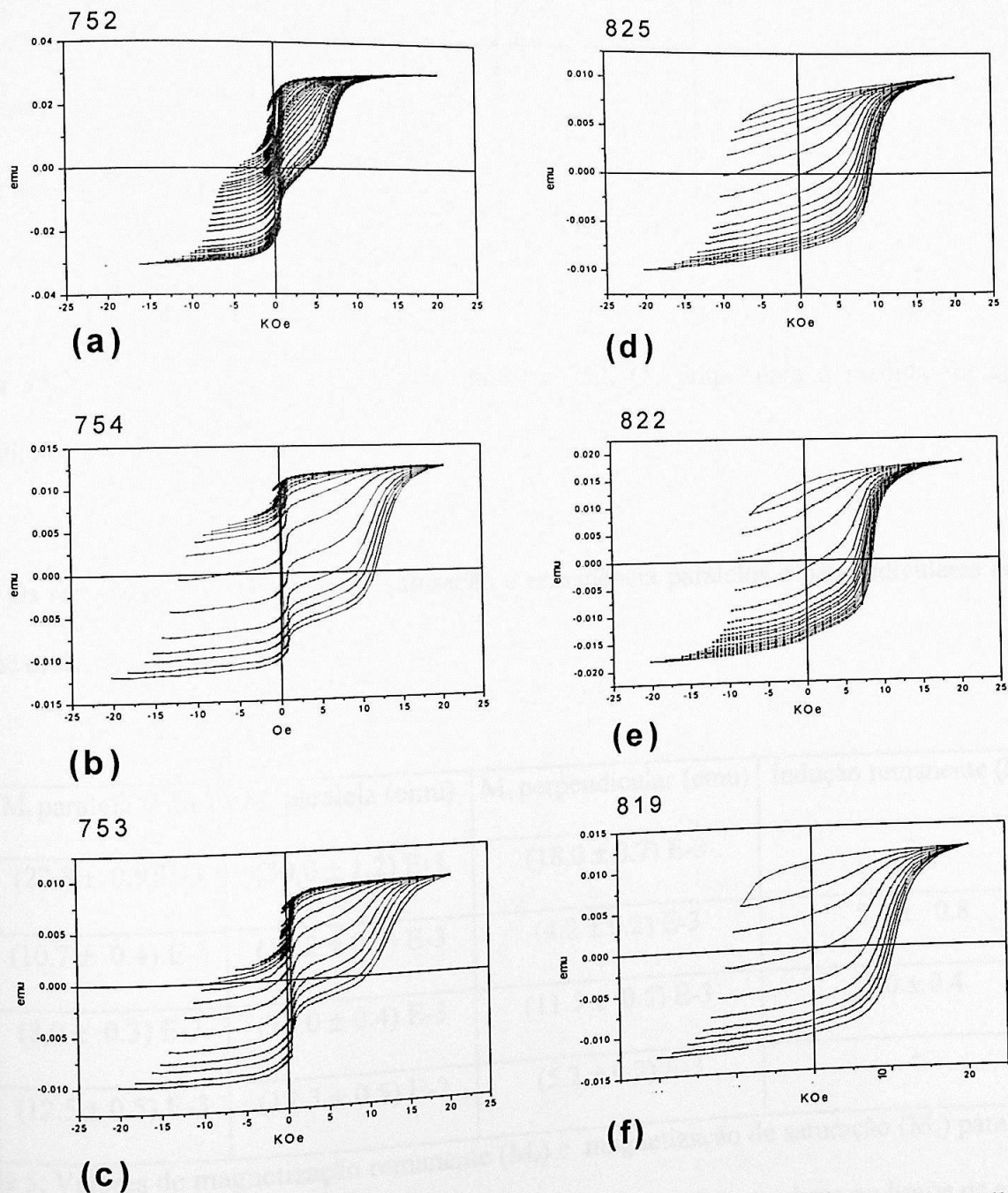


Figura 34 . "First order return branches" determinadas com o magnetômetro de amostra vibrante.

Foram realizadas, também, medidas para curva de histerese com o campo aplicado perpendicular ao plano do filme. Novamente, o campo de 20kOe não foi suficiente para saturar as amostras. Na figura 35 temos uma curva de histerese correspondente à amostra 752.

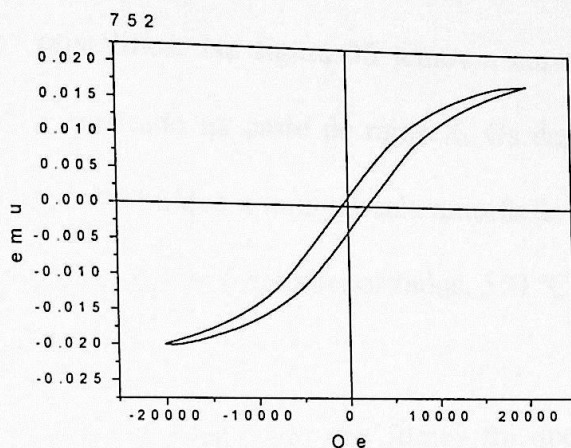


Figura 35. Curva de histerese obtida da amostra 752. O campo para a medida foi aplicado perpendicular ao plano do filme.

Os resultados de momento de saturação e remanência paralelos e perpendiculares ao plano do filme estão na tabela 5.

Nº	M_r paralela (emu)	M_s paralela (emu)	M_s perpendicular (emu)	Indução remanente (kG)
752	$(22.8 \pm 0.9)E-3$	$(30,0 \pm 1.2) E-3$	$(18,0 \pm 0.7) E-3$	-
754	$(10.7 \pm 0.4) E-3$	$(12.2 \pm 0.5) E-3$	$(4.2 \pm 0.2) E-3$	5.3 ± 0.8
825	$(8,0 \pm 0.3) E-3$	$(10.0 \pm 0.4) E-3$	$(11.5 \pm 0.5) E-3$	2.0 ± 0.4
819	$(12.5 \pm 0.5) E-3$	$(12.3 \pm 0.5) E-3$	$(5.2 \pm 0.2) E-3$	-

Tabela 5. Valores de magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s) para campos de 20 kOe. Os valores de incerteza nos momentos foram calculados com base no limite de erro dado pelo MAV, já as incertezas na indução remanente foram calculados por propagação de erros da geometria dos filmes e do momento M_r .

Os valores de indução remanente estão bem abaixo dos valores encontrados na literatura[13] para compostos de SmCo, entre 10-12kG ($=4\pi M$ em cgs). Isto pode ser explicado levando-se em conta que o campo não foi suficiente para saturar as amostras e os filmes não são, em seu volume total, completamente cristalinos; em outras palavras, há partes do filme que podem ser amorfos, por exemplo, entre os grãos cristalinos. Na figura 36 temos a curva de histerese do filme 803, um amorfo cujo espectro será mostrado na parte de raios X. Os degraus de magnetização vistos nas amostras 752, 753 e 754 são atribuídos a uma parcela amorfa de material no filme, tendo em vista que a temperatura na qual estes filmes foram depositados, 350 °C, pode não ter sido suficiente para a completa cristalização.

Um outro fato importante observado nos filmes foi que a componente perpendicular de magnetização diminui, em relação a componente paralela, à medida que aumenta-se a quantidade Sm nos filmes. Isto indica que o grau de texturização dos filmes tende a crescer à medida que aumentamos a quantidade de Sm.

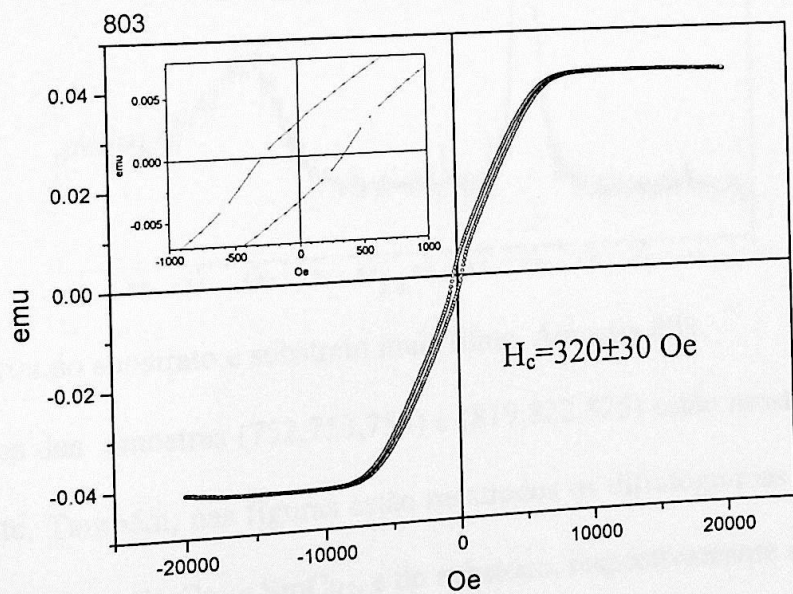


Figura 36. Curva de histerese de um filme de SmCo, 803, com estrutura amorfa. No detalhe pode-se ver os pontos correspondentes ao campo coercivo.

Medidas de raios X

A técnica de difração de raios X foi usada para a determinação da estrutura de nossos filmes. Optamos, durante a produção, por filmes espessos para obter espectros intensos. Todos os espectros que estão mostrados nesta seção foram medidos com radiação $\text{Cu K}\alpha$, passo angular de 0.05° e tempo de coleta de 10 s por passo.

Na figura 37 temos o difratograma de uma amostra amorfa e de seu substrato. A amostra corresponde à 803, com composição nominal SmCo_5 e espessura aproximada de $2 \mu\text{m}$, que apresentou $H_c = 320 \pm 30 \text{Oe}$. O difratograma do substrato de silício foi obtido do lado onde não temos filme depositado. Os picos que aparecem nas posições $2\theta=33.0, 61.8$ e 66.0° não constam das fichas cristalográficas da estrutura cúbica do silício.

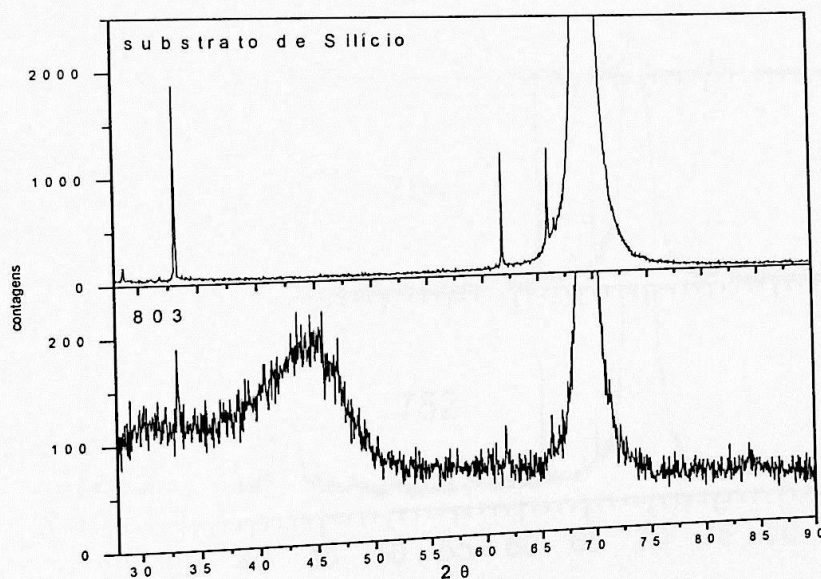


Figura 37. Espectros do substrato e substrato mais filme. Amostra 803.

Os espectros das amostras (752,753,754) e (819,822,825) estão mostrados nas figuras 38 e 39, respectivamente. Também, nas figuras estão mostrados os difratogramas das estruturas SmCo_7 , com composição $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 e SmCo_7 , e do substrato, respectivamente de cima para baixo. Os difratogramas teóricos foram gerados a partir das fichas cristalográficas[39] e com uso do programa DBWS.

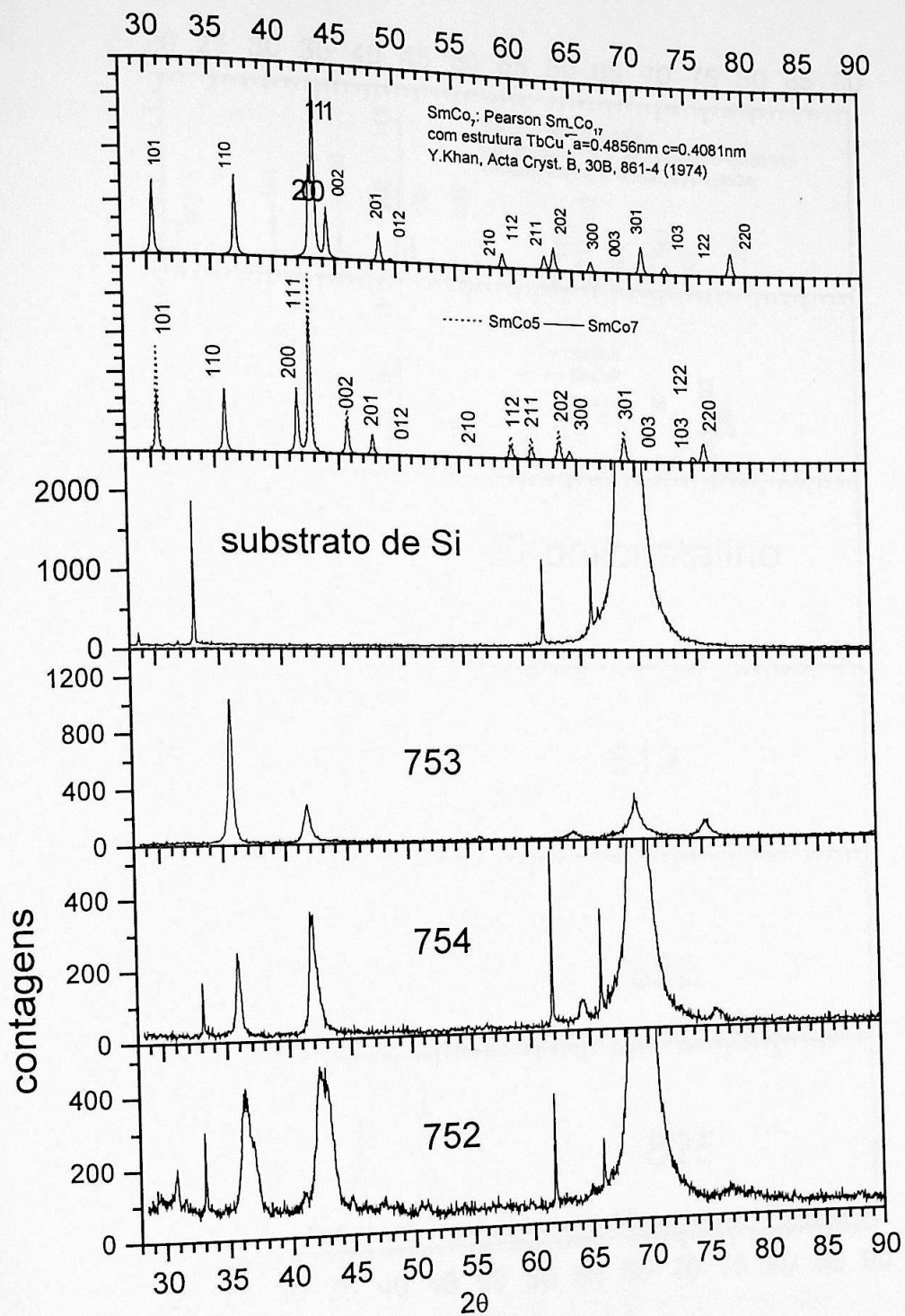


Figura 38. Difrátogramas das amostras 752, 753 e 754. De cima para baixo: primeiro, difratograma da estrutura SmCo_7 , usando a estequiometria $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; segundo, difratogramas das estruturas SmCo_5 e SmCo_7 , onde, para estrutura SmCo_7 , foram usados os mesmos parâmetros de rede da estrutura SmCo_5 , terceiro, difratograma do substrato monocristalino de Si e as amostras 753, 754 e 752, respectivamente.

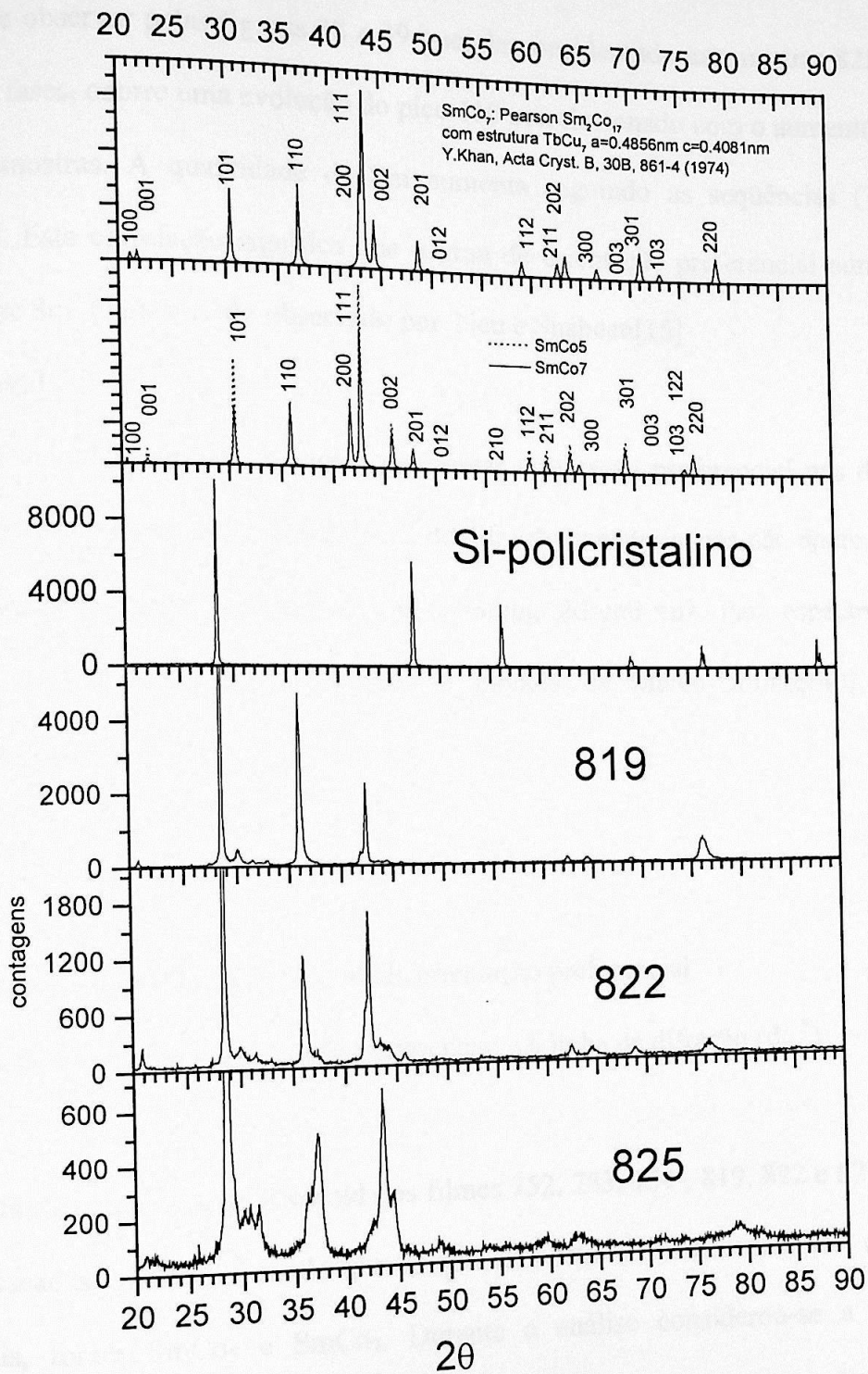


Figura 39. Difratogramas das amostras 819, 822 e 825. De cima para baixo: primeiro, difratograma da estrutura SmCo₇, usando a estequiometria Sm₂Co₁₇; segundo, difratogramas das estruturas da estrutura SmCo₇, usando a estequiometria Sm₂Co₁₇; terceiro, difratogramas das estruturas da estrutura SmCo₅ e SmCo₇, onde, para estrutura SmCo₇, foram usados os mesmos parâmetros de rede da estrutura SmCo₅, terceiro, difratograma de um pó obtido a partir de substrato monocristalino de Si e as amostras 819, 822 e 825, respectivamente.

Pode-se observar pelas figuras 38 e 39 que, desconsiderando as amostras 825 e 752 porque possuem duas fases, ocorre uma evolução do pico 110 correlacionado com o aumento da quantidade de Sm nas amostras. A quantidade de Sm aumenta seguindo as seqüências (752,754,753) e (825,822,819). Esta correlação significa que o grau de orientação preferencial aumenta à medida que adiciona-se Sm. O mesmo foi observado por Neu e Shaheen[15]

Análise Rietveld

Filmes uniaxiais de SmCo podem apresentar orientação preferencial nas direções [110] e [200][6]. Este fato faz com que alguns picos de difração característicos não apareçam no espectro experimental, pois não satisfazem a condição de Bragg: $2d\sin\theta = n\lambda$. Para espectros onde há uma orientação preferencial é preferido utilizar o modelo de March-Dollase[40] que modula a intensidade do espectro com a expressão:

$$P_k = (G_1^2 \cos^2(\alpha) + (1/G_1)\sin^2(\alpha))^{3/2}$$

Onde

G_1 é o parâmetro que mede o grau de orientação preferencial

α é o ângulo entre a orientação preferencial e a linha de difração (d_k^*)

Para fazer as análises de Rietveld dos filmes 752, 753, 754, 819, 822 e 825 testamos várias estruturas baseadas em SmCo, sendo que as que se mostraram mais coerentes, com os espectros experimentais, foram SmCo₅ e SmCo₇. Durante a análise considerou-se a possibilidade de coexistirem as orientações preferenciais [110] e [200] para as duas estruturas. Como o número de picos no espectro experimental, referente à cada fase, é pequeno, durante o refinamento deixamos variar, no máximo, dois parâmetros por vez. O parâmetro c não foi ajustado, tendo em vista que as reflexões (110) e (200) não dependem deste parâmetro.

A amostra 753, cujo resultado do refinamento está mostrado na figura 40, apresentou, ao final do refinamento, somente a fase SmCo₅. O parâmetro de rede obtido foi $a = 5.06 \pm 0.07$ Å, que está de acordo com o valor obtido por Buschow[20], $a = 5.002$ Å.

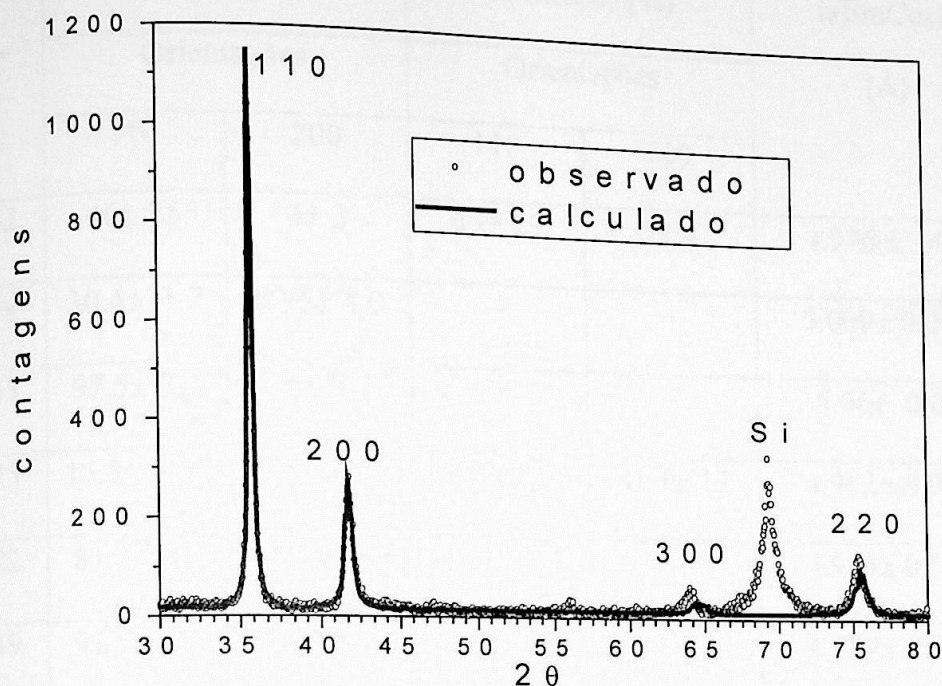


Figura 40. Difratomogramas experimental e calculado usando o método Rietveld para amostra 753.

Os resultados de todos os refinamentos estão na tabela 6. Como para cada amostra temos um único espectro, é difícil obter uma estimativa de incerteza. No entanto, o programa de DBWS fornece uma incerteza, nos parâmetros em refinamento, que consiste numa flutuação em torno do parâmetro refinado. Os valores de incerteza, na tabela 6, foram obtidos pelo programa deixando-o minimizar apenas um parâmetro por vez. Isto foi feito no final de cada processo de refinamento.

N°	Porcentagem em massa de SmCo ₅ (%)		Porcentagem em massa de SmCo ₇ (%)		a(SmCo ₅) (Å)	a(SmCo ₇) (Å)
	Orientações		Orientações			
	110	200	110	200		
752	46± 25	4± 3	45± 23	5± 4	4.976 ± .009	4.957 ± 0.009
754	30.4± 1.7	69.6± 4.0	-	-	5.009± 0.007	
753	97.5± 2.5	2.5± 2.4	-	-	5.06± 0.07	-
825	15.3± 14.4	15.2± 15.1	28.4± 13.3	41.1± 12	4.962± 0.009	4.889± 0.003
822	81.2± 8.5	18.8± 8.0			4.975± 0.005	
819	91.9± 4.2	8.1± 6.0	-	-	4.989± 0.001	

Tabela 6 . Resultados de refinamentos feitos com o uso do método Rietveld. As incertezas dos refinamentos foram obtidos a partir do programa DBWS. Os parâmetros c, para as estruturas SmCo₅ e SmCo₇, foram mantidos constantes em 3.964 Å e 4.081 Å, respectivamente.

As amostras 752 e 825, que possuem espectros com ruído elevado apresentaram, como consequência, maior imprecisão que foi visto nas incertezas das porcentagens das fases. O desaparecimento da fase SmCo₇ nos filmes 753, 754, 819 e 822 está em acordo com o que esperávamos, tendo em vista que estas amostras possuem uma grande quantidade de Sm em relação a estequiometria SmCo₅. As estequiometrias podem ser vistas na tabela 3.

Os valores do parâmetro a, obtidos do refinamento para a estrutura SmCo₅ dentro das incertezas, estão contidos entre os valores reportados pela literatura 5.002Å [20] 4.979Å[22], fase SmCo₅. O fato do grau de orientação preferencial, visto no resultados acima, aumentar com a quantidade de Sm está em acordo com o que foi observado nas medidas magnéticas realizadas nestas amostras e, também, com o que foi encontrado na literatura [15].

IVG- Propriedades magnéticas e análise de Preisach

Propriedades magnéticas

Em primeiro lugar, vamos considerar as curvas de magnetização. Os degraus nas curvas de $M \times H$, correspondentes as amostras 752, 753 e 754 que foram depositadas a 350°C , podem ser analisados a partir de informações obtidas dos espectros de raios X, associados aos refinamentos feitos com o método Rietveld. A amostra 752 é composta de três fases, SmCo_5 e SmCo_7 e uma pequena quantidade de uma fase amorfa (ver figura 37). Ao adicionar Sm, assim obtendo a amostra 754, o material passa a ter duas fases: SmCo_5 e a fase amorfa. O Sm não utilizado na fase SmCo_5 , neste caso, faz parte da fase amorfa (figura 37) com campo coercivo baixo (figura 36). No caso da amostra 753, a fase 1:7 também está ausente. Pode-se notar que a supressão da fase SmCo_7 nos filmes 753 e 754 não elimina a primeira transição na magnetização. Isto sugere que esta transição de magnetização está associada à estrutura amorfa que não é avaliada pelo método Rietveld.

De acordo com a nossa análise Rietveld, as amostras 752 e 852 apresentam duas fases cristalinas, SmCo_5 e SmCo_7 , que deveriam apresentar elevados valores de H_c . Observamos uma única transição magnética em campos altos, sugerindo que as fases estão acopladas. Com o acoplamento, o campo coercivo pode assumir valores intermediários entre os possíveis campos coercivos de cada fase. Isto pode explicar porque a transição em altos campos da amostra 752 ocorre para um campo magnético menor do que nas amostras 753 e 754.

Observamos que as composições determinadas por RBS e EDS indicam um teor elevado de Sm, mais do que o necessário para formar as fases SmCo_5 e SmCo_7 . Podemos associar a diferença com a existência de material amorfo e/ou óxidos (ver tabela 4). No

caso dos filmes 819, 822 e 825, não observamos uma transição magnética em baixos campos, indicando a ausência do material amorfo ou um acoplamento forte com as fases duras. A diferença marcante entre os filmes 819, 822 e 825 e os 752, 753 e 754 pode ser resultado da temperatura na qual foram depositados, 500°C e 350°C, respectivamente, o que favorece a maior cristalização dos primeiros. O maior grau de cristalização está refletida nas amplitudes dos espectros de raios X (figuras 38 e 39).

Análise de Preisach

Para simular as propriedades magnéticas de filmes finos de SmCo foi usado o programa baseado no modelo móvel de Preisach (MMP). A expressão mínima para representar as medidas magnéticas consiste de três componentes de magnetização, duas irreversíveis (M_{irr}) e uma reversível (M_{rev}), dada pela expressão:

$$M(h, kM) = \lambda M_{irr1}(\sigma_u, \sigma_{c1}, H_{c1})(h, kM) + \alpha M_{rev}(\omega)(h, kM) + (1 - \alpha - \lambda) M_{irr2}(\sigma_c, H_{c2})(h, kM)$$

Onde

α = indica a primeira componente irreversível da estrutura magnética

λ = indica a componente reversível da estrutura magnética

A primeira componente irreversível foi usada para representar a fase dura. As expressões para as componentes de magnetização foram apresentadas na seção IIIF. O parâmetro H_c corresponde ao campo coercivo da estrutura magnética e está relacionado com o valor médio da constante de anisotropia do sistema. A dispersão σ_c , em torno de H_c , deve ser interpretada, quando as interações puderem ser desprezadas, como reflexo das distribuições angulares dos eixos de anisotropia e das variações da constante da anisotropia. A dispersão σ_u representa a distribuição dos campos de interação em torno de

zero. A magnetização reversível tem origem em duas contribuições: uma relacionada com uma estrutura magnética de H_c nulo, que pode corresponder ao material amorfo, e outra, à rotação reversível de momento com campo coercivo não nulo.

Para iniciar uma simulação faz-se uma primeira estimativa de todos os parâmetros, que podem ser obtidos da curva de histerese, e a seguir ajusta-se as proporções entre as componentes da magnetização (λ e α). Uma vez feito isto, passa-se para os parâmetros de cada componente de magnetização (H_{cl} , σ_{cl} , σ_u , etc). A qualidade da simulação é avaliada visualmente através da distância entre os pontos experimentais e os simulados. Quando os pontos simulados estão próximos dos pontos experimentais, de tal forma que não haja uma preferência para o posicionamento, a simulação é tida como boa. A partir deste instante, varia-se os parâmetros de simulação em torno dos melhores valores de forma a avaliar a incerteza da simulação.

A partir do programa MMP foram realizadas as simulações das “first order return branches” das amostras 752, 753, 754, 819, 822 e 825 que estão mostradas, respectivamente nas figuras 41, 42, 43, 44, 45 e 46. Os resultados das simulações estão na tabela 7. Nas simulações feitas, o parâmetro móvel foi ajustado e em média, o valor que melhor representou os dados experimentais, foi nulo para todas as amostras.

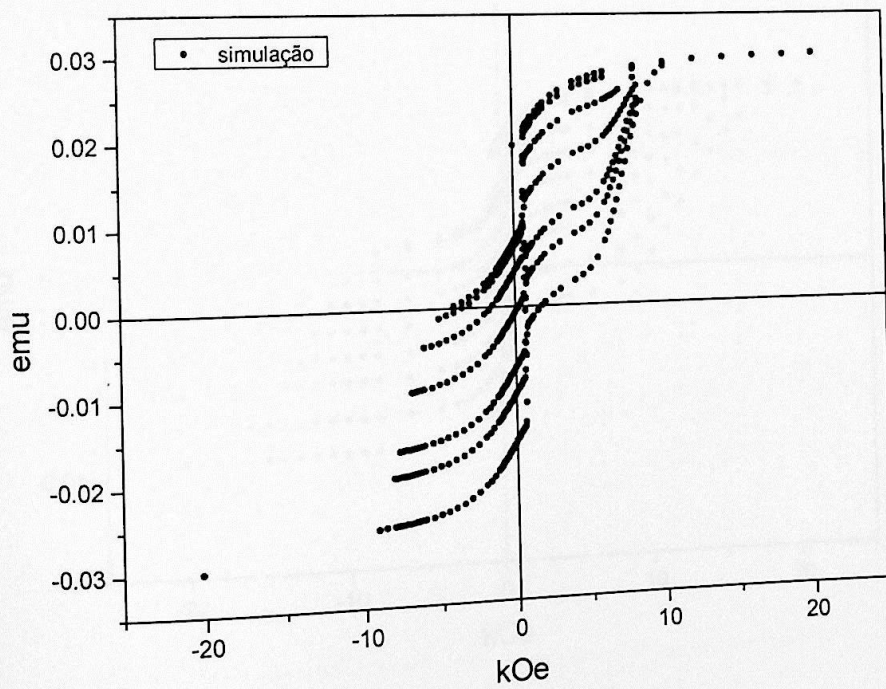
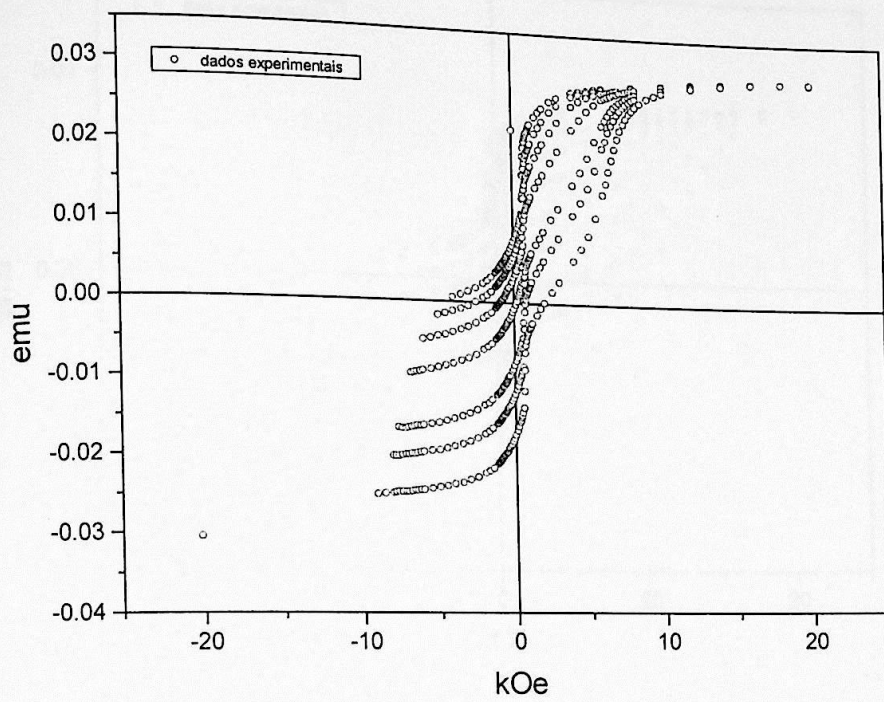


Figura 41. Dados experimentais e simulados da amostra 752.

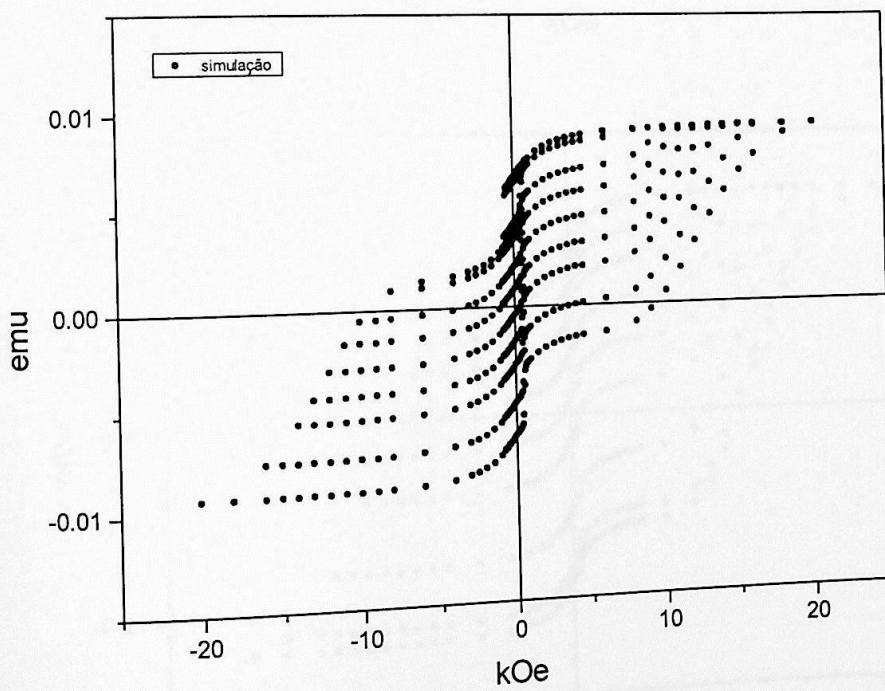
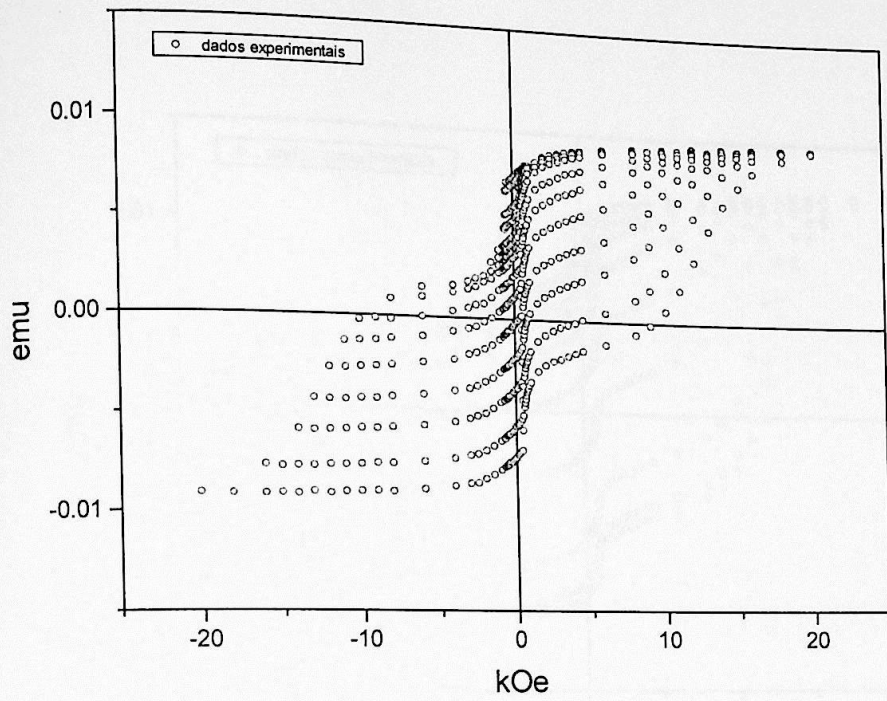


Figura 42. Dados experimentais e simulados da amostra 753.

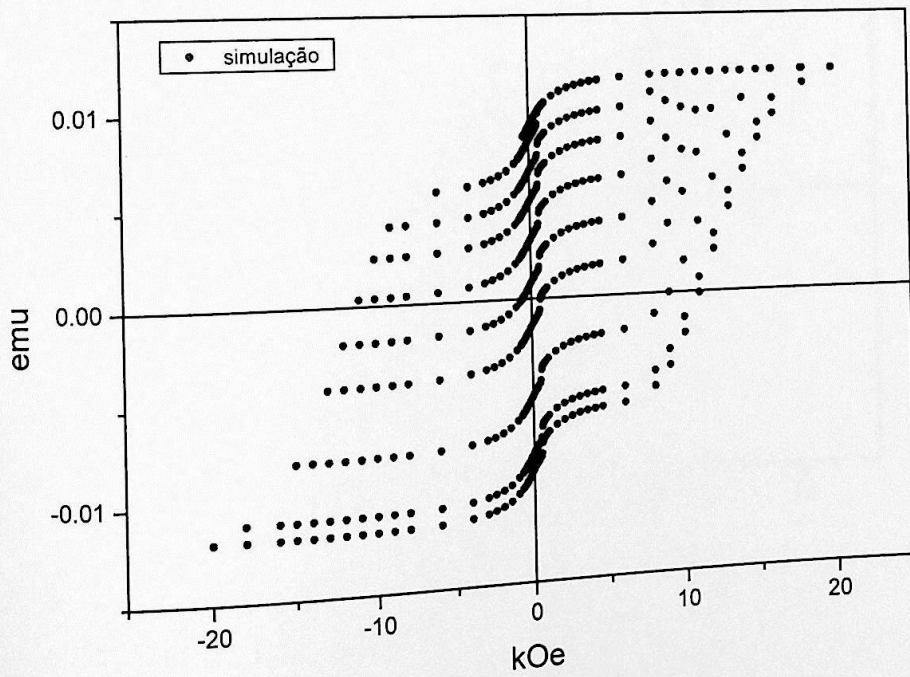
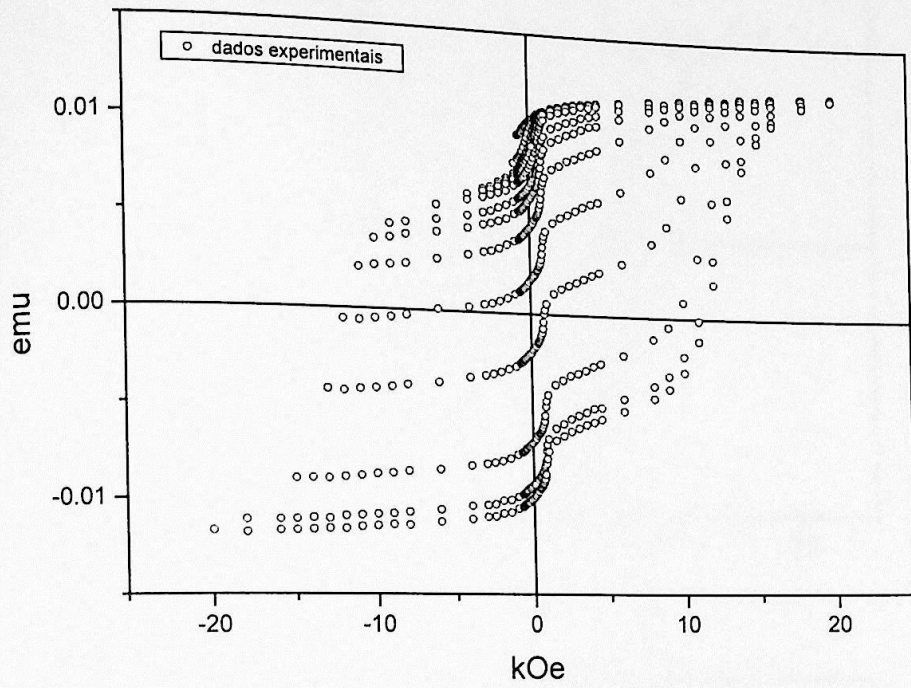


Figura 43. Dados experimentais e simulados da amostra 754.

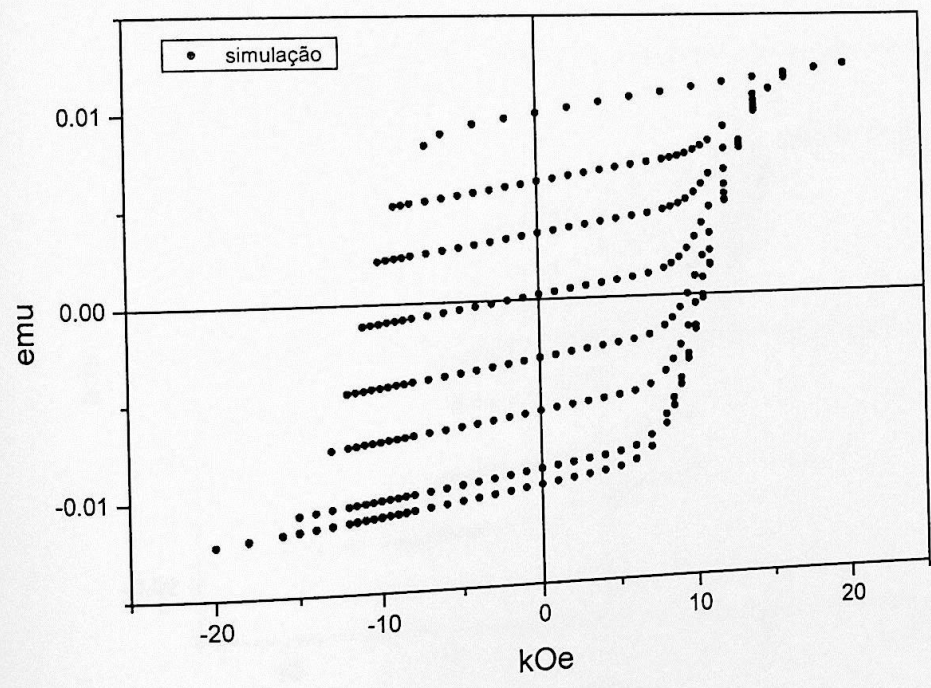
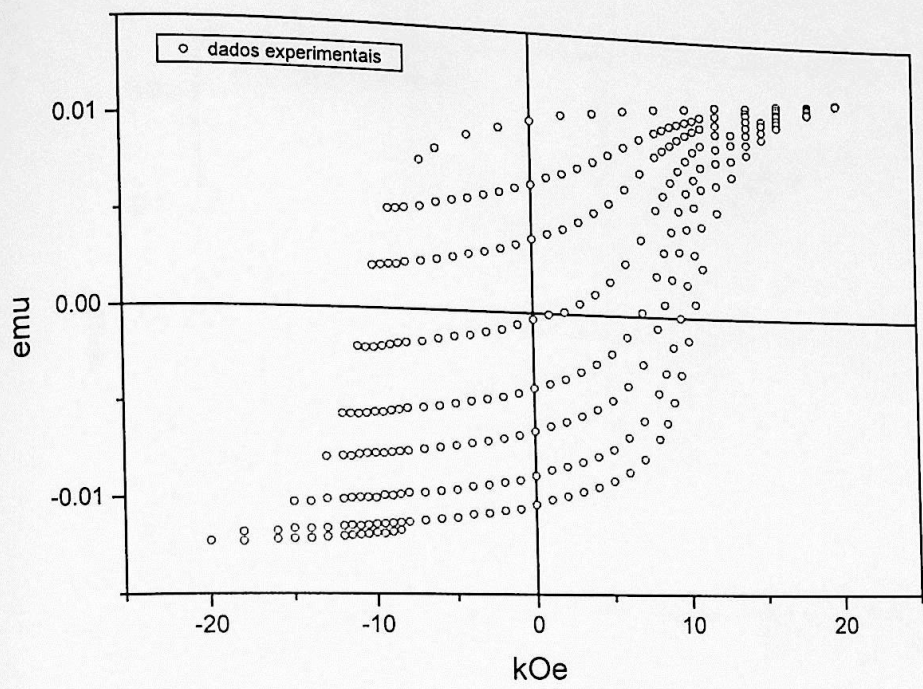


Figura 44. Dados experimentais e simulados da amostra 819

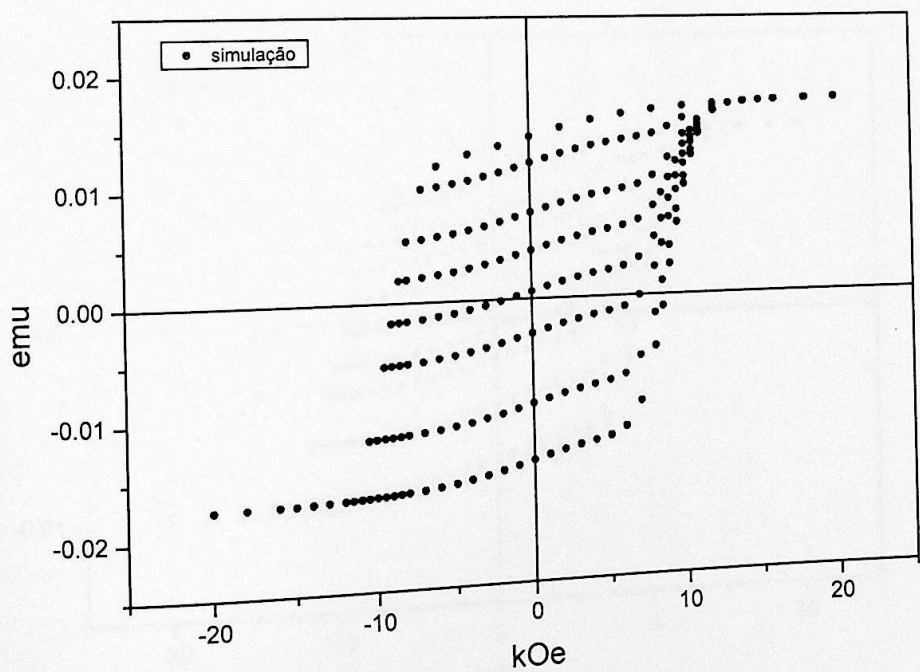
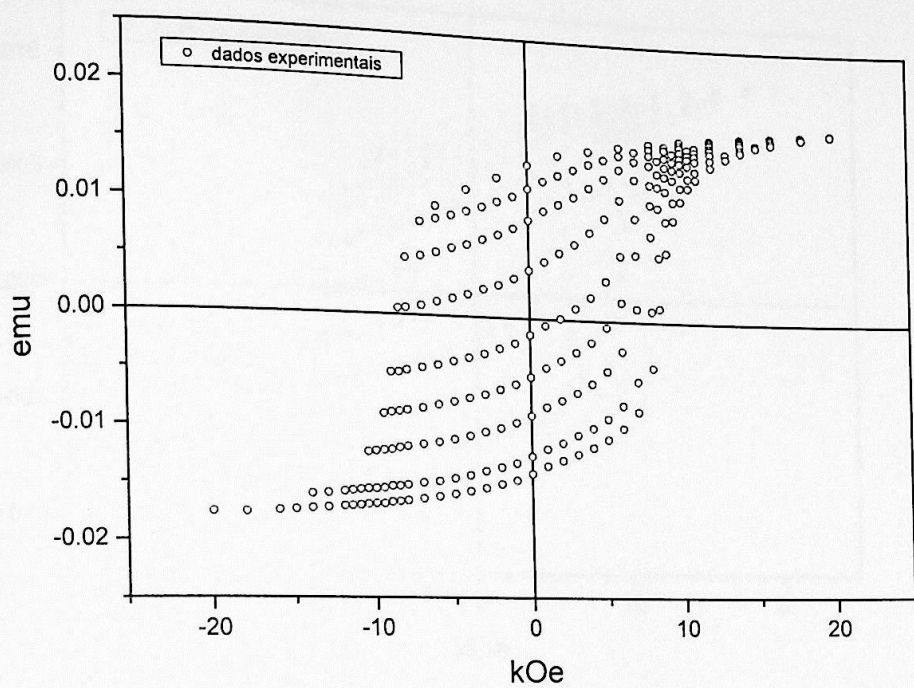


Figura 45. Dados experimentais e simulados da amostra 822

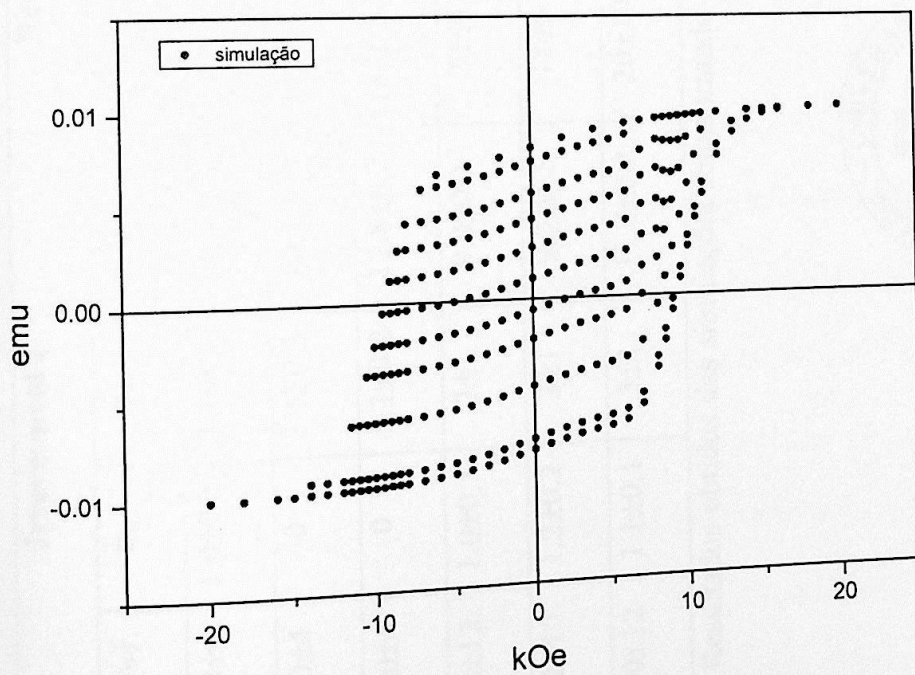
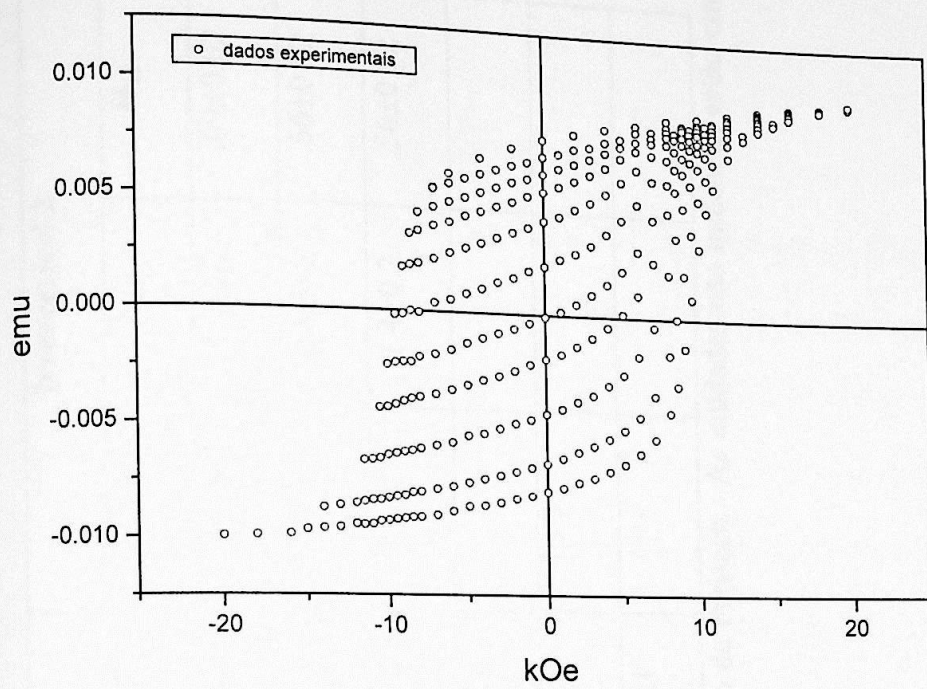


Figura 46. Dados experimentais e simulados da amostra 825

N°	Irreversível 1					Reversível		Irreversível 2		
	λ (%)	σ_u	σ_{c1}	H_{c1}	α (%)	ω	$(1-\alpha-\lambda)$ (%)	σ_{c2}	H_{c2}	
752	45.4±4	1.0±0.2	2.4±0.4	7.4±0.2	35.6±4.0	2.4±0.06	19±4	1.6±0.2	.69±0.02	
754	74.0±4	0	5.1±0.3	12.6±0.2	16.2±2.0	1.6±0.4	10±4	0.8±0.2	.56±0.02	
753	57.0±4	0	5.1±0.2	12.8±0.2	28.0±3.0	1.6±0.4	15±4	1.4±0.2	.56±0.02	
825	80±12	1.0±0.3	3±1	9.8±0.2	20±6	6±1	-	-	-	
822	82±10	1.2±0.2	2±1	9.0±0.2	18±6	6±1	-	-	-	
819	80±12	1.1±0.1	3±1	11.0±0.2	20±10	8±1	-	-	-	

Tabela 7. Resultados obtidos das simulações feitas usando o modelo de Preisach. As unidades não indicadas estão em kOe.



As simulações mostradas na figura 41 e 42 ilustram bem dois casos da qualidade da simulação. No primeiro caso, na figura 41, temos um bom acordo entre os dados simulados e os experimentais no segundo e terceiro quadrante. As diferenças entre estes valores tendem a aumentar quando vamos para o primeiro quadrante. O mesmo foi observado nas simulações feitas nas amostras 819, 822 e 825, mostrado nas figuras 44, 45 e 46. No outro caso, ilustrado na figura 42, temos uma concordância maior entre os dados experimentais e simulados em todos os quadrantes. Quando examinamos os parâmetros de simulação, notamos que, neste segundo caso, o parâmetro de interação σ_u , que melhor ajustou os dados, corresponde ao valor nulo. Isto significa uma distribuição estreita de interações de curto alcance. Ao contrário, no primeiro caso as simulações mostraram-se melhores quando o parâmetro de simulação foi tomado como não nulo. Isto divide nossos filmes em dois grupos: um no qual as interações possuem uma distribuição larga de valores, os filmes 752, 819, 822 e 825, e outro, em que as interações, representadas pelo parâmetro σ_u , possuem uma distribuição estreita.

O fator λ , que corresponde à fase dura do sistema, mostra-se correlacionado com a presença das fase SmCo_5 e SmCo_7 . A estrutura amorfa, que contribui para a magnetização, está relacionada com as componentes Reversível e Irreversível 2, tabela 7. Devido ao acoplamento entre as fases SmCo_5 e SmCo_7 , na amostra 752, o campo coercivo desta amostra apresentou-se menor do que no caso de fase única das amostras 753 e 754.

Os filmes 819, 822 e 825 foram melhores simulados com valores substanciais do termo de interação, σ_u . Isto quer dizer que, em todas estas amostras, há uma distribuição

larga de campos de interação. No caso da amostra 819, o acoplamento pode estar ocorrendo entre três estruturas: uma componente amorfa, a fase SmCo_5 e a fase SmCo_7 . Já para o caso das amostras 819 e 822, o acoplamento entre a fase SmCo_5 e a fase amorfa explicaria as diferenças de estequiometria entre esta fase e a composição determinada por RBS nos filmes.

V- Conclusões e propostas para trabalhos futuros

Daniel R. Cornejo [3] foi o primeiro, no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM), a usar o modelo de Preisach para representar materiais magnéticos. Aplicou o modelo em ligas nanocristalinas baseadas em SmFeCo. Os sistemas estudados por ele eram, estruturalmente, nanocristalinos compostos de uma ou mais fases magneticamente duras acopladas via *exchange* ou troca a uma fase de alta permeabilidade, um sistema conhecido como *exchange spring magnet*. Ele conseguiu uma boa representação das medidas magnéticas utilizando ciclos menores e a curva maior de histerese.

Para difundir o uso do modelo de Preisach e entender as correlações entre os parâmetros de Preisach e os estruturais este trabalho foi realizado. Três problemas foram resolvidos quanto a implementação numérica do modelo: velocidade de processamento, precisão nos cálculos e generalização quanto aos dados experimentais de entrada. Estas melhoras foram obtidas ao implementarmos um simulador usando linguagem C/C++. De outro lado, para obter dados experimentais baseados em "first order return branches" foi usado um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), que sofreu importantes alterações quanto ao processo de medida.

O material, para uso do modelo de Preisach, consistiu em filmes finos magnéticos baseados em SmCo_x. Os filmes foram produzidos com diferentes composições de forma a se obter mudanças estruturais. Para a produção dos filmes usamos o processo de *sputtering*. As caracterizações da composição e da espessura foram obtidas por medidas de retroespalhamento Rutherford (RBS) e por medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados de EDS e RBS foram comparados e mostraram-se em pleno acordo. Para determinar as fases

presentes nos filmes foi usada a difração de raios X associada ao refinamento baseado no método Rietveld.

Dois conjuntos de filmes foram produzidos com diferentes composições. Cada conjunto foi depositado em uma temperatura distinta: 350°C para os filmes 752, 753 e 754, e 500°C para os filmes 819, 822 e 825. Os espectros de raios X mostraram uma maior cristalização nos filmes depositados a 500°C. Os resultados obtidos pelo refinamento da estrutura, com o método Rietveld, e as medidas magnéticas revelaram a existência de três fases: SmCo_5 , SmCo_7 e uma amorfa. Os filmes com maiores teores de Sm, 753, 754, 819 e 822, mostraram apenas a presença das fases SmCo_5 e amorfa. Já os filmes 752 e 825 apresentaram as três fases. A análise Rietveld revelou, também, um aumento no grau de texturização correlacionado com o aumento da quantidade de Sm, o que está de acordo com o que foi observado na literatura[15].

As medidas magnéticas nos filmes 752 e 825, que apresentaram as fases SmCo_5 e SmCo_7 , revelam que estas fases duras estão acopladas. O acoplamento entre a(s) fase(s) dura(s) e a fase mole (amorfa) é muito pequeno nos filmes depositados a 350°C e elevado nos filmes depositados a 500°C.

A partir do programa, baseado no modelo de Preisach, foram simuladas as curvas magnéticas de "first order return branches". Foi notada uma tendência, os dados simulados estão mais próximos dos resultados experimentais nas amostras em que as interações, entre as fases duras e mole, são fracas. Isto pode estar ligado ao fato que, a função usada para representar as interações, uma gaussiana, não se adequa muito bem quando as interações são fortes.

A verificação de possíveis correlações entre parâmetros estruturais e parâmetros do modelo de Preisach é muito mais fácil em sistemas simples como, por exemplo, filmes monocamadas altamente texturizados e com uma única fase. Filmes depositados com campo aplicado no plano revelam-se altamente texturizados, conforme foi visto por Cadieu[6], o que mostra uma possibilidade que não foi testada pois envolve mudanças no sistema de *sputtering*. Também, seria possível, estreitar o intervalo de composição, de forma a minimizar a quantidade de material amorfo nos filmes.

VI- Referências

- [1] Valquíria Villas Boas Gomes, *Mecanismos de Coercividade e Fases Intergranulares em Ímãs RFeB*, tese de doutorado apresentada no IFUSP(1992).
- [2] Fernando J. G. Landgraf, *Transformações de Fase no Sistema Neodímio-Ferro-Boro*, tese de doutorado apresentada no EPUSP(1992).
- [3] Daniel Reinaldo Cornejo, *Aplicação do Modelo de Preisach em Ímãs Nanocristalinos*, tese de doutorado apresentada no IFUSP (1998).
- [4] I. D. Mayergoyz, *Mathematical Models of Hysteresis* (Springer-Verlag, New York, 1991).
- [5] D. R. Cornejo, M. Lo Bue, V. Basso, G. Bertotti e F. P. Missell, *J. Appl. Phys.* **81**, 5588(1997).
- [6] Fred J. Cadieu, *Permanent Magnetic Thin Films: A Review of Film Synthesis and Properties* (Academic, New York, 1992)
- [7] G. Bertotti, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1739(1996)
- [8] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, (1993)
- [9] J.J. Becker, *IEEE. Trans. Magn.* **MAG-4**, 239(1968)
- [12] W.E. Wallace, *Rare Earth Intermetallics*(Academic, New York, 1973)
- [11] R. J. Parker, *Advances in Permanent Magnetism* (John Wiley and Sons, New York, 1990)
- [12] S.H. Aly, T.D. Cheung, L. Wickramasekara and F. J. Cadieu, *J. Appl. Phys.* **57**, 2147(1985)

- [13] F. J. Cadieu, H. Hedge and K. Chen, *Enhanced Crystal Texture Control For Sm-Co Based Films Sputtered In Ar-Xe Gas Mixtures*, Paper presented at 8th International Conference On Thin Films, San Diego, April 1990; *Thin Solid Film*, **193-194**, 857(1990)
- [14] F. J. Cadieu, T. D. Cheung, S. H. Aly, L. Wickramasekara and R.G. Pirich, *J. Appl. Phys.* **53**, 8338(1982).
- [15] V. Neu and S. A. Shaheen, *J. Appl. Phys.* **86**,7006(1999).
- [16] F. J. Cadieu, T. D. Cheung, S. H. Aly, L. Wickramasekara and R.G. Pirich, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-19**, 2038(1983)
- [17] F.J. Cadieu, *J. Vac. Sci. Technol A* **6**, 1668(1988)
- [18] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, 5th ed (Butterworths, London, 1976)
- [19] W. Hume-Rothery and G.V. Raynor, *The Structure of Metal and Alloys*, Institute of Metals Monograph and Report Series N° 1, 3rd ed. (The Institute of Metals, London, 1954)
- [20] K. H. J. Buschow and A. S. Van der Boot, *J. Less-Common Metal* **14**, 323(1968)
- [21] A.V. Korolev, A. S. Yermolenko, A. Ye. Yermakov, A. V. Antonov, L. M. Magat and G. M. Makarova, *Phys. Met. Metallogr. (USSR)* **39**, 191(1975)
- [22] Y.Khan, *Phys. stat. Sol. A* **21**, 69(1974)
- [23] F. Preisach, *Zeit. Phys.* **94**, 277(1935)
- [24] S.H. Charap, A. Ktena, *J. Appl. Phys.* **73**, 5818(1993)
- [25] G. Bertotti, *IEEE Trans. Mag.* **28**, 2599(1992)
- [26] E. Della Torre, *IEEE Trans. on Audio and Elec*, **AU-14**, 86(1966)
- [27] Giorgio Bertotti, *Hysteresis in Magnetism* (Academic, California, 1998)
- [28] V. Basso, G. Bertotti, *IEEE Trans. Mag.* **30**, 64(1994)

- [29] G. Bertotti, V. Basso, *J. Appl. Phys.* **73**, 5827(1993)
- [30] Preisach model applied to nanocrystalline SmFeCo, D.R. Cornejo, M. Lo Bue, V. Basso, G. Bertotti e F. P. Missell, *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys* eds. F.P. Missell, V. Villa-Boas, H. R. Rechenberg e F.J.G. Landgraf (World Scientific, Singapore, 1996) pp.430-439
- [31] D. R. Cornejo, M. Lo Bue, V. Basso, G. Bertotti e F.P.Missell, *J. Appl. Phys. Rev.* **81**, 5588 (1997).
- [32] R-A.Young, A. Sakthivel, T.S. Moss and C. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28**, 366 (1995)
- [33] Russell J. Hill, *Physical Vapor Deposition*, (Temescal, California, 1986)
- [34] David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science*, (Plenum Press, New York, 1996)
- [35] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, (Addison-Wesley, California, 1977)
- [36] W. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, (Academic Press, New York , 1978)
- [37] Charles Kittel, *Introduction To Solid State Physics* (Guanabara Dois S A, RJ, 1998).
- [38] L.R. Doolittle, *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford Backscattering Spectra*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B9**, 344(1985)
- [39] P. Villars e L.D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, editado por Materials Park, OH (ASM International)(1991)
- [40] W.A. Dollase, *J. Appl., Crystallogr.* **19**, 267(1986).

PUBLICAÇÕES

1- O trabalho "Preisach Analysis of Epitaxial Hard/Soft Bilayers", D. R. Cornejo, F. M. Rhen F°, F. P. Missell, and E. E. Fullerton, foi apresentado na INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM 2000 (ICM-2000), realizada de 06 a 11 de agosto 2000, no Brasil, aceito e será publicado no JMMM(2001).

2- S.A. Romero, D.R. Cornejo, F.M. Rhen F°, A.C. Neiva, M.H. Tabacniks, F.P. Missell, "MAGNETIC PROPERTIES AND UNDERLAYER THICKNESS IN SmCo FILMS", *J. Appl. Phys.*, **87**, 6965(2000)