



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

NANOFABRICAÇÃO COM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA: ESTRUTURAS MAGNÉTICAS CONFINADAS E TRANSPORTE MAGNÉTICO

por

Alexandre Barbosa de Oliveira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Antônio Azevedo da Costa (Orientador-UFPE)
Prof. Sergio Machado Rezende (DF - UFPE)
Prof. Fernando Luiz de Araújo Machado (DF-UFPE)
Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima (CBPF)
Prof. Luis Gustavo Pereira (IF - UFRGS)

Recife - PE, Brasil
Março - 2009

Oliveira, Alexandre Barbosa de
Nanofabricação com microscópio de força atômica:
estruturas magnéticas confinadas e transporte magnético /
Alexandre Barbosa de Oliveira. - Recife : O Autor, 2009.
x, 145 folhas : il., fig.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia e apêndices.

1. Matéria condensada. 2. Microscopia de força atômica. 3.
Oxidação anódica local. 4. Nucleação da magnetização. 5.
Nanoestruturas magnéticas. 6. Litografia. I. Título.

530.41 CDD (22.ed.) FQ2009-20



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

Alexandre Barbosa de Oliveira

NANOFABRICAÇÃO COM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA: ESTRUTURAS MAGNÉTICAS CONFINADAS E TRANSPORTE MAGNÉTICO

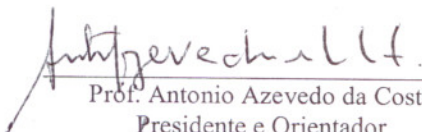
A Banca Examinadora composta pelos Professores Antônio Azevedo da Costa (Presidente e Orientador), Sergio Machado Rezende, Fernando Luis de Araújo Machado, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Luiz Carlos Sampaio Lima, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e Luis Gustavo Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, consideram o candidato:

☒ Aprovado

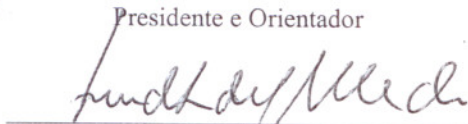
☐ Reprovado

☐ Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos seis dias do mês de março de 2009.


Prof. Antonio Azevedo da Costa
Presidente e Orientador


Prof. Sergio Machado Rezende


Prof. Fernando Luis de Araújo Machado


Prof. Luis Gustavo Pereira


Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima

Resumo

Nesta tese foram desenvolvidas duas técnicas de litografia do tipo *bottom-up* usando o Microscópio de Força Atômica (MFA). Foram fabricadas estruturas magnéticas mesoscópicas com várias geometrias. As estruturas básicas foram nanofios metálicos magnéticos com espessuras a partir de 3.5 nm, largas a partir de 300 nm e comprimentos a partir de 10 μm . Foram detalhadamente desenvolvidas duas técnicas de nanofabricação: nanofabricação mecânica e nanofabricação por oxidação anódica local. Foram estudados processos de reversão da magnetização em geometrias confinadas utilizando técnicas de transporte elétrico. Foram desenvolvidos modelos analíticos que interpretam satisfatoriamente os processos de magnetização nas estruturas fabricadas. Na primeira técnica de fabricação o padrão de interesse é transferido mecanicamente utilizando a sonda de MFA para remover o polímero polimetil metacrilato (PMMA) apenas na região desejada, até expor o substrato de Si(001). Em seguida o material de interesse é depositado pela técnica de *sputtering* sobre toda a superfície da amostra cobrindo tanto o PMMA restante como o padrão desenhado, deixando o material depositado na área litografada em contacto com o substrato. Na segunda técnica desenvolvida fabrica-se uma máscara de óxido de germânio (GeO_2) sobre a superfície de PMMA. O padrão de GeO_2 é fabricado pela técnica de Oxidação Anódica Local onde a sonda de MFA é usada como eletrodo para realizar a oxidação numa atmosfera com humidade controlada. O processo é composto das seguintes etapas: (i) deposição da camada de PMMA de 90 nm de espessura por *spin coating* sobre o substrato de Si (001), onde foi previamente depositada uma camada de SiO_2 ; (ii) tratamento térmico do filme de polímero para evaporação dos solventes; (iii) deposição por *sputtering* do filme de Ge de espessura de 7 nm sobre a superfície de PMMA; (iv) processo de oxidação por anodização local da superfície de Ge utilizando a sonda de MFA (nesta etapa é fabricado o padrão desejado de GeO_2); (v) remoção do GeO_2 utilizando simplesmente água, deixando a superfície de PMMA exposta apenas na região litografada; (vi) remoção do PMMA apenas na região litografada utilizando-se ataque por plasma de O_2 (dry etching); (vii) deposição por *sputtering* do material de interesse (metal magnético) sobre a máscara; (viii) remoção do material indesejado através de banho de acetona finalmente deixando a nanoestrutura desejada sobre o substrato. Um estudo detalhado de todo o processo mostrou a importância do controle completo de todos os parâmetros

envolvidos para garantir a reprodutibilidade das estruturas fabricadas. Investigamos o processo de Oxidação Anódica Local do filme de Ge em função do tipo da tensão aplicada (dc ou pulsada) e verificamos que o processo de crescimento do óxido passa por dois regimes: crescimento vertical e crescimento lateral. A dependência da dimensão do óxido de Ge com a forma de onda e com o valor da tensão aplicada foi interpretado com base em um modelo desenvolvido por Cabrera-Mott. Tendo dominado todo o processo de nanofabricação descrito acima foi possível fabricar estruturas planares metálicas magnéticas. Foram fabricados nanofios de diferentes geometrias e diferentes metais magnéticos. Utilizamos técnicas de transporte elétrico dc para investigar os processos de reversão da magnetização em nanofios com seção transversal retangular, que neste caso possuem uma forte anisotropia uniaxial originada pelo confinamento. A técnica de magnetoresistência se mostrou muito sensível para identificar claramente o campo magnético de reversão da magnetização em função do campo aplicado e do ângulo entre o campo e o eixo do fio. Foi mostrada que a dependência angular do campo de reversão da magnetização nestas estruturas confinadas é uma assinatura do modo de instabilidade da magnetização que ocorre imediatamente antes da reversão. Mostramos que a reversão da magnetização nos nanofios de *Permalloy* ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) de seção retangular ocorre pelo processo de Buckling. Usamos um modelo analítico baseado na teoria do princípio variacional, proposta por Brown, que calcula o campo de nucleação e que interpreta de forma correta a dependência angular do campo de reversão da magnetização. Também foram investigadas propriedades de fios mesoscópicos depositados sobre substratos mais exóticos como granadas monocristalinas de ítrio e ferro dopadas com bismuto.

Palavras chave: Microscopia de força atômica, oxidação anódica local, litografia por microscopia de força atômica, nucleação da magnetização, nanoestruturas magnéticas

Abstract

In this thesis we used a commercial Atomic Force Microscopy (AFM) as a tool for a detailed development of two lithography techniques. We fabricated magnetic structures in the micrometer and nanometer scale with different geometries such as squares, discs, lines, etc. The basic magnetic structures investigated were metallic nanowires with rectangular cross section and thickness varying from 3.5 – 15 nm, width starting from 300 nm up to a few micrometers and length from 10 – 20 μm . In addition, we investigated the magnetization reversal process of these magnetic nanowires probed by a DC magnetoresistance technique which is based on measuring the electrical resistance of the sample while an applied magnetic field is swept. Using this magnetoresistance technique we were able to measure magnetic properties that are correlated to the spatial confinement of the structures. We also developed a theoretical model based on the linearization of the Brown's equations that can satisfactorily explain most of the data obtained for magnetization reversal processes in magnetic nanowires. The first lithography technique developed in this thesis is based on scratching with the AFM tip a PMMA thin film, which is deposited by spin coating on a silicon substrate. In this way the desired pattern is transferred mechanically removing the PMMA only in areas that were previously defined by the software used to control the AFM. Then a sequence of sputtering deposition and lift-off process is carried out for removing the PMMA mask, leaving only the deposited material onto substrate. In the second lithography technique the mask is fabricated applying the local anodic oxidation process over a germanium thin film that is sputter deposited on a PMMA film. This process uses the AFM tip as an electrode to oxidize the germanium in a humid controlled environment. Then a germanium oxide pattern is created on the PMMA surface. After that a sequence of removing the oxide, dry etching for removing the PMMA in the patterned regions, sputtering deposition and finally removing the mask is carried out. Finally the material is deposited on the mask and filling the patterns on the substrate surface. We also investigated the local anodic oxidation process using the AFM tip of germanium thin films applying DC and pulsed voltage and we identified that the oxide growth can be divided into vertical and lateral growing. The experimental data observed in local anodic oxidation was explained by a theoretical model proposed by Cabrera and Mott that is based on a hopping mechanism.

Keywords: Atomic force microscopy, local anodic oxidation, lithography, magnetization nucleation, magnetic nanostructures

Índice

Introdução.....	vi
Referências.....	x
 Capítulo 1 – Reversão da magnetização no regime estático.....	1
1.1 Modo de reversão coerente: modelo de Stoner-Wohlfarth.....	1
1.2 Modo de reversão não-coerente.....	12
1.2.1 Equações de Brown.....	13
1.2.2 Nucleação da magnetização: linearização das equações de Brown.....	19
Referências.....	23
 Capítulo 2 – Técnicas experimentais.....	25
2.1 Magnetoresistência.....	25
2.1.1 Magnetoresistência anisotrópica.....	25
2.1.2 Magnetoresistência em filmes finos.....	28
2.1.3 Magnetoresistência em micro e nano estruturas.....	32
2.2 Microscópio de força atômica.....	33
2.2.1 Princípio de funcionamento.....	33
2.2.2 Microscópio de força atômica: modo de contato.....	37
2.2.3 Microscópio de força atômica: modo de não-contato.....	39
2.3 Litografia mecânica usando o microscópio de força atômica.....	44
2.4 Litografia por oxidação anódica local usando o microscópio de força atômica.....	49
2.4.1 Princípios Básicos.....	50
2.4.2 Oxidação anódica local com voltagem constante.....	58
2.4.3 Oxidação anódica local com voltagem pulsada.....	60
Referências.....	68
 Capítulo 3 – Confinamento magnético investigado por medidas de transporte.....	70
3.1 Magnetoresistência em filmes finos e nanofios planares.....	70
3.2 Campo de transição de nanofios planares.....	79
3.3 Equações linearizadas de Brown aplicadas aos nanofios planares.....	83

3.4 Estatística do campo de transição.....	95
3.5 Outros resultados.....	98
Referências.....	105
Capítulo 4 – Oxidação anódica local: avanços obtidos nesta tese.....	106
4.1 Experimento e discussão.....	107
Referências.....	118
Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas.....	119
Apêndice A – Detalhes técnicos sobre o processo de litografia.....	124
A.1 Preparação do substrato.....	124
A.2 Preparação da solução de polimetilmetacrilato (PMMA).....	125
A.3 Deposição do filme de germânio.....	127
A.4 Oxidação local do filme de germânio.....	129
A.5 Remoção do óxido de germânio.....	130
A.6 Corrosão por plasma do tipo <i>Reactive Ion Etching</i> (RIE) do PMMA.....	132
A.7 Processo de <i>lift-off</i>	133
A.8 Sistema de controle de umidade relativa.....	135
Apêndice B – Algoritmo de minimização da energia para o modelo de Stoner-Wohlfarth.....	136
Apêndice C – Microscopia de força magnética.....	140
Referências.....	143
Apêndice D – Modo de nucleação <i>curling</i> aplicado aos nanofios planares.....	145

Introdução

O problema da reversão da magnetização em sistemas com dimensões finitas, tais como nanopartículas, foi e é de interesse de física básica e aplicada. O interesse tecnológico destas propriedades existe porque os *bits* de informação magnética são formados por nanopartículas magnéticas e a gravação de informação está associada à reversão da magnetização deste conjunto de partículas [1]. Com a diminuição do *bit* o entendimento da reversão da magnetização das nanopartículas individualmente se torna cada vez mais importante. Do ponto de vista de física básica o primeiro modelo analítico que explica a reversão da magnetização de nanopartículas foi proposto por Stoner e Wohlfarth [2]. Apesar deste modelo ser limitado e não explicar de forma quantitativa os resultados experimentais, sem dúvida é o melhor modelo para introduzir conceitos físicos e propriedades da reversão da magnetização. Com o domínio e popularização das técnicas de litografia foi possível fabricar estruturas magnéticas confinadas de diferentes geometrias e vários resultados experimentais passaram a ser obtido por diferentes grupos de pesquisa [3]. A explicação dos resultados experimentais destes sistemas passou a ser um desafio para os modelos teórico. Na escala nanométrica a energia magnetostática associada à forma da amostra tem um papel fundamental no processo de reversão da magnetização. Atualmente para tratar este problema de forma analítica as equações de Brown são utilizadas [4, 5] e numericamente com simulação micromagnética [6]. A contribuição mais importante desta tese é no entendimento do processo de reversão da magnetização de nanofios, onde as equações linearizadas de Brown foram usadas para explicar os resultados experimentais da dependência angular do campo de nucleação e foi mostrado que o modo de nucleação da magnetização observado nos nanofios foi o *buckling*.

Esta tese de doutorado foi dividida em cinco Capítulos. O primeiro capítulo é dedicado ao desenvolvimento e descrição da teoria necessária para explicar os fenômenos observados nas estruturas magnéticas com confinamento lateral. No segundo capítulo estão descritas todas as técnicas experimentais usadas para caracterizar as amostras (microscopia de força atômica e magnetoresistência) e para fabricar as micro e nano estruturas (litografia usando a microscopia de força atômica). O capítulo 3 mostra os resultados experimentais de magnetoresistência para os micro e nano fios magnéticos de *Permalloy* ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$), assim como a aplicação do modelo teórico desenvolvido no Capítulo 1. No capítulo 4 são discutidos os resultados experimentais da técnica de oxidação anódica local e no capítulo 5 são apresentadas as considerações finais.

Inicialmente no Capítulo 1 é discutido o modelo de Stoner-Wohlfarth [2] para a reversão da magnetização em sistemas que se comportam como um monodomínio. Este modelo será usado para interpretar, de forma qualitativa, os resultados de magnetoresistência e introduzir o significado físico do campo de transição ou nucleação. Em seguida a teoria de nucleação da magnetização desenvolvida por Brown [7] será apresentada e todas as deduções e considerações necessárias para deduzir as equações linearizadas de Brown serão mostradas.

O Capítulo 2 trata das técnicas experimentais utilizadas no desenvolvimento desta tese de doutorado. A primeira técnica a ser abordada neste Capítulo é a magnetoresistência (MR), que é utilizada para caracterizar as propriedades de transporte elétrico das amostras. Particularmente o principal fenômeno medido pela MR, nas amostras desta tese, é a magnetoresistência anisotrópica (AMR), que também será visto neste Capítulo. Em seguida a montagem experimental de MR é mostrada e o procedimento para medidas em filmes finos e em micro e nano estruturas é explicado. Detalhes como são feitos os contatos elétricos para medidas de transporte elétrico

também são apresentados. Neste Capítulo também está descrito o princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica, assim como os modos de formação de imagem de topografia (modo de contato e de não-contato). Esta técnica é usada para medir as dimensões geométricas das micro e nano estruturas estudadas nesta tese. Por fim, as três técnicas de litografia usando o microscópio de força atômica são mostradas:

(i) A litografia mecânica que usa a sonda do microscópio para modificar mecanicamente a superfície da amostra;

(ii) A litografia por oxidação anódica local com voltagem DC é baseada num processo de oxidação induzido pelo campo elétrico existente entre a sonda e a superfície da amostra, devido à voltagem DC aplicada;

(iii) A litografia por oxidação anódica local com voltagem pulsada possui o mesmo princípio do item (ii).

O fato de aplicar voltagem DC implica no aparecimento de um efeito chamado de acúmulo de cargas espaciais, enquanto que no caso de voltagem pulsada esse fenômeno é minimizado ou até eliminado [8].

No Capítulo 3 são mostrados os resultados experimentais de sistemas magnéticos com confinamento lateral. Inicialmente o resultado de magnetoresistência de um filme simples de *Permalloy* é comparado com um nanofio de *Permalloy* para elucidar as principais diferenças entre estes resultados. Particularmente o principal efeito a ser destacado neste ponto é o campo de transição verificado no nanofio, o que não ocorre no filme simples. Neste Capítulo será mostrado que a dependência angular do campo de transição dos resultados experimentais não obedece ao modelo de rotação coerente (Stoner-Wohlfarth), nem ao modo de rotação *curling*. Então, a teoria de nucleação desenvolvida por Brown e discutida no Capítulo 1 será aplicada ao problema da geometria do fio com seção transversal retangular. O comportamento estatístico, em

forma de histograma, do campo de transição será mostrado e analisado em termos da competição entre a energia térmica e a barreira de energia que existe antes da nucleação. Por fim, outros resultados da dependência angular do campo de transição para diferentes geometrias e também para baixa temperatura. Neste Capítulo também será mostrado resultado de magnetoresistência de um microfio de *Permalloy* que foi litografado sobre um substrato com anisotropia magnética perpendicular.

Os resultados de oxidação anódica local com voltagem DC e pulsada serão tratados no Capítulo 4. Este Capítulo possui os gráficos da dependência das dimensões geométricas das estruturas de óxido em função da voltagem aplicada. Será mostrado que o mecanismo de oxidação que explica estes resultados é o de *hopping*, proposto por Cabrera e Mott [9]. No caso da dependência com a voltagem pulsada será mostrada a existência de dois regimes de oxidação, onde o primeiro é caracterizado por crescimento de óxido nas direções vertical e horizontal e no segundo regime o crescimento vertical é saturado, devido à dimensão finita da espessura do filme de germânio, restando apenas a direção horizontal para oxidação.

Referências:

- [1] C.-C. Hsu, R.S. Indeck, A. Jander, M.W. Muller, C.A. Ross and D.J. Twisselmann, IEEE Trans. Magn. **36**, 2327 (2000);
- [2] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Philos. Trans. London Ser. **A240**, 599 (1948); Re-impresso em IEEE Trans. Magn. **27**, 3475 (1991);
- [3] J. Sort, A. Hoffmann, S.-H. Chung, K.S. Buchanan, M. Grimsditch, M.D. Baró, B. Dieny and J. Nogués, Phys. Rev. Lett. **95**, 067201 (2005); P. Vavassori, M. Grimsditch, V. Novosad, V. Metlushko and B. Ilic, Phys. Rev. B **67**, 134429 (2003);
- [4] A. Aharoni, J. Appl. Phys. **82**, 1281 (1997);
- [5] A.B. Oliveira, S.M. Rezende e A. Azevedo, Phys. Rev. B **78**, 024423 (2008);
- [6] N.A. Usov, C.-R. Chang and Z.-H. Wei, Phys. Rev. B **66**, 184431 (2002);
- [7] W.F. Jr., Brown, Phys. Rev. **105**, 1479 (1957);
- [8] X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee, Appl. Phys. Lett. **91**, 243101 (2007);
- [9] N. Cabrera and N.F. Mott, Rep. Prog. Phys., **12**, 163 (1949);

Capítulo 1

Reversão da magnetização no regime estático

Neste capítulo será introduzido o estudo dos modos de reversão da magnetização com o campo magnético. Os efeitos devido à precessão da magnetização em torno do campo magnético efetivo dentro do material, dados pela equação do torque, não serão abordados. No regime considerado neste capítulo, a magnetização é considerada como estática. Inicialmente o problema da reversão da magnetização será abordado pelo modo coerente de rotação baseado no modelo de Stoner-Wohlfarth. Em seguida os modos de rotação não-coerente serão estudados segundo a teoria de nucleação da magnetização.

1.1 Modo de reversão coerente: modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth [1] é usado para calcular a orientação de equilíbrio do momento magnético total ou da magnetização de um sistema ferromagnético. A principal consideração desse modelo é que a magnetização da amostra não possui dependência espacial e todos os momentos magnéticos das partículas constituintes do sistema ficam alinhados paralelos entre si. Dessa forma a densidade de energia de *exchange* [2] fica:

$$w_e = \frac{1}{2}C[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2], \quad (1.1)$$

onde C é a constante de *exchange* que depende do tipo da célula unitária e

$\vec{m} = m_x \hat{i} + m_y \hat{j} + m_z \hat{k}$ é a magnetização normalizada da amostra, tal que $|\vec{m}| = 1$.

Tipicamente a ordem de magnitude de C é 2×10^{-6} erg/cm [3] e a dimensão de w_e é energia/vol.

Embora os resultados obtidos com o modelo de Stoner-Wohlfarth possam ser obtidos a partir da teoria micromagnética de Brown [4] para partículas monodomínio

magnético, faremos uma revisão desse modelo pela simplicidade com que descreve a reversão da magnetização. O modelo de Stoner-Wohlfarth parte de duas suposições básicas:

(i) A amostra é constituída de partículas ferromagnéticas monodomínios e não interagentes. A interação de *exchange* entre momentos magnéticos é forte o suficiente para mantê-los alinhados entre si de forma que a magnetização de cada partícula não possua dependência espacial. Desta forma a energia de *exchange* é constante e não contribuirá no cálculo da minimização da energia.

(ii) O balanço de energia será apenas entre a energia de anisotropia de cada partícula e a energia Zeeman devido ao campo aplicado.

No trabalho original, Stoner e Wohlfarth consideraram apenas anisotropia uniaxial originada da energia magnetostática da amostra induzida pela sua forma não-esférica. O modelo de Stoner-Wohlfarth será aplicado numa amostra macroscópica que se comporta como monodomínio magnético. Supondo que esse sistema possua a magnetização e o campo magnético aplicado no mesmo plano-xy (ver Fig. 1.1) e que as contribuições para a energia livre sejam a anisotropia magnética e a Zeeman [1]. Por simplicidade apenas a anisotropia uniaxial será considerada, cuja origem pode ser magnetocristalina [5], tensões na rede cristalina [5] ou a forma da amostra [6]. Então a energia livre desse sistema pode ser escrita como:

$$E = -VK_u \cos^2 \varphi_M - VM_s H \cos(\varphi_M - \varphi_H), \quad (1.2)$$

onde V é o volume da amostra, K_u [energia/vol] é a constante de anisotropia uniaxial, M_s é a magnetização de saturação, H é o campo magnético aplicado, φ_M e φ_H são os ângulos no plano-xy da magnetização e do campo magnético aplicado, respectivamente. O eixo fácil desse sistema é o eixo-x da Fig. 1.1. Dividindo a Eq. 1.2 por VK_u temos que:

$$\frac{E}{VK_u} = -\cos^2 \varphi_M - \frac{M_s H}{K_u} \cos(\varphi_M - \varphi_H), \quad (1.3)$$

$$\varepsilon = -\cos^2 \varphi_M - h \cos(\varphi_M - \varphi_H), \quad (1.4)$$

onde $\varepsilon [E/VK_u]$ é a energia livre reduzida e $h [M_s H / K_u]$ é o campo magnético aplicado reduzido, ambos adimensionais.

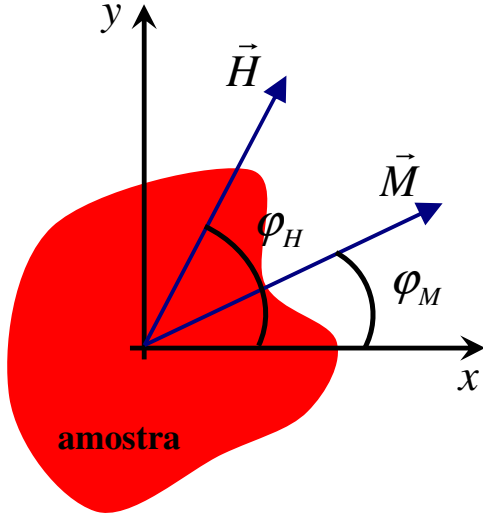


Fig. 1.1: Sistema de coordenadas cartesianas usado no cálculo na minimização de energia do modelo de Stoner-Wohlfarth ilustrando os vetores da magnetização da amostra e do campo magnético aplicado.

Para encontrar a orientação de equilíbrio da magnetização do sistema é necessário encontrar os mínimos da energia livre descrita pela Eq. 1.4. Os mínimos são encontrados pela condição nula da primeira derivada (Eq. 1.5) e com a segunda derivada sendo positiva (Eq. 1.6):

$$\left. \frac{d\varepsilon}{d\varphi_M} \right|_{\varphi_M = \varphi_{M,0}} = \sin(2\varphi_M) + h \sin(\varphi_M - \varphi_H) = 0, \quad (1.5)$$

$$\left. \frac{d^2\varepsilon}{d\varphi_M^2} \right|_{\varphi_M = \varphi_{M,0}} = 2 \cos(2\varphi_M) + h \cos(\varphi_M - \varphi_H) > 0. \quad (1.6)$$

É possível resolver a Eq. 1.5 analiticamente para os casos $\varphi_H = 0, 180^\circ$ e 90° [7], mas para valores arbitrários de φ_H a solução analítica não é possível, sendo necessária a utilização de métodos numéricos. Como as funções envolvidas nas equações são

trigonométricas, então dependendo do valor de h , podem existir mais de um mínimo como equilíbrio estável da magnetização do sistema. Neste caso a “história” (posição anterior) da magnetização é importante para determinar a posição de equilíbrio [7]. Os gráficos da Fig. 1.2 mostram o caso de $\varphi_H = 60^\circ$ para diferentes valores de h e ilustrações dos vetores magnetização e campo magnético aplicado no sistema de coordenadas cartesianas. O círculo em azul mostra a orientação de equilíbrio da magnetização.

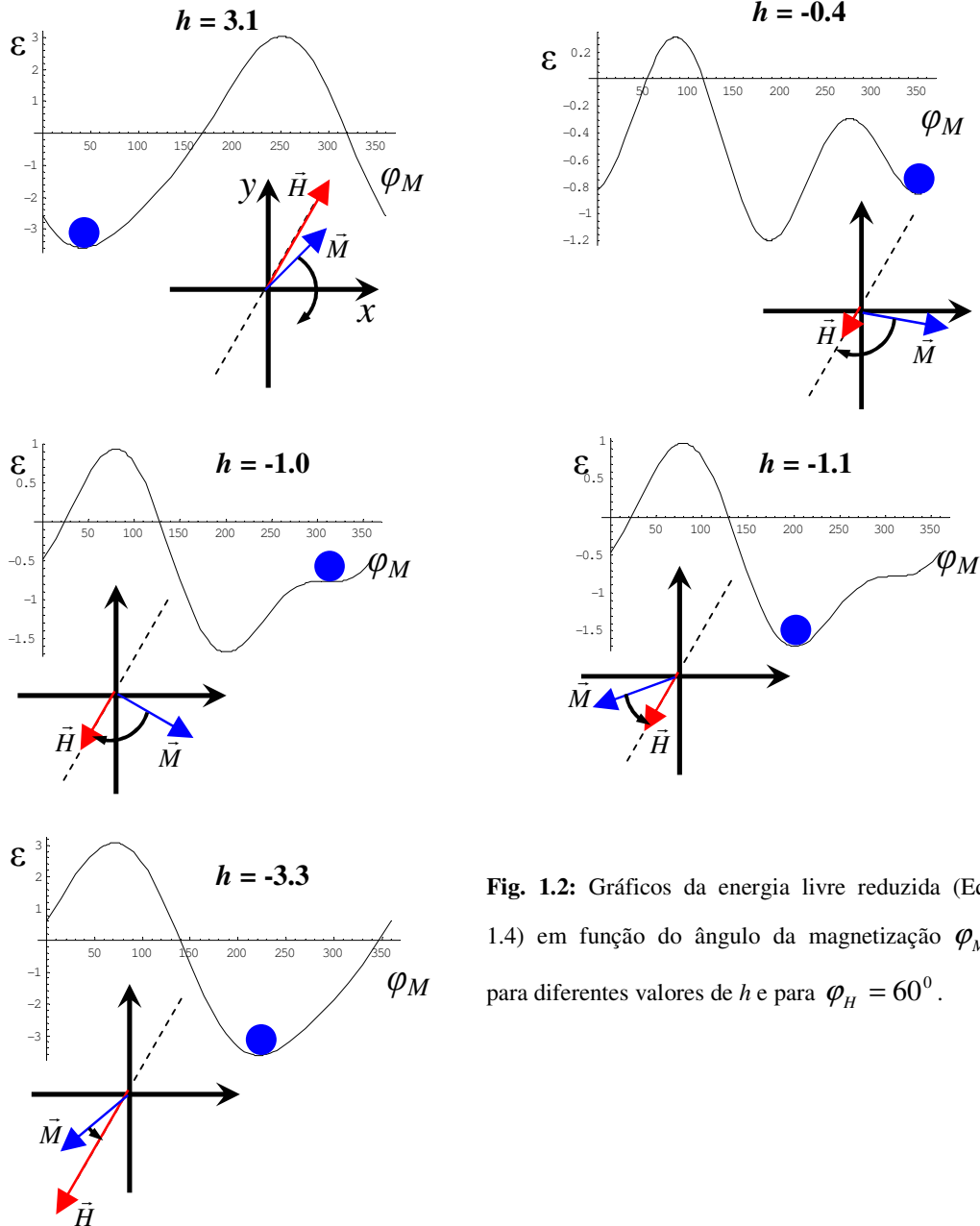


Fig. 1.2: Gráficos da energia livre reduzida (Eq. 1.4) em função do ângulo da magnetização φ_M para diferentes valores de h e para $\varphi_H = 60^\circ$.

Quando a dependência da energia livre com o ângulo de equilíbrio apresenta mais de um mínimo, como mostrado na Fig. 1.2 para $h = -0.4$, a posição de equilíbrio escolhida pelo sistema depende da história do valor do campo magnético aplicado. Então seguindo os valores de h na Fig. 1.2 temos que:

(i) em $h = 3.1$ a amostra está aproximadamente saturada, ou seja, a magnetização da amostra está ligeiramente desviada da direção e sentido do campo magnético aplicado $\vec{H}$, como mostra a ilustração dos vetores magnetização e campo magnético aplicado. Nesse caso a curva da energia versus ângulo de equilíbrio apresenta apenas um mínimo, fazendo com que a posição de equilíbrio estável seja aproximadamente $\varphi_M = 40^\circ$.

(ii) em $h = -0.4$ o campo magnético aplicado inverteu o sentido e a magnetização da amostra iniciou o processo de rotação. O gráfico mostra duas posições de equilíbrio estável da magnetização, o mínimo absoluto próximo de 200° e o mínimo relativo em torno de 350° . Devido à história do valor do campo magnético aplicado, o sistema fica no mínimo relativo, pois essa posição de equilíbrio pertence ao mesmo ramo das soluções da Eq. 1.5 para o valor de $h = 3.1$. Essa é a origem da histerese, a posição de equilíbrio da magnetização depende de como o valor do campo magnético aplicado foi variado.

(iii) em $h = -1.0$ a magnetização da amostra se encontra numa posição de equilíbrio estável em torno de $\varphi_M = 310^\circ$ que está próxima de se tornar equilíbrio instável, ou seja, o mínimo local está se transformando num ponto de sela. Nesse momento a magnetização tende a “saltar” para o mínimo mais próximo, executando um movimento rotacional abrupto para aproximadamente $\varphi_M = 200^\circ$

(iv) em $h = -1.1$ a magnetização da amostra realizou a transição abrupta de $\varphi_M = 310^\circ$ para $\varphi_M = 200^\circ$ e a energia livre possui apenas um mínimo. Observe que

do caso (iii) para (iv) a magnetização muda o sentido de rotação, no caso (iii) o sentido é horário e no caso (iv) é anti-horário. Entretanto no caso (iv) a magnetização está mais próxima da saturação negativa em relação ao caso (iii), ou seja, $\varphi_M^{(iii)} - \varphi_H = 310^\circ - 240^\circ = 70^\circ > \varphi_H - \varphi_M^{(iv)} = 240^\circ - 200^\circ = 40^\circ$.

(v) em $h = -3.3$ existe um único mínimo estável para a magnetização que está próxima da posição de saturação, ou seja, quase completamente alinhada com o campo magnético aplicado, no sentido negativo. Nesse caso o sentido de rotação da magnetização é o mesmo do caso (iv), anti-horário.

Um algoritmo de cálculo numérico foi desenvolvido para, fixado φ_H , encontrar a posição de equilíbrio da magnetização em função de h [ver apêndice B]. Com isso é possível encontrar numericamente a dependência da componente da magnetização paralela ao campo magnético aplicado ($M = \cos(\varphi_M - \varphi_H)$) em função de h , ou seja, obter a curva de histerese segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth. A Fig. 1.3 mostra essas curvas para alguns valores de φ_H .

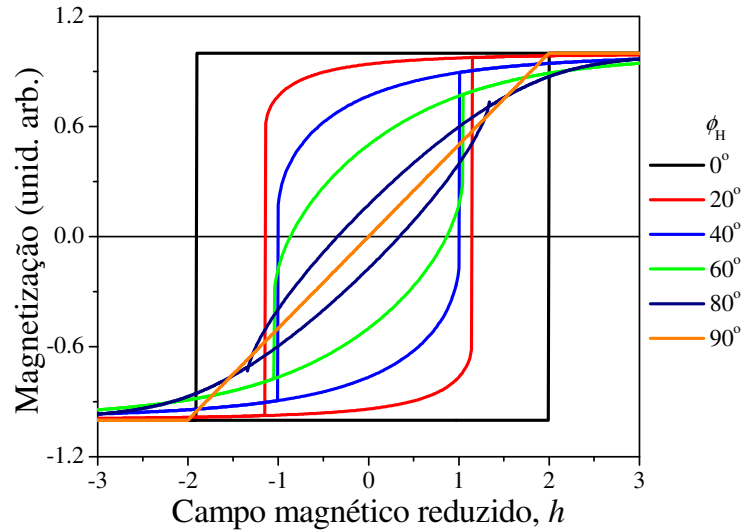


Fig. 1.3: Curvas de histerese obtidas do modelo de Stoner-Wohlfarth para diferentes direções do campo magnético aplicado.

Existem três grandezas importantes que são obtidas do ciclo de histerese, o campo coercivo ou coercividade (H_c), o campo de transição (H_t) e a magnetização remanente. O campo coercivo é definido como sendo o valor do campo magnético aplicado necessário para anular a magnetização, ou seja, o valor do campo em que $M = 0$ na curva de histerese (ver Fig. 1.4). O campo de transição é aquele em que ocorre a mudança abrupta da posição de equilíbrio estável da magnetização, isto é, aquele que o mínimo em que o sistema se encontra se torna um ponto de sela (caso em que $h = -1.1$ na Fig. 1.2). Essa transição da magnetização que é explicada com detalhe em (iv) provoca um “salto” na curva de histerese, como indicado pelas setas verdes na Fig. 1.4. A magnetização remanente é o valor da magnetização quando o campo magnético aplicado é nulo. Como a curva de histerese é simétrica em relação à origem, então os campos coercivo e de transição possuem valores positivos e negativos. Apesar dos campos coercivo e de transição possuírem natureza física diferente (como mostrado na Fig. 1.4), observe que para algumas direções de campo magnético aplicado os valores de H_c e H_t são os mesmos ($\varphi_H = 0^\circ, 20^\circ$ e 40° na Fig. 1.3).

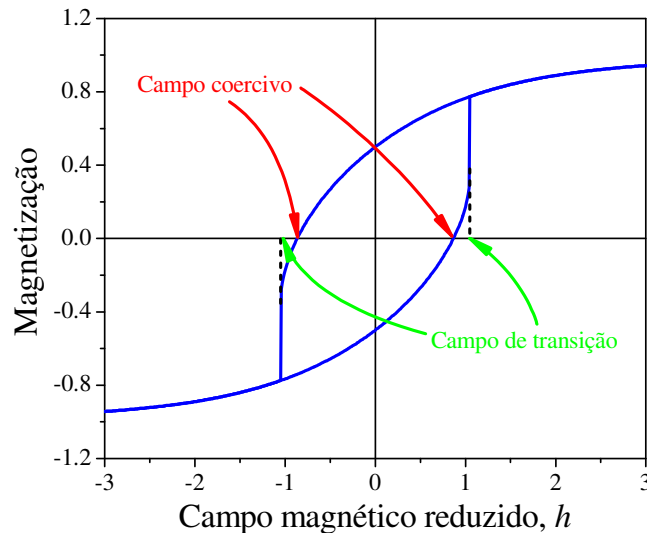


Fig. 1.4: Ciclo de histerese para o caso em que o campo magnético foi aplicado na direção $\varphi_H = 60^\circ$, indicando as definições do campo coercivo e de transição.

Com os valores das posições de equilíbrio da magnetização em função do campo magnético aplicado, além das curvas de histerese, também é possível obter as curvas de magnetoresistência anisotrópica (AMR) [8, 9].

$$AMR \propto \cos^2(\varphi_M - \varphi_I), \quad (1.7)$$

onde φ_I é o ângulo que a densidade de corrente elétrica faz com o eixo fácil do sistema. Portanto, $\varphi_M - \varphi_I$ é o ângulo entre a magnetização local e a densidade de corrente. Por simplicidade φ_I foi considerado zero para obter a curva de magnetoresistência mostrada na Fig. 1.5, para $\varphi_H = 60^\circ$. O campo de transição também pode ser obtido da curva de magnetoresistência [10 – 14] como indicado na Fig. 1.5. Durante o processo da transição abrupta da magnetização a resistência da amostra, que é dada pela Eq. 1.7, também apresenta uma variação abrupta (ver região marcada pelas elipses azuis). Como será mostrado mais adiante o valor do campo de transição H_t depende da direção em que o campo magnético é aplicado φ_H .

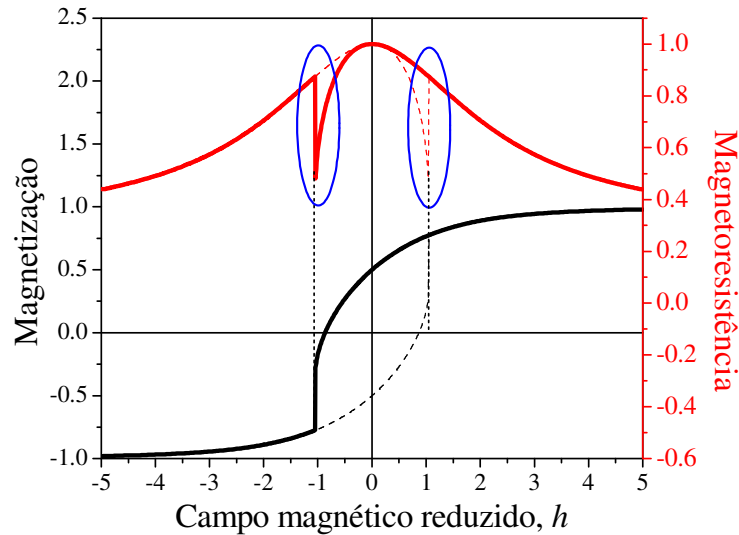


Fig. 1.5: Curva de histerese (linha preta) e de magnetoresistência (linha vermelha) para $\varphi_H = 60^\circ$ obtidos através de solução numérica do modelo de Stoner-Wohlfarth.

A dependência do campo de transição H_t com a direção do campo magnético aplicado φ_H pode ser calculada analiticamente resolvendo-se o sistema de equações composto pelas Eqs. 1.5 e 1.6. O sinal de desigualdade da Eq. 1.6 deve ser trocado pelo sinal de igualdade, pois o ponto de sela que caracteriza o campo de transição requer a segunda derivada nula. Assim o sistema de Eqs. fica:

$$\sin(2\varphi_{M,0}) + h_t \sin(\varphi_{M,0} - \varphi_H) = 0, \quad (1.8)$$

$$2\cos(2\varphi_{M,0}) + h_t \cos(\varphi_{M,0} - \varphi_H) = 0, \quad (1.9)$$

onde $\varphi_{M,0}$ é a posição de equilíbrio da magnetização do sistema, h_t é o campo de transição e φ_H é a direção em que o campo magnético é aplicado. Para resolver o sistema de equações acima as Eqs. 1.8 e 1.9 serão reescritas:

- Reescrevendo a Eq. 1.8:

$$2\sin(\varphi_{M,0})\cos(\varphi_{M,0}) + h_t[\sin(\varphi_{M,0})\cos(\varphi_H) - \cos(\varphi_{M,0})\sin(\varphi_H)] = 0.$$

Dividindo toda a igualdade por $\sin(\varphi_{M,0})\cos(\varphi_{M,0})$, tem-se que:

$$2 + h_t \left[\frac{\cos(\varphi_H)}{\cos(\varphi_{M,0})} - \frac{\sin(\varphi_H)}{\sin(\varphi_{M,0})} \right] = 0, \quad (1.10)$$

$$\frac{h_t \sin(\varphi_H)}{\sin(\varphi_{M,0})} - \frac{h_t \cos(\varphi_H)}{\cos(\varphi_{M,0})} = 2.$$

As componentes do campo de transição paralelo $h_{t,\parallel}$ e perpendicular $h_{t,\perp}$ ao campo magnético aplicado são definidas como:

$$h_{t,\parallel} \equiv h_t \cos(\varphi_H), \quad (1.11)$$

$$h_{t,\perp} \equiv h_t \sin(\varphi_H). \quad (1.12)$$

Usando as definições desses campos na Eq. 1.10 obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{h_{t,\perp}}{\sin(\varphi_{M,0})} - \frac{h_{t,\parallel}}{\cos(\varphi_{M,0})} = 2. \quad (1.13)$$

- Reescrevendo a Eq. 1.9:

$$2[\cos^2(\varphi_{M,0}) - \sin^2(\varphi_{M,0})] + h_t[\cos(\varphi_{M,0})\cos(\varphi_H) + \sin(\varphi_{M,0})\sin(\varphi_H)] = 0$$

$$\frac{h_{t,\perp}}{\sin^3(\varphi_{M,0})} + \frac{h_{t,\parallel}}{\cos^3(\varphi_{M,0})} = 0. \quad (1.14)$$

Para encontrar a relação entre o campo de transição h_t e a direção do campo magnético aplicado φ_H é preciso resolver o sistema de equações composto pelas Eqs. 1.13 e 1.14. Isolando a componente perpendicular na Eq. 1.14 tem-se que:

$$h_{t,\perp} = -h_{t,\parallel} \frac{\sin^3(\varphi_{M,0})}{\cos^3(\varphi_{M,0})}. \quad (1.15)$$

Agora é necessário obter uma expressão para $h_{t,\parallel}$ originada da Eq. 1.13, então:

$$h_{t,\parallel} = \left(\frac{h_{t,\perp}}{\sin(\varphi_{M,0})} - 2 \right) \cos(\varphi_{M,0}). \quad (1.16)$$

Substituindo a Eq. 1.16 na 1.15 e realizando manipulações algébricas para isolar $h_{t,\perp}$ encontra-se que:

$$h_{t,\perp} = 2 \sin^3(\varphi_{M,0}). \quad (1.17)$$

Realizando o mesmo processo para resolver as Eqs. 1.13 e 1.14 em função de $h_{t,\parallel}$ obtém-se que:

$$h_{t,\parallel} = -2 \cos^3(\varphi_{M,0}). \quad (1.18)$$

Finalmente é possível encontrar a equação da anisotropia do campo de transição resolvendo o sistema de equações composto pelas Eqs. 1.17 e 1.18. Para resolver esse sistema, primeiro eleva-se ao quadrado ambas as equações, assim o sinal negativo da Eq. 1.18 desaparece, em seguida eleva-se a um terço e por fim somam-se as duas equações. Assim, depois de manipular algebricamente a fim de isolar h_t , o resultado final fica:

$$h_t = \frac{2}{\left[\sin^{2/3}(\varphi_H) + \cos^{2/3}(\varphi_H) \right]^{3/2}}. \quad (1.19)$$

A Fig. 1.6 mostra a dependência angular do campo de transição da Eq. 1.19 para valores de ângulo entre -90° e $+90^\circ$. Observe que nesse caso o valor máximo do campo de transição ocorre em $\varphi_H = 0$ e $\pm 90^\circ$ [15]. As curvas teóricas da magnetoresistência para duas diferentes direções de campo magnético aplicado $\varphi_H = 3^\circ$ e $\varphi_H = 87^\circ$ são colocadas como *insets* na Fig. 1.6, mostrando a transição abrupta da resistência no valor do campo de transição.

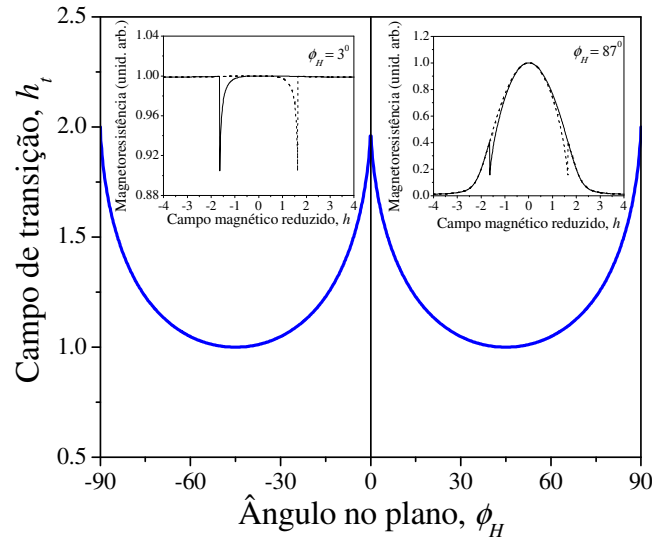


Fig. 1.6: Dependência do campo de transição com a direção do campo magnético aplicado no caso do modelo de Stoner-Wohlfarth.

1.2 Modo de reversão não-coerente

“Considere um monocristal com a forma de elipsóide de revolução tal que o eixo de simetria, que coincide com o eixo de fácil magnetização, é o eixo z . Aplique um campo magnético na direção $+z$, suficientemente forte para saturar a magnetização da amostra e então reduza lentamente o valor deste campo, se necessário invertendo o seu sentido. Ao longo deste processo se alcançará um certo valor de campo para o qual o

estado de magnetização saturada deixa de ser estável. Neste valor de campo, conhecido como campo de nucleação H_n , uma mudança infinitesimal iniciará um processo irreversível de *switching* da magnetização. Em particular é importante notar que nenhum domínio magnético nucleará antes do valor de H_n ter sido encontrado.” [16]. O problema de nuclear uma reversão na magnetização é muito antigo e foi tratado por vários pesquisadores [17]. O cálculo do campo de nucleação se resume em calcular o espectro de autovalores de um conjunto de equações que foi proposto William F. Brown [18]. Nos últimos anos o problema de reversão da magnetização em sistema que apresentam confinamento lateral passou a ser de interesse crescente e diferentes regimes de nucleação não-coerentes têm sido identificados, tanto teórica como experimentalmente. Nesta seção descreveremos o problema de autovalores proposto por Brown e discutiremos com detalhes o modo de reversão em sistemas com seção transversal retangular. No caso de nanofitas mostraremos que a magnetização reverte pelo modo *buckling* (encurvamento).

1.2.1 Equações de Brown

As equações diferenciais de Brown envolvem as componentes da magnetização $\vec{M}(\vec{r})$ de um material ferromagnético [19]. Dadas as energias relevantes para o problema, tais como: desmagnetização, anisotropias, Zeeman, etc, a configuração espacial da magnetização $\vec{M}(\vec{r})$ deve satisfazer as equações de Brown. O procedimento para deduzir as equações de Brown [4] usado nessa seção é baseado na referência [19]. Dado $\vec{M}(\vec{r})$ a energia total $\mathcal{E}_{\text{total}}$ é calculada e minimizada segundo uma variação infinitesimal do vetor magnetização em torno de $\vec{m}_0$. Onde $\vec{m}_0$ representa uma configuração espacial arbitrária de equilíbrio estável da magnetização. A energia total

considerada é constituída da energia de *exchange*, anisotropia, superfície, magnetostática e Zeeman.

$$\mathcal{E}_{\text{exchange}} = \frac{1}{2} C \int [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] d\tau, \quad (1.20)$$

$$\mathcal{E}_{\text{anisotropia}} = \int \omega_a d\tau, \quad (1.21)$$

$$\mathcal{E}_{\text{superfície}} = \int \omega_s dS, \quad (1.22)$$

$$\mathcal{E}_{\text{magnetostática}} = -\frac{1}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{H}' d\tau, \quad (1.23)$$

$$\mathcal{E}_{\text{Zeeman}} = -\int \vec{M} \cdot \vec{H}_a d\tau, \quad (1.24)$$

onde, $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$ são as componentes normalizadas da magnetização do sistema

$$(\hat{m}_x = \frac{\vec{M} \cdot \hat{i}}{M_s}, \hat{m}_y = \frac{\vec{M} \cdot \hat{j}}{M_s} \text{ e } \hat{m}_z = \frac{\vec{M} \cdot \hat{k}}{M_s}), \omega_a \text{ é a densidade de energia da anisotropia}$$

(uniaxial, cúbica, unidirecional, etc.), ω_s é a densidade de energia superficial, $\vec{H}'$ é o

campo magnético interno local do material produzido por $\vec{M}$ ($\vec{H}_a$), $\vec{H}_a$ é o campo

magnético aplicado, dS e $d\tau$ são elementos de superfície e volume da amostra,

respectivamente. A variação infinitesimal da magnetização é escrita como:

$$m_x = m_x^0 + \varepsilon u \text{ e } m_y = m_y^0 + \varepsilon v, \quad (1.25)$$

onde ε é um número infinitesimal, u e v são funções arbitrárias que dependem da posição dentro da amostra. A componente-z da magnetização é obtida usando a condição de normalização da magnetização:

$$m_z = \sqrt{1 - (m_x^0 + \varepsilon u)^2 - (m_y^0 + \varepsilon v)^2}. \quad (1.26)$$

Desenvolvendo a Eq. 1.26 e desprezando termos de 2ª ordem em ε , tem-se que:

$$m_z = m_z^0 \sqrt{1 - 2\varepsilon \frac{um_x^0 + vm_y^0}{(m_z^0)^2}}. \quad (1.27)$$

Como ε é muito pequeno podemos aproximar a raiz quadrada em 1ª ordem da série de Taylor. Dessa forma encontramos que:

$$m_z = m_z^0 - \varepsilon \lambda, \quad (1.28)$$

onde

$$\lambda = \frac{um_x^0 + vm_y^0}{m_z^0}. \quad (1.29)$$

Agora a variação de todos os termos de energia (Eqs. 1.20 – 1.24), devido à variação infinitesimal da magnetização, devem ser calculados.

- Cálculo da variação da energia de *exchange*:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_{\text{exchange}} &= \mathcal{E}_{\text{exchange}}(\vec{m}) - \mathcal{E}_{\text{exchange}}(\vec{m}_0) \\ &= \frac{C}{2} \int \left\{ [\nabla(m_x^0 + \varepsilon u)]^2 + [\nabla(m_y^0 + \varepsilon v)]^2 + [\nabla(m_z^0 - \varepsilon \lambda)]^2 - (\nabla m_x^0)^2 - (\nabla m_y^0)^2 - (\nabla m_z^0)^2 \right\} d\tau \end{aligned}$$

desprezando termos de 2ª ordem em ε :

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_{\text{exchange}} &= \frac{C}{2} \int \left\{ (\nabla m_x^0)^2 + 2\varepsilon (\nabla m_x^0) \cdot (\nabla u) + (\nabla m_y^0)^2 + 2\varepsilon (\nabla m_y^0) \cdot (\nabla v) + (\nabla m_z^0)^2 \right. \\ &\quad \left. - 2\varepsilon (\nabla m_z^0) \cdot (\nabla \lambda) - (\nabla m_x^0)^2 - (\nabla m_y^0)^2 - (\nabla m_z^0)^2 \right\} d\tau \\ \delta \mathcal{E}_{\text{exchange}} &= \mathcal{E} C \int \left\{ (\nabla m_x^0) \cdot (\nabla u) + (\nabla m_y^0) \cdot (\nabla v) - (\nabla m_z^0) \cdot (\nabla \lambda) \right\} d\tau. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Usando o teorema da divergência: $\int (\nabla f) \cdot (\nabla F) d\tau = \int F \frac{\partial f}{\partial n} dS - \int F \nabla^2 f d\tau$, onde f será

substituído por $m_{x,y,z}^0$ na Eq. 1.30 e $\vec{n}$ é o vetor normal à superfície S que envolve o volume τ . Então:

$$\delta \mathcal{E}_{\text{exchange}} = \mathcal{E} C \left\{ \int \left(u \frac{\partial m_x^0}{\partial n} + v \frac{\partial m_y^0}{\partial n} - \lambda \frac{\partial m_z^0}{\partial n} \right) dS - \int (u \nabla^2 m_x^0 + v \nabla^2 m_y^0 - \lambda \nabla^2 m_z^0) d\tau \right\}. \quad (1.31)$$

- Cálculo da variação da energia de anisotropia:

$$\delta \mathcal{E}_{\text{anisotropia}} = \int [\omega_a(\vec{m}) - \omega_a(\vec{m}_0)] d\tau. \quad (1.32)$$

Aproximando $\omega_a(\vec{m})$ em série de Taylor até 1ª ordem:

$$\omega_a(\vec{m}) = \omega_a(\vec{m}_0) + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_x^0}(m_x - m_x^0) + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_y^0}(m_y - m_y^0) + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0}(m_z - m_z^0). \quad (1.33)$$

Substituindo a Eq. 1.33 em 1.32:

$$\delta \mathcal{E}_{\text{anisotropia}} = \mathcal{E} \int \left(u \frac{\partial \omega_a}{\partial m_x^0} + v \frac{\partial \omega_a}{\partial m_y^0} - \lambda \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} \right) d\tau. \quad (1.34)$$

O cálculo da variação da energia de superfície é similar ao da energia de anisotropia, exceto que a integral é realizada na superfície da amostra.

- Cálculo da variação da energia de superfície:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_{\text{superfície}} &= \int [\omega_s(\vec{m}) - \omega_s(\vec{m}_0)] dS \\ &= \mathcal{E} \int \left(u \frac{\partial \omega_s}{\partial m_x^0} + v \frac{\partial \omega_s}{\partial m_y^0} - \lambda \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} \right) dS. \end{aligned} \quad (1.35)$$

- Cálculo da variação da energia magnetostática:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_{\text{magnetostática}} &= \mathcal{E}_{\text{magn}}(\vec{m}) - \mathcal{E}_{\text{magn}}(\vec{m}_0) \\ &= -\frac{1}{2} \int [(\vec{M}_0 + \delta \vec{M}) \cdot (\vec{H}' + \delta \vec{H}') - \vec{M}_0 \cdot \vec{H}'] d\tau, \end{aligned} \quad (1.36)$$

onde $\vec{H}'$ é o campo magnético criado dentro do material pela magnetização $\vec{M}_0(\vec{H}_a)$ e

$\delta \vec{H}'$ é o campo magnético infinitesimal dentro da amostra criado pela variação infinitesimal da magnetização $\delta \vec{M}$. Desprezando o termo de 2ª ordem $\delta \vec{M} \cdot \delta \vec{H}'$, tem-se que:

$$\delta \mathcal{E}_{\text{magnetostática}} = -\frac{1}{2} \int (\vec{M}_0 \cdot \delta \vec{H}' + \vec{H}' \cdot \delta \vec{M}) d\tau. \quad (1.37)$$

Como indicado na referência [6] é inviável o cálculo de $\delta\vec{H}'$ a partir da distribuição espacial da variação da magnetização $\delta\vec{M}$ que é arbitrária. Entretanto é possível calcular a integral envolvendo $\delta\vec{H}'$ com o auxílio do teorema da reciprocidade [7] que relaciona a integral de volume do produto escalar entre a magnetização e o campo magnético de duas distribuições de magnetizações diferentes. Assim podemos escrever:

$$\int \vec{M}_0 \cdot \delta\vec{H}' d\tau = \int \vec{H}' \cdot \delta\vec{M} d\tau. \quad (1.38)$$

Usando a Eq. 1.38 em 1.37:

$$\delta\mathcal{E}_{\text{magnetostática}} = -\int \vec{H}' \cdot \delta\vec{M} d\tau, \quad (1.39)$$

- Cálculo da variação da energia Zeeman:

$$\delta\mathcal{E}_{\text{Zeeman}} = -\int [(\vec{M}_0 + \delta\vec{M}) \cdot \vec{H}_a - \vec{M}_0 \cdot \vec{H}_a] d\tau = -\int \vec{H}_a \cdot \delta\vec{M} d\tau, \quad (1.40)$$

onde $\vec{H}_a$ é o campo magnético aplicado. No caso da energia Zeeman não existe a contribuição do campo magnético originado da variação da magnetização, como no caso da energia magnetostática. Isso se deve ao fato do campo magnético aplicado $\vec{H}_a$ ser independente da amostra.

Observe que a expressão da variação das energias magnetostática (Eq. 1.39) e Zeeman (Eq. 1.40) possuem o mesmo formato, de forma que é possível escrever essas duas contribuições como um campo magnético total:

$$\delta\mathcal{E}_{\text{magnetostática}} + \delta\mathcal{E}_{\text{Zeeman}} = -\int \vec{H} \cdot \delta\vec{M} d\tau, \quad (1.41)$$

onde $\vec{H} = \vec{H}' + \vec{H}_a$ é o campo magnético total e $\delta\vec{M} = \mathcal{M}_s(u\hat{x} + v\hat{y} - \lambda\hat{z})$, com M_s sendo a magnetização de saturação da amostra. Então a Eq. 1.41 fica:

$$\delta\mathcal{E}_{\text{magnetostática}} + \delta\mathcal{E}_{\text{Zeeman}} = -\mathcal{M}_s \int (uH_x + vH_y - \lambda H_z) d\tau. \quad (1.42)$$

A variação da energia total do sistema devido à variação infinitesimal da magnetização é dada pela soma das Eqs. 1.31, 1.34, 1.35 e 1.42. Então:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{E}_{total} = & -\varepsilon C \int (u \nabla^2 m_x^0 + v \nabla^2 m_y^0 - \lambda \nabla^2 m_z^0) d\tau + \varepsilon \int \left(u \frac{\partial \omega_a}{\partial m_x^0} + v \frac{\partial \omega_a}{\partial m_y^0} - \lambda \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} \right) d\tau \\ & - \varepsilon M_s \int (u H_x + v H_y - \lambda H_z) d\tau + \varepsilon C \int \left(u \frac{\partial m_x^0}{\partial n} + v \frac{\partial m_y^0}{\partial n} - \lambda \frac{\partial m_z^0}{\partial n} \right) dS \\ & + \varepsilon \int \left(u \frac{\partial \omega_s}{\partial m_x^0} + v \frac{\partial \omega_s}{\partial m_y^0} - \lambda \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} \right) dS \end{aligned} \quad (1.43)$$

Considerando que o sistema se encontra num mínimo, então a variação da energia total deve ser nula para qualquer função u e v . Rearranjando os coeficientes de u e v , temos que:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{E}_{total} = & \varepsilon \left\{ \int \left[u \left(-C \nabla^2 m_x^0 + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_x^0} - M_s H_x \right) + v \left(-C \nabla^2 m_y^0 + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_y^0} - M_s H_y \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \lambda \left(C \nabla^2 m_z^0 - \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} + M_s H_z \right) \right] d\tau + \right. \\ & \left. + \int \left[u \left(C \frac{\partial m_x^0}{\partial n} + \frac{\partial \omega_s}{\partial m_x^0} \right) + v \left(C \frac{\partial m_y^0}{\partial n} + \frac{\partial \omega_s}{\partial m_y^0} \right) + \lambda \left(-C \frac{\partial m_z^0}{\partial n} - \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} \right) \right] dS \right\} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Substituindo a Eq. 1.29 em 1.44 e depois de algumas manipulações algébricas tem-se que:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{E}_{total} = & \varepsilon \left\{ \int \left[u \left(C \left(-\nabla^2 m_x^0 + \frac{m_x^0}{m_z^0} \nabla^2 m_z^0 \right) + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_x^0} - \frac{m_x^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} - M_s H_x + \frac{m_x^0}{m_z^0} M_s H_z \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. v \left(C \left(-\nabla^2 m_y^0 + \frac{m_y^0}{m_z^0} \nabla^2 m_z^0 \right) + \frac{\partial \omega_a}{\partial m_y^0} - \frac{m_y^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} - M_s H_y + \frac{m_y^0}{m_z^0} M_s H_z \right) \right] d\tau + \right. \\ & \left. \int \left[u \left(C \left(\frac{\partial m_x^0}{\partial n} - \frac{m_x^0}{m_z^0} \frac{\partial m_z^0}{\partial n} \right) + \frac{\partial \omega_s}{\partial m_x^0} - \frac{m_x^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. v \left(C \left(\frac{\partial m_y^0}{\partial n} - \frac{m_y^0}{m_z^0} \frac{\partial m_z^0}{\partial n} \right) + \frac{\partial \omega_s}{\partial m_y^0} - \frac{m_y^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} \right) \right] dS \right\} \end{aligned} \quad (1.45)$$

Quando a magnetização do sistema estiver numa posição de equilíbrio estável, ou seja, a energia total do sistema for um mínimo, então a variação da energia dada pela Eq. 1.45 é nula para qualquer função escolhida u e v . Isso implica que todos os coeficientes dessas funções (aqueles termos multiplicados por u e v) devem ser nulos nas integrais de volume e de superfície. Assim, as equações diferenciais para as componentes da magnetização dentro do material ferromagnético, ou seja, aquelas originadas da integral de volume ficam:

$$C \left(\nabla^2 m_x^0 - \frac{m_x^0}{m_z^0} \nabla^2 m_z^0 \right) - \frac{\partial \omega_a}{\partial m_x^0} + \frac{m_x^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} + M_s \left(H_x - \frac{m_x^0}{m_z^0} H_z \right) = 0, \quad (1.46)$$

$$C \left(\nabla^2 m_y^0 - \frac{m_y^0}{m_z^0} \nabla^2 m_z^0 \right) - \frac{\partial \omega_a}{\partial m_y^0} + \frac{m_y^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_a}{\partial m_z^0} + M_s \left(H_y - \frac{m_y^0}{m_z^0} H_z \right) = 0. \quad (1.47)$$

As equações diferenciais originadas da integral de superfície contribuirão para as condições de contorno, isto é, as Eqs. 1.48 e 1.49 devem ser satisfeitas na superfície da amostra. Então:

$$C \left(\frac{\partial m_x^0}{\partial n} - \frac{m_x^0}{m_z^0} \frac{\partial m_z^0}{\partial n} \right) + \frac{\partial \omega_s}{\partial m_x^0} - \frac{m_x^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} = 0, \quad (1.48)$$

$$C \left(\frac{\partial m_y^0}{\partial n} - \frac{m_y^0}{m_z^0} \frac{\partial m_z^0}{\partial n} \right) + \frac{\partial \omega_s}{\partial m_y^0} - \frac{m_y^0}{m_z^0} \frac{\partial \omega_s}{\partial m_z^0} = 0, \quad (1.49)$$

onde n é a variável normal à superfície da amostra. É importante lembrar que a componente- z da magnetização da amostra é obtida pela condição de normalização. As Eqs. 1.46 e 1.47 são conhecidas como equações de Brown com as condições de contorno sendo as Eqs. 1.48 e 1.49.

1.2.2 Nucleação da magnetização: linearização das equações de Brown

Esta seção é dedicada ao problema de reversão da magnetização através de modos não-coerentes. Os cálculos realizados nessa seção são inspirados nas referências [15, 20]. O processo de nucleação ocorre durante a reversão da magnetização. Esse processo é caracterizado por um padrão espacial da magnetização que representa um mínimo da energia do sistema. As componentes da magnetização na nucleação devem satisfazer as Eqs. de Brown. No início do processo de nucleação a magnetização realiza uma pequena variação, ou seja, ao trabalhar com as Eqs. de Brown os termos de 2ª ordem ou superior das componentes da magnetização podem ser negligenciados. Esse procedimento é conhecido como linearização das Eqs. de Brown.

Nessa tese os sistemas magnéticos estudados são compostos de um único material e é considerado policristalinos, de forma que a energia de anisotropia considerada é apenas a uniaxial magnetocristalina. Como o material usado é *Permalloy* que possui um baixo valor de campo de anisotropia uniaxial magnetocristalina (~5 Oe), então a energia de anisotropia magnetocristalina uniaxial será considerada nula. Os efeitos de superfície não serão considerados nessa abordagem, fazendo com que a energia de superfície também seja desprezada, isto é, $\omega_a = 0$ e $\omega_s = 0$. Assim as equações diferenciais de Brown e suas condições de contorno ficam:

$$C \left(\nabla^2 m_x - \frac{m_x}{m_z} \nabla^2 m_z \right) + M_s \left(H_x - \frac{m_x}{m_z} H_z \right) = 0, \quad (1.50)$$

$$C \left(\nabla^2 m_y - \frac{m_y}{m_z} \nabla^2 m_z \right) + M_s \left(H_y - \frac{m_y}{m_z} H_z \right) = 0, \quad (1.51)$$

$$\frac{\partial m_x}{\partial n} - \frac{m_x}{m_z} \frac{\partial m_z}{\partial n} = 0, \quad (1.52)$$

$$\frac{\partial m_y}{\partial n} - \frac{m_y}{m_z} \frac{\partial m_z}{\partial n} = 0, \quad (1.53)$$

onde o índice “0” não tem mais utilidade e foi removido para simplificar a nomenclatura. Os campos magnéticos que aparecem nas Eqs. 1.50 e 1.51 são compostos pelo campo magnético aplicado ($\vec{H}_a$) e o campo magnético interno do material criado pela magnetização da amostra ($\vec{H}'(\vec{H}_a)$). Este último possui duas contribuições: (i) um campo que é criado pela magnetização exatamente antes da nucleação, ou seja, quando $m_{x,y} = 0$. Esse campo é o campo de desmagnetização $\vec{H}_d$ que é originado do estado em que toda a magnetização da amostra se encontra alinhada numa única direção, digamos na direção “z”, exatamente antes da nucleação. Como será mostrado mais adiante esse estado não é necessariamente o estado saturado da amostra; (ii) o outro campo é originado no início da nucleação quando a magnetização desvia do estado em que estava totalmente alinhada com a direção “z”, ou seja, é um campo que depende das componentes da magnetização perpendiculares à direção “z” ($m_{x,y}$), $\vec{H}_m = -\nabla U$. Onde U é o potencial magnético originado das componentes $m_{x,y}$. Então a equação do campo magnético total que a amostra está submetida fica:

$$\begin{aligned}\vec{H} &= \vec{H}_a + \vec{H}' = \vec{H}_a + \vec{H}_d + \vec{H}_m = \\ &= \left(H_x^a + H_x^d - \frac{\partial U}{\partial x} \right) \hat{x} + \left(H_y^a + H_y^d - \frac{\partial U}{\partial y} \right) \hat{y} + \left(H_z^a + H_z^d - \frac{\partial U}{\partial z} \right) \hat{z}.\end{aligned}\quad (1.54)$$

Substituindo a Eq. 1.54 nas Eqs. 1.50 e 1.51:

$$C \left(\nabla^2 m_x - \frac{m_x}{m_z} \nabla^2 m_z \right) + M_s \left[H_x^a + H_x^d - \frac{m_x}{m_z} \left(H_z^a + H_z^d - \frac{\partial U_{in}}{\partial z} \right) \right] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial x}, \quad (1.55)$$

$$C \left(\nabla^2 m_y - \frac{m_y}{m_z} \nabla^2 m_z \right) + M_s \left[H_y^a + H_y^d - \frac{m_y}{m_z} \left(H_z^a + H_z^d - \frac{\partial U_{in}}{\partial z} \right) \right] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial y}, \quad (1.56)$$

onde estas equações são válidas dentro do material. Desprezando termos de 2ª ordem

em $m_{x,y}$, então $m_z = \sqrt{1 - m_x^2 - m_y^2} \cong 1$. As Eqs. 1.52, 1.53, 1.55 e 1.56 ficam:

$$C\nabla^2 m_x + M_s \left[H_x^a + H_x^d - m_x \left(H_z^a + H_z^d - \frac{\partial U_{in}}{\partial z} \right) \right] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial x}, \quad (1.57)$$

$$C\nabla^2 m_y + M_s \left[H_y^a + H_y^d - m_y \left(H_z^a + H_z^d - \frac{\partial U_{in}}{\partial z} \right) \right] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial y}, \quad (1.58)$$

$$\frac{\partial m_x}{\partial n} = \frac{\partial m_y}{\partial n} = 0. \quad (1.59)$$

O próximo passo é desprezar termos cruzados do tipo $m_{x,y} \frac{\partial U_{in}}{\partial z} \sim m_{x,y} U_{in}$, assim as

Eqs. 1.57 e 1.58 ficam:

$$C\nabla^2 m_x + M_s \left[H_x^a + H_x^d - m_x (H_z^a + H_z^d) \right] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial x}, \quad (1.60)$$

$$C\nabla^2 m_y + M_s \left[H_y^a + H_y^d - m_y (H_z^a + H_z^d) \right] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial y}, \quad (1.61)$$

onde

$$\nabla^2 U_{in} = 4\pi M_s \left(\frac{\partial m_x}{\partial x} + \frac{\partial m_y}{\partial y} \right), \quad (1.62)$$

$$\nabla^2 U_{out} = 0, \quad (1.63)$$

$$U_{in} \Big|_{\text{Superfície}} = U_{out} \Big|_{\text{Superfície}}, \quad (1.64)$$

$$\frac{\partial U_{in}}{\partial n} \Big|_s - \frac{\partial U_{out}}{\partial n} \Big|_s = 4\pi M_s \hat{m} \cdot \hat{n}, \quad (1.65)$$

onde $\hat{m}$ é o vetor unitário do desvio da magnetização no início da nucleação e $\hat{n}$ é o vetor unitário perpendicular à superfície da amostra. As Eqs. 1.60 e 1.61 devem ser resolvidas juntamente com as condições de contorno dados pela Eq. 1.59.

As Eqs. 1.60 e 1.61 são equações diferenciais cujas soluções representam os possíveis modos de nucleação da magnetização. É importante observar que nem todas as soluções destas equações possuem significado físico. No capítulo 3 irei aplicar as equações desenvolvidas nesta seção para explicar os resultados experimentais da

dependência angular do campo de transição obtidos para os nanofios estudados nesta tese.

Referências:

- [1] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Philos. Trans. London Ser. **A240**, 599 (1948); Reimpresso em IEEE Trans. Magn. **27**, 3475 (1991);
- [2] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, 2a edição, capítulo 7, equação 7.1.4, Ed. Oxford University Press (2000);
- [3] C. Beeli, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet, P. Stadelmann, J. Magn. Magn. Mater. **164**, 77 (1996);
- [4] W.F. Jr., Brown, Phys. Rev. **105**, 1479 (1957);
- [5] Y. Ueda e M. Takahashi, J. Magn. Magn. Mater. **71**, 212 (1988);
- [6] *The Physical Principles of Magnetism*, A.H. Morrish, capítulo 1, p. 8 (1965);
- [7] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, 2a edição, capítulo 5, seção 5.4, Ed. Oxford University Press (2000);
- [8] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. **8**, 546 (1857);
- [9] T.R. McGuire, R.I. Potter, IEEE Trans. Magn. **MAG-11**, No. 4, p. 1018 (1975);
- [10] J-E. Wegrowe, D. Kelly, A. Franck, S.E. Gilbert, J.-Ph. Ansermet, Phys. Rev. Lett. **82**, 3681 (1999);
- [11] A.O. Adeyeye, R.P. Cowburn, M.E. Welland, J. Appl. Phys. **87**, 299 (2000);
- [12] M. Brands, G. Dumpich, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 822 (2005);
- [13] L. Vila, L. Piraux, J.M. George, G. Faini, Appl. Phys. Lett. **80**, 3805 (2002);
- [14] B. Leven, G. Dumpich, Phys. Rev. B **71**, 064411 (2005);
- [15] A. Aharoni, J. Appl. Phys. **82**, 1281 (1997);
- [16] A. Aharoni, Rev. Mod. Phys. **34**(2), 227 (1962);
- [17] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, 2a Edição (2000), Ed. Oxford University Press;

[18] *Magnetostatic principles in ferromagnetism*, William F. Brown, Jr., North-Holland Publishing Co., 1962;

[19] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, capítulo 8, seção 8.3, 2a Edição (2000), Ed. Oxford University Press;

[20] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, capítulo 9, 2a edição, Ed. Oxford University Press (2000);

Capítulo 2

Técnicas experimentais

Neste capítulo serão abordadas as técnicas experimentais usadas para fabricar e caracterizar as amostras estudadas nesta tese de doutorado. Inicialmente, a técnica de medidas de transporte elétrico em filmes finos e nanoestruturas é mostrada. Em seguida a técnica de Microscopia de Força Atômica será explicada com foco no procedimento para medir topografia de superfície. Os modos de operação do microscópio de força atômica abordados neste capítulo são os modos de contato e não-contato. Por fim, as técnicas de litografia *bottom-up* usando o Microscópio de Força Atômica para fabricação de micro e nanoestruturas são apresentadas e discutidas.

2.1 Magnetoresistência

2.1.1 Magnetoresistência anisotrópica

A magnetoresistência anisotrópica (AMR) foi descoberta em 1857 por William Thomson [1]. Uma forma simples de abordar o fenômeno da AMR é utilizar a expressão fenomenológica do campo elétrico generalizado $\vec{E}$ [2]:

$$\vec{E} = \rho_{\perp} \vec{j} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})(\vec{M} \cdot \vec{j}) \frac{\vec{M}}{M^2}, \quad (2.1)$$

onde $\vec{j}$ é a densidade de corrente elétrica aplicada, $\vec{M}$ é a magnetização local e $\rho_{\perp}$ e $\rho_{\parallel}$ são as resistividades medidas quando $\vec{M} \perp \vec{j}$ e $\vec{M} \parallel \vec{j}$. Observe que o primeiro termo é o campo elétrico ôhmico e o segundo é o responsável pela AMR.

Para deduzir o principal resultado teórico deste fenômeno, suponha um domínio magnético com formato circular e sua magnetização $\vec{M}$ formando um ângulo θ com uma densidade de corrente elétrica aplicada $\vec{j}$, ambos no plano do filme (ver Fig. 2.1):

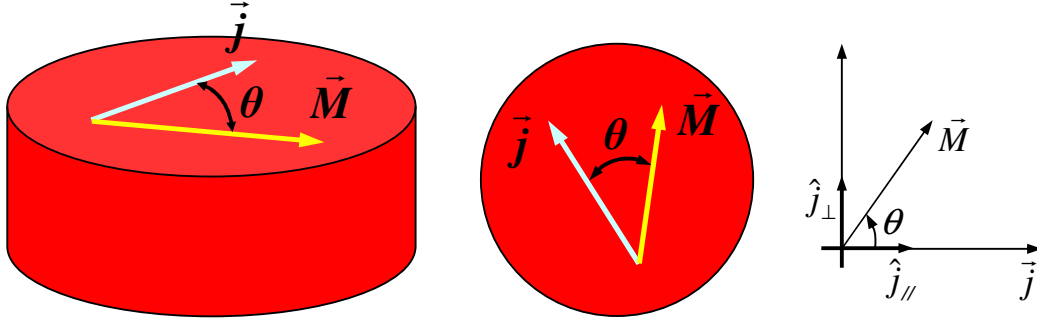


Fig. 2.1: Geometria entre a densidade de corrente elétrica e a magnetização de um monodomínio numa amostra circular para a explicação da AMR.

Separando a magnetização em duas componentes, uma paralela e outra perpendicular a $\vec{j}$ (ver Fig. 2.1):

$$\frac{\vec{M}}{M} = \cos \theta \hat{j}_{\parallel} + \sin \theta \hat{j}_{\perp}; \quad \vec{j} = j \hat{j}_{\parallel}. \quad (2.2)$$

Substituindo as Eqs. 2.2 na Eq. 2.1, tem-se que:

$$\vec{E} = j(\rho_{\perp} \sin^2 \theta + \rho_{\parallel} \cos^2 \theta) \hat{j}_{\parallel} + j(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \frac{\sin(2\theta)}{2} \hat{j}_{\perp}, \quad (2.3)$$

Usando a técnica de quatro pontas colineares, que será descrita na próxima seção, pode-se medir a componente do campo elétrico paralelo à densidade de corrente elétrica:

$$\left| \vec{E} \right|_{\text{medido}} = \left| \vec{E}_{\hat{j}_{\parallel}} \right| = j(\rho_{\perp} \sin^2 \theta + \rho_{\parallel} \cos^2 \theta). \quad (2.4)$$

Definindo resistividade AMR como o termo que multiplica j na Eq. 2.4, obtém-se a bem conhecida equação de Voigt-Thomson [3]:

$$\rho_{\text{AMR}} = \rho_{\perp} \sin^2 \theta + \rho_{\parallel} \cos^2 \theta = \rho_{\perp} + \Delta \rho \cos^2 \theta, \quad (2.5)$$

onde, $\Delta \rho = \rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$ e $\theta = \theta(\vec{H})$.

Portanto, fenomenologicamente, a AMR pode ser interpretada como sendo um resultado da interação entre a densidade de corrente elétrica e a magnetização, isto é, entre os elétrons de condução (densidade de corrente elétrica) e os elétrons responsáveis pelo magnetismo (magnetização). Assim, para interpretar os resultados experimentais é

necessário encontrar a evolução do ângulo θ em função do campo magnético aplicado $\vec{H}$. É importante notar que este tratamento é válido para um monodomínio magnético. Caso a amostra seja composta de vários domínios $\rho_{\text{AMR}} = \sum_i \rho_{\text{AMR}}^i$, onde i representa um específico monodomínio. Nos gráficos da Fig. 2.2 são mostradas as medidas de AMR realizadas em filmes de *Permalloy* e cobalto à temperatura ambiente.

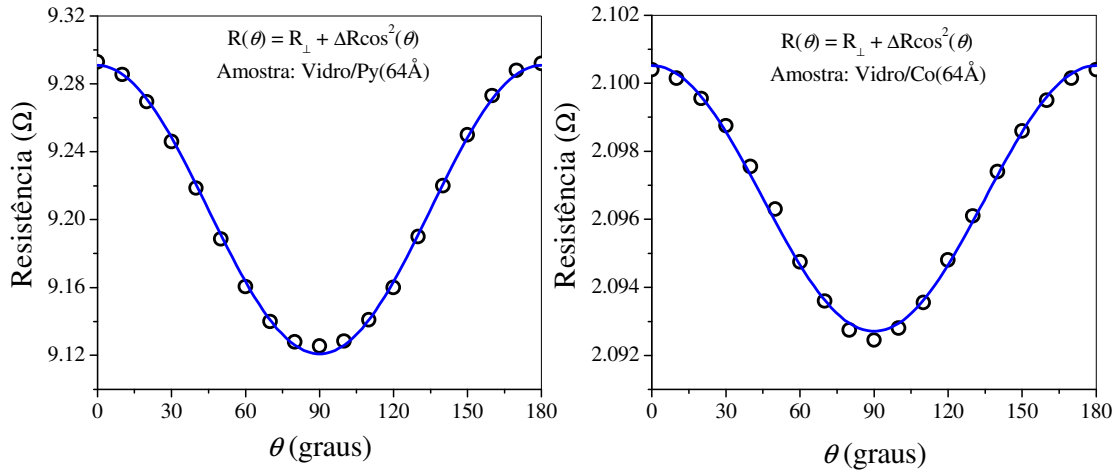


Fig. 2.2: Magnetoresistência Anisotrópica em filmes finos de *permalloy* e cobalto, ambos com 64Å de espessura e depositados sobre vidro. O campo magnético aplicado no filme de Py foi de 200 Oe e no filme de Co foi de 300 Oe. Ao ajustar numericamente as curvas experimentais obteve-se $R_{\perp}^{\text{Py}} = 9,12093 \Omega$; $\Delta R^{\text{Py}} = 170 \text{ m}\Omega$ e $R_{\perp}^{\text{Co}} = 2,09271 \Omega$; $\Delta R^{\text{Co}} = 7,81 \text{ m}\Omega$.

Para obter estes gráficos experimentais aplica-se um campo magnético no plano da amostra de forma a saturar o filme. A medida é feita girando-se o filme em relação ao campo magnético aplicado. Desta maneira, varia-se o ângulo θ entre a densidade de corrente e a magnetização, que está sempre alinhada com o campo magnético externo, pois o filme está saturado (ver Fig. 2.3).

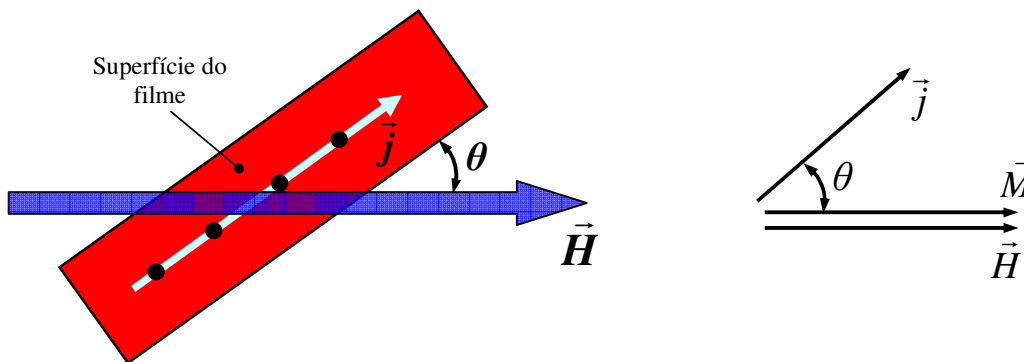


Fig. 2.3: Ilustração do procedimento experimental realizado para obter as curvas de magnetoresistência anisotrópica ($AMR \propto \cos^2 \theta$). Como $|\vec{H}| > |\vec{H}_{sat}|$ então, $\vec{M} \parallel \vec{H}$. Os círculos pretos na superfície do filme ilustram os contatos elétricos das quatro pontas utilizadas para aplicar corrente e medir a tensão elétrica.

A técnica de magnetoresistência é capaz de medir propriedades de transporte em filmes finos magnéticos com uma relação sinal ruído muito boa [4, 5]. O fenômeno da magnetoresistência anisotrópica sempre está presente em filmes simples magnéticos. Como foi mostrado nesta seção a AMR é um efeito cuja explicação fenomenológica é baseada na interação entre a magnetização local e a densidade de corrente elétrica aplicada. Isto explica a variação da resistência elétrica de amostras magnéticas quando um campo magnético é aplicado. Em estruturas magnéticas mesoscópicas compostas de um único material magnético, a AMR também está presente e devido ao seu caráter local é possível medir propriedades de transporte nestas estruturas com boa relação sinal ruído [4, 6, 7].

2.1.2 Magnetoresistência em filmes finos

As medidas de resistência elétrica em filmes finos magnéticos em função do campo magnético aplicado são realizadas com a técnica de quatro pontas colineares [8]. Nessa técnica, quatro eletrodos colineares e igualmente espaçados são pressionados sobre a superfície do filme. A corrente elétrica DC (o valor típico usado é de 0.5 mA) é

aplicada entre os eletrodos externos e a diferença de potencial é medida através dos dois eletrodos internos. A amostra é colada com fita dupla face no suporte de acrílico logo abaixo dos eletrodos. Então, o suporte que contém os quatro eletrodos é aproximado de modo a permitir os contatos com a superfície do filme. Os contatos são estabilizados por dois parafusos que prendem o suporte de acrílico dos eletrodos (ver foto da Fig. 2.4).

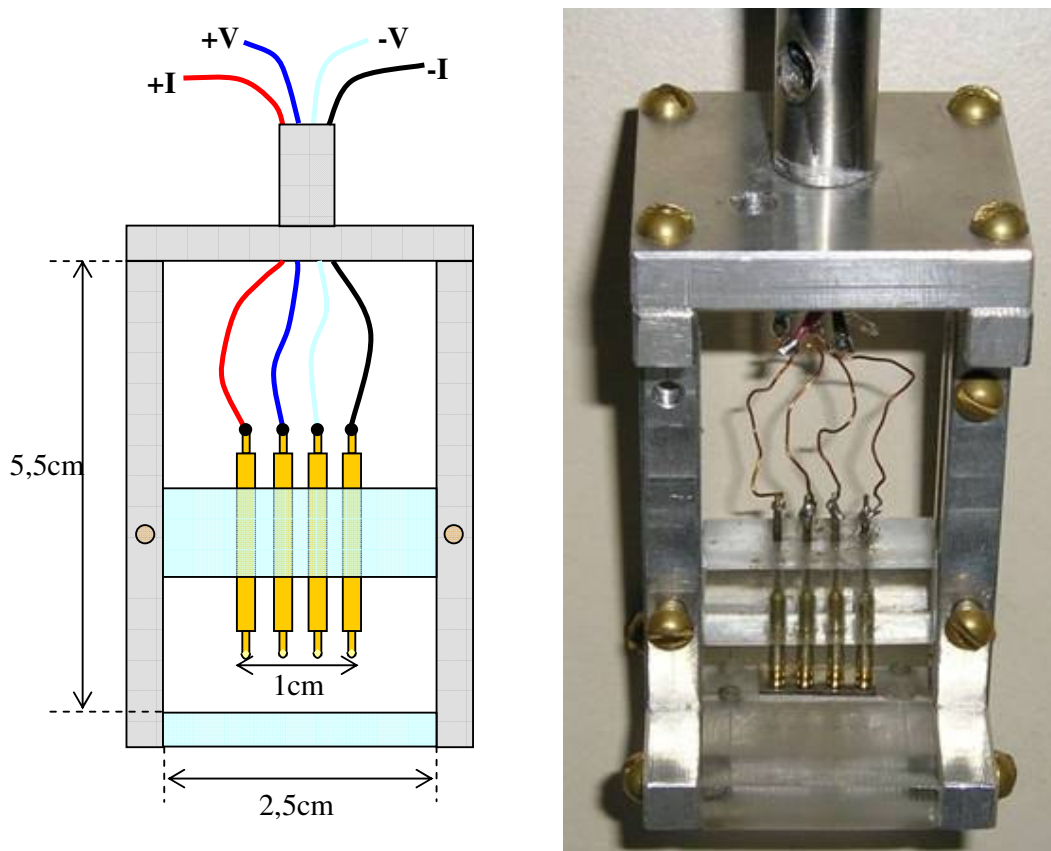


Fig. 2.4: Ilustração e foto do porta amostra da técnica de magnetoresistência usada para analisar filmes finos magnéticos.

Para evitar danos à superfície do filme, decidiu-se pela utilização de eletrodos cujas pontas podem ser pressionadas por molas conectadas internamente (ver Fig. 2.5).



Fig. 2.5: Ilustração dos eletrodos utilizados para fazer os contatos sobre a superfície do filme, mostrando os detalhes da mola.

Para aplicar corrente elétrica é usada uma fonte universal da Hewlett Packard modelo HP3245A. A diferença de potencial é medida por um nanovoltímetro da Agilent modelo 34420A. O porta amostra, que fica entre os pólos do eletroímã, é montado na extremidade de uma haste de alumínio que está suspensa através de rolamentos, permitindo assim variar o ângulo azimutal entre o campo magnético externo e a densidade de corrente elétrica aplicada (ver Fig. 2.6). O campo magnético é controlado por uma fonte bipolar da Kepco cujo valor máximo de corrente é de 20A.

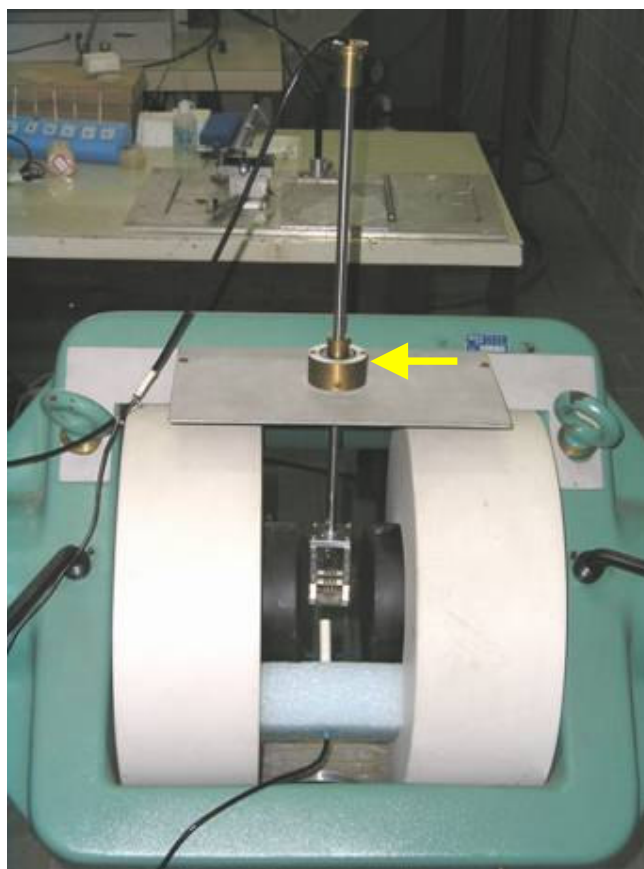


Fig. 2.6: Foto do eletroímã e do porta amostra. Observe o sistema de rolamento, indicado pela seta, que permite a variação do ângulo azimutal.

Todos os equipamentos são conectados ao PC através de interfaces GPIB (ver diagrama de blocos na Fig. 2.8). Todo o sistema de aquisição de dados e automação utiliza um programa em linguagem *Delphi*.

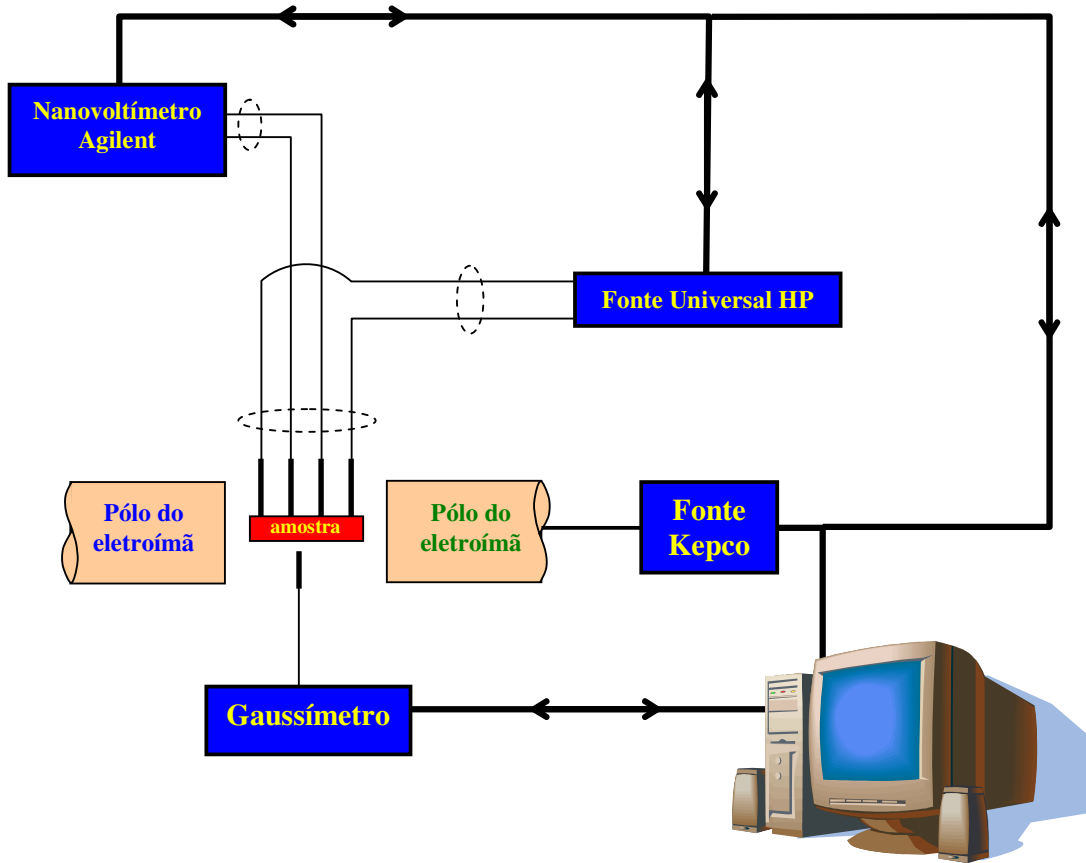


Fig. 2.8: Diagrama de blocos e foto da montagem de magnetoresistência.

2.1.3 Magnetoresistência em micro e nanoestruturas

Para medir resistência elétrica em micro e nanoestruturas é necessário fabricar *pads* para realizar o contato elétrico com as pequenas estruturas. Isto é feito usando a técnica de deposição por *sputtering* com máscara de sombra. A máscara é feita de aço inoxidável cujo desenho irá gerar os *pads* para contato elétrico (ver Fig. 2.9 (a)). No caso da máscara mostrada na Fig. 2.9 (a) é possível depositar quatro conjuntos de *pads* em substratos diferentes. A Fig. 2.9 (b) ilustra como é feita a montagem para depositar um conjunto de *pads* no substrato. Um fio de ouro de diâmetro de $\sim 60\ \mu\text{m}$ é usado para isolar eletricamente os dois *pads* que irão realizar o contato elétrico com a estrutura litografada. O fio fica em contato com o substrato e a máscara é posicionada sobre o fio e o substrato, ficando tudo em contato mecânico, como ilustrado na Fig. 2.9 (b). Em seguida um filme metálico não magnético (paládio ou alumínio) de $\sim 50\ \text{nm}$ de espessura é depositado por *sputtering* (ver Fig. 2.9 (d)). Por fim a estrutura desejada é litografada na região entre os dois *pads* fazendo com que o contato elétrico seja realizado entre os *pads* através da estrutura litografada, como mostra a Fig. 2.9 (c). Assim as medidas de transporte elétrico podem ser feitas nas micro e nanoestruturas. No nosso caso o substrato utilizado foi de silício. Os equipamentos utilizados nessa técnica são os mesmos da magnetoresistência em filmes finos.

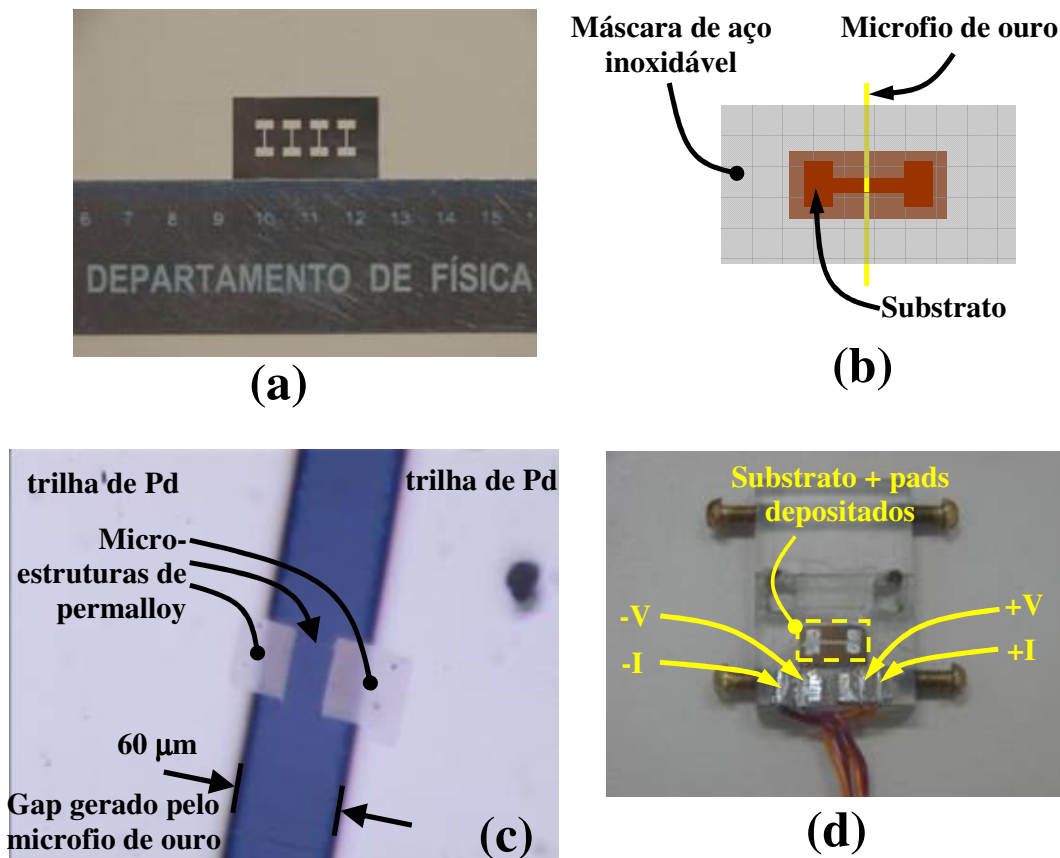


Fig. 2.9: (a) Máscara de aço inoxidável usada para gerar os *pads* para contato elétrico com as micro e nano estruturas; (b) Ilustração de como o *gap* entre os contatos é gerado para fabricação das micro e nano estruturas; (c) Imagem do microscópio óptico mostrando a litografia unindo as duas extremidades das trilhas metálicas que fazem parte dos *pads* de contato elétrico; (d) Foto mostrando como ficam as soldas com tinta de prata e os microfios de ouro usados para fazer o contatos macroscópicos.

2.2 Microscópio de força atômica

2.2.1 Princípio de funcionamento

O Microscópio de Força Atômica (MFA) é baseado na medição de interações existentes entre uma sonda de dimensões nanométricas e a amostra de interesse. No caso em que as interações são as forças interatômicas (repulsivas ou atrativas) o MFA é capaz de construir uma imagem 3D da topografia da superfície da amostra [9 – 13]. Nas Figs. 2.10 (a) e (b) são mostradas imagens de uma sonda típica usada para realizar

medidas de topografia. A sonda é microfabricada sobre uma alavanca de dimensões de alguns micrometros (ver Fig. 2.10 (a)), sendo toda a estrutura feita de silício [14, 15] . Ao aproximar a sonda da superfície da amostra até o regime em que as forças interatômicas são relevantes, a alavanca sofre uma deflexão. Essa deflexão é monitorada por um feixe de laser que incide na parte de trás da alavanca, cuja reflexão é detectada por um fotodetector dividido em quatro quadrantes. Assim é possível medir a deflexão e torção da alavanca (ver Fig. 2.11). Durante o processo de aquisição de imagem o sinal originado da eletrônica de detecção permanece constante devido ao uso de uma eletrônica de controle que usa o sinal de *feedback* para corrigir a altura “z”. A topografia da superfície é adquirida varrendo a sonda sobre a superfície da amostra e armazenando a correção na altura “z” como sendo a topografia. A varredura da sonda é feita pelo sistema de translação XYZ através de um conjunto de cerâmica piezoelétrica que está ilustrado na Fig. 2.11. As equações para a deflexão vertical e torção da alavanca mostradas na legenda da Fig. 2.11 foram obtidas da referência [16].

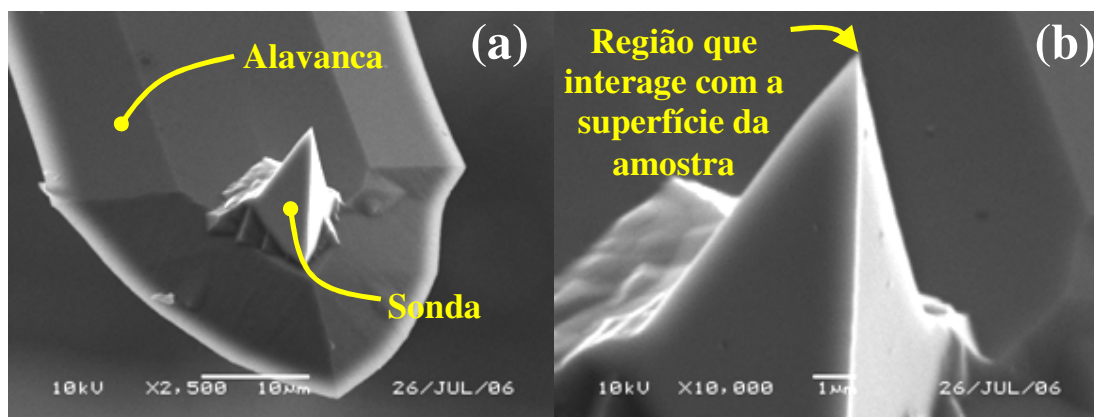


Fig. 2.10: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma sonda típica para realizar imagens de topografia no regime de força repulsiva ($k = 0.2 \text{ N/m}$); (a) imagem mostrando a sonda microfabricada sobre a alavanca; (b) sonda usada para medir interações com a amostra.

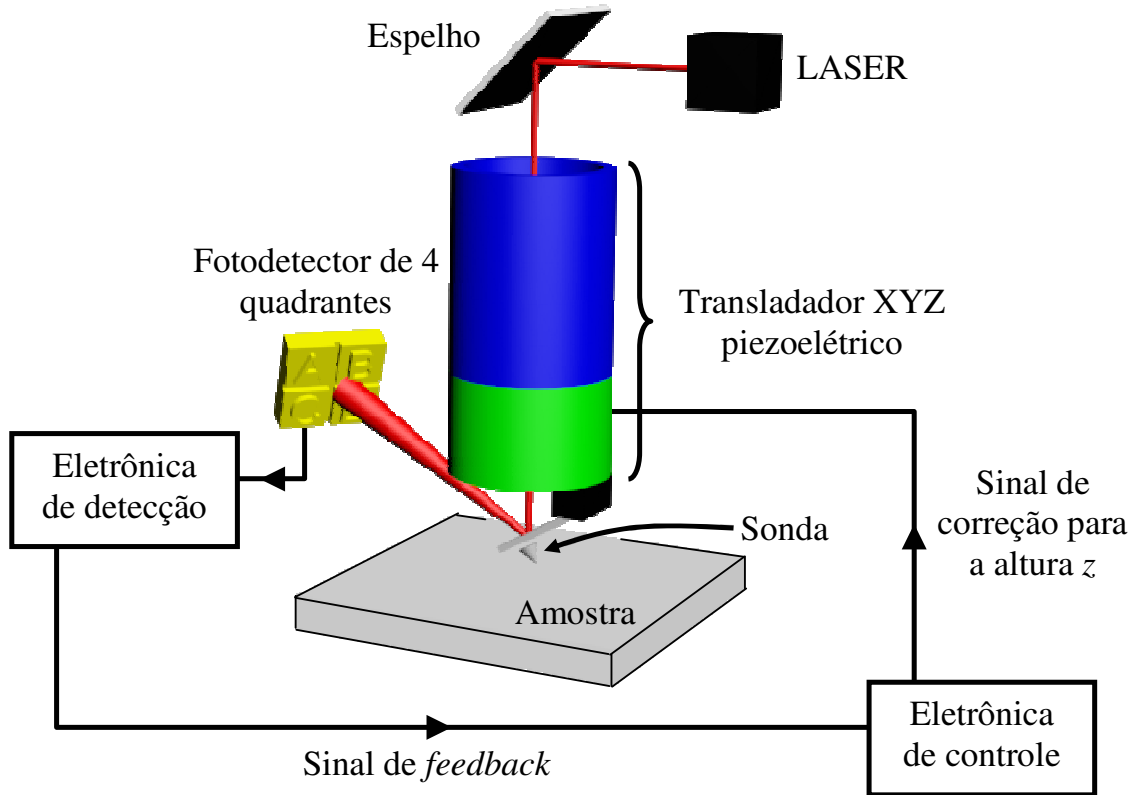


Fig. 2.11: Ilustração de um Microscópio de Força Atômica mostrando os principais componentes para o seu funcionamento. Medindo as intensidades nos diferentes quadrantes do fotodetector é possível calcular a deflexão vertical da alavanca: $\frac{(A + B) - (D + C)}{A + B + C + D}$ e a torção da alavanca: $\frac{(B + C) - (A + D)}{A + B + C + D}$, onde A , B , C e D são os quadrantes do fotodetector segmentado.

Em um processo típico de aquisição de imagem com um Microscópio de Força Atômica a sonda é aproximada em direção à superfície da amostra. Assim, os átomos da sonda interagem com os átomos da superfície da amostra segundo diferentes tipos de potenciais que dependem da natureza química e da separação entre sonda e amostra. Alguns exemplos são: (i) força de van der Waals; (ii) força eletrostática em geral; (iii) forças magnéticas; (iv) potencial fenomenológico de Morse e de Lennard-Jones [17]. Curvas típicas de potencial e força ilustrando a interação entre a sonda e a superfície da amostra são mostradas na Fig. 2.12. Quando a distância z entre sonda e amostra é muito grande não existe potencial de interação e portanto a força de interação é nula. À

medida que a sonda se aproxima da superfície da amostra, inicialmente, aparece uma força do tipo van der Waals [10]. Depois a sonda experimenta uma força repulsiva originada na repulsão *Coulombiana* entre as nuvens eletrônicas quando os átomos da sonda estão muito próximos dos átomos da superfície da amostra.

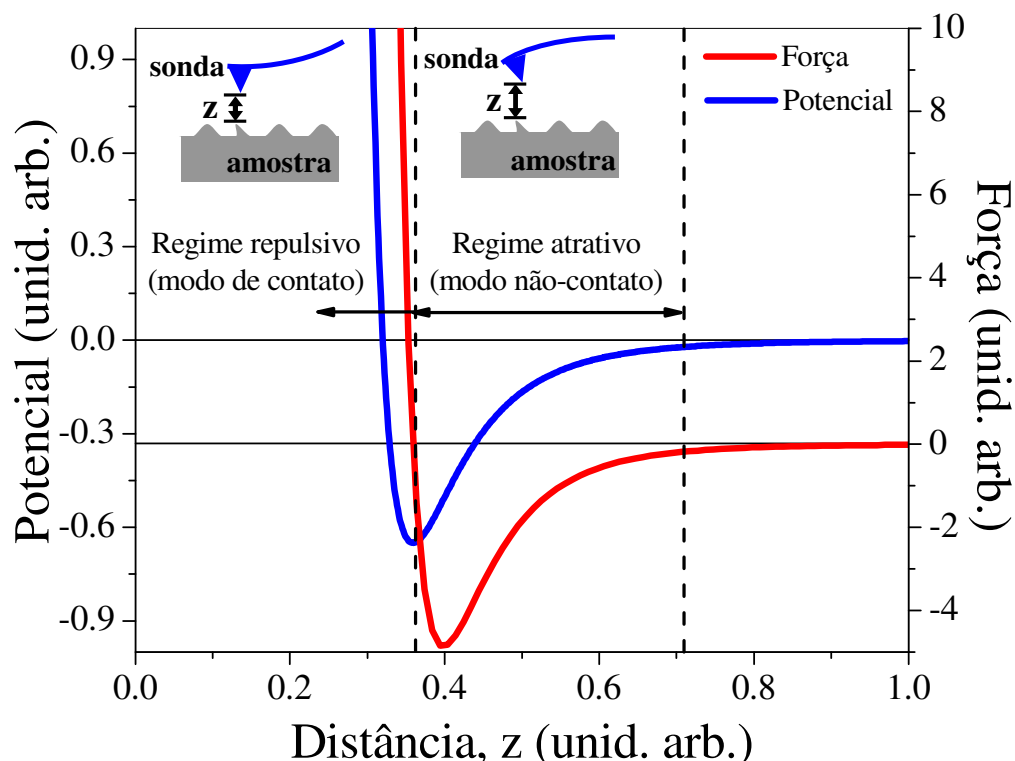


Fig. 2.12: Gráfico da energia potencial e da força de interação existente entre os átomos da sonda de um Microscópio de Força Atômica e os átomos da superfície da amostra.

Todas as imagens obtidas e experimentos analisados nesta tese, envolvendo microscopia de força atômica, foram realizados com o Microscópio de Força Atômica Picoscan 2500 do fabricante Molecular Imaging que atualmente é o modelo AFM 5500 do fabricante Agilent (ver Fig. 2.13). O medidor de umidade é usado para monitorar a umidade relativa dentro da câmara ambiental durante os experimentos de oxidação anódica local que serão descritos nas próximas seções. A mesa -K é responsável pela estabilização mecânica do Microscópio de Força Atômica. A fonte de tensão DC externa e o circuito gerador de pulsos são usados nos experimentos de oxidação.

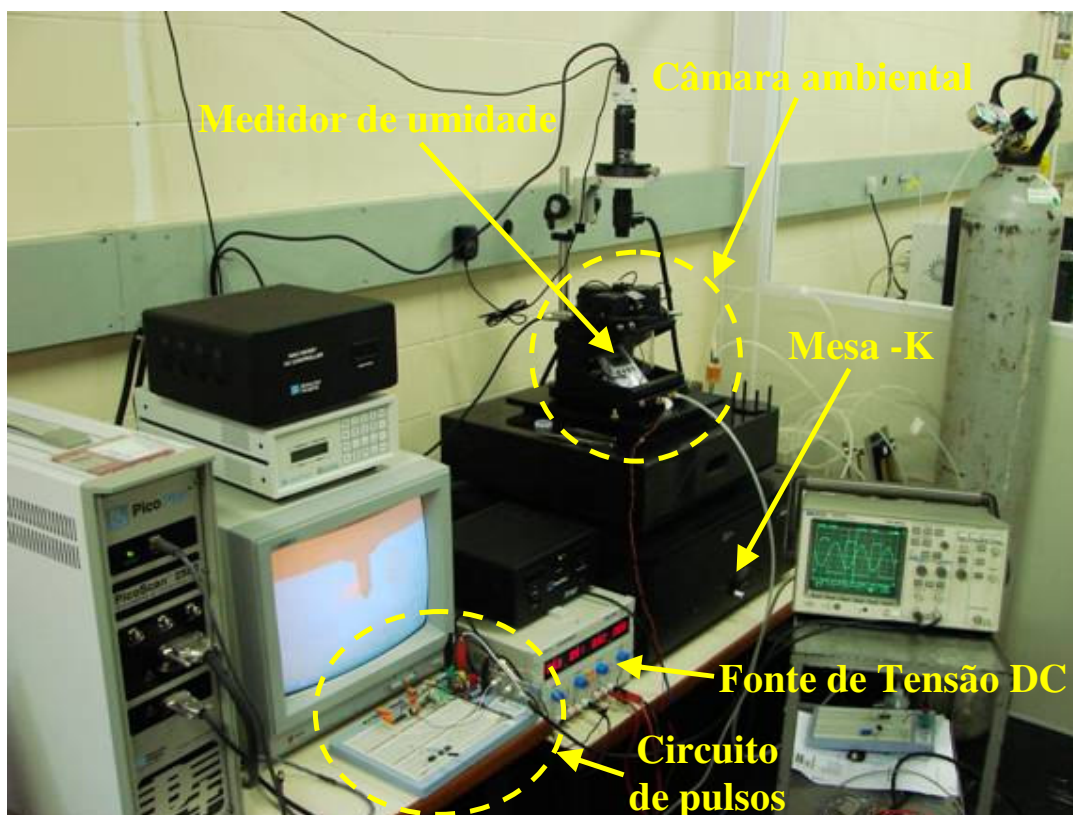


Fig. 2.13: Foto do Microscópio de Força Atômica modelo Picoscan 2500 da Molecular Imaging e atualmente é o AFM 5500 da Agilent mostrando alguns itens do microscópio.

O Microscópio de Força Atômica pode realizar medidas de topografia de superfície nos regimes de força repulsiva e de força atrativa [12, 13]. O modo de trabalho no regime de força repulsiva é chamado de modo de contato e o no regime de força atrativa é denominado de modo não-contato.

2.2.2 Microscópio de força atômica: modo de contato

O modo de contato de aquisição de topografia ocorre no regime de forças repulsivas. Neste caso a sonda é aproximada em direção à superfície da amostra até que a deflexão (na direção de repulsão da superfície) da alavanca, que é detectada pelo fotodetector, atinja o *setpoint*. A constante de mola da alavanca deve possuir um valor

intermediário tal que seja pequena para não provocar deformações mecânicas na superfície da amostra e seja alta para não se deformar. Assim a deflexão da alavanca provocada pela força repulsiva deve ser muito maior do que as deformações provocadas na sonda ou na superfície da amostra. Tipicamente as constantes de mola para forças interatômicas das amostras sólidas estão no intervalo de 10 – 100 N/m [17]. Por isto, as constantes de mola das alavancas para realizar medidas de topografia no modo de contato possuem valores entre 0.01 – 5 N/m, ou seja, menores do que as constantes de mola da amostra e alta o suficiente para não se deformar durante a aquisição da imagem. As constantes de mola (k) nos sólidos podem ser estimadas usando a seguinte relação do modelo massa-mola de oscilação: $k = m\omega^2$, onde m e ω são a massa e a frequência de oscilação na rede cristalina do átomo que constitui o sólido. Aproximando a massa do átomo como sendo da ordem da massa do próton (10^{-27} kg) e oscilações típicas de fônon de 10^{14} Hz temos que $k_{\text{sólido}} = 10$ N/m. A constante de mola das alavancas usadas no modo de contato nesta tese possui valor de 0.2 N/m.

Aproximando a relação entre força e distância no regime repulsivo (ver Fig. 2.12) por uma reta, temos que:

$$F_{\text{repulsiva}} = F_0 - k_{\text{repulsivo}} z, \quad (2.6)$$

onde F_0 e $k_{\text{repulsivo}}$ são constantes positivas e z é a distância entre a sonda e a superfície da amostra. Ao medir a deflexão da alavanca através do fotodetector dividido em quadrantes (ver Fig. 2.11), a força repulsiva é medida indiretamente. Durante a aquisição da imagem de topografia a distância z varia. O sistema de controle do sinal de *feedback* mede a deflexão da alavanca e corrige a separação entre a sonda e a superfície da amostra z mantendo a deflexão constante no valor do *setpoint*. Então, durante a aquisição de imagem a força de repulsão entre a sonda e a superfície da amostra é constante. Desta forma o sinal detectado no modo de contato é proporcional à força.

2.2.3 Microscópio de força atômica: modo de não-contato

No modo não-contato a sonda oscila com frequência e amplitude constante sob efeito de uma cerâmica piezoelétrica que é alimentada por uma voltagem AC. A direção desse movimento é perpendicular à superfície da amostra ver *inset* da Fig. 2.14. Então, quando a sonda está afastada da superfície da amostra (no regime em que não existe interação) a sonda se comporta como um sistema massa-mola amortecido e excitado externamente pela voltagem AC aplicada. A equação da força total pode ser escrita como [18]:

$$F = m_{ef} \ddot{z} = -kz - b\dot{z} + F_0 \cos \omega t, \quad (2.7)$$

onde m_{ef} é a massa efetiva da sonda, k é a constante de mola da alavanca, b é o coeficiente de atrito com o meio, z é a posição vertical da sonda e F_0 e ω_0 são a amplitude e a frequência angular da força externa, respectivamente. A Eq. 2.7 pode ser reescrita como:

$$\ddot{z} + 2\beta\dot{z} + \omega_0^2 z = A \cos \omega t, \quad (2.8)$$

onde $\beta = \frac{b}{2m_{ef}}$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{ef}}}$ e $A = \frac{F_0}{m_{ef}}$. A solução no regime estacionário da Eq. 2.8 é [18]:

$$z_{est}(\omega, t) = z_0(\omega) \cos(\omega t - \delta) = \frac{A}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 \beta^2}} \cos(\omega t - \delta), \quad (2.9)$$

com

$$\tan \delta = \frac{2\omega\beta}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.10)$$

A amplitude de oscilação dada por $z_0(\omega)$ mostra que esse sistema é ressonante e com frequência de ressonância $\omega_R = \sqrt{\omega_0^2 - 2\beta^2}$. Em sistemas ressonantes é comum

descrever o amortecimento como um fator de qualidade do sistema. Para isso se define o fator Q como sendo:

$$Q \equiv \frac{\omega_R}{2\beta} = \frac{\sqrt{\omega_0^2 - 2\beta^2}}{2\beta}. \quad (2.11)$$

No limite de pequenos amortecimentos ($\beta \ll \omega_0$) a Eq. 2.11 pode ser reescrita como:

$$Q \approx \frac{\omega_0}{2\beta}. \quad (2.12)$$

Substituindo a Eq. 2.12 na função $z_0(\omega)$ temos que:

$$z_0(\omega) = \frac{A}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}. \quad (2.13)$$

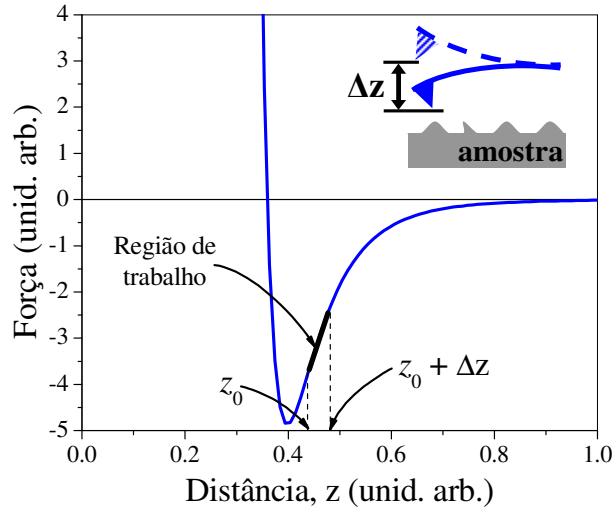


Fig. 2.14: Ilustração da região de trabalho no modo não-contato mostrando a aproximação linear para a força na região de trabalho. Observe que a amplitude de oscilação da sonda (Δz) está dentro do intervalo linear da força.

O gráfico da função $z_0(\omega)$, dado pela Eq. 2.13, é mostrado na Fig. 2.15 com valores típicos para sondas do modo não-contato, $\omega_0 = 2\pi \times 300 \text{ kHz}$ e $Q = 500$.

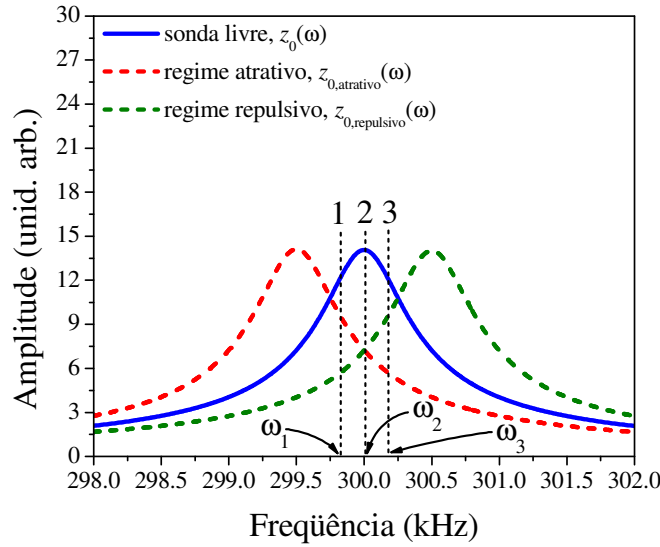


Fig. 2.15: Dependência da amplitude de oscilação da sonda em função da frequência de excitação da cerâmica piezoelétrica para os casos em que não existe interação entre sonda e amostra (sonda livre, curva azul) e nos regimes atrativo (curva vermelha) e repulsivo (curva verde).

No regime de força atrativa a Eq. 2.8 deve conter um termo adicional que representa esta força, que é não-linear. Para fins didáticos considere que a posição (z) da sonda, em que a imagem no modo não-contato será realizada, seja tal que a força atrativa possa ser aproximada por uma reta (ver Fig. 2.14). Ou seja, podemos aproximar a força atrativa em 1ª ordem considerando que a posição z da sonda esteja no intervalo $[z_0, z_0 + \Delta z]$. Assim, podemos escrever a equação para a força atrativa como:

$$F_{\text{atrativa}} = F_0 + k_{\text{atrativo}} z, \quad (2.14)$$

onde F_0 e k_{atrativo} são constantes positivas e z é a posição da sonda. Assim a equação do movimento para a sonda no regime atrativo fica:

$$F = m_{ef} \ddot{z} = -kz - b\dot{z} + F_1 \cos \omega t + F_{\text{atrativa}}, \quad (2.15)$$

$$\ddot{z} + 2\beta\dot{z} + \omega_{0,\text{atrativo}}^2 z = A \cos \omega t + B, \quad (2.16)$$

onde $\beta = \frac{b}{2m_{ef}}$, $\omega_{0,\text{atrativo}} = \sqrt{\frac{k - k_{\text{atrativo}}}{m_{ef}}}$, $A = \frac{F_1}{m_{ef}}$ e $B = \frac{F_0}{m_{ef}}$. Usando o mesmo

procedimento da solução da Eq. 2.8 encontramos que a amplitude da solução estacionária da Eq. 2.16 é:

$$z_{0,\text{atrativo}}(\omega) = \frac{A}{\sqrt{(\omega_{0,\text{atrativo}}^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_{0,\text{atrativo}}^2}{Q^2}}}. \quad (2.17)$$

O gráfico da Eq. 2.17 é mostrado na Fig. 2.15 com valores típicos de $\omega_0 = 2\pi \times 299.5 \text{ kHz}$ e $Q = 500$. Devido à aproximação de primeira ordem da força atrativa (Eq. 2.14), a amplitude máxima e o fator de qualidade Q são os mesmos do caso da sonda livre. Ou seja, não houve dissipação de energia na interação entre sonda e amostra. Tipicamente durante um ciclo de oscilação a componente z do movimento da sonda possui amplitude de movimento maior do que Δz mostrado na Fig. 2.14. Desta forma a sonda experimenta forças de diferentes origens, ou seja, a força entre a sonda e a superfície da amostra passa pelo regime não-linear. O objetivo de aproximar, em primeira ordem, a força atrativa por uma reta foi mostrar que nesse regime a frequência de ressonância do sistema diminui. Usando o mesmo procedimento realizado no caso do regime atrativo é possível mostrar que no regime repulsivo e com a aproximação da Eq. 2.6 a amplitude do movimento fica:

$$z_{0,\text{repulsivo}}(\omega) = \frac{A}{\sqrt{(\omega_{0,\text{repulsivo}}^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_{0,\text{repulsivo}}^2}{Q^2}}}, \quad (2.18)$$

onde $\omega_{0,\text{repulsivo}} = \sqrt{\frac{k + k_{\text{repulsivo}}}{m_{\text{ef}}}}$. O gráfico da Eq. 2.18 é mostrado na Fig. 2.15 com $\omega_0 = 2\pi \times 300.5 \text{ kHz}$ e $Q = 500$.

Para realizar a aquisição de imagem no modo não-contato deve-se medir a curva de ressonância no regime em que a sonda está longe da superfície da amostra (sonda livre, ver Fig. 2.15). Escolhe-se a frequência de trabalho, que pode ser menor, igual ou maior do que a frequência de ressonância ω_0 (ver retas verticais tracejadas 1, 2 e 3 na Fig. 2.15). No caso de se escolher a frequência ω_1 , ao aproximar a sonda da superfície

da amostra, a força atrativa faz com que a frequência de ressonância diminua. Inicialmente a amplitude de oscilação da sonda em ω_1 aumenta e atinge o máximo quando $\omega_{R,atrativo} = \omega_1$. À medida que a sonda continua a aproximação a amplitude de oscilação diminui até atingir o valor de *setpoint*, que é tipicamente 80-90% da amplitude da sonda livre em ω_1 . Nos casos das frequências ω_2 e ω_3 a amplitude de oscilação da sonda, medidas nessas frequências, sempre diminui à medida que a sonda se aproxima da superfície, pois a força atrativa desloca a curva de ressonância para a esquerda, isto é, diminui a frequência de ressonância do sistema. Para maiores detalhes sobre o comportamento da amplitude de oscilação em diferentes valores de frequência de trabalho veja a referência [19]. A partir do momento em que a amplitude de oscilação da sonda atinge o valor de *setpoint*, o Microscópio de Força Atômica inicia a varredura da sonda sobre a superfície da amostra mantendo a amplitude de oscilação constante. Isto é feito através dos circuitos eletrônicos de detecção e de controle do sinal de *feedback* (ver Fig. 2.11). A imagem 3D é construída a partir da posição XY da sonda e da correção Z originada do sinal de *feedback*.

As soluções das equações de movimento da sonda nos diferentes regimes de interação com a superfície da amostra são compostas de uma soma da solução estacionária (que domina para $t \gg \tau = \frac{1}{\beta}$) com a solução transiente (que existe até $t \cong \tau$) [18]. A solução transiente possui uma dependência exponencial no tempo com coeficiente $-\frac{1}{\tau}$, por isso existe um tempo de resposta no modo não-contato da ordem de $\tau = \frac{1}{\beta} \cong 2 \frac{Q}{\omega_0}$, onde a aproximação é feita para pequenos amortecimentos ($\beta \ll \omega_0$).

Os valores típicos do fator de qualidade Q não devem ser muito altos, pois isso provocaria maior atraso na resposta do sistema. E também não devem ser muito baixos

para poder eficientemente filtrar o ruído. Tipicamente para as sondas usadas nesta tese

$$\tau \cong 2 \frac{500}{2\pi 300 \text{ kHz}} \cong 0.5 \text{ ms}.$$

Outra característica importante para as alavancas do modo

não-contato é que elas devem possuir altos valores de constante de mola para que a frequência de ressonância seja alta e elimine ruídos de baixas frequências. Nas alavancas usadas nesta tese a constante de mola típica é: $k \cong 40 \text{ N/m}$. No caso do modo não-contato a eletrônica do Microscópio de Força Atômica usa a técnica de detecção *lock-in* sintonizada no primeiro harmônico para medir a oscilação da sonda. Isto faz com que o modo não-contato possua uma relação sinal ruído melhor do que o modo contato.

2.3 Litografia mecânica usando o microscópio de força atômica

Esta técnica consiste em usar sonda do Microscópio de Força Atômica como uma ferramenta para modificar mecanicamente a superfície da amostra [20 – 23]. Esse experimento é realizado no modo contato do Microscópio usando forças da ordem de poucas dezenas de μN e sondas com constante de mola de 40 N/m que podem ser de silício ou de diamante. O objetivo de usar essa técnica de litografia é a fabricação de nanoestruturas magnéticas planares. O procedimento para a fabricação das micro e nanoestruturas magnéticas estudadas nessa tese está ilustrado na Fig. 2.16. Um filme fino de polimetilmetacrilato (PMMA) de espessura $20 - 30 \text{ nm}$ é depositado pela técnica de *spin coating* a uma velocidade angular de 5000 rpm sobre o substrato de silício. A solução é obtida diluindo PMMA de peso molecular 996000 g/mol em anisol de forma que a solução possua concentração de 1% em massa. O padrão de litografia desejado é transferido mecanicamente arranhando a superfície do filme de PMMA com a sonda do AFM até expor o substrato. Em seguida um filme de material metálico

magnético é depositado por *sputtering* DC sobre a amostra litografada. Para remover o PMMA restante a amostra é colocada em banho ultra-sônico de acetona por poucos minutos e em seguida secada com nitrogênio. A estrutura magnética final é composta de dois *pads* de *permalloy* de $70\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ que estão separados de $10 - 15\ \mu\text{m}$. Esses dois *pads* são conectados por um nanofio de *permalloy* de espessura $10\ \text{nm}$ e largura que varia de $200 - 500\ \text{nm}$. Os *pads* de paládio são utilizados para realizar contato elétrico com a estrutura litografada para permitir a realização de medidas elétricas.

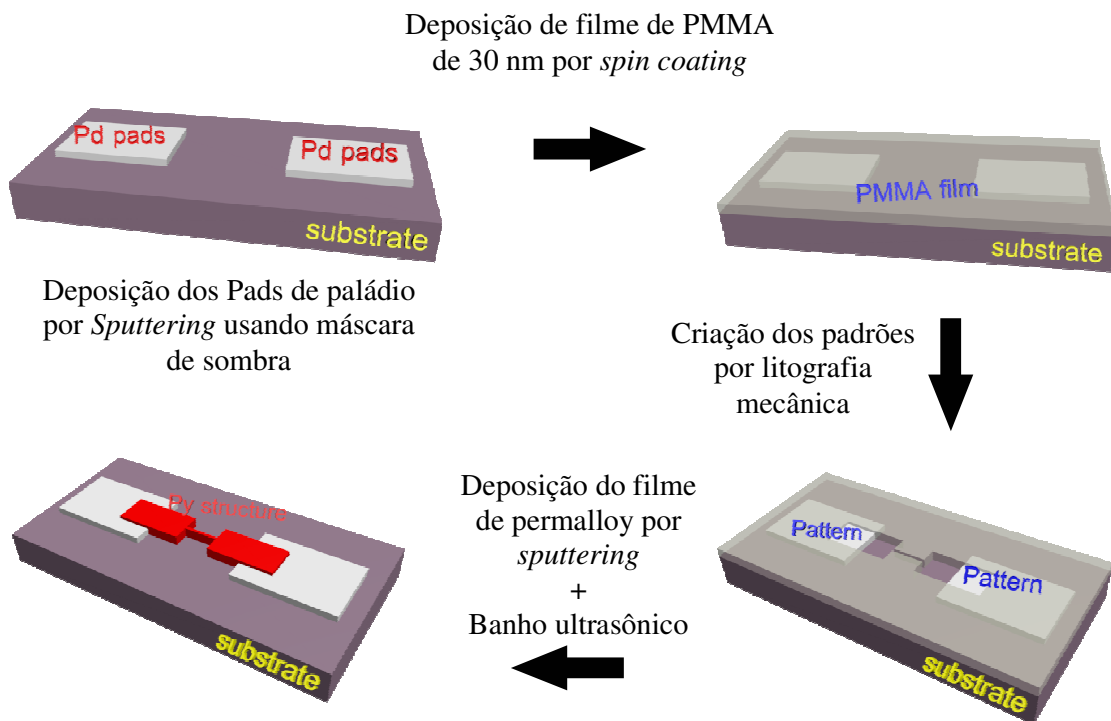


Fig. 2.16: Diagrama ilustrando o procedimento de fabricação de micro e nanoestruturas usando a técnica de litografia mecânica com o Microscópio de Força Atômica.

As Figs. 2.17 (a) e (b) são imagens de microscopia óptica do padrão retangular que irá originar os pads para contato elétrico. A litografia da área retangular é realizada programando-se o Microscópio de Força Atômica para adquirir uma imagem no modo contato com força suficiente para rasgar o PMMA. Assim enquanto a sonda varre a área retangular para adquirir a imagem, o PMMA está sendo removido para as bordas do retângulo (ver Fig. 2.17 (a)). Para remover os resíduos de PMMA (material de cor preta)

que ficam dentro e nas bordas do retângulo litografado a amostra é colocada num banho ultra-sônico com álcool etílico por alguns segundos e em seguida secada com sopro de nitrogênio. A Fig. 2.17 (c) é uma imagem de topografia da região que separa os dois retângulos litografados. Esta região de PMMA é onde será desenhada a estrutura de interesse. A litografia desse rasgo é feita com um *software* de litografia que acompanha o Microscópio de Força Atômica da Molecular Imaging chamado de PicoLith. Este *software* permite controlar o posicionamento e o movimento da sonda aplicando a força desejada. Esse rasgo irá originar o nanofio de permalloy após a deposição por *sputtering* DC. A Fig. 2.17 (d) mostra o perfil da topografia do rasgo ao longo da linha mostrada na Fig. 2.17 (c). Observe que o PMMA fica acumulado na borda do rasgo, pois esse método modifica a superfície do PMMA sem remoção do material. A sonda usada para realizar a imagem da topografia da superfície do rasgo é sempre a mesma usada para realizar a litografia mecânica. Assim é esperado que as medidas das dimensões laterais da topografia possuam um erro que está associado ao desgaste e/ou contaminação da sonda. Para que o processo de deposição por *sputtering* do material desejado seja realizado com sucesso é fundamental que a profundidade da região litografada (retângulos e rasgo) seja igual à espessura do PMMA. Assim o material depositado terá uma boa aderência com os *pads* de paládio e com o substrato de silício.

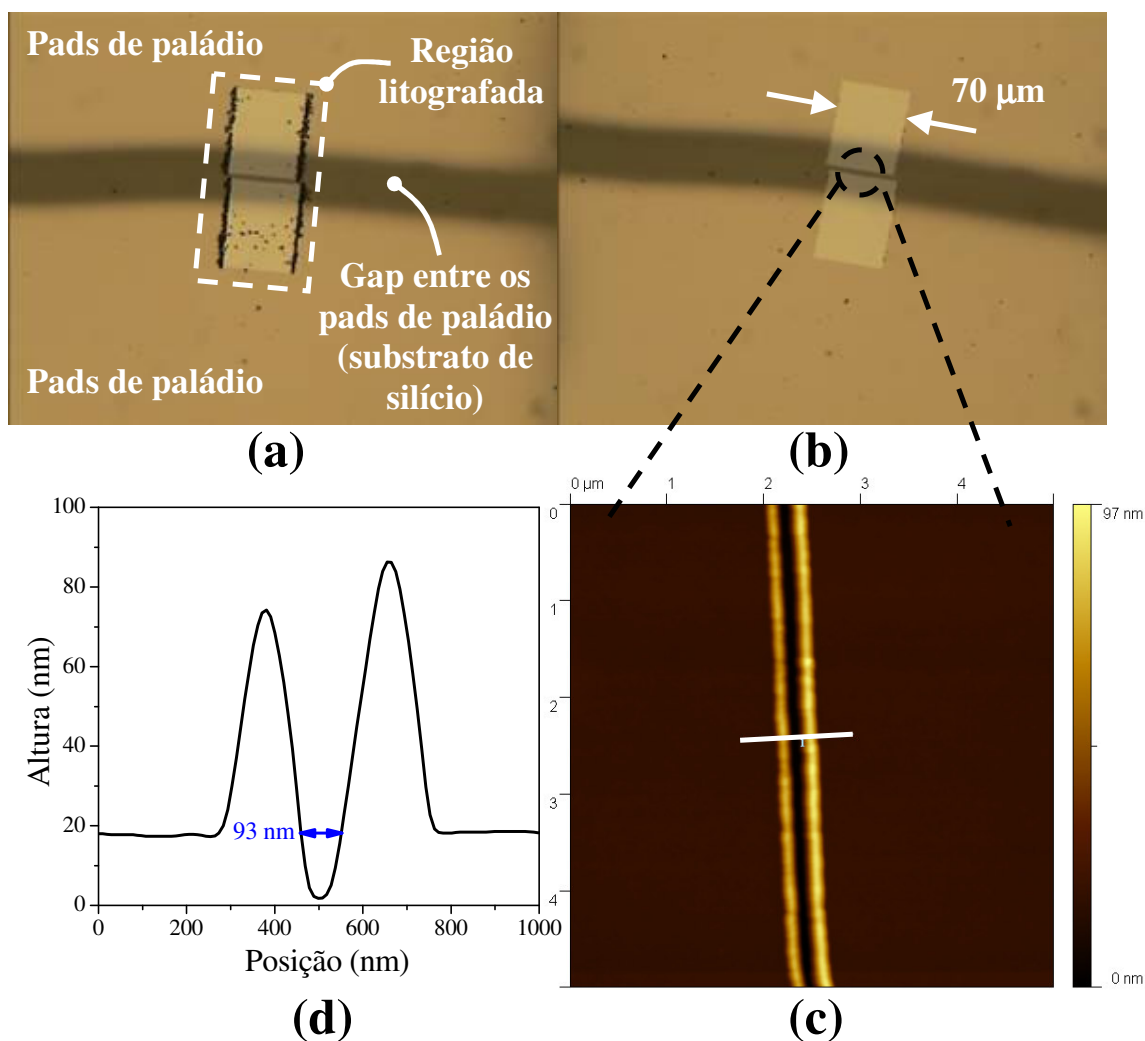


Fig. 2.17: Imagens de microscopia óptica das etapas do processo de litografia mecânica; (a) filme de PMMA após a litografia mecânica dos pads retangulares; (b) mesma região da figura (a) após a limpeza em banho ultra-sônico com álcool etílico e secagem com nitrogênio; (c) imagem de topografia do rasgo que irá originar o nanofio; (d) perfil da topografia, mostrando o acúmulo de PMMA nas bordas do rasgo.

A Fig. 2.18 (a) mostra a topografia parcial de um nanofio de *Permalloy* ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) fabricado pela técnica de litografia mecânica. Observe que existem resíduos de material nas bordas do nanofio que não foram removidos durante o processo de remoção do PMMA. A Fig. 2.18 (b) mostra o perfil do nanofio com a largura e espessura, medido ao longo da linha indicada na Fig. 2.18 (a).

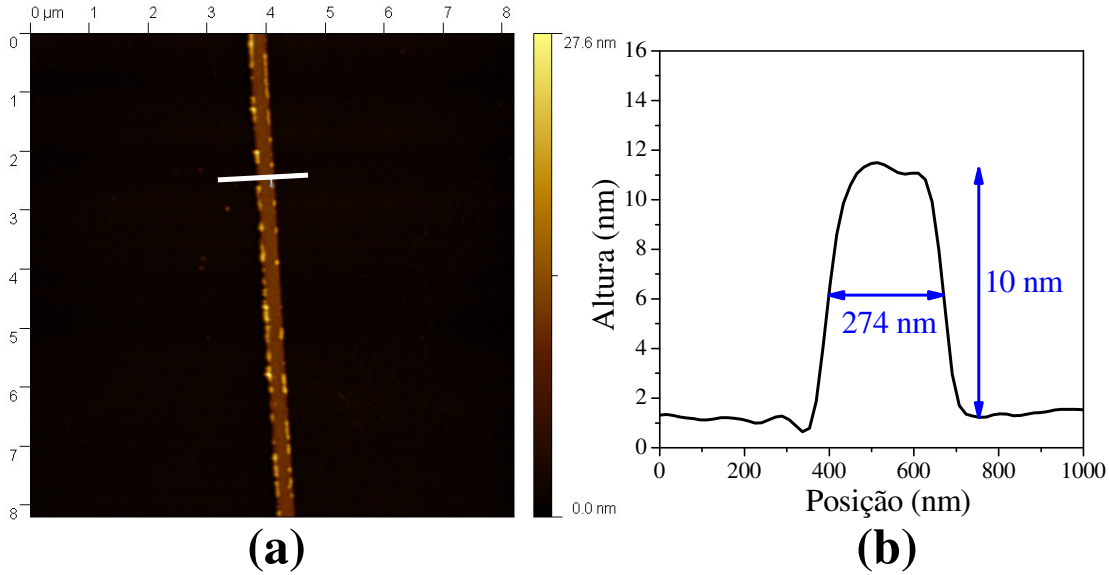


Fig. 2.18: Nanofio de *permalloy* fabricado com a técnica de litografia mecânica; (a) imagem de topografia do nanofio; (b) perfil do nanofio mostrando a largura de 274 nm e espessura de 10 nm, obtido ao longo da linha indicada em (a).

A técnica de litografia mecânica usando o Microscópio de Força Atômica é simples de ser implementada. Os processos de modificação de superfície realizados nesta tese foram realizados com sondas feitas de silício ou com aquelas com cobertura de diamante. É importante que as alavancas possuam constante de mola $k \geq 40 \text{ N/m}$, pois as forças típicas envolvidas para modificar mecanicamente o PMMA são da ordem de $10 \mu\text{N}$. Assim a deflexão da alavanca, devido a força mecânica para modificar a superfície do PMMA, fica da ordem de poucas centenas de nanômetros: $|F| = kz \Rightarrow$

$$z = \frac{10 \mu\text{N}}{40 \text{ N/m}} = 250 \text{ nm.}$$

Outro ponto importante nessa técnica de litografia é que a sonda

deve penetrar em toda a camada de PMMA até atingir o substrato de silício. Portanto há um desgaste e contaminação da sonda que afeta a reprodutibilidade das litografias realizadas. É comum obter rasgos cujas profundidades, em pequenos trechos, sejam menores do que a espessura do PMMA. Assim o material depositado não adere ao substrato e o fio se apresenta partido (ver Figs. 2.19 (a) e (b)).

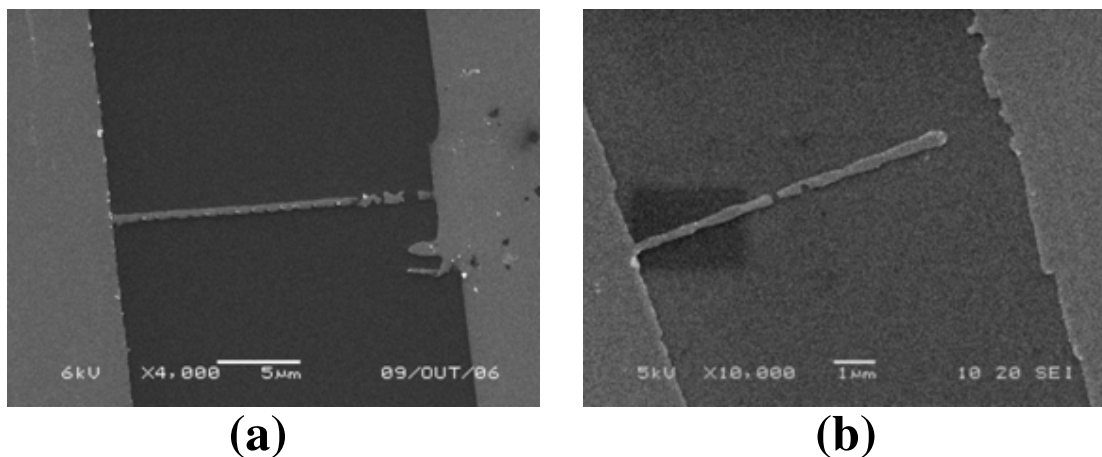


Fig. 2.19: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das estruturas de *permalloy* (fios + pads) mostrando situações em que os fios ficaram quebrados.

2.4 Litografia por oxidação anódica local usando o microscópio de força atômica

A litografia mecânica usando o Microscópio de Força Atômica mostrou ser uma técnica que permite a fabricação de micro e nano estruturas. No entanto é importante ressaltar que apesar da simplicidade desta técnica, existem fortes desvantagens:

(i) Para que o material depositado na região retangular mostradas nas Figs. 2.17 (a) e (b) fique bem aderido ao substrato é necessário que o PMMA seja completamente removido nessa região. Para isto a sonda precisa ser pressionada contra o filme de PMMA até atingir o substrato, em seguida o processo de remoção do PMMA da região retangular é iniciado. Nesta etapa a sonda fica em atrito direto com o substrato durante o movimento para remover o PMMA. Isto causa um alto desgaste mecânico da sonda, tornando-a inútil para realizar imagens de topografia.

(ii) Para fabricar nanofios como mostrado na Fig. 2.18 (a) é necessário, durante o processo de litografia mecânica, realizar rasgos na superfície do PMMA como mostrado na Fig. 2.17 (c) tais que a profundidade em todo o seu comprimento seja igual

à espessura do PMMA. Caso contrário o rasgo apresentará trechos em que a profundidade será menor do que a espessura do PMMA. Assim o rasgo é considerado como descontínuo e irá produzir fios quebrados como mostrado nas Figs. 2.19 (a) e (b). A continuidade dos rasgos pode ser afetada por dois fatores: (a) pelo contínuo desgaste mecânico e contaminação da sonda durante o processo de rasgar o PMMA; (b) por alguma não uniformidade do filme de PMMA na região em que o rasgo foi feito.

Por estas duas razões explicadas a técnica de litografia mecânica mostrou ter uma baixa reprodutibilidade na fabricação de micro e nano estruturas. Por isso decidimos usar a técnica de litografia por Oxidação Anódica Local usando o Microscópio de Força Atômica. Esta técnica também permite a fabricação das mesmas estruturas. No entanto, como será mostrada nas próximas seções, ela exige um pouco mais de sofisticação em sua implementação.

2.4.1 Princípios básicos

A primeira tentativa de usar a técnica de Oxidação Anódica Local (OAL) para litografar superfícies na escala nanométrica foi feita por Dagata *et al* [24]. Neste trabalho a sonda metálica de um Microscópio de Tunelamento (STM) é usada para realizar oxidação na superfície de silício (111) através da aplicação de voltagem entre a sonda e a superfície da amostra. A imagem do STM é gerada a partir de medidas da corrente de tunelamento que existe entre a sonda e a amostra, em diferentes posições da superfície da amostra [25]. O sinal de *feedback* do STM é usado para corrigir a distância z entre sonda e amostra a fim de manter constante a corrente de tunelamento. A corrente elétrica de tunelamento depende de dois fatores importantes: (i) da distância z entre sonda e amostra; (ii) da condutividade elétrica da região onde a imagem está sendo realizada. Por isto a imagem adquirida com o STM possui informações da topografia e

de propriedades eletrônicas da superfície da amostra. Como o óxido de silício possui condutividade elétrica inferior ao silício, então a imagem gerada pelo STM da região oxidada pela técnica de oxidação anódica local apresenta uma “altura aparente” menor do que a região não oxidada (ver referência [24]). A imagem da região oxidada apresenta-se como buracos cuja profundidade depende da tensão de leitura. Por isto o STM não se tornou uma ferramenta viável para implementar a técnica de oxidação anódica local. O Microscópio de Força Atômica (MFA) apresentou-se como uma boa alternativa para implementação da OAL [26 – 31]. Como já foi discutido nas seções anteriores o princípio de funcionamento do MFA é baseado em forças interatômicas entre os átomos da sonda e da superfície da amostra. Dessa forma a imagem gerada pelo MFA possui informações apenas da topografia, permitindo a caracterização da altura real da região oxidada. Isto tornou o MFA mais viável para a implementação da OAL.

A técnica de OAL possibilita a oxidação de metais e semicondutores na escala nanométrica [32 – 34]. Isso é feito aplicando-se uma diferença de potencial elétrica entre a sonda do Microscópio de Força Atômica e a superfície da amostra. Neste caso a amostra deve ficar no potencial positivo, enquanto a sonda é aterrada. A fina camada de água que existe na superfície da amostra devido à umidade, que é controlada artificialmente, faz o papel do meio eletrolítico. Este método de oxidação é induzido pelo alto campo elétrico criado entre a sonda e a superfície da amostra, que para uma diferença de potencial típica de 10 V e uma distância entre sonda e amostra de 10 nm, é da ordem de $E = \frac{10 \text{ V}}{10 \text{ nm}} = 10^9 \text{ V/m}$. Este campo elétrico é responsável pela anodização da água e por guiar os íons OH^- em direção à amostra fazendo com que a oxidação ocorra.

A Fig. 2.20 ilustra o processo de oxidação anódica local numa amostra de germânio e mostra as reações químicas envolvidas na formação do dióxido de germânio

(GeO₂). A utilização do germânio como material para a litografia por OAL é motivada pela alta solubilidade do GeO₂ em água [35]. Isto faz com que a remoção seletiva deste óxido seja um processo simples e prático, pois não necessita da utilização de substância tóxicas como no caso do óxido de silício [36]. Outro elemento cujos óxidos gerados pelo processo de OAL também são solúveis em água é o molibdênio [35].

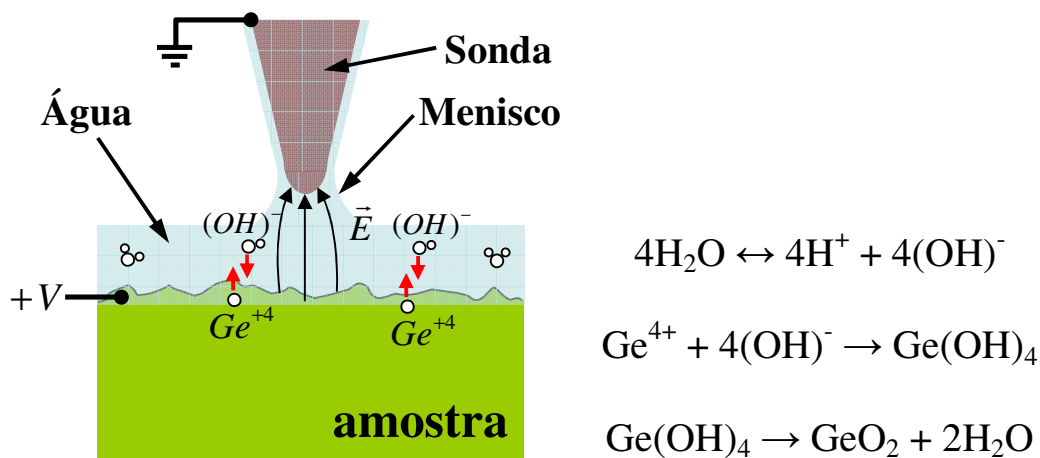


Fig. 2.20: Ilustração da oxidação anódica local usando a sonda do Microscópio de Força Atômica aterrada para o caso de uma amostra de germânio que está no potencial positivo.

Tipicamente as densidades dos óxidos gerados pelo processo de oxidação anódica local são menores do que as densidades dos materiais de origem. Assim para uma massa de material oxidado, o óxido ocupa um volume maior do que o volume ocupado pelo material de origem. Por isso, após a oxidação anódica local, a topografia é modificada e apresenta um aumento da altura na região onde a oxidação foi realizada. As Figs. 2.21 (a, b, c, d) mostram resultados de litografia por oxidação anódica local em estruturas do tipo Si(001)/PMMA(100 nm)/Ge(5 nm). Na Fig. 2.21 (a) é mostrado um exemplo de superfície de germânio que foi oxidada e a linha preta na Fig. 2.21 (d) mostra o aumento da altura da topografia em relação ao nível zero, que representa a superfície de germânio não oxidada. Para alguns materiais é possível remover seletivamente o óxido, ou seja, mergulhar a amostra oxidada numa solução que remova

apenas o óxido e não reaja com o material de origem. Nesses casos é possível medir a topografia da região em que o óxido se encontrava originalmente e verifica-se a existência de buracos. A Fig. 2.21 (b) mostra a superfície do PMMA que ficou exposta após a remoção do óxido de germânio e a linha azul da Fig. 2.21 (d) é o perfil do buraco mostrado na Fig. 2.21 (b). Portanto, durante o processo de oxidação anódica local o óxido cresce acima e abaixo da superfície da amostra. A Fig. 2.21 (c) é uma imagem de topografia realizada após o processo de corrosão do PMMA, chamado de *Reactive Ion Etching* (RIE), na mesma região da Fig. 2.21 (b).

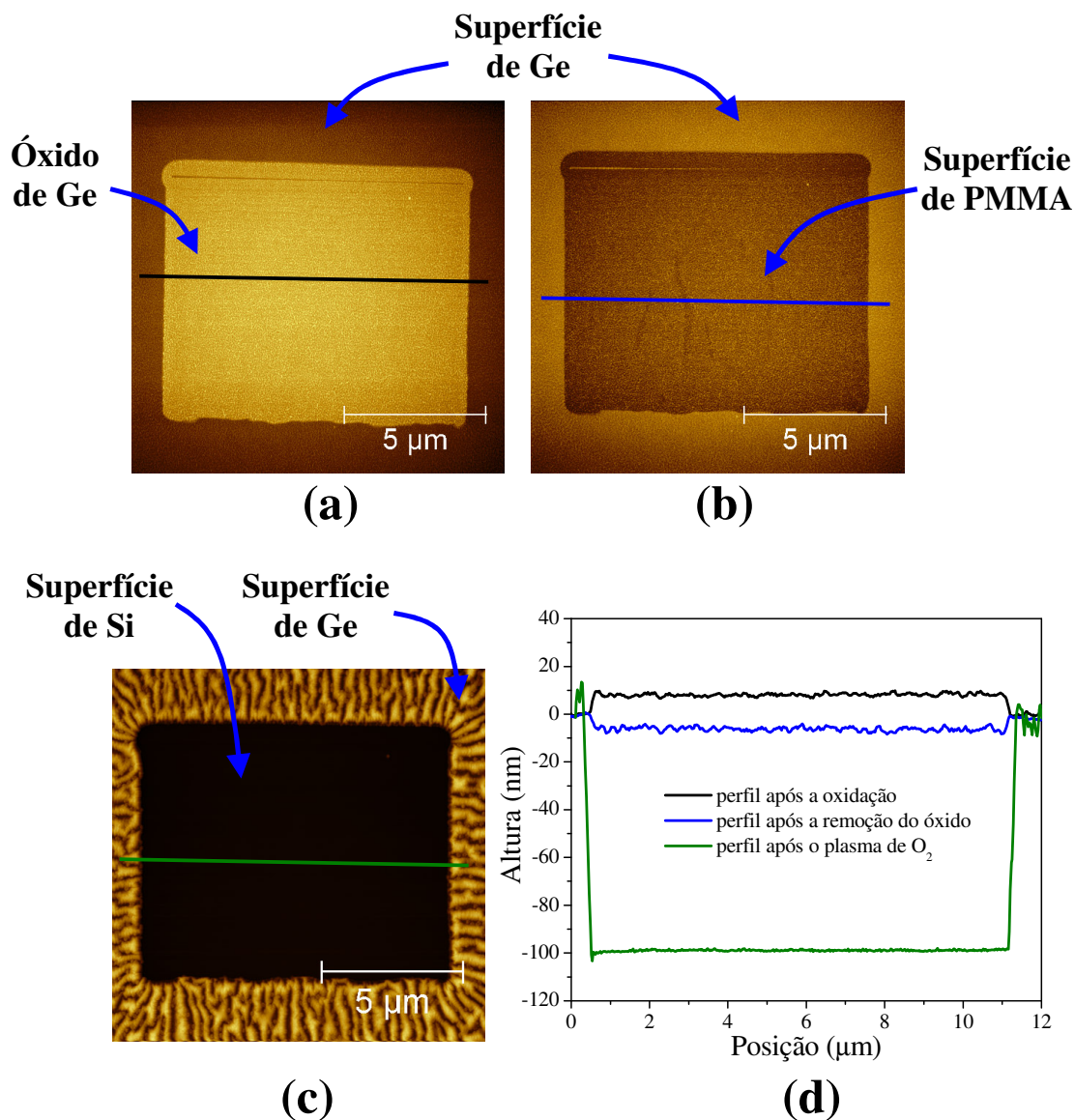


Fig. 2.21: (a) imagem de topografia da superfície de germânio onde foi realizada oxidação anódica local; (b) imagem de topografia da mesma região mostrada em (a) após a remoção seletiva do óxido de germânio utilizando água; (c) topografia da região de (a) após o processo de corrosão por plasma de O₂. Observe que nesse caso o plasma de O₂ danificou a superfície de Ge, criando um padrão de ondulações que não atingem o substrato de Si; (d) perfil mostrando a altura do óxido (linha preta), a profundidade do buraco após remover o óxido de germânio (linha azul) e a profundidade do buraco após a corrosão do PMMA exposto por plasma de O₂ (linha verde).

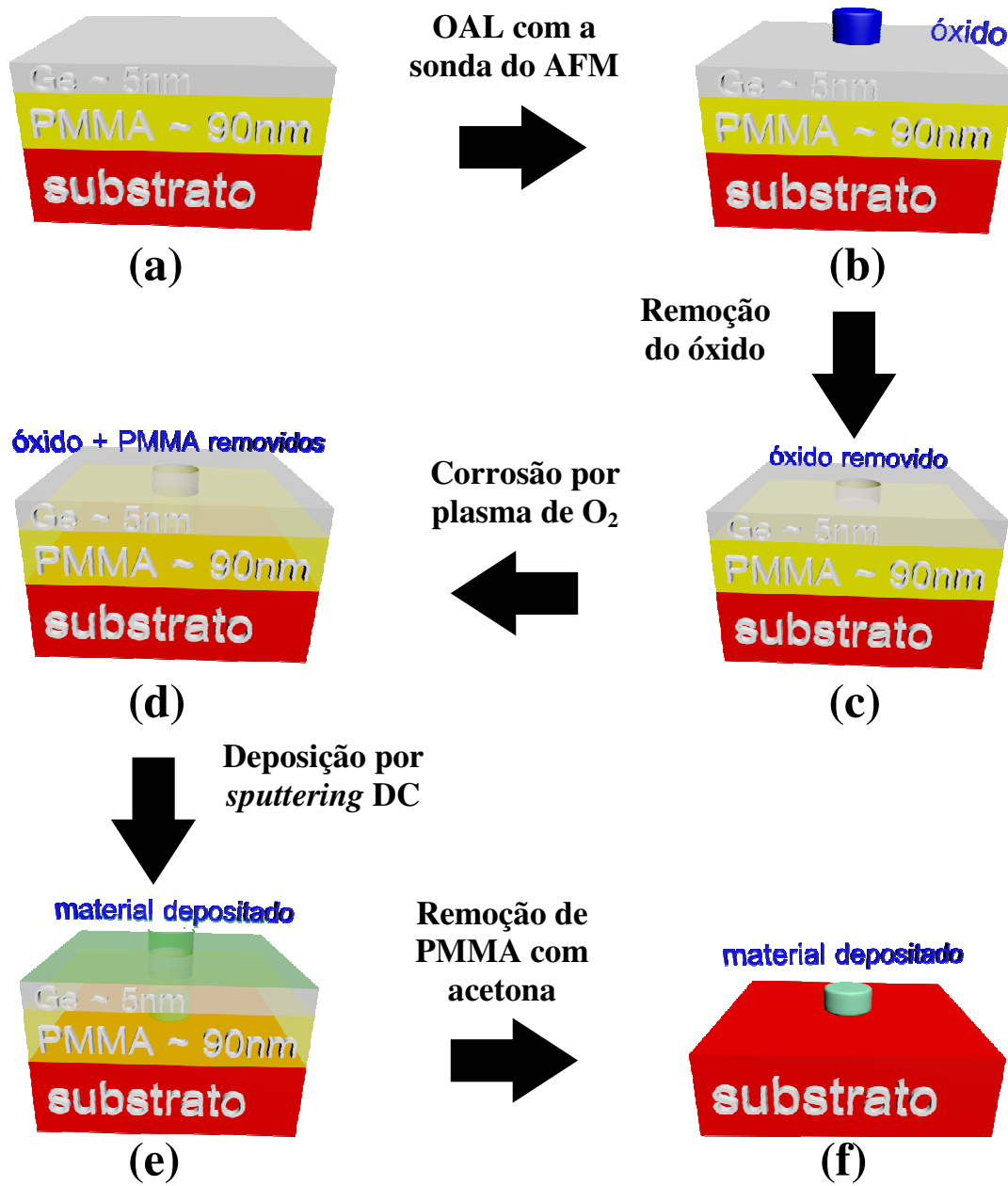


Fig. 2.22: Ilustração das etapas envolvidas no processo de fabricação de micro e nano estruturas usando a técnica de oxidação anódica local.

A técnica de oxidação anódica local pode ser aplicada como litografia na fabricação de máscaras de dimensões micro e nano para produzir estruturas magnéticas pelo processo *bottom-up*. Nas Figs. 2.22 (a – f) são mostradas as etapas envolvidas na fabricação dessas estruturas:

- Etapa (a): para fabricar a estrutura mostrada na Fig. 2.22 (a), inicialmente a camada de PMMA de 90 nm é depositada sobre o substrato de silício pela técnica de *spin coating* usando 2000 rpm de velocidade angular. O preparo da solução de PMMA é descrito na seção A.2 do Apêndice A. Em seguida a amostra é colocada numa chapa quente por 5 min a uma temperatura de 90 °C para evaporar o solvente do PMMA. Depois uma camada de 5 nm de germânio é depositada sobre o filme de PMMA pela técnica de *sputtering* RF. Os parâmetros de deposição da camada de germânio são mostrados na seção A.3 do Apêndice A.

- Etapa (b): nesta etapa, a técnica de oxidação anódica local, que será descrita nas próximas seções, é utilizada para criar micro e nano estruturas de óxido de germânio, como ilustrado na Fig. 2.22 (b). Para que o processo de litografia seja bem sucedido a camada de germânio deve ser completamente oxidada na região abaixo da sonda até que o óxido atinja a superfície do PMMA. A Fig. 2.21 (a) mostra uma região quadrada de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ que foi oxidada com a técnica de oxidação anódica local.

- Etapa (c): nesta etapa a máscara de germânio é criada pela remoção do óxido. Isto é feito colocando a amostra em água deionizada por 10 min e secada com sopro de nitrogênio. Dessa forma a região da camada de PMMA que estava sob a região oxidada fica exposta ao ar (ver Fig. 2.22 (c) e 2.21 (b)). Observe que na região que houve oxidação existe um buraco e fora desta região existe o filme de germânio. Isto define a máscara de germânio.

- Etapa (d): a etapa (d) consiste na retirada do PMMA que estava sob a região oxidada através do processo de plasma do tipo *Reactive Ion Etching* (RIE). Os parâmetros usados neste processo são descritos na seção A.6 do Apêndice A. Observe que o papel da máscara de germânio fica esclarecido nesta etapa, pois o filme de Ge age como uma proteção para o filme de PMMA durante o processo RIE. Assim o PMMA

que está na região desprotegida pelo filme de Ge é removido, como ilustrado na Fig. 2.22 (d) e mostrado na Fig. 2.21 (c).

- Etapa (e): após a remoção do óxido e do PMMA a máscara de germânio + PMMA está pronta e o material desejado para fabricar as micro e nano estruturas é depositado por *sputtering* sobre o filme de germânio. Assim, o material depositado dentro do padrão criado pelo processo de litografia fica aderido ao substrato, como ilustrado na Fig. 2.22 (e).

- Etapa (f): na etapa final a amostra é colocada em acetona por 10 min para remover todo o material depositado sobre o PMMA deixando apenas as micro e nano estruturas planares litografadas que estão em contato direto com o substrato (ver Fig. 2.22 (f)).

A camada de água sobre a superfície da amostra e o menisco de água, que se forma entre a sonda e essa camada de água (ver Fig. 2.20), formam o meio eletrolítico da reação de oxidação. As dimensões geométricas da camada e do menisco de água dependem fortemente da umidade do ambiente e da voltagem aplicada. A câmara ambiental que acompanha o microscópio de força atômica é utilizada para isolar a amostra do laboratório e assim criar uma atmosfera controlada de gás de nitrogênio saturado com vapor de água cuja umidade relativa fica sempre em 75%. A seção A.8 do Apêndice A é dedicada à descrição do sistema de controle de umidade relativa dentro da câmara ambiental.

A litografia por Oxidação Anódica Local pode ser realizada no modo contato ou no modo não-contato do Microscópio de Força Atômica. No caso do modo contato a voltagem utilizada é DC e no caso do modo não-contato a voltagem é pulsada e sincronizada com o movimento da sonda. Essas duas formas de realizar a Oxidação Anódica Local serão discutidas nas próximas seções.

2.4.2 Oxidação anódica local com voltagem constante

A Oxidação Anódica Local com voltagem constante é realizada com o Microscópio de Força Atômica sendo operado no modo contato [33]. A sonda é aterrada e a voltagem DC positiva é aplicada na superfície da amostra através de uma fonte externa. O controle do sinal de *feedback* fica sempre ligado, ou seja, durante o processo de oxidação a força entre a sonda e a superfície da amostra é constante. Tipicamente a força aplicada durante o processo de oxidação é de 4 nN, a constante de mola da alavanca é de 0.2 N/m e as sondas são feitas de silício sem cobertura metálica.

Como um exemplo dessa técnica a Fig. 2.23 (a) mostra imagens de topografia da superfície de germânio (na cor escura) onde foram realizadas oxidações (na cor clara) com a sonda do Microscópio de Força Atômica no modo contato para dois valores de voltagem DC. Essas linhas foram feitas com o auxílio do *software* de litografia que permite controlar a força entre a sonda e a amostra e movimentar arbitrariamente a sonda com base em desenhos 2D. A Fig. 2.23 (b) mostra os perfis de alturas das linhas criadas com o processo de oxidação anódica local com voltagem DC, medidos ao longo da linha branca indicada na Fig. 2.23 (a).

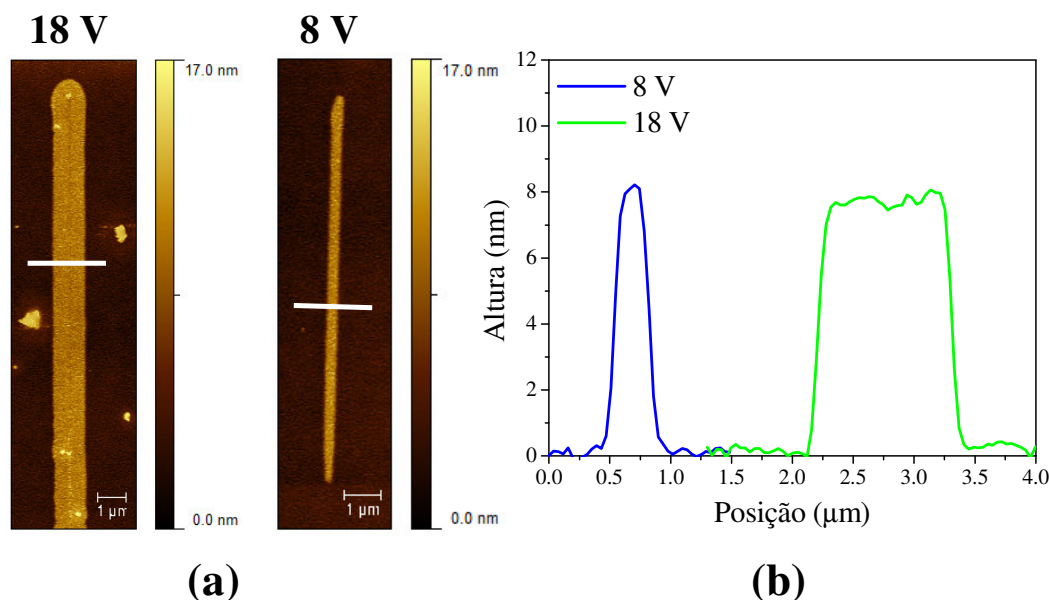


Fig. 2.23: (a) Imagens de topografia da superfície de germânio oxidada (região clara) com voltagem constante no modo contato do Microscópio de Força Atômica. A velocidade da sonda foi de $0.5 \mu\text{m/s}$ e a umidade relativa foi de 75%. Observe que a linha oxidada sob a voltagem de 18 V é mais larga do que a oxidada sob voltagem de 8 V; (b) Perfis de alturas correspondentes as linhas de óxido mostradas em (a).

Os gráficos das Figs. 2.24 (a) e (b) mostram resultados de medidas de largura, altura e profundidade de linhas obtidas por oxidação anódica local. Os círculos pretos das Figs. 2.24 (a) e (b) mostram a dependência da largura e da altura da linha de óxido de germânio, respectivamente, com a voltagem DC aplicada entre a sonda e a superfície da amostra. Após o processo de remoção do óxido de Ge com água deionizada as linhas de óxido são removidas deixando as trincheiras. Então as largura e profundidade das trincheiras para diferentes voltagens são medidas e correspondem às linhas em azul nas Figs. 2.24 (a) e (b), respectivamente. Com voltagem constante e no modo de contato do AFM é possível criar estruturas de óxido com dimensões laterais desde a região nanométrica até poucas micras. Observe que a partir de 12 V a profundidade da trincheira satura em aproximadamente 7 nm. Isto significa que a região da camada de germânio abaixo da sonda foi oxidada completamente atingindo a superfície do PMMA. Assim para voltagens abaixo de 12 V ainda existe germânio sobre o PMMA na região

que ocorreu a oxidação. Isto impede que o processo de plasma de oxigênio seja bem sucedido. Dessa forma o processo de fabricação de micro e nano estruturas não será bem sucedido para voltagens abaixo de 12 V. É importante observar que apesar da profundidade da trincheira apenas saturar a partir de 12 V, a altura da linha de óxido está saturada desde a voltagem de 6 V. No Capítulo 4 serão discutidos os detalhes da dependência dessas grandezas com a voltagem aplicada, bem como sua interpretação baseada em modelo teórico.

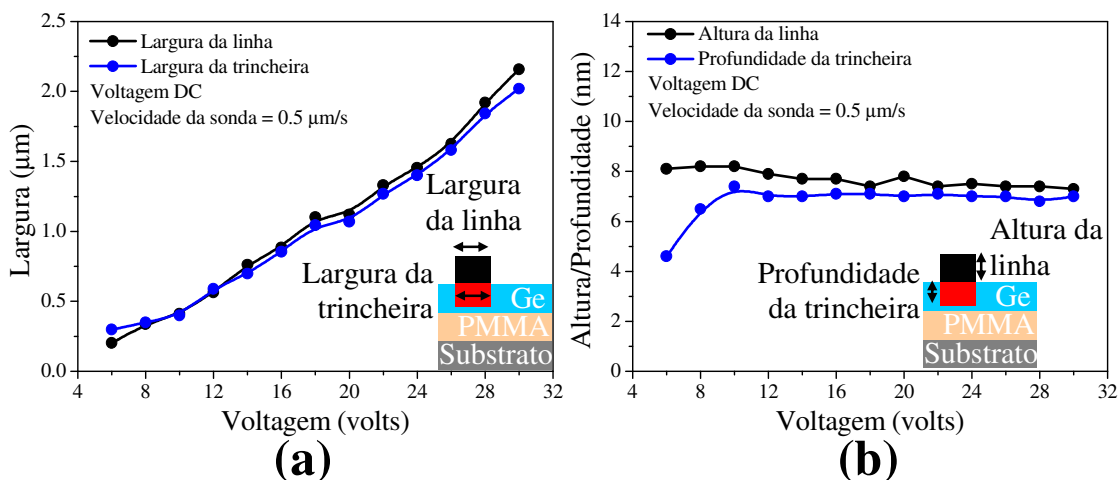


Fig. 2.24: Dependência das dimensões geométricas das linhas oxidadas com o método de voltagem constante e no modo de contato do Microscópio de Força Atômica. A velocidade da sonda usada nesse caso foi de 0.5 μm/s e a umidade relativa 75%. As linhas preta e azul que passam pelos círculos são apenas guias para os olhos.

2.4.3 Oxidação anódica local com voltagem pulsada

A Oxidação Anódica Local com voltagem pulsada é realizada com o Microscópio de Força Atômica no modo não-contato [37]. A sonda é aterrada e a voltagem aplicada na superfície da amostra é sempre positiva e em forma de pulsos retangulares. Neste caso o controle do sinal de *feedback* também fica sempre ligado durante o processo de oxidação, isso significa que durante a oxidação a amplitude de oscilação da sonda permanece a mesma. A constante de mola das alavancas usadas

nesse processo são de 40 N/m. São feitas de silício sem cobertura metálica. Um circuito eletrônico externo baseado no funcionamento do comparador LM319N foi construído para gerar os pulsos (ver Fig. 2.25) em fase com a oscilação da alavanca. O princípio de funcionamento básico do circuito comparador da Fig. 2.25 é comparar as voltagens nas portas inversora (negativa) e não-inversora (positiva) com a seguinte lógica:

$$\begin{cases} V_- \geq V_+ \rightarrow V_{saída} = 0 \\ V_- < V_+ \rightarrow V_{saída} = +V_{fonte} \end{cases} \quad (2.19)$$

A voltagem de referência que o comparador precisa para comparar com a voltagem de entrada é DC e regulada pelo potenciômetro R_3 . A forma de onda da voltagem de entrada no comparador é idêntica à aplicada na cerâmica piezoelétrica responsável pela excitação mecânica da alavanca do Microscópio de Força Atômica. A voltagem de excitação da alavanca é senoidal. Dependendo da configuração das voltagens de entrada e de referência nas portas inversora e não-inversora do comparador, os pulsos podem ser sincronizados com o máximo ou mínimo da forma de onda senoidal (ver Fig. 2.26). A Fig. 2.26 (a) mostra o caso em que a voltagem de entrada (V_{ent}) é ligada na porta não-inversora e a voltagem de referência (V_{ref}) está conectada na porta inversora. Dessa forma quando $V_{ent} < V_{ref}$ a voltagem de saída ($V_{saída}$) é nula e se $V_{ent} > V_{ref}$ então $V_{saída}$ atinge o valor máximo (V_{fonte}). Na Fig. 2.26 (b) está ilustrado o caso em que o sincronismo é feito com o mínimo da voltagem de entrada. Para isso é necessário inverter as conexões em relação ao caso da Fig. 2.26 (a), ou seja, conectar a voltagem de entrada na porta inversora e a voltagem de referência na porta não-inversora. A Fig. 2.27 mostra uma aquisição das voltagens de entrada e saída do circuito da Fig. 2.25 para o caso em que o sincronismo foi feito com o mínimo da voltagem de entrada. Observe que a voltagem de referência é de -0.7 V e o pulso é ligeiramente adiantado em relação ao mínimo, ou seja, o pulso não está posicionado simetricamente em relação ao mínimo

da voltagem de entrada. Isso se deve ao fato de que o tempo de resposta do comparador LM319N é de 80 ns para tensões ~15 V, comparável à largura do pulso que é de 520 ns.

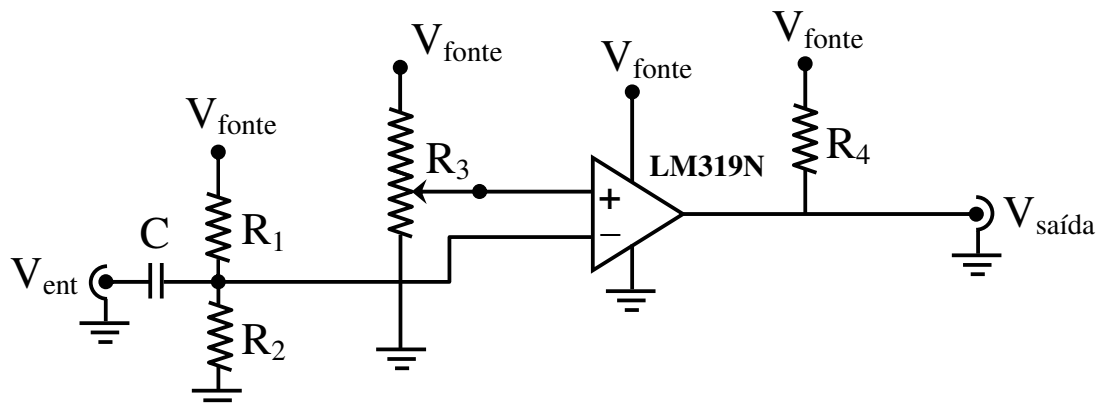


Fig. 2.25: Esquema do circuito eletrônico utilizado para gerar pulsos quadrados no processo de Oxidação Anódica Local com voltagem pulsada. Onde $C = 100 \text{ nF}$, $R_1 = R_2 = 3.9 \text{ k}\Omega$, $R_3 =$ potenciômetro de $10 \text{ k}\Omega$, $R_4 = 470 \Omega$ (5 W) e V_{fonte} é sempre positivo.

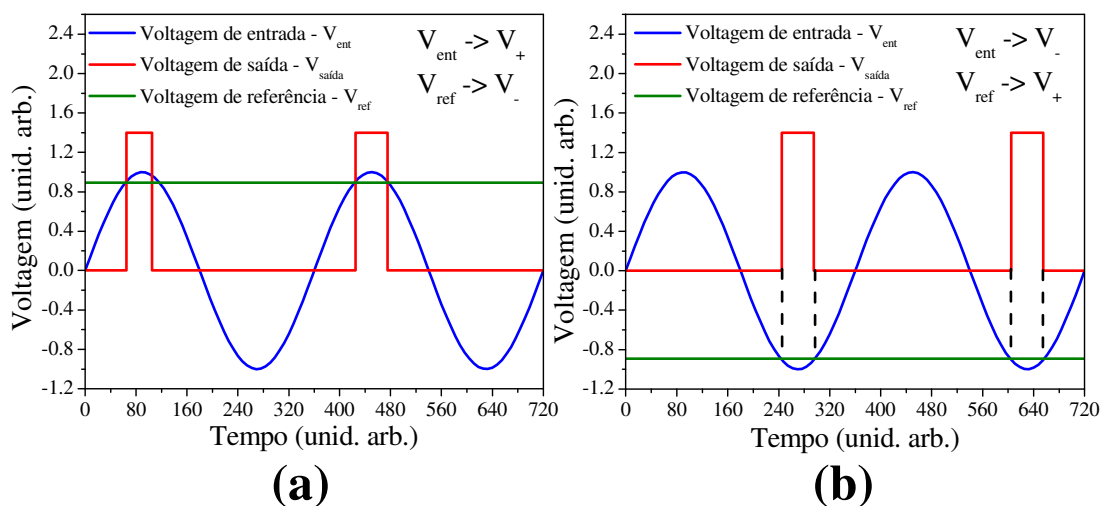


Fig. 2.26: Ilustração das formas de onda mostrando a geração dos pulsos do circuito comparador da Fig. 2.25 nos casos em que o sincronismo é feito com o máximo (a) e com o mínimo (b) da voltagem de

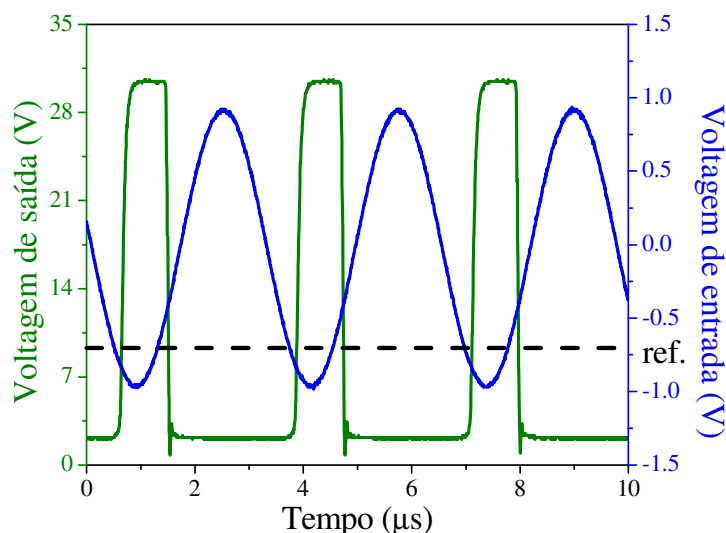


Fig. 2.27: Gráfico mostrando as voltagens de entrada e saída do circuito da Fig. 16. Esses sinais foram obtidos usando o osciloscópio HP 54600B. A frequência da voltagem de entrada é de 308 kHz com largura do pulso de 520 ns e a voltagem de referência é de -0.7 V.

É importante lembrar que existe uma defasagem entre o movimento mecânico oscilatório da sonda e sua excitação externa (voltagem de entrada). Essa defasagem possui duas origens principais: (i) quando a sonda está longe da superfície da amostra (sem interação entre sonda e amostra) a defasagem é dada pela Eq. 2.10, que depende da frequência de trabalho escolhida; (ii) no regime em que a sonda interage com a superfície da amostra além da defasagem da Eq. 2.10 existe outra contribuição originada da interação com a superfície da amostra. Esta última depende de propriedades físicas e químicas da superfície da amostra, tais como dureza, viscosidade, etc. Dessa forma, durante a oxidação anódica local (quando a sonda interage com a superfície da amostra), a sincronização dos pulsos com o máximo ou o mínimo da voltagem de entrada não implica em sincronizar com uma posição específica da oscilação da sonda. Ou seja, a defasagem entre a voltagem de entrada e a sonda não é constante no tempo.

Para testar a qualidade da oxidação anódica local com voltagem pulsada, dois quadrados de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ foram oxidados com sincronismo diferente. Nas Figs. 2.28 (a) e (b) estão mostrados os resultados da oxidação com os pulsos sincronizados com o

máximo (Fig. 2.28 (a)) e com o mínimo (Fig. 2.28 (b)) da voltagem de entrada. Para gerar essas oxidações o Microscópio de Força Atômica foi programado para realizar, no modo não-contato, uma imagem de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ com 512 pixels de resolução e velocidade da sonda de $5 \mu\text{m/s}$. Enquanto a sonda varre a superfície da amostra para adquirir a imagem os pulsos são gerados com amplitude e largura de 25 V e $1.3 \mu\text{s}$, respectivamente. Assim a área que a topografia seria medida fica oxidada. Na região oxidada da Fig. 2.28 (a) existem várias linhas horizontais cuja oxidação não foi bem sucedida, ou seja, a área não ficou uniformemente oxidada. Diferentemente a Fig. 2.28 (b) possui uma boa uniformidade na área oxidada. Portanto, a nossa conclusão é que as oxidações realizadas com o método de voltagem pulsada dão melhores resultados do que voltagem DC. Nesta tese as oxidações terão sempre os pulsos sincronizados com o mínimo da voltagem de entrada.

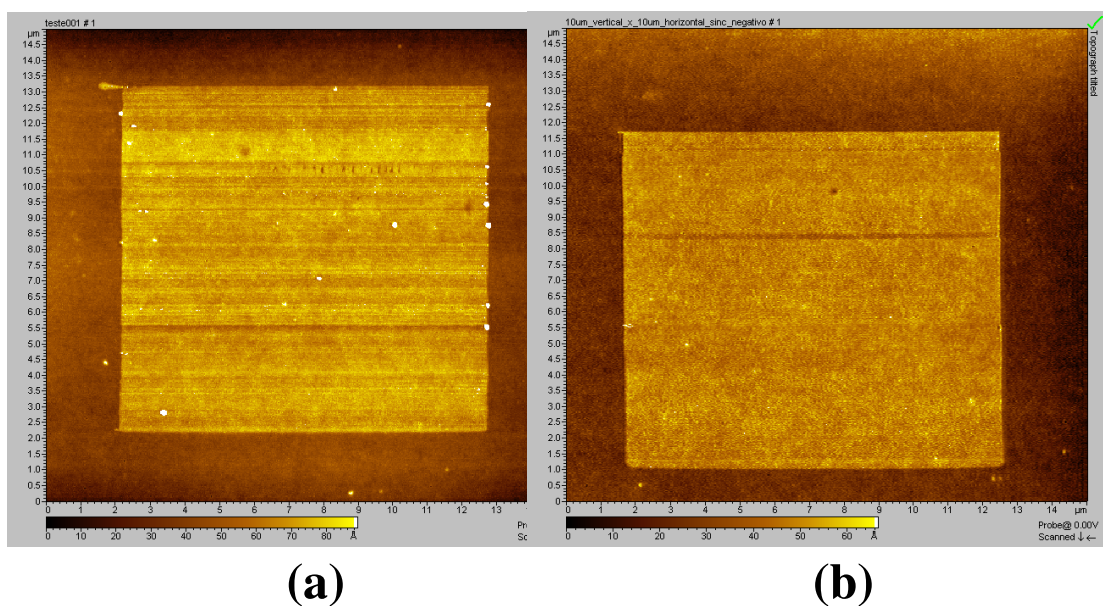


Fig. 2.28: Oxidação Anódica Local com voltagem pulsada numa superfície de germânio. Os parâmetros utilizados para a área da região oxidada = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, velocidade da sonda = $5 \mu\text{m/s}$, amplitude e largura dos pulsos são de 25 V e $1.3 \mu\text{s}$, respectivamente; (a) Pulsos sincronizados com o máximo da voltagem de entrada; (b) Pulsos sincronizados com o mínimo da voltagem de entrada.

A Fig. 2.29 (a) mostra exemplos de linhas obtidas com oxidação anódica local. Os resultados foram obtidos com a voltagem pulsada e sincronizada com o mínimo da voltagem de entrada. As linhas foram feitas com o auxílio do *software* de litografia que permite controlar a posição e a amplitude de oscilação da sonda. Durante o processo das oxidações mostrado na Fig. 2.29 (a), a amplitude de oscilação da sonda foi reduzida de 40% do valor utilizado durante a aquisição da topografia. A Fig. 2.29 (b) mostra os perfis de altura correspondentes às linhas brancas indicadas nas imagens da Fig. 2.29 (a).

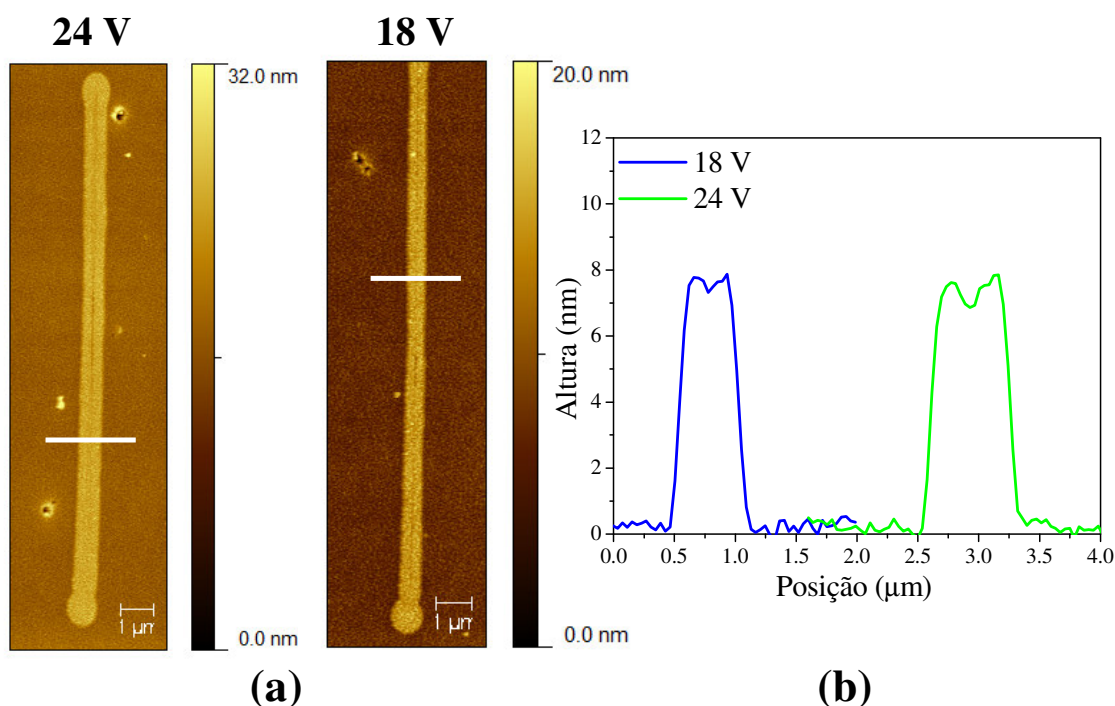


Fig. 2.29: (a) Exemplo de oxidação na superfície de um filme de germânio com voltagem pulsada e sincronizada com o mínimo da voltagem de entrada. Essas linhas foram feitas com velocidade da sonda = 0.5 μm/s, a amplitude de oscilação da sonda durante a oxidação foi de 60% do valor usado durante a aquisição da topografia e a umidade relativa do ar foi de 75%; (b) Perfis de altura da região indicada pela linha branca na Fig. 20 (a).

As Figs. 2.30 (a) e (b) mostram a dependência das larguras e alturas das linhas de óxido e largura e profundidade das trincheiras com a amplitude do pulso no caso de oxidação anódica local com voltagem pulsada. É importante lembrar que as trincheiras são obtidas com a remoção do óxido de germânio. Estes resultados foram obtidos

oxidando-se a superfície de germânio pela técnica de litografia por oxidação anódica local, descrita na Fig. 2.22. A Fig. 2.30 (a) mostra os resultados para as larguras da linha de óxido (círculos pretos) e da trincheira (círculos azuis). Observe que as dimensões típicas das larguras são inferiores às aquelas com voltagem DC. Isto se deve a dois fatores principais: (i) no modo não-contato (voltagem pulsada), a distância entre sonda e a superfície da amostra é maior em comparação com o modo de contato (voltagem DC). Então, o campo elétrico no caso de voltagem pulsada é menor do que no caso da voltagem DC; (ii) no caso de voltagem pulsada o tempo em que a voltagem é de fato aplicada é da ordem de 30% do período da onda senoidal da voltagem de entrada. Ou seja, o tempo de oxidação efetivo é inferior ao do caso de voltagem DC. Isto implica que as dimensões das estruturas de óxido crescidas com voltagem pulsada serão menores em comparação com aquelas crescidas com voltagem DC. A Fig. 2.30 (b) mostra a altura da linha de óxido de germânio (círculos pretos) e a profundidade da trincheira (círculos azuis) que se forma após a remoção seletiva do óxido de germânio. Nesse caso a partir da voltagem de 16 V a profundidade da trincheira está saturada, indicando que a região da camada de germânio sob a sonda foi completamente oxidada. Ou seja, apenas a partir de 16 V o processo de litografia por oxidação anódica local descrito na Fig. 2.22 será útil para a fabricação de máscaras. No Capítulo 4 voltaremos a discutir a interpretação quantitativa e qualitativa dos resultados obtidos pelo processo de oxidação anódica local.

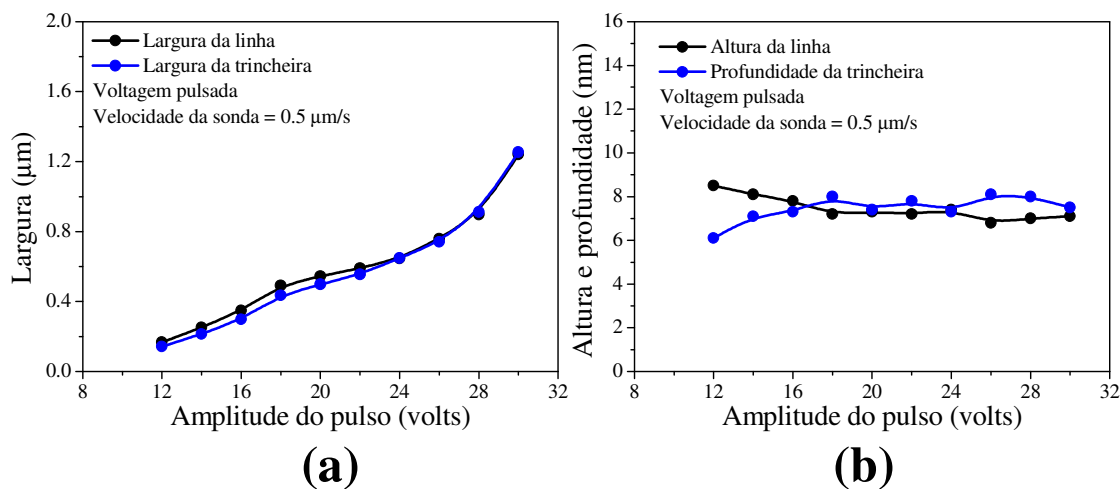


Fig. 2.30: Resultados de oxidação anódica local com voltagem pulsada na superfície de um filme de germânio mostrando a variação das dimensões (largura e altura) em função da amplitude dos pulsos. A velocidade da sonda foi de $0.5 \mu\text{m/s}$ e a umidade relativa foi 75%. As linhas preta e azul que passam pelos círculos servem para guiar os olhos.

Referências:

- [1] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. **8**, 546 (1857);
- [2] T.R. McGuire, R.I. Potter, IEEE Trans. Magn. **MAG-11**, No. 4, 1018 (1975);
- [3] J.P. Jan, *Solid State Physics* (Academic Press, Inc., New York, 1957) **V**;
- [4] K. Hong and N. Giordano, J. Magn. Magn. Mater. **151**, 396 (1995);
- [5] R.M. Bozorth, Phys. Rev. **70**, 923 (1946);
- [6] A.O. Adeyeye, R.P. Cowburn, M.E. Welland, J. Appl. Phys. **87**, 299 (2000);
- [7] M. Brands, G. Dumpich, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 822 (2005);
- [8] E.M. Giroto, I. A. Santos, Quim. Nova **25**, 639 (2002);
- [9] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986);
- [10] Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987);
- [11] F.J. Giessibl, Phys. Rev. B **56**, 16010 (1997);
- [12] *Scanning Force Microscopy*, D. Sarid, Ed. Oxford University Press (1991);
- [13] *Handbook of Nanotechnology*, Ed. Springer-Verlag (2004);
- [14] S. Akamine, R. C. Barrett, C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. **57**, 316 (1990);
- [15] D. J. Keller, C. Chih-Chung, Surf. Sci. **268**, 333 (1992);
- [16] Manual do usuário do microscópio de força atômica da Molecular Imaging;
- [17] *Handbook of Nanotechnology*, Ed. Springer-Verlag, capítulo 13, seção 13.1, p. 386;
- [18] *Classical Dynamics of Particles and Systems*, J.B. Marion, S.T. Thornton, 3a edição, capítulo 3, seção 3.6, p. 114;
- [19] *Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, capítulo 15, seção 15.3.1, p. 456;
- [20] Te-Hua Fang, Cheng-I Wend, Jee-Gong Chang, Nanotechnology **11**, 181 (2000);
- [21] R. Magno, B.R. Bennett, Appl. Phys. Lett. **70**, 1855 (1997);
- [22] B. Klean, U. Kunze, J. Appl. Phys. **85**, 3897 (1999);

- [23] S. Hu, S. Altmeyer, A. Hamidi, B. Spangenberg, H. Kurz, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1983 (1998);
- [24] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennett, Appl. Phys. Lett. **56**, 2001 (1990);
- [25] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982);
- [26] R. García, M. Calleja, H. Rohrer, J. Appl. Phys. **86**, 1898 (1999);
- [27] Y. Okada, S. Amano, M. Kaware, B.N. Shimbo, J.S. Jr. Harris, J. Appl. Phys. **83**, 1844 (1998);
- [28] B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, J.P. Kotthaus, Appl. Phys. Lett. **71**, 1733 (1997);
- [29] R. Held, T. Heinzel, P. Studerus, K. Ensslin, M. Holland, Appl. Phys. Lett. **71**, 2689 (1997);
- [30] R. Held, T. Vancura, T. Heinzel, K. Ensslin, M. Holland, W. Wegscheider, Appl. Phys. Lett. **73**, 262 (1998);
- [31] R. Held, S. Luscher, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, Appl. Phys. Lett. **75**, 1134 (1999);
- [32] H.C. Day, D.R. Allee. Appl. Phys. Lett. **62**, 2691 (1993);
- [33] E.S. Snow, P.M. Campbell. Appl. Phys. Lett. **64**, 1932 (1994);
- [34] E. Dubois, J.L. Bubendorff. J. Appl. Phys. **87**, 8148 (2000);
- [35] M. Rolandi, C. F. Quate, and H. Dai, Adv. Mater. **14**, 191 (2002);
- [36] D. Stiévenard, B. Legrand, Progress in Surface Science **81**, 112 (2006);
- [37] M. Tello, R. García, Appl. Phys. Lett. **79**, 424 (2001);

Capítulo 3

Confinamento magnético investigado por medidas de transporte

Neste capítulo serão mostrados os resultados de medidas de transporte elétrico em estruturas magnéticas fabricadas com as técnicas de litografia *bottom-up* descritas no capítulo de técnicas experimentais e desenvolvidas nesta tese. Com a técnica de magnetoresistência foi possível observar e medir a nucleação da magnetização dessas estruturas que apresentam confinamento lateral. Uma das geometrias investigadas é composta de um fio com seção transversal retangular. A teoria de nucleação desenvolvida por Brown foi utilizada para explicar e ajustar os resultados experimentais. Inicialmente será feita uma comparação entre as medidas experimentais de reversão da magnetização em filmes simples e fios retangulares. Será enfatizado o papel representado pela magnetoresistência anisotrópica como a técnica mais sensível à reversão da magnetização em estruturas micrométricas e nanométricas. Serão apresentados resultados experimentais de medidas de reversão da magnetização em sistemas com diferentes dimensões. Os resultados serão interpretados com base na teoria de nucleação idealizada por Brown.

3.1 Magnetoresistência em filmes finos e nanofios planares

A técnica para medir a magnetoresistência das amostras estudadas nesta tese de doutorado está descrita no Capítulo 2. As técnicas de quatro pontas colineares (ver Fig. 2.4 do capítulo 2) e duas pontas (ver Fig. 2.9 do capítulo 2) são usadas para medir resistência elétrica dos filmes finos e dos nanofios, respectivamente. Nesta seção irei mostrar as principais diferenças entre os resultados experimentais de magnetoresistência entre filmes finos e estruturas magnéticas que apresentam confinamento lateral. Irei mostrar um resultado experimental de magnetoresistência (MR) para um filme simples

de *Permalloy* ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) e outro de um nanofio magnético. Estes resultados serão interpretados de forma qualitativa em termos da magnetoresistência anisotrópica [1].

A Fig. 3.1 mostra o resultado experimental de magnetoresistência para um filme fino de *Permalloy* ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) de 6,4 nm de espessura, depositado sobre um substrato de vidro. No eixo vertical está mostrado apenas a variação da resistência elétrica do filme durante a varredura do campo magnético, ou seja, os valores da resistência foram transladados de forma que o menor valor é zero e o maior chega a 20 m Ω . O ângulo entre a densidade de corrente $\vec{j}$ e o eixo fácil é $\varphi_I = 80^\circ$ e o campo magnético $\vec{H}$ é aplicado paralelo ao eixo fácil $\varphi_H = 0^\circ$. O *inset* da Fig. 3.1 ilustra a orientação relativa entre as grandezas envolvidas no problema, onde o retângulo vermelho ilustra a amostra. Como foi discutida na seção 2.1.1, a dependência com o campo magnético aplicado da resistência elétrica em filmes magnéticos simples é explicada pelo efeito da magnetoresistência anisotrópica (AMR) [1], cuja equação fenomenológica é:

$$AMR \propto \cos^2(\Delta\varphi_M), \quad (3.1)$$

onde $\Delta\varphi_M$ é o ângulo entre a magnetização da amostra e a densidade de corrente elétrica. A curva preta é referente às medidas feitas com o campo magnético variando do valor de saturação positivo até o negativo e a curva azul refere-se à situação oposta. Para explicar o gráfico experimental obtido na Fig. 3.1 irei usar a curva preta como referência:

(i) para 40 Oe < H < 80 Oe a amostra está aproximadamente saturada e $\varphi_M \cong \varphi_H \Rightarrow \Delta\varphi_M \cong 80^\circ$, assim a resistência da amostra que é dada pela Eq. 3.1 fica: $AMR \propto \cos^2 \Delta\varphi_M \sim 0.2$, que é um valor muito pequeno.

(ii) para 0 < H < 40 Oe a magnetização inicia sua reversão. Com o aumento da resistência elétrica pode-se concluir que $\Delta\varphi_M < 80^\circ$, ou seja, a redução do valor do

campo magnético aplicado faz com que a magnetização, que estava saturada e alinhada com $\vec{H}$, gire no sentido horário (ver *inset* da Fig. 3.1). O máximo da magnetoresistência é atingido quando $\Delta\varphi_M = 0^\circ$, isto é, quando $\vec{M} \parallel \vec{j}$. Isto ocorre num valor de campo magnético aplicado negativo ~ 2 Oe, devido à baixa coercividade do *Permalloy*.

(iii) para $-40 \text{ Oe} < H < 0$ o campo magnético inverte o sentido e a magnetização continua sua reversão no sentido horário até se alinhar com o campo magnético em $\varphi_M = \varphi_H = -100^\circ$. Neste processo $\Delta\varphi_M$ adquire valores negativos fazendo com que a magnetoresistência que é dada pela Eq. 3.1 diminua.

(iv) para $-80 \text{ Oe} < H < -40 \text{ Oe}$ a magnetização da amostra finaliza seu processo de reversão atingindo seus valores mínimos de magnetoresistência.

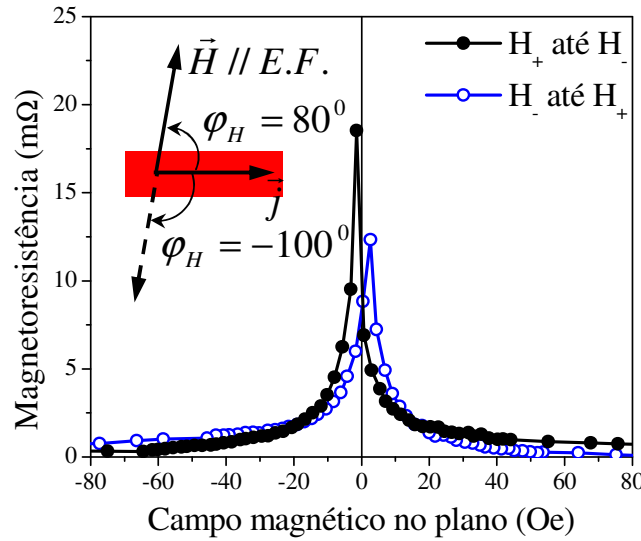


Fig. 3.1: Resultado experimental de magnetoresistência em filme fino de permalloy de 6.4 nm de espessura, mostrando a baixa coercividade e campo de saturação.

A Fig. 3.2 mostra um resultado experimental de magnetoresistência em uma estrutura magnética de *Permalloy* composta por dois retângulos de $30 \times 60 \mu\text{m}^2$ conectados por um fio de comprimento $l = 6 \mu\text{m}$ e largura $w = 290 \text{ nm}$. Toda a estrutura (retângulos + fio) possui espessura $t = 12 \text{ nm}$. O *inset* mostra a orientação do campo magnético aplicado em relação à amostra. Uma imagem de Microscopia Óptica deste

tipo de estrutura é mostrada na Fig. 2.9 (c) do Capítulo 2. O campo magnético é aplicado no plano da amostra e na mesma direção do fio, como está mostrado na Fig. 3.3. Na Fig. 3.2 a curva preta é o resultado experimental do comportamento da resistência elétrica quando o campo magnético aplicado varia do valor positivo para negativo e a curva azul é o resultado experimental com o campo variando no sentido oposto.

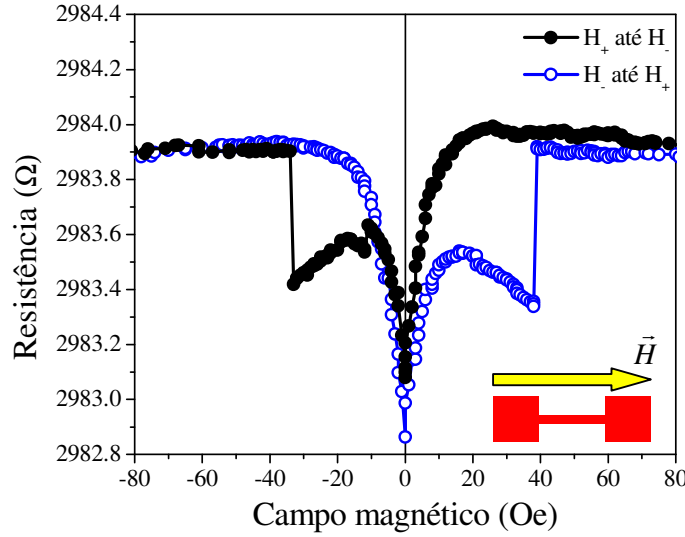


Fig. 3.2: Sinal experimental de magnetoresistência de uma estrutura magnética composta de dois retângulos conectados por um fio sub-micrométrico, onde o campo magnético é aplicado paralelo ao eixo do fio. Os retângulos possuem dimensões de $30 \times 60 \mu\text{m}^2$, o fio possui comprimento de $6 \mu\text{m}$ e largura de 290 nm e toda a estrutura tem 12 nm de espessura. A corrente elétrica aplicada na amostra foi de $300 \mu\text{A}$.

Como a parte magnética da estrutura é composta apenas de *Permalloy*, então a resistência elétrica pode ser explicada pela magnetoresistência anisotrópica (Eq. 3.1). As dimensões dos retângulos e do fio são muito diferentes, isto implica que as anisotropias magnéticas de forma também são diferentes. Dessa forma a reversão das magnetizações dos retângulos $\vec{M}_{ret}$ e do fio $\vec{M}_{fio}$ ocorrem em diferentes valores de campo magnético aplicado [2]. Para simplificar a explicação irei dividir o sinal de magnetoresistência em duas contribuições: uma proveniente dos retângulos e a outra do fio. Assim a equação da resistência total da estrutura fica:

$$R_{total} = R_{ret} + R_{fio} \propto \Delta R_{ret} \cos^2 \Delta \varphi_{M_{ret}} + \Delta R_{fio} \cos^2 \Delta \varphi_{M_{fio}}, \quad (3.2)$$

onde $\Delta \varphi_{M_{ret}}$ e $\Delta \varphi_{M_{fio}}$ são os ângulos entre a densidade de corrente elétrica e as magnetizações dos retângulos e do fio, respectivamente e ΔR_{ret} e ΔR_{fio} são as amplitudes da AMR (constantes positivas). Como a corrente elétrica passa ao longo do fio, então $\Delta \varphi_{M_{ret}}$ e $\Delta \varphi_{M_{fio}}$ são os ângulos entre as respectivas magnetizações e o eixo do fio. Os termos da energia livre magnética relevantes para esse sistema são a energia de anisotropia uniaxial [3] e a energia Zeeman [4]. A energia uniaxial dos retângulos é originada de tensões mecânicas durante o processo de deposição do *permalloy* devido ao descasamento do parâmetro de rede do substrato e do material depositado [3]:

$$E_{uniaxial} = -\frac{VK_u}{M^2} (\vec{M} \cdot \hat{\theta}_u)^2, \quad (3.3)$$

onde K_u [energia/volume] é a constante de anisotropia uniaxial, V e $\vec{M}$ são o volume e a magnetização da amostra, respectivamente. O ângulo $\hat{\theta}_u$ define o vetor unitário do eixo de simetria da anisotropia uniaxial. A energia uniaxial é minimizada quando a magnetização $\vec{M}$ dos retângulos fica alinhada com a direção de $\hat{\theta}_u$, independente do sentido (paralelo ou anti-paralelo). Isto significa que a anisotropia uniaxial “força” a magnetização para ficar alinhada com o eixo uniaxial. Outro termo importante para a energia livre magnética é a anisotropia de forma (que é importante no nanofio) e é originada nos dipolos magnéticos não compensados. Quando a amostra é submetida a um campo magnético externo estes dipolos criam um campo magnético interno $\vec{H}_d$ que interage com a própria magnetização da amostra e a equação da energia magnetostática fica [5]:

$$E_d = -\frac{1}{2} V \vec{M} \cdot \vec{H}_d, \quad (3.4)$$

onde V e $\vec{M}$ são o volume e a magnetização da amostra e o fator $1/2$ leva em consideração o fato de que o campo $\vec{H}_d$ é um campo auto-induzido, isto é, esse fator evita que a energia, entre dois dipolos, seja contada duas vezes. Fazendo a suposição que o campo interno $\vec{H}_d$ é uniforme e constante, é possível escrever a relação tensorial entre $\vec{H}_d$ e $\vec{M}$:

$$\vec{H}_d = -\vec{N}\vec{M}, \quad (3.5)$$

onde $\vec{N}$ é o fator de desmagnetização, que pode ser constante e depende da forma geométrica da amostra. Usando a Eq. 3.5 para reescrever a Eq. 3.4 em coordenadas esféricas (ver Fig. 3.3) temos que:

$$E_d = \frac{1}{2}VM^2(N_{xx}\sin^2\theta\cos^2\phi + N_{yy}\sin^2\theta\sin^2\phi + N_{zz}\cos^2\theta), \quad (3.6)$$

onde N_{xx} , N_{yy} e N_{zz} são os elementos da diagonal do tensor de desmagnetização $\vec{N}$ ($N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 4\pi$). A estrutura magnética estudada possui dimensões em escala micrométrica e submicrométrica, por isso todos os fatores de desmagnetização, em princípio, devem ser considerados como não nulos. Como o campo magnético é aplicado no plano da amostra (plano-xy na Fig. 3.3) podemos fazer $\theta = 90^\circ$ na Eq. 3.6 e reescrevê-la como:

$$E_{\text{desmagnetização}} = \frac{1}{2}VM^2(N_{xx}\cos^2\phi + N_{yy}\sin^2\phi). \quad (3.7)$$

A minimização da Eq. 3.7 depende dos fatores de desmagnetização N_{xx} e N_{yy} , ou seja, a direção em que a magnetização da amostra aponta depende dos valores destes fatores.

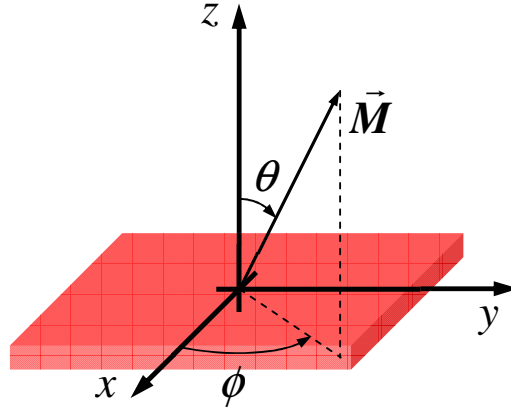


Fig. 3.3: Sistema de coordenadas cartesiano usado para escrever a equação da energia de anisotropia de forma em coordenadas esféricas. A amostra é ilustrada como o retângulo vermelho.

Por fim, outra contribuição para a energia livre do sistema é a energia Zeeman que é originada na interação entre os momentos de dipolo magnético da amostra e o campo aplicado:

$$E_{zeeman} = -V\vec{M} \cdot \vec{H}, \quad (3.8)$$

onde V e $\vec{M}$ são o volume e a magnetização da amostra e $\vec{H}$ é o campo magnético aplicado. Neste caso a energia Zeeman faz com que $\vec{M}$ prefira ficar alinhada e no mesmo sentido de $\vec{H}$.

Para explicar o resultado experimental mostrado na Fig. 3.2 irei usar a curva preta como referência:

(i) para campos $30 \text{ Oe} < H < 80 \text{ Oe}$, tanto a magnetização dos retângulos ($\vec{M}_{ret}$) quanto a magnetização do fio ($\vec{M}_{fio}$) estão saturadas, como ilustrado na Fig. 3.4 (a). A energia Zeeman é predominante no sistema fazendo com que $\vec{M}_{ret}$ e $\vec{M}_{fio}$ fiquem alinhados com o campo magnético aplicado. A corrente elétrica usada para realizar as medidas de magnetoresistência passa ao longo do fio, então neste caso $\Delta\phi_{M_{fio}} = \Delta\phi_{M_{ret}} = 0$. Assim a resistência elétrica da amostra que é dada pela Eq. 3.2 fica:

$$R_{total} \propto \Delta R_{ret} \cos^2 0 + \Delta R_{fio} \cos^2 0 = \Delta R_{ret} + \Delta R_{fio}, \text{ ou seja, é máxima.}$$

(ii) para campos $-10 \text{ Oe} < H < 30 \text{ Oe}$ ocorre apenas a reversão de $\vec{M}_{ret}$ (ver Fig. 3.4 (b)). O *Permalloy* apresenta anisotropia uniaxial muito baixa ($H_u \sim 5 \text{ Oe}$) [ref] e os valores dos fatores de forma para os retângulos na Eq. 3.7 são pequenos, pois os lados do retângulo são da ordem de dezenas de micra [ref]. Por isto, durante a varredura do campo magnético aplicado entre 30 Oe até -10 Oe, a competição entre os termos da energia livre magnética dos retângulos é dominada pela energia Zeeman fazendo com que a $\vec{M}_{ret}$ acompanhe o campo aplicado. Ou seja, $\vec{M}_{ret}$ fica alinhada e no mesmo sentido do campo aplicado $\vec{H}$. Isto faz com que a reversão de $\vec{M}_{ret}$ ocorra quando $\vec{H}$ inverte o sentido. Assim $\Delta\phi_{M_{ret}}$ varia de 0^0 até 180^0 quando $\vec{H}$ varia de 30 Oe até -10 Oe (ver Fig. 3.4 (b)). Quando $\Delta\phi_{M_{ret}} = 90^0$ a resistência passa por um mínimo, pois $R_{total} \propto \Delta R_{ret} \cos^2 90^0 + \Delta R_{fio} \cos^2 0 = \Delta R_{fio}$. Isto ocorre quando o campo aplicado ~ 0 . Como a anisotropia de forma no fio é muito forte o campo aplicado de -10 Oe não é suficiente para reverter $\vec{M}_{fio}$. Então, esta magnetização não muda de direção durante a varredura do campo aplicado $-10 \text{ Oe} < H < 30 \text{ Oe}$. A referência [2] também mostra que o regime de campo magnético aplicado, em que a reversão da magnetização de estruturas magnéticas ocorre, depende das dimensões geométricas envolvidas. Em particular esta referência possui resultados similares aos mostrados na Fig. 3.2. Em resumo, as magnetizações dos retângulos revertem em valores de campo magnético próximo de zero, enquanto que a reversão da magnetização do nanofio ocorre em valores de campo magnético maiores.

(iii) para campos $-40 \text{ Oe} < H < -10 \text{ Oe}$ a $\vec{M}_{fio}$ realiza seu processo de reversão e em $H \sim -40 \text{ Oe}$ ocorre a nucleação (ver Fig. 3.4 (c)). Como o fio também é de *Permalloy* a anisotropia uniaxial (cristalina) pode ser desconsiderada na análise de

minimização da energia livre. Devido às dimensões sub-micrométricas da largura do fio, a anisotropia de forma se torna relevante no processo de reversão de $\vec{M}_{fio}$. Supondo que o eixo maior do fio esteja ao longo da direção x , então $D_{xx} \cong 0$ e a Eq. 3.7 é minimizada quando a $\vec{M}_{fio}$ fica ao longo do fio. Ou seja, o termo da anisotropia de forma “força” $\vec{M}_{fio}$ ficar paralela ao fio, enquanto que a energia Zeeman “força” $\vec{M}_{fio}$ se alinhar com o campo aplicado. A competição entre estes dois termos da energia livre faz com que um valor de campo de ~ -40 Oe precise ser aplicado para que a energia Zeeman supere a energia de forma e reverta $\vec{M}_{fio}$. A mudança de resistência em $H \sim -40$ Oe ocorre de forma abrupta. Isto é explicado pelo processo de nucleação da magnetização descrito na Fig. 1.2 do capítulo 1 entre os campos $h = -1.0$ e $h = -1.1$, onde a primeira e segunda derivada da energia são nulas (ver Eqs. 1.8 e 1.9 do capítulo 1). Para efeitos de comparação veja o *inset* de $\phi_H = 3^\circ$ na Fig. 1.6 do capítulo 1. Observe que o gráfico experimental da Fig. 3.2 apresenta a mesma forma, exceto pelo sinal correspondente à reversão de $\vec{M}_{ret}$, do resultado obtido com o modelo de Stoner-Wohlfarth.

(iv) para campos $-80 \text{ Oe} < H < -40 \text{ Oe}$ toda a magnetização da estrutura foi revertida ($\vec{M}_{ret}$ e $\vec{M}_{fio}$) e está saturada na direção negativa, $\Delta\phi_{M_{ret}} = \Delta\phi_{M_{fio}} = 180^\circ$ (ver Fig. 3.4 (d)). Assim a magnetoresistência da amostra, que é dada pela Eq. 3.2, fica:

$$R_{total} \propto \Delta R_{ret} \cos^2 180^\circ + \Delta R_{fio} \cos^2 180^\circ = \Delta R_{ret} + \Delta R_{fio}, \text{ que é máxima.}$$

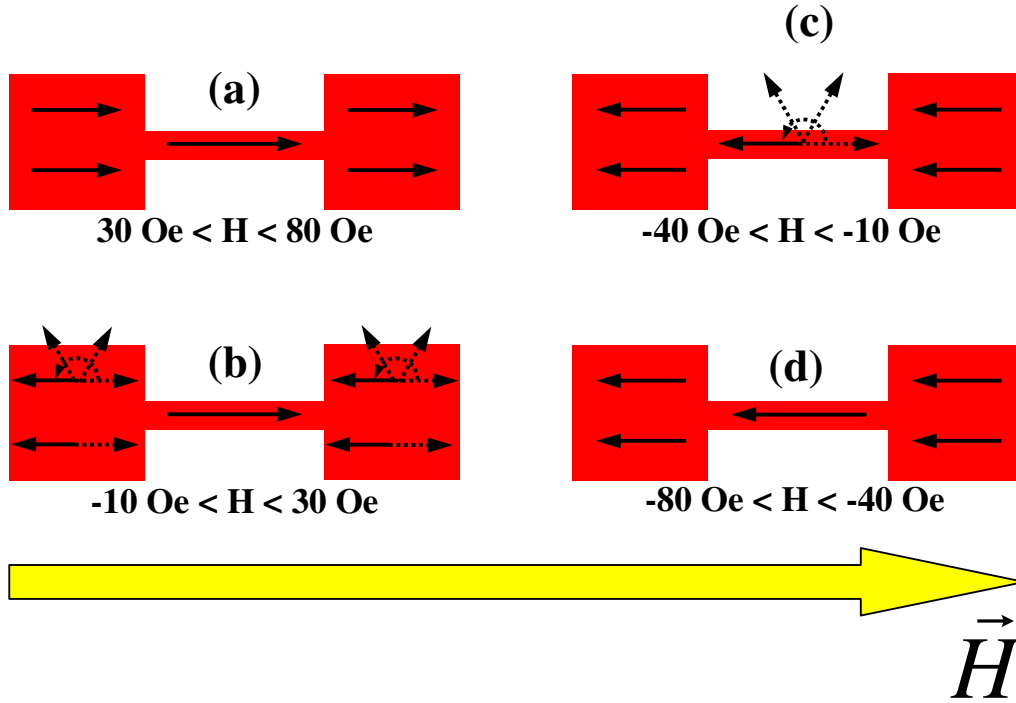


Fig. 3.4: Ilustração da configuração das magnetizações dos retângulos e do fio para os diferentes valores de campo magnético aplicado do resultado experimental mostrado na Fig. 3.2 (círculos pretos).

3.2 Campo de transição de nanofios planares

Esta seção é dedicada à análise dos resultados experimentais de magnetoresistência de estruturas magnéticas que apresentam confinamento lateral. A dependência angular do campo de transição com a direção do campo magnético aplicado é mostrada e inicialmente discutida de forma qualitativa. O modelo de Stoner-Wolffarth [4] será usado para gerar curvas teóricas de magnetoresistência para comparar com os resultados experimentais.

As Figs. 3.5 (a-d) mostram os resultados experimentais de magnetoresistência para diferentes direções do campo magnético aplicado (φ_H). Estes resultados foram obtidos de uma estrutura magnética de *Permalloy* composta por dois retângulos de $30 \times 60 \mu\text{m}^2$ conectados por um fio de comprimento $l = 6 \mu\text{m}$ e largura $w = 290 \text{ nm}$. Toda a estrutura (retângulos + fio) possui espessura $t = 12 \text{ nm}$ (mesma da Fig. 3.2). As setas

vermelhas indicam onde ocorre a nucleação da magnetização do nanofio, ou seja, os valores do campo de transição (H_t). Para esta estrutura, o campo H_t possui valores pequenos para $\varphi_H \sim 0$ (paralelo ao nanofio) e aumenta quando $\varphi_H \rightarrow \pm 90^\circ$ (perpendicular ao nanofio).

As curvas teóricas de magnetoresistência (ver Figs. 3.6 (a-d)) foram obtidas baseadas no modelo de Stoner-Wohlfarth para comparar, de forma qualitativa, com os resultados experimentais da Fig. 3.5. O procedimento para obter estas curvas teóricas foi o mesmo usado para gerar a curva vermelha da Fig. 1.5 do capítulo 1. Ao comparar os resultados experimentais com os teóricos das Figs. 3.5 (a-d) e 3.6 (a-d), respectivamente, conclui-se que: (i) ambos os comportamentos reversível e irreversível do processo de reversão da magnetização de estruturas confinadas lateralmente possuem a forma da curva similar aos resultados obtidos com o modelo de Stoner-Wohlfarth; (ii) a dependência de $H_t \times \varphi_H$ é diferente quando comparados os resultados experimentais e teóricos. As Figs. 3.5 (a) e (b) mostram que H_t é mínimo (para $\varphi_H \sim 0$) e a Fig. 3.6 (a) mostra que este campo é máximo quando $\varphi_H \sim 0$.

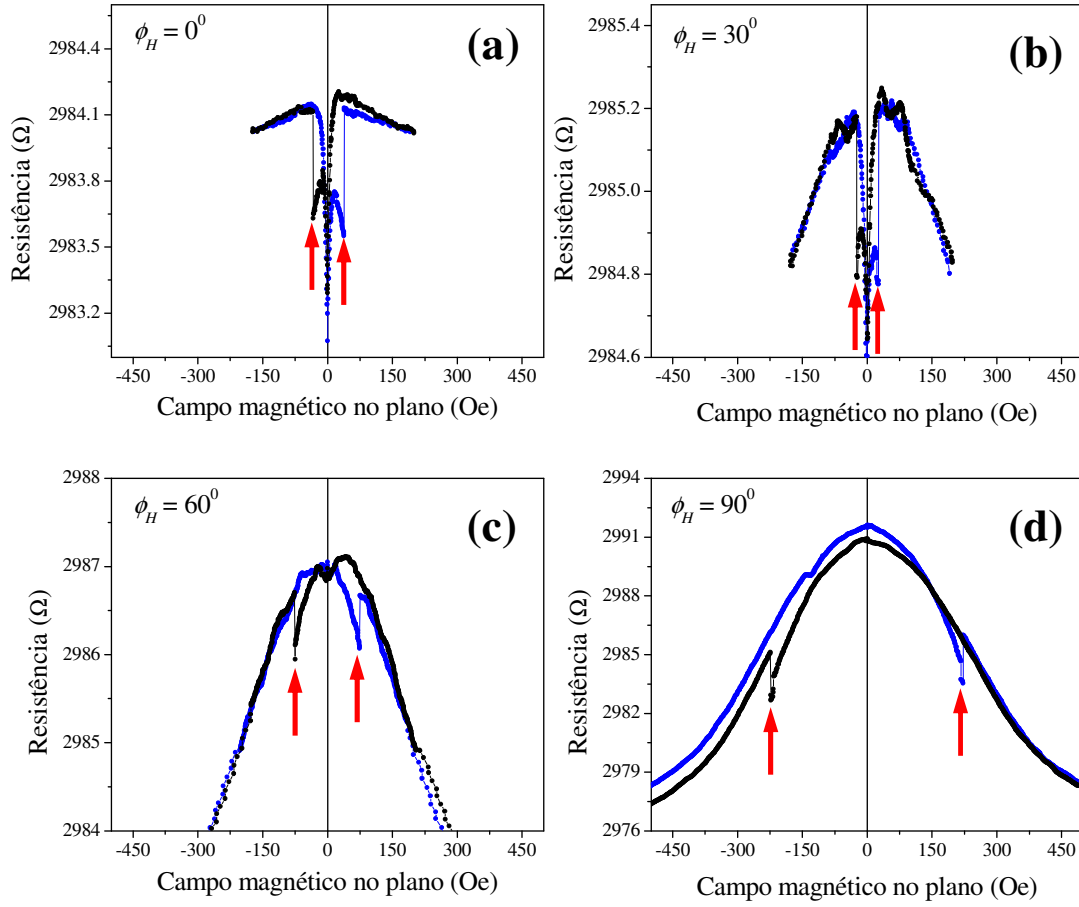


Fig. 3.5: Resultados experimentais de magnetoresistência para uma estrutura magnética cuja geometria é ilustrada na Fig. 3.4. Observe que o valor do campo de transição (indicado pela seta vermelha) depende da direção do campo magnético aplicado ϕ_H . A corrente elétrica usada para medir a resistência elétrica em todos resultados mostrados acima foi de $300 \mu\text{A}$.

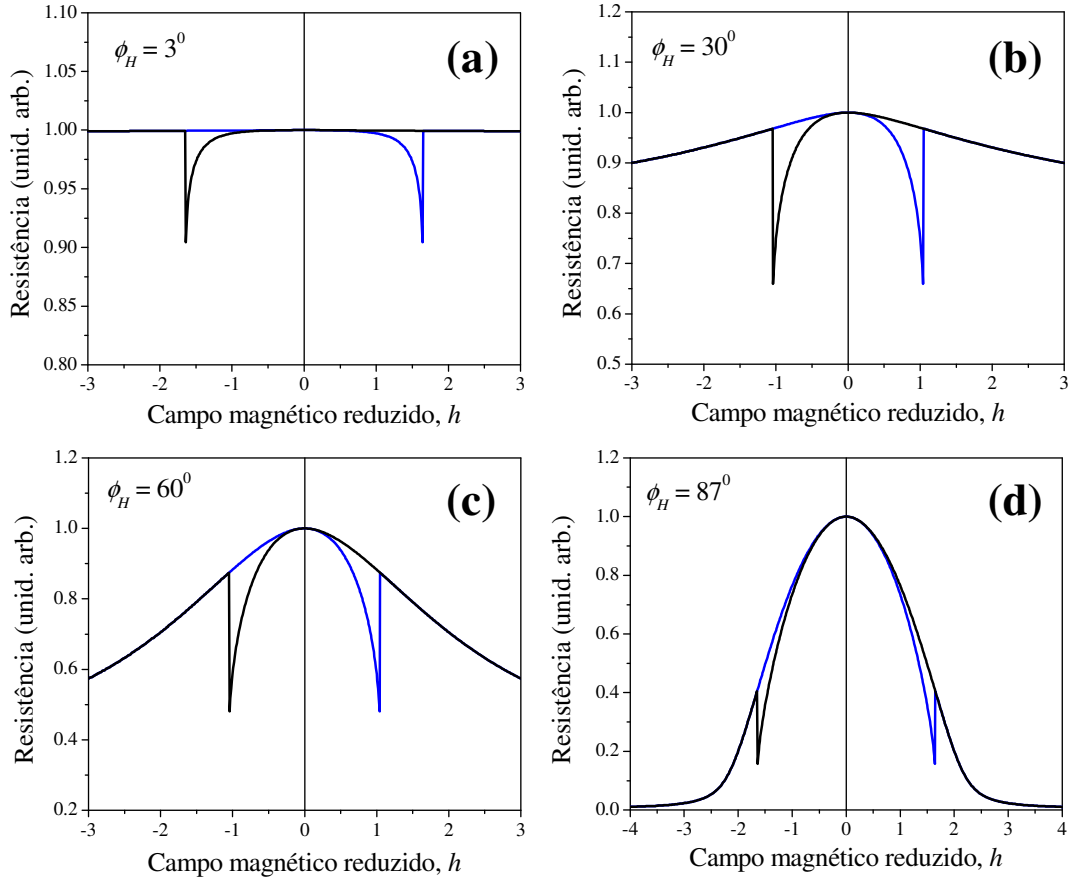


Fig. 3.6: Resultados teóricos de magnetoresistência obtidos a partir do modelo de Stoner-Wohlfarth.

A Fig. 3.7 mostra a anisotropia do campo de transição, ou seja, a dependência de H_t com o ângulo, no plano da amostra, em que o campo magnético é aplicado. A curva preta é um guia para os olhos. Este comportamento foi encontrado em todos os nanofios estudados nesta tese. Observe que os máximos ocorrem em $\phi_H \rightarrow \pm 90^\circ$, enquanto os mínimos ocorrem em $\phi_H \sim 0$. A Fig. 1.6 e Eq. 1.19 do capítulo 1 mostram que a anisotropia do campo de transição deduzida do modelo de Stoner-Wohlfarth apresenta máximos em $\phi_H = 0, \pm 90^\circ$ e mínimos em $\phi_H = 45^\circ$. Portanto, o processo de reversão da magnetização dos nanofios planares estudado nesta tese não pode ser explicado pelo modelo de rotação coerente (Stoner-Wohlfarth).

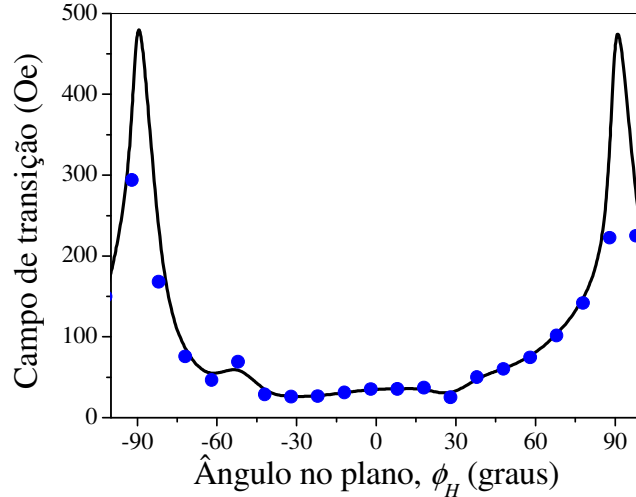


Fig. 3.7: Anisotropia do campo de transição para um nanofio de comprimento $l = 6 \mu\text{m}$, largura $w = 290 \text{ nm}$ e espessura $t = 12 \text{ nm}$. A linha preta é um guia para os olhos.

3.3 Equações linearizadas de Brown aplicadas aos nanofios planares

Esta seção trata-se da aplicação da teoria de rotação da magnetização, desenvolvida por Brown [6] e discutida na seção 1.2 do capítulo 1, no problema do campo de transição dos nanofios planares. Todas as estruturas magnéticas estudadas nesta tese foram fabricadas utilizando-se as técnicas de litografia discutidas no Capítulo 2.

As Eqs. 1.60 e 1.61 do Capítulo 1 são as equações de Brown linearizadas que descrevem o comportamento das componentes da magnetização no início da nucleação. O sistema de coordenadas em que essas equações são definidas é tal que, antes da nucleação, a magnetização estava totalmente alinhada na direção z . A geometria da amostra de interesse para essa tese de doutorado é o retângulo, pois as amostras estudadas possuem formatos de nanofios com seção transversal retangular. A Fig. 3.8 mostra o sistema de eixos usado no problema de nucleação para geometria retangular.

A configuração da magnetização ilustrada na Fig. 3.8 é alcançada da seguinte forma: o campo magnético é aplicado formando um ângulo ϕ_H com o eixo- $\bar{z}$ até

saturar a amostra. Em seguida o campo é reduzido de forma que a magnetização gira e deixa de ficar alinhada com o campo aplicado fazendo um ângulo φ_M com o eixo- $\bar{z}$. Esta rotação da magnetização que começa no estado saturado (φ_H) e termina em φ_M é considerada coerente, ou seja, neste processo de rotação a magnetização da amostra não possui dependência espacial. A posição φ_M é um mínimo da energia do sistema. Considere que nesta posição (φ_M) a magnetização inicia a nucleação, ou seja, as componentes de desvio $m_{x,y}$ surgem na amostra. Isto implica que a segunda derivada da energia do sistema em relação à φ_M também é nula, pois o sistema se encontra num equilíbrio instável. O campo magnético aplicado responsável pela 1ª e 2ª derivada da energia ser nula é o campo de transição ou de instabilidade já estudado no caso do modelo de Stoner-Wohlfarth na seção 1.1 do capítulo 1. O ângulo φ_M caracteriza o início da nucleação, então em φ_M^+ surgem as componentes da magnetização perpendiculares ao eixo-z ($m_{x,y}$). As equações de Brown linearizadas (Eqs. 1.60 e 1.61 do capítulo 1) foram desenvolvidas no referencial em que a magnetização da amostra está na direção z antes da nucleação, ou seja, para o sistema de coordenadas xyz na Fig. 3.8. O ângulo φ_M que caracteriza o sistema de coordenadas xyz depende da direção que o campo magnético é aplicado φ_H , fazendo com que esse sistema seja inviável de trabalhar. Por isso o sistema de coordenadas $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ é escolhido para resolver as equações de Brown linearizadas [7].

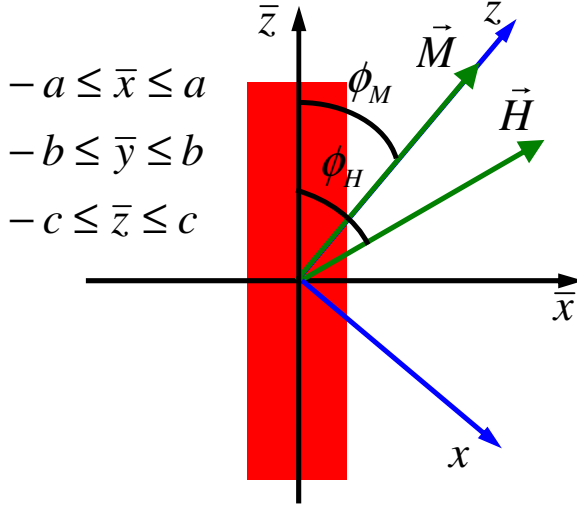


Fig. 3.8: Ilustração dos sistemas de coordenadas usados no problema de nucleação da magnetização. A geometria retangular da amostra também é ilustrada.

A transformação entre os sistemas de coordenada xyz e $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ pode ser visualizada na Fig. 3.8, então:

$$m_x = m_{\bar{x}} \cos \varphi_M - m_{\bar{z}} \sin \varphi_M, \quad (3.9)$$

$$m_z = m_{\bar{x}} \sin \varphi_M + m_{\bar{z}} \cos \varphi_M, \quad (3.10)$$

$$m_y = m_{\bar{y}}. \quad (3.11)$$

Como a espessura das amostras estudadas nesta tese é da ordem de poucas dezenas de nanômetros podemos considerar que a magnetização da amostra está no plano xz , ou seja, a componente da magnetização na direção y não existe. Desta forma é necessário apenas resolver a Eq. 1.60. Neste caso as componentes dos campos aplicado e de desmagnetização ficam:

$$H_x^a = H \sin(\varphi_H - \varphi_M), \quad (3.12)$$

$$H_z^a = H \cos(\varphi_H - \varphi_M), \quad (3.13)$$

$$H_x^d = H_{\bar{x}}^d \cos \varphi_M - H_{\bar{z}}^d \sin \varphi_M, \quad (3.14)$$

$$H_z^d = H_{\bar{x}}^d \sin \varphi_M + H_{\bar{z}}^d \cos \varphi_M. \quad (3.15)$$

Os campos de desmagnetização nas Eqs. 3.14 e 3.15 serão considerados uniformes e serão dados por:

$$H_{\bar{x}}^d = -N_{\bar{x}} M_s \sin \varphi_M \text{ e } H_{\bar{z}}^d = -N_{\bar{z}} M_s \cos \varphi_M, \quad (3.16)$$

onde $N_{\bar{x}} + N_{\bar{y}} + N_{\bar{z}} = 4\pi$. Substituindo os campos da Eq. 3.16 em 3.14 e 3.15 e em seguida reescrevendo a Eq. 1.60 com o auxílio da Eq. 3.9, temos:

$$\begin{aligned} & C \nabla^2 (m_{\bar{x}} \cos \varphi_M - m_{\bar{z}} \sin \varphi_M) + \\ & + M_s \{ H \sin(\varphi_H - \varphi_M) + M_s (N_{\bar{z}} - N_{\bar{x}}) \sin \varphi_M \cos \varphi_M + \\ & - (m_{\bar{x}} \cos \varphi_M - m_{\bar{z}} \sin \varphi_M) [H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M)] \}, \quad (3.17) \\ & = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial x} \end{aligned}$$

onde o operador ∇^2 na Eq. 3.17 está atuando no sistema de coordenadas xyz . Portanto é necessário encontrar uma expressão para este operador no sistema $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$. Assim:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \bar{y}}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right). \quad (3.18)$$

A transformação de coordenadas espaciais entre os sistemas xyz e $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ pode ser deduzida da Fig. 3.7, então:

$$\bar{x} = x \cos \varphi_M + z \sin \varphi_M, \quad \bar{y} = y \text{ e } \bar{z} = -x \sin \varphi_M + z \cos \varphi_M. \quad (3.19)$$

Substituindo as relações da Eq. 3.19 na Eq. 3.18, temos:

$$\nabla^2 = \cos^2 \varphi_M \frac{\partial^2}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \bar{y}^2} + \cos^2 \varphi_M \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2}. \quad (3.20)$$

Na condição de nucleação os termos de 2ª ordem nas componentes da magnetização $m_{x,y}$ são irrelevantes, assim obtemos $m_z \cong 1$. Então as Eqs. 3.9 e 3.10 mostram que $m_{\bar{z}} \cong \cos \varphi_M$. Assim a Eq. 3.17 fica:

$$\begin{aligned}
 & C \cos \varphi_M \left[\left(\cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{x}^2} + \frac{d^2}{d\bar{y}^2} + \cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{z}^2} \right) m_{\bar{x}} \right] + \\
 & + M_s \{ H \sin(\varphi_H - \varphi_M) + M_s (N_{\bar{z}} - N_{\bar{x}}) \sin \varphi_M \cos \varphi_M + \\
 & - (m_{\bar{x}} \cos \varphi_M - \cos \varphi_M \sin \varphi_M) [H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M)] \} \quad (3.21) \\
 & = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial x}
 \end{aligned}$$

Rearranjando os termos de forma a separar aqueles que operam sobre $m_{\bar{x}}$ daqueles que não atuam nesta componente da magnetização, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 & C \cos \varphi_M \left[\left(\cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{x}^2} + \frac{d^2}{d\bar{y}^2} + \cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{z}^2} \right) m_{\bar{x}} \right] + \\
 & - M_s m_{\bar{x}} \cos \varphi_M [H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M)] + \quad (3.22) \\
 & + M_s H \sin(\varphi_H - \varphi_M) + M_s^2 (N_{\bar{z}} - N_{\bar{x}}) \sin \varphi_M \cos \varphi_M + \\
 & + M_s \cos \varphi_M \sin \varphi_M [H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M)] = M_s \frac{\partial U_{in}}{\partial x}
 \end{aligned}$$

Agora é necessário resolver a equação para o potencial U_{in} (Eqs. 1.62 - 1.65 do capítulo 1), onde a distribuição espacial da componente da magnetização m_x deve ser conhecida.

Mais adiante esse padrão será considerado como o modo de rotação *buckling* [8, 9].

Inspirado no modo de rotação *curling* [7, 8, 10] o potencial U_{in} será tratado como nulo.

Ou seja, o campo magnético dentro do material criado pela componente m_x da magnetização no início da nucleação é desprezível em relação aos já considerados.

Assim a Eq. 3.22 fica:

$$\begin{aligned}
 & C \cos \varphi_M \left[\left(\cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{x}^2} + \frac{d^2}{d\bar{y}^2} + \cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{z}^2} \right) m_{\bar{x}} \right] + \\
 & - M_s m_{\bar{x}} \cos \varphi_M [H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M)] + \quad (3.23) \\
 & + M_s H \sin(\varphi_H - \varphi_M) + M_s^2 (N_{\bar{z}} - N_{\bar{x}}) \sin \varphi_M \cos \varphi_M + \\
 & + M_s \cos \varphi_M \sin \varphi_M [H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M)] = 0
 \end{aligned}$$

Agora o objetivo é transformar a Eq. 3.23 tal que a soma dos termos que não atuam sobre $m_{\bar{x}}$ sejam nulos. Para isto é preciso fazer a seguinte substituição:

$m_{\bar{x}} = m_{\bar{x}} + \beta$, onde β não possui dependência espacial. Dessa forma a Eq. 3.23 fica:

$$\begin{aligned}
 & C \cos \varphi_M \left[\left(\cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{x}^2} + \frac{d^2}{d\bar{y}^2} + \cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{z}^2} \right) m_{\bar{x}'} \right] + \\
 & - M_s m_{\bar{x}'} \cos \varphi_M \left[H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M) \right] + \\
 & - M_s \beta \cos \varphi_M \left[H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M) \right] \quad . \quad (3.24) \\
 & + M_s H \sin(\varphi_H - \varphi_M) + M_s^2 (N_{\bar{z}} - N_{\bar{x}}) \sin \varphi_M \cos \varphi_M + \\
 & + M_s \cos \varphi_M \sin \varphi_M \left[H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M) \right] = 0
 \end{aligned}$$

Escolhendo β tal que a soma das três últimas linhas da Eq. 3.24 seja nula, ou seja, β é tal que a soma dos termos que não operam sobre $m_{\bar{x}'}$ não aparecem na Eq. 3.24. Então:

$$\begin{aligned}
 & C \left[\left(\cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{x}^2} + \frac{d^2}{d\bar{y}^2} + \cos^2 \varphi_M \frac{d^2}{d\bar{z}^2} \right) m_{\bar{x}'} \right] + \\
 & - M_s m_{\bar{x}'} \left[H \cos(\varphi_H - \varphi_M) - M_s (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M) \right] = 0 \quad . \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

É possível encontrar diversas autofunções $m_{\bar{x}'}$ que satisfazem à Eq. 3.25 e são chamadas de modos de nucleação. Para decidir quais delas possuem significado físico é necessário analisar o comportamento do campo de transição, ou seja, do campo magnético que caracteriza o início da nucleação. Cada modo de nucleação apresenta uma dependência do campo de transição com a direção do campo magnético aplicado φ_H diferente. Como é explicado na referência [10] o modo de nucleação escolhido deve ser aquele que forneça o maior autovalor possível (menos negativo), isto é, o maior valor do campo de nucleação (menos negativo). A escolha de $m_{\bar{x}'}$ depende fortemente da geometria da amostra.

Na seção anterior foi mostrado que a anisotropia (ou dependência angular) do campo de transição da magnetização dos nanofios estudados nesta tese não é a mesma obtida com o modelo para rotação coerente (Stoner-Wohlfarth). Isto implica que o modo de nucleação da magnetização dos nanofios desta tese não é o modo de nucleação correspondente à rotação coerente. O modo de nucleação *curling* [7] possui a simetria da anisotropia do campo de transição similar aos resultados da Fig. 3.7, indicando ser

uma possível solução para o caso dos nanofios desta tese. No entanto a simetria da solução do modo *curling* exige que a amostra possua uma geometria cilíndrica. Como a seção reta dos nanofios desta tese é retangular, então o *curling* não pode ser usado como explicação para os resultados da Fig. 3.7.

O modo de nucleação usado para explicar os resultados experimentais dos nanofios desta tese foi o *buckling* [8, 9], onde a distribuição espacial da componente $m_{\bar{x}}$ é escolhida como:

$$m_{\bar{x}} = A \sin(k\bar{z}), \quad (3.26)$$

onde A e k são a amplitude e o número de onda do modo, respectivamente. A Fig. 3.9 ilustra o padrão espacial desse modo.

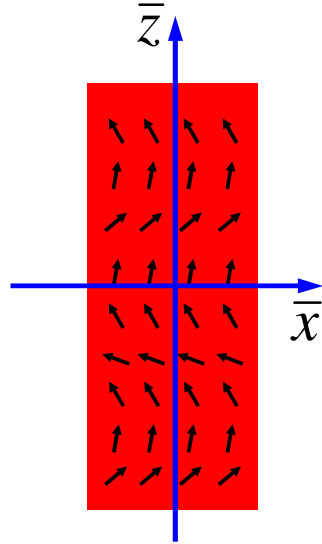


Fig. 3.9: Ilustração do modo de nucleação tipo *buckling* mostrando o padrão espacial da magnetização adotado para interpretar os resultados experimentais.

A condição de contorno da Eq. 1.59 do capítulo 1 implica que:

$$\left(\frac{\partial m_x}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = 0, \quad (3.27)$$

$$\left(\frac{\partial m_z}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = 0. \quad (3.28)$$

Substituindo a Eq. 3.9 em 3.27 e a Eq. 3.10 em 3.28 temos que:

$$\left(\frac{\partial m_x}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = \left(\cos \varphi_M \frac{\partial m_{\bar{x}}}{\partial \bar{z}} - \sin \varphi_M \frac{\partial m_{\bar{z}}}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = 0, \quad (3.29)$$

$$\left(\frac{\partial m_z}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = \left(\sin \varphi_M \frac{\partial m_{\bar{x}}}{\partial \bar{z}} + \cos \varphi_M \frac{\partial m_{\bar{z}}}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = 0. \quad (3.30)$$

Multiplicando a Eq. 3.29 por $\cos \varphi_M$ e a Eq. 3.30 por $\sin \varphi_M$, em seguida somando esses resultados, concluímos que:

$$\left(\frac{\partial m_{\bar{x}}}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c} = 0 = \left(\frac{\partial m_{\bar{x}'}}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\pm c}. \quad (3.31)$$

Substituindo a Eq. 3.26 na Eq. 3.31, temos que:

$$(\cos k\bar{z})_{\bar{z}=\pm c} = 0 \Rightarrow k = (2m+1) \frac{\pi}{2c}, \quad (3.32)$$

onde $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. Devido às condições de contorno do problema os valores do número de onda k são discretizados. É importante lembrar que a condição de derivada espacial nula das componentes da magnetização (Eq. 3.31) é originada do fato que a energia de superfície foi desprezada (ver Eqs. 1.52 e 1.53).

Substituindo a Eq. 3.26 do modo de nucleação na Eq. 3.25 tem-se que:

$$-Ck^2 \cos^2 \varphi_M - M_s H_n \cos(\varphi_H - \varphi_M) + M_s^2 (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M) = 0, \quad (3.33)$$

onde o campo magnético aplicado H_n e o ângulo φ_M são o campo e a posição da magnetização em que a nucleação inicia. Observe que a nomenclatura do campo magnético aplicado na Eq. 3.27 foi alterada para H_n , pois neste valor ocorre a nucleação. Para eliminar a dependência na Eq. 3.33 com φ_M é necessário usar uma equação complementar que relacione φ_M com φ_H . Esta equação é originada da minimização da energia livre do sistema, pois o início da nucleação é caracterizado pela primeira derivada da energia livre magnética ser nula. Para o nanofio de *Permalloy* existem duas contribuições para a energia: (i) energia Zeeman (Eq. 3.8) e (ii) energia de desmagnetização (Eq. 3.7). Assim a equação da energia livre fica:

$$\frac{E}{V} = M_s H \cos(\varphi_H - \varphi_M) + \frac{1}{2} M_s^2 (N_{\bar{x}} \cos^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \sin^2 \varphi_M). \quad (3.34)$$

Esta equação, que foi usada na seção que investigou-se o processo de rotação coerente, pode ser usada neste caso porque a magnetização gira de forma coerente desde seu estado saturado até a posição φ_M imediatamente antes da nucleação. Minimizando a Eq. 3.34 em relação à posição da magnetização com φ_M temos que:

$$H_n \sin(\varphi_H - \varphi_M) - \frac{1}{2} M_s (N_{\bar{x}} - N_{\bar{z}}) \sin 2\varphi_M = 0. \quad (3.35)$$

O sistema de equações composto pelas Eqs. 3.33 e 3.35 descrevem a dependência angular do campo de nucleação. Isolando a variável H_n na Eq. 3.35 encontramos que:

$$H_n = \frac{1}{2} \frac{M_s (N_{\bar{x}} - N_{\bar{z}}) \sin 2\varphi_M}{\sin(\varphi_H - \varphi_M)}. \quad (3.36)$$

Substituindo esta equação na Eq. 3.33 temos que:

$$\begin{aligned} & -Ck^2 \cos^2 \varphi_M \sin(\varphi_H - \varphi_M) - \frac{1}{2} M_s^2 (N_{\bar{x}} - N_{\bar{z}}) \sin 2\varphi_M \cos(\varphi_H - \varphi_M) + \\ & M_s^2 (N_{\bar{x}} \sin^2 \varphi_M + N_{\bar{z}} \cos^2 \varphi_M) \sin(\varphi_H - \varphi_M) = 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Dados os valores da constante de *exchange* (C), do número de onda (k), dos fatores de desmagnetização ($N_{\bar{x}}$ e $N_{\bar{z}}$) e da magnetização de saturação (M_s), é possível calcular numericamente os valores de φ_M para cada valor de φ_H . Estes valores são substituídos na Eq. 3.36 e então a anisotropia do campo de transição é calculada numericamente.

Para mostrar o significado físico por trás da escolha dos possíveis valores do número de onda k (ver Eq. 3.32), é interessante calcular a Eq. 3.33 para o caso em que $\varphi_H = 0 \Rightarrow \varphi_M = 0$, assim:

$$H_n^{\varphi_H=0} = M_s N_{\bar{z}} - \frac{Ck^2}{M_s}. \quad (3.38)$$

Para o caso dos nossos nanofios o comprimento é muito maior do que a largura, ou seja, $c \gg a$. Assim, podemos considerar que $N_{\bar{z}} \cong 0$ em primeira ordem de aproximação, então a Eq. 3.38 fica:

$$H_n^{\varphi_H=0} = -\frac{Ck^2}{M_s}. \quad (3.39)$$

Observe que o campo de nucleação dado pela Eq. 3.39 é negativo. Isto foi verificado em todos os nossos resultados experimentais. Dependendo do valor de $N_{\bar{z}}$, podemos ter campo de transição positivos. A Eq. 3.39 mostra que existe uma relação direta entre o campo de nucleação em $\varphi_H = 0$ e o número de onda k . Então, o valor de k é dado pela Eq. 3.39, onde o valor do campo de nucleação é usado como sendo o campo de transição do resultado experimental. O valor de m é escolhido como o inteiro mais próximo dado pela Eq. 3.32.

De acordo com a definição de campo de nucleação dada na ref. [11] o valor de k na Eq. 3.39 deve ser aquele que forneça o campo de nucleação menos negativo. Isto implica que k deve ser o menor possível dentre os valores possíveis dado pela Eq. 3.32, ou seja, o valor de m deve ser zero. Assim a equação do campo de nucleação da Eq. 3.39 fica:

$$H_n^{\varphi_H=0} = -\frac{C\pi^2}{4c^2M_s}. \quad (3.40)$$

Aplicando esta equação para o nanofio de *Permalloy* da Fig. 3.7, usando $C = 10^{-6}$ erg/cm e $4\pi M_s = 9$ kG encontramos que: $H_n^{\varphi_H=0} = -3.8$ G. O valor aproximado do resultado experimental da Fig. 3.7 é -30 G, ou seja, o experimento mostra um valor aproximadamente 10 vezes maior do que o teórico dado pela Eq. 3.40. Isto indica que a idéia de escolher o valor de k na Eq. 3.39 de forma a tornar $H_n^{\varphi_H=0}$ menos negativo possível não é verificada em nossos experimentos. Para explicar esta discrepância entre

os valores teórico e experimental observe que os valores de k são originados da condição de contorno da Eq. 3.31. Os retângulos magnéticos nas extremidades do nanofio fazem com que esta condição de contorno seja afetada pela formação de domínios magnéticos na região de interface entre o nanofio e os retângulos na nucleação (ver Fig. 3.9). Por isto consideramos que o valor de m pode ser maior do que zero na Eq. 3.32. Para encontrar o valor de m associado à nucleação, substituímos a Eq. 3.32 na Eq. 3.39 e isolamos o valor de m :

$$m = \frac{c}{\pi} \sqrt{\frac{(-H_n^{\varphi_H=0})M_s}{C}} - \frac{1}{2}, \quad (3.41)$$

onde o valor de $H_n^{\varphi_H=0}$ é obtido do resultado experimental. O número obtido com a Eq. 3.41 é aproximado para o inteiro mais próximo.

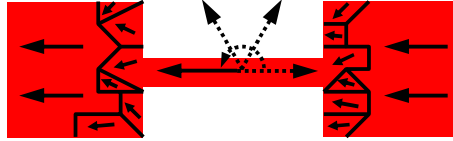


Fig. 3.9: Ilustração da formação de domínios magnéticos nas extremidades do nanofio no momento da nucleação.

Os pontos das Figs. 3.10 (a) e (b) são resultados experimentais para dois nanofios cujas dimensões são: (a) comprimento $l = 10 \mu\text{m}$, largura $w = 460 \text{ nm}$ e espessura $t = 3.5 \text{ nm}$; (b) comprimento $l = 6 \mu\text{m}$, largura $w = 290 \text{ nm}$ e espessura $t = 12 \text{ nm}$. As linhas das Figs. 3.10 mostram os resultados do ajuste da anisotropia do campo de transição usando o modo de nucleação da magnetização *buckling* discutido nesta seção. Essas linhas foram obtidas com $4\pi M_s = 9 \text{ kG}$ e $C = 10^{-6} \text{ erg/cm}$ e os parâmetros de ajustes usados foram: (a) $m = 27$, $N_{\bar{x}} = 4\pi \times 0.023$, $N_{\bar{z}}=0$; (b) $m = 13$, $N_{\bar{x}} = 4\pi \times 0.036$, $N_{\bar{z}}=0$. Observe que o fator de desmagnetização $N_{\bar{x}}$ para o fio (a) é menor do que para o fio (b). Isto é explicado pelo fato do fio (a) possuir a largura maior do que o

fio (b). Observe também que o fator de desmagnetização $N_y = 4\pi - N_x$ é aproximadamente 4π , como esperado, pois a espessura dos fios é muito menor do que as outras dimensões como largura e comprimento. Outro resultado interessante é o fato de que a relação entre os comprimentos $l^{(a)} \cong 2l^{(b)}$ também é satisfeita para os valores de $m^{(a)} \cong 2m^{(b)}$. Indicando uma clara relação entre o comprimento do fio e o número de ondulações da magnetização no processo de nucleação, como esperado para um sistema confinado.

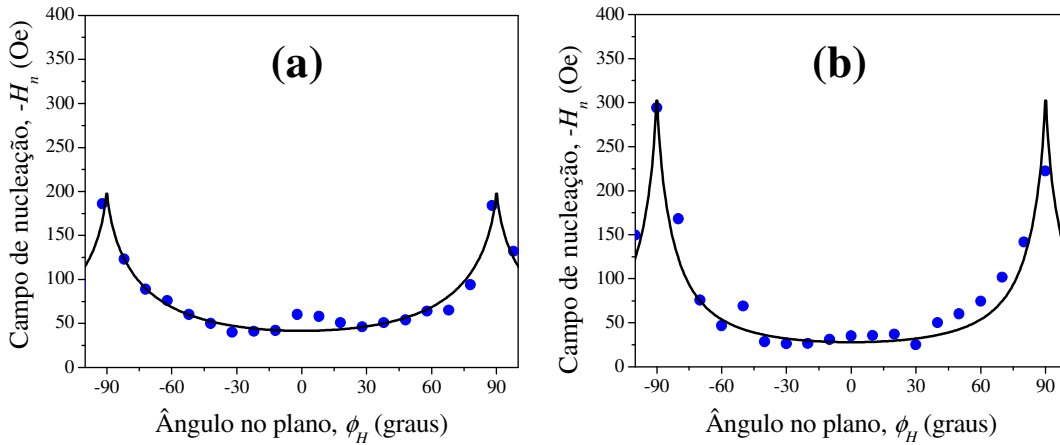


Fig. 3.10: Resultados dos ajustes da anisotropia do campo de transição usando o modo de nucleação *buckling*: (a) $l = 10 \mu\text{m}$, $w = 460 \text{ nm}$, $t = 3.5 \text{ nm}$, $m = 27$, $N_x = 4\pi \times 0.023$, $N_z = 0$; (b) $l = 6 \mu\text{m}$, $w = 290 \text{ nm}$, $t = 12 \text{ nm}$, $m = 13$, $N_x = 4\pi \times 0.036$, $N_z = 0$. Onde em ambos os casos $4\pi M_s = 9 \text{ kG}$ e $C = 10^{-6} \text{ erg/cm}$. Os resultados mostrados no item (a) foram obtidos com corrente elétrica aplicada de $300 \mu\text{A}$ e no item (b) os dados foram obtidos com $500 \mu\text{A}$.

Com isso concluímos a verificação experimental do modo de nucleação *buckling* nos nanofios de seção retangular estudados nesta tese. Também é possível que o modo de nucleação *curling* esteja presente em nanofios de seção retangular cuja largura (w) seja da mesma ordem de grandeza da espessura (t). Neste caso podemos aproximar a seção retangular do nanofio para uma seção cilíndrica. Nos nanofios estudados nesta tese temos $w \sim 500 \text{ nm}$ e $t \sim 10 \text{ nm}$, ou seja, a largura é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que a espessura. No apêndice D o modo de nucleação *curling* é

usado para ajustar os resultados experimentais da dependência angular do campo de transição, mostrando que os parâmetros extraídos deste ajuste são não realísticos. Então concluímos que o modo de nucleação *curling* não explica nossos resultados experimentais.

3.4 Estatística do campo de transição

Nesta seção irei discutir a dependência estatística do valor do campo de transição, ou seja, irei construir o histograma do campo de transição para diferentes direções do campo magnético aplicado φ_H . A medida é realizada fixando-se o ângulo entre o campo aplicado e a direção do fio. Para cada ângulo são realizadas cerca de 50 medidas de magnetoresistência (varredura positiva e negativa). São tomados os valores dos campos de transição e os resultados são mostrados em forma de histograma. O objetivo desta medida é mostrar que a distribuição do campo de transição para cada posição angular não é aleatório, mas centrado em um certo valor. O modelo de Stoner-Wohlfarth será usado para interpretar de forma qualitativa os resultados experimentais.

A Fig. 3.11 mostra os histogramas do campo de transição obtidos para a estrutura magnética da Fig. 3.12. As dimensões geométricas do fio são: comprimento $l = 22.4 \mu\text{m}$, largura $w = 400 \text{ nm}$ e espessura $t = 11 \text{ nm}$. Os valores dos campos de transição mostrados na Fig. 3.11 foram obtidos com medidas de magnetoresistência tais como as mostradas nas Figs. 3.5. Uma corrente elétrica pequena de $10 \mu\text{A}$ foi usada para evitar o aquecimento da estrutura magnética devido ao efeito *Joule*.

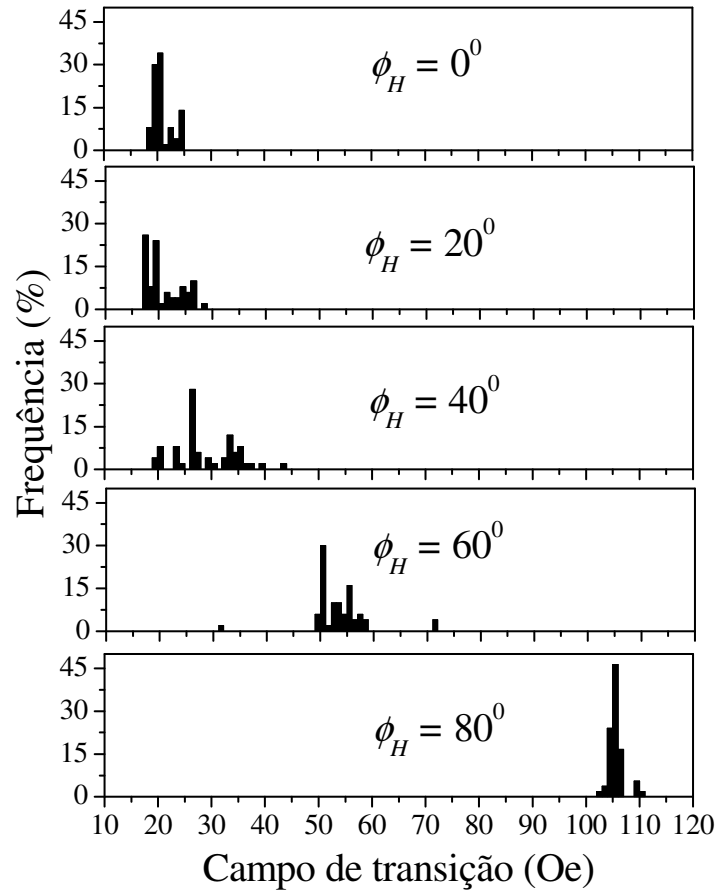
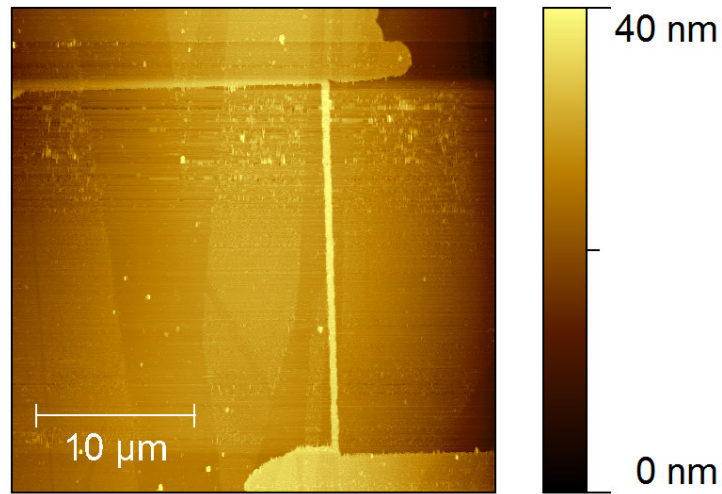


Fig. 3.11: Histogramas do campo de transição para um nanofio de comprimento $l = 22.4 \mu\text{m}$, largura $w = 400 \text{ nm}$ e espessura $t = 11 \text{ nm}$.



3.12: Estrutura magnética de *Permalloy* na qual as medidas dos histogramas da Fig. 3.11 foram feitas.

Os gráficos da energia ε versus a posição da magnetização φ_M mostrados na Fig. 3.13 são os mesmos obtidos com o modelo de Stoner-Wohlfarth da Fig. 1.2 do capítulo 1. A nucleação ocorre entre os campos $h = -1.0$ e $h = -1.1$. Observe que a nucleação é caracterizada pelo ponto de sela no gráfico de $\varepsilon \times \varphi_M$, ou seja, em um ponto de equilíbrio instável. A variação do campo de transição para uma mesma direção angular do campo aplicado pode ser explicada em termos da barreira de energia que existe antes do ponto de sela (ver ilustração na Fig. 3.13 para $h = -0.4$). Possivelmente a energia térmica é uma fonte de perturbação responsável pelo sistema ultrapassar esta barreira de energia e ocasionar a nucleação da magnetização, antes do sistema atingir o ponto de sela. Então, sempre que a barreira de energia $\Delta\varepsilon$ for da ordem da energia térmica $\varepsilon_{\text{térmica}}$ ocorre a nucleação da magnetização do sistema. Isto faz com que o valor do campo de transição tenha uma variação e apresente os histogramas da Fig. 3.11. Observam-se distribuições mais largas para campos de transição na região intermediária de ângulo: $\varphi_H = 20^\circ, 40^\circ$ e 60° .

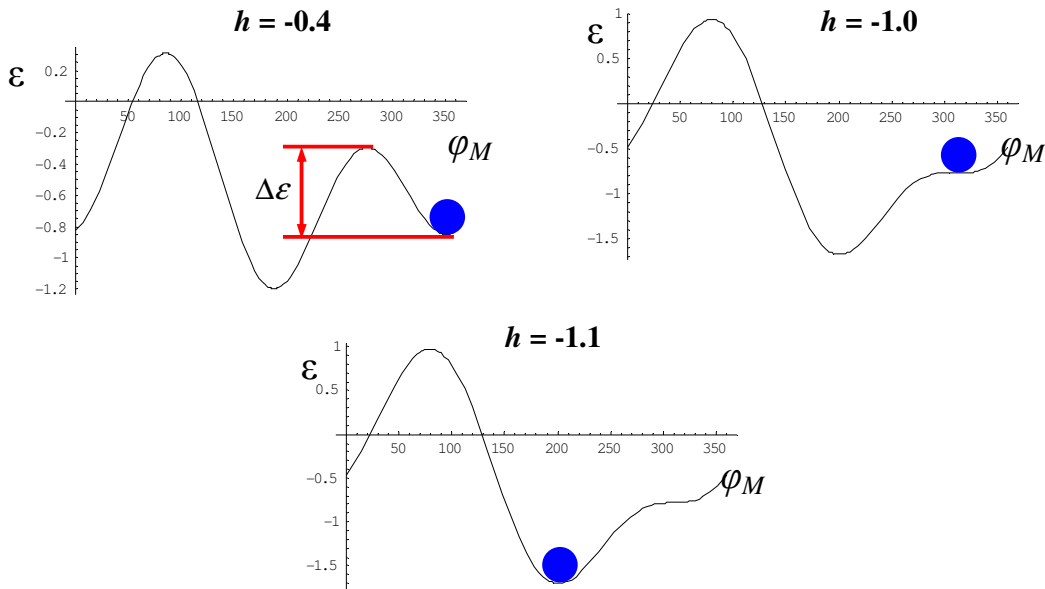


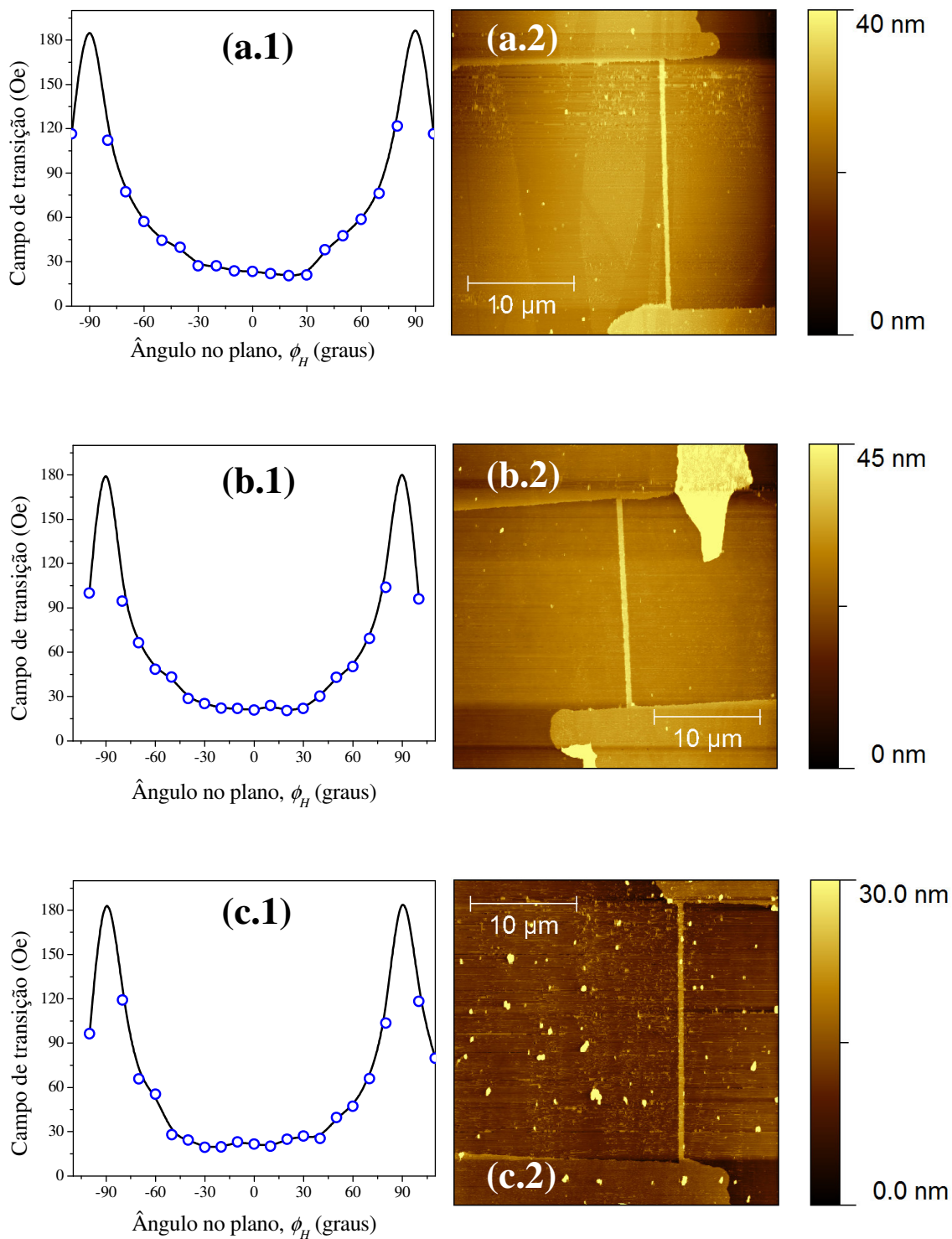
Fig. 3.13: Gráficos da energia livre magnética ε em função da posição da magnetização φ_M para diferentes valores de campo aplicado h . Observe a ilustração da barreira de energia $\Delta\varepsilon$ que o sistema ultrapassa devido à perturbação provocada pela energia térmica.

3.5 Outros resultados

Nesta seção serão mostrados mais resultados de anisotropia do campo de transição para estruturas magnéticas com diferentes dimensões. Também foram realizadas medidas do campo de transição na temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Outro resultado que será mostrado nesta seção é medida de magnetoresistência em um microfio magnético de *Permalloy* que foi depositado sobre substrato de uma granada de ítrio e ferro dopada com bismuto (YIG-Bi). Imagens de microscopia de força magnética foram realizadas nestas estruturas para observar os domínios magnéticos. O YIG-Bi possui anisotropia perpendicular ao plano. A sonda usada para realizar as imagens magnéticas foi o modelo MFMR da empresa Nanoworld cuja constante de mola e frequência de ressonância são 2.8 N/m e 75 kHz, respectivamente.

As Figs. 3.14 (a.1 – d.1) mostram resultados de anisotropia do campo de transição para diferentes fios magnéticos cujas imagens de topografia são mostradas nas Figs 3.14 (a.2 – d.2). As dimensões dos fios estão indicadas na legenda da Fig. 3.14. Observe que as Figs. 3.14 (a.1 – c.1) mostram os resultados de anisotropia do campo de transição que correspondem ao modo de nucleação do tipo *buckling*, discutido na seção anterior. A Fig. 3.14 (d.1) é o resultado experimental para um fio de largura 3.47 μm . Os pontos azuis e pretos correspondem a valores de campo de transição diferente para a mesma direção do campo aplicado (φ_H). A Fig. 3.15 mostra um exemplo da curva de magnetoresistência para o fio da Fig. 3.14 (d.2) no ângulo $\varphi_H = 40^\circ$. Veja que existem dois valores de campo de nucleação diferentes, que estão indicados pelos pares de setas vermelhas e verdes. Isto é uma indicação que primeiro a nucleação da magnetização ocorreu em uma parte do fio (setas verdes) e em seguida o processo de nucleação da magnetização foi finalizado no restante do fio. Observe que praticamente não há variação dos valores do campo de transição da Fig. 3.14 (d.1), indicando outro

mecanismo de nucleação da magnetização diferente dos 3 mecanismos conhecidos de *buckling*, *curling* e rotação coerente.



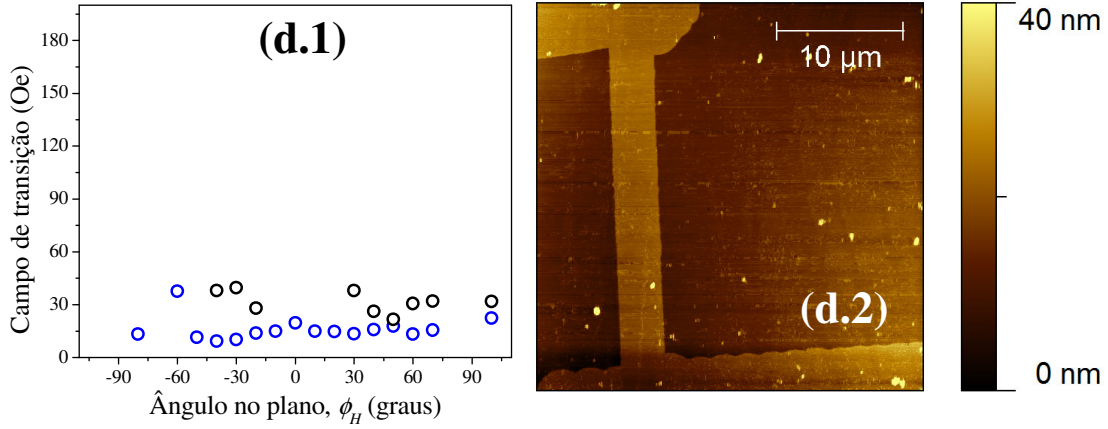


Fig. 3.14: (a.1, b.1, c.1, d.1) Resultados da anisotropia do campo de nucleação para nanofios magnéticos de diferentes dimensões; (a.2, b.2, c.2, d.2) imagens de topografias das estruturas magnéticas correspondentes aos resultados de (a.1, b.1, c.1, d.1). As dimensões dos fios são: (a.2) comprimento $l = 22.4 \mu\text{m}$, largura $w = 400 \text{ nm}$ e espessura $t = 11 \text{ nm}$; (b.2) comprimento $l = 19 \mu\text{m}$, largura $w = 520 \text{ nm}$ e espessura $t = 11 \text{ nm}$; (c.2) comprimento $l = 23.5 \mu\text{m}$, largura $w = 431 \text{ nm}$ e espessura $t = 10 \text{ nm}$; (d.2) comprimento $l = 23.2 \mu\text{m}$, largura $w = 3.47 \mu\text{m}$ e espessura $t = 10 \text{ nm}$.

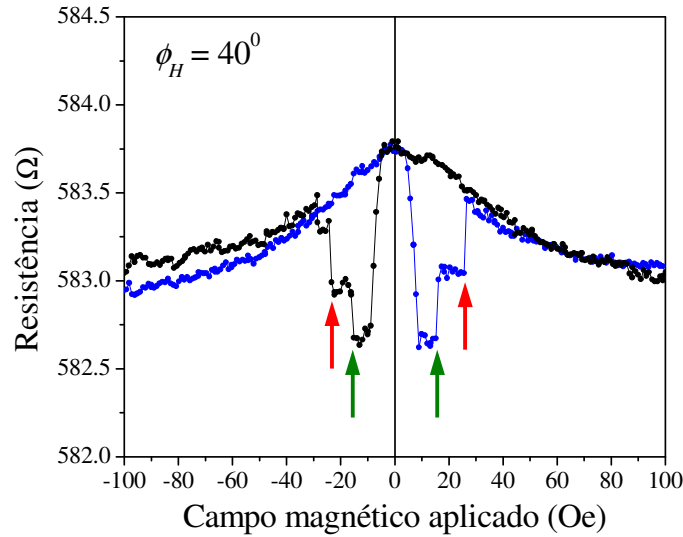


Fig. 3.15: Resultado experimental de magnetoresistência para a amostra da Fig. 3.14 (d.2), onde o campo aplicado faz um ângulo $\phi_H = 40^\circ$ com o eixo do fio. Observe a existência de dois valores de campo de nucleação indicados pelos pares de setas vermelhas e verdes.

A Fig. 3.16 mostra dois resultados de anisotropia do campo de transição para um nanofio de comprimento $l = 20.6 \mu\text{m}$, largura $w = 1.2 \mu\text{m}$ e espessura $t = 16 \text{ nm}$. As linhas são guias para os olhos. Os círculos azuis foram obtidos através de medidas de

magnetoresistência em baixa temperatura (77 K) e as medidas dos círculos pretos foram realizadas em temperatura ambiente. Esta medida foi realizada com o magneto fixo em um goniômetro para permitir a variação angular do campo aplicado. Observe que até a temperatura do nitrogênio líquido não houve mudança na anisotropia do campo de transição. Isto indica que a energia de desmagnetização existente nos nanofios é mais importante do que a energia térmica no processo de nucleação da magnetização.

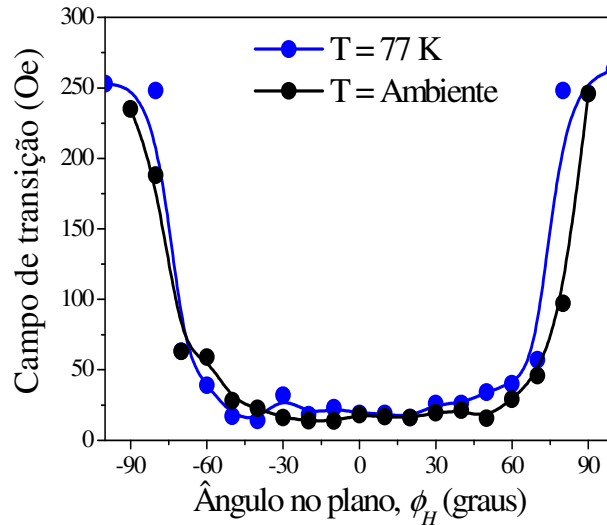


Fig. 3.16: Resultados experimentais da anisotropia do campo de nucleação para duas temperaturas diferentes.

As Figs. 3.17 (a) e (b) mostram as imagens de topografia e de força magnética de um substrato formado por um filme de YIG-Bi, respectivamente. Este substrato possui anisotropia magnética perpendicular ao plano. A Fig. 3.17 (b) mostra os domínios magnéticos existentes na superfície do substrato de YIG-Bi. A nossa intenção em usar um filme de YIG-Bi como substrato era de que pudéssemos induzir a mesma estrutura de domínios no micro fio metálico. Desta forma, teríamos um micro fio metálico com uma estrutura periódica de domínios, cuja magnetoresistência pudesse ser investigada. A Fig. 3.18 (a) é uma imagem de topografia de um fio micrométrico de *Permalloy* que foi fabricado com a técnica de litografia por oxidação anódica local. As dimensões deste fio são: comprimento $l = 18 \mu\text{m}$, largura $w = 2.5 \mu\text{m}$ e espessura $t = 12$

nm. O processo de litografia para fabricar esta estrutura foi realizado sobre o mesmo substrato das Figs. 3.17 (a) e (b). A Fig. 3.18 (b) é a imagem de microscopia de força magnética da estrutura magnética litografada. Observe que o padrão de domínios criado pelo substrato é transferido para a estrutura metálica magnética. As Figs. 3.19 são os resultados experimentais de magnetoresistência da estrutura da Fig. 3.18 e que são explicados pela magnetoresistência anisotrópica. Os *insets* das Figs. 3.19 indicam a orientação relativa entre o campo magnético aplicado $\vec{H}$ e a estrutura magnética composta pelos retângulos e o microfio em vermelho.

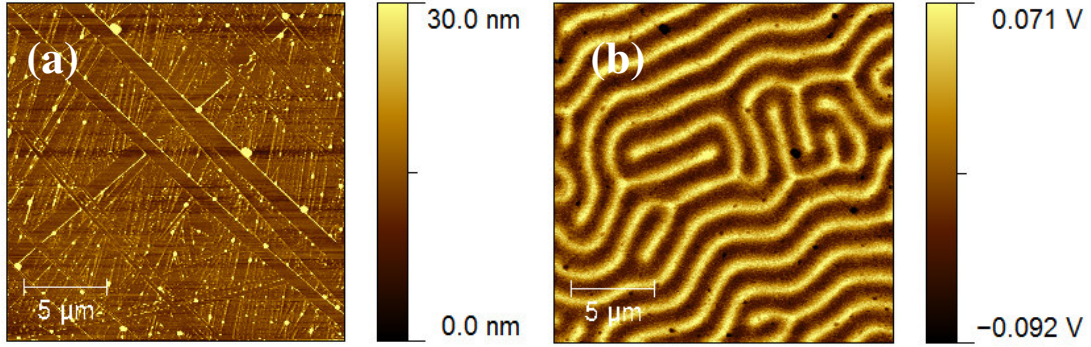


Fig. 3.17: (a) Imagem de topografia da superfície do substrato de YIG; (b) imagem da fase no modo de força magnética. A imagem de topografia mostra vários sucus paralelos que são criados no processo final da epitaxia por fase líquida.

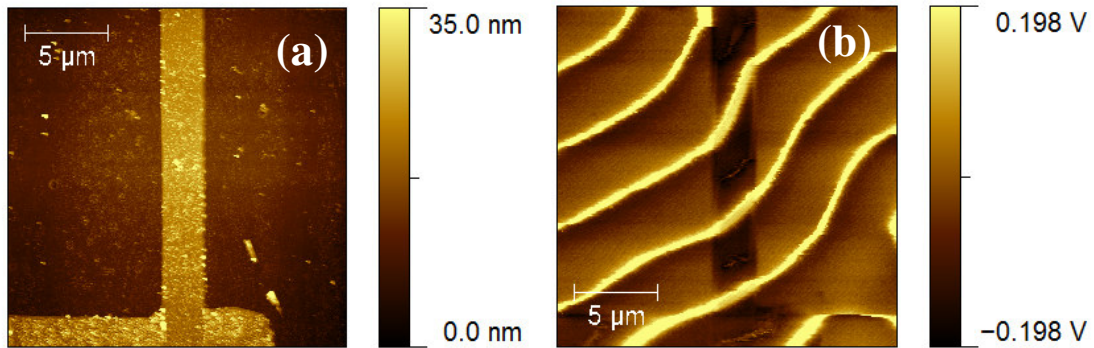


Fig. 3.18: (a) Imagem de topografia do micro fio fabricado pela técnica de litografia; (b) imagem da fase no modo de força magnética na mesma região mostrada em (a).

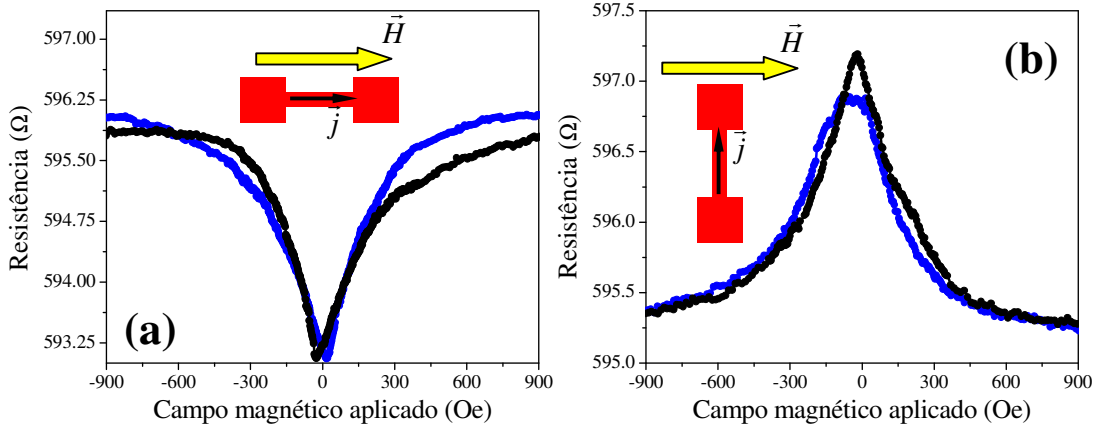


Fig. 3.19: Resultados experimentais de magnetoresistência para a micro estrutura mostrada nas Figs. 3.18 (a) e (b); (a) o campo magnético é aplicado paralelo ao micro fio; (b) o campo magnético é aplicado perpendicular ao micro fio. A corrente elétrica usada nestas medidas foi 10 μ A.

O resultado de magnetoresistência com o campo magnético aplicado ao longo do eixo fácil (Fig. 3.19 (a)) mostra que o processo de rotação da magnetização não apresenta coercividade. O valor do campo de saturação obtido da Fig. 3.19 (a) é $H_{sat} = 900$ Oe, enquanto que para um filme simples de *permalloy* depositado sobre um substrato de vidro $H_{sat} = 80$ Oe (ver Fig. 3.1). Esta diferença de aproximadamente uma ordem de grandeza pode ser explicada pela formação das paredes de domínios magnéticos dentro do *permalloy*, como mostrado na Fig. 3.18 (b). Assim, um campo magnético de ~ 900 Oe precisa ser aplicado para “quebrar” todas estas paredes de domínio e saturar a amostra. A Fig. 3.19 (b) é o resultado da magnetoresistência com o campo magnético aplicado ao longo do eixo duro (perpendicular ao fio). Observe que o valor de H_{sat} também é ~ 900 Oe e a forma triangular da curva é similar ao resultado da Fig. 3.19 (a), exceto pelo fato da Fig. 3.19 (a) ser um mínimo e a Fig. 3.19 (b) é um máximo. Isto indica que a estrutura litografada não apresenta um eixo de anisotropia magnética que possa ser definido como sendo um eixo “fácil” ou “duro”.

As Figs. 3.20 (a) e (b) mostram os resultados de magnetoresistência para o microfio da Fig. 3.14 (d2). Observe que neste caso os campos de saturação são da

ordem de 80 Oe, enquanto que para um fio equivalente depositado sobre YIG-Bi (Fig. 3.19) o campo de saturação é ~900 Oe. O aumento no campo de saturação de aproximadamente 10 vezes é explicado pela formação das paredes de domínio dentro do *Permalloy* devido à forte anisotropia magnética perpendicular do YIG-Bi (ver Fig. 3.18 (b)). Observe que é possível identificar a coercividade na Fig. 3.20 (a), o que não existe na Fig. 3.19 (a). Isto indica que as propriedades de reversão da magnetização para o microfio da Fig. 3.18 é dominada pela anisotropia do YIG-Bi.

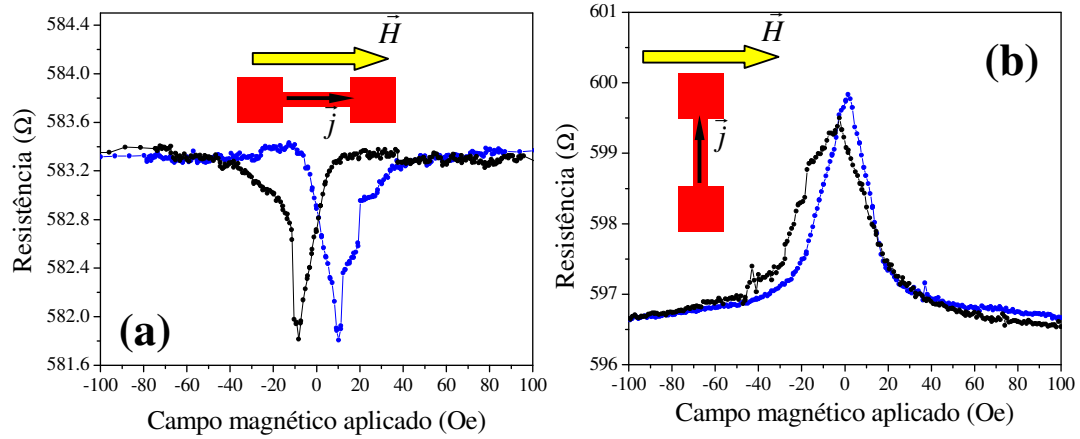


Fig. 3.20: Resultados experimentais de magnetoresistência para um microfio da Fig. 3.14 (d.2). Os *insets* ilustram a orientação do campo magnético em relação ao microfio.

Referências:

- [1] T.R. McGuire, R.I. Potter, IEEE Trans. Magn. **MAG-11**, No. 4, p. 1018 (1975);
- [2] A.O. Adeyeye, R.P. Cowburn, M.E. Welland, J. Appl. Phys. **87**, 299 (2000);
- [3] Y. Ueda e M. Takahashi, J. Magn. Magn. Mater. **71**, p. 212 (1988);
- [4] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Philos. Trans. London Ser. **A240**, 599 (1948); Re-impresso em IEEE Trans. Magn. **27**, 3475 (1991);
- [5] *The Physical Principles of Magnetism*, A.H. Morrish, capítulo 1, p. 8;
- [6] W.F. Jr., Brown, Phys. Rev. **105**, 1479 (1957);
- [7] A. Aharoni, J. Appl. Phys. **82**, 1281 (1997);
- [8] E. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, Phys. Rev. **106**, 446 (1957);
- [9] R. Ferré, Computational Materials Science **10**, 278 (1998);
- [10] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, 2a edição, capítulo 9, Ed. Oxford University Press (2000);
- [11] *Introduction to the theory of ferromagnetism*, A. Aharoni, 2a edição, capítulo 9, seção 9.1, Ed. Oxford University Press (2000);

Capítulo 4

Oxidação anódica local: avanços obtidos nesta tese

Este Capítulo é dedicado à discussão dos resultados de oxidação anódica local obtidos durante o desenvolvimento da técnica de litografia discutida no Capítulo 2. A cinética de oxidação do filme de germânio foi investigada pelos modos de não-contato e de contato do microscópio de força atômica. No modo de não-contato foi aplicada uma voltagem pulsada sincronizada com a oscilação da alavanca e no modo de contato foi usada uma voltagem DC. Os resultados foram interpretados levando em consideração o mecanismo de Cabrera-Mott [1] aplicado à interface GeO_2/Ge .

A amostra típica utilizada para investigar a dinâmica do processo de oxidação anódica local é: Si/PMMA(90 nm)/Ge (7 nm), onde o substrato é de silício, a camada de PMMA funciona como “*resist*” para fabricação de micro e nano estruturas pelo processo *bottom-up* [2] e o filme de germânio faz o papel de máscara, na etapa de corrosão por plasma (RIE – Reactive Ion Etchnig), para a camada de PMMA. Este procedimento de fabricação é descrito na Fig. 2.22 do Capítulo 2. No modo de operação de contato do microscópio de força atômica nós usamos sondas com constante de mola de baixa intensidade (0.2 N/m), modelo contAl-G (Budgetsensors). No modo não-contato nós usamos sondas com constante de mola de alta intensidade (42 N/m), modelo Arrow-NCR (Nanoworld).

Durante o processo de oxidação a sonda é aterrada e uma voltagem positiva é aplicada na superfície do filme de germânio, através de um eletrodo fixado com tinta de prata. No modo de contato a força entre sonda e amostra foi ~ 40 nN e no modo não-contato a oscilação da sonda foi de 60% do valor usado para a aquisição da imagem de topografia. Estes parâmetros foram escolhidos após vários testes com o objetivo de aperfeiçoar o procedimento.

4.1 Experimento e discussão

Com o objetivo de investigar as propriedades físicas do processo de oxidação fabricamos uma série de linhas onde vários parâmetros de fabricação foram variados. Estas linhas foram oxidadas em diferentes velocidades para os dois modos de operação do microscópio de força atômica: (i) contato, onde uma voltagem DC é usada para obter a oxidação; (ii) não-contato, onde uma voltagem pulsada, responsável pela oxidação, é aplicada fase com a oscilação da sonda do AFM. A altura e a largura das linhas de óxido de germânio (ver Figs. 4.1 (a) e (b)) foram medidas e o padrão oxidado foi removido seletivamente com água deionizada. Em seguida, a largura e a profundidade das trincheiras (ver Figs. 4.2 (a) e (b)) foram medidas e comparadas com a largura e a altura das linhas de óxido, respectivamente.

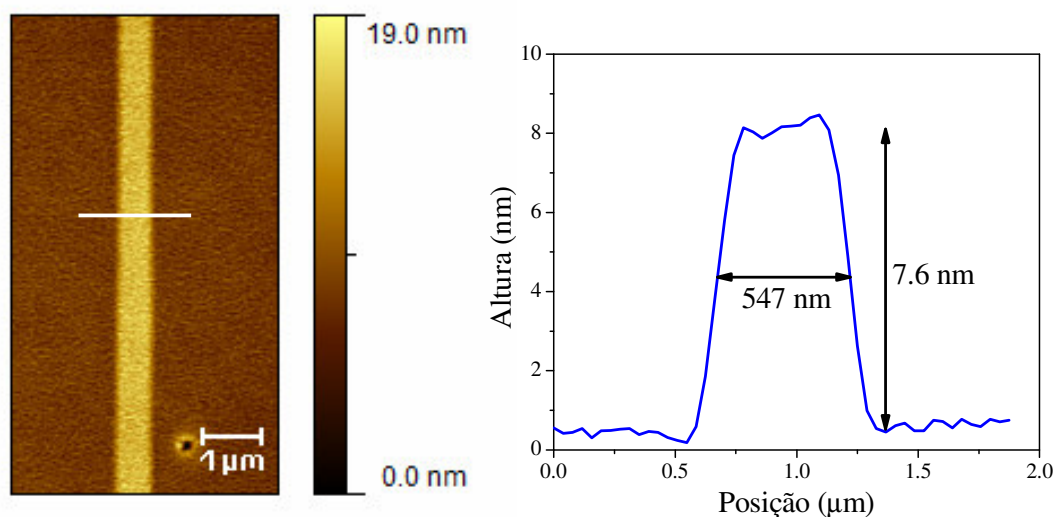


Fig. 4.1: (a) Imagem de topografia de uma linha de óxido de germânio; (b) perfil da altura da região indicada pela linha branca em (a).

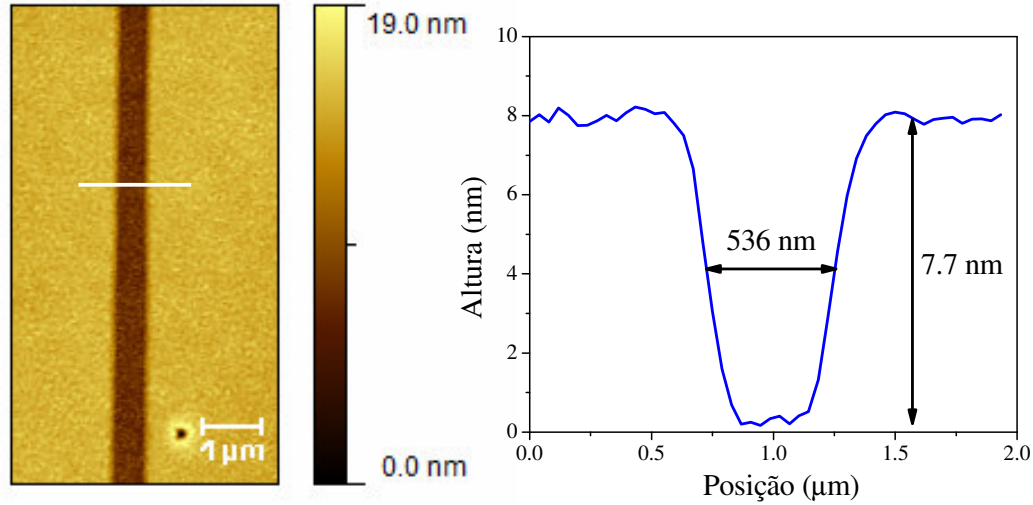


Fig. 4.2: (a) Imagem de topografia de uma trincheira gerada pela oxidação de uma linha de óxido de germânio; (b) perfil da altura da região indicada pela linha branca em (a).

As Figs. 4.3 (a.2) e (b.4) mostram medidas da altura da linha (quadrados abertos) e da profundidade da trincheira (círculos abertos) no caso de oxidação com voltagem pulsada para duas velocidades da sonda diferentes: $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$ (gráfico superior) e $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$ (gráfico inferior). Observe que a dependência da profundidade da trincheira com a amplitude do pulso fica constante para $V \geq 18 \text{ V}$ (no caso de $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$), e $V \geq 20 \text{ V}$ (no caso de $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$). Isto indica que a região do filme de germânio, de 7 nm de espessura, abaixo do óxido fica completamente oxidada para amplitudes de pulsos acima de 18 V com velocidade $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$ e acima de 20 V com velocidade $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$. As Figs. 4.4 (a.2) e (b.4) mostram resultados de altura da linha de óxido (quadrados abertos) e profundidade da trincheira (círculos abertos) no caso de oxidação com voltagem DC para duas velocidades da sonda: $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$ (gráfico superior) e $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$ (gráfico inferior). Para todos os valores de voltagens usados no caso de voltagem DC ($8 \text{ V} < \text{voltagem} < 30 \text{ V}$), a profundidade das trincheiras indica que a região do filme de germânio (7 nm de espessura) abaixo do óxido fica completamente oxidada.

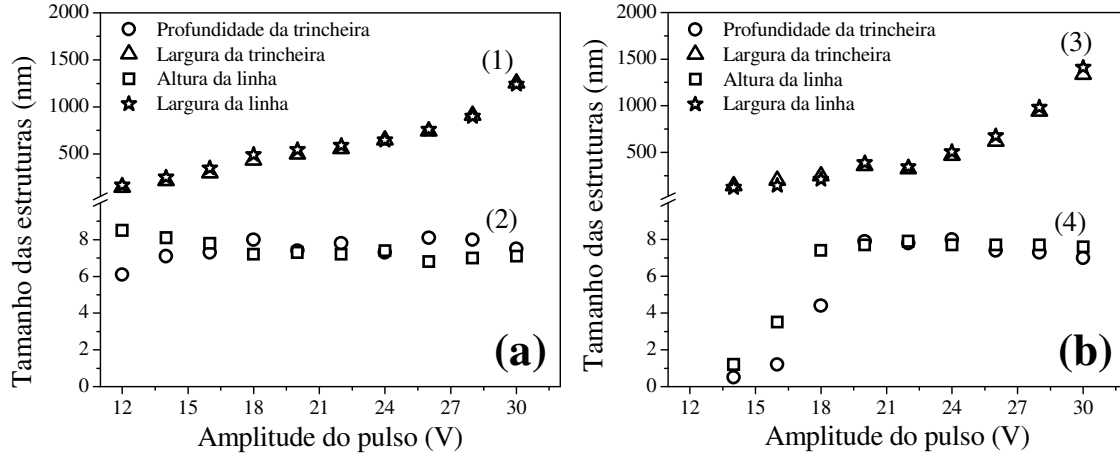


Fig. 4.3: (a) Dependência das larguras (1) e altura/profundidade (2) com a amplitude do pulso para a velocidade da sonda $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$; (b) Dependência das larguras (3) e altura/profundidade (4) com a amplitude do pulso para a velocidade da sonda $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$. A largura do pulso usado neste caso foi de $1 \mu\text{s}$.

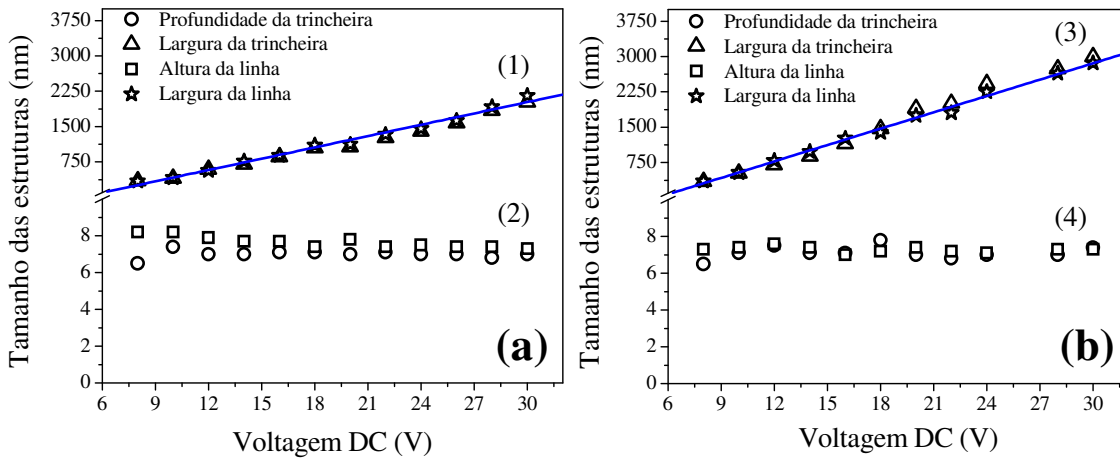


Fig. 4.4: (a) Dependência das larguras (1) e altura/profundidade (2) com a amplitude do pulso para a velocidade da sonda $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$; (b) Dependência das larguras (3) e altura/profundidade (4) com a amplitude do pulso para a velocidade da sonda $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$.

A evidência para a saturação do crescimento vertical do óxido é mostrada no gráfico da profundidade da trincheira, Figs. 4.3 (a.2) e (b.4). O processo de oxidação vertical deixa de existir quando a profundidade da trincheira fica idêntica à espessura do filme de germânio ($\sim 7.7 \text{ nm}$). Como esperado, a voltagem de saturação (V_s) depende da velocidade da sonda: $V_s = 18 \text{ V}$ para $v_{tip} = 0.5 \mu\text{m/s}$, and $V_s = 20 \text{ V}$ para $v_{tip} = 2.0 \mu\text{m/s}$. É interessante observar o comportamento da largura da linha Fig. 4.3 (b.3, estrelas) e da

trincheira Fig. 4.1 (b.3, triângulos) com a amplitude do pulso quando o filme de germânio não fica completamente oxidado. Estas figuras mostram que no modo de oxidação com voltagem pulsada existem dois processos de oxidação diferentes, nas amostras estudadas. No primeiro regime o óxido não atinge a superfície do filme de germânio que está em contato com o PMMA e o processo de oxidação ocorre nas direções verticais e horizontais. O segundo regime de oxidação ocorre após a saturação do crescimento vertical do óxido e todo o processo ocorre na direção lateral, ao longo do plano do filme de germânio. As Figs. 4.3 (a.1) e (b.3) mostram que a largura da trincheira cresce rapidamente para voltagens acima do valor de saturação, ou seja, quando a profundidade da trincheira fica constante. As Figs. 4.4 (a.1) e (b.3) mostram a dependência da largura da linha e da trincheira com a voltagem DC para duas velocidades diferentes da sonda. Observe que neste caso os resultados mostram uma dependência linear, como mostrado pela reta azul.

O modo de oxidação com voltagem DC induz o efeito de acúmulo de cargas espaciais na interface óxido/Ge, criando uma barreira que limita o crescimento do óxido. Estas cargas espaciais acarretam um comportamento linear da taxa de crescimento do óxido com a voltagem aplicada [3]. Uma das grandes vantagens de usar o método de oxidação com voltagem pulsada é que o acúmulo de cargas espaciais na interface óxido/Ge é minimizado, ou até anulado. Durante o intervalo de tempo em que a voltagem do pulso fica ligada, a formação do óxido de germânio é iniciada. Os íons OH^- , originados da camada de água na superfície da amostra, precisam atravessar o óxido em formação e chegar à superfície do filme de germânio para continuar o processo de oxidação. À medida que a espessura do óxido aumenta os íons OH^- precisam atravessar um caminho cada vez maior e isto acarreta o aprisionamento de cargas ao longo da camada de óxido. Isto leva à formação de uma barreira de potencial na interface

óxido/Ge que impede a passagem dos íons OH^- necessários para o processo de oxidação [4]. Durante o intervalo de tempo em que a voltagem do pulso fica desligada, existe uma recombinação dos íons OH^- e H^+ fazendo com que as cargas espaciais sejam minimizadas ou desapareçam [4]. Assim, no próximo ciclo da voltagem pulsada, a barreira de potencial que impede os íons OH^- de continuar o processo de oxidação na interface óxido/Ge ficará minimizada ou anulada. Portanto, o uso de voltagem DC favorece o acúmulo de cargas espaciais durante o processo de oxidação e a voltagem pulsada minimiza este efeito [3, 5 – 8]. A voltagem pulsada usada no processo de oxidação anódica local desta tese é caracterizada por um *duty cycle* de 30%, isto é, durante 30% do período do pulso a voltagem positiva fica aplicada na superfície do filme de germânio e nos outros 70% do período a superfície de germânio fica aterrada.

Nós usamos o mecanismo de Cabrera-Mott [1], que considera o processo de oxidação assistido por campo elétrico, para explicar os resultados da dependência do volume do óxido em função da amplitude do pulso, que deve ser válido na ausência de cargas espaciais.

A voltagem aplicada entre a sonda (aterrada) e a superfície do filme de germânio (potencial positivo) é suficientemente forte para ionizar a água no menisco que se forma entre a sonda e a superfície do filme de germânio (ver Fig. 2.20 do Capítulo 2). Com o objetivo de interpretar os resultados apresentados acima vamos fazer as seguintes suposições:

- (i) O crescimento de óxido é devido ao transporte dos íons de OH^- através do filme de óxido até a interface óxido/Ge. No trabalho original de Cabrera-Mott, eles assumem que os íons ficam fixos e os elétrons se movem.

- (ii) O transporte dos ânions através do óxido é induzido pelo alto campo elétrico criado pela voltagem aplicada. Este campo chega a valores da ordem de 10^8 V/m.
- (iii) Os ânions difundem dentro do óxido pelo mecanismo de *hopping* entre sítios adjacentes [1], separados por uma distância a .

Partindo destas suposições e considerando que a barreira de energia de ativação necessária para o íon realizar o *hopping* é dada por U , a probabilidade de um ânion mover de um sítio para outro adjacente é dada por:

$$P = v \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

onde v é a frequência de tentativas, k_B e T são a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente. O campo elétrico aplicado diminui a barreira de energia U por uma quantidade de $\frac{qaE}{2}$, onde q é a carga do ânion. Então, a probabilidade de *hopping* dada pela Eq. 4.1 fica:

$$P = v \exp\left(-\frac{U - \frac{qaE}{2}}{k_B T}\right) = v \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right). \quad (4.2)$$

Considerando que o processo de oxidação é explicado pelo fluxo de íons através da interface óxido/Ge, nós podemos definir a taxa volumétrica do fluxo de ânions ($\Delta\phi$) como sendo o volume de ânions ΔV que passa por uma seção de área ΔA por unidade de tempo (ver Fig. 4.5). Assim a equação para $\Delta\phi$ fica:

$$\Delta\phi = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \vec{u} \cdot \vec{\Delta A}, \quad (4.3)$$

onde $\vec{u}$ é a velocidade de deriva dos íons através da área $\vec{\Delta A}$. Assumindo que esta velocidade de deriva é proporcional à probabilidade de *hopping*, temos que:

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right). \quad (4.4)$$

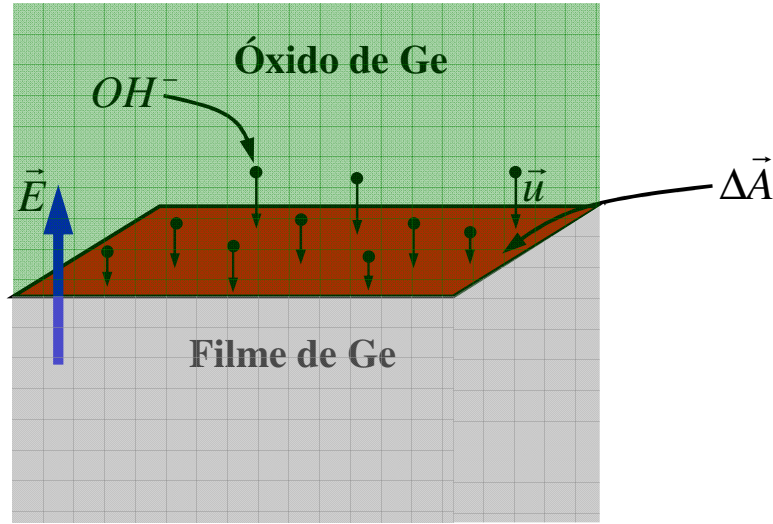


Fig. 4.5: Ilustração do processo de oxidação, induzida por campo elétrico, do filme de germânio que ocorre na interface óxido/Ge.

Considere que o fluxo de íons, cuja direção é dada por $\vec{u}$, é perpendicular à área $\Delta\vec{A}$. Considere também que o volume do óxido $\Delta V_{\text{óxido}}$ formado pelos ânions que passam pela interface óxido/Ge é proporcional ao volume ΔV na Eq. 4.3, então podemos escrever:

$$\Delta V_{\text{óxido}} = \alpha \Delta V = \alpha \Delta t \Delta A u, \quad (4.5)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade. Portanto, usando as Eqs. 4.4 e 4.5 o volume do óxido crescido pode ser escrito como:

$$\Delta V_{\text{óxido}} = \Delta V_{\text{óxido}}^* \exp\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right), \quad (4.6)$$

$$\text{onde } \Delta V_{\text{óxido}}^* = \Delta t \Delta A u_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right).$$

A Fig. 4.5 ilustra o fluxo de íons OH^- da região oxidada para o filme de germânio, que é induzido pelo campo elétrico aplicado, através da seção de área $\Delta\vec{A}$.

Observe que a velocidade de deriva dos íons OH^- também é ilustrada na Fig. 4.5. A Fig. 4.6 mostra o perfil da altura de uma linha oxidada (curva azul) com voltagem pulsada e o perfil da profundidade da trincheira (curva vermelha) obtida com a remoção seletiva do óxido da curva azul. Este resultado corresponde aos dados da Fig. 4.3 (b.4) para a amplitude do pulso de 18 V. Observe que o filme de germânio não foi completamente oxidado e o volume do óxido acima da superfície de germano (linha $y = 0$ na Fig. 4.6) é maior do que aquele da trincheira. No regime em que ocorre apenas oxidação lateral ($V > 18$ volts na Fig. 4.3 (b.4)) ambos a altura da linha e a profundidade da trincheira ficam iguais. Isto indica que a diferença de volume de óxido entre a região acima e abaixo da superfície de germânio ocorre apenas no primeiro regime de oxidação ($V \leq 18$ volts na Fig. 4.3 (b.4)).

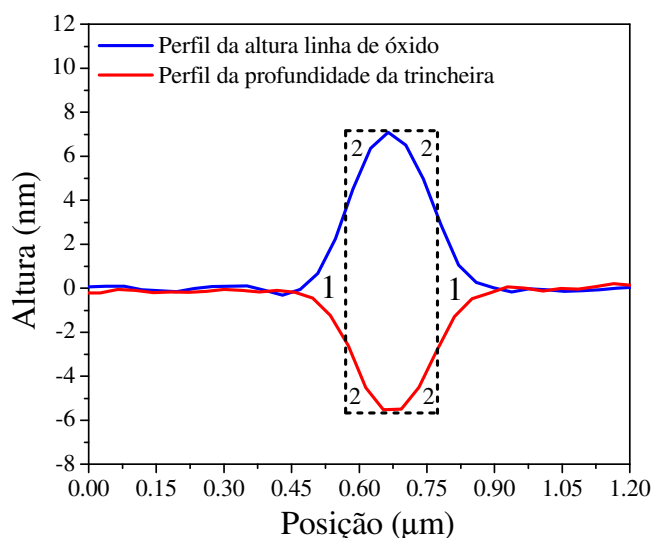


Fig. 4.6: Resultados experimentais de perfis da altura da linha de óxido e da profundidade da trincheira. Estas estruturas foram obtidas com voltagem pulsada (amplitude do pulso = 18 V), largura do pulso = 1 μs e velocidade da sonda = 2 μm/s.

O retângulo tracejado na Fig. 4.6 indica como o volume de óxido por unidade de comprimento ($\frac{\Delta V_{\text{óxido}}}{L}$), onde L é o comprimento da linha, é calculado de forma aproximada. O lado menor é a largura à meia altura da linha ou da trincheira. O lado maior é a soma da altura da linha com a profundidade da trincheira. Observe que a área

entre as curvas azul e vermelha que está fora do retângulo tracejado (região numerada com 1) é aproximadamente a mesma da aérea que está fora das curvas azul e vermelha e dentro do retângulo (região numerada com 2). A Fig. 4.7 mostra a dependência de $\frac{\Delta V_{\text{óxido}}}{L}$ em função da amplitude do pulso no caso dos resultados de oxidação da Fig.

4.3 (b.4). As curvas vermelha e preta na Fig. 4.7 correspondem aos melhores ajustes exponenciais dos resultados experimentais usando a seguinte equação:

$$\frac{\Delta V_{\text{ox}}}{L}(V) = \text{amp}(e^{\alpha V} - 1), \quad (4.7)$$

onde amp e α são constantes. Esta forma específica de equação envolvendo a exponencial foi escolhida pelo fato de que $\frac{\Delta V_{\text{ox}}}{L}(V = 0) = 0$, ou seja, se não existe voltagem aplicada, então nenhum óxido deve ser gerado. Os valores dos parâmetros obtidos com os ajustes das curvas vermelha e azul foram: $\text{amp}_1 = 0.333$, $\alpha_1 = 0.490$ e $\text{amp}_2 = 151$, $\alpha_2 = 0.164$. Dois regimes são claramente observados: para $V \leq 20$ volts o volume de óxido crescido por unidade de comprimento da linha mostra um rápido crescimento exponencial ($\alpha_1 = 0.490$), enquanto para $V > 20$ volts os resultados mostram um crescimento exponencial mais lento ($\alpha_2 = 0.164$). Esta diferença na taxa de crescimento do volume do óxido pode ser explicada pelo fato de que no 1º regime ($V \leq 20$ volts) o crescimento do óxido ocorre nas direções vertical e horizontal, assim o volume cresce mais “rápido”, enquanto que no 2º regime ($V > 20$ volts) o processo de oxidação ocorre apenas na horizontal, pois o crescimento vertical está saturado (ver Fig. 4.3 (b.4)).

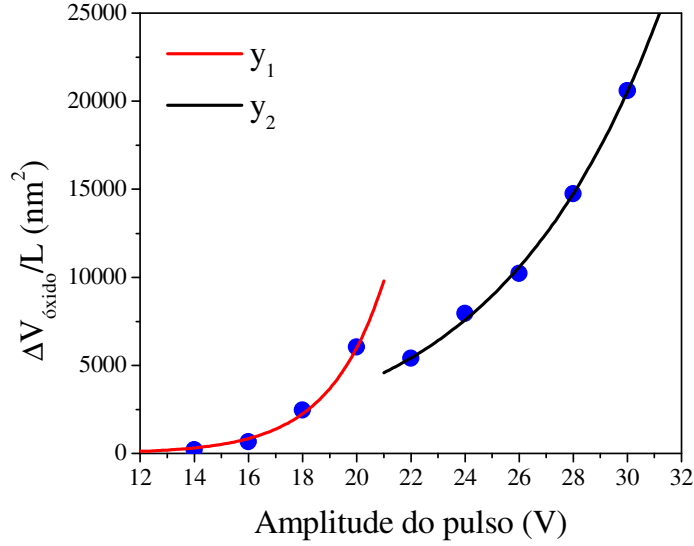


Fig. 4.7: Resultados experimentais do volume de óxido crescido por unidade de comprimento da linha em função da amplitude do pulso. A ilustração de como os pontos foram calculados é mostrada na Fig. 4.6.

As curvas vermelha e preta são exponenciais do tipo: $\frac{\Delta V_{\text{ox}}}{L}(V) = \text{amp}(e^{\alpha V} - 1)$, onde $\text{amp}_1 = 0.333$, $\alpha_1 = 0.490$ e $\text{amp}_2 = 0.164$, $\alpha_2 = 0.164$.

Considere que o campo elétrico E na Eq. 4.6 possa ser escrito como $E = \frac{V}{z}$,

onde V é a amplitude do pulso da voltagem aplicada entre a sonda e a superfície de germânio e z é uma distância efetiva ao longo da linha do campo elétrico. Com isso a Eq. 4.6 fica:

$$\Delta V_{\text{óxido}} = \Delta V_{\text{óxido}}^* \exp\left(\frac{a}{z} \frac{qV}{2k_B T}\right). \quad (4.7)$$

As formas exponenciais ajustaram de forma excelente os resultados experimentais na Fig. 4.7, indicando que o processo de oxidação deve ser explicado pelo mecanismo de *hopping* proposto por Cabrera e Mott (ver Eq. 4.7). Comparando o coeficiente da exponencial da Eq. 4.7 com os resultados da Fig. 4.7, temos que ($\frac{q}{2k_B T} = 19.32 \text{ volts}^{-1}$):

para o 1º regime do processo de oxidação $\left(\frac{z}{a}\right)_1 = 39.4$ e para o 2º regime $\left(\frac{z}{a}\right)_2 = 117.8$.

Em resumo, neste capítulo apresentamos resultados experimentais onde parâmetros importantes do processo de nanofabricação utilizando a técnica de anodização local com sonda de AFM são interpretados quantitativamente. Esta é uma das contribuições desta tese, pois além de desenvolver o processo avançamos na etapa de entendimento teórico dos fenômenos. Qualquer processo de nanofabricação, para ser reprodutivo e útil deve ser baseado em procedimentos facilmente copiados ou adaptados e baseado em uma interpretação física dos fenômenos.

Referências:

- [1] N. Cabrera and N.F. Mott, Rep. Prog. Phys., **12**, 163 (1949);
- [2] M. Rolandi, C. F. Quate, and H. Dai, Adv. Mater. **14**, 191 (2002);
- [3] E. Dubois, J.L. Bubendor., J. Appl. Phys. **87**, 8148 (2000);
- [4] X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee, Appl. Phys. Lett. **91**, 243101 (2007);
- [5] J.A. Dagata, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, J. Appl. Phys. **84**, 6891 (1998);
- [6] F. Pérez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J.A. Dagata, Appl. Phys. Lett. **75**, 199 (1999);
- [7] M. Calleja, R. Garcia, Appl. Phys. Lett. **76**, 3427 (2000);
- [8] J.F. Lin, C.K. Tai, S.L. Lin, J. Appl. Phys. **99**, 054312 (2006);

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Esta tese de doutorado em física foi desenvolvida tendo em vista três aspectos importantes: (1) Desenvolvimento de técnicas de fabricação de estruturas magnéticas confinadas em escala nanométrica; (2) Desenvolvimento de técnicas de caracterização das propriedades magnéticas das estruturas fabricadas e (3) Desenvolvimento de modelos físicos que pudessem interpretar os fenômenos investigados.

A etapa de desenvolvimento da técnica de fabricação foi a que apresentou os maiores desafios, pois iniciamos as atividades de nanofabricação sem experiência prévia no nosso grupo e tivemos que aprender praticamente todas as etapas a partir de um nível muito inicial. É importante ressaltar o aprendizado inicial que tivemos no Laboratório de Microscopia de Força Atômica do LNLS, sob coordenação do Dr. Gilberto de Medeiros Ribeiro. Outro desafio que tivemos foi desenvolver técnicas suficientemente sensíveis para detectar processos de reversão da magnetização em estruturas tão pequenas. Para isto utilizamos medidas de transporte magnético onde se utilizou o efeito da Magnetoresistência Anisotrópica (AMR) como sonda da magnetização nos nanofios. O desafio de desenvolver os eletrodos também exigiu muita criatividade, pois não dispúnhamos de uma técnica para produzir eletrodos de contatos com dimensões em escala submilimétrica. Iniciamos com máquinas de microsoldas até chegarmos à utilização de máscaras de sombra que foram fabricadas em moldes de aço inoxidável com espessuras de algumas dezenas de micrômetros. A utilização de técnicas tão diversas como: *sputtering*, *spin coating*, *reactive ion etching*, microscopia por força atômica, anodização, etc., se constituiu num aprendizado sem dúvida muito importante. Por último, destacamos o desenvolvimento de modelos físicos para entender

quantitativamente não apenas os fenômenos magnéticos investigados como também os resultados obtidos pela técnica de oxidação anódica local.

Na primeira etapa foram desenvolvidas três técnicas de litografia usando o microscópio de força atômica (MFA). A litografia mecânica usando o MFA mostrou ser uma técnica simples de implementar e capaz de gerar estruturas mesoscópicas sobre superfícies mecanicamente “moles”. No entanto este tipo de litografia apresenta sérias desvantagens, tais como excessivo desgaste das sondas do MFA e dificuldades na reprodutibilidade dos padrões geométricos da litografia. As outras duas técnicas de litografia são baseadas no processo de oxidação anódica local de um filme de germânio que funciona como uma máscara, onde foram utilizadas tensões DC e uma variante desta técnica utilizou-se voltagem pulsada. Para gerar os pulsos foi construído um circuito baseado na lógica de comparador de voltagem. Para um mesmo conjunto de parâmetros (voltagem e velocidade da sonda) o modo de oxidação com voltagem DC mostrou ser capaz de oxidar regiões de dimensões maiores do que com o modo de voltagem pulsada. Assim, o modo de oxidação com voltagem DC é indicado para oxidar áreas de dimensões maiores do que $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, enquanto que o método com voltagem pulsada é útil para gerar estruturas na dimensão de nanômetros. Com as técnicas de litografia desenvolvidas nesta tese fabricamos estruturas magnéticas com confinamento lateral pelo processo *bottom-up*. Micro e nanofios magnéticos de *Permalloy* ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) foram fabricados e o fenômeno da nucleação da magnetização foi observado nestas estruturas através de medidas de magnetoresistência. O modelo de Stoner-Wohlfarth foi usado para explicar os resultados experimentais. No entanto verificamos que este modelo consegue apenas descrever nossos resultados de forma qualitativa. Verificamos também que a dependência angular do campo de transição dos nossos dados experimentais é diferente daquela obtida com o modelo de Stoner-Wohlfarth. Por isto, a

teoria dos modos de nucleação da magnetização desenvolvida por Brown foi usada para explicar nossos resultados. Observamos que devido à relação entre os valores das dimensões geométricas (comprimento, largura e espessura) dos nanofios, o modo de nucleação da magnetização em nossas amostras é o *buckling*. Neste caso vimos que o valor do número de onda k que caracteriza o modo *buckling* possui uma relação direta com o comprimento do fio. A interpretação correta da dependência angular do campo de reversão em nanofios de seção retangular não havia sido feita até então. Os trabalhos publicados sobre o assunto utilizam o modo de *curling* (desenvolvido para simetrias cilíndricas) para interpretar de maneira equivocada os resultados experimentais.

Com o objetivo de estudar as propriedades estatísticas do valor do campo de transição, realizamos inúmeras medidas de magnetoresistência fixando-se a posição angular. Os histogramas do campo de transição foram obtidos para diferentes direções do campo magnético aplicado (φ_H). Com isso foi possível constatar que os valores do campo de transição possuem uma variância em torno de um valor médio e que sua distribuição (histograma) depende de φ_H . Para $\varphi_H \sim 45^\circ$ a largura do histograma é máxima. O comportamento estatístico foi interpretado de forma qualitativa a partir de argumentos de competição entre a energia térmica e a barreira de energia que existe antes da nucleação da magnetização.

Com o objetivo de observar o comportamento do campo de transição quando a largura do fio magnético aumenta, medidas de magnetoresistência foram realizadas em um microfio de *Permalloy* de largura $w \sim 3.5 \mu\text{m}$. Verificamos que para esta dimensão não existe dependência angular do campo de transição, ou seja, ele possui aproximadamente o mesmo valor independente da direção do campo magnético aplicado. Também foi mostrado experimentalmente que a anisotropia no plano do

campo de transição para os nanofios estudados nesta tese não apresenta variação com a temperatura até 77 K.

Outro sistema investigado nesta tese foi um microfio de *Permalloy* de comprimento $l = 18 \mu\text{m}$, largura $w = 2.5 \mu\text{m}$ e espessura $t = 12 \text{ nm}$ litografado sobre um substrato formado por um filme de YIG-Bi (granada de ítrio e ferro dopada com bismuto). Este substrato possui uma forte anisotropia magnética perpendicular à superfície, ou seja, existe um forte campo magnético perpendicular ao plano da amostra originado do substrato que é aplicado ao microfio. Ao comparar os resultados de magnetoresistência deste microfio com um outro fio de dimensões equivalente, depositado sobre um substrato de silício, verificamos que a anisotropia perpendicular do YIG-Bi modificou as propriedades magnéticas do microfio de *Permalloy* fazendo com que seu campo de saturação aumentasse de aproximadamente 10 vezes e sua coercividade praticamente anulada. Este é um resultado que deverá ser devidamente analisado.

Por fim, investigamos o processo de oxidação anódica local usando o microscópio de força atômica utilizado como ferramenta de litografia para fabricação das estruturas estudadas nesta tese. Nestes experimentos fomos capazes de verificar o efeito do acúmulo de cargas espaciais no modo de oxidação com voltagem DC, enquanto que com voltagem pulsada verificamos que o mecanismo de oxidação por *hopping*, proposto por Cabrera e Mott, é dominante. Também foram observados dois regimes de oxidação, onde o primeiro é caracterizado pelo crescimento de óxido nas direções vertical e horizontal e no segundo regime, devido à saturação do crescimento vertical, existe apenas oxidação na direção horizontal. Como esperado, a voltagem necessária para provocar a saturação da oxidação na vertical depende da velocidade da sonda.

Como perspectiva para a investigação das propriedades magnéticas de sistemas confinados lateralmente temos a observação do modo de nucleação da magnetização coerente nos nanofios. Isto seria conseguido variando os parâmetros de comprimento, largura e espessura. Outro ponto importante é verificar o comportamento do número de onda k , que caracteriza o modo de nucleação *buckling*, para diferentes regimes de comprimento, fixando a largura e a espessura. Estudar o comportamento do histograma do campo de transição para temperatura do nitrogênio líquido. Os nanofios estudados nesta tese são compostos de apenas uma camada de *Permalloy*. Outros efeitos, tais como *exchange bias* e acoplamento entre camadas magnéticas podem ser investigados no regime de confinamento lateral. Para atingir a escala de litografia por oxidação anódica local, desenvolvida nesta tese, abaixo de 100 nm é imprescindível diminuir a rugosidade do filme de germânio depositado sobre a camada de PMMA. Assim podemos depositar um filme de ~2 nm de germânio e obter uma camada contínua para a geração da máscara de litografia.

Em resumo, com o trabalho realizado nesta tese de doutorado temos artigos publicados (Phys. Rev. B **78**, 024423 (2008) e J. Appl. Phys. **103**, 114306 (2008)), em processo de submissão (“Nanofabrication by local anodic oxidation of germanium thin films” para a revista Nanotechnology e “Magnetization reversal in single ferromagnetic rectangular nanowires” para a conferência *International Conference on Magnetism - ICM 2009*) e os resultados do histograma do campo de nucleação e das medidas de magnetoresistência nos microfios de Permalloy depositados sobre o substrato de YIG-Bi serão usados para publicar dois outros artigos. Do ponto de vista de desenvolvimento do processo de nanofabricação estamos em contato com a Diretoria de Inovação e Empreendedorismo da UFPE com o objetivo de viabilizar o depósito de uma patente.

Apêndice A

Detalhes técnicos sobre o processo de litografia

Neste Apêndice estão descritos algumas etapas importantes do processo de litografia desenvolvido durante o trabalho de tese. Muitos dos parâmetros físicos descritos provavelmente não estão completamente otimizados, mas os seus valores foram suficientes para obter resultados satisfatórios.

A.1 Preparação do substrato

Para retirar resíduos orgânicos o substrato é inicialmente colocado num banho ultrassônico de acetona durante 10 min. Em seguida a superfície do substrato é esfregada, em uma única direção, com cotonete umedecido em acetona. Para retirar resíduos de algodão na superfície o substrato é colocado no banho ultrassônico de acetona por mais 5 min.

Para remover resíduos iônicos usamos uma solução do detergente AQUATEC do fabricante MANOSTAT com concentração de 25% vol. em H₂O deionizada. Esse detergente é livre de íons, de fosfato, possui PH neutro e é biodegradável. O substrato é colocado em banho ultrassônico por 10 min nessa solução. Depois a superfície do substrato é esfregada, em uma única direção, com cotonete molhado da solução de detergente. Para retirar os resíduos de algodão o substrato é lavado no banho ultrassônico da solução de detergente por mais 5 min.

Por fim é necessário retirar o excesso de detergente na superfície do substrato. Para isso o substrato é lavado com acetona no banho ultrassônico por 10 min. Depois o substrato é lavado por mais 5 min numa nova solução de acetona no banho ultrassônico. Nesta etapa não é necessário mais esfregar a superfície do substrato com cotonete. Em

seguida o substrato é colocado num banho de isopropanol e depois secado com nitrogênio.

OBS.: Quando se faz medidas de transporte elétrico é necessário depositar uma camada de SiO₂ para garantir o isolamento elétrico do substrato de silício. Esse filme isolante é depositado com a técnica de *sputtering* RF nas seguintes condições:

- modo de deposição: RF forward power;
- potência = 50 W;
- fluxo de Ar = 550 sccm;
- pressão de base = 1×10^{-6} Torr;
- tempo de deposição = 45 min (~ 100 nm);

A.2 Preparação da solução de polimetilmetacrilato (PMMA)

O polímero usado para preparar a solução possui peso molecular de 996 000 comprado da empresa Aldrich. Para dissolver o PMMA foram usados dois solventes com temperaturas de evaporação diferentes, tetrahidrofurano ($T_{\text{evap}} = 66^{\circ} \text{C}$, em 1 atm) e anisol ($T_{\text{evap}} = 155,5^{\circ} \text{C}$, em 1 atm). As concentrações usadas foram de 400 mg de PMMA em 10 ml de tetrahidrofurano e 2% em massa para o solvente anisol. As Figs. A.1 (a) e (b) mostram as superfícies do filme de PMMA depositados pela técnica de *spin coating*. A velocidade angular usada foi de 1000 rpm e 2000 rpm para a amostra com tetrahidrofurano e anisol, respectivamente, ambas com 40 s de tempo de rotação. Para caracterizar a rugosidade da superfície irei usar dois parâmetros chamados de Ra e Rms cujas equações são:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_i^N |\bar{z} - z_i|, \quad (\text{A.1})$$

$$Rms = \sqrt{\sum_i^N \frac{(\bar{z} - z_i)^2}{N}}, \quad (\text{A.2})$$

onde N é o número total de pontos que compõe a imagem ou região selecionada, z_i é a

altura do ponto i e $\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_i^N z_i$ é a altura média da imagem.

Para realizar a deposição do filme de PMMA a superfície do substrato é completamente coberta com a solução, só então o *spin coater* é ligado na velocidade angular desejada durante 40 s. Em seguida a amostra é colocada na chapa quente a uma temperatura de 90⁰ C durante 5 min. Como mostrado na Fig. A.1 (a) a superfície do filme originado do solvente tetrahidrofurano apresenta uma rugosidade elevada ($R_a = 28.6$ nm, $R_{ms} = 42.2$ nm) com buracos uniformemente distribuídos. Isso pode ser explicado pela rápida evaporação do solvente que possui uma baixa temperatura de evaporação. Na Fig. 1 (b) está mostrado a superfície do filme PMMA dissolvido em anisol com uma baixa rugosidade ($R_a = 0.269$ nm, $R_{ms} = 0.336$ nm). O solvente usado para preparar a solução de PMMA foi o anisol, pois o filme formado por este solvente apresentou uma baixíssima rugosidade como mostrado na Fig. 1 (b).

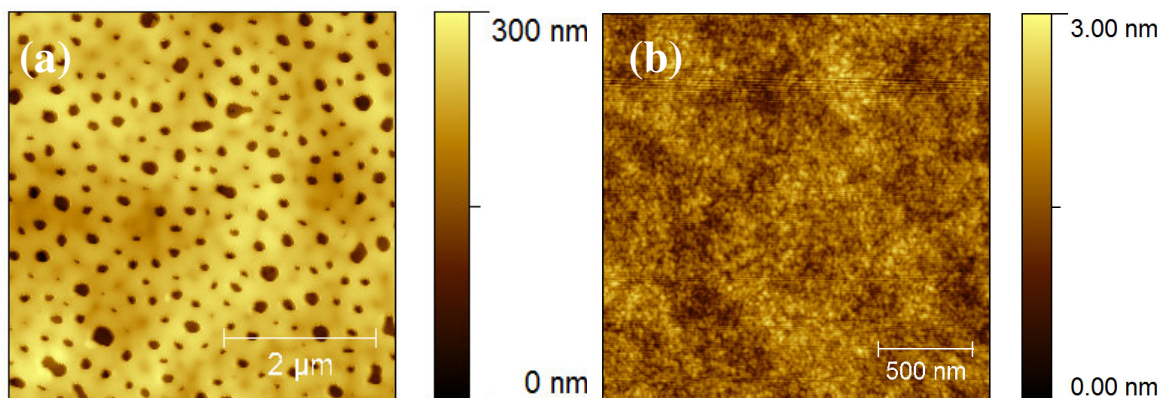


Fig. A.1: Superfície do filme de PMMA depositado pela técnica de *spin coating* sobre substrato de silício obtida após a evaporação do solvente; (a) caso do PMMA dissolvido em tetrahidrofurano, velocidade angular de deposição = 1000 rpm. $R_a = 28.6$ nm, $R_{ms} = 42.2$ nm; (b) caso do polímero dissolvido em anisol e depositado a 2000 rpm. $R_a = 0.269$ nm, $R_{ms} = 0.336$ nm.

A concentração da solução e a velocidade angular durante a deposição influenciam principalmente a espessura final do filme de PMMA. Para uma

concentração fixa em 2% em massa a espessura do filme de PMMA foi medida para diferentes velocidades de rotação do *spin coater* (ver Fig. A.2). Para medir a espessura final foram depositados filmes de PMMA com diferentes velocidades em substratos de silício. Em seguida foram feitos 3 rasgos na superfície do filme de PMMA de cada amostra com uma pinça metálica. As espessuras foram medidas por AFM e a média é mostrada em função da velocidade angular no gráfico da Fig. A.2. A linha cheia é um guia para os olhos.

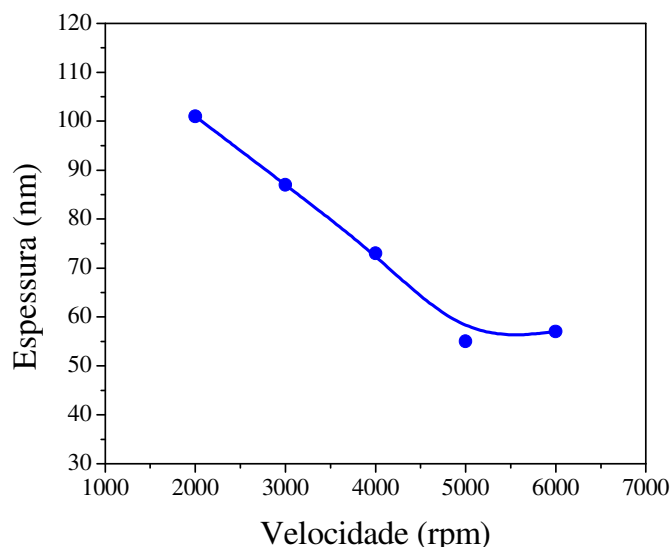


Fig. A.2: Dependência da espessura da camada de PMMA, com concentração de 2% em massa dissolvido em anisol, em função da velocidade angular.

A.3 Deposição do filme de germânio

Antes de depositar o filme de germânio sobre o filme de PMMA é importante aquecer a amostra na chapa quente a 90 °C durante 5 min. Esse procedimento é necessário para evaporar todo o solvente do PMMA e não contaminar a câmara de deposição. A camada de germânio é depositada através da técnica de *sputtering* RF sob as seguintes condições:

- modo de deposição: RF forward power;
- potência = 20 W;

- potência refletida = 2 W;
- voltagem de bias = -115 V;
- fluxo de Ar = 600 sccm;
- pressão de base = 1×10^{-6} Torr;
- tempo de deposição = 1.5 min (~ 7 nm);

A imagem da Fig. A.3 (a) é a mesma da Fig. A.1 (b) e foi repetida numa escala vertical diferente para efeito de comparação. A imagem da Fig. A.3 (b) mostra a superfície do filme de germânio depositado sobre o filme de PMMA da Fig. A.3 (a). Os parâmetros que caracterizam a rugosidade da superfície da camada de germânio são $R_a = 0.532$ nm e $R_{ms} = 0.663$ nm. A superfície do filme de germânio possui uma rugosidade muito maior do que a rugosidade da superfície do filme de PMMA ($R_{aGe} = 1.98 R_{aPMMA}$ e $R_{msGe} = 1.97 R_{msPMMA}$). Isso é explicado pela alta energia cinética que os átomos de germânio adquirem no processo de deposição da técnica *sputtering* capaz de agredir a superfície do filme de PMMA e então exibindo uma rugosidade maior do que a superfície do PMMA antes da deposição do filme de germânio. O ideal é usar uma técnica de deposição que resulte em filmes de Ge com menor rugosidade, entre estas técnicas destacamos a evaporação por feixe de elétron.

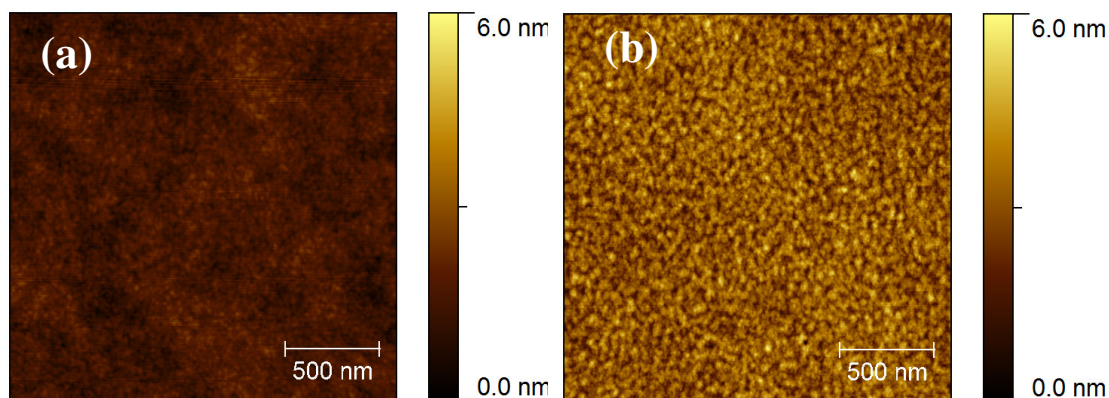
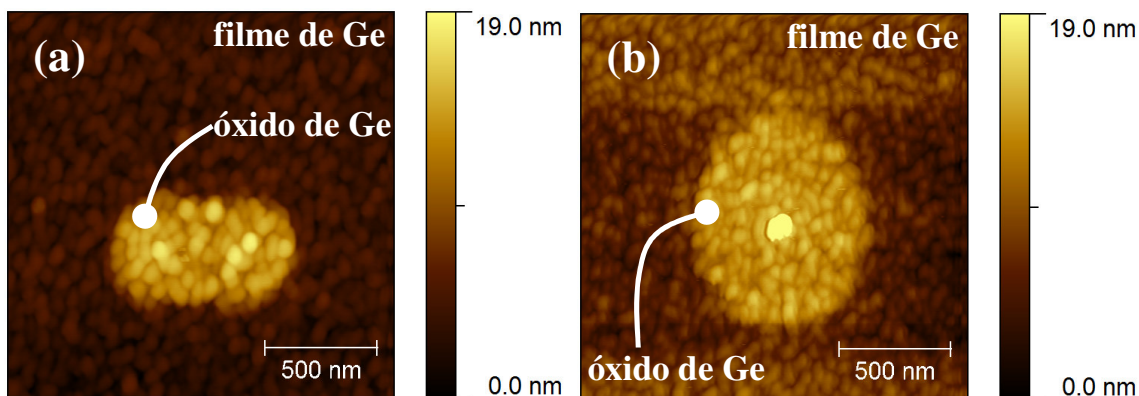


Fig. A.3: Imagens de Microscopia de Força Atômica; (a) superfície do filme de PMMA depositado por *spin coating* sobre silício; (b) superfície do filme de germânio depositado sobre o filme de PMMA do item (a). As escalas verticais de cor foram ajustadas para os mesmos valores.

A.4 Oxidação local do filme de germânio

A oxidação local usando o Microscópio de Força Atômica (MFA) do filme de germânio deve ser realizada no mesmo dia em que o filme for depositado, pois o processo de oxidação natural pode fazer com que a camada de germânio fique completamente oxidada em alguns dias. O meio eletrolítico onde ocorre a oxidação anódica local é a fina camada de água que se forma na superfície do filme de germânio devido à umidade dentro da câmara ambiental. Esta umidade é controlada pelo sistema descrito na seção A.8. As imagens da Fig. A.4 mostram exemplos de oxidação local usando o MFA na superfície de um filme de germânio de ~ 7 nm de espessura que foi depositado sobre um filme de PMMA. As Figs. A.4 (a) e (b) mostram um exemplo de oxidação onde é possível observar que a superfície da região oxidada possui a mesma estrutura de grãos do filme de germânio, mostrando a semelhança da rugosidade. A Fig. A.4 (c) mostra uma estrutura de óxido usada para fabricar as amostras para medidas de transporte elétrico. Essa estrutura é composta por dois retângulos da ordem de $30 \times 60 \mu\text{m}^2$, que aparecem parcialmente nas partes superior e inferior da imagem, unidos pelo micro/nano fio.



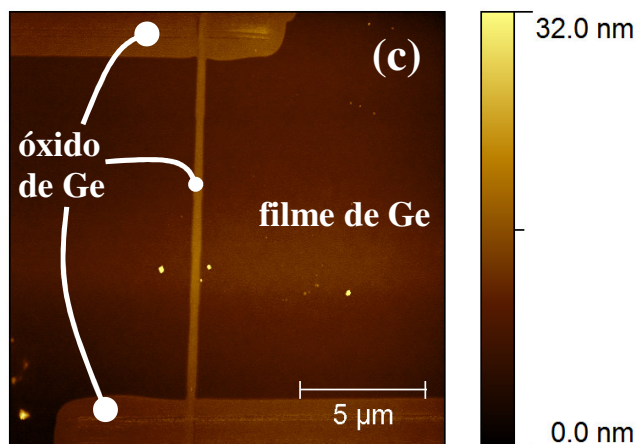
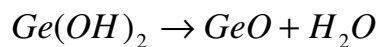
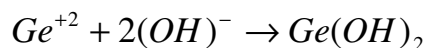
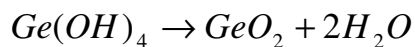
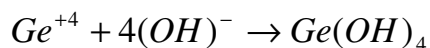


Fig. A.4: Exemplos de oxidação local usando o Microscópio de Força Atômica na superfície de um filme de germânio depositado sobre um filme de PMMA; (a), (b) nano estruturas de óxidos mostrando a similaridade das rugosidades da superfície do óxido e do filme de germânio; (c) estrutura usada para fabricação dos fios para medidas de transporte elétrico. Observe a uniformidade do fio de Ge obtida pela técnica de OAL.

A.5 Remoção do óxido de germânio

Os estados iônicos possíveis para o germânio são Ge^{+4} e Ge^{+2} de forma que as possíveis reações com a água são:



Portanto, os possíveis óxidos gerados pela oxidação do germânio são GeO_2 e GeO , sendo que a forma mais estável é o dióxido de germânio. Ambos são solúveis em água. Assim, para remover os óxidos de germânio originados da oxidação anódica local basta mergulhar a amostra por 10 min dentro de um béquer com água deionizada. A imagem da Fig. A.5 (a) corresponde à mesma amostra da Fig. A.4 (c) após a remoção do óxido. As imagens das Figs. A.5 (b) e (c) correspondem a região superior da Fig. A.5 (a) como indicado com as linhas pontilhadas. Essas imagens mostram detalhes da rugosidade da superfície do PMMA após a retirada do óxido. No caso da Fig. A.5 (b) os parâmetros

que caracterizam a rugosidade da superfície de PMMA delimitada pelo retângulo branco são $R_a = 0.53$ nm e $R_{ms} = 0.66$ nm. Isso mostra que a rugosidade da superfície do PMMA após a remoção do óxido é maior do que antes de depositar o filme de germânio (ver Fig. A.2 (b)). Esse aumento de rugosidade pode ser explicado pela deformação sofrida pela superfície do filme de PMMA devido aos impactos dos átomos de germânio durante a deposição por *sputtering*. Nas imagens das Figs. A.5 (b) e (c) é possível observar marcas na superfície do PMMA das oxidações realizadas nessas regiões. A linha de óxido que originou a trincheira após remover o óxido foi feita usando a técnica de oxidação anódica local com voltagem pulsada que evita a formação de cargas espaciais durante o processo de oxidação. No caso das regiões retangulares a oxidação é realizada com a técnica de voltagem constante, onde neste caso as cargas espaciais estão presentes. Essas cargas diminuem a taxa de oxidação e podem formar uma barreira de potencial elétrico impedindo que a camada de germânio seja oxidada completamente.

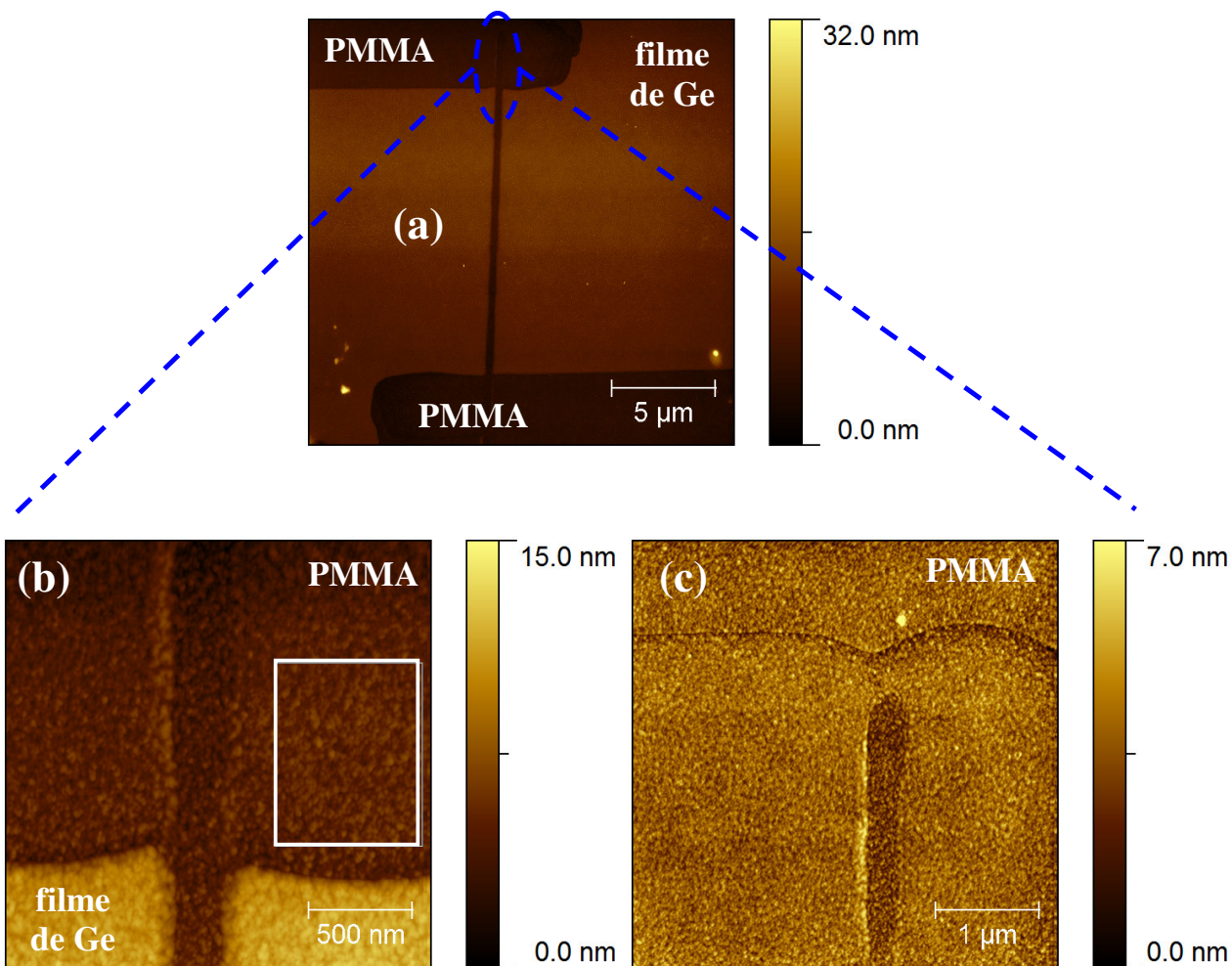


Fig. A.5: Imagens de Microscopia de Força Atômica mostrando estruturas após a remoção do óxido de germânio; (a) estrutura usada na fabricação dos fios magnéticos para medidas de transporte elétrico; (b), (c) detalhes da superfície do filme de PMMA após a remoção do óxido de germânio.

A.6 Corrosão por plasma do tipo Reactive Ion Etching (RIE) do PMMA

Após a remoção do óxido de germânio a região do filme de PMMA que foi litografada fica exposta ao ar. Na sequência a amostra é submetida ao processo de corrosão por plasma do tipo *Reactive Ion Etching* (RIE), onde o gás utilizado é o oxigênio. Nesse processo ocorrem reações físicas, de colisão dos íons de oxigênio com a amostra, e químicas, pois o oxigênio é muito reativo. É possível controlar os parâmetros do plasma para que as reações de colisão sejam desprezíveis e não haja

modificação mecânica significativa da superfície do filme de germânio. Os parâmetros são ajustados para que as reações químicas do oxigênio ocorram com o filme de PMMA exposto ao ar fazendo com que este seja removido até atingir o substrato de silício. O modelo da máquina de plasma é Batch-top System VII do fabricante Plasma-Therm, Inc. Os parâmetros de trabalho para remover o PMMA sem danificar a superfície do filme de germânio são:

- modo de corrosão: Reactive Ion Etching (RIE);
- potência = 100 W;
- fluxo de O₂ = 50 sccm;
- pressão de O₂ = 30 mTorr;
- tempo de corrosão = 1 min;

Após esse procedimento de corrosão do PMMA, foram obtidas imagens de Microscopia de Força Atômica na região litografada a fim de verificar se o PMMA foi removido completamente. Esse procedimento de corrosão RIE pode ser repetido de 3-4 vezes sem que a superfície do filme de germânio seja danificada. No nosso caso verificamos que o procedimento RIE deve ser repetido 3 vezes para remover completamente o PMMA da região de interesse.

A.7 Processo de *lift-off*

Após a deposição pela técnica de *sputtering* o material desejado fica aderido ao substrato na região litografada e também fica depositado sobre o filme de germânio na região em que não houve litografia. Em seguida a amostra é colocada dentro de um béquer com acetona por 5 min. Desta forma o restante do filme de PMMA é removido, fazendo com que apenas o material aderido ao substrato permaneça na amostra.

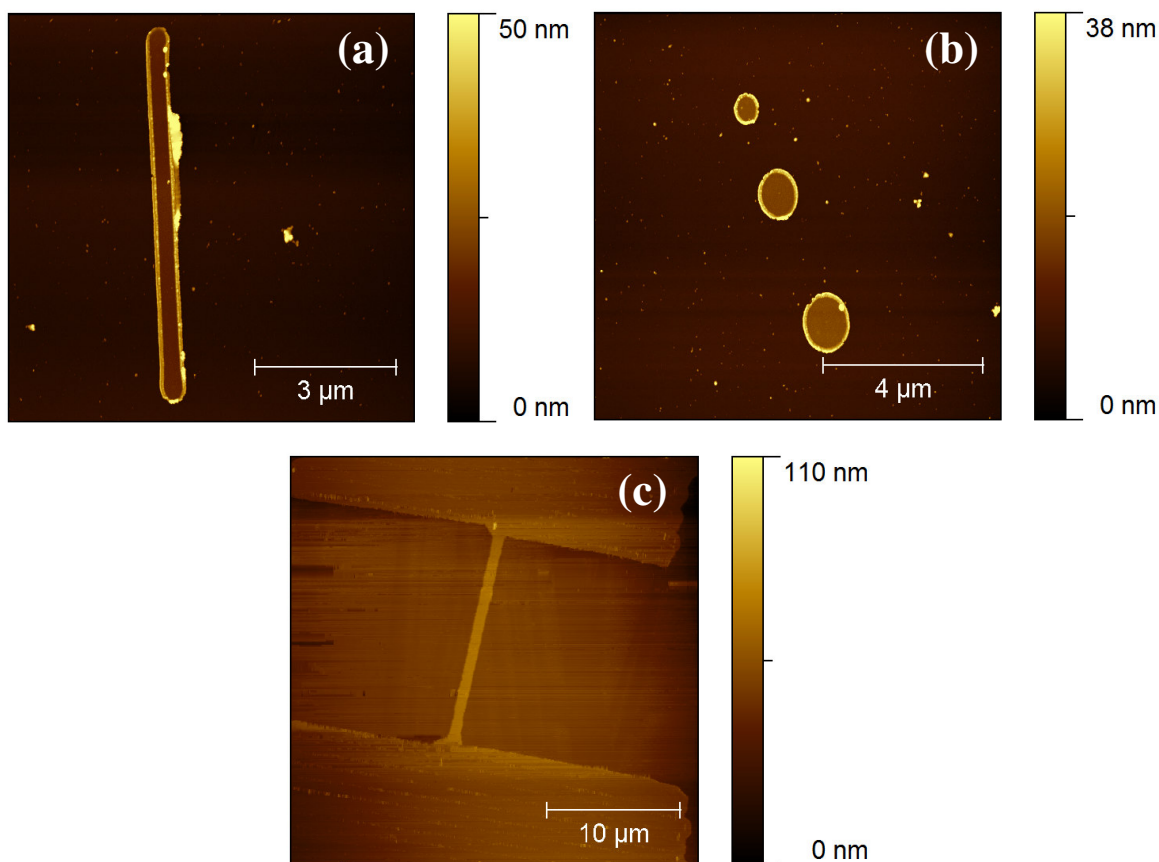


Fig. A.6: Imagens de Microscopia de Força Atômica de alguns exemplos de estruturas fabricadas com a técnica de oxidação anódica local; (a) microfio de cobalto; (b) microdiscos de cobalto; (c) nanofio ligado a dois contatos nanométricos.

As imagens da Fig. A.6 mostram estruturas finais que foram fabricadas com a litografia por oxidação anódica local. A Fig. A.6 (a) mostra um exemplo cujo resultado final possui restos de PMMA na borda da estrutura. Nesses casos é necessário realizar um novo processo de *lift-off* usando um cotonete com a amostra dentro da solução de acetona e de forma extremamente suave esfregar a superfície do substrato em uma única direção. A Fig. A.6 (b) mostra a imagem de geometrias circulares de diferentes dimensões e a Fig. 6 (c) é um exemplo de um nanofio usado em estudos de transporte elétrico.

A.8 Sistema de controle de umidade relativa

A umidade relativa (UR) natural dentro da câmara ambiental do Microscópio de Força Atômica fica em aproximadamente 60%. Por isto é necessário aumenta a UR para que os experimentos de oxidação anódica local sejam realizados no valor de 75%. Isto é feito injetando gás de nitrogênio saturado com vapor de água ($N_2 + H_2O$) dentro da câmara ambiental até a umidade relativa atingir o valor de 75%. Em seguida o fluxo de $N_2 + H_2O$ é desligado e quando a UR fica abaixo de 75%, este fluxo é ligado novamente.

Para fazer a mistura de $N_2 + H_2O$ usamos um cilindro comercial de nitrogênio gasoso sob alta pressão como fonte de nitrogênio seco (N_2). O N_2 é injetado num reservatório de água quente ($\sim 80^\circ C$) e misturado com vapor de água. Este recipiente possui uma entrada para N_2 e uma saída para $N_2 + H_2O$. A Fig. A.7 mostra o sistema de controle da umidade relativa.

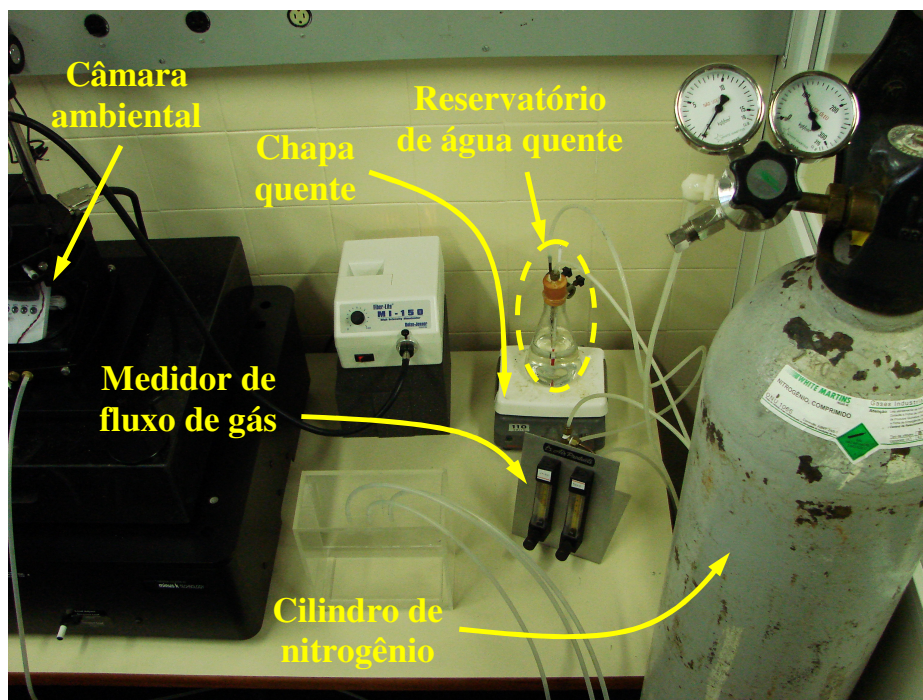


Fig. A.7: Foto mostrando o sistema usado para controlar a umidade relativa dentro da câmara ambiental do Microscópio de Força Atômica.

Apêndice B

Algoritmo de minimização da energia para o modelo de Stoner-Wohlfarth

Este apêndice é dedicado a mostrar o algoritmo, na linguagem do programa Mathematica versão 5.2, usado para minimizar a energia livre magnética segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth. A expressão da energia é composta de dois termos: (i) energia uniaxial cuja origem pode ser magnetocristalina, de tensões mecânicas na rede cristalina, da forma da amostra, etc; (ii) energia Zeeman que é originada da interação entre a magnetização da amostra e o campo magnético aplicado. A equação resultante é a Eq. 4 do Capítulo 1 – Reversão da Magnetização no Regime Estático. Este algoritmo encontra o(s) mínimo(s) existente(s) na equação da energia livre, onde a variável independente é o ângulo que a magnetização faz com o eixo fácil φ_M e o valor (h) e a direção (φ_H) do campo magnético aplicado entram como parâmetros no algoritmo. Assim, para cada valor de φ_H uma tabela com três colunas é gerada, onde a primeira coluna é o valor do campo magnético, a segunda e a terceira coluna são os valores de φ_M correspondentes ao(s) mínimo(s) encontrado(s). Em seguida a “história” dos mínimos é analisada observando as barreiras de energia que o sistema não pode passar e decidindo a posição de equilíbrio que o sistema se encontra, assim como é explicado na primeira seção do capítulo 1. Então ao final temos uma tabela com duas colunas, onde a primeira é o campo magnético aplicado e a segunda é o ângulo de equilíbrio correspondente àquele campo.

(***** Início do Algoritmo *****)

```
Clear[erg, derg, d2erg, fi, teta, h, minimo1, minimo2, raiz1, raiz2, fimin1, fimin2, teste, listafi, tam];
```

```
Clear[inc, hnic, hfim, passos, dh, listafi1, listafi2, listah];
```

```
listafi={};
```

```
listafi1={};
```

```
listafi2={};
```

```
listah={};
```

```
(*****o sistema consiste de energia uniaxial e Zeeman*****)
```

```
erg[fi_,h_]:=-(Cos[fi*Pi/180])2-h*Cos[(fi-teta)*Pi/180]; (**energia reduzida**)
```

```
derg[fi_,h_]:=Sin[2*fi*Pi/180]+h*Sin[(fi-teta)*Pi/180]; (**primeira derivada**)
```

```
d2erg[fi_,h_]:=2*Cos[2*fi*Pi/180]+h*Cos[(fi-teta)*Pi/180]; (**segunda derivada**)
```

```
teta=87; (**ângulo do campo aplicado**)
```

```
hnic=-5; (**campo reduzido inicial**)
```

```
hfim=5; (**campo reduzido final**)
```

```
passos=1000;
```

```
dh=(hnic-hfim)/passos; (**incremento do campo**)
```

```
(***** variando h *****)
```

```
Do[
```

```
Plot[erg[fi,h],{fi,0,360}];
```

```
(***** procura minimos *****)
```

```
fimin1=0;
```

```
fimin2=0;
```

```
Do[
```

```
Clear[raiz1,raiz2];
```

```

    raiz1=FindRoot[derg[fi,h]==0,{fi,dfi,-1,181}][[1]][[2]]; (**procura mínimo ou
máximo para  $-1^0 \leq \varphi_M \leq 181^0$  **)

    raiz1=Chop[raiz1,10^-4];

    raiz2=FindRoot[derg[fi,h]==0,{fi,dfi+179,179,361}][[1]][[2]]; (**procura mínimo
ou máximo para  $179^0 \leq \varphi_M \leq 361^0$  **)

    raiz2=Chop[raiz2,10^-4];

    (***** seleciona as raízes que são mínimos *****)

    If[Chop[d2erg[raiz1,h],10^-5]>0,minimo1=raiz1,raiz1=raiz1];
    If[Chop[derg[minimo1,h],10^-5]!=0,minimo1=-10,raiz1=raiz1];
    If[0≤minimo1<360,AppendTo[listafi,minimo1],teste=teste];

    If[Chop[d2erg[raiz2,h],10^-5]>0,minimo2=raiz2,raiz2=raiz2];
    If[Chop[derg[minimo2,h],10^-5]!=0,minimo2=-10,raiz2=raiz2];
    If[0≤minimo2<360,AppendTo[listafi,minimo2],teste=teste];

    (*****

    ,{dfi,10,170,10});

    (*****

    Print[listafi];

    (***** enxugando listafi *****)

    fimin1=N[Round[100*listafi[[1]]]/100,4];
    fimin2=N[Round[100*listafi[[1]]]/100,4];

    Clear[tam,k];
    tam=Length[listafi];

    Do[

```

```
If[N[Round[100*listafi[[k]]]/100,4]!=fimin1,fimin2=N[Round[100*listafi[[k]]]/100,4],t=t];
```

```
,{k,1,tam-1}];
```

```
(*****)
```

```
AppendTo[listafi1,fimin1];
```

```
AppendTo[listafi2,fimin2];
```

```
AppendTo[listah,h];
```

```
Print["h=",N[Round[100*h]/100,4],"    ","f1=",fimin1,"    ","f2=",fimin2,"  
","dfi1=",derg[fimin1,h],"    ","dfi2=",derg[fimin2,h];
```

```
Clear[listafi];
```

```
listafi={};
```

```
,{h,hinic,hfim,-dh}];
```

```
Print[listah,"\n",listafi1,"\n",listafi2];
```


Apêndice C

Microscopia de força magnética

Neste apêndice será discutido o princípio básico de formação de imagem magnética usando o microscópio de força atômica. O modo de trabalho do microscópio para realizar imagens magnéticas é o modo não-contato. Para mapear a superfície de uma amostra magnética a sonda possui uma cobertura de material magnético. Assim, a força entre a sonda e a amostra é:

$$\vec{F}_{mag} = \int \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{H}) dV, \quad (C.1)$$

onde $\vec{m}(r)$ é a magnetização local da sonda, $\vec{H}(r)$ é o campo que “sai” da superfície da amostra e é sentido pela sonda (*stray field*) e a integral deve ser realizada sobre todo o volume de material magnético da sonda. A aproximação de que a magnetização $\vec{m}$ da sonda não possui dependência espacial e se comporta como um dipolo magnético pontual será feita para simplificar a Eq. C.1. Esta aproximação é útil para obter informações físicas qualitativas e relevantes para interpretar as imagens do microscópio, mas é limitada para tratar do problema de forma quantitativa [1]. A deflexão vertical da alavanca é ocasionada pela componente “z” da força magnética, que é dada por:

$$F_{z,mag} = m_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + m_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + m_z \frac{\partial H_z}{\partial z}. \quad (C.2)$$

Antes de realizar imagens de microscopia de força magnética, aplica-se um forte campo magnético externo na sonda para magnetizá-la. Usualmente este processo é feito de forma que a magnetização da sonda fica orientada na direção perpendicular ao plano da amostra (direção “z” na Fig. C.1), ou seja, apenas $m_z \neq 0$. Então, a componente “z” da força magnética fica:

$$F_{z,mag} = m_z \frac{\partial H_z}{\partial z}. \quad (C.3)$$

Durante o processo de aquisição de imagem da topografia de uma amostra magnética com uma sonda magnética, existem dois tipos principais de forças de interação entre a superfície da amostra e a sonda: (i) aquelas de origem elétrica, que são responsáveis pela formação da topografia [2]; (ii) aquelas de origem magnética, que são explicadas pela Eq. C.3. As forças elétricas que são explicadas fenomenologicamente pelo potencial de Lennard-Jones [2] definem a topografia da amostra. Estas forças decaem rapidamente com a distância entre a sonda e a amostra (z), $F_{ele} \sim \frac{1}{z^7}$, em comparação com as forças magnéticas, $F_{mag} \sim \frac{1}{z^3}$ [3]. Então, para distâncias pequenas entre sonda e amostra, a força elétrica é predominante e a topografia é medida. Para realizar a imagem de força magnética e fazer com que a força magnética seja predominante, a sonda é afastada da superfície da amostra da ordem de ~ 100 nm. Assim, a força elétrica fica desprezível em relação à força magnética. Este procedimento é ilustrado na Fig. C.1. Primeiro a sonda realiza a varredura próxima da amostra (1ª varredura). Em seguida realiza a 2ª varredura, na mesma direção, a uma distância de ~ 100 nm da superfície da amostra, seguindo a topografia medida na primeira varredura. Dessa forma, a imagem de topografia é medida na 1ª varredura e a imagem de força magnética é medida na 2ª varredura.

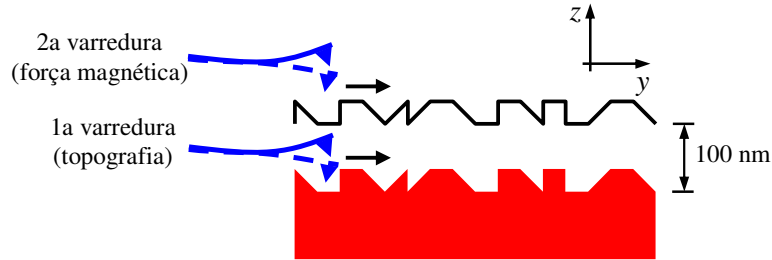


Fig. C.1: Ilustração do procedimento usado para realizar a aquisição de imagens de força magnética.

Como está ilustrado na Fig. C.1, durante a aquisição da imagem de força magnética, a posição da sonda repete a topografia medida na 1ª varredura. Durante a 2ª

varredura a frequência de ressonância do sistema alavanca+sonda (ω) varia de $\Delta\omega$, devido à força magnética. Sendo a frequência de ressonância do sistema na situação de oscilação livre ω_0 , então:

$$\omega^2 = (\omega_0 + \Delta\omega)^2. \quad (\text{C.4})$$

No caso de uma força magnética atrativa pode-se escrever (ver Eq. 2.16 do capítulo 2) que:

$$\omega^2 = \frac{k_{\text{eff}}}{m} = \frac{k - k_{\text{atrativo}}}{m}, \quad (\text{C.5})$$

onde $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, m é a massa efetiva do sistema e $k_{\text{atrativo}} = \frac{\partial F_{z,\text{mag}}}{\partial z}$ (ver Eq. 2.14 do capítulo 2). Substituindo a Eq. C.5 em C.4 e usando a aproximação de que $\Delta\omega \ll \omega_0$, encontramos:

$$\Delta\omega \cong -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_{z,\text{mag}}}{\partial z}. \quad (\text{C.6})$$

O sinal detectado durante a aquisição da imagem de força magnética na 2ª varredura (ver Fig. C.1) é a variação da frequência de ressonância dada pela Eq. C.6. Para medir esta grandeza física é necessário um circuito capaz de modular a frequência de excitação da alavanca. O microscópio de força atômica usado para realizar a aquisição de imagens nesta tese não possui o modo de modulação de frequência. Por outro lado, é possível manter a frequência de excitação da alavanca constante e medir o deslocamento de fase, devido ao deslocamento de frequência dado pela Eq. C.6, entre a excitação e a oscilação da alavanca. Este deslocamento de fase é dado por [4]:

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F_{z,\text{mag}}}{\partial z}, \quad (\text{C.7})$$

onde Q é o fator de qualidade do sistema ressonante.

Referências:

- [1] D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, J. Appl. Phys. **68**, 1169 (1990);
- [2] Handbook of Nanotechnology, Ed. Springer, capítulo 13, seção 13.1, pg. 386;
- [3] “Magnetic force Microscopy: General principles and application to longitudinal recording media” D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern I. McFadyen, T. Yogi, J. Appl. Phys. **68**, 1169 (1990);
- [4] “Magnetic Force Microscopy: Recent Advances and Applications” K. Babcock, M. Dugas, S. Manalis, V. Elings, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **355**, 311 (1995);

Apêndice D

Modo de nucleação *curling* aplicado aos nanofios planares

Neste apêndice serão mostrados os resultados dos ajustes da dependência angular do campo de transição usando o modo de nucleação *curling*. A expressão analítica para a dependência angular deste modo já foi deduzida por Aharoni [1] para elipsóides de revolução:

$$H_n = 2\pi M_s \frac{\left(2D_z - \frac{k}{S^2}\right)\left(2D_x - \frac{k}{S^2}\right)}{\sqrt{\left(2D_z - \frac{k}{S^2}\right)^2 \sin^2 \varphi_H + \left(2D_x - \frac{k}{S^2}\right)^2 \cos^2 \varphi_H}}, \quad (\text{D.1})$$

onde M_s é a magnetização de saturação, $D_{x,z} = \frac{N_{x,z}}{4\pi}$ é o fator de desmagnetização normalizado, φ_H é a direção do campo magnético aplicado, k e S são fatores geométricos que estão definidos em [1]. O *curling* é um modo de nucleação que possui a mesma forma da dependência angular do campo de transição do modo buckling. Os resultados experimentais das Figs. 3.10(a) e (b) foram ajustados usando a Eq. D.1 de duas formas:

- (i) Os nanofios foram aproximados por um fio infinito, ou seja, $N_{\bar{z}} = 0$ e $N_{\bar{x},\bar{y}} \neq 0$ (curva vermelha na Fig. D.1)
- (ii) Os nanofios foram considerados como um elipsóide arbitrário, $N_{\bar{x},\bar{y},\bar{z}} \neq 0$ (curva preta na Fig. D.1)

Apesar dos ajustes mostrarem uma boa concordância com os resultados experimentais, os parâmetros extraídos dos ajustes não são realísticos. Enquanto que no caso (i) o fator de desmagnetização $N_{\bar{x}}$ é próximo do valor obtido no modo *buckling* ($N_{\bar{x}}^{(a)} = 4\pi \cdot 0.023$ e $N_{\bar{x}}^{(b)} = 4\pi \cdot 0.036$), o diâmetro do fio obtido dos ajustes é $2.4 \mu\text{m}$

para as duas amostras. Este valor é muito maior do que as dimensões da largura e espessura dos nossos nanofios de seção retangular. Note que no caso (ii) os fatores de desmagnetização extraídos dos ajustes são próximos daqueles de uma esfera, que são $N_{\bar{x}} = N_{\bar{y}} = N_{\bar{z}} = 4\pi \cdot 0.333$. Então, nós podemos concluir que o modo de nucleação *curling* não é um bom candidato para explicar nossos resultados experimentais.

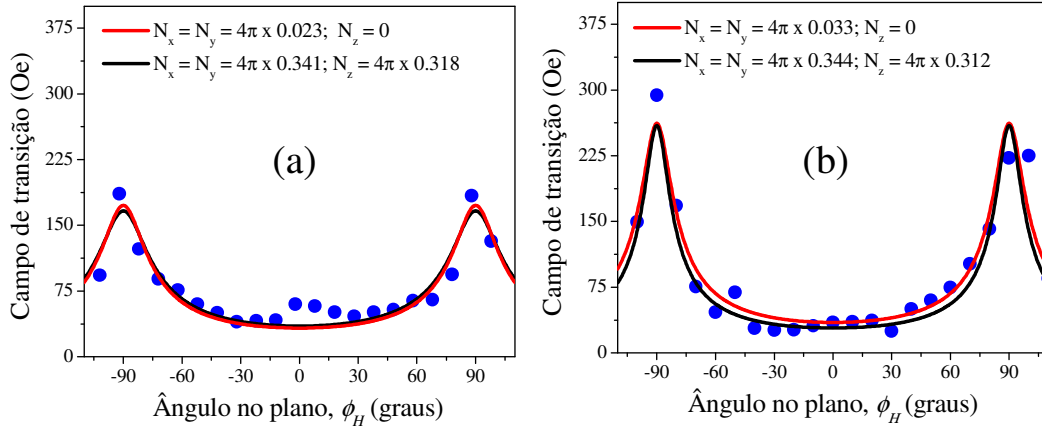


Fig. D.1: Resultados dos ajustes dos dados experimentais do campo de transição da Figs. 3.10(a) e (b) usando o modo de nucleação *curling*.