



Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Anisotropias magnéticas em filmes finos de Co: Uma análise por magnetometria de torque[†]

Josué Neroti Rigue

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Marcos André Carara e apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Santa Maria

2010

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

**Anisotropias magnéticas em filmes finos de Co: Uma análise
por magnetometria de torque**

por

Josué Neroti Rigue

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre
em Física**

Orientador: Prof. Dr. Marcos André Carara

Santa Maria, RS, Brasil

2010

©2010

Todos os direitos reservados a Josué Neroti Rigue.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: +55(55)3220-8618, +55(55)9152-7159

E-mail: j.rigue@yahoo.com.br

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação:

**Anisotropias magnéticas em filmes finos de Co: Uma análise
por magnetometria de torque**

elaborada por

Josué Neroti Rigue

como requisito parcial para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos André Carara - Orientador, UFSM

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores, UNIPAMPA/ Bagé

Prof. Dr. Leandro Barros da Silva, UFSM

Santa Maria, dezembro de 2010.

A Deus, Família, Namorada e Amigos.

Agradecimentos

Agradeço a todas aquelas pessoas que contribuíram, de forma direta ou indiretamente, durante essa caminhada. Como não será possível mencionar o nome de todas elas aqui, desde já peço desculpas àqueles que não se encontram citados abaixo. A ordem de agradecimento seguida é relativa ao vínculo com o presente trabalho.

Começo agradecendo, sobretudo a Deus, por ter-me feito forte em uma meta, me ajudado durante as dificuldades pessoais encontradas nesse período e não ter-me deixado sozinho em nenhum momento sequer durante essa jornada;

Ao prof. Dr. Marcos André Carara, pela orientação, paciência, amizade, discussões e importantíssimos ensinamentos;

Aos demais professores do LMMM, Luiz F. Schelp, Lúcio S. Dorneles, Antônio M. H. de Andrade, Ana A. M. de Oliveira e Aguinaldo M. Severino, pelos ensinamentos passados;

Aos colegas e grandes amigos do LMMM: Matheus, Fábio, Luciane, Rafael, Thiago, Veridiana, Vivian, Danusa, Dieivase, Aline, Diego, João, Luis, Manuela, Paloma, Paula e Maurício;

Aos ex-integrantes do LMMM, mas que sempre estarão vinculados a ele em minhas lembranças: Márcio C., Felipe B., Rafael G., Ricardo, João, Callegari, Kelly e Claudiosir;

Aos grandes amigos que a vida me deu: pessoal do GOJSP e do GOU, verdadeiros amigos de fé e na fé, aos meus cumpadres Gabriel e Cristiane pela amizade e pelo presente fantástico que me deram, minha afilhada Maria Luisa, ao amigo Diogo Pauletti, que embora sendo de outra área, sempre mantivemos boas discussões de física durante os almoços no RU;

A minha namorada Adriana Moro, por todo o seu amor, amizade, carinho e cuidados durante esse tempo;

E, finalmente, a toda minha família, em especial aos meus pais e minha irmã. Esses são os grandes responsáveis por tudo, por sempre terem sido referência de caráter e fonte de estímulo em minha vida, por sempre me incentivarem a buscar os meus sonhos, embora esse tenha implicado em uma distância grande entre nós e longas saudades. Sem essas três pessoas, certamente, não teria chegado até aqui. Essa conquista, de certa forma, também é de vocês.

*“A fé e a razão são as duas asas
com as quais o espírito humano alça vôo
para contemplar a verdade.”*

(Papa João Paulo II - Encíclica "Fé e Razão")

Resumo

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Anisotropias magnéticas em filmes finos de Co: Uma análise por magnetometria de torque

AUTOR: JOSUÉ NEROTI RIGUE

ORIENTADOR: MARCOS A. CARARA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 03 de dezembro de 2010

Ao se estudar o comportamento magnético dos materiais um parâmetro de grande importância a ser analisado são as constantes de anisotropia. Elas podem ser associadas à energia de anisotropia efetiva ou a anisotropias mais específicas como, por exemplo, a magnetocristalina. Na deposição de filmes finos pela técnica de "magnetron sputtering" pode-se induzir nas amostras uma anisotropia efetiva uniaxial durante a deposição, em virtude da existência do campo magnético nos canhões e do movimento do substrato sobre esses. Contudo, existem diversos outros fatores que influenciam a anisotropia, entre eles a espessura do filme, sua composição, bem como o tipo de substrato utilizado. Nesse trabalho dois conjuntos de filmes finos de Co, com espessuras de 50 à 500 Å, foram crescidos por essa técnica. Cada conjunto se diferencia pelo tipo de substrato utilizado [vidro ou Si(111)]. Para analisar a anisotropia das amostras foi construído e automatizado um magnetômetro de torque. O estudo mostrou que para os dois conjuntos a anisotropia uniaxial, induzida durante a confecção dos filmes, é predominante nas amostras de maior espessuras. Para o caso do vidro observa-se anisotropia unicamente uniaxial a partir de aproximadamente 230 Å e para o Silício em torno de 400 Å. Abaixo dessas espessuras, em ambos os casos, a interação com o substrato provocou o surgimento de um termo anisotrópico biaxial e, de forma menos intensa, de um termo triaxial. As anisotropias associadas a esses termos, e que se manifestam de forma diferente em cada caso em virtude da forma como cada substrato interage com o Co, provavelmente são de origem magnetoelástica ou magnetocristalina. Nesse estudo também foi feita uma investigação a respeito da estrutura morfológica da superfície e da estrutura cristalográfica dos filmes.

Palavras-chave: Filmes Finos; Anisotropias Magnéticas; Magnetometria de Torque.

Abstract

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Magnetic anisotropies in Co thin films: An analysis by torque magnetometry

AUTHOR: JOSUÉ NEROTI RIGUE

ADVISOR: MARCOS A. CARARA

Date and Place: Santa Maria, december, 03th, 2010

By studying the magnetic behavior of materials a very important parameter to be analyzed are the constants of anisotropy. They can be associated with an effective anisotropy energy or to a more specific one as, for example, the magnetocrystalline. During the thin films deposition by magnetron sputtering, an uniaxial effective anisotropy can be induced due to the presence of a magnetic field over the sputtering guns and the relative motion of the substrate. However, several additional factors may control the anisotropy, including the film thickness, composition and substrate. In this work, two set of Co samples were grown by magnetron sputtering, with thickness ranging from 50 Å to 500 Å. The difference between the set of samples is the substrate, glass or Si(111). In order to study the magnetic anisotropy in these samples a torque magnetometer was developed. The study has shown that for both set of samples the uniaxial anisotropy, induced in the growth procedure, is the main one for the thicker samples. Above some thickness the samples present just uniaxial anisotropy, 230 Å and 400 Å for samples grown over glass and Si, respectively. Below these thicknesses, for both set of samples, the interaction with the substrate promotes the appearing of a biaxial and, less intense, triaxial anisotropies. The origin of these anisotropy terms are, probably, from magnetoelastic interaction with substrate and magnetocrystalline. Also, it was made an investigation of the surface's morphology and crystalline structures of the studied samples.

Key-words: Thin films; Magnetic Anisotropy; Torque Magnetometry.

Sumário

1	Introdução	10
1.1	Motivação, delimitação do problema e objetivos	11
1.2	O sistema de unidades	12
2	Energias e anisotropias magnéticas	13
2.1	Anisotropias magnéticas	14
2.1.1	Anisotropia Magnetocristalina	15
2.1.2	Anisotropia magnetostática	19
2.1.3	Anisotropia magnetoelástica	22
2.1.4	Anisotropia de troca	25
2.1.5	Anisotropia induzida	26
2.1.6	Anisotropias em filmes finos	27
2.2	Energia livre magnética	31
3	Técnicas e procedimentos experimentais	32
3.1	Produção e Caracterização	32
3.1.1	As amostras escolhidas	32
3.1.2	Produção dos filmes	33
3.1.3	Caracterização estrutural das amostras	37
3.1.4	Caracterização magnética	39
3.2	A magnetometria de torque	44
3.2.1	Potencialidades	44

3.2.2	O torquímetro desenvolvido	53
4	Resultados e discussão	61
4.1	Medidas de magnetização e ajuste numérico	61
4.2	Medidas de torque e a sua análise	66
4.2.1	Determinação do campo coercivo e da magnetização de saturação . . .	66
4.2.2	Determinação das constantes de anisotropia	68
5	Conclusões e perspectivas	81
	Referências Bibliográficas	83

1 Introdução

O estudo das anisotropias magnéticas sempre foi um importante assunto a se tratar na física dos materiais, porque as anisotropias são cruciais no projeto da maior parte dos materiais magnéticos de interesse comercial.

De uma maneira mais específica, a análise de materiais na forma de filmes finos além de ser uma importante ferramenta utilizada na compreensão mais fundamental da origem dessas anisotropias também é importante por se encontrarem aplicações tecnológicas em crescente interesse para amostras com essa geometria. Cientificamente esses sistemas possibilitam o surgimento e testes de modelos teóricos que visam uma compreensão mais aprofundada das anisotropias magnéticas. Somado a isso, tecnologicamente são amplamente empregados no armazenamento de dados, tanto na gravação quanto na leitura e também na mídia onde esses dados são gravados.

Um material na forma de filmes finos apresenta propriedades peculiares, onde os efeitos de volume, de superfície e interface são fatores que apresentam uma importante relevância sobre a anisotropia da amostra.

Ao se analisar as anisotropias magnéticas um parâmetro de grande relevância a ser visto e entendido são as constantes de anisotropias. Essas constantes permitem entender e quantificar as energias envolvidas no processo de magnetização. Entre as técnicas utilizadas para a análise dessas constantes, a magnetometria de torque é a que permite obter de forma mais direta esse parâmetro, visto que o torque é obtido diretamente pela derivada da energia. Com o evoluir dos anos, os magnetômetros de torque, que primeiramente só eram utilizados para a análise de materiais volumosos, ou *bulk*, passaram a ser aprimorados para terem aplicações também em filmes finos magnéticos [1].

1.1 Motivação, delimitação do problema e objetivos

Movido pelo interesse em uma compreensão mais aprofundada das influências causadas pelos efeitos de volume, de superfície e interface em uma dada amostra e, de forma mais específica, de como esses fatores influenciam nas constantes de anisotropia; nesse trabalho tem-se como principal objetivo analisar como a espessura e o substrato sobre o qual o filme é crescido influenciam sobre o valor dessas constantes. Aqui entra outro importante objetivo de nosso trabalho, construir e automatizar um magnetômetro de torque de sensibilidade suficiente para viabilizar esse estudo.

Para a confecção dos filmes finos utilizou-se a técnica de *magnetron sputtering*. O material escolhido foi o cobalto (Co) e a faixa de espessura varia de 50 a 500 Å, permitindo analisar a situação onde a influência do substrato sobre as propriedades estudadas, eventualmente, venha a ser maior. Como substratos foram escolhidos o Silício(111) e o vidro, devido as propriedades cristalográficas extremas do dois, monocristalino no primeiro e amorfo no segundo.

Além desses objetivos gerais, também visamos responder algumas questões mais específicas, tais como:

1. O Magnetômetro desenvolvido apresenta sensibilidade suficiente para realizar medidas em todos os filmes que foram confeccionados, até mesmo nos menos espessos?
2. A forma com que evoluem as constantes de anisotropia na medida em que a espessura aumenta é a mesma para os filmes crescidos sobre os diferentes substratos?
3. Como se comparam as constantes de anisotropia para filmes de mesma espessura e diferentes substratos?
4. Chegando aos resultados encontrados, quais são os termos de energias mais relevantes na energia de anisotropia efetiva de cada conjunto de amostras?

Além da torquimetria, as amostras produzidas foram investigadas utilizando também magnetômetros do tipo Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM - *Vibrating-Sample Magnetometer*) e Magnetômetro de Gradiente de Campo Alternado (AGFM - *Alternating Gradient Field Magnetometer*). Para a análise estrutural e topológica dos filmes utilizou-se, respectivamente, difratometria de raio-X e microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*). Além disso, para ajudar a descrever a configuração energética do sistema foram usadas rotinas computacionais que simulam as curvas de magnetização.

Esta dissertação está apresentada da seguinte forma. No capítulo dois são introduzidos os conceitos de anisotropias e energias envolvidas no estudo. No capítulo três apresenta-se

uma breve descrição de todas as técnicas utilizadas nesse trabalho. Especialmente para o caso da torquimetria apresenta-se um breve relato de sua evolução e aplicações ao longo dos anos, as potencialidades e, por fim, o magnetômetro que foi desenvolvido. No capítulo quatro os resultados são apresentados juntamente com a discussão dentro do contexto desse estudo. O capítulo cinco, por sua vez, apresenta as conclusões e propostas de continuação do trabalho.

1.2 O sistema de unidades

Em geral, em um trabalho como esse, não se faz necessário um tópico dando atenção especial ao sistema de unidades, pois de forma muito natural se espera ver as unidades dentro do *Sistema Internacional de Unidades (SI)*. Contudo, em se tratando de magnetismo, e ainda magnetismo experimental, onde muito comumente a rotina de laboratório usa-se unidades em *cgs*, precisa-se enfatizar o sistema adotado.

Ao longo de todo o trabalho as unidades estarão voltadas para o *SI*. Contudo, em figuras e em tabelas buscadas na literatura se conservará as unidades originais. Nos casos onde forem apresentadas grandezas medidas ou calculadas aparecerá, juntamente ao valor em unidade *SI*, o valor correspondente em *cgs*.

A seguir, como revisão, apresenta-se as grandezas mais relevantes nesse caso, suas unidades, relações de conversão e a expressão 1.1, onde podemos ver como elas se relacionam no *SI*.

Tabela 1.1: Grandezas, unidades e relações relevantes em magnetismo.

Grandeza (Símbolo)	Unidade em SI	Conversão para cgs
Indução Magnética (\vec{B})	Tesla (T)	1 (T) = 10000 (G)
Campo Magnético (\vec{H})	Ampère/metro (A/m)	1 (A/m) = $4\pi/1000$ (Oe)
Magnetização (\vec{M})	Ampère/metro (A/m)	1 (A/m) = $4\pi/1000$ (Oe)
Densidade de Energia(ξ)	Joule/metro ³ (J/m ³)	1 (J/m ³) = 1/10(erg/cm ³)

$$\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M}), \quad (1.1)$$

onde μ_o é a permeabilidade magnética para o vácuo e vale $4\pi \cdot 10^{-7} (Tm/A)$.

2 Energias e anisotropias magnéticas

Os materiais ferromagnéticos, ditos ferromagnetos, são de importante interesse em se tratando de magnetismo. Esses materiais caracterizam-se, principalmente, por exibirem uma ordem de longo-alcance dos momentos magnéticos mesmo na ausência de campos externos, logo, apresentam uma magnetização intrínseca à temperatura ambiente.

O fator que pode impedir a ocorrência dessa magnetização é justamente a temperatura. A dependência da magnetização de saturação com a temperatura pode ser vista na figura 2.1 para diferentes materiais.

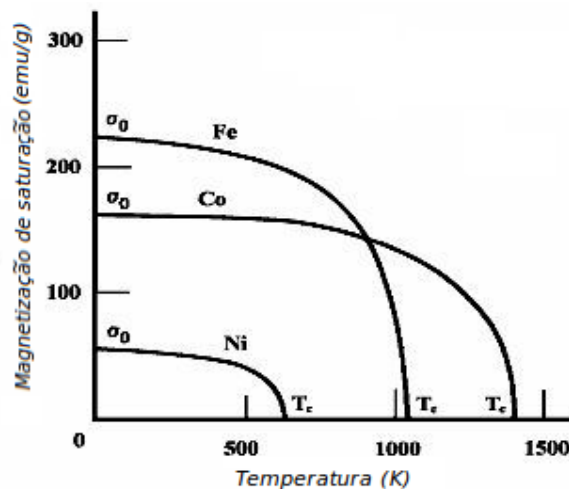


Figura 2.1: Temperatura de Curie para o Fe, Co e o Ni. Extraído de [2].

Define-se a temperatura de Curie (T_c) como sendo a temperatura na qual a magnetização de saturação cai a zero, ela é característica de cada material. A partir dessa temperatura o material passa a ter um comportamento paramagnético.

Um fato experimental de grande importância para esse trabalho é que as propriedades magnéticas, presentes em certos materiais, variam conforme as direções ao longo das quais são medidas. Isso pode ser visto ao se analisar as curvas de magnetização, como as mostradas na figura 2.2a, ou qualquer outra grandeza dependente das propriedades magnéticas, como é o caso das curvas de torque mostradas na figura 2.2b. Em ambas pode-se perceber a dependência da

grandeza medida segundo a direção de aplicação do campo magnético.

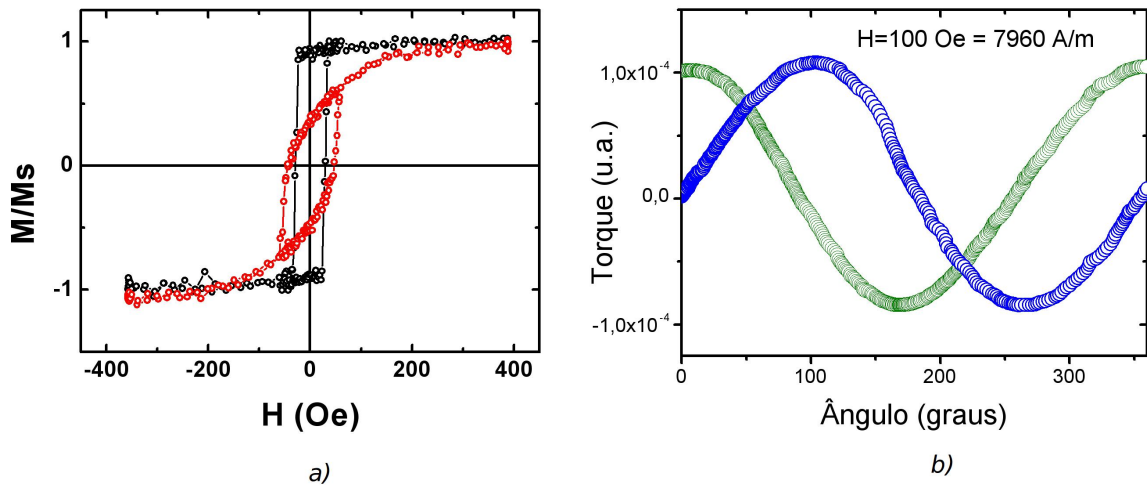


Figura 2.2: a) Histereses magnéticas para duas direções perpendiculares entre si de uma amostra circular de Co (7 mm (diâmetro) x 300Å (espessura)). b) Torque sobre uma amostra colocada em um campo magnético de 7960 A/m (100 Oe) em função do ângulo de aplicação do campo. As medidas iniciam com o campo sendo aplicado em direções distintas de 90°, para uma amostra de Co (5 mm x 6 mm x 3000Å (espessura)).

Às variações nas propriedades magnéticas dependentes da direção de medida com relação a algum eixo pré-estabelecido dá-se o nome de anisotropia magnética. Essas variações são decorrentes da magnetização espontânea tender a se alinhar preferencialmente em certas direções favoráveis energeticamente. Essas direções são ditas direções de fácil magnetização. Assim, a anisotropia magnética envolve a dependência da energia interna com a direção espontânea da magnetização. Essa energia associada à anisotropia é chamada, mais especificamente, de energia de anisotropia [3].

Como já mencionado antes, o estudo desse tema é de considerável interesse prático, pois as anisotropias estão envolvidas na concepção e projetos da maior parte dos materiais magnéticos de interesse comercial. Em filmes finos magnéticos, a anisotropia torna-se particularmente interessante devido a suas características estruturais peculiares, pois as propriedades nesse tipo de amostra são drasticamente diferentes dos materiais *bulk*.

2.1 Anisotropias magnéticas

Existem, entretanto, diversos motivos pelos quais as propriedades magnéticas variam com a direção de medida. Esse fato remete à existência de diferentes origens para a anisotropia, as quais determinam o eixo de fácil magnetização em diferentes direções.

Da mesma forma, associa-se a cada uma das anisotropias uma forma de energia, as energias de anisotropias. Cada termo de energia recebe o nome relacionado à anisotropia com a qual está associado.

As formas de anisotropias mais comuns são:

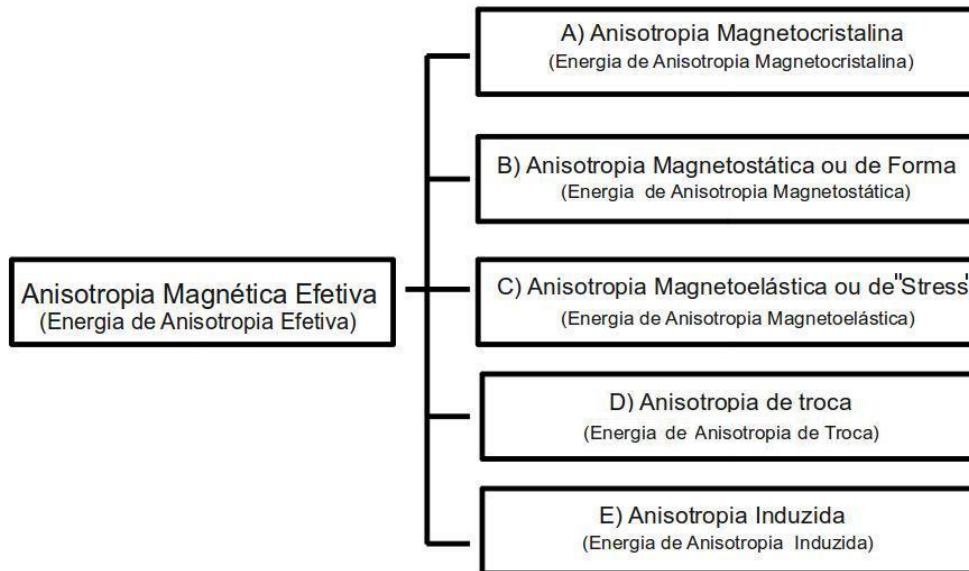


Figura 2.3: Anisotropias magnéticas e energias de anisotropias associadas.

Dos termos listados, somente a anisotropia magnetocristalina é intrínseca ao material, os outros são ditos extrínsecos [2]. De uma forma mais específica, quando fala-se de filmes finos, em virtude da geometria desse tipo de amostra, as anisotropias mostradas na figura 2.3 acabam tornando-se mais complexas e ainda surge um novo tipo de anisotropia, a anisotropia de superfície.

Como as amostras utilizadas nesse trabalho são filmes finos, nas seções a seguir a discussão das anisotropias enfatizará as peculiaridades presentes nesse tipo de amostra. Além da anisotropia de superfície, outros efeitos e fenômenos característicos de filmes finos estão discutidos detalhadamente na seção 2.1.6.

2.1.1 Anisotropia Magnetocristalina

Percebe-se que em um cristal de ferromagneto a simetria da rede cristalográfica influencia bastante na disposição dos momentos magnéticos. Isso acontece por que as interações entre os momentos magnéticos e desses com a rede cristalina são afetadas pela simetria do cristal. Quando o campo externo tenta orientar o spin de um elétron, devido à interação spin-órbita, a

órbita do elétron também deve se reorientar. Porém a órbita está fortemente acoplada à rede que passa, assim, a influenciar fortemente o novo alinhamento.

O termo de energia que relaciona as direções preferenciais de alinhamento da magnetização com os eixos cristalográficos da estrutura cristalina é a energia de anisotropia magnetocristalina. Essa energia contribui para que a magnetização em um cristal tenda a se direcionar ao longo de certos eixos cristalográficos, que são chamados de direções de fácil magnetização do cristal, enquanto que as direções que são mais difíceis de serem magnetizadas são chamadas de direções duras.

A energia de anisotropia magnetocristalina necessária para reorientar os momentos magnéticos de uma dada direção cristalográfica à outra é, normalmente, numericamente igual a diferença de energia que é necessária para magnetizar o cristal em cada uma das direções independentemente.

A figura 2.4 mostra as curvas de magnetização para monocristais de *Fe* e *Co* medidas em diferentes direções cristalográficas, onde se pode perceber claramente a anisotropia de origem magnetocristalina. Um cristal que tenha um único eixo fácil é referido como um cristal uniaxial, como é o caso do *Co* na parte *b* da mesma figura.

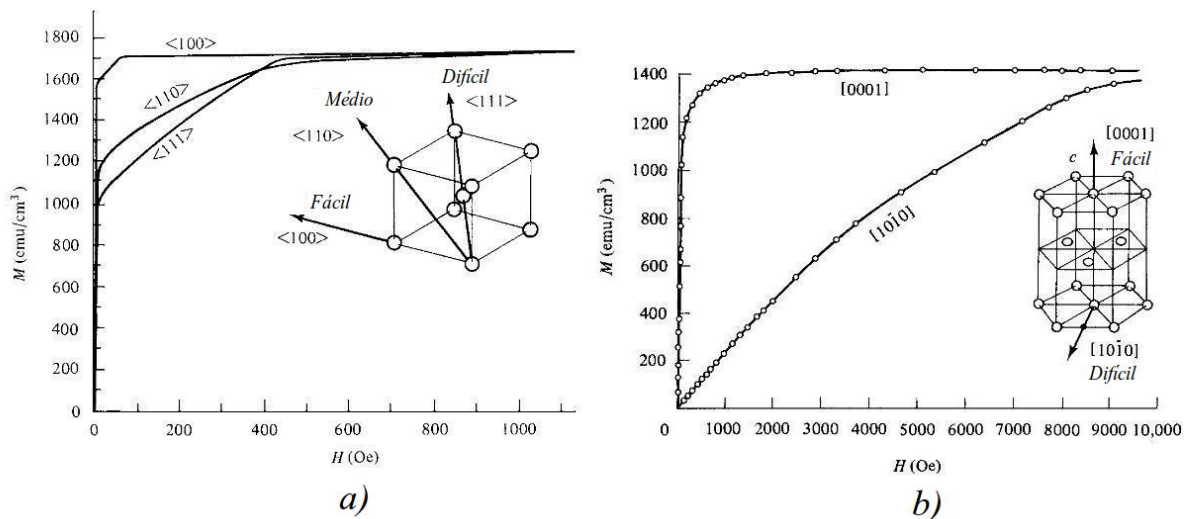


Figura 2.4: Dependência da magnetização com os eixos cristalográficos para cristais de ferro (A) e cobalto (B). Extraído de [2].

Para expressar quantitativamente a energia de anisotropia magnetocristalina usa-se uma expansão em termos de cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos do cristal. No caso de cristais com estruturas cúbicas como *Fe* e *Ni*, representados na figura 2.5, a densidade de energia magnetocristalina, energia por unidade de volume, é dada por

$$\xi_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots, \quad (2.1)$$

onde K_0, K_1, K_2, \dots são constantes específicas do material a uma dada temperatura e representam a amplitude de cada termo da série. Os α_i são os cossenos diretores, ou seja, α_1, α_2 e α_3 são os cossenos dos ângulos a, b e c como mostrados na figura 2.5.

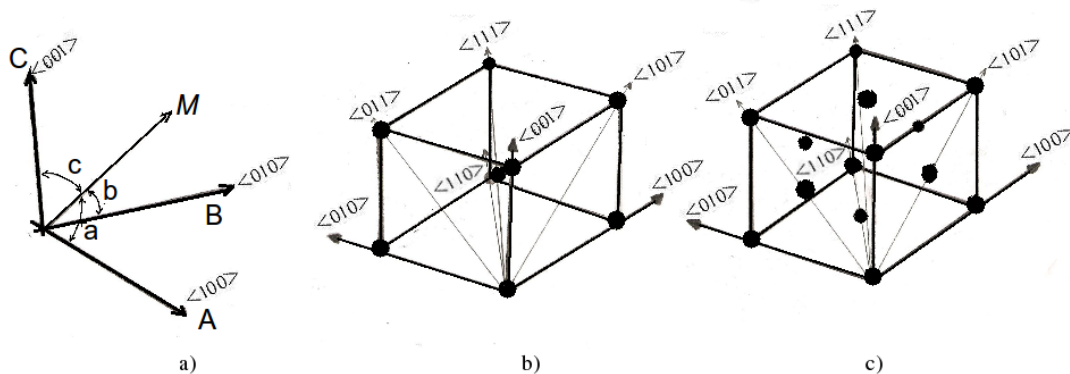


Figura 2.5: a) Ângulos relativos aos cossenos diretores; b) Estrutura cristalina do ferro, bcc; c) Estrutura cristalina do Níquel, fcc.

Normalmente os termos de ordem maior que 2 são muito pequenos quando comparado aos primeiros e, por isso, são muitas vezes desprezados. O primeiro termo (K_0) por ser independente da direção, também é ignorado; pois, em se tratando de anisotropia, o que interessa é a variação da energia quando o vetor magnetização gira de uma direção para outra [2].

Para cristais que apresentam estrutura hexagonal, como o caso do Co , representado na figura 2.6, a expressão para a densidade de energia magnetocristalina é mais simples, em vista do eixo c ser a direção de fácil magnetização e das demais direções no plano basal poderem ser consideradas igualmente difíceis [2]. Tem-se, nesse caso, uma anisotropia uniaxial. Sob estas circunstâncias, a energia de anisotropia só dependerá de um único ângulo, o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo c do cristal.

Logo, sendo θ o ângulo entre magnetização e o eixo cristalográfico c , a densidade de energia pode ser escrita na forma

$$\xi_k = K'_0 + K'_1 \cos^2 \theta + K'_2 \cos^4 \theta + K'_3 \cos^6 \theta + \dots \quad (2.2)$$

Entretanto, é mais usual na literatura escrever a equação para a densidade de energia em

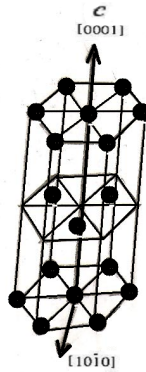


Figura 2.6: Estrutura cristalina do Cobalto hcp.

um cristal uniaxial como funções de senos [2-4]. Como $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$, reescrevemos 2.2 na forma

$$\xi_k = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots \quad (2.3)$$

Na tabela 2.1 a seguir tem-se os valores das constantes de anisotropias típicas para os elementos ferromagnéticos mais comuns.

Tabela 2.1: Constantes de anisotropia magnetocristalina para o Fe, Ni e Co.

Material	Estrutura	K_1 ($10^4 J/m^3$)	K_2 ($10^4 J/m^3$)
Fe	b.c.c	4,8	+/- 0,5
Ni	f.c.c	-0,5	-0,2
Co	h.c.p	45	15

Estes valores correspondem a materiais monocristalinos. As amostras com que trabalhamos são policristais, ou seja, são materiais que apresentam um dado volume onde estão contidos inúmeros desses monocristais, podendo estar arranjados em uma rede. Assim, faz-se necessária algumas distinções básicas.

Materiais monocristalinos são aqueles em que os cristais se repetem com a mesma orientação ao longo de todo o material; havendo, dessa forma, uma invariância a medida que se translada pelo mesmo. Em outras palavras, existe uma ordem cristalina de longo alcance. Outro tipo de material é aquele onde os cristais se repetem mas não necessariamente com a mesma orientação, esses são os ditos materiais policristalinos [5].

No primeiro tipo de material, existirá uma forte anisotropia magnetocristalina, essa é devido ao somatório das contribuições de todos os cristais de forma individual. No segundo tipo de material, a anisotropia é dada por uma média ponderada dos cristais individuais. Aqui pode

haver dois casos, esses podem estar distribuídos com orientações aleatórias, o que resultará em uma anisotropia magnetocristalina nula, ou podem apresentar uma orientação preferencial, tendo assim uma chamada *textura cristalográfica*; possuindo, dessa forma, uma anisotropia menor do que aquela que haveria caso o mesmo material fosse monocristalino [5].

Outra classe de materiais importante em magnetismo são os materiais amorfos, esse tipo de material se caracteriza por apresentar seus átomos distribuídos de maneira irregular, não chegando a formar cristais. Esse tipo de material também apresenta anisotropia magnetocristalina nula [3].

2.1.2 Anisotropia magnetostática

A anisotropia magnetostática, também chamada de forma, está ligada à geometria da amostra e a sua descrição é feita pela energia magnetostática. Quando magnetiza-se um dado material em diferentes direções percebe-se que é mais fácil magnetizá-lo ao longo da direção em que o material apresenta maior dimensão. Isso se deve a formação de pólos livres na superfície da amostra e ao campo desmagnetizante que surge em seu interior.

Ao se magnetizar a amostra ao longo de um dado eixo, os momentos magnéticos, representados por pequenos ímãs na figura 2.7a, se alinham de forma que o pólo norte de um dos ímãs é compensado pelo pólo sul do ímã seguinte. Nas extremidades isso não ocorre, de modo que pólos livres são induzidos. Na figura 2.7b tem-se a representação do campo magnético no exterior e no interior da amostra. O campo interno é chamado de campo desmagnetizante H_d . Na figura 2.7c estão indicados os sentidos e a direção dos vetores indução magnética (\vec{B}), campo desmagnetizante (\vec{H}_d) e a magnetização (\vec{M}) no interior de um ferromagneto. Na figura 2.7d, por sua vez, estão representadas as linhas de indução magnética dentro e fora do material.

Para uma amostra de forma qualquer é possível considerar, como uma primeira aproximação, que a intensidade do campo desmagnetizante é dada por

$$\vec{H}_d = -N_d\vec{M}, \quad (2.4)$$

onde N_d é o fator desmagnetizante, é uma constante associada a forma da amostra, sendo menor na direção onde o material é mais longo. Seu cálculo é bastante complexo, mas pode ser calculado aproximadamente para elipsoides e seu valor varia de 0 à 1 no SI. A direção do campo desmagnetizante é sempre a mesma da magnetização e o sinal negativo na expressão acima indica que o sentido é sempre oposto a essa.

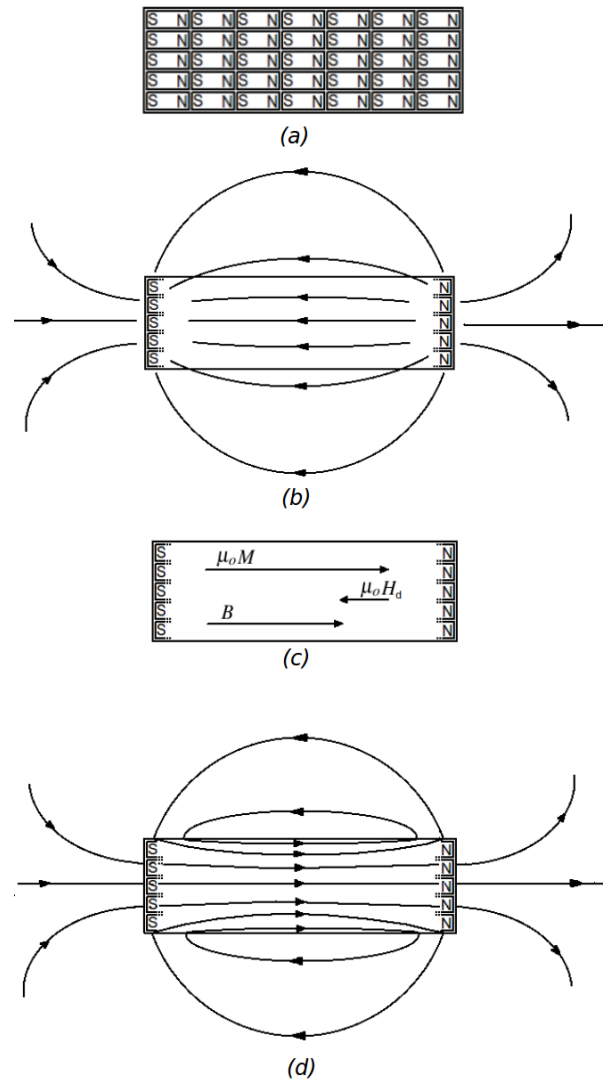


Figura 2.7: *a)* Representação dos momentos magnéticos na amostra feita por pequenos ímãs. *b)* Campo magnético externo a amostra e campo desmagnetizante. *c)* Ilustração das direções de \vec{B} , \vec{H}_d e \vec{M} no interior da amostra. *d)* Linhas de indução magnética para as regiões internas e externas ao magneto.

Quando se aplica um campo externo a uma amostra, o campo real ou efetivo no seu interior é dado por $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_d$. Portanto o campo efetivo no interior da amostra será sempre menor do que o campo aplicado.

De uma forma geral a expressão para a densidade de energia magnetostática é dada pela equação 2.5.

$$\xi_s = -\frac{1}{2}\mu_0\vec{H}_d\cdot\vec{M}. \quad (2.5)$$

Usando a equação 2.4 podemos escrever

$$\xi_s = \frac{1}{2} \mu_0 N_d M^2. \quad (2.6)$$

Este termo de energia é o principal responsável pelo aparecimento das estrutura de domínios magnéticos, que são regiões que apresentam magnetização uniforme [6] que surgem espontaneamente em materiais ferro e antiferro magnéticos. A razão para o surgimento dessa estrutura de domínios é que a energia magnetostática é grandemente reduzida [3].

A figura 2.8 apresenta o mecanismo responsável pela formação dos domínios. Na parte (a) da figura tem-se um material magnetizado em uma única direção, formando um monodomínio, essa configuração apresenta um intenso campo desmagnetizante. Na parte (b) tem-se a amostra dividida em quatro domínios, onde cada domínio apresenta magnetização oposta aos vizinhos, dessa forma, a energia magnetostática é reduzida aproximadamente pela quarta parte. Dessa forma, o sistema cria vários domínios magnéticos até que atinja a melhor configuração energética. Entre um domínio e outro existe uma zona de transição conhecida como parede de domínio, nessa região a magnetização afasta-se da orientação da magnetização de um dos domínios e, de forma gradual, aproxima-se da orientação do domínio adjacente.

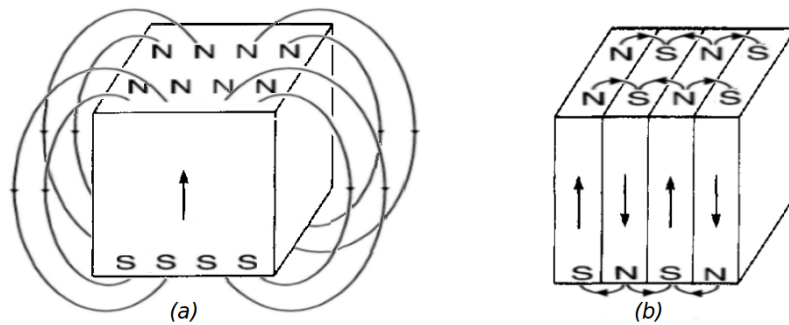


Figura 2.8: Origem dos domínios magnéticos.

Tratando-se de filmes finos, onde o comprimento na direção perpendicular ao plano do filme é muito menor do que o comprimento nas direções no plano, temos uma forte contribuição desse tipo de anisotropia que, em geral, leva a magnetização a fixar-se no plano. No caso de filmes finos circulares, a anisotropia magnetostática levará a magnetização a estar no plano, contudo não contribuirá para que haja uma direção de alinhamento preferencial no plano.

2.1.3 Anisotropia magnetoelástica

Esse tipo de anisotropia está associada à relação existente entre a magnetização e a deformação mecânica da rede. Dessa forma, a energia de anisotropia magnetoelástica descreve as interações da magnetização do material com as deformações da rede. Essa energia está diretamente associada a uma propriedade conhecida como magnetostricção λ .

Quando uma substância é exposta a um campo magnético, suas dimensões podem mudar, como exemplificado nas situações 1 e 2 da figura 2.9 a. Este efeito é chamado de magnetostricção e foi descoberto em torno de 1842 por Joule, que demonstrou que uma barra de ferro aumentava seu comprimento quando magnetizada longitudinalmente [2].

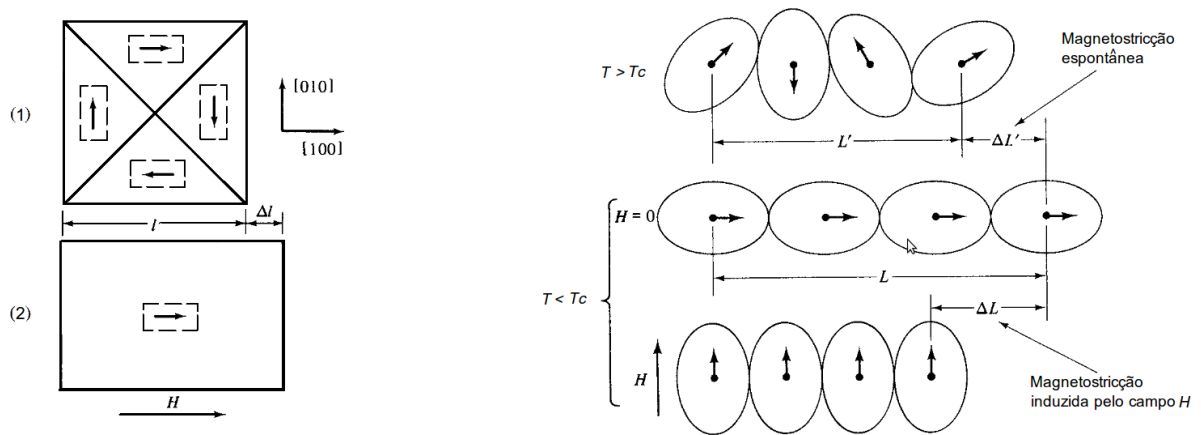


Figura 2.9: a) Magnetostricção para um cristal de ferro na direção [100]. b) Mecanismo da magnetostricção. As setas indicam a direção do momento magnético do átomo. As dimensões se encontram fora de escala. Extraído de [2].

A magnetostricção também tem sua origem no acoplamento spin-órbita dos átomos como ilustrado na figura 2.9 b. A linha de átomos de um cristal se projeta no plano, sendo que a elipse representa a nuvem eletrônica em volta do núcleo atômico. Na primeira linha tem-se o material acima da temperatura de Curie (T_c), ou seja, desmagnetizado. Abaixo dessa temperatura, na linha do meio da figura 2.9b, os momentos magnéticos dos átomos alinham-se em virtude da interação de troca. Em virtude disso, os núcleos atômicos são forçados pela nuvem eletrônica a um afastamento entre si, que é relativo à intensidade do acoplamento spin-órbita (tem-se, nesse caso, a chamada magnetostricção espontânea). A última linha da figura, representa o resultado da aplicação de um campo magnético sobre o sistema, que fez com que os momentos magnéticos tenham outra direção e provocou uma nova separação entre os núcleos atômicos (nesse caso, temos a chamada magnetostricção induzida).

Assim a magnetostricção λ ocorre em todas as substâncias puras e é dada pela razão entre a variação do comprimento Δl e o comprimento inicial da amostra l , ou seja, $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$. É definida

como sendo zero para uma rede não deformada e pode apresentar valores positivos, negativos, e em alguns materiais, muito próximo de zero.

O valor de λ medido em um sistema que apresenta sua magnetização no estado de saturação é dito magnetostricção de saturação λ_s , como pode ser visto na figura 2.10. Quando a palavra magnetostricção é usada sem uma maior qualificação é a essa magnetostricção a que se refere [2].

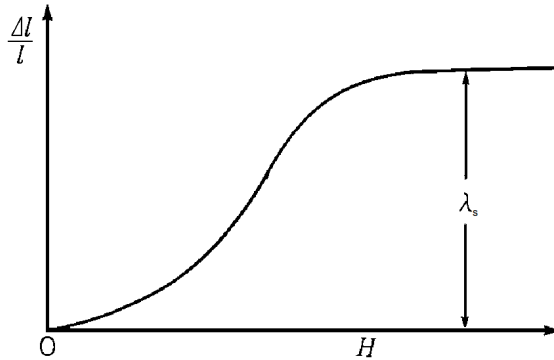


Figura 2.10: Magnetostricção em função do campo aplicado. O valor máximo corresponde a magnetostricção de saturação. Extraído de [3].

A relação entre a densidade de energia magnetoelástica, magnetostricção e tensão na amostra para um cristal cúbico, por exemplo, é dada por

$$\xi_e = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma \left(\alpha_1^2 \delta_1^2 + \alpha_2^2 \delta_2^2 + \alpha_3^2 \delta_3^2 - \frac{1}{3} \right) - 3\lambda_{111}\sigma (\alpha_1 \alpha_2 \delta_1 \delta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \delta_2 \delta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \delta_3 \delta_1), \quad (2.7)$$

onde σ é o módulo da tensão, α_i são os cossenos diretores da magnetização, δ_i são os cossenos diretores da tensão e λ_{100} e λ_{111} são os valores de saturação da magnetostricção, quando o cristal é magnetizado nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respectivamente. No caso da magnetostricção ser isotrópica, $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$, a expressão 2.7 torna-se

$$\xi_e = -\frac{3}{2}\lambda_s \sigma \cos^2 \theta. \quad (2.8)$$

onde θ é o ângulo entre M_s e σ .

Quando ocorre o contrário, ou seja, quando uma tensão mecânica (σ) é aplicada externamente a uma dada amostra, a estrutura de domínio pode ser alterada e, conseqüentemente, formar ou alterar uma direção de fácil magnetização.

Para saber a direção em que a tensão vai induzir o alinhamento dos domínios magnéticos basta analisar o sinal do produto $\lambda\sigma$. Se for positivo o alinhamento ocorre na mesma direção da tensão, caso seja negativo o alinhamento ocorre em uma direção perpendicular à direção da tensão. Ambos os casos podem ser vistos na figura 2.11 que apresenta a situação de uma amostra com magnetostricção positiva. Para o caso de uma amostra com magnetostricção negativa, $\lambda < 0$, teríamos a mesma situação com o efeito final trocado, em (a-3) teríamos o realinhamento perpendicular e em (b-3) o realinhamento paralelo à tensão.

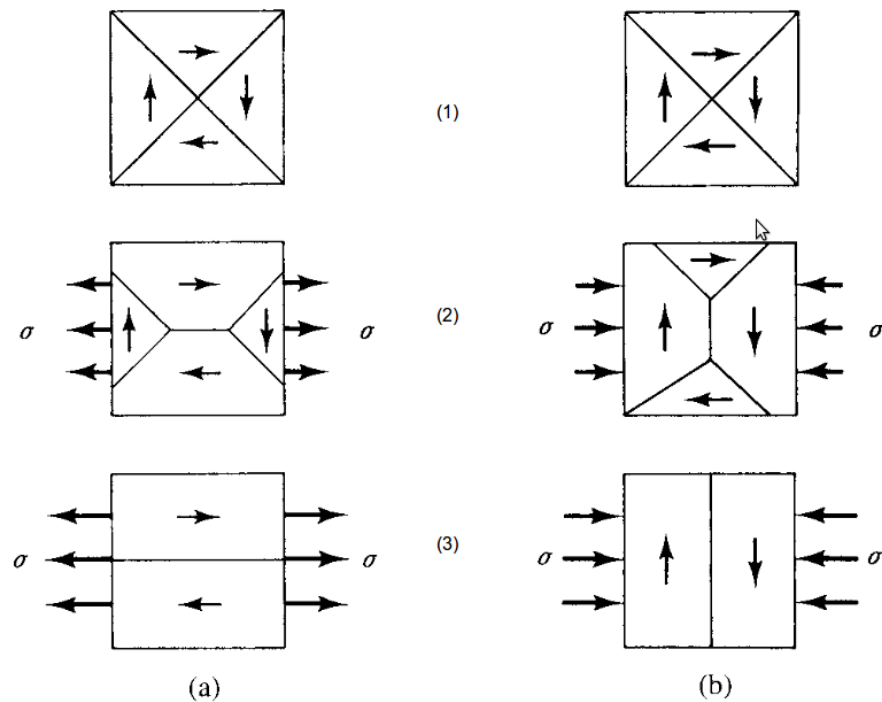


Figura 2.11: Magnetização de um material com magnetostricção positiva. Em (a-1) temos primeiramente o material livre de tensões aplicadas, em (a-2) temos a aplicação de uma tensão que vem a alargar o material na direção horizontal, ou $\sigma > 0$, em (a-3) temos como consequência dessa tensão o realinhamento dos momentos magnéticos paralelo a essa, pois $\sigma\lambda > 0$. Nas figuras relativas ao conjunto (b) a diferença é o sentido da tensão aplicada sobre o material. Uma compressão resultará em $\sigma\lambda < 0$, e assim, o realinhamento é perpendicular à direção da tensão. Extraído de [2].

Em se tratando de policristais a magnetostricção de saturação, paralela à magnetização, é caracterizada por uma única constante λ_p . Este valor depende das propriedades magnetostricctivas dos cristais individuais e de como eles estão arranjados, se há ou não uma direção preferencial ou uma orientação dos grãos [2]. A figura 2.12 mostra o valor típico de λ versus H para policristais de *Fe*, *Ni* e *Co*.

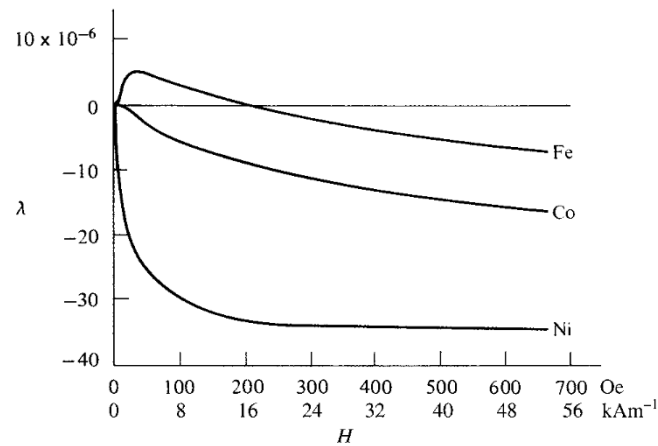


Figura 2.12: Magnetostrição de polícrístais de *Fe*, *Ni* e *Co*. Extraído de [2].

A aplicação de uma tensão numa dada direção sobre um material policristalino contribuirá para a ocorrência de uma anisotropia uniaxial. A energia magnetoelástica nesse caso é dada por

$$\xi_e = K_\sigma \sin^2 \theta, \quad (2.9)$$

sendo $K_\sigma = \lambda_p \sigma$ e θ , dessa vez, o ângulo formado entre a magnetização e a direção em que a tensão é aplicada.

De forma especial, quando se trata de filmes finos magnéticos, tem-se um desafio maior no que diz respeito a energia magnetoelástica. Isso se deve ao fato da aderência do filme ao substrato, que impede a livre variação das dimensões. Dessa forma, quando o filme é submetido a um campo magnético, para ele variar suas dimensões deve curvar o substrato, mas essa curvatura só ocorrerá se o substrato for bastante fino [7]. Além disso, tensões internas podem ficar armazenadas na amostra devido a diferença estrutural entre substrato e o material magnético depositado. Esse importante ponto será discutido na seção 2.1.6.

2.1.4 Anisotropia de troca

Esta anisotropia está relacionada à existência de uma direção preferencial proveniente de acoplamentos entre camadas magnéticas em sistemas multicamadas. Dessa forma, a energia relacionada irá descrever a interação de troca entre as camadas magnéticas.

Nesse termo, "anisotropia de troca", se encaixam interações entre as camadas magnéticas, sejam elas mediadas por um espaçador metálico e não magnético, como é o caso dos acoplamentos bilinear e biquadrático, ou interações diretas entre camadas, como é o caso do fenômeno de *Exchange Bias* [8]. Contudo, devido as amostras estudadas nesse trabalho se tratarem de filmes

finos com uma só camada de material ferromagnético a anisotropia de troca não está presente nas amostras estudadas.

Aqui é necessário um cuidado para não confundir o nome da energia associada a essa anisotropia, energia de anisotropia de troca, com a energia que descreve as interação de troca entre momentos de *spins* de átomos vizinhos, energia de troca ou *Exchange Direto* como também é conhecida, pois essa interação vem a ser isotrópica, visto que a orientação dos *spins* pode ocorrer em qualquer direção. Ainda, em uma situação onde a magnetização de uma amostra saturada muda de direção - como acontece na realização das medidas que visam determinar as constantes de anisotropia e que serão discutidas no decorrer desse trabalho - esse termo de energia não varia, visto que todos os momentos magnéticos giram juntos.

2.1.5 Anisotropia induzida

As propriedades magnéticas também podem ser alteradas por tratamentos que são, normalmente, feitos pós confecção da amostra. Os tratamentos podem alterar propriedades que, por sua vez, modificam as anisotropias anteriormente presentes no material e discutidas nas seções anteriores. Devido a dificuldade por muitas vezes existente em identificar e quantificar as anisotropias alteradas, acaba-se atribuindo a anisotropia alterada ao tratamento em sí. Assim, a contribuição anisotrópica devido a esses tratamentos é dita anisotropia induzida.

Tais tratamentos são capazes de alterar a direção e a magnitude da magnetização ao longo de um dado eixo e são capazes de realizar "ajustes finos" na anisotropia, produzindo materiais magnéticos para aplicações específicas [3].

Contudo, como será visto mais a frente, na seção 3.1.2, também durante a confecção da amostra pode-se ter a indução de anisotropia por diferentes fatores e o resultado pode ser algo não totalmente previzível.

A anisotropia induzida, se houver, é uniaxial e a expressão para essa densidade de energia é dada por [2]

$$\xi_{ind} = K_{ind} \sin^2 \theta, \quad (2.10)$$

onde θ , agora, representa o ângulo entre a magnetização de saturação e a direção do eixo fácil, que nesse caso, é a direção em que houve a indução através do tratamento ou pela técnica de confecção.

2.1.6 Anisotropias em filmes finos

Como já mencionado anteriormente, filmes finos magnéticos de um determinado material podem apresentar anisotropia magnética diferente daquela na sua forma *bulk*. Essa diferença ocorre devido, principalmente, à anisotropia de superfície e aos efeitos espúrios que a rugosidade e as interações com o substrato provocam nas demais anisotropias existentes. Esses estão descritos a seguir.

Anisotropias de superfície

Em filmes finos, devido a sua simetria, surge a necessidade da introdução de uma anisotropia adicional. Os sítios da interface de um dado material possuem uma simetria local menor do que no interior do sólido volumoso. Sua estrutura eletrônica, portanto, será modificada por um efeito da interface. Por exemplo, um *momentum* orbital angular, que seria cancelado pela simetria no interior do material, poderia estar presente na superfície. Um átomo na superfície pode ter um eixo de quantização ao longo da direção normal a essa superfície, havendo a possibilidade de induzir uma anisotropia perpendicular, através de um acoplamento *spin-órbita*. No caso de filmes finos, onde uma das dimensões é várias ordens de grandeza menor que as demais, os átomos da superfície acabam tendo influência sobre a anisotropia efetiva chegando, a medida que a espessura é reduzida, a tornar-se maior que a anisotropia de forma, tirando o eixo fácil do plano do filme.

Dessa forma, a anisotropia efetiva passa a ser agora uma soma da anisotropia usual, como descrita nas seções anteriores, e que é relativa a contribuição por parte do volume do material, com a anisotropia de superfície. A constante K_{ef} associada a energia efetiva passa a ser expressa por

$$K_{ef} = K_v + \frac{2K_{sup}}{t}, \quad (2.11)$$

onde o termo da anisotropia de superfície é multiplicado por dois porque são contabilizadas duas interfaces idênticas para um filme de espessura t [9-10].

Para um caso mais realista, onde as superfícies não necessariamente sejam iguais, tem-se

$$K_{ef} = K_v + \frac{(K_{sub} + K_{int})}{t}, \quad (2.12)$$

onde K_{sub} é a constante associada a uma interface, substrato/filme por exemplo, e K_{int} a constante associada a superfície do filme, ambas com unidades de J/m^2 [11].

A figura 2.13 apresenta dados experimentais que se ajustam bem a relação linear da equação 2.11.

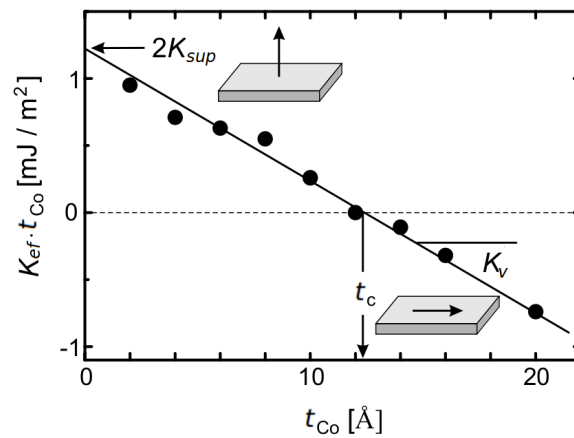


Figura 2.13: Anisotropia analisada em função espessura da camada do material magnético para multicamadas de Co/Pd. Extraído de [9].

Como se pode ver na figura, a contribuição do volume para a anisotropia efetiva é dada pelo coeficiente angular, enquanto a contribuição da superfície é dada pelo coeficiente linear. Sempre haverá uma contribuição por parte da anisotropia de superfície, independente da espessura, contudo, ela será significativa para espessuras abaixo de um determinado valor, que no caso da figura 2.13 é em torno de 12Å. Para filmes finos de Co e Fe essa espessura está, normalmente, entre 6Å à 12Å, já para filmes de Ni essa espessura é um pouco maior, podendo chegar a 45Å [6,9-10,12-13].

Rugosidade

O efeito da rugosidade não é responsável por nenhum tipo de anisotropia especial, contudo, sua análise é importante do ponto de vista do estudo das anisotropias, visto que influencia as demais anisotropias. As discussões feitas até aqui consideram que as camadas magnéticas possuem interfaces idealmente planas. Todavia, experimentalmente observa-se que os filmes crescem com algum grau de rugosidade e interdifusão em suas interfaces. Assim, ao se avaliar a qualidade de uma interface ou superfície deve-se ficar atento a esses dois efeitos. A rugosidade, Σ , definida como sendo o desvio médio do plano de referência, como mostrado na figura 2.14. Tais planos de referência são escolhidos de maneira que a distância t entre eles é a espessura média, ou seja, a espessura medida experimentalmente. Outro importante parâmetro é o comprimento de correlação, Ξ , que é o tamanho médio lateral das áreas planas, sejam terraços ou crateras na superfície.

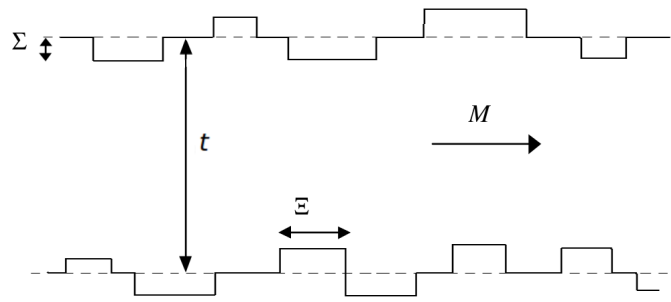


Figura 2.14: Representação da superfície de um filme fino com rugosidade, mostrando os parâmetros característicos.

A rugosidade pode vir alterar propriedades da amostra, e conseqüentemente as anisotropias, por criar campos desmagnetizantes locais na superfície, reduzindo a anisotropia de forma no plano, favorecendo a existência de uma anisotropia magnética perpendicular.

Interação com o substrato

Outra importante fonte de contribuição para a anisotropia é a interação que ocorre entre a camada magnética e o substrato sobre o qual o filme é crescido.

Os termos de anisotropia já discutidos anteriormente, principalmente anisotropia magnetoelástica e magnetocristalina, sofrem influências devido ao desacordo entre os parâmetros de rede do material ferromagnético e do substrato, além da textura cristalina que o substrato induz ao filme que está sendo crescido.

Quando se cresce um filme de um determinado material, quantidades muito pequenas desse material estão chegando no substrato por unidade de tempo. Os átomos procuram posições que são induzidas pelo substrato ou pelas camadas inferiores, em geral forçando a camada nova a seguir a orientação cristalina e os parâmetros de rede da camada abaixo. Quanto maior é a discrepância entre esses parâmetros, maior é a tensão armazenada internamente na amostra e que, por sua vez, altera a energia de anisotropia magnetoelástica. A figura 2.15 apresenta ilustrada a situação mencionada anteriormente [11, 14].

Se o substrato tiver uma textura periódica de degraus, por exemplo, ele pode, além de fazer com que fiquem armazenadas tensões nas primeiras camadas do filme, forçar essas a terem uma estrutura semelhante, influenciando a anisotropia magnetocristalina e eventualmente induzindo uma anisotropia de forma [15]. A figura 2.16 mostra os degraus em um substrato de $Si(111)$ monocristalino. A estrutura de degraus acaba influenciando no perfil da interface e na orientação

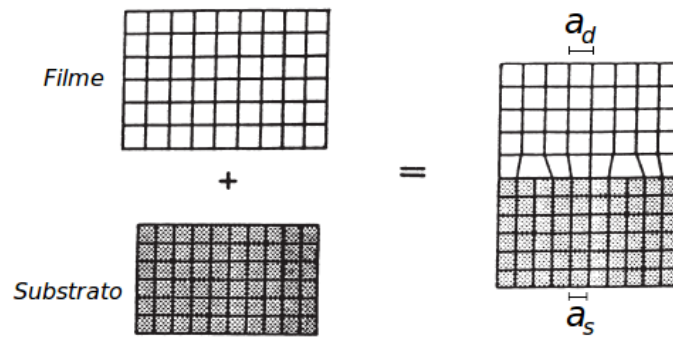


Figura 2.15: Posições atômicas na interface entre filme/substrato. A medida que o filme é crescido os parâmetros de rede do filme depositado a_d se aproximam do parâmetro de rede do substrato a_s .

crystallográfica com que crescem as primeiras camadas do filme, podendo fazer com que eixos fáceis sejam induzidos ao longo destes mesmos degraus [16-17].

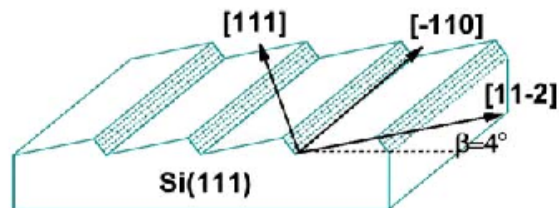


Figura 2.16: Degráus e direções cristalográficas na superfície do Si(111). Extraído de [17].

Esses efeitos, devido a interação com o substrato, vão diminuindo a medida que o filme vai ficando mais espesso, pois as novas camadas atômicas que vão sendo formadas encontrarão na camada anterior parâmetros cada vez mais compatíveis com os átomos que estão sendo depositados.

2.2 Energia livre magnética

Como já foi mencionado uma amostra que não está submetida a um campo magnético externo terá o vetor magnetização apontando em uma direção que minimize a sua energia de anisotropia efetiva. Entretanto, quando um campo magnético externo é aplicado ele irá interagir com os momentos magnéticos do material tentando fazer com que esses se alinhem à sua direção.

Nesse caso, uma nova forma de energia deve ser considerada, a chamada energia *Energia Zeeman*, que descreve a interação entre o campo magnético externo (\vec{H}) e o momento magnético total da amostra (\vec{m}). Esse termo é expresso pela seguinte equação

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H} = -\vec{m} \cdot \vec{B}. \quad (2.13)$$

Dessa forma, a magnetização tende a se estabilizar na direção que minimiza a energia livre magnética ou energia total, dada por

$$E_{Total} = E_{Zeeman} + E_{ef} \quad (2.14)$$

3 Técnicas e procedimentos experimentais

Para a realização do estudo das anisotropias magnéticas foram confeccionadas amostras na forma de filmes finos com diferentes espessuras e sobre diferentes substratos. Além da produção das amostras foram realizadas medidas de caracterização estrutural e magnética das mesmas. Tanto a confecção como a caracterização magnética foram feitas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Simulações computacionais e microscopias também foram utilizadas nesse trabalho. Elas foram feitas, respectivamente, com a colaboração dos professores Marcio Corrêa e Felipe Bohn (UFRN) e do professor André Gündel (UNIPAMPA).

Esse capítulo está dividido em duas partes, a primeira trata das amostras, de sua confecção e das técnicas de caracterização, a segunda, dá atenção especial à técnica de magnetometria de torque utilizada para o estudo das anisotropias magnéticas.

3.1 Produção e Caracterização

3.1.1 As amostras escolhidas

Dois conjuntos de amostras na forma de filmes finos foram crescidos para esse trabalho. O material escolhido foi o cobalto (Co) e as amostras foram feitas na forma circular com as mesmas espessuras nominais em cada conjunto.

A faixa de espessura estudada, em cada conjunto, foi de 50 à 500 Å. Da experiência dos trabalhos acadêmicos anteriores feitos no LMMM, sabia-se que amostras de 500 Å ou maiores apresentam, normalmente, uma anisotropia uniaxial induzida pelo processo de deposição. Assim, essa faixa foi escolhida justamente buscando avaliar os efeitos e influências do substrato sobre a anisotropia magnética da amostra. Com esse propósito, substratos distintos foram escolhidos. No primeiro conjunto quatro amostras foram depositadas sobre substrato de vidro

e o segundo conjunto foi crescido sobre substrato de silício(111). Cabe aqui salientar que os substratos de silício não passaram por nenhum processo de remoção da camada de óxido que naturalmente se observa sobre eles, como será descrito no decorrer do trabalho. As espessuras nominais das amostras, ou seja, planejadas, foram de 50, 100, 300 e 500Å, contudo, medidas de difração de raio-X a baixo ângulo, discutidas adiante, revelam que algumas espessuras reais das amostras se afastaram dessas espessuras nominais. A tabela abaixo apresenta as espessuras nominais, o raio e as espessuras medidas por difração de raio-X a baixo ângulo de cada amostra.

Tabela 3.1: Conjunto de amostras estudadas e suas dimensões. Na tabela também se encontram os nomes atribuídos as amostras (A_i).

Espessura Nominal	Raio	Conjunto 1 - vidro	Conjunto 2 - silício
50Å	0,3 cm	A1 (—)	A5 (—)
100Å	0,35 cm	A2 (143Å)	A6 (106Å)
300Å	0,35 cm	A3 (228Å)	A7 (303Å)
500Å	0,35 cm	A4 (484Å)	A8 (390Å)

Para as amostras de 50Å não foi possível determinar a espessura através das medidas de difração de raio-X. Mais detalhes da confecção dessas amostras estão na seção que se segue.

3.1.2 Produção dos filmes

Sistema de deposição

A deposição por *sputtering*, ou desbaste iônico, é uma das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes finos. Essa técnica é bastante difundida devido, entre outras razões, à excelente reprodutibilidade das amostras produzidas, boa aderência ao substrato e a facilidade no controle da espessura. Para uma descrição mais detalhada da técnica, sugere-se a referência [18].

Esse processo consiste, basicamente, em acelerar por meio de uma diferença de potencial um determinado íon (Ar), fazendo com que ele colida balisticamente sobre o material que se deseja depositar, chamado de alvo. O choque fará com que ocorra o espalhamento dos átomos do alvo (ou aglomerados de átomos do alvo) em todas as direções, sendo que uma parte acabará atingindo o substrato, formando o filme. Através do conhecimento da taxa de deposição, que é antes determinada por tentativa e erro, e do tempo de exposição do substrato, tem-se nesse processo, o controle da espessura do filme que está sendo depositado.

O fato do material ser espalhado em todas as direções torna o processo, muitas vezes, desfavorável economicamente, em virtude da baixa taxa de deposição. Uma maneira de minimizar

essas perdas e tornar a taxa de deposição mais estável é utilizar um campo magnético externo para controlar a trajetória das partículas ejetadas. Ao incorporar o campo magnético o sistema passa a ser denominado *Magnetron Sputtering*, que é o sistema de deposição de filmes existente no LMMM.

Na figura 3.1 tem-se ilustrado este sistema que é composto, basicamente, por:

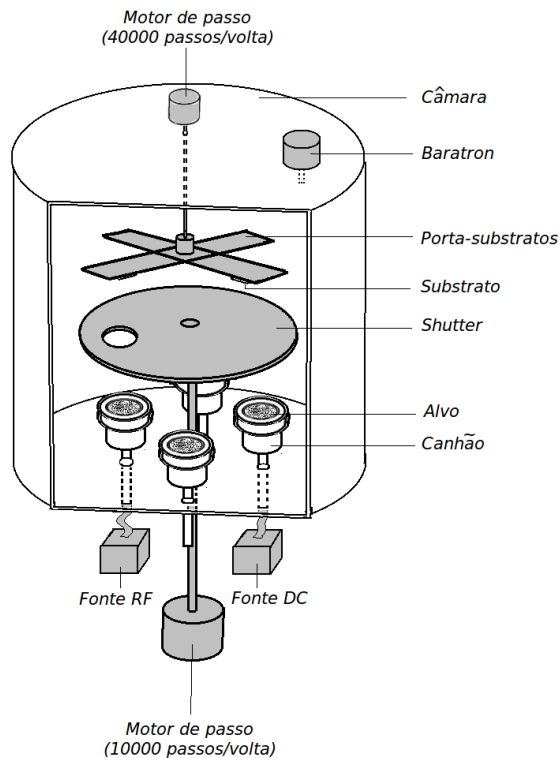


Figura 3.1: Representação esquemática do sistema de deposição de filmes do LMMM. A representação não está em escala.

a) Uma câmara de vácuo Balzers BAK600 constituído de duas bombas, uma rotativa e outra difusora, capazes de baixarem a pressão no interior da câmara para até $2 \cdot 10^{-7}$ mbar*;

b) Um sistema de aquecimento e refrigeração para controle das temperaturas da câmara e da bomba difusora;

c) Porta-substratos e *shutter*, que consiste em um disco com um orifício que permite iniciar e interromper a deposição com maior precisão, sendo ambos acionados por dois motores de passos microcontrolados;

d) Quatro canhões de sputtering AJA, dois alimentados por fontes de corrente AC RF5S RFPP (AC) e dois por fontes DC Advanced Energy MDX500 (DC). Na figura estão repre-

* $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} = 75006 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$.

sentadas somente uma fonte de cada tipo. Essa configuração permite que sejam depositados quatro tipo de materiais sem que a câmara seja aberta e que se possa depositar tanto materiais condutores quanto isolantes.

e) Um manômetro capacitivo de alta resolução Baratron MKS, para a faixa de 0 a 100 mTorr, que permite a verificação da pressão de Ar durante o processo.

f) Dois controladores de fluxo de gás 1179A MKS, Ar e O₂, para a faixa de 0 a 120 sccm[†] comandados por microcomputadores. Esses ítems não aparecem ilustrados na figura 3.1.

O sistema de campo magnético externo, mencionado anteriormente, que caracteriza o sistema como *magnetron sputtering* encontra-se nos próprios canhões, logo abaixo do alvo. A configuração das linhas de campo pode ser melhor visualizada na figura 3.2a;

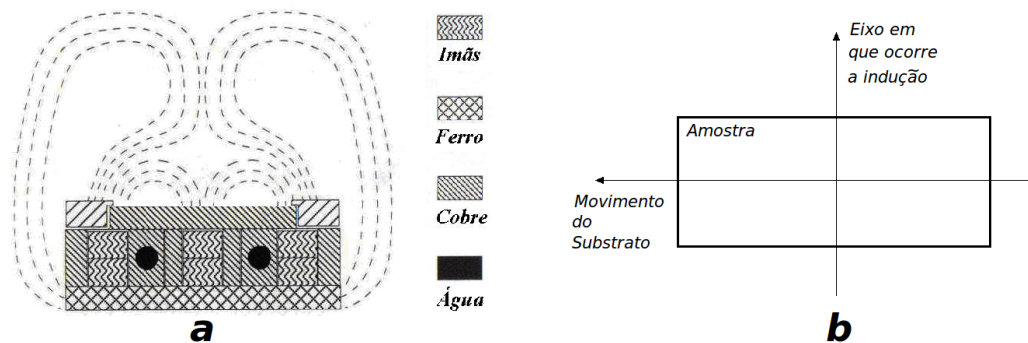


Figura 3.2: a) Representação esquemática das linhas de campo magnético em torno do canhão, para uma configuração desbalanceada. Configuração fornecida pela AJA International. b) Direção de anisotropia induzida pela técnica utilizada.

Como já foi mencionado no capítulo anterior, durante a deposição também pode-se induzir anisotropias. A configuração do sistema existente no LMMM possibilita a indução de uma anisotropia uniaxial, a direção desse eixo é resultado da movimentação do substrato sobre a região com campo magnético durante a deposição. O eixo de anisotropia em questão, em materiais ferromagnéticos, é perpendicular à direção em que ocorre o movimento do substrato durante a deposição, como pode ser visto na figura 3.2b.

Uma imagem do conjunto completo do sistema de deposição pode ser visto na figura 3.3.

Deposição das amostras

Como preparação para a deposição das amostras, realiza-se a limpeza dos componentes da câmara de vácuo, afim de não haver contaminação por elementos indesejáveis. Coloca-se

[†] Standard Cubic Centimeters per Minute.



Figura 3.3: *Magnetron sputtering* do LMMM. A torre da esquerda abriga os controladores de vácuo, fluxo de gás e fontes, enquanto a torre da direita é a câmara de vácuo onde as amostras são depositadas.

o alvo de Co devidamente posicionado sobre o canhão e os substratos são fixados no porta-amostras e mantidos a uma distância de 70 mm do alvo. Para as amostras terem a forma circular foram utilizadas máscaras de Cu fixadas acima do substrato. A máscara permite a deposição somente na região onde existem as aberturas. As dimensões e modo de posicionamento estão representadas na figura 3.4.

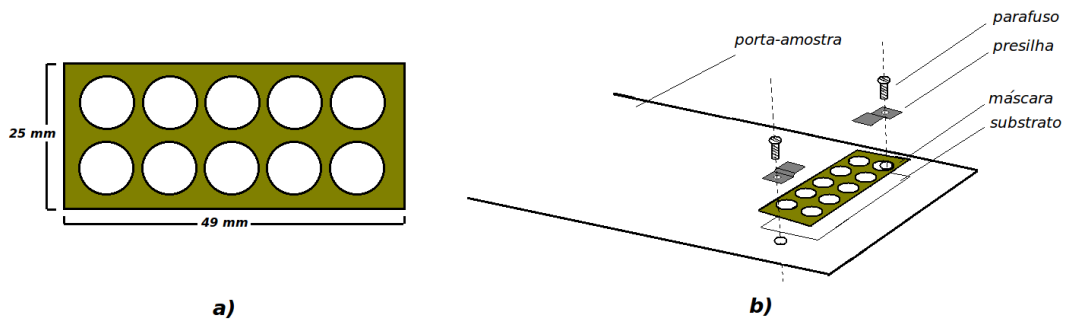


Figura 3.4: a) Dimensões das máscaras utilizadas, em três delas o orifício apresenta um raio de $0,35\text{ cm}$ e em uma delas o raio é de $0,3\text{ cm}$. b) Forma de montagem do substrato.

Inicia-se o processo de deposição utilizando o sistema de vácuo para baixar a pressão no interior da câmara até, aproximadamente, $3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$, em seguida introduz-se o gás Ar (pureza de 99,99%). Para a deposição de todas as amostras os valores de fluxo e pressão durante a deposição foram de $17,7\text{ sccm}$ e 5 mTorr , respectivamente. Uma vez atingido valores de pressão e fluxo estáveis liga-se o canhão, utilizando a fonte DC, e um plasma é criado. Esse plasma é composto por íons de Ar, os quais são acelerados em direção ao alvo. Antes de iniciar a deposição propriamente dita realiza-se um processo chamado de *pré-sputtering* durante 10 minutos, com o objetivo de realizar uma limpeza da superfície do alvo. Durante esse processo o *shutter* é mantido fechado, a fim de não haver qualquer depósito não controlado no substrato.

Conhecida e estabelecida a taxa de deposição do cobalto sobre as melhores condições de deposição, mediante trabalhos já realizados pelo grupo do LMMM [19], que é de $1,1 \text{ \AA}/s$, para uma potência de 15 W e uma corrente de 50 mA no canhão, inicia-se a deposição abrindo o *shutter*. Com isto o porta-substrato começa a se mover sobre o canhão, na região do plasma. Na tabela 3.1 apresenta-se as características básicas das amostras crescidas nesse trabalho.

3.1.3 Caracterização estrutural das amostras

Difração de raios-X

A descoberta do raio-X ocorreu em 1894 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen e hoje é uma importante ferramenta utilizada para a caracterização estrutural da matéria. Os raios-X são criados pela desaceleração de elétrons, que no caso da maioria dos tubos geradores são liberados termionicamente e acelerados por uma grande diferença de potencial. Quando esses se chocam com um alvo sólido podem arrancar elétrons desse alvo e fazer com que haja o decaimento de um outro elétron, de uma camada superior, para essa vacância. Nesse processo também são emitidos fótons, chamados de raios-X característicos, com a energia correspondendo a diferença de energia entre as camadas onde houve o decaimento [20]. Para o caso do equipamento usado no LMMM, onde o alvo é de Cu , o raio-X característico correspondente da transição de um elétrons da camada L para a K, esse é conhecido como K_α e tem comprimento de onda de $1,54056 \text{ \AA}$. É esse o comprimento de onda utilizado nas medidas de difração de raios-X.

O fenômeno da difração por um cristal é o resultado de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos. Observa-se um máximo de interferência quando os feixes espalhados obedecem as condições apresentadas na lei de Bragg ($2d \text{ sen}(\theta) = m\lambda$), onde d é a distância entre os planos, θ é o ângulo de incidência do feixe de raio-X, m é um inteiro e λ é o comprimento de onda do raio-X incidente.

A intensidade do feixe espalhado por um átomo é dependente do número de elétrons no átomo, mas devido aos elétrons estarem distribuídos em todo o volume do átomo ao invés de concentrados em um único ponto, nem todos os elétrons espalham raios-X em fase. Quando somadas as contribuições de todos os elétrons, esta diferença de fase leva a uma interferência parcial e a um decréscimo líquido na amplitude espalhada, de modo que a eficiência do espalhamento é uma função do ângulo de Bragg e cai com $\text{sen}(\theta)/\lambda$.

A parte mais importante na análise de um padrão de difração é relacionar as posições dos átomos com a intensidade difratada. Esta relação é feita através da equação do fator de estrutura,

o qual pode ser definido como a razão entre a amplitude espalhada pelos átomos na célula unitária e a amplitude espalhada por um único elétron.

Quando é feita uma medida de difração de raios-X, para um determinado ângulo θ , é medida uma intensidade proporcional ao fator de estrutura, que por sua vez, é dependente do espaçamento entre os planos, do tipo de átomo e do arranjo destes quando formam a célula básica do cristal. Assim, a medida é capaz de nos fornecer informações sobre a estrutura da amostra.

As medidas de difração de raios-X, em nosso trabalho, são focadas em dois aspectos, espessura total da amostra e seu caráter estrutural. As medidas foram realizadas utilizando o difratômetro Bruker D8 Advance, mostrado na figura 3.5. Ele é formado, basicamente, por um tubo de raios-X com alvo de *Cu*, um goniômetro para medida do ângulo dos raios-X incidente e difratados e um detector para medida da intensidade dos raios-X.

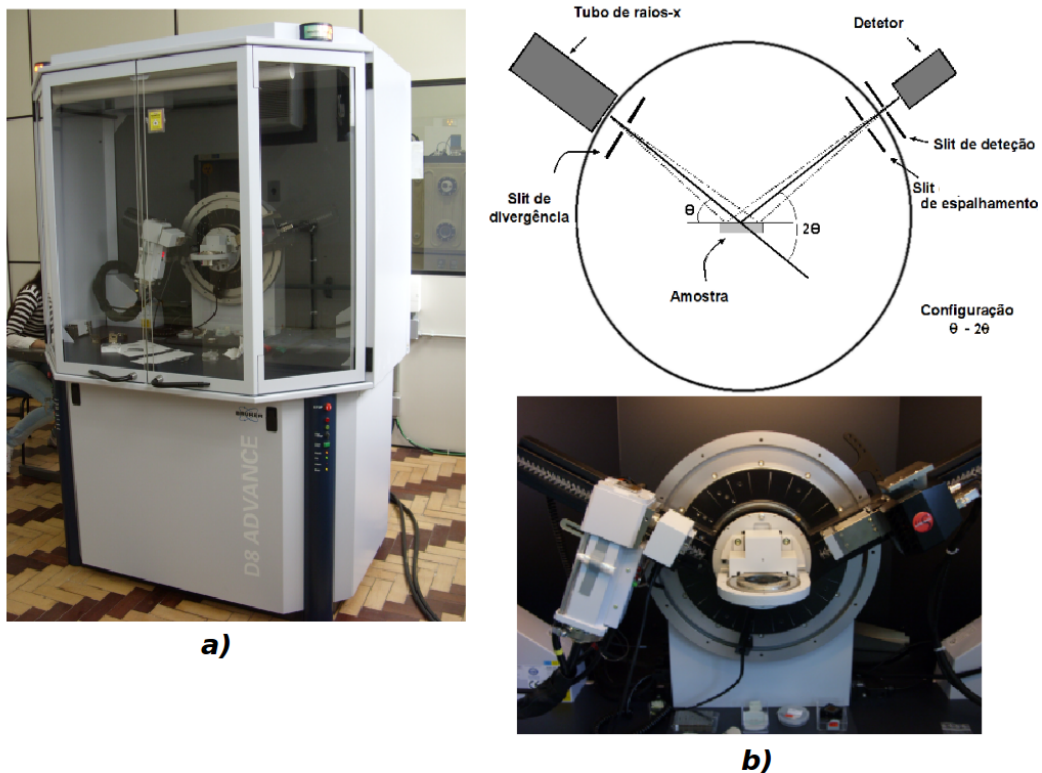


Figura 3.5: a) Bruker D8 Advance. b) Representação esquemática e foto do tubo gerador de raio-X, porta amostras e o detector.

As medidas, a altos e baixos ângulos, encontram-se no próximo capítulo. Para uma descrição mais detalhada sobre a técnica utilizada, recomenda-se a referência [20].

Microscopia de força atômica

A análise morfológica da superfície das amostras foi obtida pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM), descrita por Binnig em 1986 [21]. Essa técnica consiste, basicamente, em utilizar a interação de Van der Waals para defletir uma ponta flexível colocada sobre a superfície da amostra. Um sistema ótico determina essa deflexão enquanto um sistema eletrônico de realimentação, que usa cristais piezoelétricos, reajusta a ponteira à superfície da amostra enquanto ela é deslocada sob a ponteira. A figura 3.6 apresenta um esquema de funcionamento da técnica.

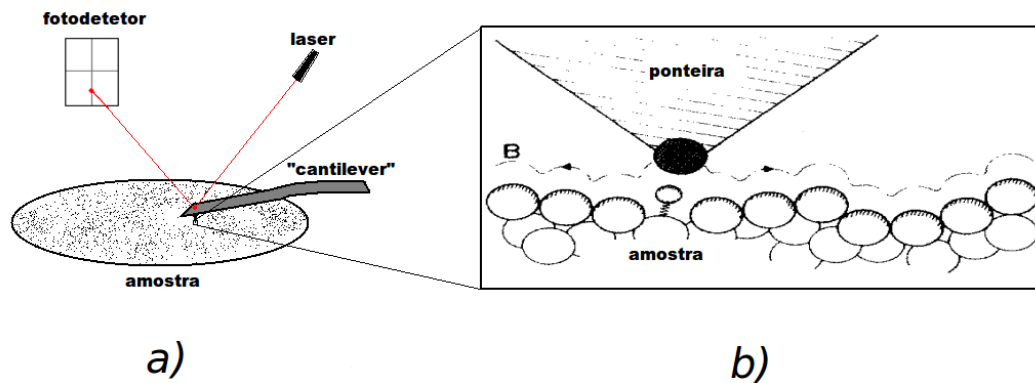


Figura 3.6: a) Sistema de varredura da superfície. Nesta situação a ponteira - parte da figura que é ampliada em b) - está atraída pela amostra e isso faz com que o "cantilever" altere a posição do laser sobre o fotodetetor, provocando com que o sistema de realimentação reajuste a posição da amostra até o sinal do laser voltar ao centro do fotodetetor. b) Representação em escala atômica da interação entre a ponteira e a superfície da amostra, onde B representa a superfície equipotencial.

As medidas de microscopia foram feitas em colaboração do professor Dr. André Gündel da Universidade Federal do Pampa, campus Bagé. O AFM utilizado é Agilent modelo 5500. O aparelho também possui uma câmera CCD acoplada a um microscópio ótico que permite observar a superfície da amostra durante todo o processo de medida facilitando o posicionamento da amostra em relação à ponteira. As medidas foram feitas no modo contato, onde se utilizou uma ponteira de nitreto de *Si* e a área varrida foi de $90 \times 90 \mu m^2$.

3.1.4 Caracterização magnética

VSM

Um dos instrumentos utilizados para a caracterização magnética das amostras foi o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Esse equipamento gera uma curva da histerese magnética do material e foi desenvolvido por S. Foner em 1959 [22]. Seu funcionamento é baseado na

lei de Faraday-Lenz, ou seja, na detecção de uma força eletromotriz induzida, em uma bobina, por um fluxo magnético variável devido a movimentação da amostra.

A figura 3.7a apresenta a estrutura básica de um VSM, como o que foi utilizado nesse trabalho. A amostra é fixada em uma das extremidades de uma haste ligada a um atuador eletromecânico, semelhante a um auto-falante, que faz com que a haste oscile de forma harmônica. A amostra vibra perpendicularmente a um campo magnético constante e homogêneo, nas proximidades de um conjunto de bobinas sensoras, dispostas segundo a configuração de Mallinson [23]. Um fluxo magnético variável é induzido no interior das bobinas sensoras. Dessa forma, a magnetização será proporcional a tensão induzida nas bobinas sensoras.

A sensibilidade desse tipo de aparelho é em torno de $10^{-5}emu$ ou $10^{-8}Am^2$ [24]. Uma das vantagens desse sistema é que o sinal captado é insensível a campos estáticos, permitindo que se aplique altos valores de campos externos. Entretanto, como desvantagem, tem-se a sensibilidade limitada por ruídos mecânicos, principalmente por aquele que pode ser transmitido da haste vibratória para as bobinas sensoras. O VSM que foi utilizado nesse trabalho encontra-se disponível no LMMM e pode ser visto em detalhe na figura 3.7b.

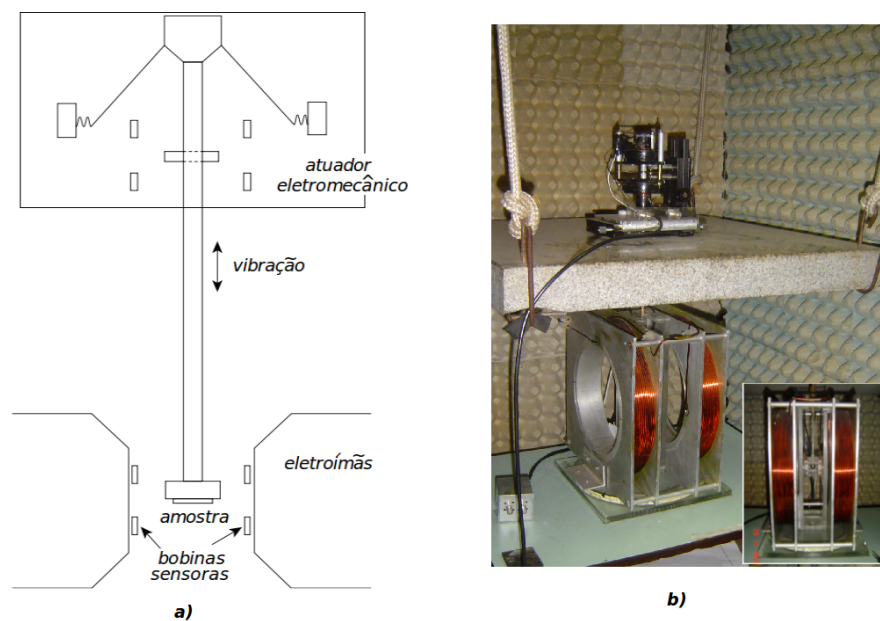


Figura 3.7: a) Estrutura básica de um VSM. b) VSM existente no LMMM, em destaque a parte de captação do sinal proporcional a magnetização.

AGFM

Outro instrumento utilizado para a caracterização magnética foi o Magnetômetro de Gradiente de Campo Alternado (AGFM). A primeira versão desse equipamento foi idealizada por

Flanders em 1988 [25]. Nesse equipamento uma amostra magnetizada é colocada em uma região onde há um gradiente de campo magnético alternado, ficando assim sujeita a ação de uma força na direção do campo dada por $F_x(t) = M \cdot \nabla B_x(t)$, onde M é a magnetização da amostra e ∇B_x o gradiente de indução magnética.

Como pode ser visto na figura 3.8a, a amostra é colocada, por meio de uma haste flexível e não magnética, entre os pólos de um eletroímã, responsável pela geração do campo estático (H_0). Paralelo a esse campo existe um gradiente de campo magnético que é gerado por um outro conjunto de bobinas alimentadas por uma função senoidal. Desta forma, as bobinas geram um gradiente de campo magnético alternado (H_{AC}) sobre a amostra, que passa a oscilar sob a influência da força F_x , descrita anteriormente. A amplitude dessa oscilação é proporcional à magnetização. O sinal é detectado através de um sensor piezoelétrico colocado na outra extremidade da haste. Um material piezoelétrico tem a propriedade de transformar uma deformação mecânica e um sinal elétrico proporcional. A medida da tensão do piezoelétrico - proporcional à magnetização - é feita com o auxílio de um amplificador tipo *lock-in*. A frequência usada para a realização desse tipo de medida é próxima a de ressonância mecânica da haste, visto que, assim tem-se uma maior amplitude do seu movimento resultando em um sinal de maior intensidade. A sensibilidade de uma versão comercial desse tipo de equipamento é em torno de $10^{-6} emu$ ou $10^{-9} Am^2$ [2]. Nesse trabalho foi utilizado o AGFM que está mostrado na figura 3.8b, o qual encontra-se disponível no LMMM.

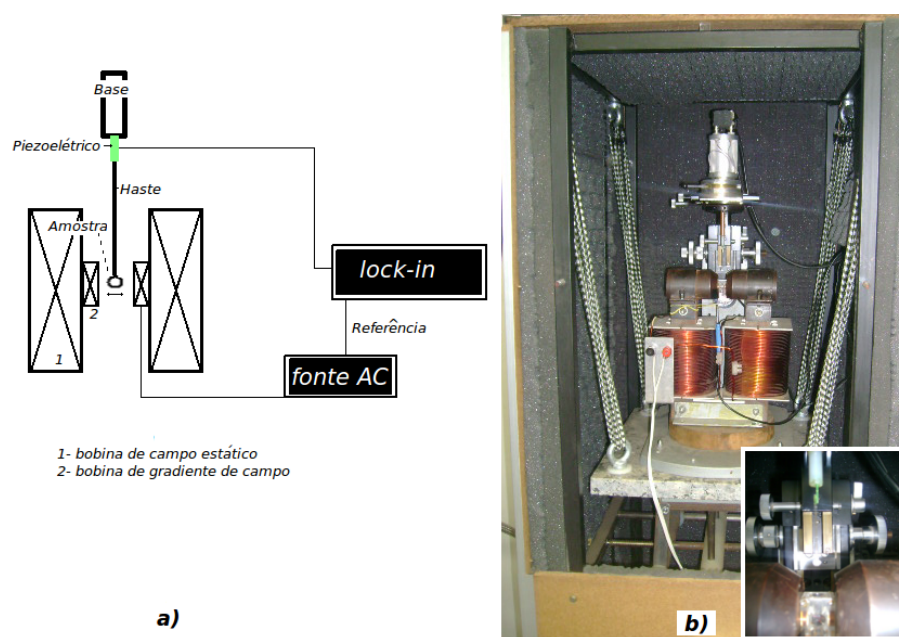


Figura 3.8: a) Estrutura básica de um AGFM, extraído de [24]. b) AGFM existente no LMMM, em destaque a região do porta amostras e o piezoelétrico.

Simulação computacional

Com a idéia de comparar os valores das constantes de anisotropia obtidas com o magnetômetro de torque e buscar uma maior compreensão sobre os mecanismos físicos que influenciam no comportamento magnético dos filmes produzidos, suas curvas de magnetização foram simuladas utilizando rotinas computacionais desenvolvidas na linguagem Mathematica[®]. Esse trabalho foi realizado em colaboração com os professores Dr. Marcio Assolin Corrêa e Dr. Felipe Bohn, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Maiores detalhes sobre as rotinas utilizadas podem ser encontrados nas referências [26-27].

A figura 3.9 mostra um diagrama com os vetores magnetização \vec{M} e vetor campo magnético \vec{H}_{ext} e suas respectivas orientações utilizados no cálculo das curvas de magnetização.

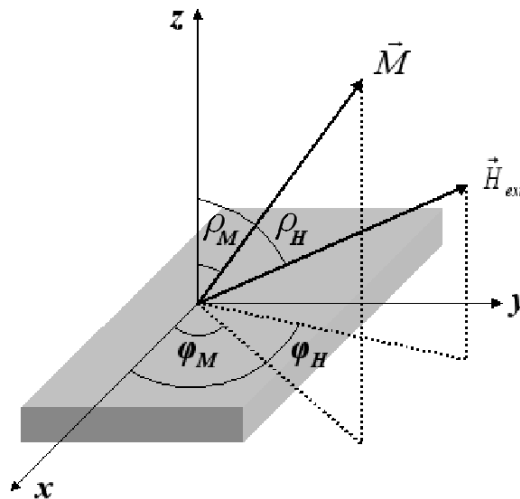


Figura 3.9: Definição dos vetores magnetização e campo magnético utilizados nas simulações das curvas de magnetização. Neste caso, para as simulações, foi considerado o eixo z orientado na direção normal ao plano do filme. Extraído de [27].

A expressão para a densidade de energia que o programa utiliza nos cálculos, em unidades *cgs*, é

$$\xi = -\vec{M} \cdot \vec{H}_{ext} - K_{an} (\hat{M} \cdot \hat{u}_{an})^2 - \frac{3}{2} \lambda \sigma (\hat{M} \cdot \hat{\sigma})^2 + \frac{1}{2} N_d (\vec{M} \cdot \hat{n})^2, \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo corresponde à densidade de energia Zeeman, o segundo à densidade de energia de anisotropia uniaxial, que descreve basicamente a anisotropia total observada, o terceiro à densidade de energia magnetoelástica e, por fim, o quarto corresponde à densidade de energia magnetostática. Relacionado ao termo de densidade de energia de anisotropia uniaxial, K_{an} é a constante de anisotropia uniaxial e \hat{u}_{an} é o vetor unitário que indica a direção de anisotropia uniaxial, definida por ρ_{an} e ϕ_{an} . Associado ao termo de energia magnetoelástica,

λ é a constante de magnetostricção do material e σ é a tensão mecânica ao qual o material está sujeito, de modo que $(3/2)\lambda\sigma$ pode ser definido como K_{me} , ou constante de anisotropia magnetoelástica. O símbolo $\hat{\sigma}$ representa o vetor unitário que indica a direção da tensão, dada por ρ_{me} e ϕ_{me} . Por fim, relacionado à densidade de energia magnetoelástica, \hat{n} está orientado ortogonalmente ao plano do filme.

O programa basicamente consiste em determinar a projeção de \vec{M} na direção do campo para cada valor de campo externo considerado, conforme a equação 3.2. Os ângulos ρ_M e ϕ_M de equilíbrio são determinados através da minimização da densidade de energia magnética.

$$M = M_S \cos(\phi_M - \phi_H) \text{sen}(\rho_M). \quad (3.2)$$

3.2 A magnetometria de torque

A magnetometria de torque é uma poderosa técnica usada na análise das propriedades anisotrópicas de materiais magnéticos. Weiss [28], Webster [29], e vários outros autores [30-33], construíram torquímetros para analisarem as anisotropias magnéticas em amostras de materiais volumosos (*bulk*). Os equipamentos construídos até os primeiros anos da década de 1930 eram rudimentares, sendo as medidas lentas e feitas ponto-a-ponto, de forma manual. Posteriormente Ingerson [34], Miller [35], Byrnes [36], Penoyer [37] e Aldenkamp [38] tornaram esses equipamentos mais práticos. Montaram equipamentos capazes de obter curvas de torque vs ângulo em questão de alguns minutos.

Anos mais tarde, Boyd [39], Humphrey [1] e vários outros autores [40-46] passaram a utilizar essa técnica em filmes finos magnéticos. Para isso, foi necessário aperfeiçoar os equipamentos para que a sua sensibilidade fosse significativamente aumentada, haja visto o pequeno momento magnético presentes nesse tipo de amostra. Ainda hoje essa técnica é bastante usada no estudos de anisotropias magnéticas em filmes finos, tanto no plano do filme quanto fora desse [47-48].

A técnica consiste, basicamente, em aplicar um campo magnético constante em uma amostra, que fica assim sujeita a ação de um torque proporcional ao campo e ao vetor magnetização. O torque fará com que a amostra se repositone. Em seguida ela é novamente colocada em sua posição inicial através de um torque restaurador conhecido.

3.2.1 Potencialidades

A técnica de magnetometria de torque permite com que sejam determinadas as principais quantidades e parâmetros buscados ao se realizar uma investigação das propriedades magnéticas de um dado material: a anisotropia magnética, a magnetização de saturação, a magnetização remanescente, o campo coercivo e o campo de anisotropia.

Nesse trabalho utilizou-se a torquimetria para realizar medidas que permitem uma análise da anisotropia magnética no plano da amostra, da magnetização de saturação e do campo coercivo. Assim, somente para a obtenção desses parâmetros será feita uma descrição detalhada da forma de medida e de análise dos dados. Para uma descrição detalhada de como essa técnica permite a obtenção dos demais parâmetros recomenda-se a referência [1].

Para a determinação dos parâmetros mencionados anteriormente duas são as formas de medidas feitas, das quais obtem-se as curvas de (τ vs α) e (τ vs B). A forma detalhada de como

são feitas, analisadas e como retiramos esses parâmetros das medidas está descrita a seguir.

Curvas τ vs α

Esse tipo de medida permite que se descubra com facilidade a direção fácil da amostra, que se determine o valor das constantes de anisotropia e que se estime o valor do campo coercivo da amostra.

Quando se aplica um campo magnético em uma amostra, como um filme fino por exemplo, e estando esse campo no mesmo plano da amostra mas em uma direção que não é a de fácil magnetização, dependendo do valor do campo aplicado pode-se deslocar a magnetização para uma posição intermediária a ambas direções, como ilustrado na figura 3.10. Isso ocorre porque o campo magnético externo tenta fazer com que a magnetização se alinhe junto a ele, ao mesmo tempo que o campo de anisotropia (campo associado ao eixo fácil da amostra [2, 4]) tenta manter a magnetização junto ao eixo fácil.

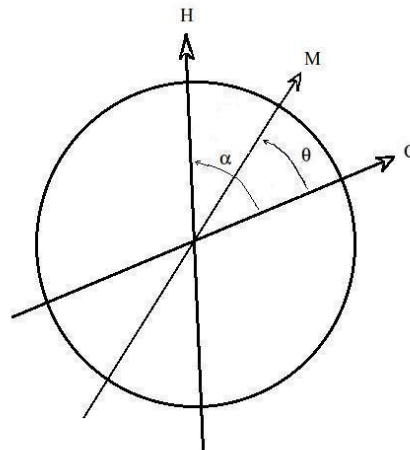


Figura 3.10: Onde redefine-se θ e α como os ângulos entre as direções indicadas. C indica a direção de fácil magnetização, H o campo aplicado e M a magnetização, que é o momento total por unidade de volume da amostra.

Fazendo uma análise da energia envolvida tem-se tal situação como uma consequência do balanço entre a energia Zeeman, que está associada a interação entre o momento magnético total da amostra com o campo externo, e a energia de anisotropia, que está associada à influência da anisotropia efetiva da amostra com a magnetização.

As energias relevantes nesse caso são aquelas contidas na expressão para a energia livre magnética (equação 2.14). A energia Zeeman é dada pela equação 2.13. Para o caso onde o ângulo entre o momento magnético total da amostra e o campo magnético é de $(\alpha - \theta)$, como na figura 3.10, tem-se

$$E_{Zeeman} = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB \cos(\alpha - \theta). \quad (3.3)$$

A energia de anisotropia efetiva, como visto no capítulo 2, é a energia responsável pela disposição da magnetização em dados eixos preferenciais. A forma de expressá-la pode apresentar variações dependendo das características da amostra. Para o caso de uma amostra com simetria uniaxial, como o caso em questão, a energia de anisotropia efetiva tem a seguinte forma [2, 4, 49-50]:

$$E_{ef} = \int \epsilon_u^{ef} dv = \int (K_0^{ef} + K_1^{ef} \sin^2 \theta + K_2^{ef} \sin^4 \theta + \dots) dv, \quad (3.4)$$

onde ϵ_u^{ef} é a densidade de energia de anisotropia efetiva uniaxial, descrita em termos das constantes de anisotropia efetivas da amostra K_i^{ef} . Voltando as equações 3.3, 3.4 em 2.14, tem-se [9]

$$E_{Total} = -mB \cos(\alpha - \theta) + \int (K_0^{ef} + K_1^{ef} \sin^2 \theta + K_2^{ef} \sin^4 \theta) dv, \quad (3.5)$$

onde θ e α são os ângulos indicados na figura 3.10. A expressão acima só apresenta os três primeiros termos da energia de anisotropia, normalmente suficientes para um bom ajuste e descrição do que é obtido experimentalmente [49].

Cada parcela de energia da equação 3.5 é responsável pela existência de um torque sobre o momento magnético total da amostra. Assim, tem-se um torque que está associado ao termo Zeeman (τ_Z) e outro que está associado ao termo de anisotropia (τ_A) [50]. Uma vez que a energia do sistema depende de um ângulo, a derivada da energia com relação a esse ângulo é exatamente o torque [2]. O torque resultante fará com que a direção desse momento varie até atingir uma posição de equilíbrio. Chegando-se assim a esta situação de equilíbrio, como ilustrado na figura 3.10. No caso da figura 3.10, variações de direção no sentido horário resultam em um torque positivo e no sentido anti-horário em negativo [2].

A expressão que representa o torque exercido sobre a magnetização é dada por $\frac{\partial E}{\partial \theta}$. Para fazermos esse cálculo basta usarmos a equação 3.5, onde α é constante a cada situação. Aqui é importante lembrar, que para a situação de equilíbrio, o torque resultante sobre a magnetização é nulo.

Nesse trabalho busca-se conhecer os parâmetros magnéticos associados a amostra, como a energia de anisotropia do filme. Uma vez que o eixo fácil é responsável por um torque sobre a magnetização, sabe-se pela terceira lei de Newton, que também ele sofre um torque. As-

sim, a amostra sofre exatamente este torque, dado por $-\frac{\partial E}{\partial \theta}$. Para encontrar as constantes de anisotropia deve-se analisar este torque que atua sobre a amostra, que é o torque medido pelo magnetômetro.

Para chegar na expressão que representa o torque exercido sobre a amostra, ou medido, deriva-se a equação 3.5

$$\tau = -\frac{\partial E_{Total}}{\partial \theta} = -\frac{\partial [-mB \cos(\alpha - \theta) + \int (K_0^{ef} + K_1^{ef} \sin^2 \theta + K_2^{ef} \sin^4 \theta) dv]}{\partial \theta}. \quad (3.6)$$

Realizando essa operação e usando identidades trigonométricas, chega-se que

$$\tau = mB \sin(\alpha - \theta) - \int (K_1^{ef} \sin(2\theta) + 2K_2^{ef} \sin(2\theta) \sin^2 \theta) dv. \quad (3.7)$$

Como em qualquer passagem de uma grandeza escalar para outra vetorial, deve-se atentar ao sinal atribuído à grandeza vetorial. Nesse caso deve-se colocar um sinal negativo no primeiro termo da equação 3.7. O sinal indica que esse termo do torque age de forma a diminuir a diferença $(\alpha - \theta)$. Finalmente, a expressão para o torque feito sobre a amostra ficará

$$\tau = -mB \sin(\alpha - \theta) - \int (K_1^{ef} \sin(2\theta) + 2K_2^{ef} \sin(2\theta) \sin^2 \theta) dv. \quad (3.8)$$

Agora percebe-se tanto pela análise da figura quanto da equação, que o torque que atua sobre o eixo C da figura 3.10 é sempre negativo; isso, para o valor constante de α representado na figura, independentemente do valor que θ venha a assumir na busca do equilíbrio.

Pode-se ainda, analisar o comportamento do torque (τ) feito sobre a amostra em função do ângulo de aplicação do campo externo (α), para diferentes valores de campo. Ao se fazer isso, vê-se que a curva pode apresentar três comportamentos distintos:

Curvas de τ vs α quando $H < H_c$

Nesse caso a magnetização desloca-se muito pouco do eixo de fácil magnetização. Dessa forma, $\theta \rightarrow 0$ e $(\alpha - \theta) \rightarrow \alpha$. Assim nota-se da equação 3.8 que todo o segundo termo se anula e a curva de $\tau \times \alpha$ apresenta um comportamento senoidal. Esse comportamento previsto pode ser observado na figura 3.11B.

Curvas de τ vs α quando $H > H_s$

Nessa situação a magnetização encontra-se praticamente alinhada com o campo externo. Dessa forma, o ângulo $(\alpha - \theta)$ é nulo, de modo que a primeira parcela da equação 3.8 também se anula e a curva de $\tau\alpha$ apresentará o comportamento dado pela segunda parcela da equação. Tendo em vista que, para uma amostra uniaxial, o valor de K_1^{ef} é maior que o de K_2^{ef} , e de quaisquer outras possíveis constantes da série que possam ser aí acrescentadas, o comportamento predominante é tipo $-\sin(2\theta)$. Esse comportamento previsto pode ser observado na figura 3.11C.

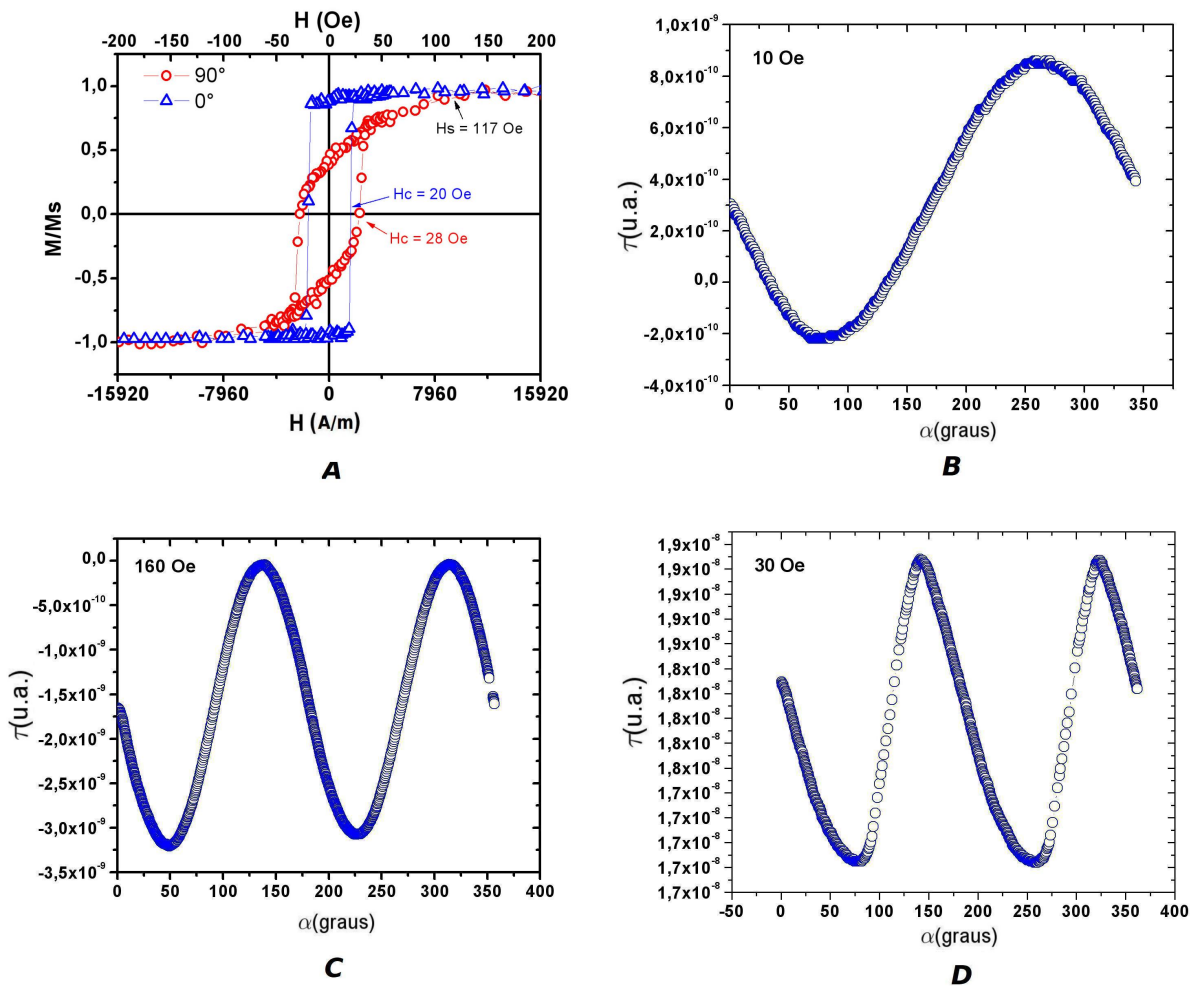


Figura 3.11: Medidas de magnetização e de torque para a amostra A4 (500 Å sobre vidro). A) Medidas de magnetização feita por AGFM nas direções 0° e 90° com a direção perpendicular ao movimento do substrato durante a deposição, que correspondem aos eixos de fácil e de difícil magnetização da amostra, respectivamente. Em B, C e D temos as curvas de torque feitas para um campo abaixo de H_c , acima de H_s e intermediário a esses, respectivamente.

Curvas de τ vs α quando $H_c < H < H_s$

O último caso a ser analisado é aquele em que o campo externo apresenta valores que mantêm a magnetização em uma posição que não permite desconsiderar nem α nem $(\alpha - \theta)$. Esse foi o caso considerado para se chegar na expressão 3.8 e descreve o caso mais geral possível. Nessa situação, ambas as parcelas da equação são relevantes e terão fortes contribuições na forma da curva $\tau \times \alpha$. Esse comportamento previsto pode ser observado na figura 3.11D.

Como descrito acima, através de medidas de τ vs α , e sob condições específicas de intensidade de campo, pode-se estudar a anisotropia magnética ou o campo coercivo de uma amostra.

Ao se utilizar um valor de campo que esteja abaixo do campo coercivo ($H < H_c$), pode-se iniciar a medida de torque aplicando o campo em qualquer eixo pré-estabelecido na amostra, não necessariamente no eixo fácil. O que ocorrerá caso a direção escolhida não coincida com o eixo fácil é que, ao invés de um seno iniciando em zero, a curva poderá estar deslocada por uma fase, como mostrado na figura 3.12. Dessa forma, caso se busque saber a direção de fácil magnetização de uma amostra, necessita-se de uma única medida, diferentemente do que ocorreria em magnetômetros como o VSM, por exemplo, onde é grande o número de medidas que devem ser feitas para se localizar o eixo fácil com uma boa precisão.

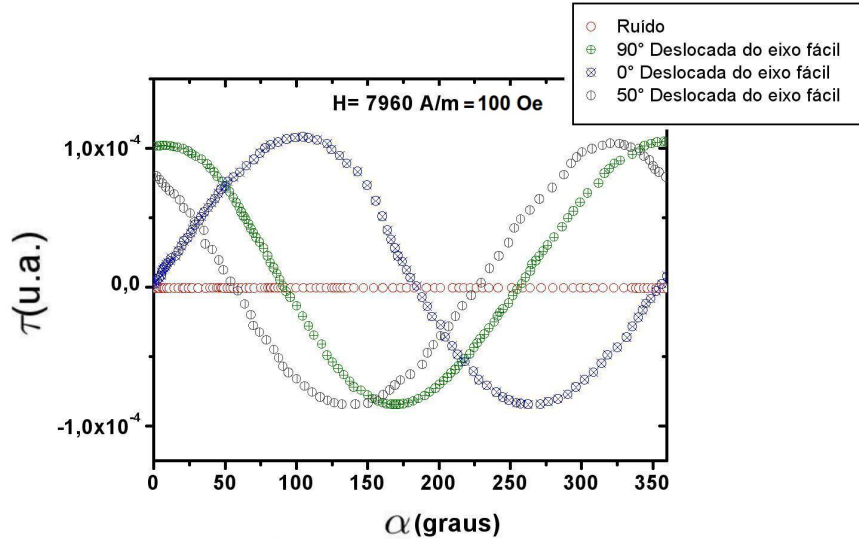


Figura 3.12: Torque em função do ângulo de aplicação do campo, para uma amostra de Co (5mm x 6mm x 3000Å (espessura)), sob um valor de campo inferior a H_c . As medidas iniciam com o campo sendo aplicado em direções distintas de 90°, 0° e 50° do eixo fácil.

Quando $H > H_s$, em uma medida τ vs α , pode-se reescrever a equação 3.8 como

$$\tau = - \int (K_1^{ef} \sin(2\theta) + 2K_2^{ef} \sin(2\theta) \sin^2 \theta) dv. \quad (3.9)$$

Assim através do ajuste da equação 3.9 aos dados experimentais, obtém-se os valores das

constantes de anisotropia associadas a amostra.

Analisando medidas de τ vs α para vários valores de campos aplicados também pode-se obter, pela forma da curva, uma estimativa do campo coercivo. O campo coercivo irá corresponder ao valor de campo onde se passa a ter não mais um comportamento tipo $\text{sen}\theta$, mas algo que é combinação de ambas as parcelas da equação 3.8, como mostrado na figura 3.13, onde o campo em que ocorre essa transição na forma da curva é em torno de 1700 A/m ou 21 Oe.

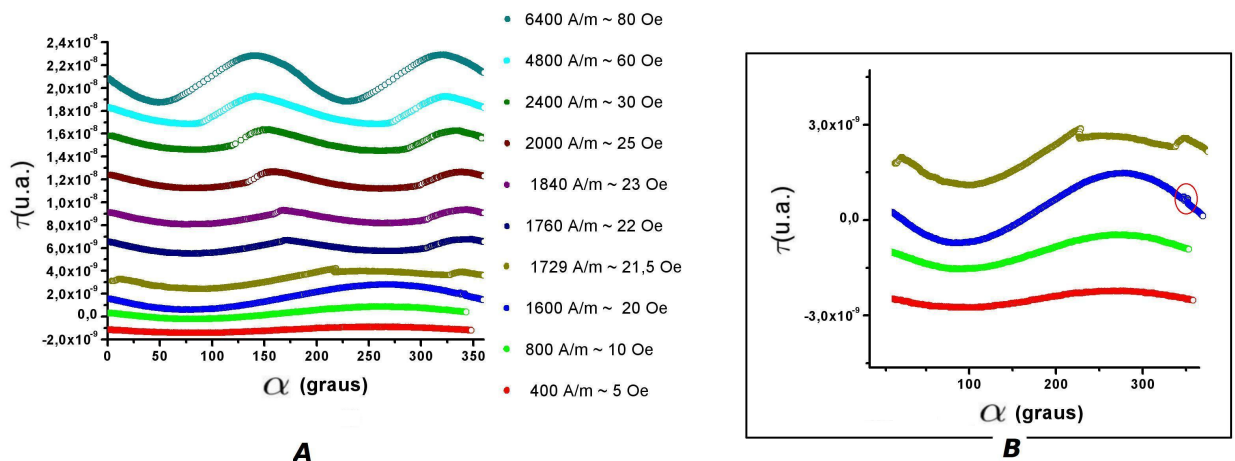


Figura 3.13: Em A temos as curvas de torque vs ângulo, para a amostra A4 (500\AA sobre vidro), com a varredura feita em campo. Em B temos as quatro primeiras curvas ampliadas. Nessa, percebe-se a passagem pelo campo coercivo, que ocorre em uma faixa que é em torno de 1600 à 1729 A/m ou 20 à 21 Oe, se comparada com a histerese dessa amostra, figura 3.11A, percebe-se que corresponde realmente ao início da rotação dos momentos, pois nessa o campo coercivo no eixo fácil é em torno de 1600 A/m ou 20 Oe.

As medidas de τ vs α descritas acima serão apresentadas no próximo capítulo. Todas foram feitas com o campo paralelo à superfície da amostra, ou seja, com o eixo de suspensão do porta-amostras perpendicular ao plano do filme, de forma que a anisotropia analisada é aquela existente no plano. Essas análises podem também ser feitas para a anisotropia fora do plano, contudo, isso exigiria que altos valores de campos sejam usados (o que está fora do escopo deste trabalho).

Curvas τ vs B

Esse tipo de medida permite que se obtenha o valor do campo coercivo e da magnetização de saturação da amostra estudada.

Nesse caso a amostra é colocada de forma que o campo magnético possa ser aplicado fora do plano da amostra, ou seja, com o eixo de sustentação paralelo ao plano da amostra. Sob essas condições, utiliza-se o campo externo para saturar a amostra ao longo de uma dada direção no plano, em seguida inverte-se o sentido desse campo e faz-se ele formar um ângulo fixo, α_c ,

ao plano da amostra. Aplica-se um valor de campo magnético conhecido e após a amostra se deslocar para o equilíbrio recoloca-se ela na posição inicial, utilizando um torque restaurador que é medido. Assim, obtém-se as curvas de τ vs B , como as que estão mostradas na figura 3.14.

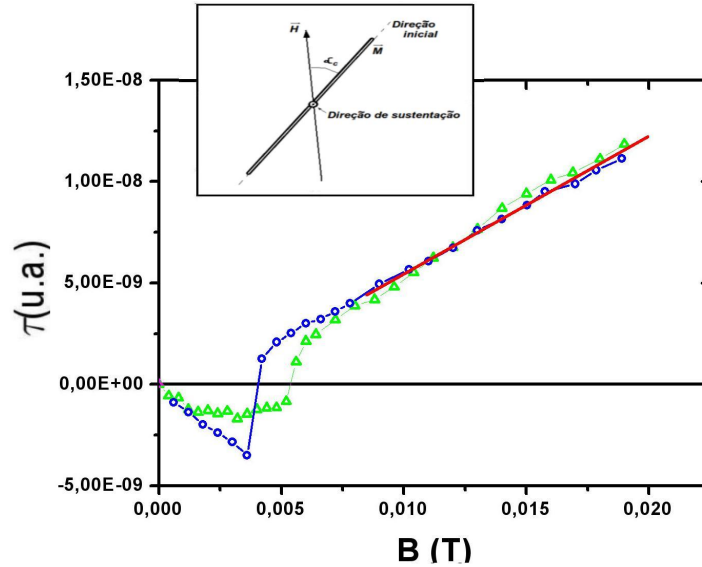


Figura 3.14: Curva τ vs B para a amostra A4 (500Å sobre vidro), a curva azul é feita para α_c formando 45° com a direção inicial, mostrada no topo da figura, estando o eixo fácil do plano paralelo a essa, e a curva verde é feita da mesma forma, agora, com o eixo de difícil magnetização do plano ao longo da direção inicial. A reta em vermelho é o ajuste linear feito, com a finalidade de determinar a magnetização de saturação, como será discutido em seguida.

Aqui cabe salientar que a quantidade de energia necessária para deslocar a magnetização para fora do plano é várias vezes maior que para provocar o mesmo deslocamento no plano. Assim sendo, para os valores de indução magnética que foram utilizados a magnetização mantém-se no plano da amostra durante todo o processo de medida.

A expressão para o torque atuante sobre a amostra nesse caso específico é dada por

$$\tau = mB \sin(\alpha_c). \quad (3.10)$$

Para se determinar o campo coercivo, ao longo da projeção do campo no plano da amostra, basta observar na curva τ vs B os valores em que o torque é nulo. Cada curva de τ vs B , com α_c fixo, apresenta dois cruzamentos por zero. O primeiro é na origem, o trivial, onde $\tau = 0$ pois $B = 0$. Na segunda situação, quando a curva evolui para valores positivos de torque, $\tau = 0$ devido ao momento magnético total da amostra ser nulo, o que caracteriza H_c . O valor de H_c associado ao B aplicado é dado por

$$H_c = \frac{B \cos(\alpha_c)}{\mu_o}. \quad (3.11)$$

Nas duas curvas da figura 3.14, é perceptível a diferença no valor do campo coercivo e na forma com que a curva de torque passa por ele. Essa diferença remete ao comportamento esperado ao longo dos eixos de fácil e de difícil magnetização. Ao longo do eixo fácil a inversão dos momentos magnéticos ocorre em um valor menor de campo de forma mais rápida e brusca à medida que a intensidade do campo vai sendo aumentada (como se observa na curva em azul). Para campo aplicado fora da direção fácil o campo coercivo H_c é maior e a inversão ocorre de forma mais lenta e gradual (como se observa na curva em verde). Esse é o mesmo comportamento observado nas curvas de magnetização apresentadas anteriormente na figura 3.11A.

A magnetização de saturação, por sua vez, é determinada a partir da inclinação da curva de τ vs B para valores de B acima da saturação, ajuste em vermelho na figura 3.14. Em tal condição os momentos magnéticos estão todos alinhados e o torque cresce linearmente com B , como se observa na equação 3.10. A magnetização de saturação será dada neste caso por

$$M_s = \frac{\frac{\Delta\tau}{\Delta B}}{V \sin(\alpha_c)}, \quad (3.12)$$

onde $\frac{\Delta\tau}{\Delta B}$ é o coeficiente linear da reta e V é o volume da amostra.

Como pode ser visto na figura 3.14, a inclinação das duas curvas, na região de campo acima da saturação, é a mesma, pois a magnetização de saturação depende apenas da estequiometria do material.

3.2.2 O torquímetro desenvolvido

Introdução

O magnetômetro de torque desenvolvido é baseado em um pêndulo de torção. A sua configuração básica consiste em manter a amostra fixa a um porta-amostras suspenso por um fio fino e condutor. Um eletroímã capaz de rodar em torno do sistema aplica um campo perpendicular a este eixo de suspensão. Por meio de um sensor de posição angular e de um controle realimentado, o torque exercido pelo campo sobre a amostra é contra-balanceado, isso é feito aplicando-se uma corrente a uma pequena bobina que está em torno do porta-amostra. Assim, surge um torque restaurador, ou contra-torque, que força o conjunto a voltar à posição inicial. Uma vez que os torques são iguais em módulo, determinamos o torque sobre a amostra pelo contra-torque utilizado, já que se conhece a corrente aplicada, a geometria da bobina de contra-torque e sua orientação com relação ao campo aplicado.

Componentes básicos do magnetômetro

O diagrama básico do magnetômetro desenvolvido pode ser visto na figura 3.15, onde podemos localizar os principais itens que compõe o equipamento.

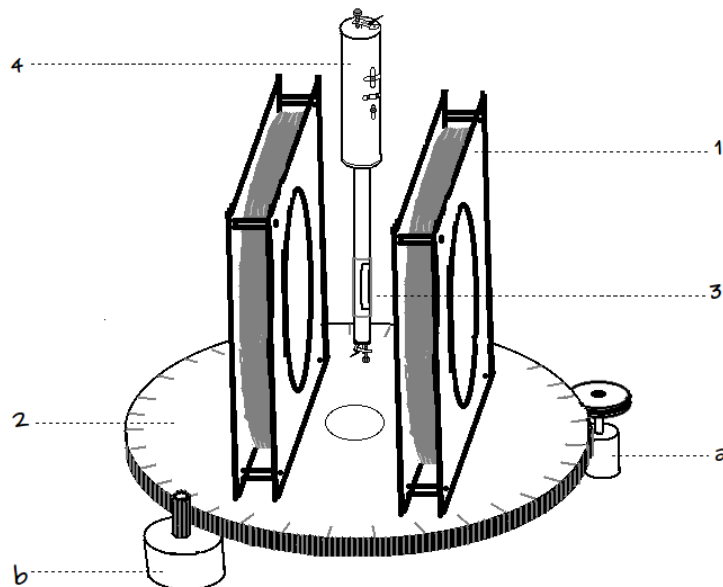


Figura 3.15: Magnetômetro de Torque e seus principais componentes. Os itens 1, 2, *a* e *b* representam o sistema responsável pela aplicação do campo externo e leitura do ângulo. Os itens 3 e 4 fazem parte do pêndulo de torção e indicam as posições onde encontram-se o porta-amostras e o sensor capacitivo, respectivamente.

Para gerar o campo magnético utiliza-se um par de bobinas de Helmholtz, item 1 na figura 3.15. Essa configuração é capaz de gerar um campo magnético bastante homogêneo em uma

ampla região no interior das bobinas. O raio das bobinas é de 12 cm e cada uma contém 600 espiras. O conjunto gera 1592 A/m, ou 20 Oe por ampère.

As bobinas encontram-se apoiadas sobre um disco de acrílico (2) de 24 cm de diâmetro capaz de girar em torno da amostra. Isto permite variar de 360° a direção do campo aplicado com relação a alguma direção de referência na amostra.

O conjunto central, na figura 3.15, contém o pêndulo de torção e os itens 3 e 4 localizam nele as posições do porta-amostra, que fica na região de campo homogêneo, e do sensor de posição angular.

O pêndulo de torção pode ser visto mais detalhadamente na figura 3.16. Nela, podemos ver melhor a localização do porta-amostras (5) em torno do qual é enrolada a bobina de contra-torque, cuja área é de 143 mm². No centro do porta-amostras existe uma fenda onde a amostra é fixada.

Ao se aplicar o campo e fazer com que a amostra fique sujeita a um torque precisa-se conhecer o valor desse torque. Para isso, o porta-amostras e o sensor de posição estão suspensos por um fio fino e condutor (item 6 na figura 3.16). O mesmo fio contorna o porta-amostras formando a bobina de contra-torque. O fio de suspensão permite que o conjunto varie sua posição até que o torque sobre a amostra seja equilibrado pelo torque associado à constante de torção do fio. Utiliza-se, então, a bobina de contra-torque para criar um torque contrário àquele sobre a amostra e fazer com que o porta-amostras retorne à posição inicial, o que é verificado pelo sensor de posição angular. Controlando-se o campo externo (\vec{H}) e a corrente (I) que passa por essa bobina de N espiras, e sabendo o valor da área (A), o valor do momento magnético associado a ela será dado diretamente pela equação 3.13. Por sua vez, o valor do contra-torque que ela cria será então dado pela equação 3.14.

$$\vec{m} = NIA\hat{n}, \quad (3.13)$$

$$\vec{\tau} = \vec{m} \times \mu_0\vec{H}. \quad (3.14)$$

Nas expressões acima \vec{n} é o versor normal à seção transversal das espiras e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Assim, então, determina-se o torque a que a amostra fica sujeita pela ação do campo externo.

Para controlar a posição da amostra, o porta-amostras encontra-se ligado através de uma haste rígida (7) a um sensor de posição angular (8) como pode ser visualizado também na figura

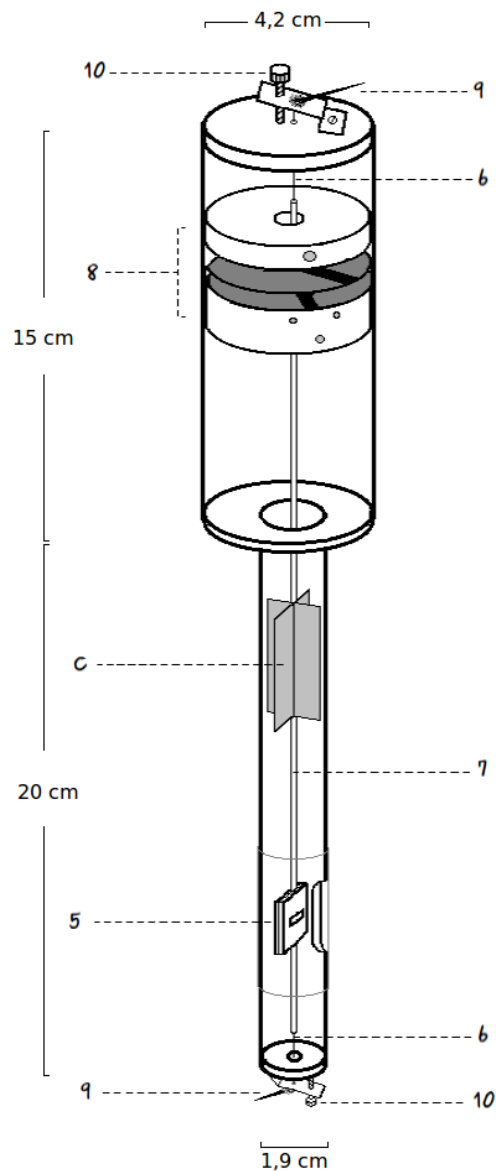


Figura 3.16: Pêndulo de torção e seus principais componentes. Em detalhe estão indicadas suas dimensões.

3.16. O funcionamento e arranjo das placas desse transdutor capacitivo é semelhante ao criado por Peters em 1989 [51] e pode ser melhor compreendido através da figura 3.17. A haste que vem do porta-amostras é ligada somente a placa central do arranjo de capacitores, de forma que o torque exercido sobre a amostra provoca um movimento rotativo dessa placa, que, por sua vez, produz um desbalanço na ponte capacitiva. Utiliza-se um amplificador síncrono tipo *lock-in* para se detectar e avaliar a posição angular da amostra, que por sua vez será proporcional ao desbalanço do arranjo capacitivo e à tensão lida pelo *lock-in*. Para uma análise mais aprofundada do sensor recomenda-se a referência [51].

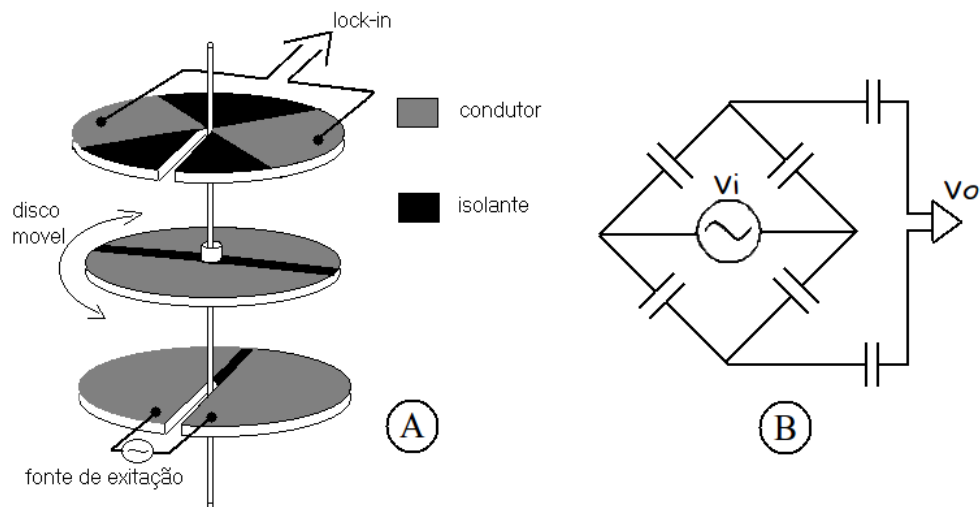


Figura 3.17: Sensor de Posição Angular. A) Arranjo de placas similar ao transdutor capacitivo linear desenvolvido por Randall Peters. B) Diagrama elétrico do sensor.

Ainda na figura 3.16 pode-se observar, nas extremidades da balança de torção, dois terminais de contato (9). Eles são ligados ao fio condutor que sustenta o porta-amostras e o sensor, e servem para ligar esse fio a uma fonte de corrente que alimentará a bobina de contra-torque. Também podem ser vistos, na mesma figura, dois esticadores (10) responsáveis por tensionar o fio que mantém o pêndulo suspenso de forma estável.

Implementos

Vizando tornar mais práticas, precisas e exatas as medidas realizadas pelo magnetômetro, foram implementados alguns itens adicionais ao sistema básico descrito anteriormente. Essas implementações foram basicamente quatro e estão discutidas a seguir.

Sistema de controle e leitura do ângulo

Para melhorar o movimento de giro das bobinas de Helmholtz e tornar menos brusca a variação da direção do campo externo foi colocado um motor de passo junto ao disco de acrílico para promover a rotação das bobinas, como pode ser visto no item *b* da figura 3.15. A proporção entre as revoluções do motor e das bobinas é de 17 para 1. Como a rotação máxima do motor é de 340 rpm, o tempo mínimo para se obter uma curva de torque é de 36 segundos. Uma rotação mais contínua e estável, portanto prática para as medidas, é obtida com uma rotação de 5 rpm, e assim, um tempo de 3,5 minutos.

A determinação do ângulo entre o campo externo e uma dada direção na amostra é feita através da leitura de uma tensão proporcional ao ângulo. Essa tensão é produzida por um divisor

de tensão, composto por uma fonte de tensão e um potenciometro linear multivoltas (item *a* na figura 3.15). O eixo do potenciometro é acionado pelo movimento do disco de base das bobinas de Helmholtz.

Esses acréscimos ao sistema de posicionamento das bobinas possibilitaram uma significativa diminuição no ruído das curvas e uma varredura mais contínua e precisa da direção do campo aplicado.

Sistema de amortecimento

A fim de atenuar o movimento oscilatório do pêndulo de torção foi fixado um amortecedor junto à haste rígida, item *c* da figura 3.16. Ele é confeccionado em papel e aumenta o atrito com o ar no interior do tubo, permitindo uma maior rapidez e exatidão na aquisição dos dados.

Calibração

Em certas situações a determinação do torque restaurador não é conveniente, como por exemplo para ângulos próximos ao 90° ou ao 270° . Nesses casos a corrente utilizada pode ser elevada, aquecendo em demasia o fio de suspensão e deslocando verticalmente a placa rotativa do sensor. Para evitar isto, antes de cada medida passou-se a obter duas relações que permitem evitar a aplicação de contra-torque elevados.

Utilizando o torque restaurador, primeiramente relaciona-se o sinal de tensão do sensor ao valor do contra-torque necessário para anular o torque sobre a amostra. Essa é uma relação linear que permite que se saiba, posteriormente, qual o valor do torque atuante sobre a amostra, analisando-se o sinal de tensão. Todavia, ao determinar-se o torque dessa forma necessita-se de uma correção no ângulo entre a direção da amostra e o campo aplicado. Isso porque a amostra se desloca da posição inicial para uma posição de equilíbrio determinada pelo torque associado ao campo e àquele associado a constante de torção do fio, assim, o ângulo medido pelo potenciômetro necessita da subtração do quanto a amostra está deslocada dessa posição inicial.

Esse desvio é corrigido com a segunda relação que se determina antes de cada medida. Nessa, coloca-se o plano da amostra, agora, paralelo ao eixo de sustentação do porta-amostras e também paralelo ao campo externo, e realiza-se pequenas variações de posição angular em torno dessa posição. Como usa-se um campo razoavelmente alto, mas não o suficiente para retirar a magnetização do plano (o que necessitaria uma energia bem maior) tem-se a garantia que os pequenos ângulos que são lidos correspondem realmente ao deslocamento do porta-amostras.

Assim, através da relação sinal-ângulo pode-se obter, juntamente com a informação da relação anterior, o valor da constante de torção do pêndulo. Medindo-se a deflexão angular da amostra e conhecendo-se a constante de torção do fio de suspensão pode-se determinar o torque sobre a amostra. Essa calibração, além de diminuir muito o tempo das medidas, também contribui para eliminação dos erros que ocorrem a medida que se trata com pequenos valores de torque, pois esses necessitam de pequenas correntes passando pela espira, o que é de difícil ajuste manual. A figura 3.18 apresenta estas duas relações descritas acima e que permitem a determinação da constante de torção.

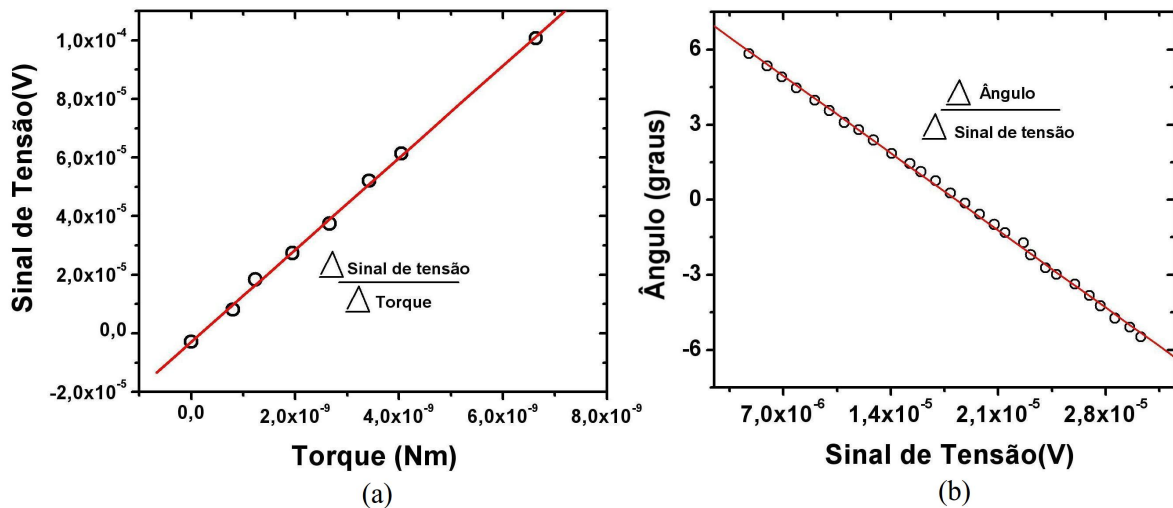


Figura 3.18: Medidas de calibração feitas durante o ajuste.

Automatização

Uma vez que as implementações que foram feitas possibilitam uma manipulação remota de todas as partes do sistema durante a medida, optou-se por desenvolver softwares de controle usando a plataforma HP-Vee. Para executar o programa usado para obtermos a curva de torque vs ângulo, por exemplo, um microcomputador é acoplado junto com o amplificador *lock-in* e realiza o controle do motor de passos, da intensidade do campo externo e adquire os sinais de tensão, tanto do sensor angular da amostra quanto do sensor angular do campo. Com esses dados obtem-se a curva de torque vs ângulo. A interface dos programas desenvolvidos, que realizam as duas formas de medidas de torque anteriormente discutidas, e o diagrama de todo o sistema estão apresentados, respectivamente, nas figuras 3.19 e 3.20.

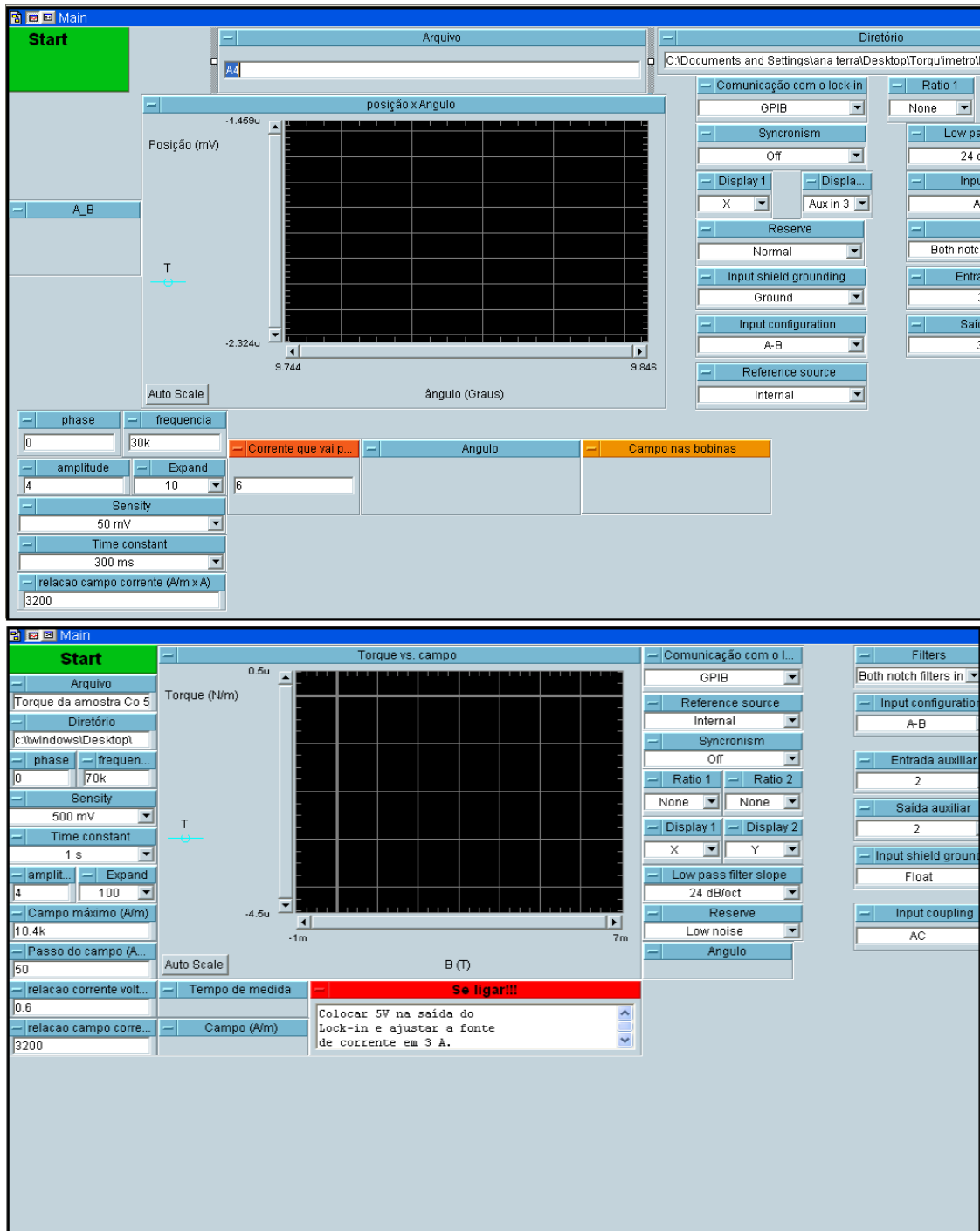


Figura 3.19: Interfaces dos programas desenvolvidos. Na parte superior o programa torque vs ângulo e na parte inferior torque vs indução magnética.

Sensibilidade

O magnetômetro descrito está operante desde o segundo semestre de 2009 e o período investido para sua montagem e automação foi em torno de 7 meses, um tempo curto se comparado ao investido por Penoyer [37] que foi de dois anos. Nesse tempo muitas foram as correções e melhoras alcançadas para que se chegar a esse produto final, utilizando aparatos e equipamentos

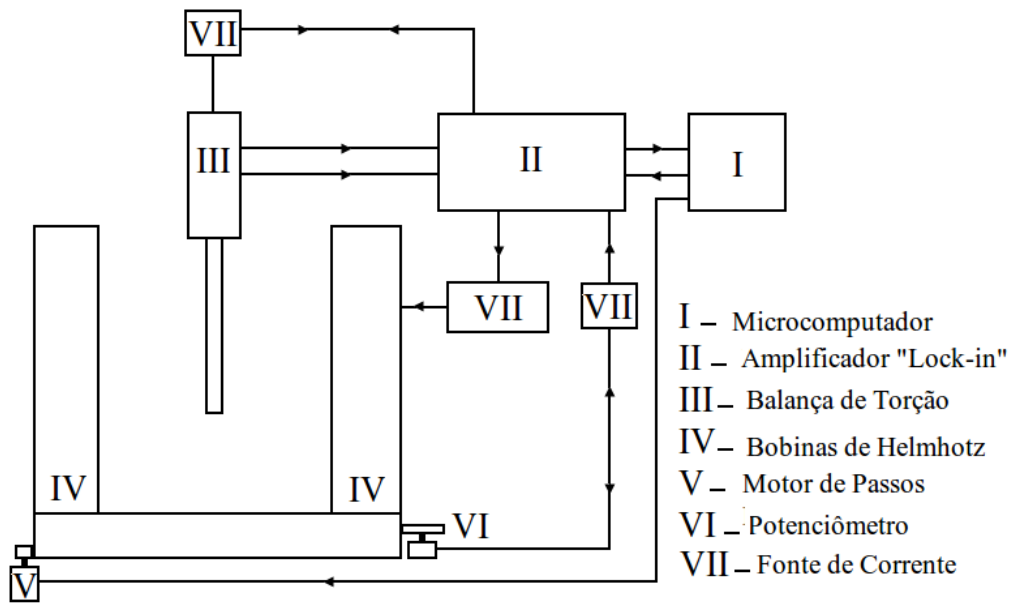


Figura 3.20: Diagrama que representa todo o sistema montado.

considerados simples para pesquisas feitas nessa área.

A realização de todos esses aperfeiçoamentos resultou em uma significativa redução do ruído apresentado pelo equipamento anteriormente. Contudo, esse apresenta algumas pequenas variações entre uma calibração e outra, motivo pelo qual antes de toda a medida o sistema deve ser recalibrado. Há também a influência de fatores como estabilidade da rede elétrica, trânsito de pessoas próximas ao equipamento e até mesmo pequenas correntes de ar que podem surgir a medida que se tem um leve aquecimento das bobinas de Helmholtz [1]. O ruído normalmente encontra-se em torno de um valor correspondente a um torque de $6 \times 10^{-11} \text{ Nm}$ ou $6 \times 10^{-4} \text{ dina-cm}$, nos indicando a sensibilidade máxima que pode ser atingida pelo instrumento.

Como mencionado no início, essa alta sensibilidade é necessária para se trabalhar com anisotropia planar em filmes finos. O aparelho desenvolvido é capaz de medir torques, por exemplo, oito ordens de grandeza abaixo daquele desenvolvido por Miller [35], uma ordem abaixo do aparelho desenvolvido por Doyle [40]; contudo, uma ordem de grandeza acima do aparelho desenvolvido por Humphrey [1]. Se a análise for para o momento que pode ser medido, ao invés do torque mínimo, levando em conta a indução máxima que é alcançada pelas bobinas atuais, chega-se a um valor de $3 \times 10^{-9} \text{ Nm/T}$ ou $3 \times 10^{-6} \text{ emu}$; estando, juntamente com o AGFM, entre os equipamentos mais sensíveis disponíveis no LMMM para medidas de magnetização.

4 Resultados e discussão

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos como descrito ao longo desse trabalho. A forma como serão apresentados leva em conta, além da ordem cronológica com que as medidas foram feitas, uma forma que facilite a compreensão do estudo realizado.

4.1 Medidas de magnetização e ajuste numérico

Como já mencionado, uma das formas de caracterização magnética dos filmes produzidos foi através de medidas de magnetização. Elas foram feitas em ambos os conjuntos de amostras que estão apresentados na tabela 3.1. Para o conjunto 1, sobre vidro, as medidas foram feitas utilizando o AGFM e para o conjunto 2, sobre silício, foi utilizado o VSM, isso devido a diferença dos porta-amostras e como cada um deles se adequava aos conjuntos.

A figura 4.1 apresenta as curvas de magnetização normalizadas obtidas para os filmes de *Co* do conjunto 1. As curvas mostram as medidas feitas em duas direções $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$, onde θ é agora definido como o ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção no filme que é definida como perpendicular ao movimento do substrato sobre o canhão durante a deposição, que a princípio definiria o eixo fácil induzido pelo processo de deposição.

Nesse grupo, a dependência angular das curvas de magnetização para todas as amostras indica um comportamento magnético típico de amostras com anisotropia uniaxial com eixo de fácil magnetização em $\theta = 0^\circ$.

A figura 4.2 mostra as curvas de magnetização normalizadas obtidas para os filmes do conjunto 2. Aqui também são apresentadas somente as curvas para $\theta = 0^\circ$ e 90° .

As amostras mais espessas desse conjunto apresentaram um caráter claramente uniaxial, no entanto as amostras mais finas merecem uma atenção especial. As curvas para a amostra A6 (100Å), entre 0° e 90° , apontam a existência de um eixo que apresenta maior facilidade à magnetização do que as direções vizinhas. Esse eixo está em torno de $\theta = 50^\circ$. A figura 4.3

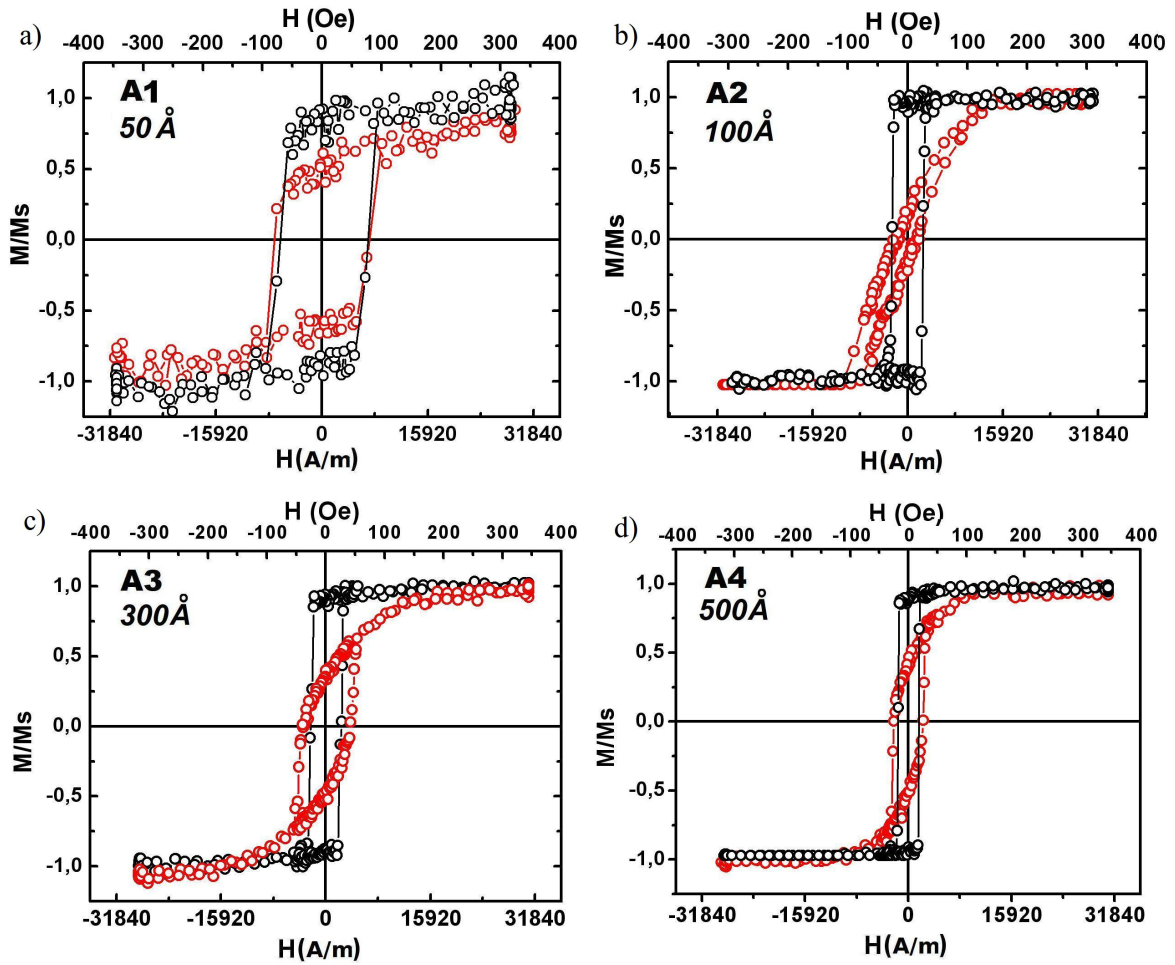


Figura 4.1: Curvas de magnetização normalizadas para os filmes de Co sobre vidro (conjunto 1), medidas no AGFM. Por simplicidade são mostradas apenas as amostras para $\theta = 0^\circ$, em preto, e $\theta = 90^\circ$, em vermelho, que correspondem, respectivamente, a direção perpendicular e paralela ao movimento do substrato durante a deposição.

mostra as histereses medidas ao longo dessa direção e em direções vizinhas. Observa-se então que não se pode inferir um comportamento tipicamente uniaxial a todo o conjunto 2.

A amostra A5 (50 Å) não pode ser estudada, através dessa técnica, devido a dificuldade de se obter boas medidas de magnetização, em função da espessura reduzida da amostra.

Das curvas de magnetização, obtém-se também o campo no qual as amostras saturam. A realização das medidas de torque, que visam determinar as constantes de anisotropia, devem ser feitas com um campo acima de H_s , no entanto, não muito acima a fim de não tirar a magnetização do plano da amostra num eventual desalinhamento entre o plano da amostra e o campo aplicado. Além disso, segundo Kouvel [52], ao se buscar as constantes de anisotropia em amostras circulares, deve-se tomar um cuidado especial em relação ao campo utilizado. Ele afirma que pode existir uma dependência do valor da constante determinada com o campo externo aplicado devido à não saturação das bordas do filme circular. Nesse trabalho será utilizado o

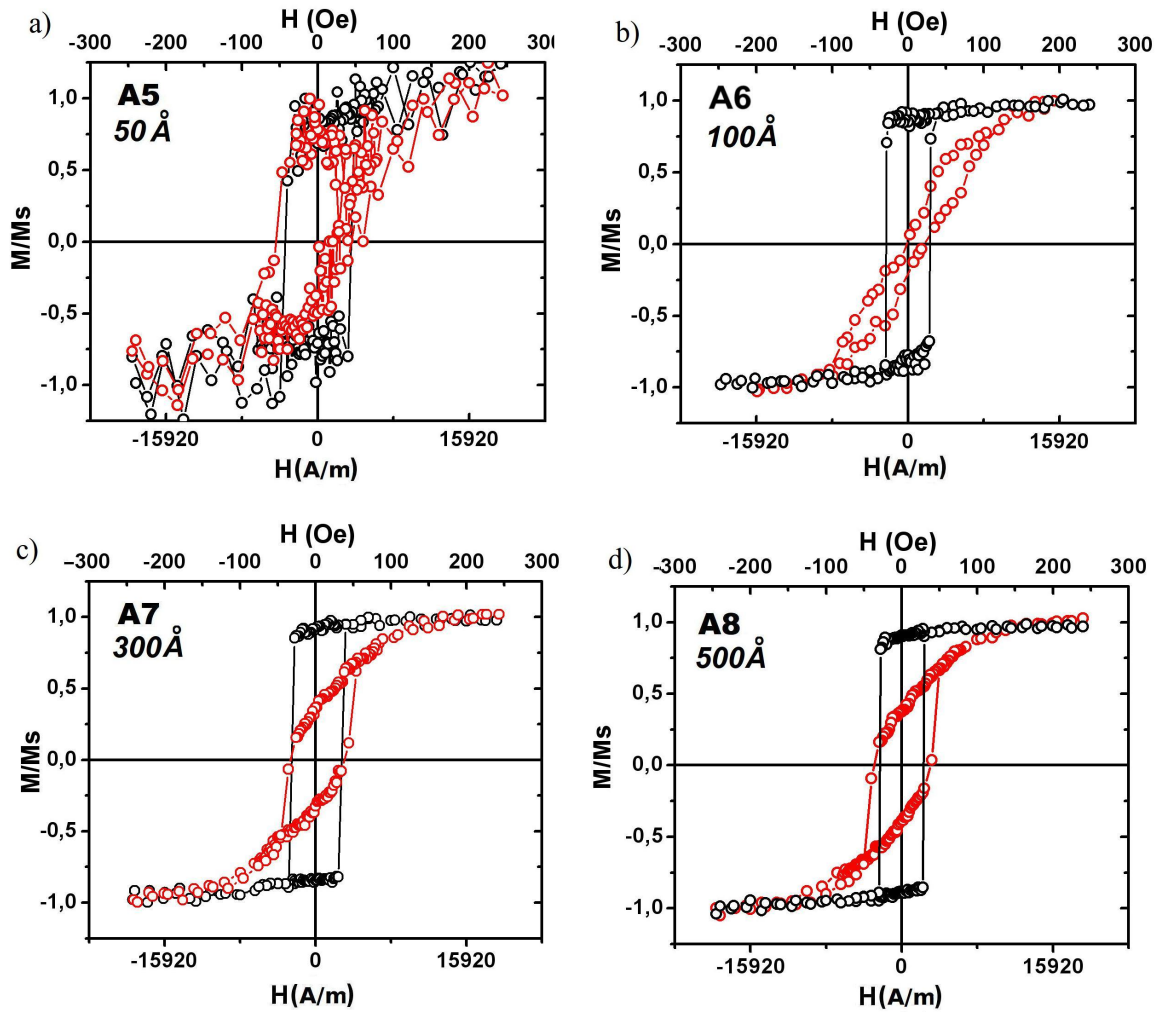


Figura 4.2: Curvas de magnetização normalizadas para os filmes de Co sobre Silício (conjunto 2), medidas no VSM. São mostradas apenas as amostras para $\theta = 0^\circ$, em preto, e $\theta = 90^\circ$, em vermelho, em relação a direção perpendicular e paralela ao movimento do substrato durante a deposição.

mesmo valor de campo em todas as curvas de torque. Após a análise das curvas de magnetização, optou-se por utilizar um campo em torno de 14 kA/m (180 Oe).

Uma vez obtidas as curvas de magnetização, agora são apresentadas as simulações das curvas de magnetização para as amostras mais espessas de cada conjunto, como o descrito na seção 3.1.4. O principal objetivo das simulações é ajudar a encontrar a configuração energética que possibilite descrever o comportamento das amostras estudadas e comparar o valor das constantes de anisotropias obtidas com aquelas que serão medidas diretamente pela magnetometria de torque.

O comportamento magnético uniaxial observado nas curvas de magnetização foi comprovado através das simulações numéricas, baseadas no método de minimização da energia do sistema, descrito na seção 3.1.4. Em uma situação geral, são considerados os termos de energia

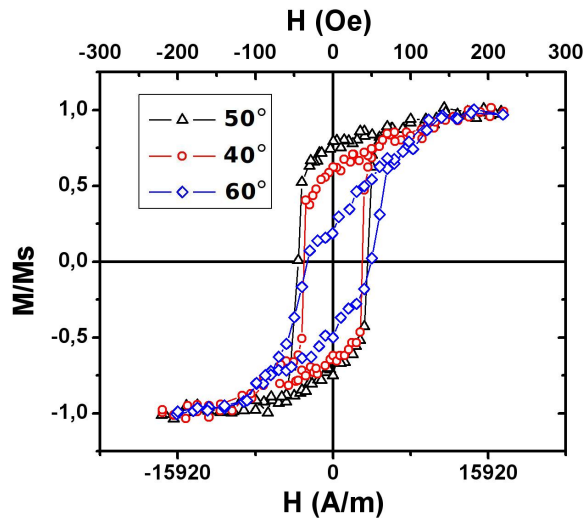


Figura 4.3: Curvas de magnetização normalizadas para a amostra A6, 100Å sobre Silício. Os ângulos indicados na figura são em relação à direção perpendicular a movimentação do substrato.

Zemann, anisotropia uniaxial, magnetostática e magnetoelástica. Todavia, como as amostras mais espessas tem um comportamento uniaxial claro, utilizou-se apenas os dois primeiros termos para a realização dos cálculos.

É importante mencionar que se considera a amostra formada por um único domínio, ou seja, $M = M_s$ em todas as situações. Sendo assim, a inversão da magnetização de um sentido para outro, na direção do campo aplicado externamente, deve ser através do mecanismo de rotação coerente da magnetização.

Para facilitar a notação dos ângulos e haver uma relação direta entre os ângulos empregados nas simulações, figura 3.9, com o ângulo θ , definido como o ângulo formado com a direção perpendicular a direção de movimento do substrato durante a deposição das amostras, foram considerados o eixo z orientado na direção normal ao plano do filme, enquanto que o eixo x orientado na direção perpendicular ao movimento do substrato sobre o canhão durante a deposição. Ou seja, para o eixo fácil, que é a curva de magnetização obtida para $\theta = 0^\circ$, $\rho_H = 90^\circ$ e $\phi_H = 0^\circ$, enquanto que para $\theta = 90^\circ$, curva de magnetização relativa ao eixo duro, $\rho_H = 90^\circ$ e $\phi_H = 90^\circ$.

A figura 4.4 superpõe as curvas medidas e os ajustes que foram feitos para a amostra A4 (500 Å sobre vidro). Para as duas curvas apresentadas, foram mantidos fixos os parâmetros da amostra $M_s = 1422 \text{ emu/cm}^3$ (1422 kA/m), valor para o *Co bulk* [2], $K_{an} = 39100 \text{ erg/cm}^3$ (3910 J/m³), sendo que $\rho_{an} = 90^\circ$ e $\phi_{an} = 0^\circ$, ou seja, anisotropia no plano do filme, e o campo magnético, $\rho_H = 80^\circ$, sendo somente variado o ângulo ϕ_H .

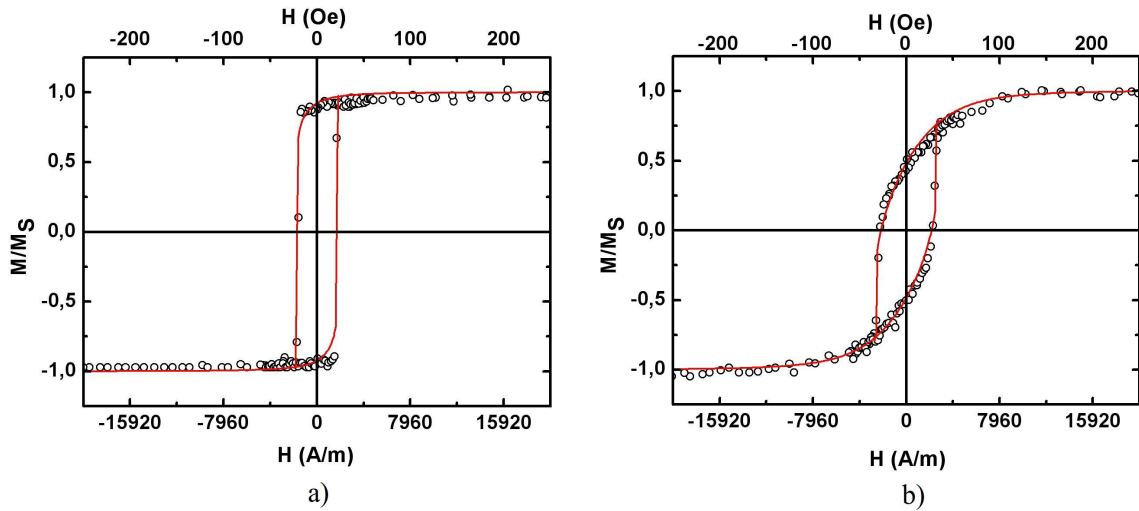


Figura 4.4: Curvas de magnetização normalizadas, juntamente com as simulações, para a amostra A4 (500 Å sobre substrato de vidro). Os pontos correspondem a medida experimental e a linha contínua à simulação. Em a) tem-se a medida de magnetização feita ao longo do eixo fácil, $\theta = 0^\circ$, e a simulação, com parâmetros $\rho_H = 80^\circ$ e $\phi_H = 38^\circ$, $M_s = 1422 \text{ emu/cm}^3$, $K_{an} = 39100 \text{ erg/cm}^3$, sendo que $\rho_{an} = 90^\circ$ e $\phi_{an} = 0^\circ$. Em b) tem-se a curva obtida para o eixo duro $\theta = 90^\circ$, e a simulação, com $\phi_H = 105^\circ$ e os demais parâmetros idênticos aos utilizados na simulação anterior.

Para se chegar a melhores ajustes permitiu-se que o ângulo ϕ_H pudesse variar em torno das posições 0° e 90° . Assim, para a curva com $\theta = 0^\circ$, o melhor ajuste foi obtido utilizando $\phi_H = 38^\circ$, enquanto que na curva com $\theta = 90^\circ$, foi utilizado $\phi_H = 105^\circ$. Este fato pode estar associado a pequenos desvios na orientação da magnetização, originados por eventuais erros de marcação da direção logo após a deposição ou durante o corte da amostra, ou ainda, ao posicionamento da amostra na haste do magnetômetro para a medida experimental.

Aqui se percebe que as curvas simuladas apresentam boa concordância com os dados obtidos experimentalmente. Assim, percebe-se, em vista dos termos de energia considerados, que a energia de anisotropia uniaxial, induzida pelo sistema de deposição, e a magnetostática, que favorece a orientação da magnetização no plano da amostra, são os principais termos responsáveis pela anisotropia no plano do filme, tendo como eixo de fácil magnetização $\theta = 0^\circ$. O valor de K_{an} aponta a ordem de grandeza para comparação com o valor encontrado através da medida de torque.

A figura 4.5 apresenta as curvas de magnetização normalizadas e calculadas para a amostra A8 (500 Å sobre Silício). Para essas curvas foram considerados os mesmos termos de energia e M_s usados para a amostra A4. Aqui $K_{an} = 46200 \text{ erg/cm}^3$ ($4621,5 \text{ J/m}^3$) e as orientações do eixo de anisotropia e aplicação do campo foram $\rho_{an} = 90^\circ$, $\phi_{an} = 0^\circ$ e $\rho_H = 80^\circ$, sendo variado o ângulo ϕ_H .

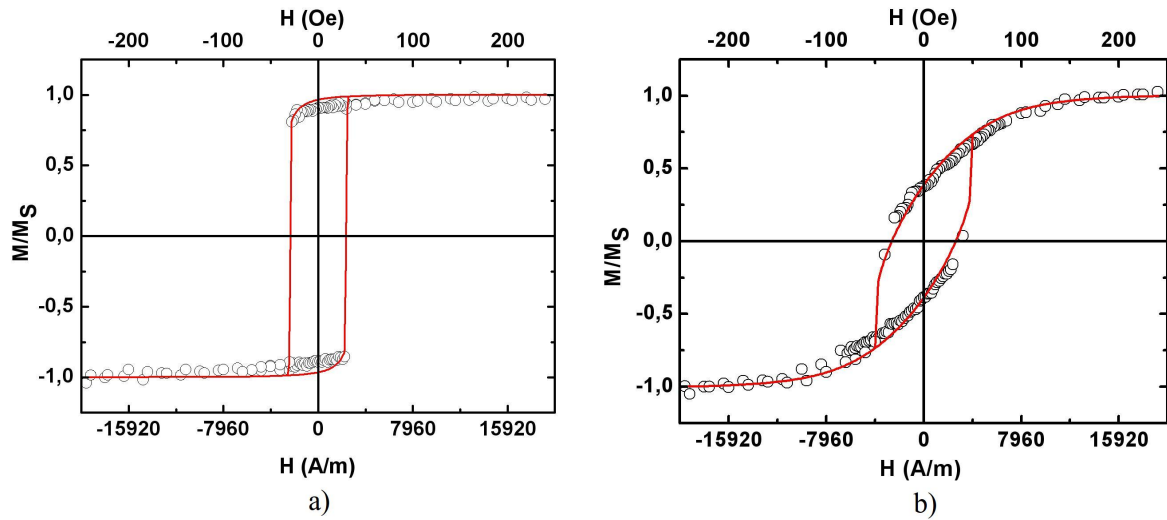


Figura 4.5: Curvas de magnetização normalizadas e calculadas, para a amostra A8 (500 Å sobre substrato de Silício). Os pontos correspondem a medida experimental e a linha contínua à simulação. Em a) tem-se a medida de magnetização que foi obtida no eixo fácil, $\theta = 0^\circ$, e a simulação, com parâmetros $\rho_H = 80^\circ$ e $\phi_H = 30^\circ$, $M_s = 1422 \text{ emu/cm}^3$, $K_{an} = 46200 \text{ erg/cm}^3$, sendo que $\rho_{an} = 90^\circ$ e $\phi_{an} = 0^\circ$. Em b) tem-se a curva obtida para o eixo duro $\theta = 90^\circ$, e a simulação, com $\phi_H = 100^\circ$ e os demais parâmetros idênticos aos utilizados na simulação anterior.

Assim como antes, o melhor ajuste, na curva com $\theta = 0^\circ$, foi obtido com $\phi_H = 30^\circ$, enquanto que na curva $\theta = 90^\circ$, $\phi_H = 100^\circ$. Novamente, a diferença angular dos ângulos pode ter ocorrido pelas mesmas causas anteriormente citadas.

A respeito da amostra A8, pode-se perceber que as curvas calculadas apresentam boa concordância com os dados obtidos experimentalmente. Assim, pode-se dizer que a anisotropia induzida pelo sistema de deposição e a forma da amostra são os principais responsáveis pela anisotropia uniaxial e no plano, que é observada experimentalmente. O valor de K_{an} encontrado não difere significativamente do valor encontrado para a amostra do conjunto 1 e também será comparado ao valor obtido da curva de torque para essa amostra.

4.2 Medidas de torque e a sua análise

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as medidas de torque que foram realizadas nesse trabalho.

4.2.1 Determinação do campo coercivo e da magnetização de saturação

Para a determinação do campo coercivo e da magnetização de saturação das amostras foram realizadas medidas de τ vs B , descritas na seção 3.2.1. Esse tipo de medida é realizada com o

plano da amostra e o eixo do pêndulo de torção alinhados, conforme mostrado na figura 3.14. Além disso a direção de fácil magnetização é colocada ortogonal ao eixo do pêndulo.

A medida apresentada na figura 4.6 foi feita para a amostra A4 e através dela pode-se determinar a magnetização de saturação do filme de *Co* e o valor do campo coercivo da amostra equivalente a curva de magnetização na direção fácil. Considerando que a medida foi feita com $\alpha_c = 45^\circ$ e o volume da amostra, os valores de H_c e M_s da amostra são, respectivamente, de $1700 \pm 100 \text{ A/m}$ ($21 \pm 1,5 \text{ Oe}$) e $M_s = 1428 \pm 19 \text{ kA/m}$. O valor de H_c é semelhante àqueles encontrados nas curvas de magnetização e nas medidas de torque, mostradas nas figuras 3.11 e 3.13, e M_s foi muito próximo daquele aceito para o *Co bulk* [2].

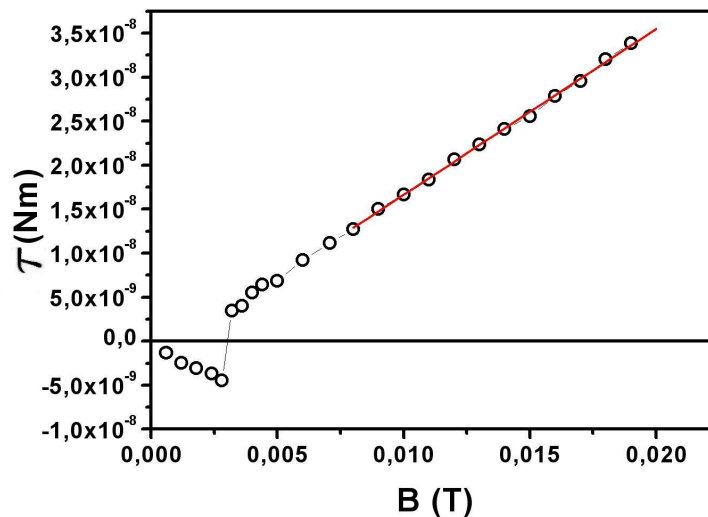


Figura 4.6: Medida de τ vs B para a amostra A4 (500 Å sobre vidro). Essa foi realizada com o plano da amostra a 45° da direção de aplicação do campo magnético externo. A reta vermelha é o ajuste linear feito.

Os volumes das amostras foram determinados através da multiplicação direta da área dos discos pela espessura real das amostras. Como o objetivo visado em tais medidas é o de comparar grandezas tomou-se o cuidado de se utilizar as mesmas máscaras para os filmes de mesma espessura nominal. Assim, este método não interfere significativamente nas análises que foram feitas.

Como a determinação dos parâmetros M_s e K_s depende do volume das amostras é necessário a realização de medidas de difração de raio-X para aferir a espessura de cada amostra. As medidas de difração de raio-X a baixo ângulo foram utilizadas somente para a análises da espessura, a rugosidade, por sua vez, será investigada pelas imagens obtidas com o AFM.

As medidas foram realizadas com o equipamento descrito na seção 3.1.3, na configuração

$\theta - 2\theta$. Com a realização da medida e a localização das franjas de Kiessig, pode-se construir um gráfico do vetor de espalhamento ($q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$) versus o índice da franja, onde λ é o comprimento de onda característico do raio-X. Esse gráfico deve ter um comportamento linear e sua inclinação (R.T.) está relacionada com a espessura do filme (t), por

$$t = \frac{2\pi}{R.T.} \quad (4.1)$$

Na Figura 4.7 estão apresentadas as difrações de raios-X a baixo ângulo para todas as amostras, com exceção das menos espessas (A1 e A5), visto que não foi possível identificar os picos de Bragg nas curvas medidas. Para cada amostra foi encontrada, através do cálculo feito pela equação 4.1, a espessura real, como apresentadas anteriormente na tabela 3.1.

4.2.2 Determinação das constantes de anisotropia

A figura 4.8 apresenta as curvas de τ vs α feitas para o conjunto de amostras crescidas sobre vidro. Juntamente com as medidas experimentais estão os ajustes feitos usando a expressão 3.9. Percebe-se, pela forma da curva, que o caráter uniaxial da anisotropia é menos evidente nas amostras de menor espessura.

A figura 4.9 apresenta as curvas de torque para o conjunto de amostras crescidas sobre substrato de silício. A linha sobre os pontos experimentais é um ajuste usando a equação 3.9. Nesse conjunto se percebe, de uma forma ainda mais clara, a perda do caráter uniaxial da anisotropia nas amostras mais finas.

A existência de um segundo eixo de anisotropia pode ser percebida já na curva de torque para a amostra A6, de 100 Å. Em torno de 50° percebe-se uma pequena redução (em módulo) do torque, indentificando a orientação do novo eixo. As curvas de magnetização apresentadas na figura 4.3, já apontavam esse fato. A figura 4.10 apresenta um paralelo entre as curvas de magnetização e de torque para a amostra A6.

Para o ajuste das curvas de torque das amostras menos espessas, de ambos os conjuntos, foi necessário a consideração de um terceiro termo na expressão de energia. A evolução com a espessura das constantes de anisotropia uniaxiais estão apresentados na figura 4.11.

Verifica-se na figura 4.11A, para o conjunto 1, que os termos de anisotropia K_2^{ef} e K_3^{ef} são bastante relevantes para as menores espessura, perdendo importância frente a K_1^{ef} a medida que o valor da espessura aumenta. O ítem C, dessa mesma figura, apresenta os valores de K_2^{ef} e K_3^{ef} normalizados a K_1^{ef} , a fim de mostrar a importância dos termo adicionais. Da mesma figura,

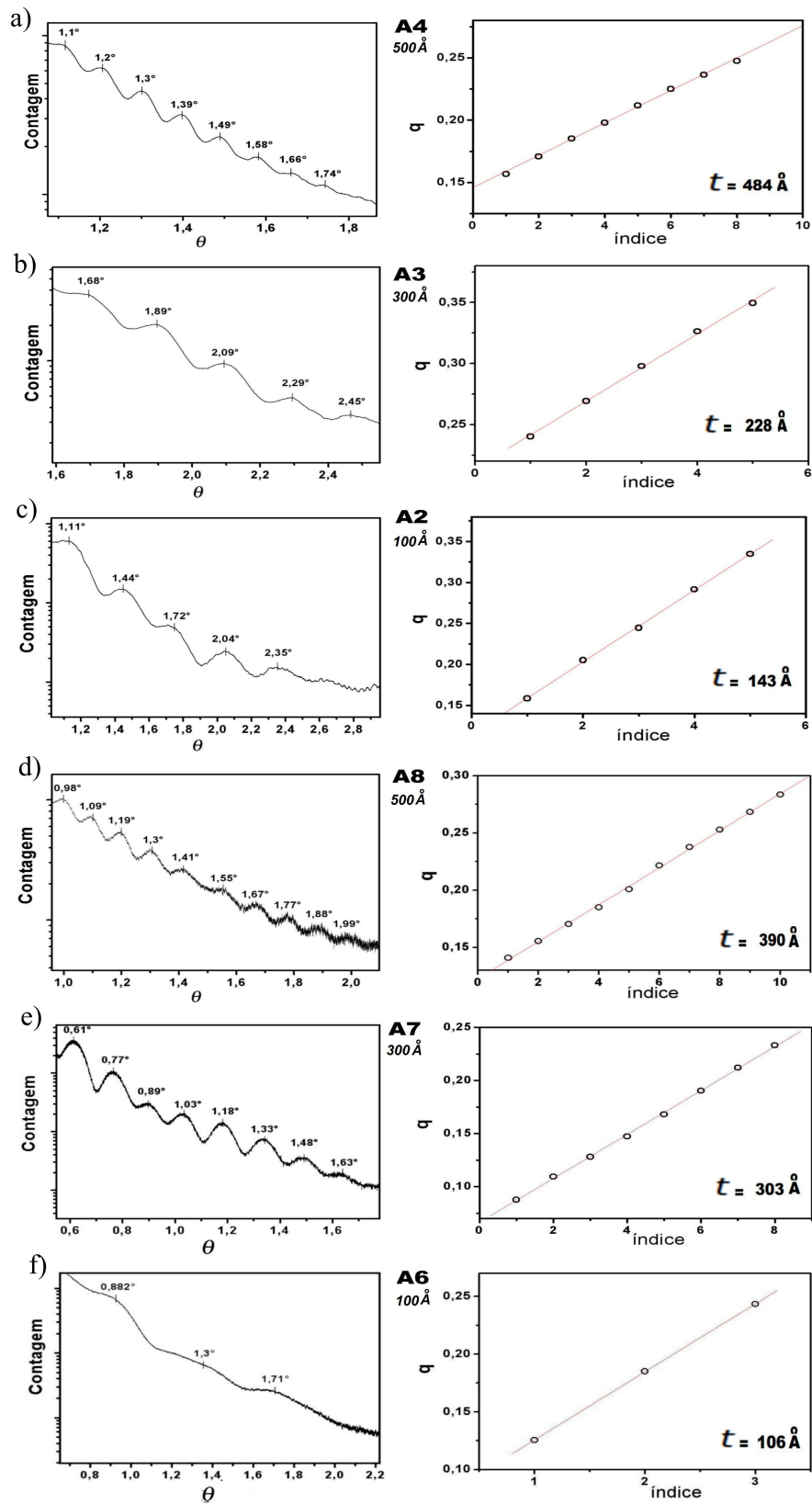


Figura 4.7: Medidas feitas para a obtenção da espessura das amostras. A esquerda as medidas de difração de raio-X a baixo ângulo e a direita o gráfico do vetor espalhamento a partir do qual foi calculada a espessura t .

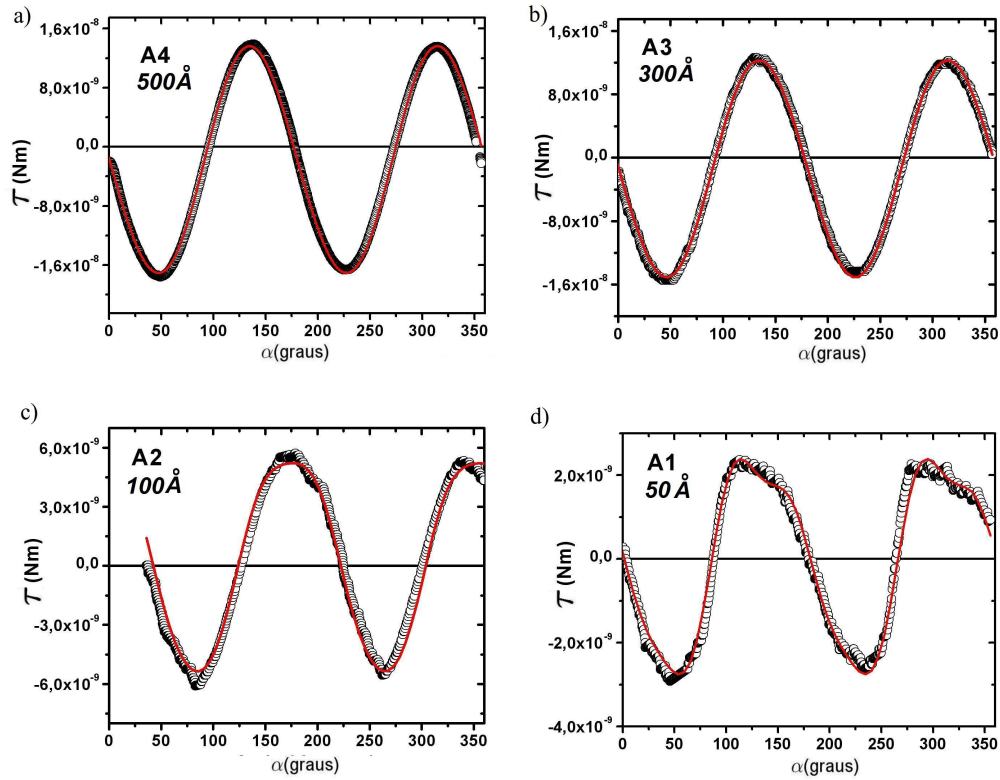


Figura 4.8: Medidas de τ vs α para as amostras do conjunto 1. Essas foram realizadas utilizando um campo de 14328 A/m (180 Oe), campo esse em que todas as amostras encontram-se saturadas. Em vermelho tem-se os ajustes realizados pela equação 3.9.

percebe-se para as amostras A3 e A4 (maiores espessuras) que somente o primeiro termo de anisotropia é suficiente para um bom ajuste das curvas de torque e para a descrição da energia de anisotropia, em outras palavras, o caráter uniaxial da amostra é bastante acentuado.

A figura 4.11B apresenta a evolução com a espessura das constantes de anisotropia do conjunto 2, percebe-se uma queda das constantes K_2^{ef} e K_3^{ef} bastante semelhante ao que ocorre no conjunto 1, porém menos acentuada. Também como no conjunto 1, essas constantes perdem relevância frente a K_1^{ef} a medida que a espessura aumenta, conforme apresentado na figura 4.11C.

De modo geral K_2^{ef} e K_3^{ef} tem um caráter monotônico decrescente, para ambos os conjuntos, diferentemente de K_1^{ef} , o qual tem uma tendência de elevação quando os demais termos são menos importantes. Além disso percebe-se que os valores de K_1^{ef} , dos dois conjuntos, tendem ao mesmo valor para as espessuras maiores.

A tabela 4.1 apresenta uma comparação entre as constantes de anisotropia obtidas através dos ajustes das curvas de torque e dos ajustes das curvas de magnetização. Embora, haja uma grande diferença entre os valores determinados pelas duas técnicas ($\approx 50\%$) elas confirmam

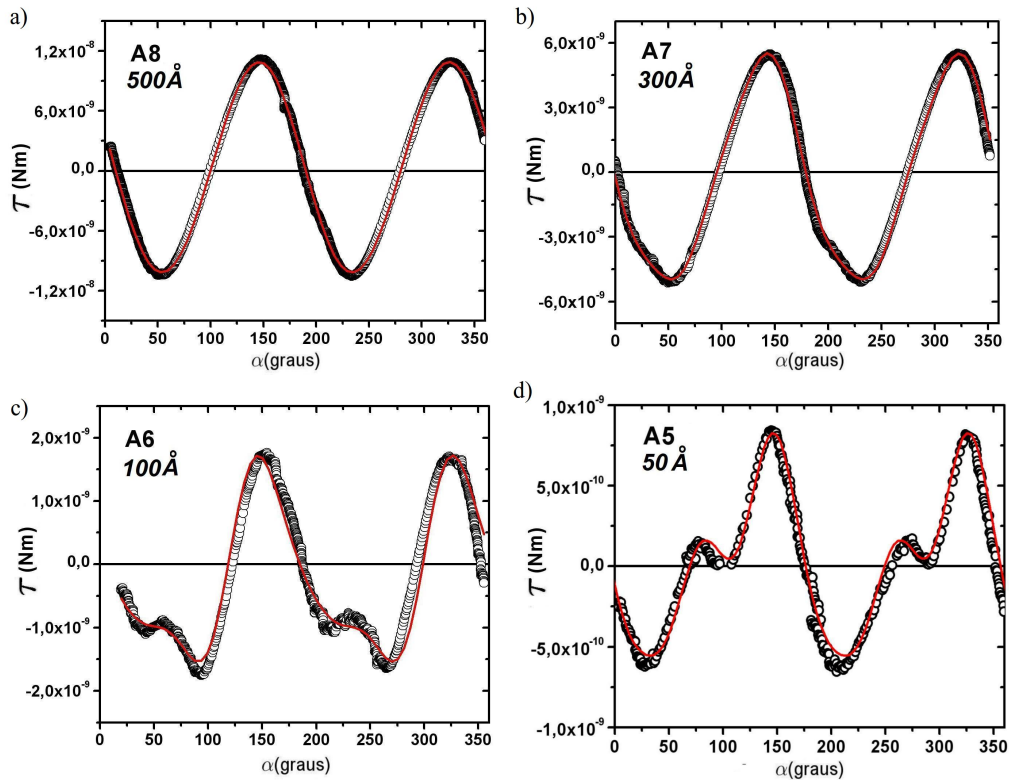


Figura 4.9: Medidas de τ vs α para as amostras do conjunto 2. Essas foram realizadas, assim como as medidas do conjunto 1, utilizando um campo de 14328 A/m ou 180 Oe . Em vermelho tem-se os ajustes realizados pela equação 3.9.

que as amostras mais espessas (A4 e A8) possuem anisotropia uniaxial.

Tabela 4.1: Constantes de anisotropia uniaxiais para as amostras A4 e A8, ambas com espessuras nominais de 500 \AA . K_1^{ef} é a constante obtida pelo ajuste das curvas de torque e K_{an} é o valor obtido pelos cálculos computacionais das curvas de magnetização.

Amostra	$K_1^{ef} (\text{J/m}^3)$	$K_{an} (\text{J/m}^3)$
A4	7700	3910
A8	6700	4620

Essa diferença entre os parâmetros obtidos pelas duas técnicas pode ser devido ao fato de que, na simulação, apenas a rotação coerente foi considerada [53]. Como nesse caso H_c é determinado principalmente pelo valor da anisotropia e da orientação do campo, um valor baixo de K_{an} pode ser devido à desconsideração de movimento de paredes de domínio, que por sua vez reduziu H_c . Se o termo de movimento de paredes fosse levado em conta, provavelmente um valor maior de K_{an} seria obtido do ajuste da curva de magnetização.

Somado a isso, existem os erros relativos aos ângulos de medição, que nos resultados dos cálculos computacionais foram mencionados como referentes ao posicionamento da amostra. Assim o posicionamento da amostra em relação ao campo aplicado pode ter apresentado al-

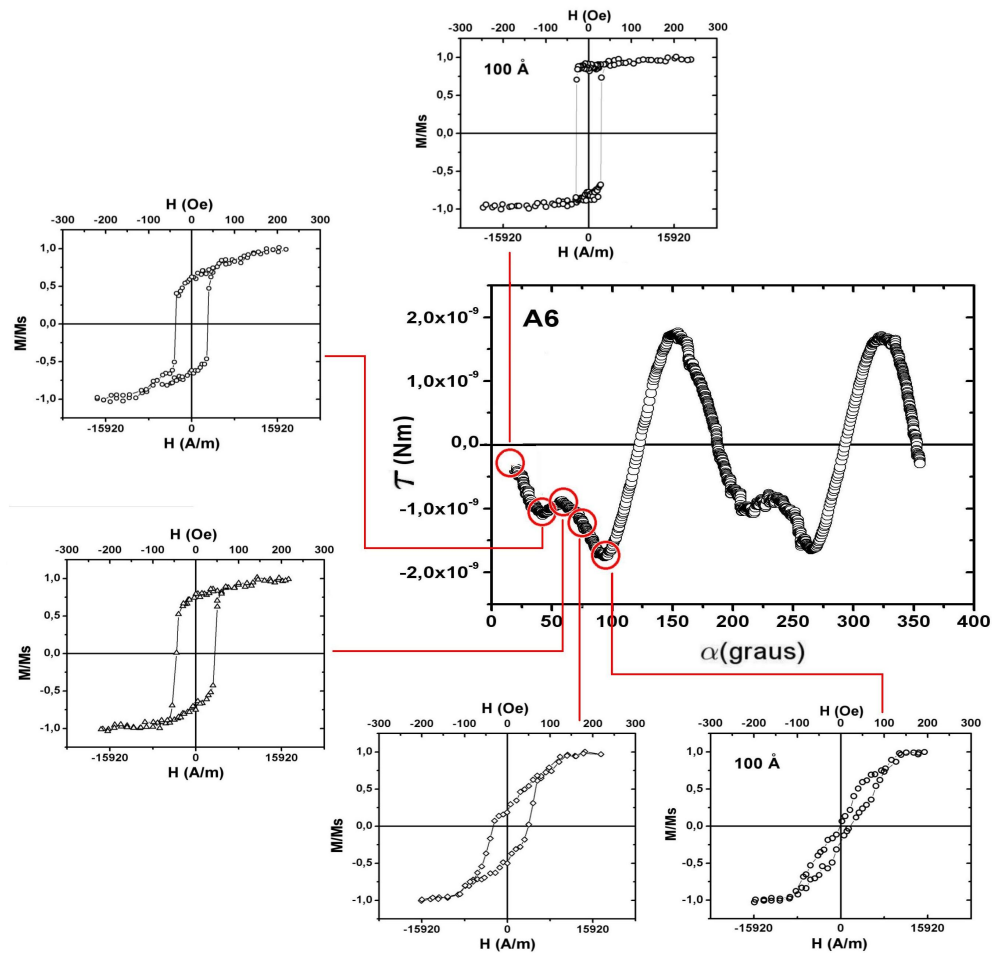


Figura 4.10: Medidas de magnetização e de torque em função do ângulo para a amostra A6. Os círculos em vermelho localizam na curva de torque a posição angular, em relação à direção de referência, em que foi feita a medida de magnetização. O razoável tamanho do círculo deve-se a imprecisão dessa localização, visto que o posicionamento da amostra em ambos os magnetômetros foi feita de forma manual.

guma pequena variação de um experimento para o outro, e aqui, espera-se que o torquímetro apresente uma vantagem sobre o outro método, pois ele realiza uma varredura por todas as direções referentes ao plano da amostra, fazendo com que o resultado da constante independa da direção inicial de medida.

Análise de Fourier

Com objetivo de uma maior compreensão e melhor descrição da anisotropia efetiva de todas as amostras, passa-se a investigar qual a contribuição que essa recebe das anisotropias específicas, àquelas discutidas no capítulo 2. Para tanto foi utilizada uma expressão para a anisotropia tipo série de Fourier, e não somente uniaxial como anteriormente, afim de ajustar as curvas de torque em todas as amostras. Posteriormente será buscado um entendimento de quais as energias e mecanismos físicos são mais relevantes e contribuem mais fortemente nos termos

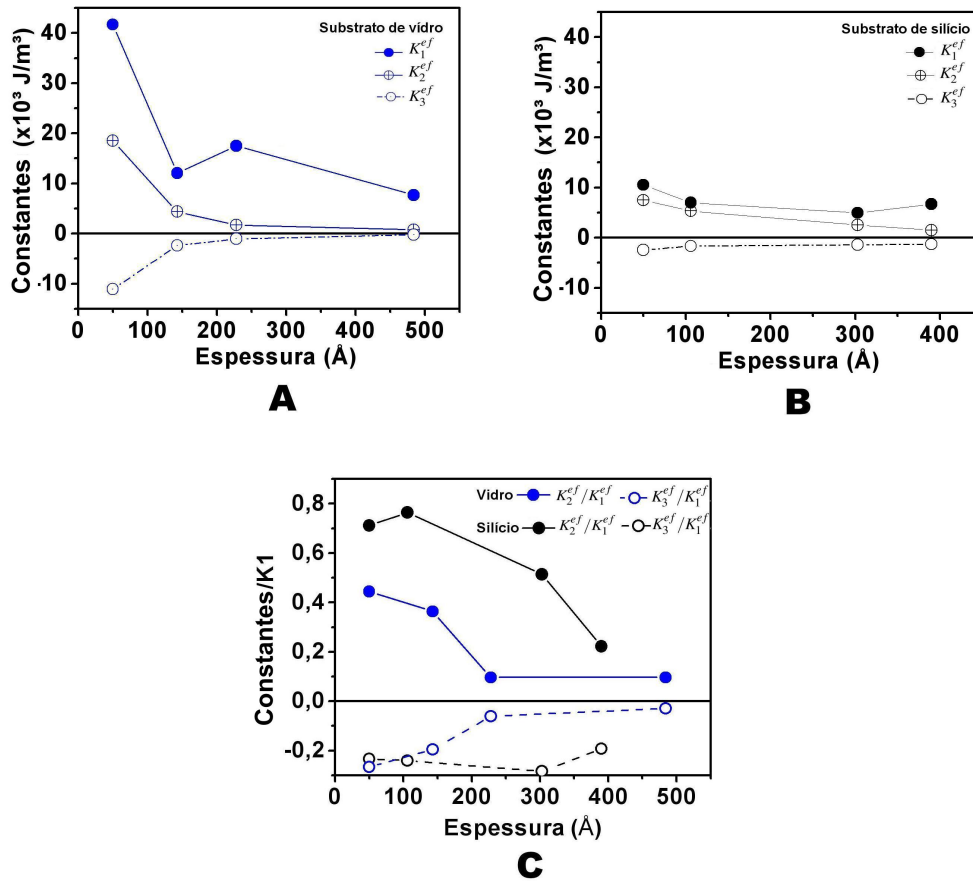


Figura 4.11: Evolução das constantes de anisotropia efetivas das amostras, para a descrição uniaxial, em função da espessura. (A) apresenta a forma com que as constantes evoluem para o conjunto 1, (B) para o conjunto 2, (C), por sua vez, traz a razão entre as constantes K_2^{ef}/K_1^{ef} e K_3^{ef}/K_1^{ef} .

da série utilizada na descrição.

A série tem a seguinte forma geral $\tau_k = \sum_n k_{2n} \text{sen}(2n\theta)$. A utilização dessa série permite a identificação da periodicidade dos termos, facilitando a descoberta da sua origem física. Devido ao fato de não se ter verificado qualquer assimetria nas curvas de magnetização devido ao sentido em que o campo é aplicado apenas os termos pares em θ foram considerados.

O ajuste foi feito com os quatro primeiros termos da série, no entanto o quarto termo mostrou-se sempre abaixo do erro associado ao ajuste em todas as espessuras. Os três primeiros termos da série são dados por

$$\tau_k = k_2 \text{sen}(2(\theta + \psi_2)) + k_4 \text{sen}(4(\theta + \psi_4)) + k_6 \text{sen}(6(\theta + \psi_6)), \quad (4.2)$$

onde os ψ_i são fases que possibilitam aos termos não estarem necessariamente alinhados e os k_i são as constantes de anisotropia associadas aos termos da série de Fourier, suas unidades são

dadas em J/m^3 .

O ajuste com a expressão 4.2 para as amostras dos conjuntos 1 e 2 podem ser vistas na figura 4.12 e 4.13, respectivamente.

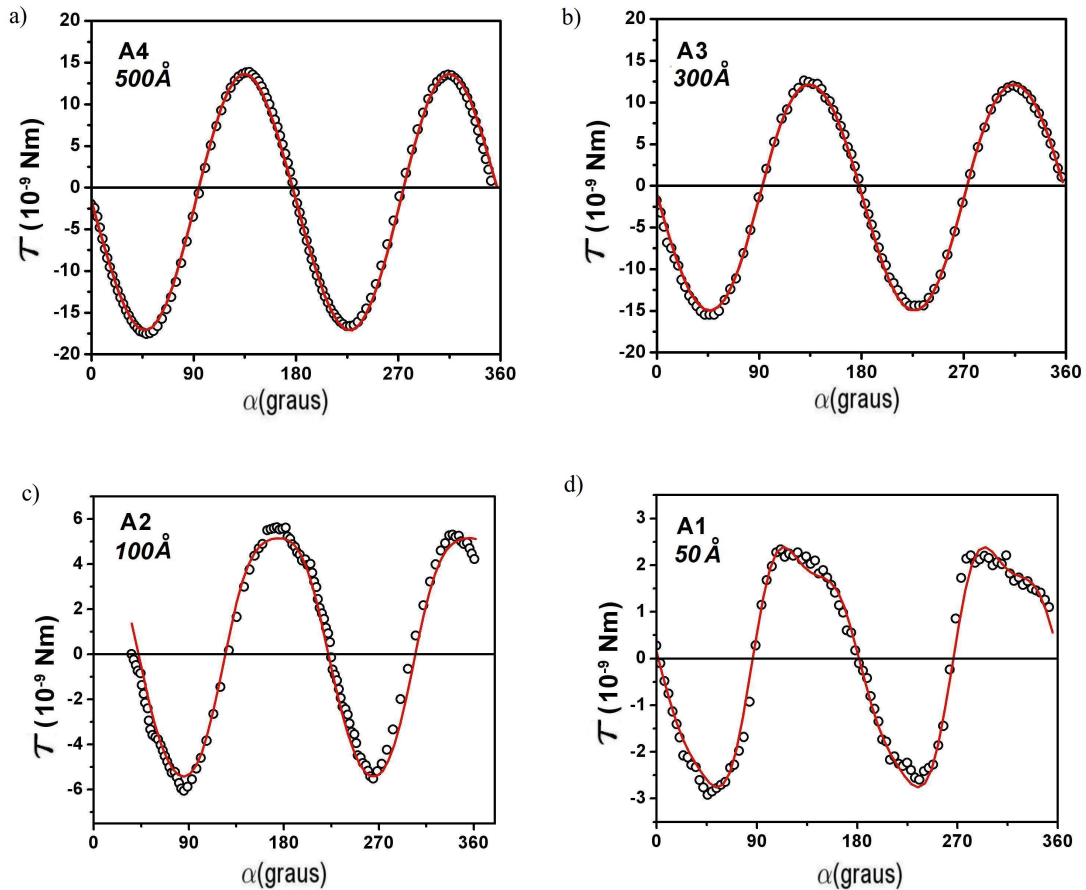


Figura 4.12: Ajustes da expressão 4.2 as medidas de τ vs α para as amostras do conjunto 1, substrato de vidro. Os pontos experimentais são os mesmos apresentadas nos gráficos 4.8.

A evolução com a espessura das constantes k_2 , k_4 e k_6 podem ser vistas na figura 4.14.

Os ajustes dos dados experimentais com a série de Fourier ficaram tão bons quanto àqueles descritos anteriormente. Novamente o termo associado a uniaxialidade, aqui k_2 , é maior que os demais termos. O valor de k_4 em ambos os conjuntos cai a medida em que a espessura é aumentada, evidenciando o caráter uniaxial predominante nas amostras mais espessas. A grande diferença em relação aos dois conjuntos é o termo k_6 , que no conjunto 1 cai monotonicamente e no conjunto 2 permanece praticamente constante.

Agora, avaliando de forma detalhada como cada tipo específicos de anisotropia pode estar associado aos termos k_2 , k_4 e k_6 da série, pode-se estimar qual a influência de cada anisotropia sobre a anisotropia efetiva em cada amostra.

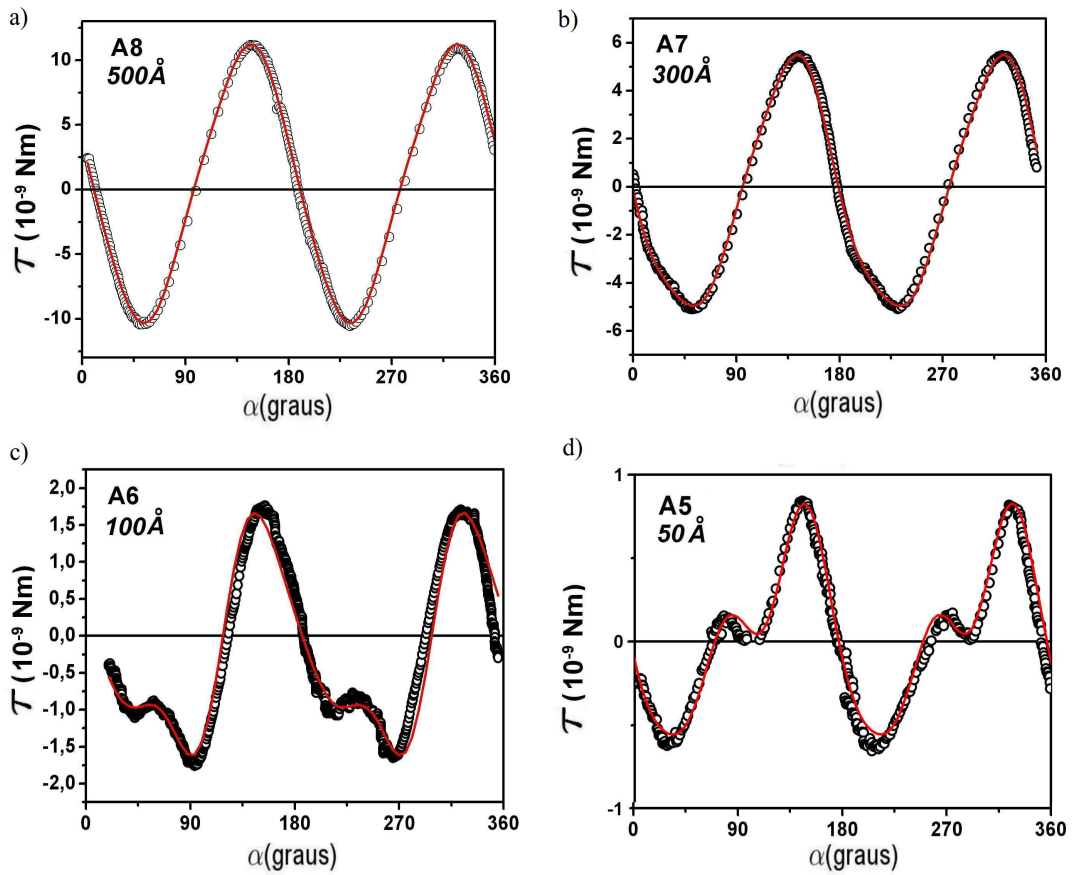


Figura 4.13: Ajustes da expressão 4.2 as medidas de τ vs α para as amostras do conjunto 2, substrato de Silício. Os pontos experimentais são os mesmos apresentadas nos gráficos 4.9.

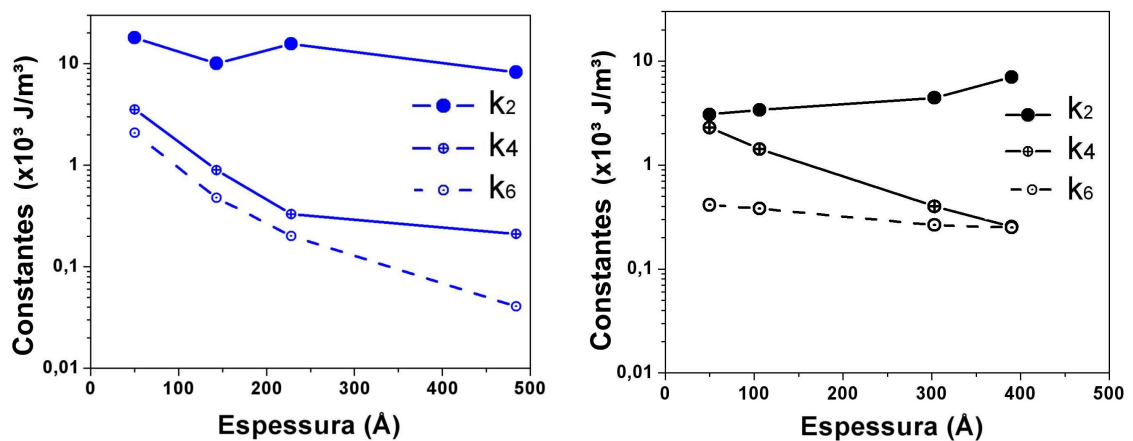


Figura 4.14: Evolução das constantes de anisotropia obtidas através do ajuste com a expressão 4.2. As figura da esquerda e da direita referem-se aos ajustes feitos para o conjunto 1 e 2, respectivamente.

A contribuição da anisotropia de superfície na anisotropia efetiva pode ser descartada perante a análise das espessuras utilizadas nesse trabalho. Segundo o que foi discutido na seção 2.1.6 a contribuição da superfície, para o caso do *Co* só passa a ser relevante para espessuras abaixo de 12 Å.

A chamada anisotropia de troca, que foi discutida na seção 2.1.4, também não impõem ao sistema uma direção preferencial, visto que os filmes são formados por uma única camada de material ferromagnético.

A contribuição da anisotropia magnetostática, no plano, também pode ser desconsiderada devido ao formato circular das amostras. Como mencionado na seção 2.1.2 ela contribuirá para que a magnetização esteja no plano do filme, mas sem nesse impor uma direção preferencial.

Pode-se atribuir à anisotropia induzida a principal contribuição no termo uniaxial da série, primeiro termo pertencente a k_2 , pois esse termo apresenta dependência com $\sin(2\theta)$. Além disso as medidas de magnetização e de torque apontam que o eixo de fácil magnetização é sempre na mesma direção em que ocorre a indução pelo *magnetron sputtering*, figura 3.2.

Raios-X a alto ângulo

Para buscar uma eventual contribuição da anisotropia magnetocristalina foram realizadas medidas de difração de raio-X a altos ângulos (10° a 70°) em todas as amostras. As medidas foram feitas com o equipamento descrito na seção 3.1.3 e somente as duas amostras mais espessas de cada conjunto tiveram uma relação sinal ruído adequada para a análise e estão apresentadas na figura 4.15.

O pequeno número de contagens em relação ao ruído de fundo revela que os filmes são compostos por cristalitos apenas parcialmente ordenados. O padrão de difração da amostra A8 revela uma predominância da fase *hcp*, visto que o difratograma apresenta contagens principalmente nas posições referentes aos planos (100), (002) e (101) do cobalto *hcp* - de acordo com a ficha JCPDS71-4239 pertencente ao padrão difratométrico das fases mantidos pelo International Center Diffraction Data/Joint Committee for Powder Diffraction Studies ICDD/JCPDS. Próximo ao pico de difração com maior contagens também está a posição referente ao plano (111) do cobalto *fcc* - de acordo com a ficha JCPDS71-4651 - indicando também uma possível existência dessa fase estrutural.

O padrão de difração da amostra A4 é menos definido e claro, e a segurança para definir a estrutura é ainda menor. A observação da posição que apresenta o maior número de contagens e das posições referentes aos planos mencionados levam ao pensamento de uma possível mistura

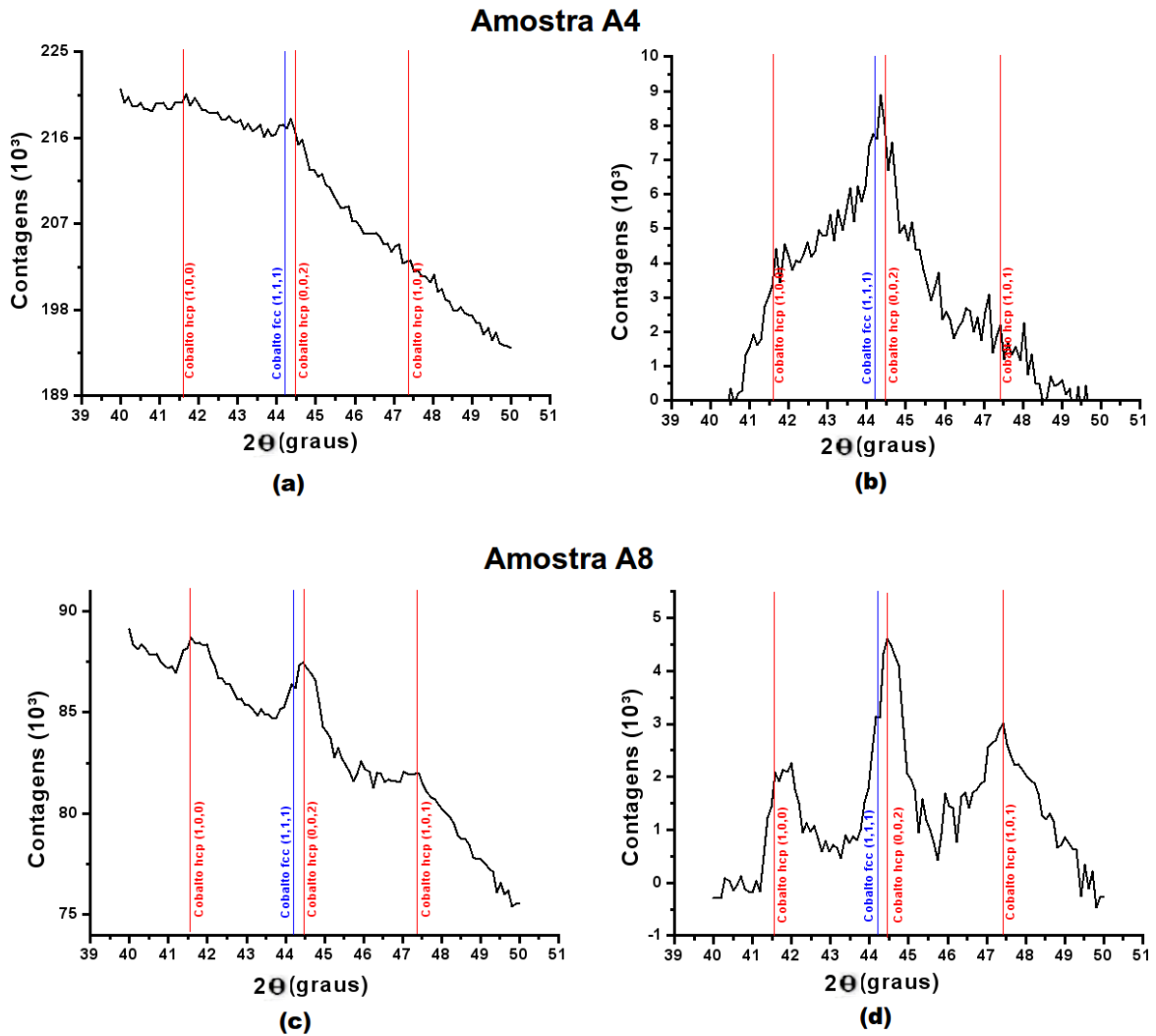


Figura 4.15: Medidas de raio-X a alto ângulo para as amostras mais espessas de cada conjunto, ambas com espessuras nominais de 500 Å. (A) medida para a amostra A4, representante do conjunto 1, e (B) a mesma medida, porém subtraída a linha de base do espectro de difração. (C) medida para a amostra A8, representante do conjunto 2, e (D) o mesmo espectro sem a linha de base. Juntamente com as medidas temos a localização dos picos referentes a estruturas *fcc* e *hcp* do *Co*.

das fases *hcp* e *fcc*, devido ao maior número de contagens estar entre essas posições, contudo é difícil uma certeza maior a esse respeito.

Embora esses resultados apontem a existência de uma textura cristalina, sua relação com a anisotropia não é direta. Caso haja uma estrutura tipo *hcp* ela contribuiria nas constante k_2 e k_6 da expressão 4.2, ou ainda, a contribuição do *Co fcc* poderia estar associada tanto a constante k_4 quanto a k_6 . No entanto, para uma orientação no plano (111) o vínculo mais forte viria a ser com a constante k_6 . Contudo, em função de não haver uma clara cristalinidade do filme, não se pode ter certeza sobre tais relações.

Medidas de AFM

Buscando avaliar as influências do substrato sobre a anisotropia efetiva também foram feitas imagens utilizando AFM descrito na seção 3.1.3. O primeiro passo foi avaliar a superfície do $Si(111)$ utilizado como substrato. Como discutido na seção 2.1.6, substratos Si monocristalino apresentam degraus em sua superfície, eventualmente a deposição do Co sobre esses degraus poderia ser uma fonte de origem da anisotropia uniaxial. Também sabe-se que a exposição do Si à atmosfera provoca a oxidação da sua superfície, assim a avaliação da superfície do substrato trará a informação sobre o quanto os degraus foram comprometidos por esse óxido nativo.

A imagem do substrato está na figura 4.16. A imagem mostra de forma bastante clara a total supressão dos degraus do silício pelo óxido nativo.

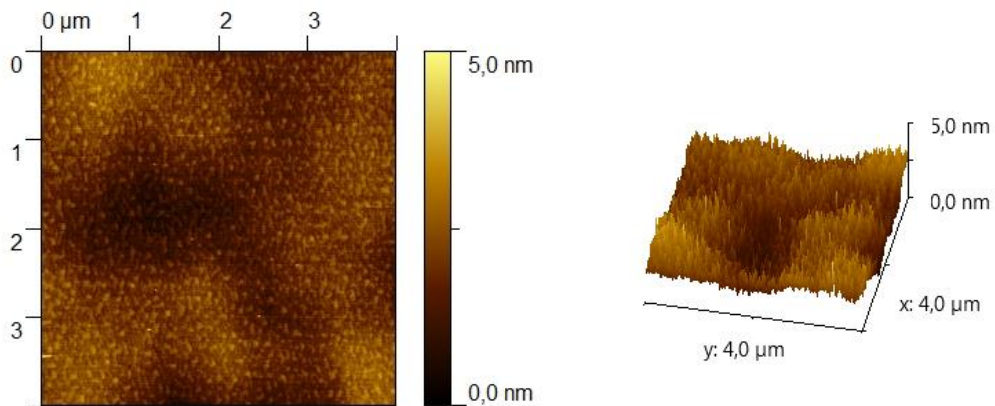


Figura 4.16: Medida de AFM feita para o substrato de silício(111). Ambas as imagens, 2D e 3D, foram obtidas pela utilização do programa *Gwyddion*, comumente usado nesse tipo de análise. Aqui cabe salientar a discrepância existente entre a escala de altura e as escalas da base na figura em 3D, foram assim usadas para uma melhor visualização.

A rugosidade da superfície do substrato de silício foi determinada usando o software *PicoImage* e o valor foi $\Sigma = 3,79 \text{ \AA}$.

Na sequência, figura 4.17, são apresentadas imagens para as amostras A6 (100 \AA) e A8 (500 \AA), pertencentes ao conjunto 2. Nessas não se pode afirmar a presença de nenhuma estrutura topológica preferencial de crescimento, o que era esperado visto que os degraus foram suprimidos pelo óxido nativo. Percebe-se, ainda, que há um aumento no valor absoluto da rugosidade na superfície a medida que aumenta a espessura da amostra.

As imagens apresentadas na figura 4.18, por sua vez, revelam a estrutura morfológica da superfície das amostras A2 (100 \AA) e A4 (500 \AA), conjunto 1. Aqui, da mesma forma que no conjunto 2, não se percebe nenhuma ordem topológica preferencial no crescimento dos filmes; contudo, diferentemente das anteriores, a rugosidade apresentada pelas amostras é bem mais acentuada e ainda o comportamento é inverso ao caso anterior, ou seja, a rugosidade diminui a

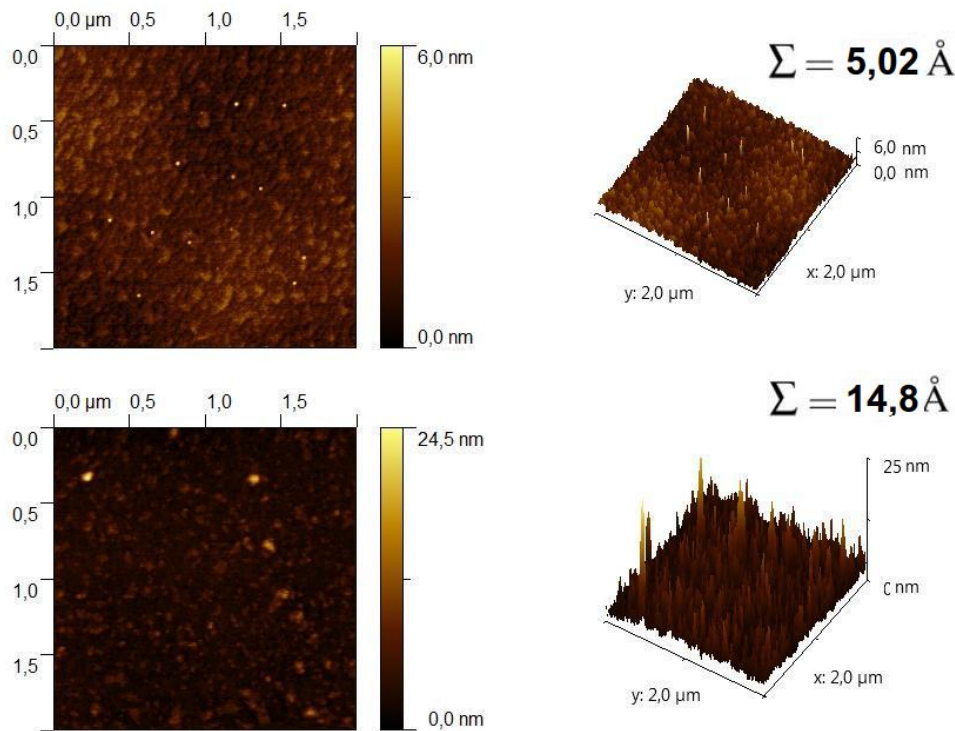


Figura 4.17: Medidas de AFM feitas para a amostra A6, na parte superior, e A8, na parte inferior. As imagens e a rugosidade indicada para cada amostra foram feitas utilizando os mesmos programas mencionados anteriormente. Novamente tem-se a discrepância entre as escalas na figura em 3D.

medida que a espessura aumenta.

Analisar as informações contidas nas imagens apresentadas e tentar relacioná-las com as anisotropias magnéticas é uma tarefa nada trivial, contudo, um ponto merece atenção especial. Embora as imagens da figura 4.16 tenham revelado a não existência de degraus na superfície do substrato utilizado no conjunto 2, elas revelam a existência de uma superfície bastante lisa, quando comparada ao vidro. Essa diferença na rugosidade embora não tenha sido suficiente para retirar o eixo fácil do plano da amostra, provavelmente, tenha vindo a influenciar no crescimento e orientação dos cristalitos durante a deposição.

Além disso, a diferença entre os parâmetros de rede do vidro e do óxido existente na superfície do Silício provavelmente tenha originado diferentes tensões, ou *stress*, armazenados nas amostras em cada conjunto. É difícil saber com precisão a qual das constantes da expressão 4.2 as tensões armazenadas na amostra vem a estar ligadas. Contudo, visto o comportamento crescente de k_4 a medida que a espessura da amostra diminui, e visto que os efeitos do substrato sobre o termo magnetoelástico também crescem com diminuição da espessura - devido a interação entre os parâmetros de rede - é razoável se pensar em uma ligação mais forte da anisotropia

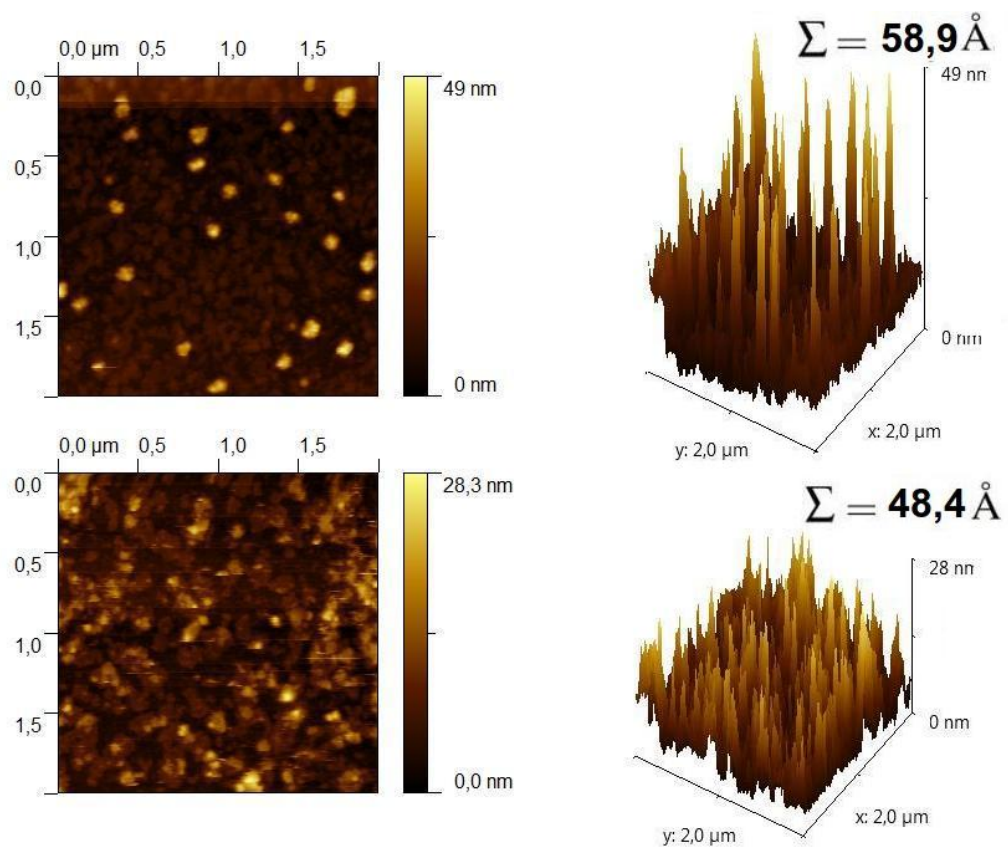


Figura 4.18: Medidas de AFM feitas para a amostra A2, na parte superior, e A4, na parte inferior. Novamente tem-se a discrepância entre as escalas na figura em 3D.

magnetoelástica com esse termo biaxial.

5 Conclusões e perspectivas

A proposta básica desse trabalho foi utilizar a magnetometria de torque para estudar como variam as constantes de anisotropia em filmes finos em função da espessuras e do tipo de substrato. Para isso foram crescidos filmes finos de Co , com espessuras entre 50 e 500 Å, sobre substratos de vidro e silício. Os resultados obtidos ao longo desse trabalho mostram que:

- O magnetômetro que foi desenvolvido e automatizado, disponível no LMMM, apresentou uma sensibilidade adequada para a realização do trabalho e comparável aos melhores torquímetros já desenvolvidos.

- A análise da evolução das constantes de anisotropia com a espessura revelou um comportamento semelhante nos dois conjuntos. A anisotropia, revelada pelas diferentes técnicas, é predominantemente uniaxial para as amostras mais espessas, contudo, esse comportamento é perdido a medida que a espessura das amostras diminui. As amostras com espessuras menores que A3 (≈ 230 Å), para o caso do vidro, e A8 (≈ 400 Å), no caso do silício, apresentam um aumento da contribuição dos termos dependente de $\sin(4\theta)$ e $\sin(6\theta)$ na anisotropia efetiva, indicando que para esses casos a descrição unicamente uniaxial do sistema não é suficiente.

- Além do valor de espessura, que determina a validade da descrição unicamente uniaxial, ser diferente, percebe-se que as constantes de anisotropia associadas as amostras do conjunto 1 (substrato de vidro), normalmente, são maiores em módulo do que aquelas do conjunto 2 (substrato de Silício) que apresentam espessuras próximas.

- De uma análise mais detalhada a respeito de quais anisotropias influenciam mais sobre a efetiva tem-se, nos dois conjuntos de amostras, a inexistência de termos oriundos da anisotropias de superfície, de troca e magnetostática no plano. Devido a técnica de deposição utilizada, considera-se a anisotropia induzida durante a deposição como a principal contribuinte sobre a anisotropia efetiva, embora não seja possível descrever nem quantificar com grande precisão que mudanças ela implica nas demais anisotropias da amostra. As contribuições magnetocristalina e magnetoelástica, embora provavelmente estejam presentes são de difícil associação à anisotropia efetiva.

Várias são as formas de continuidade desse trabalho. A confecção e análise das constantes para amostras mais espessas, acima de 500 Å, permitiria saber se as constantes efetivas uniaxiais, principalmente K_1^{ef} , convergem ou não para o mesmo valor independente do tipo de substrato. A realização de tratamentos térmicos e a avaliação de sua influência sobre a anisotropia efetiva seria um tema interessante, principalmente quando se busca materiais com propriedades específicas. Haja visto que o magnetômetro tem sensibilidade suficiente para o estudo de filmes finos magnéticos, o instrumento pode ser utilizado para o estudo da anisotropia magnetocristalina, materiais com estrutura cúbica, como o *Fe* e o *Ni*, são bons candidatos para esse estudo. Além disso, o magnetômetro desenvolvido fica a disposição para trabalhos futuros como, por exemplo, a avaliação das interações entre camadas em sistemas com *exchange-bias*.

Referências Bibliográficas

- [1] HUMPHREY, F. B.; JOHNSTON, A. R., Sensitive Automatic Torque for Thin Magnetic Films, **Rev. Sci. Instr.** v. 34, p. 348-358 (1963).
- [2] CULLITY, D., **Introduction to Magnetic Materials** (Addison-Wesley, New York, 1972).
- [3] CHIKAZUMI, S., **Physics of Magnetism** (Wiley, New York, 1964).
- [4] GUIMARÃES, A. P., **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids** (Wiley, New York, 1998).
- [5] KRONMÜLLER, H. , PARKIN, S., **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials** (Wiley, 2007).
- [6] HUBERT, A.; SHÄFER, R., **Magnetic Domains, The Analysis of Magnetic Microstructures** (Springer, New York, 2009).
- [7] JANSSEN, G. C. A. M.; ABDALLA, M. M., VAN KEULEN, F.; PUJUDA, B. R.; VAN VENRROY, B., Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers, **Thin Solid Films** v. 517, p. 1858-1867 (2009).
- [8] BLUNDELL, S., **Magnetism in Condensed Matter** (Oxford, New York, 2001).
- [9] GETZLAFF, M., **Fundamentals of Magnetism** (Springer, New York, 2008).
- [10] GIVORD D., MCGRATH O. F. K.; MEYER C.; ROTHMAN J., Interface magnetic anisotropy, **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 157/158, p. 245-249 (1996).
- [11] WUTTIG M., LIU X., **Ultrathin Metal Films** (Springer, New York, 2004).
- [12] HÖCHE H., ELMERS H. J., Torsion oscillation magnetometry (TOM) of Fe films on Ni(111)/W(110) substrates, **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 191, p. 313-322 (1999).
- [13] GRADMANN U., Ferromagnetism near surfaces and in thin films, **Appl. Phys.** v. 3, p. 161-178 (1974).
- [14] ZHOU X. W., JOHNSON R. A., WADLEY H. N. G., Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, **Phys. Rev. B.** v. 69, p. 1441131-14411310 (2004).
- [15] VIERNOW J., LIN J. L., PETROVYKH D. Y., LEIBSLE F. M., MEN F. K., HIMPSELP F. J., Regular step arrays on silicon, **Appl. Phys. Letters** v. 72 (8), p. 948-950(1998).

- [16] CHUANG D.S., BALLENTINE C. A., O'HANDLEY R. C., Surface and Step magnetic anisotropy, **Phys. Rev. B** v. 49 (21), p. 15084-15095(1994).
- [17] DU H.-F., HE W., LIU H.-L., FANG Y.-P., WU Q., ZOU T., ZHANG X.-Q., SUN Y., CHENG Z.-H., Determination of magnetic anisotropies in ultrathin iron films on vicinal Si(111) substrate by the ferromagnetic resonance, **Appl. Phys.** v. 96, p. 1425111-1425113 (2010).
- [18] OHRING M., **The Materials Science of Thin Films** (Academic Press, San Diego, 1992).
- [19] GAMINO M., OLIVEIRA J.T.D., SANTOS C.R., BOHN F., SCHELP L.F., DENARDIN J.C., Deposition of Co nano-particles in a CoO/Al_2O_3 matrix by magnetron sputtering, **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 320, p. e308-e311 (2008).
- [20] CULLITY B. D., **Elements of X-ray diffraction** (Addison-Wesley, Reading, 1956).
- [21] BINNIG G., QUATE C. F., GERBER Ch.; Atomic Force Microscope, **Physical Review Letters** v. 56, p. 930-933 (1986).
- [22] FONER S., Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer, **Rev. Sci. Instr.** v. 30, p. 548-557 (1959).
- [23] HOON S. R., An inexpensive, sensitive vibrating sample magnetometer, **Eur. J. Phys.** v.4, 61-67 (1983).
- [24] SAMPAIO L. C., GARCIA F., CERNICCHIARO G. R. C., TAKEUCHI A. Y., Técnicas de Magnetometria, **Revista Brasileira de Ensino de Física.** v. 22, p. 406-410 (2000).
- [25] FLANDERS P. J., An alternating-gradient magnetometer, **Appl. Phys.** v. 63, p. 3940-3945 (1988).
- [26] CORRÊA M. A., Tese de doutorado, Programa de PG em Física, UFSM, (2007).
- [27] BOHN F., Tese de doutorado, Programa de PG em Física, UFSM, (2009).
- [28] WEISS P., Propriétés Magnétiques de la Pyrrhotine **J. de Phys.** v. 4, 469-509 (1905).
- [29] WEBSTER W. L., The Magnetic Properties of Iron Crystals, **Proc. Roy. Soc.** v. 107, 496-509 (1925).
- [30] DAHL and PFAFFENBERG, *Zeits. f. Physik.* **71**, 93 (1931).
- [31] SIXTUS K. J., *Physics.* **6**, 105 (1935).
- [32] WILLIAMS H. J., Some Uses of the Torque Magnetometer, **Rev. Sci. Instr.** v. 8, 56-60 (1937).
- [33] TARASOV L. P., BITTER F., Precise Magnetic Torque Measurements on Single Crystal of Iron, **Phys. Rev.** v. 52, 353-360 (1937).
- [34] INGERSON W. E., BECK Jr. F. J., Magnetic Anisotropy in Sheet Steel, **Rev. Sci. Instr.** v. 9, 31-35 (1938).

- [35] MILLER D. S., A Recording Torque Magnetometer, **Rev. Sci. Instr.** v. 21, 605-607 (1950).
- [36] BYRNES W. S., CRAWFORD R. G., Improved Torque Magnetometer, **J. Appl. Phys.** v. 29, 493-495 (1958).
- [37] PENOYER R. F., Automatic Torque Balance for Magnetic Anisotropy Measurements, **Rev. Sci. Instr.** v. 30, p. 711-714 (1959).
- [38] ALDENKAMP A. A., MARKS C. P., ZIJLSTRA H., Frictionless Recording Torque Magnetometer, **Rev. Sci. Instr.** v. 31, 544-546 (1960).
- [39] BOYD E. L., Magnetic anisotropy in single-crystal thin films, **IBM J. Res. Develop.** v. 4, 116-129 (1960).
- [40] DOYLE W. D., RUDISILL J. E., SHTRIKMAN S., Angular Dependence of Torque in Anisotropic Permalloy Films **J. Appl. Phys.** v. 32, 1785-1787 (1961).
- [41] TAKAHASHI M., WATANABE D., SASAGAWA T., SAITO H., OGAWA S., Magnetic Anisotropy of Evaporated Films Formed in Magnetic Field, **J. Phys. Soc. Japan.** v. 14, 1459-1460 (1959).
- [42] NEUGEBAUER C. A., Saturation Magnetization of Nickel Films of Thickness Less Than 100 Å, **Physical Review** v. 116, 1441-1446 (1959).
- [43] GRAHAM Jr. C. D., LOMMEL J., **J. Phys. Soc. Japan** v. 17, Suppl. B1, 570 (1962).
- [44] ANDRA W., MALEK Z., SCHÜPPEL W., STEMME O., Magnetfeldinduzierte Anisotropie in dünnen aufgedampften Permalloy-Schichten, **Naturwissenschaften** v. 46, 257-258 (1959).
- [45] REINCKE W., *Z. Physik* **137**, 169 (1954).
- [46] TOROK E. J., AGOURIDIS D. C., OLSON A. L., OREDSON H. N., Steady-State B-H hysteresigraph for thin ferromagnetic films using a Torque Magnetometer, **Rev. Sci. Instr.** v. 35, (8), 1039-1040 (1964). -
- [47] ABBOT J. J., ERGENEMAN O., KUMMER M. P., HIRT A. M., NELSON B. J., Modeling Magnetic Torque and Force for Controlled Manipulation of Soft-Magnetic Bodies, **IEEE TRANSACTIONS ON ROBOTICS.** v. 23, 1247-1252 (2007).
- [48] ANDREESCU R., SPELLMAN B., FURLANI E.P., Analysis of a non-contact magnetoelastic torque transducer, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v. 320, 1827-1833 (2008).
- [49] KITTEL, C., Physical theory of ferromagnetic domains, **Reviews of Modern Physics.** v. 21, p. 541-583 (1949).
- [50] BUSCHOW, K. H. J., BOER, F. R., **Physics of Magnetism and Magnetic Materials** (Kluwer Academic, New York, 2004).
- [51] PETERS R. D., Linear Rotary Differential Capacitance Transducer, **Rev. Sci. Instr.** v.60 (8), 2789-2793 (1989).

- [52] KOUVEL J. S., GRAHAM Jr. C. D., On the Determination of Magnetocrystalline Constants from Torque Measurements, **J. Appl. Phys.** v.28 (3), 340-343 (1957).
- [53] GESHEV J., SANTOS M. C., ZAGONEL L. F., PEREIRA L. G., SCHIMIDT J. E., Magnetization switching in vicinal (111) iron and cobalt thin films, **Phys. Rev. B** v.384, 135-137 (2006).