

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

# Estudo de Propriedades Magnéticas de Filmes Finos de Cobalto sobre Si(111)<sup>†</sup>

LUIZ FERNANDO ZAGONEL

*Dissertação realizada sob orientação do Dr. João Edgar Schmidt e do Dr. Julian Penkov Geshev, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.*

**Porto Alegre, fevereiro 2003**

<sup>†</sup>Este trabalho contou com apoio financeiro da FAPERGS e CNPq

Aos meus pais.

# Lista de Abreviaturas

**AGM:** Alternating Gradient Field Magnetometer (Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado)

**SPM:** Scanning Probe Microscopy (Microscopia de Sonda de Varredura)

**AFM:** Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

**STM:** Scanning Tunneling Microscopy (Microscopia Tunelamento de Varredura)

**MOKE:** Magneto-Optical Kerr Effect (Efeito Kerr Magnetoóptico)

# Sistema de Unidades

O sistema de unidades utilizado é *cgs*, por ser o mais comum nesta área. As equações abaixo definem relações entre quantidades em magnetismo. Relação entre campo magnético, indução magnética e magnetização:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1)$$

com  $\vec{H}$  em oersted,  $\vec{B}$  em gauss e  $\vec{M}$  em emu/cm<sup>3</sup>. Energia armazenada num momento magnético imerso em um campo magnético:

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{H}, \quad (2)$$

onde a energia é expressa em ergs e o momento magnético  $\vec{m}$  é dado em ergs/oersted. Note que  $\vec{M}$  relaciona-se com  $\vec{m}$  por  $\vec{M} = \vec{m}/v$ , sendo  $v$  o volume considerado.

# Resumo

O crescimento de filmes finos ferromagnéticos sobre uma superfície vicinal induz uma anisotropia uniaxial que atua juntamente com a anisotropia magnetocristalina. Neste estudo, filmes finos de Co foram depositados sobre Si(111) para investigar o papel dessa anisotropia nas propriedades magnéticas do filme. Os substratos foram preparados quimicamente via uma solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  e caracterizados via microscopia de força atômica. Os filmes, depositados via desbaste iônico, foram caracterizados estruturalmente via difratometria de raio-x e microscopia de tunelamento. As propriedades magnéticas foram determinadas via magnetometria e efeito Kerr magnetoóptico, onde observou-se a presença de uma anisotropia uniaxial dominante. Um modelo fenomenológico de reversão da magnetização via rotação coerente foi aplicado para ajustar as curvas de histerese, e as constantes de anisotropia uniaxial para cada espessura foram determinadas.

# Abstract

The growth of ferromagnet thin films onto stepped surfaces induces a uniaxial anisotropy that acts together with the intrinsic film magnetocrystalline anisotropy. In this study Co films were deposited on Si(111) to investigate this induced anisotropy. The substrates were prepared chemically with a  $\text{NH}_4\text{F}$  solution and characterized by atomic force microscopy. The films, deposited by sputtering, were characterized structurally by x-ray diffraction and scanning tunneling microscopy. The magnetic properties were determined by magneto-optical Kerr effect magnetometry, where a dominant uniaxial anisotropy was found. A phenomenological model of magnetic reversal by coherent rotation was applied to fit the hysteresis loops, and the uniaxial anisotropy constants for each thickness were determined.

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>1 Anisotropia Magnética</b>	<b>12</b>
1.1 Introdução . . . . .	12
1.2 Tipos de Anisotropia . . . . .	12
1.2.1 Anisotropia Magnetocristalina Cúbica . . . . .	13
1.2.2 Anisotropia de Forma . . . . .	13
1.2.3 Anisotropia de Superfície . . . . .	16
1.2.4 Anisotropia Mista . . . . .	17
1.3 Energia Livre . . . . .	17
1.4 Simulação Computacional . . . . .	18
<b>2 Técnicas Experimentais</b>	<b>21</b>
2.1 Estrutura da amostra . . . . .	21
2.2 Remoção de SiO <sub>2</sub> via NH <sub>4</sub> F . . . . .	22
2.2.1 Sobre a Técnica . . . . .	22
2.2.2 Procedimento . . . . .	23
2.3 Microscopia de Varredura de Sonda . . . . .	23
2.3.1 Microscopia de Tunelamento . . . . .	23
2.3.2 Microscopia de Força Atômica . . . . .	26
2.4 Deposição via Desbaste Iônico . . . . .	26
2.4.1 Montagem . . . . .	27
2.4.2 Parâmetros de Deposição e Interface . . . . .	28
2.5 MOKE . . . . .	29
2.5.1 Introdução . . . . .	29
2.5.2 Teoria . . . . .	30
2.5.3 Montagem do Experimento . . . . .	33

2.6	Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>36</b>
3.1	Substrato . . . . .	36
3.2	Superfície . . . . .	37
3.3	Camada de Óxido . . . . .	39
3.4	Medidas de Raio-x . . . . .	40
3.5	Caracterização Magnética . . . . .	41
3.5.1	Amostras Depositadas Sobre o Substrato A . . . . .	42
3.5.2	Amostras Depositadas Sobre o Substrato B . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Análises</b>	<b>49</b>
4.1	Modelagem e Simulação . . . . .	49
4.2	Comparação Entre o Modelo e as Medidas . . . . .	52
	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
	<b>Referências</b>	<b>59</b>

# Lista de Figuras

1.1	Definição das direções cristalográficas . . . . .	13
1.2	Campo desmagnetizante . . . . .	14
1.3	Esferóide oblato . . . . .	15
1.4	Esferóide prolato . . . . .	16
1.5	Direção do eixo da anisotropia uniaxial em relação aos degraus . . . . .	17
1.6	Simulação de uma curva de histerese . . . . .	20
2.1	Estrutura do filme . . . . .	22
2.2	Sistema de varredura do microscópio e uma ponta de STM. . . . .	24
2.3	Imageamento em modo corrente constante. . . . .	25
2.4	Dissolução da ponta de tungstênio . . . . .	25
2.5	Esquema da microscopia por AFM. . . . .	26
2.6	Esquema do sistema de vácuo . . . . .	27
2.7	Tipos de efeito Kerr . . . . .	30
2.8	Definição dos ângulos e versores . . . . .	31
2.9	Esquema da montagem do magnetômetro via MOKE . . . . .	34
2.10	Esquema do AGM . . . . .	35
3.1	Substratos de Si(111) . . . . .	37
3.2	Superfície do filme de cobalto com 9 nm de espessura . . . . .	38
3.3	Superfície do filme de cobalto de 30 nm de espessura . . . . .	39
3.4	Superfície oxidada do filme de 30 nm de espessura. . . . .	40
3.5	Difratograma do filme de cobalto com 30 nm de espessura . . . . .	40
3.6	Medida de espessura por raio-x . . . . .	42
3.7	Curva de histerese no plano para o filme de 4 nm de espessura. . . . .	42
3.8	Curva de histerese normal ao plano da amostra. . . . .	43
3.9	Curvas de histerese da amostra com 9 nm de espessura de cobalto . . . . .	44
3.10	Curvas de campo coercivo e remanência . . . . .	44

3.11	Curva de magnetização normal ao plano do filme . . . . .	45
3.12	Curvas de histerese para amostra de 20 nm de cobalto . . . . .	47
3.13	Campo coercivo e magnetização remanente . . . . .	47
3.14	Curvas de histerese para a amostra com 30 nm de cobalto . . . . .	48
3.15	Curvas de campo coercivo e magnetização remanente . . . . .	48
4.1	Contribuições para a energia de anisotropia magnética do sistema. . . . .	51
4.2	Dados de remanência . . . . .	53
4.3	Resultados da simulação e medidas para a amostra com 9 nm de Co . . . .	54
4.4	Resultados da simulação e medidas para a amostra com 20 nm de Co . . .	55
4.5	Resultados da simulação e medidas para a amostra com 30 nm de Co . . .	56

# Introdução

O estudo de filmes finos magnéticos é motivado pelas suas propriedades singulares que, além de apresentarem um desafio a física de estado sólido, encontram aplicações tecnológicas de crescente interesse. Sob o ponto de vista puramente científico, esses sistemas permitem o desenvolvimento e teste de modelos teóricos, visando uma compreensão mais fundamental da origem da anisotropia magnética. Enquanto que, tecnologicamente, tais sistemas têm sido amplamente utilizados para armazenamento de dados, tanto para leitura e gravação, como também servindo como a mídia onde os dados são gravados.

Uma das abordagens sistemáticas utilizadas no estudo desse tipo de sistema é a modelagem computacional de curvas de histerese para filmes de diversas espessuras. O modelo irá prover as constantes de anisotropia do sistema e a sua evolução com a espessura do filme pode ser obtida. Isso permite distinguir efeitos de superfície e efeitos de volume, entre outras análises.

Entre as anisotropias magnéticas que têm sido estudadas atualmente está a anisotropia uniaxial induzida por um substrato cuja superfície é formada por degraus. Nestes sistemas uma superfície vicinal é utilizada como substratos para a deposição do filme magnético e a anisotropia uniaxial induzida pelo substrato quebra a simetria magnetocristalina intrínseca que o filme teria.

Seguindo essa linha, a proposta deste estudo foi observar a interação entre a anisotropia magnetocristalina e a anisotropia induzida pelo substrato para um sistema em particular. O material ferromagnético escolhido foi o cobalto, visando criar um estudo paralelo aos trabalhos desenvolvidos com ferro. O cobalto pode ser depositado na fase cúbica de face centrada, meta-estável, que só seria obtida em altas temperaturas na forma massiva. Dessa forma, o filme deverá apresentar anisotropia magnetocristalina cúbica. Como substrato, optou-se pelo silício com superfície sutilmente desviada ( $\approx 0.5^\circ$ ) do plano (111). Esse desvio confere ao substrato, devido ao tratamento químico utilizado, uma superfície composta por uma estrutura de degraus, que irão induzir a anisotropia uniaxial.

As amostras produzidas foram investigadas via magnetometria a efeito Kerr magne-

toóptico e, tendo em vista a importância da estrutura topográfica do filme e do substrato, ambos foram observados através de um microscópio de varredura de sonda. Medidas de difratometria de raio-x foram realizadas para estudar a estrutura cristalina do filme.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No primeiro capítulo são introduzidos os conceitos de anisotropia magnética utilizados neste estudo juntamente com as características do modelo teórico utilizado. O capítulo dois trata das técnicas experimentais utilizadas, incluindo descrição dos equipamentos, teorias pertinentes e parâmetros utilizados nos procedimentos. No capítulo três os resultados das medidas são apresentados juntamente com uma breve discussão do seu significado dentro do contexto deste estudo. Finalmente, no capítulo quatro o modelo teórico é utilizado para analisar o comportamento magnético das amostras. As constantes de anisotropia são encontradas e uma comparação com as medidas é realizada. Então as conclusões e possíveis desenvolvimentos são delineados.

# Capítulo 1

## Anisotropia Magnética

### 1.1 Introdução

Quando um sistema apresenta diferentes propriedades magnéticas dependendo da direção em que estas propriedades são estudadas, dizemos que o sistema possui anisotropia magnética. Trata-se de uma característica desejável e importante para muitas aplicações tecnológicas e por isso tem sido extensamente estudada nos últimos 50 anos.

Uma das principais características da anisotropia magnética é a orientação preferencial da magnetização espontânea do material. Isso ocorre por que tal orientação corresponde a um mínimo local da energia do sistema. Em geral essa orientação é estável, mas a magnetização pode ser retirada deste estado pela aplicação de um campo externo.

A descrição de um sistema magnético onde a anisotropia está presente se baseia na energia necessária para retirar a magnetização da sua orientação preferencial. Ao retirar a magnetização deste estado realizamos trabalho e armazenamos energia no sistema. Assim, descrever a anisotropia de um sistema significa descreve-lo com relação à energia de cada possível estado da magnetização.

Na próxima secção são apresentados os tipos de anisotropia magnética considerados neste estudo. A seguir, esses resultados são utilizados para escrever uma expressão para a energia de anisotropia da amostra. Então alguns aspectos da simulação computacional são comentados, fundamentando a simulação utilizada para análise dos dados experimentais.

### 1.2 Tipos de Anisotropia

Várias características físicas de um sistema magnético podem fazer com que este sistema responda de forma diferente a campos externos aplicados dependendo da direção e sentido destes campos.

### 1.2.1 Anisotropia Magnetocristalina Cúbica

A única anisotropia intrínseca de um material é a anisotropia cristalina ou magnetocristalina. Trata-se de uma orientação preferencial da magnetização em relação aos eixos ou planos do cristal de que o material é formado. Na grande maioria dos casos, anisotropia magnetocristalina é cúbica ou uniaxial, dependendo da geometria do cristal ser cúbica ou hexagonal. Como dito, o filme de cobalto estudado está em uma fase cúbica metaestável e assim será do nosso interesse apenas a anisotropia magnetocristalina cúbica.

Fenomenologicamente, a energia de anisotropia magnetocristalina cúbica é descrita como

$$E_{cúbica} = K_0^c + K_1^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2^c \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots, \quad (1.1)$$

onde  $K_n^c$  é chamada constante de anisotropia cúbica de  $n$ -ésima ordem. São essas constantes que descrevem como as propriedades magnéticas do sistema mudam em função da direção.  $\alpha_i$  são os cossenos diretores dos ângulos entre os eixos cristalográficos e a direção do vetor magnetização:

$$\alpha_1 = \text{sen}\psi \cos\phi,$$

$$\alpha_2 = \text{sen}\psi \text{sen}\phi,$$

$$\alpha_3 = \cos\psi,$$

sendo que os ângulos  $\psi$  e  $\phi$  são definidos em relação às direções cristalográficas de acordo com a figura 1.1.

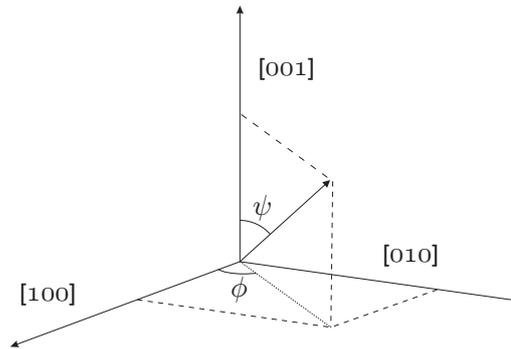


Figura 1.1: Definição das direções cristalográficas

### 1.2.2 Anisotropia de Forma

Assim como a estrutura cristalina de um material, a sua forma também pode gerar anisotropia. Isso ocorre em materiais de forma não esférica devido ao campo desmagneti-

zante que surge dentro de um material magnético quando este se magnetiza produzindo pólos em sua superfície. A sua direção é contrária a da magnetização, veja a figura 1.2, e a intensidade é dada por

$$H_d = N_d M, \quad (1.2)$$

onde  $H_d$  é o campo gerado dentro do material,  $M$  é o módulo da magnetização e  $N_d$  é o coeficiente de desmagnetização.

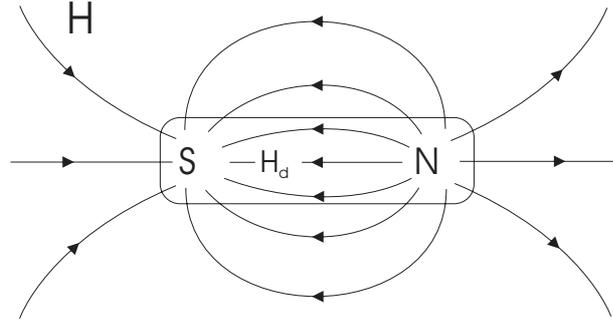


Figura 1.2: Campo desmagnetizante  
Dentro da amostra há um campo magnético oposto a direção da magnetização.

O coeficiente de desmagnetização depende da direção da magnetização, sendo menor na direção onde o material é mais alongado. Como o campo desmagnetizante armazena energia, a magnetização irá permanecer nesta direção na ausência de campo magnético externo. Essa energia, chamada magnetostática, é dada por

$$E = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (1.3)$$

em unidades de erg/cm<sup>3</sup>. Como dito, o valor de  $N_d$  depende da geometria do material. O cálculo do coeficiente de desmagnetização é muito difícil, mas pode ser calculado exatamente para esferóides [1, 2]. Dois casos de interesse serão analisados.

### Eferóide oblato

A figura 1.3 mostra um esferóide oblato e as dimensões do esferóide nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  são chamadas de  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente. Trata-se de uma esfera bastante reduzida em uma direção. Chamando  $c/a$  de  $r$ , para  $a < b = c$ , pode-se mostrar que

$$N_a = \frac{4\pi r^2}{r^2 - 1} \left( 1 - \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1}} \arcsen \frac{\sqrt{r^2 - 1}}{r} \right), \quad (1.4)$$

$$N_b = N_c = \frac{4\pi - N_a}{2}, \quad (1.5)$$

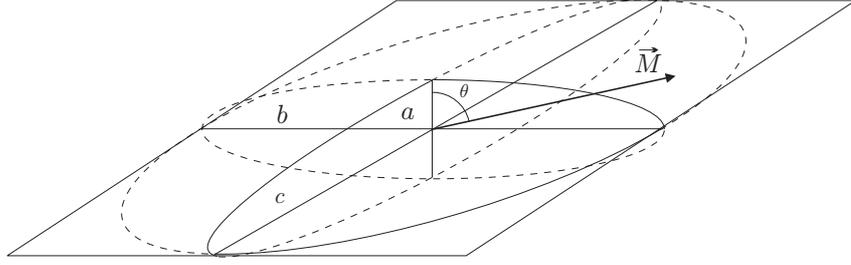


Figura 1.3: Esferóide oblato

onde  $N_i$  ( $i = a, b$  ou  $c$ ) é o coeficiente de desmagnetização na direção da dimensão  $i$ . No limite em que  $r$  é muito grande, o que torna o esferóide semelhante a um filme fino, temos

$$N_a \cong 4\pi, \quad (1.6)$$

$$N_b = N_c \cong \pi^2/r. \quad (1.7)$$

Vemos que o coeficiente de desmagnetização no plano achatado do esferóide é praticamente nulo enquanto que na direção normal possui um valor constante. Isso fará com que a magnetização tenha uma forte tendência a permanecer no plano para minimizar a energia magnetostática. Esta é dada por

$$E_{oblato} = \frac{\pi^2}{2r} M^2 \cos^2 \theta + 2\pi M^2 \sin^2 \theta. \quad (1.8)$$

Como  $r$  é muito grande no caso de um filme fino, devemos ter em mente apenas o segundo termo da equação. Considerando apenas este termo, obtém-se, na forma vetorial:

$$E_{oblato} = 2\pi(\hat{n} \cdot \vec{M})^2, \quad (1.9)$$

onde  $\hat{n}$  é o versor normal ao plano definido pelos eixos longos do esferóide. Nota-se que há uma simetria em todas as direções dentro do plano e que essa orientação é energeticamente mais favorável.

### Esferóide prolato

Outro caso interessante para nós é o do esferóide prolato. Trata-se, como mostra a figura 1.4, de uma esfera alongada em uma direção. Neste caso  $a > b = c$ , e teremos

$$N_a = \frac{4\pi}{r^2 - 1} \left[ \frac{r}{\sqrt{r^2 - 1}} \ln \left( r + \sqrt{r^2 - 1} \right) - 1 \right], \quad (1.10)$$

$$N_b = N_c = \frac{4\pi - N_a}{2}, \quad (1.11)$$

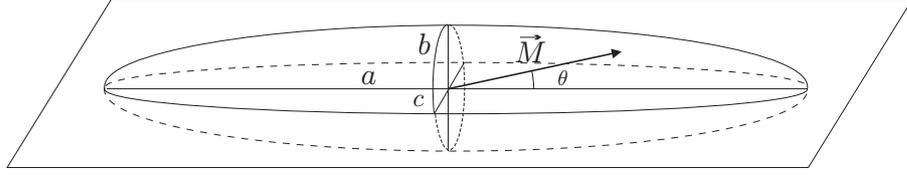


Figura 1.4: Esferóide prolato

o que nos leva a seguinte equação de energia magnetostática:

$$E_{prolato} = \frac{1}{2} N_a M^2 + \frac{1}{2} (N_b - N_a) M^2 \sin^2 \theta. \quad (1.12)$$

Pode-se escrever a parte anisotropia na forma vetorial:

$$E_{prolato} = -K_u \left( \frac{\vec{M} \cdot \hat{u}}{M} \right)^2, \quad (1.13)$$

onde  $K_u$  abrange as constantes da equação (1.12) e tem dimensão de energia, assim como  $K_1^c$  e  $K_2^c$ :

$$K_u = -\frac{1}{2} (N_b - N_a) M^2. \quad (1.14)$$

Esta equação tem a forma de uma anisotropia uniaxial, como a anisotropia uniaxial magnetocristalina, mostrando que a existência de uma forma alongada gera anisotropia uniaxial.

### 1.2.3 Anisotropia de Superfície

Filmes finos e partículas com dimensões nanométricas podem apresentar um tipo de anisotropia associada às suas superfícies. A anisotropia de superfície é esperada quando o sistema tem pelo menos uma dimensão muito reduzida e a sua superfície se torna importante em relação ao seu volume. Em um caso extremo de muito interesse atual, a anisotropia de superfície é forte o bastante para colocar o mínimo de energia da magnetização na direção perpendicular ao plano do filme, sobrepujando a anisotropia de forma [3]. Esse efeito é em geral observado em filmes ultra-finos e depende muito da rugosidade do filme.

Outra situação que também tem atraído muito interesse é aquela causada por degraus no substrato [4]. Os degraus formam uma textura periódica que pode causar uma tensão nas primeiras camadas do filme e irá forçar o filme a ter uma estrutura de degraus semelhante. A estrutura dessa superfície do filme poderá gerar uma anisotropia de caráter uniaxial. Um estudo teórico sugere que o eixo fácil dessa anisotropia uniaxial seja a direção

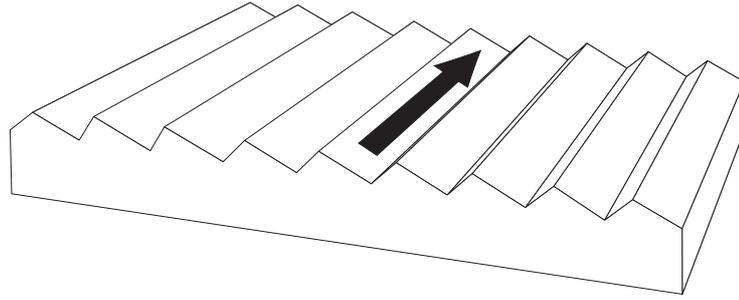


Figura 1.5: Direção do eixo da anisotropia uniaxial em relação aos degraus

dos degraus [5], veja a figura 1.5, em acordo com vários sistemas estudados. Entretanto, há sistemas onde o eixo de anisotropia uniaxial induzido pelos degraus é perpendicular à direção dos mesmos [6].

### 1.2.4 Anisotropia Mista

É possível que um sistema físico contenha mais de um tipo de anisotropia. Pode-se imaginar, por exemplo, um monocristal com anisotropia cúbica na forma de um esferóide prolato. Tal sistema apresentará uma competição de anisotropias e suas propriedades magnéticas serão determinadas pelas constantes de anisotropia e pelos ângulos entre seus eixos. A expressão da energia de anisotropia será então a soma das expressões de energia de cada anisotropia presente no sistema.

Filmes finos em especial apresentam anisotropias magnetocristalina, de forma, de superfície e outras anisotropias presentes em cada sistema em particular. Muitos estudos têm voltado sua atenção para entender o surgimento destas anisotropias e a forma como elas interagem entre si.

## 1.3 Energia Livre

Uma amostra que não está submetida a campo magnético externo terá o seu vetor magnetização numa direção de minimização de energia de anisotropia que sua estrutura lhe confere. Como dito, todos os tipos de anisotropia presentes devem ser levados em consideração e superfícies de energia podem ser traçadas. Entretanto, quando um campo externo é aplicado, ele irá mudar essa superfície e mais um termo deverá ser levado em consideração. Nesta seção a equação completa para a energia anisotrópica do sistema estudado será descrita e analisada.

A interação do campo magnético com a magnetização da amostra é dada pela energia

de Zeeman

$$E_{Zeeman} = -\vec{M} \cdot \vec{H}, \quad (1.15)$$

que tem um mínimo quando  $\vec{M}$  e  $\vec{H}$  têm mesma direção e sentido. Dessa forma, a presença de um campo magnético externo irá deslocar o mínimo da energia livre da amostra na sua direção e sentido e, se intenso o bastante, irá alinhar a magnetização na sua direção e sentido.

Para se poder investigar a energia de um sistema real é preciso portanto levar em conta a energia Zeeman e todas as energias de anisotropia presentes. Em nosso sistema isso significa levar em conta a anisotropia magnetocristalina, eq. (1.1), a anisotropia de forma para um filme fino, eq. (1.9), a anisotropia uniaxial, com a forma de eq. (1.13), e a energia Zeeman, eq. (1.15). A equação que descreve a energia do sistema é portanto

$$E_{livre} = K_1^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2^c \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 - K_u \left( \frac{\vec{M} \cdot \hat{u}}{M} \right)^2 + 2\pi(\hat{n} \cdot \vec{M})^2 - \vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (1.16)$$

Essa equação contém muita informação sobre a amostra, mas outras ainda precisam ser dadas. A equação estabelece que a amostra é um filme fino (o limite de um esferóide oblato), que a amostra apresenta uma anisotropia uniaxial (cuja origem não é especificada), e que a amostra apresenta também anisotropia magnetocristalina cúbica. Não está explícito ainda qual é a orientação relativa entre o plano da amostra, as direções cristalinhas e a direção do eixo uniaxial. A anisotropia uniaxial deverá ser ajustada para que este eixo esteja dentro do plano do filme, onde também estará a direção do campo magnético.

Os cálculos são facilitados trabalhando-se no sistema de coordenadas do cristal. Assim, é preciso definir os ângulos  $\phi$  e  $\psi$  de cada versor  $\hat{n}$  e  $\hat{u}$ , segundo o mesmo padrão da figura 1.1. O campo magnético também precisará ter sua direção definida, dentro dos mesmos moldes, para estar contido no plano da amostra.

## 1.4 Simulação Computacional

A partir da equação da energia livre, eq. (1.16), é possível calcular para um determinado campo aplicado a energia de cada possível direção do vetor magnetização da amostra. É possível assim saber qual seria a energia de cada estado de magnetização para um determinado campo aplicado. Entretanto, não é possível obter a partir dela uma expressão analítica para a magnetização em função do campo magnético para o caso geral. Ao invés

disso é preciso alçar mão de uma hipótese e realizar um cálculo numérico que encontre tal informação. O modelo computacional utilizado neste trabalho foi desenvolvido por J. Geshev *et al.* [7, 8, 9]. Esse modelo se baseia nas idéias desenvolvidas inicialmente por Stoner e Wohlfarth [10] e por isso o modelo de rotação coerente é também chamado de modelo Stoner-Wohlfarth.

A hipótese é que o sistema se comporta como um monodomínio. Ou seja,  $M = M_s$  em todas as situações. Essa hipótese não é de forma alguma restritiva pois filmes finos ou partículas pequenas em geral apresentam tal característica. Isso ocorre devido por que o filme fino tem uma dimensão muito reduzida, o que aumenta muito a energia necessária para a formação de domínios.

Essa hipótese impõe à magnetização um único mecanismo de reversão. A magnetização deverá realizar um movimento de rotação coerente entre a saturação em campo positivo até a condição de saturação em campo negativo. Deve-se notar entretanto que em sistema reais é possível que ocorra o surgimento momentâneo de domínios dentro do filme, revertendo a magnetização da amostra antes do que seria previsto pelo modelo de rotação coerente [11].

Essa hipótese define que a magnetização irá seguir um mínimo de energia do sistema. Assim, em saturação positiva a magnetização se encontra alinhada com o campo magnético em um mínimo global. Com a diminuição da intensidade do campo magnético esse mínimo irá mudar de posição e a magnetização acompanhará a mudança, mantendo-se dentro deste mínimo. Para determinado valor de campo, esse mínimo se tornará um mínimo local e posteriormente se instabilizará, gerando uma rotação da magnetização. Essas características tornam possível o desenvolvimento de uma simulação que minimize a energia do sistema ponto a ponto e calcule a direção da magnetização e então a curva de histerese do sistema em uma dada configuração. A figura 1.6 ajuda a visualizar esse procedimento.

Para tanto, é preciso descobrir experimentalmente a orientação do plano da amostra (versor  $\hat{n}$ ) e a direção da anisotropia uniaxial (versor  $\hat{u}$ ). Essas informações são resultado de medidas, conteúdo do capítulo 3.

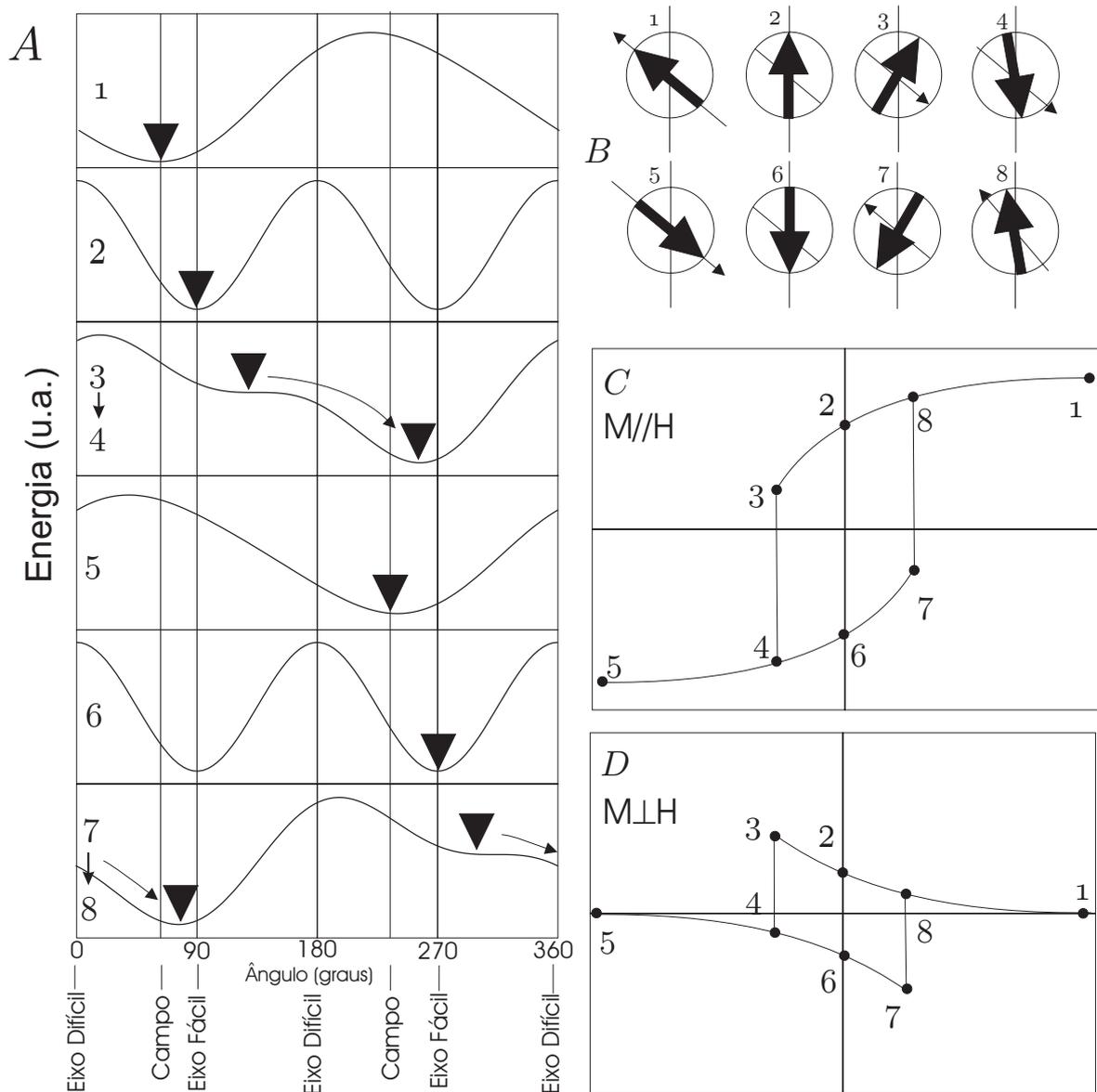


Figura 1.6: Simulação de uma curva de histerese

Em (A) temos os gráficos de energia para cada uma das configurações observadas na curva de histerese na direção do campo (C), o triângulo indica a direção da magnetização. Em (B) é mostrado um esquema onde as direções e sentidos da direção fácil (linha vertical), do campo magnético (seta fina) e da magnetização (seta grossa) podem ser observadas para cada configuração. Em (D) temos a curva de histerese correspondente na direção perpendicular ao campo. Na configuração (1), a amostra está saturada em campo positivo (C), a direção da magnetização e do campo coincidem (B) e a magnetização está situada em um mínimo global na direção do campo (A). Diminuindo o campo até zero, configuração (2), o mínimo de energia se desloca para o eixo fácil e se torna um mínimo local (A), a magnetização portanto roda até o eixo fácil (B), o que é percebido como uma diminuição da magnetização na direção do campo (C) e surgimento de uma componente paralela ao campo (D). Aplicando campo no sentido oposto até a configuração (3), o mínimo local se instabiliza (A) e causa a reversão da magnetização (B, C e D), nos levando para a configuração (4). Aumentando a intensidade do campo magnético atingimos a configuração (5), de saturação em campo negativo.

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais

Neste capítulo a estrutura das amostras estudadas é apresentada e as técnicas experimentais utilizadas neste estudo são descritas. Se dará maior ênfase a magnetometria via efeito Kerr magneto-óptico, seção 2.5, utilizada sistematicamente para determinar as propriedades magnéticas das amostras. Também serão descritas as técnicas de preparação do substrato de silício, seção 2.2, magnetometria de campo de gradiente alternado, seção 2.6, microscopia de varredura de sonda, seção 2.3, e a técnica de deposição utilizada, desbaste iônico, na seção 2.4.

### 2.1 Estrutura da amostra

Basicamente as amostras analisadas neste estudo são filmes finos magnéticos depositados sobre um substrato semiconductor e diamagnético. O material ferromagnético escolhido foi o cobalto e o substrato é o silício com superfície normal a direção [111]. A bolacha de silício utilizada possui uma camada de óxido de silício em sua superfície. Essa camada é retirada através de um tratamento com fluoreto de amônia,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Depois do tratamento o substrato é formado por uma superfície plana em escala quase atômica e com um padrão de degraus causados por pequenos ( $0.5^\circ$ ) desvios da direção normal da bolacha em relação a direção [111]. Sobre essa estrutura de degraus é depositado um filme de cobalto via desbaste iônico em uma atmosfera de argônio dentro de uma câmara de alto-vácuo. O procedimento de deposição induz a formação de uma interface entre o filme e o substrato, formada por siliceto de cobalto. Esse filme é retirado da câmara de deposição para análises e adquire sobre si uma camada de óxido de cobalto. A estrutura do filme é mostrada esquematicamente na figura 2.1. Deve-se notar que as imagens de microscopia de tunelamento são adquiridas logo após a exposição do filme ao ar, não havendo, portanto, a camada de óxido de cobalto na superfície do filme.

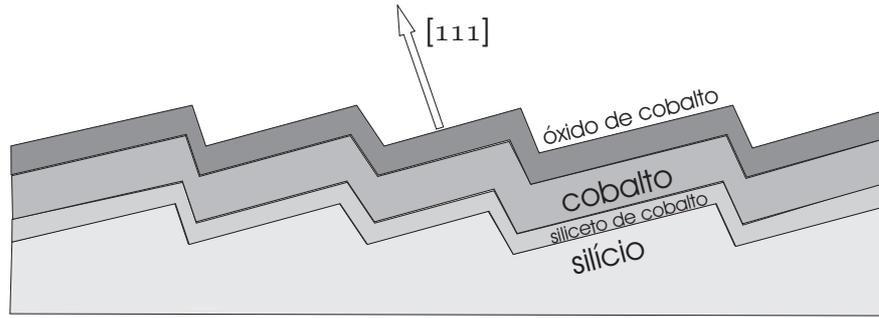


Figura 2.1: Estrutura do filme

O filme é formado por um substrato de silício, uma camada de interface de siliceto de cobalto, o filme ferromagnético de cobalto e uma camada superficial de óxido. A espessura das camadas de siliceto e óxido, assim com a altura dos degraus estão superdimensionadas para melhor visualização. Além disso o filme não cresce camada por camada, não se tratando de um filme contínuo e sim granular.

## 2.2 Remoção de $\text{SiO}_2$ via $\text{NH}_4\text{F}$

Para induzir anisotropia uniaxial no filme de cobalto uma técnica de remoção da camada de óxido de silício foi utilizada. Nesta secção alguns aspectos da técnica são brevemente comentados e então o procedimento de preparação é detalhadamente especificado.

### 2.2.1 Sobre a Técnica

Ao ser exposto ao ar, logo depois de ser fabricado, um substrato de silício rapidamente adquire uma camada de óxido de silício em sua superfície. Essa camada torna a superfície irregular e oculta as direções cristalográficas do cristal. Para retirar essa camada e expor novamente os degraus atômicos do cristal, foi utilizada uma solução de fluoreto de amônia,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Essa solução tem merecido grande atenção por ser capaz de produzir superfícies atômicamente planas e passivar a superfície com terminações de hidrogênio, protegendo temporariamente a superfície contra oxidação.

Esta técnica tem sido desenvolvida nos últimos anos e alguns parâmetros críticos foram estabelecidos [21], como a necessidade de retirar o gás oxigênio dissolvido na solução [22] e utilizar uma solução em 40% para aumentar o pH até cerca de 8 [23]. Além disso, o ângulo de desvio da direção [111] tem grande influência sobre a topografia da superfície depois do tratamento.

## 2.2.2 Procedimento

O procedimento de preparação do substrato é realizado em duas etapas principais: a limpeza deste e o ataque químico com  $\text{NH}_4\text{F}$ . A limpeza é feita com 20 minutos de imersão em uma solução de água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:2 a  $100^\circ\text{C}$ . O ataque químico é realizado com uma solução de 40% de  $\text{NH}_4\text{F}$ , de onde o oxigênio atmosférico foi retirado através de um fluxo constante de argônio. O tempo do ataque químico também foi de 20 minutos. O procedimento é realizado dentro de recipientes feitos de teflon e a manipulação do substrato é feita com pinças de teflon. Antes, entre e depois destes procedimentos o substrato recebe um enxágüe com água deionizada. É interessante notar que o substrato é hidrofílico antes do tratamento com  $\text{NH}_4\text{F}$  e depois se torna hidrofóbico.

Depois de limpo o substrato é inserido imediatamente na câmara de deposição, permanecendo menos de 5 minutos exposta a uma pressão maior que  $10^{-3}$  Pa ( $10^{-6}$  Torr). Depois que esse procedimento é realizado uma parte do substrato que foi separada após o tratamento é levada ao microscópio de força atômica para análise.

## 2.3 Microscopia de Varredura de Sonda

Microscopia de varredura de sonda (SPM) é o nome dado às técnicas de microscopia que utilizam uma sonda que varre uma superfície a fim de produzir uma imagem tridimensional da topografia de uma amostra. Neste estudo duas técnicas de SPM foram utilizadas, a microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia de varredura de tunelamento (STM).

Essa técnica foi utilizada para uma análise quantitativa dos degraus formados no substrato. Com isso podemos avaliar se o procedimento de preparação do substrato foi bem sucedido e notar as características de um substrato em particular com relação aos demais. Em especial é razão entre a altura dos degraus e a espessura do filme fornece uma idéia sobre a intensidade da anisotropia induzida pelo substrato.

### 2.3.1 Microscopia de Tunelamento

A microscopia de varredura de tunelamento foi desenvolvida por Gerd Binnig e Heinrich Röhrer [19] em 1981 e foi a primeira técnica de microscopia capaz de obter imagens topográficas com resolução atômica. Pela descoberta, os pesquisadores receberam o prêmio Nobel em 1986.

Nessa técnica, o fenômeno quântico de tunelamento é utilizado para medir distâncias

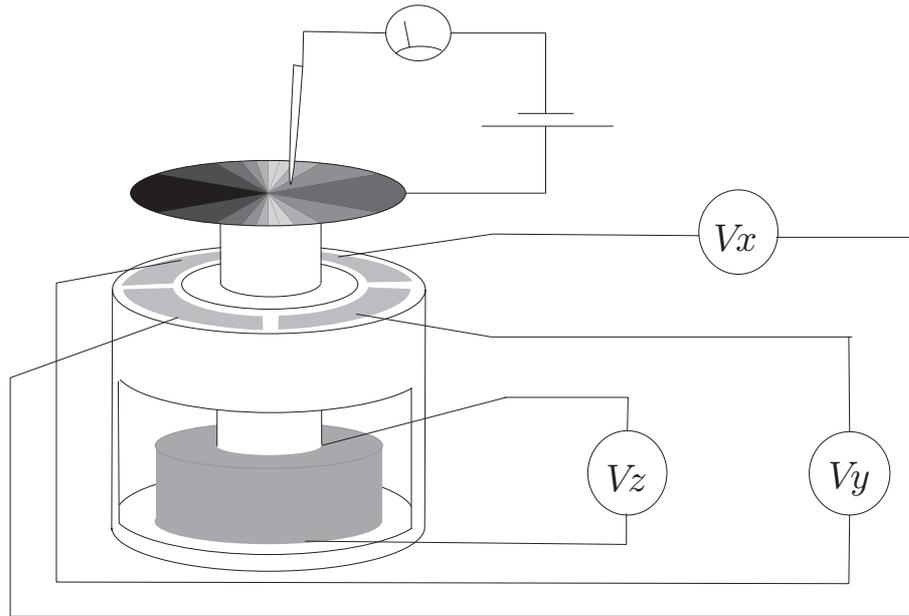


Figura 2.2: Sistema de varredura do microscópio e uma ponta de STM. As fontes de tensão  $V_x$ ,  $V_y$  e  $V_z$  controlam os cristais piezoelétricos que movem a amostra em cada direção.

com grande precisão. Uma ponta atômica afiada é colocada a alguns Ångstroms da superfície de uma amostra condutora. Quando uma pequena diferença de potencial é aplicada entre a ponta e a superfície, se verifica uma corrente de tunelamento entre a amostra e a ponta. Essa corrente é extremamente sensível à distância (a nível atômico) entre elas. A amostra a ser estudada deve ser condutora e contatos elétricos devem ser feitos entre ela e a carcaça do porta amostra. Um esquema do microscópio utilizado é apresentado na figura 2.2, onde são mostrados os cristais piezoelétricos que movimentam a amostra nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

Para se obter uma imagem topográfica da superfície podemos, por exemplo, manter a corrente de tunelamento constante variando a distância entre a ponta e a amostra enquanto uma área da amostra é varrida pela ponta. Um sistema de realimentação é utilizado nesse caso para controlar a posição da ponta e manter a corrente constante, como ilustra a figura 2.3. Os dados deste movimento são utilizados então para compor uma imagem digital.

Neste estudo foi utilizado um equipamento de microscopia de tunelamento comercial fabricado pela Digital Instruments, modelo DI SPM IIIa. As imagens foram armazenadas a partir de uma única aquisição com  $512 \times 512$  pontos, com uma corrente da ordem de 200 nA em cerca de um minuto e meio por imagem.

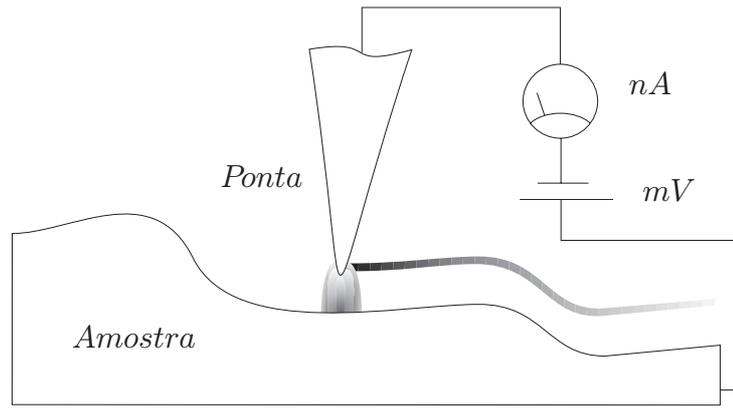


Figura 2.3: Imageamento em modo corrente constante.

Este esquema mostra um corte do sistema onde a corrente é mantida constante pela variação da altura da ponta enquanto esta varre o plano da amostra.

**Preparação das Pontas** As pontas foram afiadas atômica-mente através de dissolução anódica com hidróxido de sódio, NaOH, 2M no próprio laboratório. A dissolução é realizada atravessando um fio de tungstênio através de um menisco da solução de NaOH. O menisco é sustentado por um anel de platina onde se aplica um potencial de cerca de  $-5$  volts em relação ao fio de tungstênio. A corrente se mantém perto dos 5 mA durante o procedimento. A dissolução é acompanhada com um microscópio óptico e bolhas são observadas dentro do menisco na região próxima ao fio de platina. Quando o diâmetro do fio se torna cerca de um quinto do original, é preciso abaixar o menisco, afiando e conferindo resistência mecânica a ponta inferior (que é utilizada). A figura 2.4 esquematiza o sistema em corte.

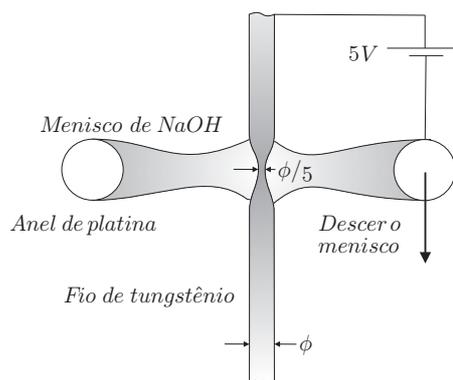


Figura 2.4: Dissolução da ponta de tungstênio

### 2.3.2 Microscopia de Força Atômica

Em 1986 Binning, Quate e Gerber publicaram um artigo descrevendo uma nova técnica baseada em princípios semelhantes aos da técnica de STM [20]. A técnica, chamada Microscopia de Força Atômica, utiliza a interação de van der Waals para defletir uma ponta flexível que é colocada sobre a superfície. Um sistema eletrônico de realimentação e cristais piezoelétricos também são utilizados. Diferentemente da concepção original, hoje um sistema óptico é utilizado para determinar a deflexão da ponta. A figura 2.5 mostra um esquema da técnica.

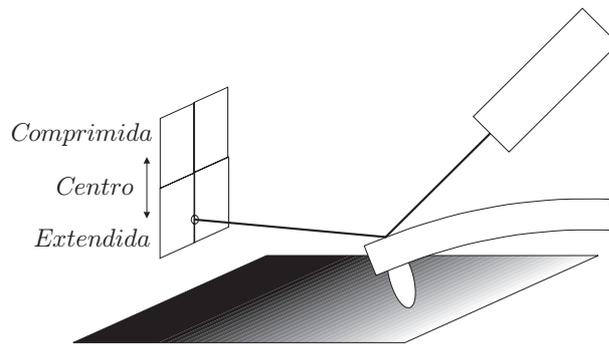


Figura 2.5: Esquema da microscopia por AFM.

Nesta situação a ponta está sendo atraída pela amostra. O sistema de realimentação irá elevar a amostra até que o reflexo do laser volte ao centro da CCD.

O substrato de silício utilizado possui uma resistência elétrica tal que o seu estudo é facilitado pelo uso de microscopia de força atômica, apropriada para amostras isolantes. Como o silício é um material relativamente duro, uma ponta com baixa constante elástica deve ser utilizada. Uma ponta também de silício foi utilizada, com uma constante bem menor que as constantes de pontas de nitreto de silício, utilizadas para trabalhos em outros tipos de superfície. Essas pontas são vendidas comercialmente e podem atingir resolução atômica em superfícies planas, mas em geral apresentam problemas em estruturas íngremes ou com tamanho comparável com o tamanho da ponta.

## 2.4 Deposição via Desbaste Iônico

A técnica utilizada para a deposição dos filmes finos foi o Desbaste Iônico Magnético com Rádio Freqüência (*RF Magnetron Sputtering*). A técnica foi escolhida, dentre as disponíveis no laboratório, por apresentar um plasma estável (com relação a *Sputtering DC*) e reprodutibilidade nas condições de deposição (com relação a deposição via aque-

cimento resistivo). Essa técnica de deposição apresenta algumas importantes diferenças em relação a evaporação térmica, utilizada na maioria dos experimentos conduzidos em câmaras de ultra-alto vácuo. Em deposição por desbaste iônico há uma pressão parcial de gás dentro da câmara que torna o fluxo de átomos sobre o substrato não-direcional.

### 2.4.1 Montagem

O sistema de vácuo utilizado foi uma câmara de vácuo de aço-inox V304 com anéis de vedação de *neoprene* (*Chloroprene*) bombeado por uma bomba difusora com o éter polifenil *santovac 5*, com pressão de vapor de  $5 \times 10^{-8}$  Pa ( $4 \times 10^{-10}$  Torr) a  $25^\circ\text{C}$ , produzido por *Santovac Fluids, Inc.* O sistema conta ainda com uma armadilha de nitrogênio líquido entre a difusora e a câmara para garantir que não ocorra contaminação da câmara por fluídos das bombas. Um esquema do sistema de vácuo é mostrado na figura 2.6.

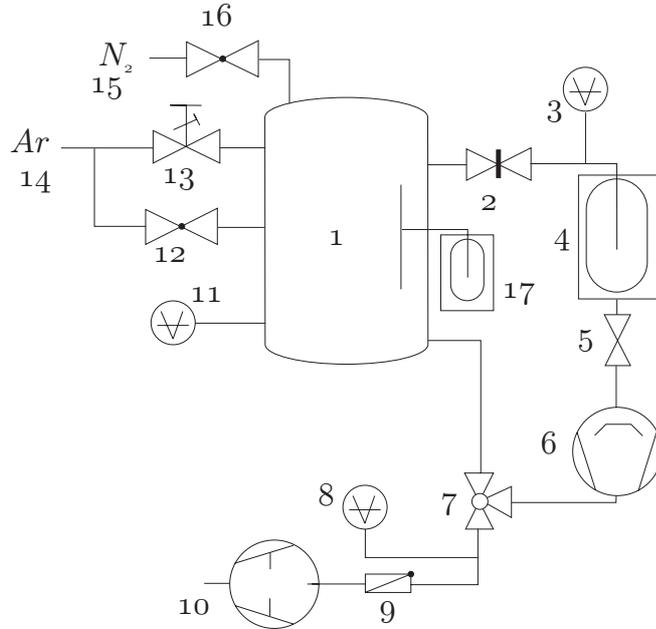


Figura 2.6: Esquema do sistema de vácuo

(1) Câmara, (2) Válvula Gaveta, (3) Medidor Penning, (4) Armadilha de  $\text{N}_2(\ell)$ , (5) Válvula Borboleta, (6) Bomba Difusora, (7) Válvula, (8) Medidor Pirani, (9) Válvula, (10) Bomba Mecânica, (11) Medidor Capacitivo, (12) Válvula, (13) Válvula Agulha, (14) Linha de Argônio, (15) Linha de Gás nitrogênio, (16) Válvula, (17) Armadilha de  $\text{N}_2(\ell)$  interna. À câmara também está conectada ao alvo de *sputtering*.

A pressão de base usual era de  $4 \times 10^{-5}$  Pa ( $3 \times 10^{-7}$  Torr) no início deste estudo. No seu decorrer foi implementado na câmara um sistema de aquecimento resistivo com controle de temperatura, os anéis de vedação foram substituídos por anéis de Viton © e

uma armadilha com nitrogênio líquido dentro da câmara foi desenvolvida. Isso melhorou a pressão de base para valores como  $1.1 \times 10^{-5}$  Pa ( $8 \times 10^{-8}$  Torr).

O gás residual no sistema foi analisado e constatou-se que os principais gases residuais são vapor de água, gás nitrogênio e gás oxigênio. Não foram encontrados sinais de contaminação do gás residual com óleo da bomba difusora ou da bomba mecânica.

## 2.4.2 Parâmetros de Deposição e Interface

Escolhida a técnica de deposição, é preciso encontrar parâmetros que otimizem a qualidade do filme sob os aspectos desejados. Nossa exigência é a formação de um filme de boa qualidade cristalográfica em fase cúbica que ainda contenha a influência do substrato em sua estrutura. Os parâmetros que podemos variar são primeiramente a pressão de argônio, a taxa de deposição e a temperatura do substrato.

A deposição era executada a pressão de argônio de  $4 \times 10^{-1}$  Pa ( $3 \times 10^{-3}$  Torr), consistente com os limites identificados na literatura [24]. O tempo de pré-*sputtering* (para limpeza da superfície do alvo) era de cerca de 20 minutos com 40 W. O alvo de cobalto utilizado, marca *Pure Tech*, tem uma pureza de 0.9995 e diâmetro de uma polegada e meia.

A taxa de deposição foi fixada em 0.03 nm/s, com uma potência de 20 W na fonte do alvo de desgaste. Essa taxa é relativamente alta para os padrões utilizados na deposição de filmes heteroepitaxiais via MBE, mas ainda assim não é alta demais para impedir a deposição de filmes com boa qualidade cristalográfica [24]. A temperatura do substrato, entretanto, tem grande influência tanto na fase como na estrutura cristalina de um filme de cobalto [24].

O cobalto a temperatura ambiente tem estrutura cristalina hexagonal, hcp. A temperatura de cerca de 430°C, para cobalto em forma massiva, ocorre uma mudança de fase para estrutura cúbica de face centrada, fcc [25]. Entretanto, é possível crescer filmes finos de cobalto em fase cúbica sobre vários substratos, como o cobre [26], por exemplo. Aquecer o substrato nessa situação de meta-estabilidade pode causar uma mudança de fase no filme, mesmo a temperaturas como 200°C [26]. Temperaturas dessa ordem podem gerar filmes com melhor qualidade cristalográfica em outros sistemas [24]. Entretanto, é importante destacar também que o substrato é determinante nas propriedades do filme depositado, de modo que resultados da literatura devem ser analisados com cuidado.

Filmes de cobalto sobre silício têm sido muito estudados recentemente devido a apli-

cação em dispositivos microeletrônicos. Os resultados dessa pesquisa mostram que o cobalto reage com o silício formando principalmente  $\text{CoSi}_2$  e que cresce em fase cúbica (Co-fcc) na orientação (111) [27]. Essa reação ocorre mesmo a temperatura ambiente, com a formação de grãos de cobalto e siliceto de cobalto. Em quanto que um tratamento térmico a temperaturas como 200–300°C em filmes ultrafinos gera ilhas triangulares [28]. A temperatura ambiente cerca de 0.5 nm de cobalto depositado reage com o substrato de Si(111) formando  $\text{CoSi}_2$  [29, 30]. Deve-se notar entretanto que o hidrogênio adsorvido na superfície muda suas propriedades inibindo a formação de ilhas mas sem impedir a formação de siliceto de cobalto [31].

Com base nestes dados da literatura, optou-se por investigar principalmente amostras depositadas a temperatura ambiente e sem tratamento térmico posterior. Dessa forma reduz-se a quantidade de siliceto de cobalto que poderia diminuir a influência do substrato nas propriedades magnéticas do filme. Simultaneamente, uma grande qualidade cristalográfica não é esperada, visto que a temperatura de deposição pode ser considerada baixa, mas apenas a fase Co-fcc.

## 2.5 MOKE

A técnica de magnetometria utilizada sistematicamente neste estudo foi a magnetometria via Efeito Kerr Magnetoóptico (MOKE, *Magneto-optical Kerr Effect*). Essa técnica foi escolhida por permitir, no caso especial do sistema utilizado, um preciso posicionamento em ângulo. Além disso, por se tratar de uma técnica não-perturbativa, pode-se obter grande resolução em campo magnético sem perda de sinal, em comparação com um magnetômetro de campo de gradiente alternado, onde a amplitude no sinal é proporcional ao campo de gradiente, com será visto.

### 2.5.1 Introdução

O primeiro efeito magnetoóptico foi descoberto por Faraday, em 1845 [12]. Ele observou uma rotação no plano de polarização de luz linearmente polarizada ao atravessar um feixe de luz por um meio (como o vidro) submetido a um campo magnético. Em 1876 o escocês John Kerr descobriu um efeito semelhante na reflexão de luz por uma superfície magnetizada, como o pólo de um eletroímã. Hoje em dia a técnica é muito utilizada devido a sua versatilidade e facilidade de implementação, podendo ser utilizada *in situ* e *ex situ*.

## 2.5.2 Teoria

A teoria que descreve a reflexão da luz sobre uma superfície magnetizada é o eletromagnetismo e as equações de Maxwell são a base da dedução que leva até a teoria do MOKE. Essa teoria envolve a dedução do tensor permissividade elétrica para um meio magnetizado e então a dedução dos elementos da matriz de Fresnell. Tal teoria foi desenvolvida inicialmente por Argyres [13] e então por outros autores [14, 15]. Essa dedução, no entanto, está fora do escopo do presente estudo e pode ser encontrada nos trabalhos citados acima. A análise mostrada aqui se restringe às exigências que a teoria impõe à montagem experimental para que se detecte apenas o que se deseja. Tal montagem já foi proposta anteriormente [16].

### Tipos de Efeito Kerr

Dado um certo plano de incidência da luz sobre uma superfície magnetizada, as interações que ocorrem entre a luz e a superfície dependem da direção da magnetização em relação a esse plano. Dessa forma o efeito Kerr é dito ser transversal, longitudinal ou polar. Na figura 2.7 isso é mostrado esquematicamente.

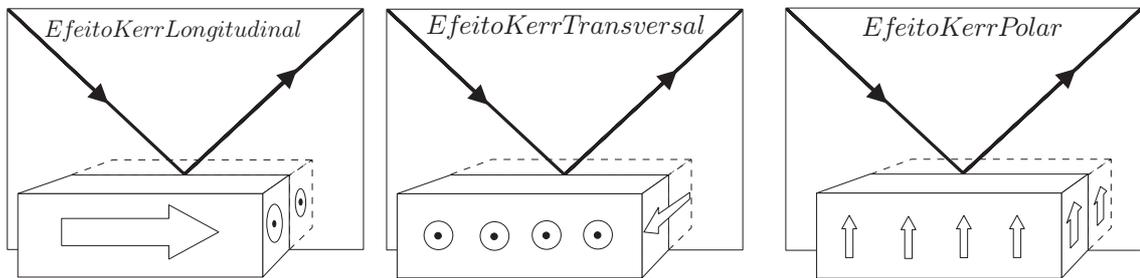


Figura 2.7: Tipos de efeito Kerr  
As flechas claras indicam a direção da magnetização da amostra.

Quando a luz interage no modo transversal, ocorre uma mudança no coeficiente de refletividade da superfície, enquanto que os modos polar e longitudinal causam uma rotação no plano de polarização, como será mostrado mais adiante. Quando a magnetização se encontra em outras direções em relação ao plano de incidência da luz, mais de um tipo de efeito Kerr irá atuar. É preciso então utilizar polarizadores e/ou alterar a geometria para que apenas um efeito tenha influência no feixe detectado e uma medida de intensidade luminosa possa nos dar informações sobre o estado de magnetização da amostra.

## Matriz de Reflexão e Intensidade Luminosa

Para poder medir um sinal luminoso que carregue a dependência da magnetização da amostra em apenas uma direção, é preciso analisar a teoria do efeito Kerr e construir um sistema experimental adequado. É preciso portanto descrever o campo elétrico da onda refletida por uma superfície magnetizada através da matriz de Fresnell para tal sistema. O campo que incide sobre a amostra é emitido por um diodo laser e pode ser descrito por

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{K}_0 \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.1)$$

onde  $K_0$  é o vetor de onda do laser no meio,  $\omega$  é a frequência ( $K_0 = \omega n/c$ ), e  $\vec{r}$  e  $t$  são as coordenadas espaço-temporais. Esse feixe irá atravessar um polarizador, e assim escreveremos  $E_0$  como

$$\vec{E}_0 = E_0 \sin\theta_p \vec{s} + E_0 \cos\theta_p \vec{p}. \quad (2.2)$$

As direções  $\vec{s}$  e  $\vec{p}$  são definidas como mostra a figura 2.8. O ângulo  $\theta_p$  é definido como o ângulo entre a direção  $\vec{p}$  e o eixo de transmissão do polarizador.

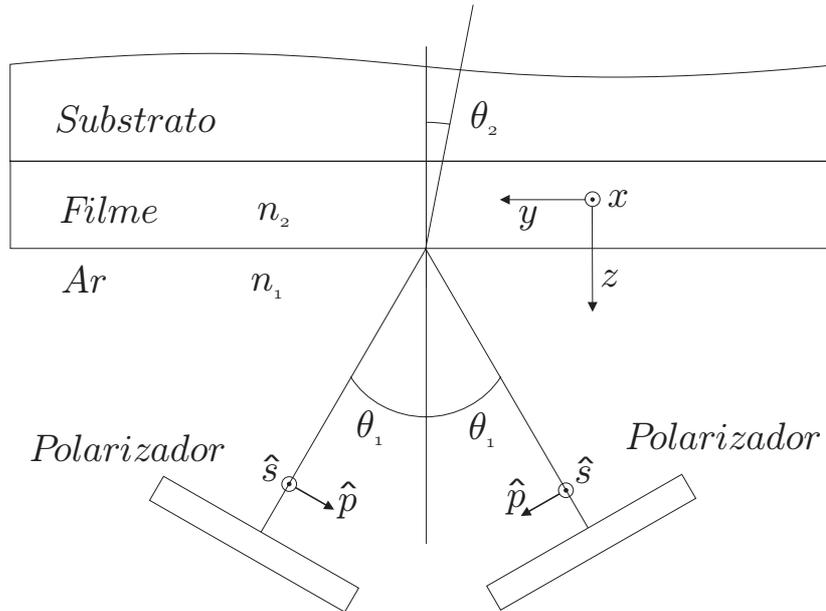


Figura 2.8: Definição dos ângulos e versores

A matriz de Fresnell  $\mathfrak{R}$  relaciona o campo incidente e o campo refletido da seguinte forma

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^r = \mathfrak{R} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^i, \quad (2.3)$$

onde

$$\mathfrak{R} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Os elementos da matriz de Fresnel, deduzidos pela teoria do MOKE, são os seguintes:

$$r_{pp} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + \frac{2i n_1 n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 m_x Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)^2}, \quad (2.5)$$

$$r_{ss} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (2.6)$$

$$r_{ps} = -\frac{i n_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 + m_z \cos \theta_2) Q}{\cos \theta_2 (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)}, \quad (2.7)$$

$$r_{sp} = \frac{i n_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 - m_z \cos \theta_2) Q}{\cos \theta_2 (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)}. \quad (2.8)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do ar e do filme, respectivamente,  $m_i$  é a magnetização na direção  $i$  e  $Q$  é a constante de acoplamento magnetoóptica. Depois de refletir na amostra o feixe então atravessa o polarizador analisador. Assim, o campo que atinge o detector é dado por

$$\vec{E}_d = E_p^r \cos \theta_a \vec{p} + E_s^r \sin \theta_a \vec{s}, \quad (2.9)$$

ou seja

$$\vec{E}_d = E_0 (r_{pp} \cos \theta_p + r_{ps} \sin \theta_p) \cos \theta_a \hat{p} + E_0 (r_{sp} \cos \theta_p + r_{ss} \sin \theta_p) \sin \theta_a \hat{s} \quad (2.10)$$

Entretanto, a fotocorrente gerada no fotodiodo que detecta o sinal é proporcional a intensidade luminosa  $I$ , que é dada por

$$I = |\vec{E}_d|^2. \quad (2.11)$$

### Casos Particulares

Em geral é difícil obter informação da magnetização a partir da intensidade luminosa, visto que ela depende das três componentes da magnetização em uma forma complicada. Entretanto, alguns casos particulares permitem analisar apenas uma componente.

**Modo Transversal** É possível medir apenas o efeito Kerr transversal posicionando os polarizadores com ângulos  $\theta_p = 0$  e  $\theta_a = 0$ . Dessa forma

$$\vec{E}_d = E_0 r_{pp} \hat{p}. \quad (2.12)$$

A intensidade luminosa detectada irá depender apenas da magnetização na direção  $x$ :

$$I = E_0^2 r_{pp}^* r_{pp}. \quad (2.13)$$

Este modo de detecção foi o escolhido para as medidas magnéticas neste estudo e utilizado sistematicamente para medir curvas de histerese.

**Modo Longitudinal** Diferentemente do modo transversal, o modo longitudinal não pode ser detectado exclusivamente. Como se pode ver nas equações (2.6) e (2.7), a componente longitudinal aparece sempre associada com a componente polar, ambas causando uma rotação no plano de polarização da luz. Entretanto, em filmes finos o campo desmagnetizante mantém a magnetização no plano da amostra. Nesse caso não há componente polar de magnetização e podemos realizar medidas com os polarizadores nos ângulos  $\theta_p = 0^\circ$  e  $\theta_a = 90^\circ$  para medir apenas a componente longitudinal. Nesse caso

$$\vec{E}_d = E_0 r_{sp} \hat{s}, \quad (2.14)$$

e a intensidade luminosa é dada por

$$I = E_0^2 r_{sp}^* r_{sp}. \quad (2.15)$$

Entretanto, como  $Q$  é pequeno, torna-se difícil obter uma boa relação sinal/ruído neste modo. Isso ocorre por que a quantidade de luz se torna muito pequena e o seu sinal é pouco maior que o ruído de escuro do detector. Este modo de medida não foi utilizado neste estudo.

### 2.5.3 Montagem do Experimento

A montagem experimental utilizada usa um sistema diferencial de detecção de sinal óptico associado à técnica de amplificação síncrona. Esse sistema é utilizado pois a diferença entre as intensidades luminosas dos estados de magnetização com saturação positiva e negativa é de apenas 0.5% da intensidade luminosa total. Assim sendo, o magnetômetro conta com dois fotodiodos, um detectando o feixe proveniente de um divisor e outro o feixe que atravessou o divisor e refletiu na amostra. A fonte de luz utilizada é um laser de diodo vermelho modulado externamente por uma fonte de onda quadrada que é também a referência no amplificador em cuja entrada é feita a subtração do sinal dos dois fotodiodos. Como observado na teoria do efeito Kerr, há polarizadores, tipo Glan-Thompson (fator de extinção da ordem de  $10^5$ ), para colocar o sistema na condição de efeito Kerr transversal. A figura 2.9 apresenta um esquema da montagem.

A amostra é posicionada entre os pólos de um eletroímã e o campo magnético a que ela está submetida é monitorado por uma sonda Hall. O goniômetro que sustenta a amostra permite posiciona-la em qualquer ângulo naquele plano com precisão de um décimo de grau. Nesta montagem a intensidade luminosa que atinge os fotodetectores é praticamente a mesma, o que torna a medida menos suscetível às flutuações de intensidade do laser.

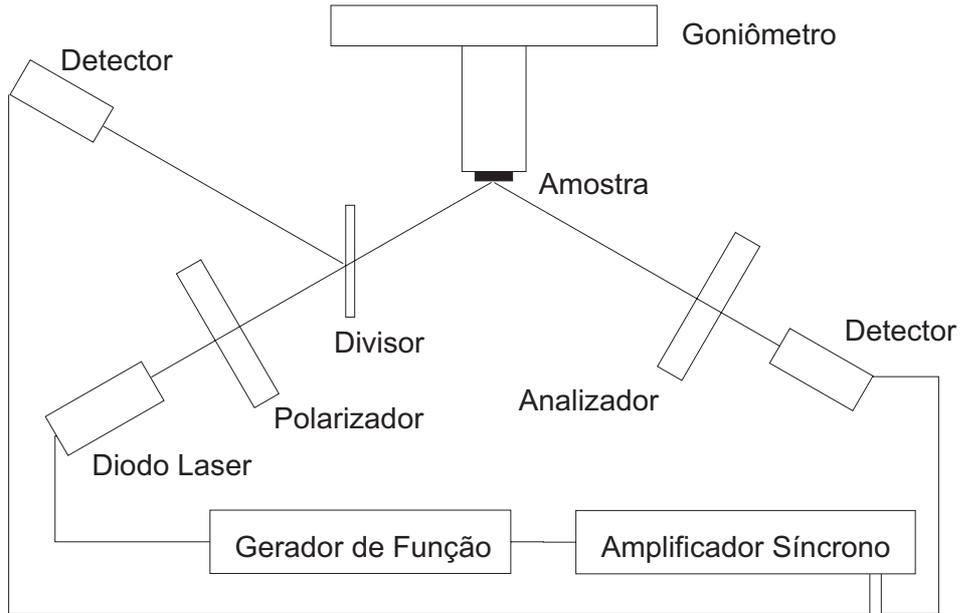


Figura 2.9: Esquema da montagem do magnetômetro via MOKE

O sinal dos fotodiodos é captado por um pré-amplificador montado dentro de uma carcaça aterrada. O circuito tem um tempo de subida e descida de cerca de  $10 \mu\text{s}$ , compatível com a frequência de chaveamento utilizada ( $8.7 \text{ kHz}$ ), escolhida para minimizar ruídos elétricos externos. Como as amostras podem ter refletividade diferente o divisor de feixe é um espelho em gradiente, que é ajustado para equilibrar a intensidade luminosa em cada detector. Para as amostras estudadas o sinal era de cerca de  $10 \text{ mV}$ , enquanto que o sinal Kerr, a diferença de tensão entre a saturação em campo positivo e em campo negativo, foi de cerca de  $50 \mu\text{V}$ .

## 2.6 Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado

Um magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGM) foi utilizado como técnica complementar nas medidas magnéticas devido a sua grande sensibilidade. Essa técnica foi inicialmente criada por Zijlstra [17] e recentemente desenvolvida por Flanders [18].

Um material submetido a um gradiente de campo magnético sofre a ação de uma força proporcional ao gradiente e a sua magnetização. Essa força,  $\vec{F}$ , é dada por:

$$\vec{F} = M \frac{\partial H}{\partial n} \hat{n} \quad (2.16)$$

onde  $M$  é a componente da magnetização na direção  $\vec{n}$  e  $\partial H / \partial n$  é o gradiente do campo magnético na direção  $\hat{n}$ .

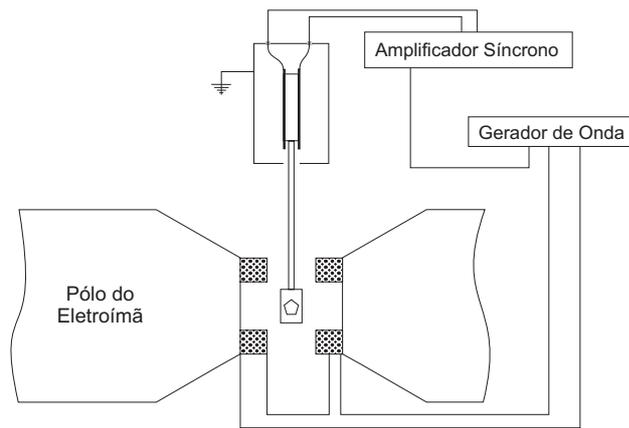


Figura 2.10: Esquema do AGM

No AGM são colocadas pequenas bobinas no espaço entre os pólos do eletroímã para criar um gradiente de campo alternado na posição da amostra. Esta é posicionada na extremidade de uma haste de vidro de modo que o gradiente alternado a faça oscilar. Essa oscilação ocorre em frequências acústicas e é detectada através de um cristal piezoelétrico que liga a haste à uma base rígida. O sinal gerado pelo piezoelétrico é medido por um amplificador síncrono cuja referência é a fonte que alimenta as bobinas de gradiente. Um esquema de um sistema de magnetometria por gradiente de campo alternado é mostrado na figura 2.10.

Deve-se notar que a intensidade do sinal captado pelos cristais piezoelétricos é proporcional ao campo do gradiente aplicado. Esse campo por sua vez se soma ao campo aplicado na amostra, havendo portanto um campo total aplicado sobre esta igual a soma do gradiente e do campo estático. Assim, as variações de campo magnético para medida de cada ponto da curva de histerese (passo em campo) devem ser maiores que o dobro do campo utilizado no gradiente. Caso contrário a reversão da magnetização, por exemplo, pode ser disparada pelo campo total aplicado, maior que o campo observado na sonda Hall, que não é sensível ao campo de gradiente.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

Neste capítulo os principais resultados de medidas serão descritos juntamente com uma breve discussão do seu significado no contexto deste estudo. Os resultados são oriundos de medidas estruturais (microscopia e raio-x) e medidas magnéticas.

Quatro filmes de cobalto foram produzidos. Dois deles sobre um mesmo substrato de silício e dois sobre outro substrato preparado da mesma forma. Os substratos foram observados via microscopia de força atômica e os filmes via microscopia de tunelamento. O filme mais espesso foi utilizado para medidas de raio-x. Todos os filmes tiveram suas propriedades magnéticas investigadas.

### 3.1 Substrato

Os substratos de Si(111) foram preparados segundo a técnica descrita. Os efeitos do procedimento de preparação são dependentes do ângulo de desvio da direção [111] apresentado pelo silício. Esse ângulo não é conhecido *a priori* e pode ser diferente para os dois substratos preparados. A figura 3.1 mostra a topografia das duas superfícies. As imagens foram obtidas poucas horas depois do procedimento de preparação.

O substrato apresentado a esquerda, que será referido como substrato A, apresenta um contraste em altura de cerca de 2 nm. Neste substrato a altura dos degraus é estimada em cerca de 1 nm, com distância de cerca de 130 nm. Os degraus estão ao longo da direção  $[\bar{1}10]$  havendo um pequeno desvio dessa direção para a direção  $[11\bar{2}]$ , notado pelos cantos nos degraus. Isso leva a concluir que a direção [111] não é exatamente normal a superfície, havendo, portanto, um desvio na direção  $[11\bar{2}]$  que causa os degraus e outro desvio bem menor na direção  $[\bar{1}10]$  que causa a sua irregularidade. Nota-se que a altura de 1 nm é muito maior que um plano atômico, que é o usual nos tratamentos químicos da superfície de silício para pequenos ângulos de desvio da direção [111].

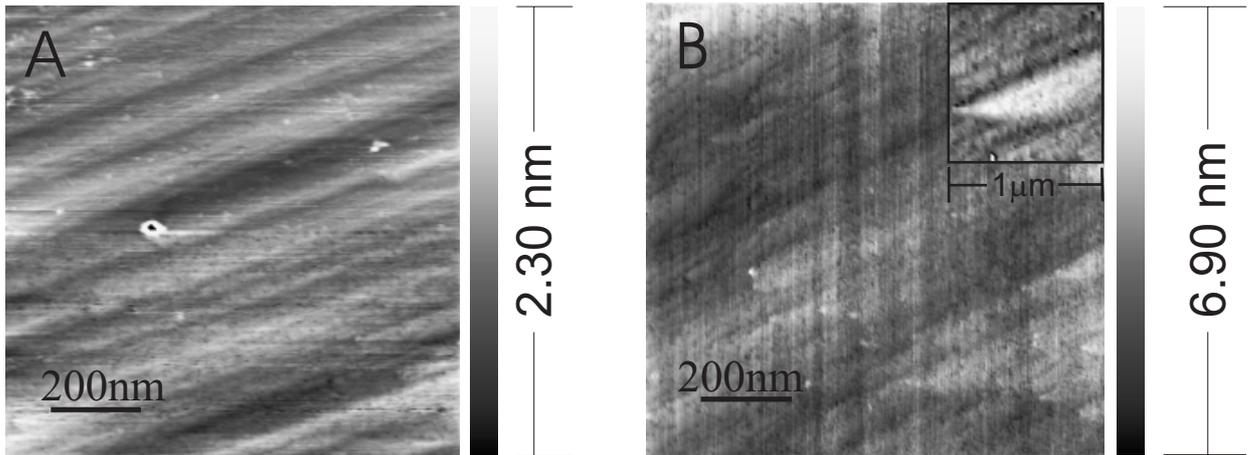


Figura 3.1: Substratos de Si(111)

O substrato B, entretanto, apresenta grandes estruturas triangulares, características de um desvio ainda maior e com uma componente de desvio considerável fora da direção  $[11\bar{2}]$ . Essa componente do desvio causa as quebras nos degraus e uma superfície muito mais irregular, que é mostrada na figura. Isso irá certamente diminuir a uniformidade do filme, alterando a direção dos cristais que irão crescer sobre cada degrau. Para este substrato a altura dos degraus é estimada em 2 nm, com distância de 350 nm.

Filmes com estruturas de degraus maiores que uma monocamada já foram relatados na literatura e a sua presença está associada univocamente ao ângulo de desvio da direção  $[111]$  que a sua superfície apresenta [32].

Ambas as superfícies, entretanto, apresentam uma mesma estrutura de degraus irregulares aproximadamente paralelos a direção cristalográfica  $[\bar{1}10]$ . Apesar da sua irregularidade, esses degraus irão influenciar o crescimento do filme, visto que têm uma altura muito maior que uma monocamada atômica. Essa influência é desejada e o fato de a altura dos degraus ser maior que uma monocamada atômica é interessante pois a sua influência poderá ser observada em filmes finos, em oposição a efeitos apenas presentes no regime dos filmes ultrafinos.

## 3.2 Superfície

Sobre a superfície do substrato A foram depositados dois filmes de cobalto, com 4 e 9 nm de espessura. Ambos os filmes apresentaram uma topografia granular sobre toda a superfície do substrato. A figura 3.2 mostra imagens do filme mais espesso. As imagens mostram grãos de 5 a 7 nm de diâmetro e de 0.2 a 0.5 nm de altura. Esta escala em

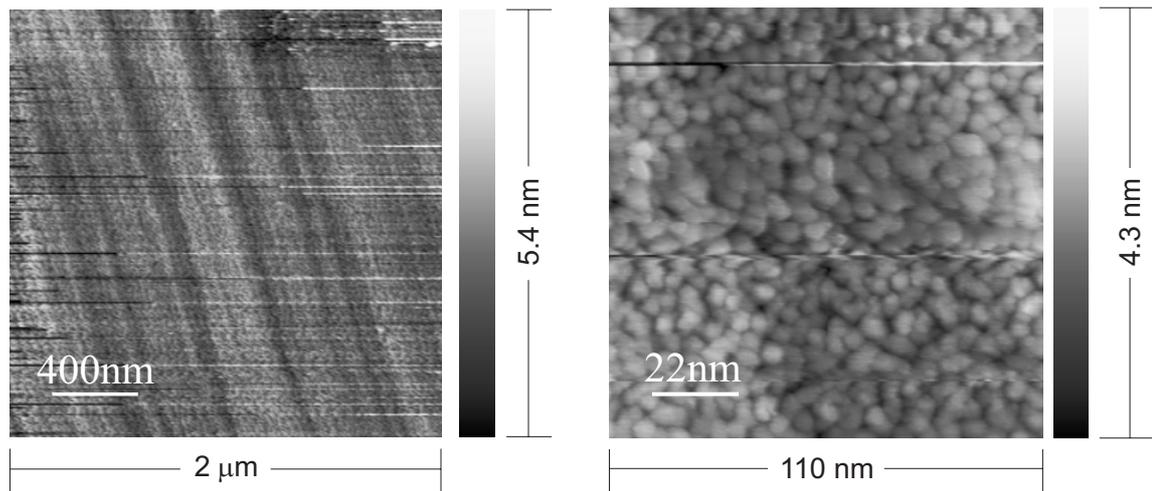


Figura 3.2: Superfície do filme de cobalto com 9 nm de espessura

altura implica que os grãos são o topo de um filme contínuo que já coaleceu. Nisto está a suposição de que a camada de interface é fina, como foi descrito na subseção 2.4.2. Apesar de ser contínuo, o filme tem uma separação interna causada pelos degraus do substrato. Isso deve alterar as suas características magnéticas em relação a um filme que tivesse crescido sobre uma superfície atômica plana.

O filme mais fino, com 4 nm de espessura, apresentou grãos sutilmente menores, com diâmetros entre 4 e 5 nm e alturas entre 0.2 e 0.3 nm. Neste filme é possível que não exista uma camada de cobalto metálico ligando os grãos, ou que se trate de uma camada muito fina. Nessa situação a anisotropia magnética de forma perde importância e a anisotropia de superfície, que não foi levada em conta no modelo teórico, se torna mais importante.

Sobre o segundo substrato, substrato B, foram depositados filmes mais espessos, de 20 e 30 nm. A topografia destes filmes é muito diferente dos anteriores, já havendo um coalescimento completo dos grãos e a formação de estruturas de forma alongada perpendicularmente aos degraus. A figura 3.3 mostra imagens do filme de 30 nm de espessura.

Tais estruturas estão sobrepostas umas às outras, mas pode-se estimar seu tamanho em cerca de 90 nm de comprimento, 20 nm de largura e cerca de 0.5 nm de altura em relação ao vizinho mais próximo. Essas dimensões são grandes quando comparadas aos grãos dos filmes mais finos, mas pequenas quando comparadas à distância entre os degraus. Isso mostra como o substrato influenciou a formação do filme, inicialmente granular e então com grãos alongados perpendicularmente aos degraus.

Apesar da importância destes resultados, um estudo mais sistemático seria necessário para se compreender como os grãos se formam e como surgem grãos alongados para

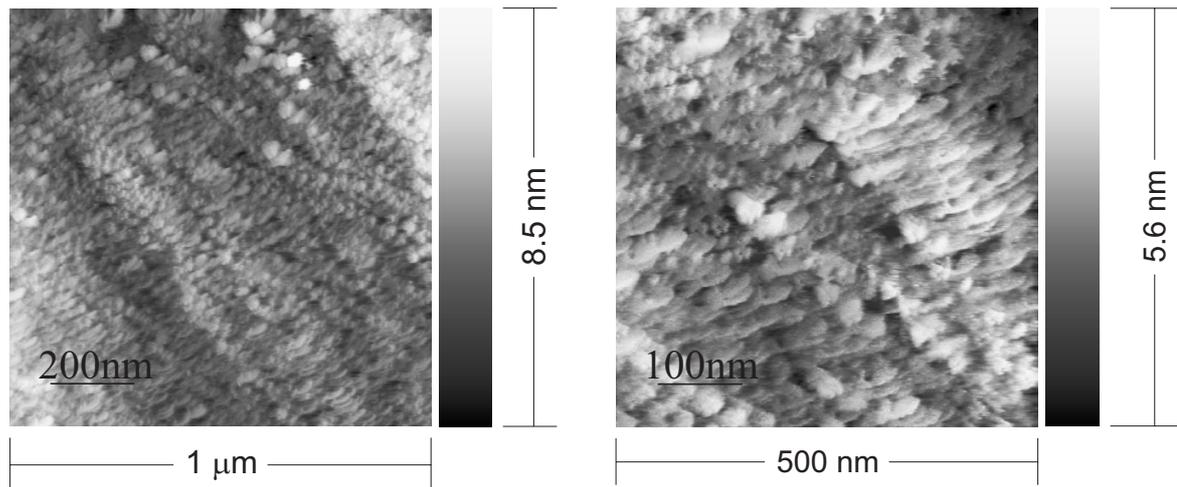


Figura 3.3: Superfície do filme de cobalto de 30 nm de espessura

grandes espessuras. Nosso interesse aqui se restringe a observar a superfície de modo a prover informações para a modelagem teórica desenvolvida a seguir.

### 3.3 Camada de Óxido

Após a deposição do filme, não foi depositada propositalmente sobre ele uma camada protetora para evitar a oxidação. Há, portanto, uma camada de óxido de cobalto sobre o filme. Essa camada deve apresentar uma espessura de cerca de 2-5 nm [35]. Apesar do óxido de cobalto ser anti-ferromagnético e sua temperatura de Néel ser cerca de 300 K, filmes finos de óxido de cobalto geram anisotropia unidirecional apenas à temperaturas menores que 250 K [36]. Esta anisotropia é um efeito do acoplamento de uma camada anti-ferromagnética com uma camada ferromagnética, gerando curvas de histerese assimétricas e deslocadas em campo magnético. Esse efeito foi descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean [37]. Duas revisões sobre esse tema foram escritas recentemente por Nogués e Schuller [38] e Berkowitz e Takano [39].

Medidas de STM mostraram que o filme realmente oxida, mas não tão rapidamente como observado na literatura [35]. As propriedades magnéticas da amostra mudam significativamente somente após cerca de duas semanas de exposição ao oxigênio atmosférico. Nesse ponto já se observa na superfície do filme estruturas triangulares que não eram observadas nas medidas realizadas logo após a deposição. A figura 3.4 mostra a superfície do filme de 30 nm depois de três semanas exposto ao ar.

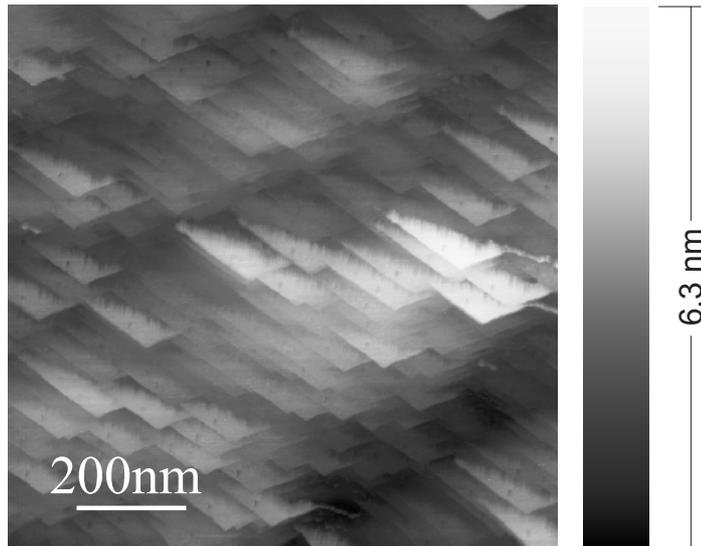


Figura 3.4: Superfície oxidada do filme de 30 nm de espessura.

### 3.4 Medidas de Raio-x

O filme mais espesso foi utilizado para medidas de difração de raio-x. As medidas foram realizadas em um equipamento comercial operando na linha  $K_{\alpha}$  do cobre. Os resultados indicam um filme com relativamente baixa qualidade cristalográfica, apresentando apenas um plano minimamente definido. A figura 3.5 mostra um difratograma da região do plano fcc (111).

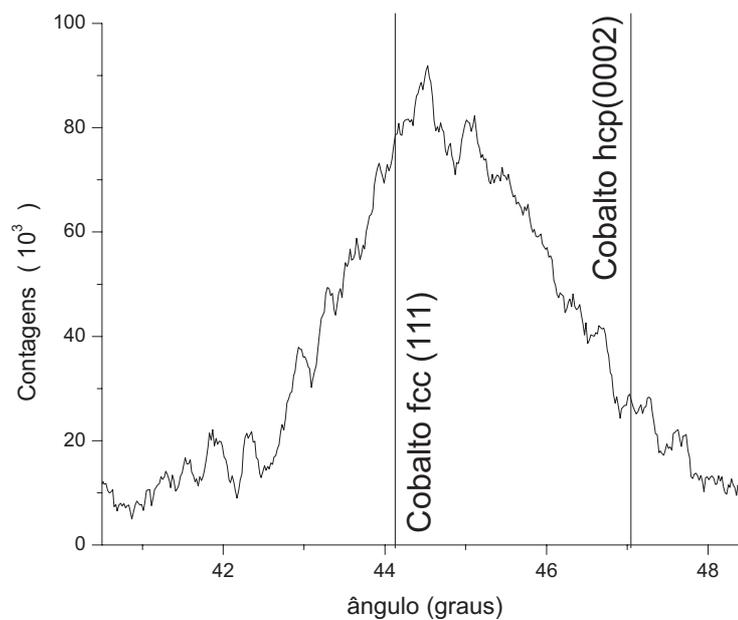


Figura 3.5: Difratograma do filme de cobalto com 30 nm de espessura

O pequeno número de contagens na região em relação ao ruído de fundo mostra que o filme é composto por pequenos cristalitos apenas parcialmente ordenados. Isso era esperado pela estrutura do filme observada nas imagens de microscopia. Estes cristalitos são uma mistura das fases fcc e hcp, mas com predominância da fase cúbica, visto que o difratograma contém contagem principalmente entre os planos fcc(111) e hcp(0002).

Esses resultados fundamentam a utilização de um modelo onde a anisotropia magneto-cristalina é cúbica e provem informação sobre a orientação cristalográfica do filme. Se o filme tivesse crescido como um monocristal sobre o silício, então deveríamos levar em conta os desvios da direção [111] do silício ao escrever o versor  $\hat{n}$  da energia desmagnetizante. Entretanto, como os cristais apresentam uma orientação apenas parcial, a direção [111] deverá ser considerada como uma média das direções dos cristalitos [33].

Medidas de raio-x também foram executadas para aferir a espessura do filme. Trata-se de medidas de refletividade especular que carregam informações sobre a espessura e rugosidade do filme. As medidas foram executadas no mesmo equipamento entre os ângulos  $0.5^\circ$  e  $5^\circ$ , contando com seis franjas bem definidas. Utilizou-se a equação

$$\sin^2\theta_i = \theta_c^2 + (n_i + \Delta n)^2\lambda^2/4t^2, \quad (3.1)$$

onde  $\theta_i$  é o ângulo do máximo ou mínimo,  $\theta_c$  é o ângulo crítico de reflexão total,  $n_i$  é o índice do máximo ou mínimo,  $\Delta n$  vale  $1/2$  ou  $0$ , dependendo se trata-se de um máximo ou mínimo, respectivamente,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x utilizado e  $t$  é a espessura do filme [34]. A espessura calculada é de  $22.2 \pm 0.5$  nm. O valor, apesar de 26% menor, ainda pode ser considerado como em acordo com a calibração efetuada, visto que o filme tem duas interfaces com cerca de 5 nm cada. A figura 3.6 apresenta as medidas de refletividade e o gráfico com a reta ajustada para determinação da espessura.

### 3.5 Caracterização Magnética

O magnetômetro que utiliza o efeito Kerr magnetoóptico foi utilizado sistematicamente para determinar o comportamento magnético das amostras. As amostras tiveram curvas de histerese medidas no plano para diversas orientações em relação a direção dos seus eixos cristalográficos.

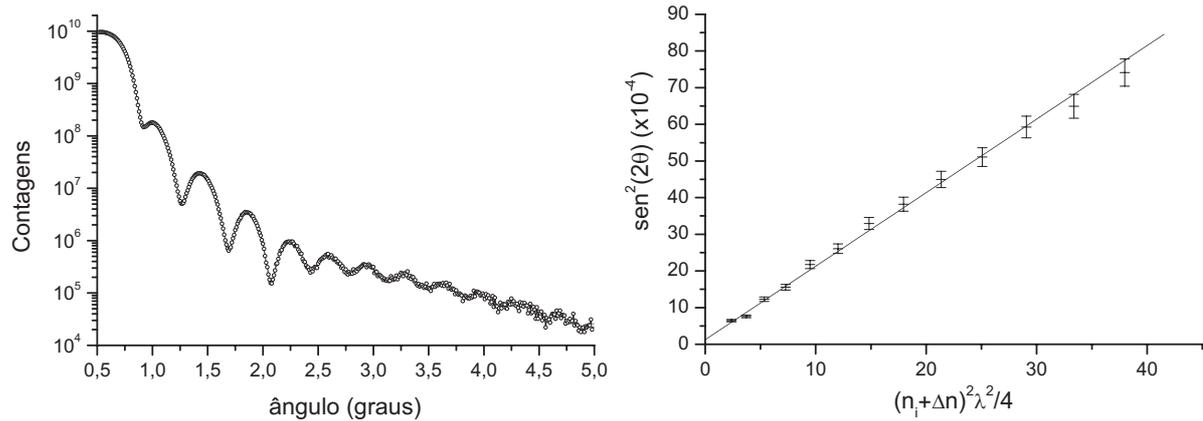


Figura 3.6: Medida de espessura por raio-x

### 3.5.1 Amostras Depositadas Sobre o Substrato A

A amostra mais fina depositada sobre o substrato A, com 4 nm de espessura de cobalto, apresentou muito pouca quantidade de material ferromagnético. Isso provavelmente deve-se a formação de siliceto de cobalto na interface e de óxido de cobalto da superfície. As suas medidas foram realizadas no AGM, que é mais sensível que o magnetômetro via MOKE utilizado. A figura 3.7 apresenta uma curva de histerese para esse filme. Outras curvas no plano foram realizadas, mas não foi registrada uma anisotropia magnética significativa.

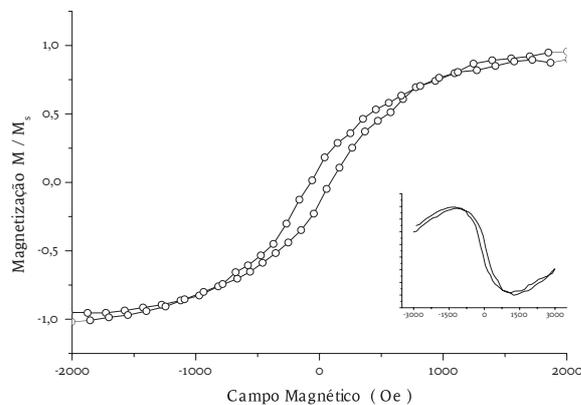


Figura 3.7: Curva de histerese no plano para o filme de 4 nm de espessura. A contribuição diamagnética foi retirada, mas está preservada na curva menor. As linhas apenas ligam os pontos (medidas) e são um guia para os olhos.

A não existência de um eixo fácil no plano da amostra nos leva a concluir que para esta espessura outras anisotropias (de superfície e stress) colocaram o mínimo de energia da magnetização fora do plano. Uma medida de magnetização normal ao plano da amostra foi realizada. A curva também não é quadrada e apresenta uma remanência de cerca de

0.35  $M_s$ , com um campo coercivo de cerca de 20  $H_c$ , 100 vezes menor que o campo de saturação. Pode-se concluir que o filme é magneticamente duro e tem fraca anisotropia de forma.

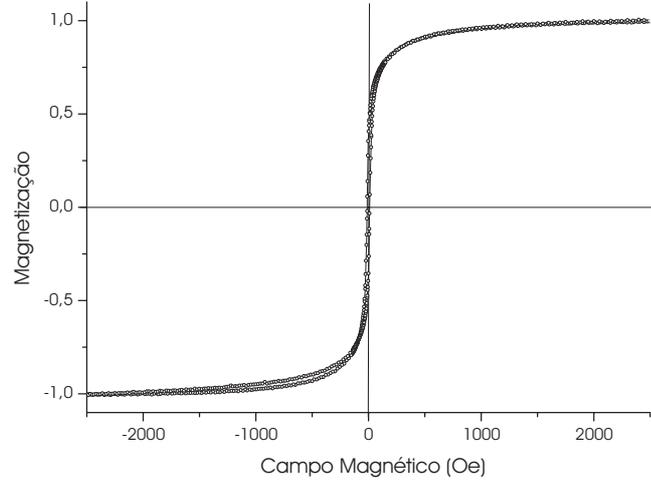


Figura 3.8: Curva de histerese normal ao plano da amostra.

O filme de 9 nm de espessura apresentou resultados bem diferentes. Neste filme há cobalto metálico o bastante para medidas no magnetômetro via MOKE e 26 curvas de histerese no plano foram medidas variando-se o ângulo de  $\vec{H}$  em relação as direções cristalográficas do plano do cristal. A figura 3.9 apresenta algumas curvas medidas no plano da amostra. A magnetização no eixo  $y$  é o sinal MOKE normalizado.

Duas das curvas representam aproximadamente os eixos fácil e difícil, e as outras duas direções intermediárias. A partir das medidas, os gráficos de  $M_r$  e  $H_c$  em função do ângulo puderam ser construídos. A figura 3.10 apresenta estes resultados. Curvas semelhantes de campo coercivo em relação ao ângulo já foram obtidas em sistemas com forte anisotropia uniaxial [41].

Através dos gráficos pode-se notar a presença de uma região de magnetização difícil, perto de  $90^\circ$ , e uma região de fácil magnetização perto de  $0^\circ$ . A direção fácil coincide com a direção cristalográfica  $[1\bar{1}0]$ , o que é consistente com resultados da literatura para sistemas semelhantes [42], apesar de haver também sistemas onde o eixo fácil é perpendicular a essa direção. (A coincidência das direções é determinada apenas visualmente, ajustando uma das laterais clivadas da amostra com uma direção particular do goniômetro.) No gráfico de  $M_r$  foi traçada também uma linha sólida dada pelo valor absoluto de uma curva senoidal. A semelhança entre os dados experimentais e a curva indica a presença de uma anisotropia uniaxial dominante [40]. Essa anisotropia, supondo que a anisotropia

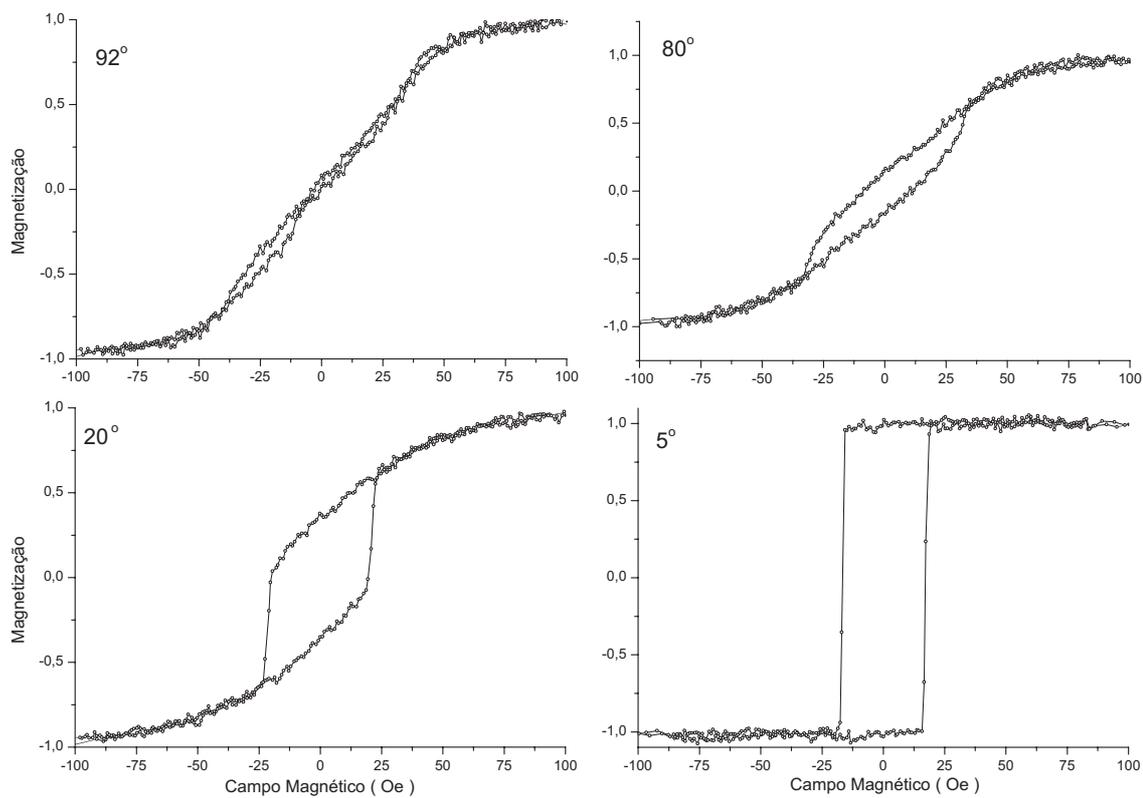


Figura 3.9: Curvas de histerese da amostra com 9 nm de espessura de cobalto para diferentes ângulos de medida em relação a direção  $[1\bar{1}0]$ .

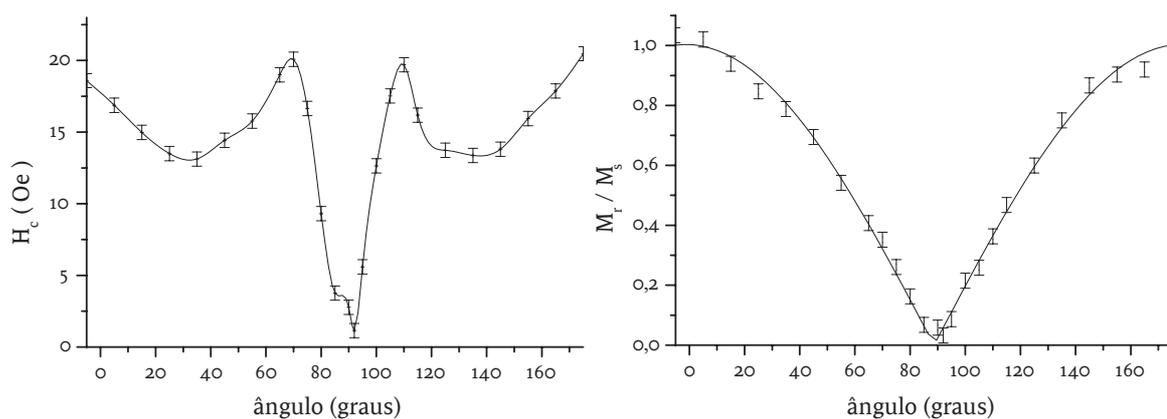


Figura 3.10: Curvas de campo coercivo e remanência em função do ângulo do campo aplicado no plano do filme para a amostra com 9 nm de espessura de cobalto.

magnetocristalina é cúbica, é devida a influência do substrato.

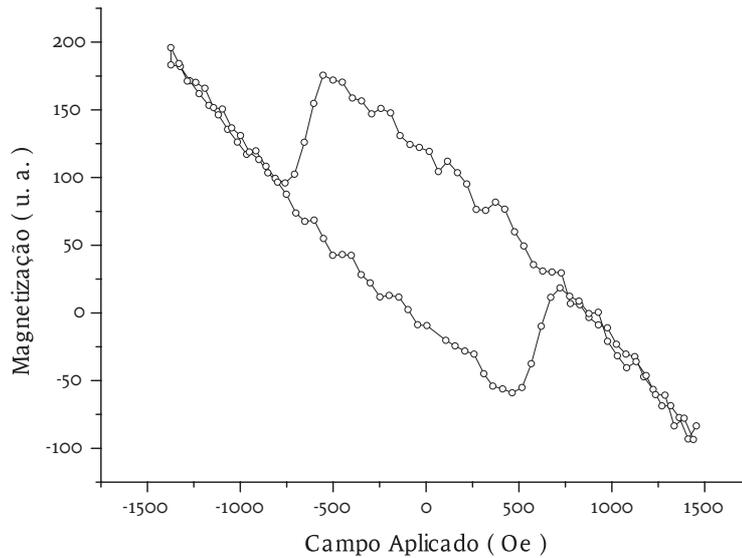


Figura 3.11: Curva de magnetização normal ao plano do filme para amostra com 9 nm de espessura de cobalto

Uma curva de histerese normal ao plano desta amostra também foi determinada. O resultado, figura 3.11, mostra que a magnetização está fortemente presa ao plano da amostra. O campo necessário para saturar a amostra nessa direção é muito maior que dentro do plano e não é possível afirmar que a magnetização realmente saiu do plano devido a possíveis artefatos de medida conhecidos no equipamento de AGM quando a haste é submetida a um torque.

### 3.5.2 Amostras Depositadas Sobre o Substrato B

Os filmes depositados sobre o substrato B são mais espessos que os anteriores, tendo 20 e 30 nm de cobalto. Nestes filmes há total coalescimento dos grãos e formação de um filme. Entretanto, o substrato apresenta uma textura de maior tamanho, devendo influenciar mais intensamente as propriedades magnéticas do filme. A figura 3.12 mostra curvas típicas da amostra de 20 nm de cobalto. Utilizando dados das curvas medidas obteve-se dados de campo coercivo e remanência para essa amostra. Esses resultados estão na figura 3.13.

Novamente as regiões de magnetização fácil e difícil podem ser facilmente identificadas nas curvas e a curva de remanência é semelhante a uma curva senoidal, indicando a anisotropia uniaxial. O filme com 30 nm também apresenta um comportamento semelhante. As figuras 3.14 e 3.15 apresentam curvas de histerese, campo coercivo e mag-

netização remanente para essa amostra. Para estes dois filmes a direção fácil também coincide visualmente com a direção cristalográfica  $[1\bar{1}0]$ . Essa amostra, por ser a mais espessa, apresenta um sinal Kerr muito mais forte, proporcionando uma melhor relação sinal/ruído.

Nota-se que o comportamento das amostras com 9, 20 e 30 nm de cobalto é muito semelhante, caracterizado por uma forte anisotropia uniaxial e um gráfico de  $H_c$  semelhante. Nos gráficos de  $H_c$  nota-se que a coercividade aumenta até um certo limite e então diminui até um certo patamar (principalmente para a amostra com 30 nm de cobalto). Nota-se também que os três gráficos de magnetização remanente são semelhantes ao valor absoluto de uma curva senoidal, sustentando a idéia de que nas três amostras a anisotropia uniaxial domina o sistema.

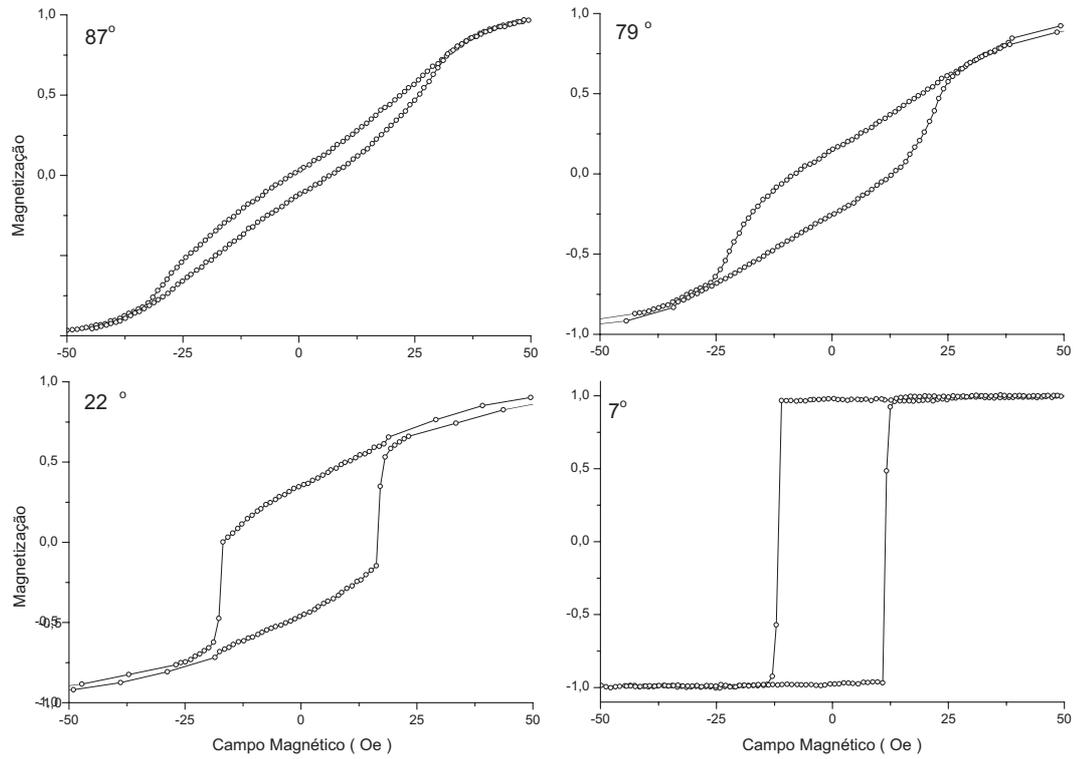


Figura 3.12: Curvas de histerese para amostra de 20 nm de cobalto para diferentes ângulos de medida em relação a direção  $[1\bar{1}0]$ .

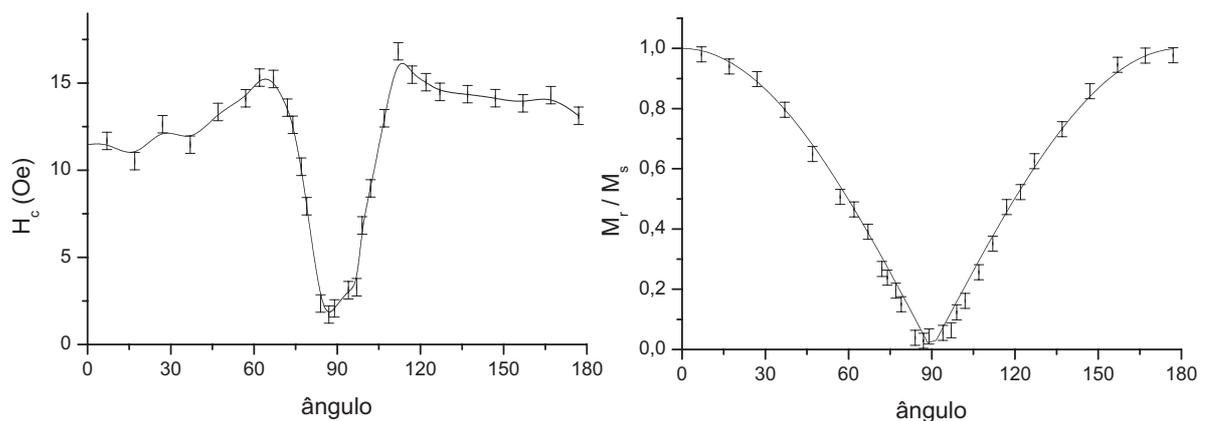


Figura 3.13: Campo coercivo e magnetização remanente para amostra com 20 nm de espessura de cobalto

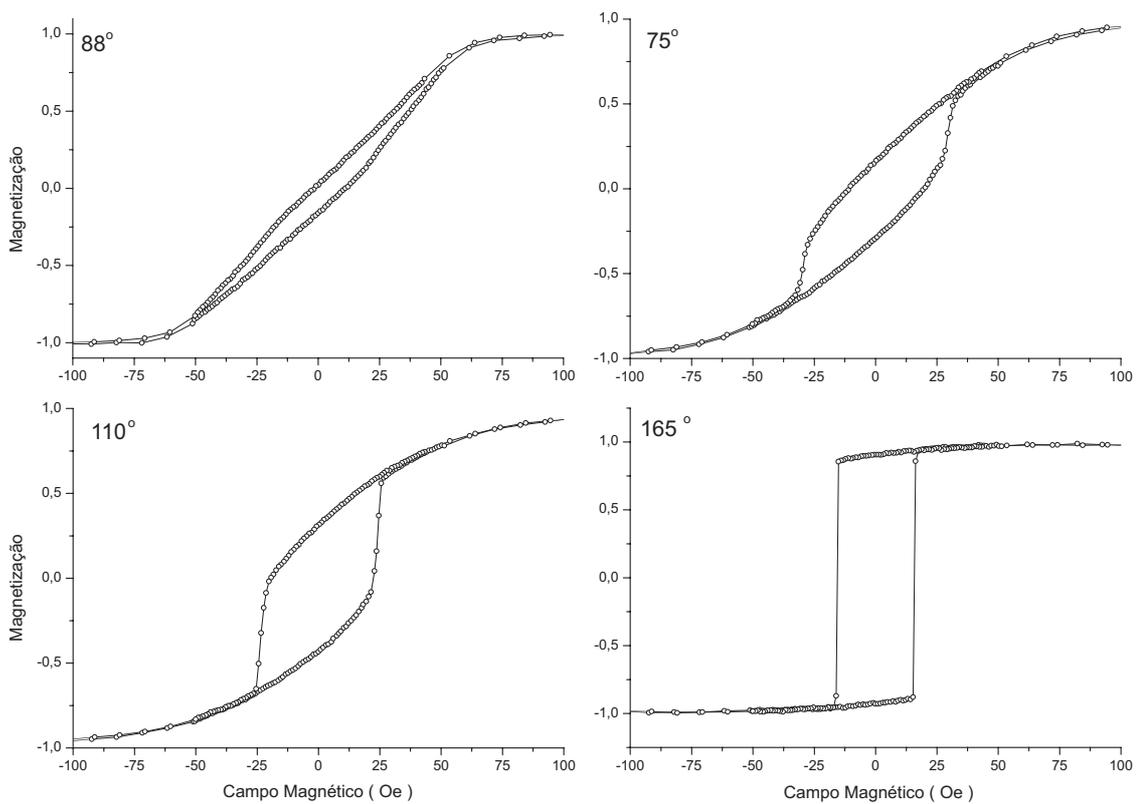


Figura 3.14: Curvas de histerese para a amostra com 30 nm de cobalto para diferentes ângulos de medida em relação a direção  $[1\bar{1}0]$ .

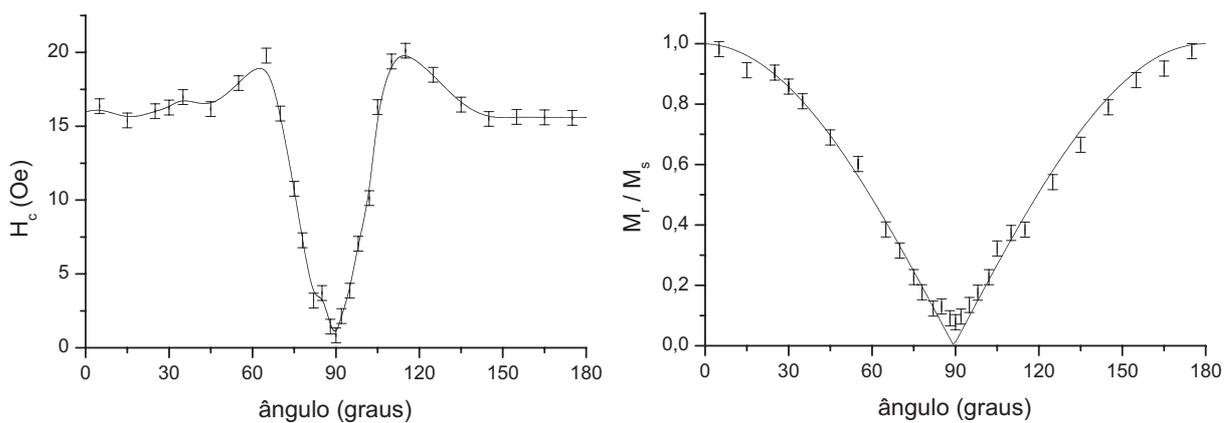


Figura 3.15: Curvas de campo coercivo e magnetização remanente para amostra com 30 nm de espessura de cobalto

# Capítulo 4

## Análises

Neste capítulo os resultados das medidas de microscopia e difração de raio-x serão utilizados como base para a modelagem de curvas de histerese. As curvas então serão comparadas com as medidas, para se determinar as constantes de anisotropia para cada espessura.

### 4.1 Modelagem e Simulação

Com o modelo teórico e as curvas de histerese experimentais se torna possível tentar encontrar as constantes de anisotropia da amostra. Isso é feito simulando uma curva de histerese com o modelo e comparando-a com uma curva obtida experimentalmente. As constantes de anisotropia são os parâmetros livres para se chegar a um conjunto de constantes que gere curvas semelhantes àquelas medidas para todos os ângulos dentro do plano.

A simulação foi executada considerando um filme com uma anisotropia magnetocristalina cúbica com superfície no plano (111). Essa orientação é um resultado das medidas de raio-x e entendido como uma média de orientação dos cristais que formam o filme.

A direção da anisotropia uniaxial depende da forma como o filme cresceu, onde está a sua origem. Esse dado é desconhecido, mas será suposto como a direção dos degraus,  $[1\bar{1}0]$ , devido a observação de que o eixo fácil coincide com esta direção. Pode-se argumentar que deveria ser a direção na qual os grãos são mais alongados. Entretanto, os degraus do substrato causam uma separação dos grãos, gerando uma deformação igualmente importante.

Neste ponto tem-se os eixos da anisotropia uniaxial e de forma. Resta apenas saber as constantes magnetocristalinas, a constante de anisotropia uniaxial e a magnetização de saturação para poder-se simular as curvas. A primeira constante magnetocristalina do

cobalto na fase fcc vale

$$K_1^c = -(850 \pm 50) \times 10^3 \text{ erg/cm}^3,$$

medida para filmes finos de cobalto fcc a temperatura ambiente e depositados sobre cobre [43]. A magnetização de saturação por sua vez vale

$$M_s = 1405 \text{ emu/cm}^3.$$

Com estes parâmetros sobram duas constantes para serem determinadas através de ajuste: a constante de anisotropia magnetocristalina cúbica de segunda ordem e a constante de anisotropia uniaxial. Essa última poderá ser diferente para todos os filmes pois a influência que o substrato tem sobre o filme poderá ser diferente para cada espessura do mesmo. Mas a constante magnetocristalina deverá ser a mesma para todos os filmes visto que se trata de uma característica intrínseca do material.

Ajustando as curvas de histerese experimentais obteve-se o valor de

$$K_2^c = (110 \pm 10) \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$$

para a segunda constante cúbica e valores para as constantes uniaxiais segundo a tabela 4.1.

Espessura do filme (nm)	Anisotropia uniaxial (ergs/cm <sup>3</sup> )
9	$(46 \pm 3) \times 10^3$
20	$(36 \pm 3) \times 10^3$
30	$(46 \pm 3) \times 10^3$

Tabela 4.1: Constantes de anisotropia uniaxial para os filmes estudados.

Nota-se que a constante de anisotropia uniaxial apesar do valor aparentemente pequeno quando comparado com os de  $K_2^c$ , domina o sistema e é a principal responsável pelas propriedades apresentadas pela amostra durante a reversão de sua magnetização. Isso se deve à orientação cristalográfica do sistema. No plano (111) a constante cúbica de primeira ordem,  $K_1^c$ , não tem influência na energia de anisotropia do sistema. A constante de segunda ordem tem influência, mas a expressão matemática deixa claro que esta é pequena.

Esse panorama pode ser entendido escrevendo-se a energia de anisotropia do sistema para o caso especial do plano (111). Essa energia pode ser escrita, através de uma mudança

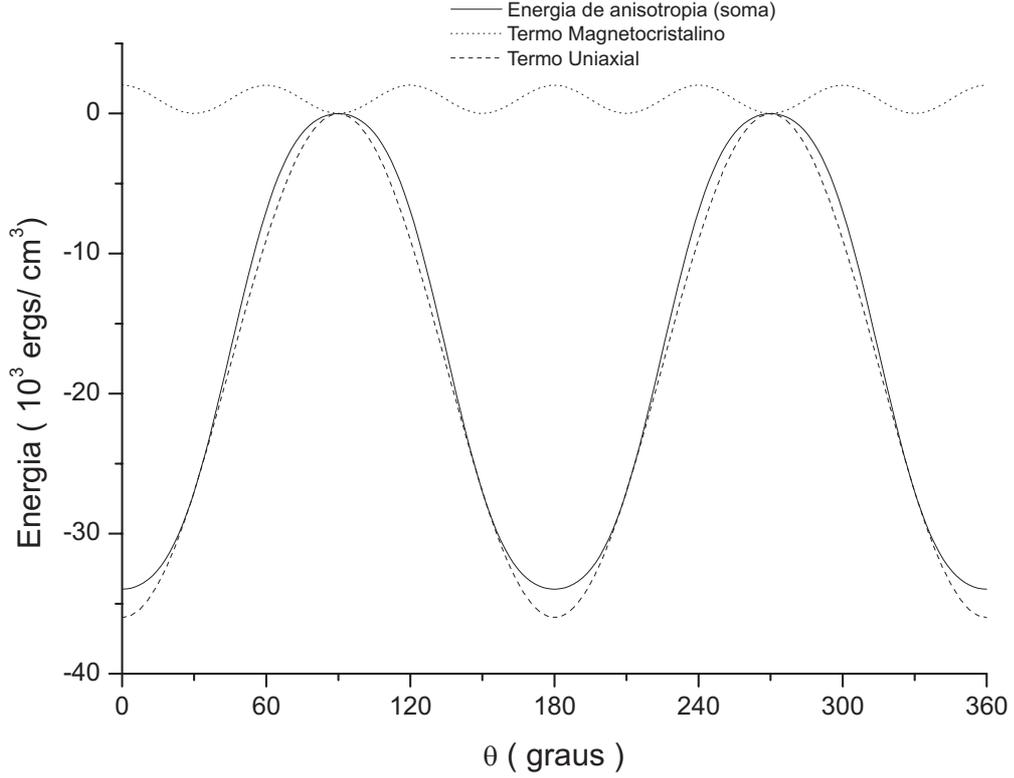


Figura 4.1: Contribuições para a energia de anisotropia magnética do sistema. As constantes de anisotropia utilizadas foram da amostra com 20 nm de cobalto.

de coordenadas, como:

$$E_{(111)}(\theta) = \frac{K_1}{4} + \frac{K_2}{108} [1 - \cos(6\theta + \pi/2)] + K_u \cos^2 \theta, \quad (4.1)$$

onde o termo desmagnetizante foi omitido, visto que já estamos restritos ao plano da amostra e o ângulo  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de anisotropia uniaxial e a direção sendo investigada. Nota-se que o primeiro termo da anisotropia magnetocristalina é isotrópico neste plano, não contribuindo para as variações das propriedades magnéticas do sistema. Pode-se observar também porque o termo em  $K_2$  tem pouca contribuição: ao escrever a sua dependência explicitamente surge um fator de duas ordens de grandeza. O gráfico 4.1 mostra a contribuição do termo magnetocristalino e do termo uniaxial separadamente e a soma, tudo dentro do plano (111) e sem campo aplicado. Pode-se perceber que o termo uniaxial é realmente dominante e a anisotropia magnetocristalina gera apenas um certo desvio do que seria um comportamento puramente uniaxial.

Em  $0^\circ$  temos um mínimo de energia, o que corresponde ao eixo fácil (direção cristalina  $[1\bar{1}0]$ ). E em  $90^\circ$  ocorre um máximo de energia, nesta direção ( $[11\bar{2}]$ ) há um eixo de magnetização difícil. Pode-se observar que a orientação do eixo de anisotropia uniaxial

é tal que os mínimos têm amplitude reduzida, ao passo que os pontos de máximo (eixo difícil) são inalterados.

Deve-se notar que os valores de  $K_2^c$  e  $K_u$  dependem da escolha de  $K_1^c$  e  $M_s$ . De modo que se os valores para este sistema forem diferentes dos valores da literatura, então os valores encontrados de  $K_2^c$  e  $K_u$  também apresentarão pequeno desvio.

## 4.2 Comparação Entre o Modelo e as Medidas

A seguir são apresentadas as curvas simuladas para as três amostras em conjunto com as medidas experimentais, gráficos 4.3, 4.4 e 4.5. Nos gráficos as medidas são representadas por pontos e os resultados das simulações como uma linha sólida. Como não há medidas no momento da reversão, uma reta foi adicionada para auxiliar na visualização.

Observando as curvas (simulações) e os pontos (medidas) notamos que há uma discrepância importante no momento de reversão para as curvas afastadas do eixo de magnetização difícil. Isso se deve a formação momentânea de domínios magnéticos, causando a reversão antes do que é previsto pelo modelo de rotação coerente. Pode-se prever o surgimento de paredes de domínio supondo que estas aparecem quando se tornam energeticamente favoráveis. Dessa forma, pode-se calcular a energia necessária para manter uma parede de domínio dentro do filme e compará-la com a energia livre que o filme teria se os momentos magnéticos estivessem rodando coerentemente.

No regime de espessura estudado, a largura da parede de domínio é muito maior que a espessura do filme e conseqüentemente o tipo de parede de domínio esperado seria a parede de Néel. A energia armazenada nesse tipo de parede pode ser conhecida considerando-se que a energia de cada elemento de espessura infinitesimal é dada pela equação de energia livre do filme, eq. (4.1), onde o vetor  $\vec{M}$  varia do mínimo local de energia até o mínimo global para onde a magnetização migrará através da rotação via formação de domínios magnéticos. Na figura 1.6(A) isso corresponde a configuração 3→4. Dessa forma a energia da parede pode ser escrita em função da sua espessura,  $d$ , de acordo com

$$\varepsilon_N/d = A \left( \frac{\pi}{d} \right)^2 + \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} E_{livre} dx + \frac{\pi t}{d+t} M_s^2,$$

onde a  $E_{livre}$  é função da posição dentro da parede visto que roda de um estado a outro entre  $-d/2$  e  $d/2$ ,  $A$  é a constante de interação de troca e  $t$  é a espessura do filme. Segundo Néel [44], a espessura da parede pode ser determinada minimizando-se a equação acima para  $d$ . Feito isso, o valor encontrado é utilizado na própria equação para obtermos a

energia da parede de domínio. Utilizando valores da literatura para  $M_s$  e  $A$  para Co-fcc e as constantes de anisotropia obtidas para os filmes, a energia da parede foi estimada, mas manteve-se sempre acima do valor da energia livre, indicando que não haveria formação de paredes de domínio neste modo. Podemos concluir então que os domínios magnéticos presentes não estão separados por paredes de Néel ou que uma análise mais precisa se faz necessária.

Ainda assim, a forma das curvas é muito bem ajustada pelo modelo para as três amostras, gerando-se curvas muito semelhantes às medidas para todas as direções dentro do plano. Isso mostra que o comportamento do sistema é muito bem descrito pelo modelo utilizado e, supondo que os valores utilizados para as constantes de anisotropia e para a magnetização estejam corretos, a expressão escrita para anisotropia livre contém todos os termos significativos para este sistema. Nota-se também que mesmo que os valores de  $H_c$  não tenham sido previstos corretamente, o gráfico de  $M_r/M_s$  resultante do modelo corresponde às medidas realizadas dentro do erro experimental, como pode ser observado na figura 4.2. A remanência tem exatamente a forma do valor absoluto de uma função senoidal, como sustentado anteriormente.

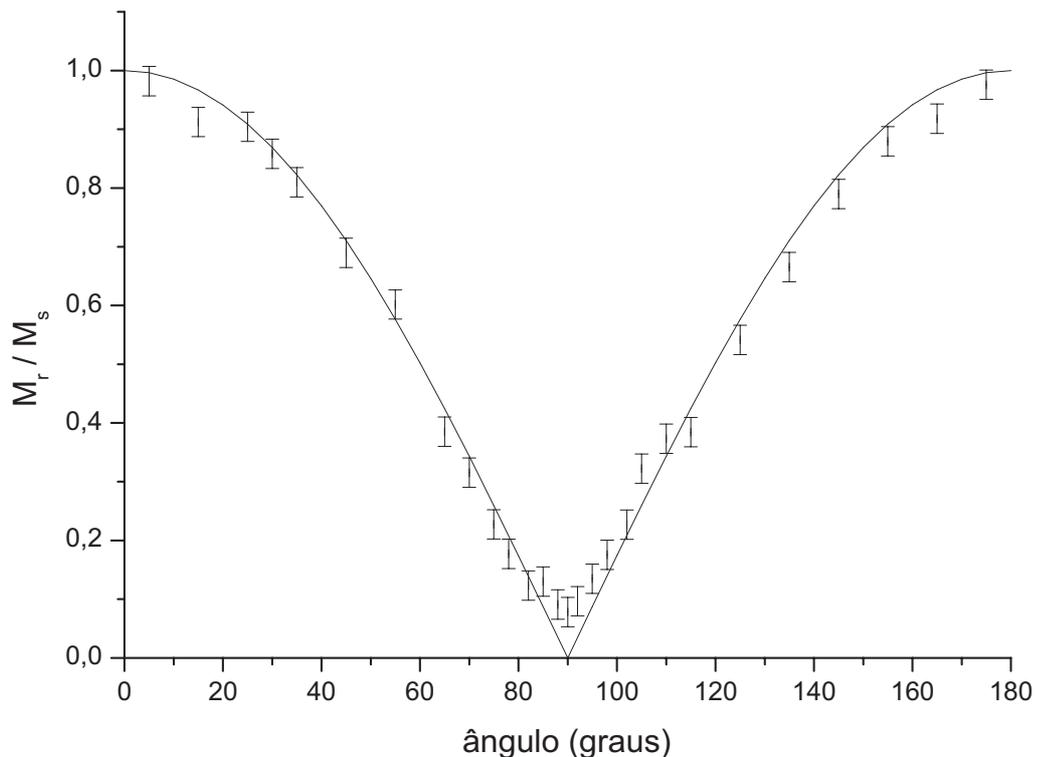


Figura 4.2: Dados de remanência da amostra com 30 nm de cobalto e o modelo teórico (linha sólida)

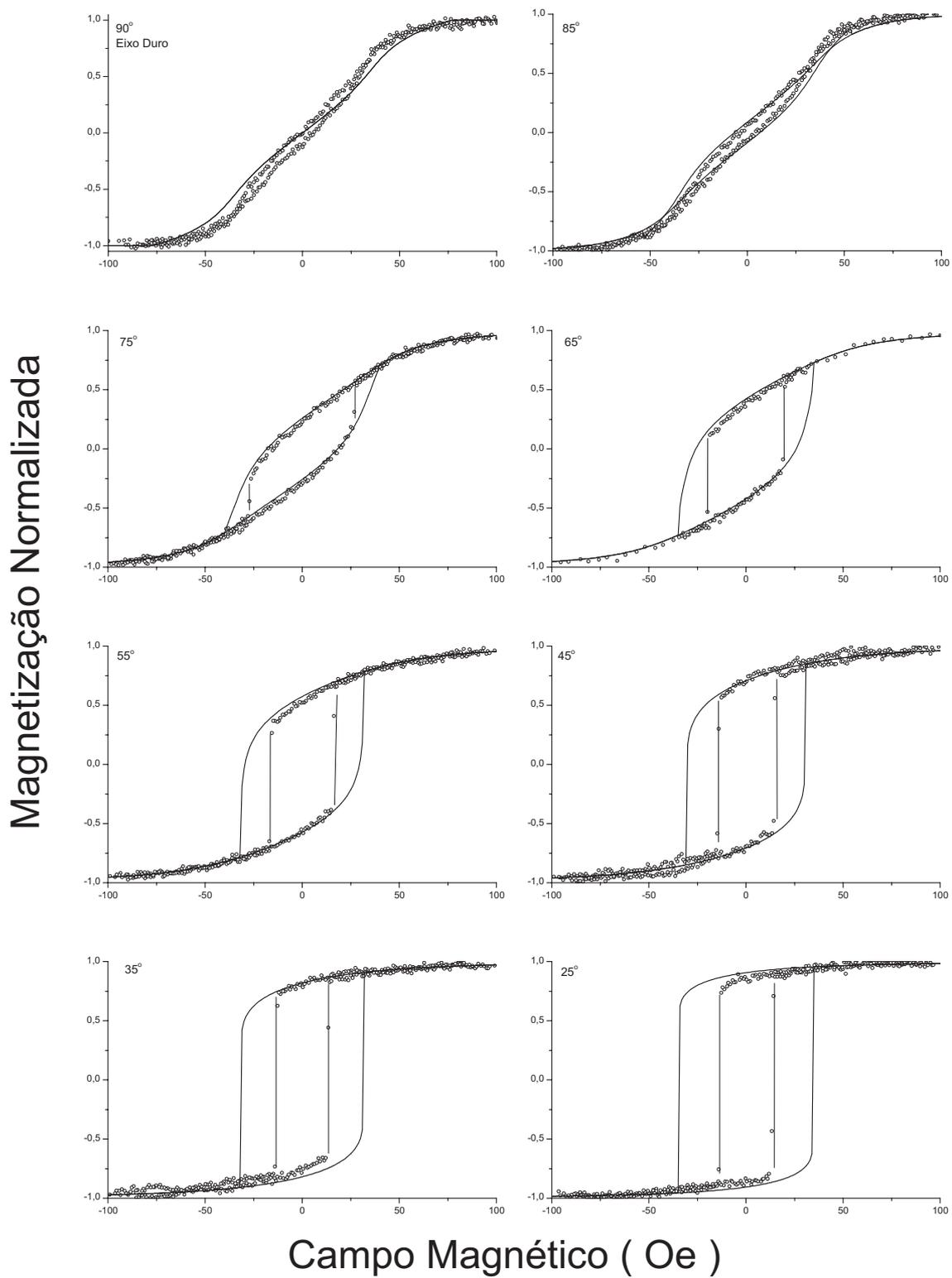


Figura 4.3: Resultados da simulação e medidas para a amostra com 9 nm de Co

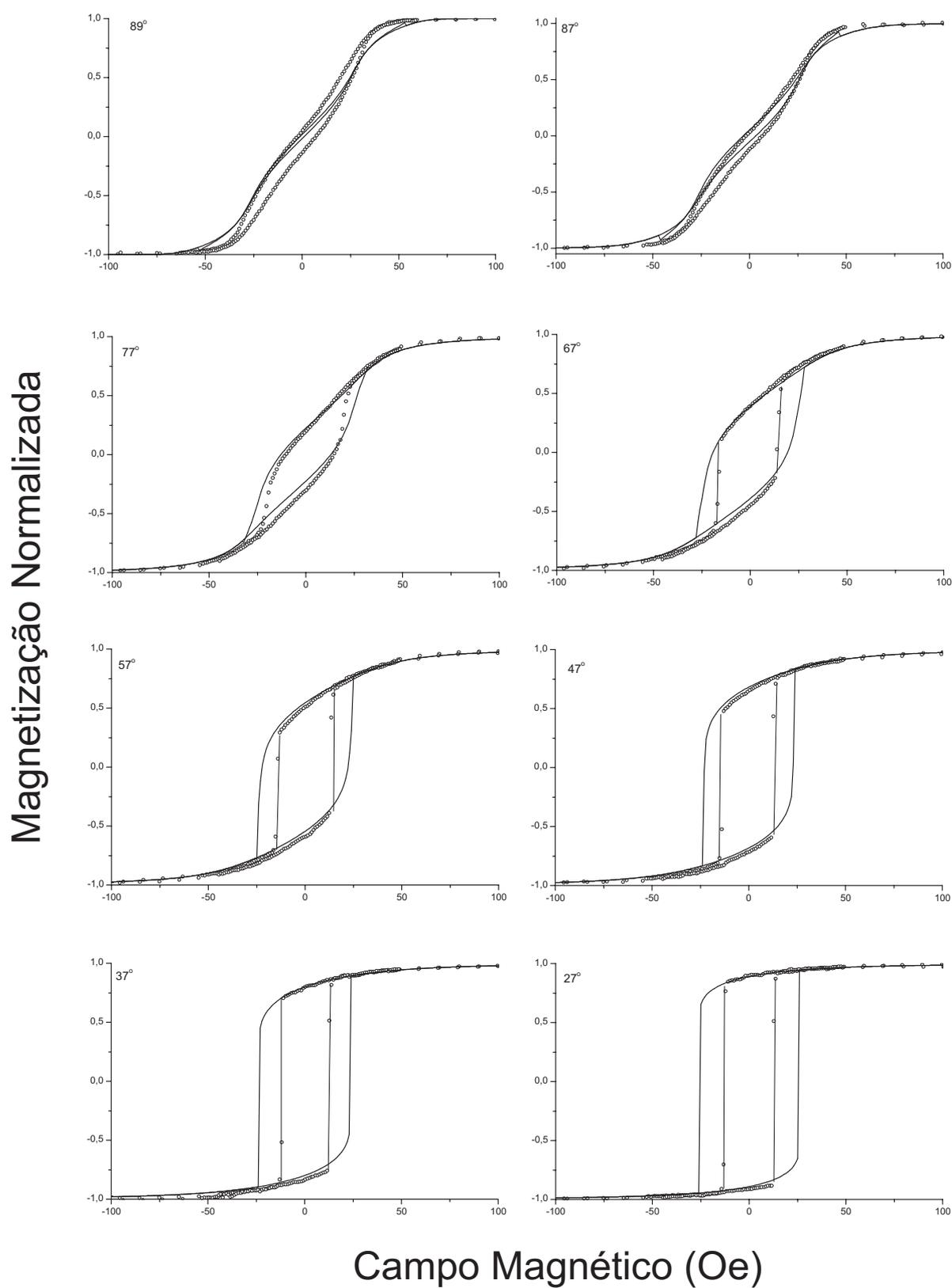


Figura 4.4: Resultados da simulação e medidas para a amostra com 20 nm de Co

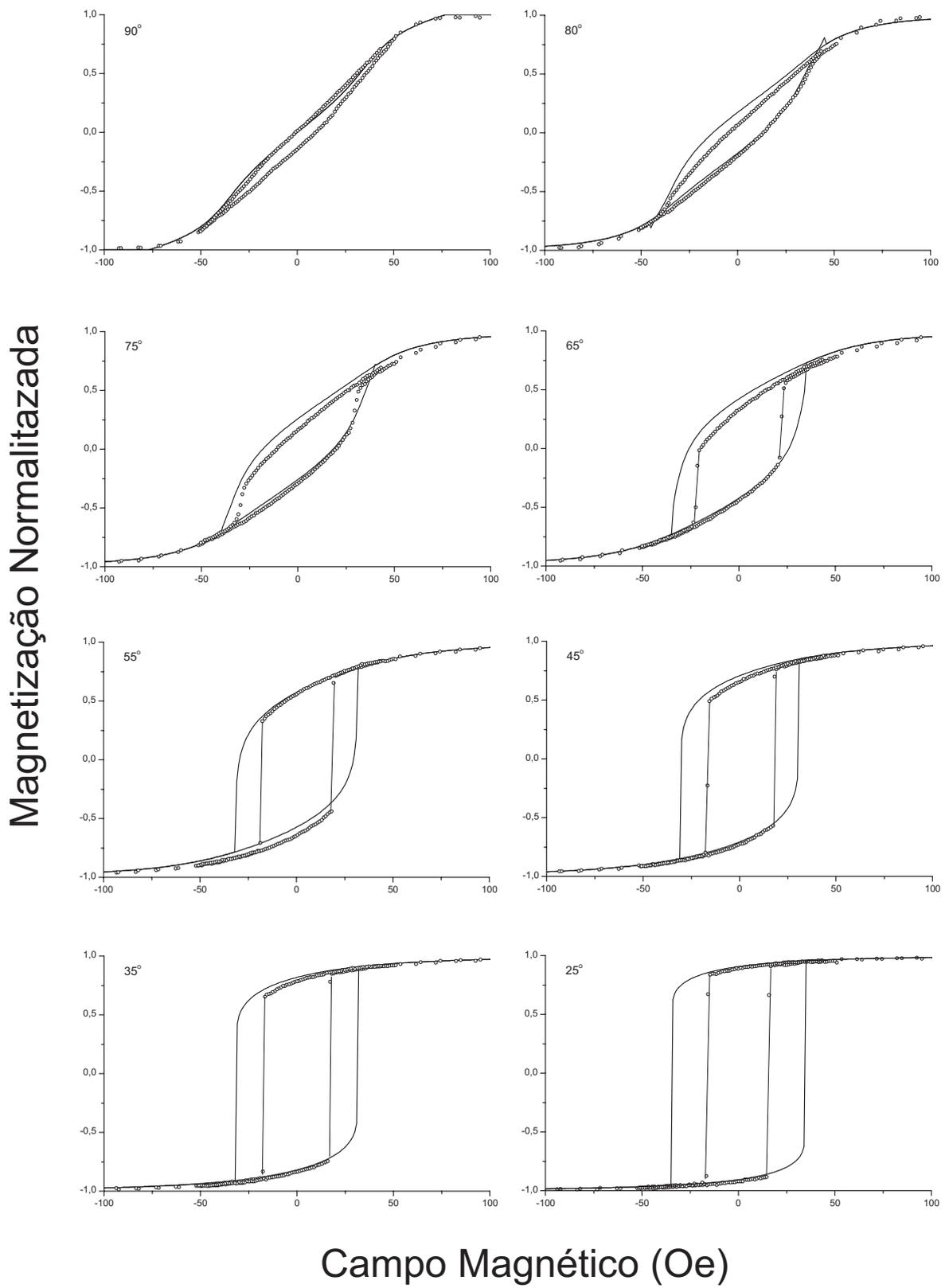


Figura 4.5: Resultados da simulação e medidas para a amostra com 30 nm de Co

# Conclusões

O propósito deste trabalho foi estudar as propriedades magnéticas de filmes finos de cobalto depositados sobre Si(111). Um sumário dos resultados será apresentado e sugestões de continuidade serão feitas.

Do ponto de vista estrutural foi possível observar via microscopia de tunelamento o crescimento do filme em um modo granular em baixas espessuras e uma formação de grãos alongados na direção  $[11\bar{2}]$  para espessuras maiores. Possíveis diferenças no substrato, entretanto, deixaram dúvida quanto a origem destes modos de crescimento do filme. Um estudo sistemático com filmes de várias espessuras e um controle mais apurado do substrato seria necessário para esclarecer como os grãos se formam e se modificam com o aumento de espessura.

As medidas magnéticas mostraram que para baixas espessuras a anisotropia de forma não é dominante e a magnetização não está presa dentro do plano do filme. Para espessuras maiores, a magnetização é mantida dentro do plano e foi possível observar uma variação das propriedades magnéticas característica da anisotropia uniaxial, como pôde ser observado no gráfico da magnetização remanente em função do ângulo de medida. Esses regimes em espessura são semelhantes aos obtidos por Tsay *et al* [45] em condições diferentes [Si(111)(7x7), magnetometria SMOKE (*Surface Magneto-optical Kerr Effect*) *in situ*, deposição via evaporação resistiva].

O uso de um modelo teórico de reversão da magnetização nos permitiu determinar as constantes de anisotropia para cada sistema e simultaneamente obter as curvas de histerese teoricamente. A concordância entre as curvas obtidas com o modelo e as curvas obtidas experimentalmente confere credibilidade às hipóteses que fundamentam o modelo e garantem a sua validade para esse sistema. Pode-se dizer dessa forma que a equação de energia livre contém todos os termos relevantes para a descrição da anisotropia destes sistemas. Deve-se notar entretanto que para o filme mais fino, com 4 nm de espessura, a anisotropia de superfície não gerou apenas uma anisotropia uniaxial, mas retirou a magnetização do plano. Este sistema está portanto, fora do escopo da equação de energia

livre escrita. Além disso o modelo não previu corretamente o campo coercivo, provavelmente devido a geração de domínios que minimizam a energia do sistema antecipando a rotação da magnetização. O modelo utilizado trabalha apenas com rotação uniforme e o surgimento de paredes de domínio não foi considerado.

Uma continuidade deste trabalho inclui tanto o desenvolvimento experimental quanto teórico. Experimentalmente, o desenvolvimento de um sistema de medida MOKE *in situ* seria de grande valia ao permitir medidas de filmes de várias espessuras em um único substrato. Um controle mais apurado do substrato também se faz necessário e medidas de raio-x podem prover informações sobre o desvio do plano (111) que o substrato de silício apresenta. Também se faz importante estudar as propriedades de filmes de mesma espessura porém depositados em temperaturas diferentes, avaliando a qualidade cristalográfica para cada temperatura. Do ponto de vista teórico, seria interessante estudar mais detalhadamente os processos de formação de paredes de domínio, buscando compreender e prever o surgimento de domínios neste tipo de sistema.

# Referências Bibliográficas

- [1] STONER, E. C. The desmagnetizing factors for ellipsoids. **Philosophical Magazine**, London, v. 36, n. 236, p. 803-821, Dec. 1945.
- [2] OSBORN, J. A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. **Physical Review**, New York, v. 67, n. 11/12, p. 351-357, June 1945.
- [3] GÜNDEL, A.; CAGNON, L.; GOMES, C.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J.; ALLONGUE, P. In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) layers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 3, n. 16, p. 3330-3335, Aug. 2001.
- [4] WU, Y. Z.; WON, C.; QIU, Z. Q. Magnetic uniaxial anisotropy of Fe films grown on vicinal Ag(001). **Physical Review B**, Melville, v. 65, n. 18, 184419 6p., May 2002.
- [5] CHUANG, D. S.; BALLENTINE, C. A.; O'HANDLEY, R. C. Surface and step magnetic anisotropy. **Physical Review B**, Woobury, v. 49, n. 21, p. 15084-15095, June 1994.
- [6] SKOMSKI, R.; OEPEN, H.-P.; KIRSCHNER, J. Unidirectional anisotropy in ultrathin transition-metal films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 58, n. 17, p. 11138-11141, Nov. 1998.
- [7] GESHEV, J.; POPOV, O.; MASHEVA, V.; MIKHOV, M. Thermomagnetic curves for disordered system of single-domain ferromagnetic particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, Amsterdam, v. 92, n. 2, p. 185-190, Nov. 1990.
- [8] GESHEV, J.; MIKHOV, M. Remanence curves for disordered system of three- and four-axil fine particles. Henkel-type plots. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, Amsterdam, v. 104/107, p. 1569-1570, Feb. 1992. pt. 3.

- [9] GESHEV, J.; VIEGAS, A. D. C.; SCHMIDT, J. E. Negative remanent magnetization of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 84, n. 3, p. 1488-1492, Aug. 1998.
- [10] STONER, E. C.; WOHLFARTH, F. R. S.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, London, v. 240, p. 599-642, May 1948.
- [11] DABOO, C.; GESTER, M.; GRAY, S. J.; BLAND, J. A. C.; HICKEN, R.; J.; GU, E.; PLOESSL, R.; CHAPMAN, J. N. Magnetic anisotropy and magnetization reversal in Fe films grown on GaAs(001) and (110). **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, Amsterdam, v. 148, n. 1/2, p. 262-263, July 1995.
- [12] FREISER, M. J. A survey of magneto-optic effects. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 4, n. 2, p. 152-161, June 1968.
- [13] ARGYRES, P. N. Theory of the Faraday and Kerr effects in ferromagnetics. **Physical Review**, New York, v. 97, n. 2, p. 334-345, Jan. 1955.
- [14] ROBINSON, C. C. Longitudinal Kerr magneto-optic effect in thin films of iron and nickel and permalloy. **Journal of the Optical Society of America**, v. 53, n. 6, p.681-689, June 1963.
- [15] HUNT, R. P. Magneto-optic scattering from thin solid films. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 38, n. 4, p. 1652-1671, Mar. 1967.
- [16] FLORCZAK, J. M.; DAHLBERG, E. dan. Detecting two magnetization components by the magneto-optical Kerr effect. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 67, n. 12, p. 7520-7525, June 1990.
- [17] ZIJLSRA, H. A vibrating reed magnetometer for microscopic particles. **Review of Scientific Instruments**, New York, v. 41, n. 8, p. 1241-1243, Aug. 1970.
- [18] FLANDERS, P. J. An alternating-gradient magnetometer. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 3940-3945, Apr. 1988.
- [19] BINNING, G.; HÖHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 49, n. 1, p. 57-61, July 1982.

- [20] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic force microscopy. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 56, n. 9, p. 930-933, Mar. 1986.
- [21] ALLONGUE, P.; VILLENEUVE, C. H. de; MORIN, S.; BOUKHERROUB, R.; WAYNER, D. D. M. The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% revisited. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 45, n. 28, p.4591-4598, Oct. 2000.
- [22] WADE, C. P.; CHIDSEY, E. D. Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111). **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 72, n. 12, p. 1679-1681, Sept. 1997.
- [23] JAKOB, P.; CHABAL, Y. J. Chemical etching of vicinal Si(111): dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 95, n. 4, p. 2898-2909, Aug. 1991.
- [24] MORAWE, Ch.; STIERLE, A.; METOKI, N.; BRÖHL, K.; ZABEL, H. Optimization of sputtered Co films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 102, n.1/2 p. 223-232, Dec. 1991.
- [25] FREY, F.; PRANDL, W.; SCHNEIDER, J.; ZEYEN, C.; ZIEBECK, K. The HCP-FCC transition in pure Co investigated by neutron scattering. **Journal of Physics F**, Bristol, v. 9, n. 4, p. 603-616, Apr. 1979.
- [26] HARP, G. R.; FARROW, R. F. C.; WELLER, D.; RABEDEAU, T. A.; MARKA, R. F. Unusual stability of fcc Co(110)/Cu(110). **Physical Review B**, Woodbury, v. 48, n. 23, p. 17538-17544, Dec. 1993.
- [27] LUCHES, P.; ROTA, A.; VALERI, S.; PRONIN, I. I.; VALDAITSEV, D. A.; FARADZHEV, N. S.; GOMOYUNOVA, M. V. The Co/Si(111) interface formation: a temperature dependent reaction. **Surface Science**, Amsterdam, v. 511, n.1/3, p. 303-311, June 2002.
- [28] ILGE, B; PALASANTZAS, G.; NIJS, J. de; GEERLIGS, L. J. The temperature evolution of ultra-thin films in solid-phase reaction of Co with Si(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, Amsterdam, v. 414, n. 3, p. 279-289, Aug. 1998.

- [29] DERRIEN, J.; CRESCENZI, M. de; CHAINET, E.; d'ANTERROCHES, C. Co/Si(111) interface formation at room temperature. **Physical Review B**, Woodbury, v. 36, n. 12, p. 6681-6684, Oct. 1987.
- [30] RUAN, L.; CHEN, D. M. Pinhole formation in solid phase epitaxial film of CoSi<sub>2</sub> on Si(111). **Applied Physics Letter**, Woodbury, v. 72, n. 26, p. 3464-3466, June 1998.
- [31] COPEL, M.; TROMP, R. M. Nucleation of Co silicide on H passivated Si(111). **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 65, n. 24, p. 3102-3104, Dec. 1994.
- [32] LIN, J.-L.; PETROVYKH, D. Y.; VIERNOW, J.; MEN, F. K.; SEO, D. J.; HIMPSEL, F. J. Formation of regular setp array on Si(111) 7x7. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 84, n. 1, p. 255-260, July 1998.
- [33] REZENDE, M. S.; MOURA, J. A. S.; AGUIAR, F. M. de. Ferromagnetic resonance of Fe(111) thin films and Fe(111)/Cu(111) multilayers. **Physical Review B**, Woodbury, v. 49, n. 21, p. 15105-15109, June 1994.
- [34] AZAROFF, L. V. **Elements in x-ray crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1968. cap. 6.
- [35] SMARDZ, L.; KÖBLER, U.; ZINN, W. Oxidation kinetics of thin and ultrathin cobalt films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 71, n. 10, p. 5199-5204, May 1992.
- [36] SMARDZ, L.; KÖBLER, U.; ZINN, W. Temperature and thickness dependence of unidirectional magnetic anisotropy effects in Co/CoO thin films. **Vacuum**, Oxford, v. 42, n. 4, p. 283-285, 1991.
- [37] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. **Physical Review**, New York, v. 105, n. 4, p. 904-913, Feb. 1957.
- [38] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 192, n. 2, p. 203-232, Feb. 1999.
- [39] BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy: a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 200, n.1/3 p. 552-570, Oct. 1999.

- [40] WULFHEKEL, W.; KNAPPMANN, S.; OEPEN, H. P. Magnetic anisotropy of Co on Cu(1 1 17). **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 79, n. 2, p. 988-992, Jan. 1996.
- [41] FU, C. M.; KAO, P. C.; TSAI, M. S.; HSU, H. S.; YU, C. C.; HUANG, J. C. A. Magnetic anisotropy of permalloy thin film on Mo stepped surface. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 239, n. 1/3 p. 17-21, Feb. 2002.
- [42] COUGO, M. dos S.; GESHEV, J.; SCHMIDT, J. E.; TEIXEIRA, S. R.; PEREIRA, L. G. Origin of the magnetization reversal of an Fe thin film on Si(111). **Physical Review B**, Melville, v. 61, n. 2, p. 1311-1314, Jan. 2000.
- [43] FASSBENDER, J.; GÜNTHERODT, G.; MATHIEU, C.; HILLEBRANDS, B.; JUNGBLUT, R.; KOHLHEPP, J.; JOHNSON, M. T.; ROBERTS, D. J.; GEHRING, G. A. Correlation between structure and magnetic anisotropies of Co on Cu(110). **Physical Review B**, Woodbury, v. 57, n. 10, p. 5870-5878, Mar. 1998.
- [44] NÉEL, M. L. Énergie des parois de Bloch dans les couches minces. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Académie des Sciences**, Paris, v. 241, p. 533-536, août 1955.
- [45] TSAY, J. S.; YAO, Y. D.; LIOU, Y. Magnetic phase diagram study of ultrathin Co/Si(111) films. **Surface Science**, Amsterdam, v. 454/456, p. 856-859, May 2000.