



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alex Cavalcanti do Prado

Filmes finos de Permalloy crescidos sob campo
magnético e temperatura controlados

João Pessoa

2023

Alex Cavalcanti do Prado

Filmes finos de Permalloy crescidos sob campo
magnético e temperatura controlados

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba para a obtenção do título de mestre em física.

Área de Concentração: Magnetismo

Orientador: Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares

João Pessoa

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P896f Prado, Alex Cavalcanti do.

Filmes finos de permalloy crescidos sob campo magnético e temperatura controlados / Alex Cavalcanti do Prado. - João Pessoa, 2023.
129 f. : il.

Orientação: Márcio Medeiros Soares.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Campo magnético. 2. Filmes finos magnéticos. 3. Permalloy. 4. Instrumentação científica. I. Soares, Márcio Medeiros. II. Título.

UFPB/BC

CDU 537.612(043)



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física

Ata da Sessão Pública da Defesa de dissertação de **Mestrado** do aluno **Alex Cavalcanti Prado**, candidato ao Título de Mestre em Física na Área de Concentração Magnetismo.

Aos trinta e um dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e três, às 14:00, nas dependências do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar a dissertação de Mestrado, na área de Magnetismo, de **Alex Cavalcanti Prado**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Márcio Medeiros Soares (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Sérgio André Fontes Azevedo (UFPB) e Márcio Assolin Correa (UFRN). Dando início aos trabalhos, o Prof. Márcio Medeiros Soares comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para o candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição da pesquisa de dissertação intitulada “*Filmes finos de Permalloy crescidos sob campo magnético e temperatura controlados*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o parecer “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Mestre em Física na forma da lei. E para constar, Danilo Wilson Lemos Menezes, Técnico em Assuntos Educacionais, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **31 de julho de 2023**.

Documento assinado digitalmente



MARCIO MEDEIROS SOARES
Data: 02/08/2023 18:07:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares
Orientador - PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente



SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO
Data: 02/08/2023 16:46:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente



MARCIO ASSOLIN CORREA
Data: 02/08/2023 12:41:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Márcio Assolin Correa
UFRN

Dedico esta dissertação à memória do meu pai, Adelson Cavalcanti do Prado (1963 - 2021), que pelo exemplo me ensinou a nunca desistir daquilo que almejo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda a força que ele me deu para chegar até aqui e dedico este trabalho em memória do meu amado pai Adelson Prado, que infelizmente foi mais uma vítima do governo irresponsável que se encerrou no ano passado, o qual perversamente financiou a morte do meu pai e de outros milhares de anônimos na pandemia do SARS-CoV-2. Esse agradecimento especial se deve não só a sua perda, mas principalmente ao fato de que ele e minha mãe, mesmo não tendo tido acesso ao ensino técnico ou superior, foram as únicas pessoas que sempre me deram apoio incondicional nessa árdua jornada de formação de um pesquisador em física.

Sou imensamente grato ao professor do departamento de matemática dessa instituição, Dr. Sérgio Souza, por ser o único contato na minha vida acadêmica que usou de sua história pessoal para me ensinar no início da minha graduação que é possível ser um pesquisador, apesar de não ter uma vida linear. Esse fato foi determinante para que eu não só fizesse esse mestrado, mas como também de insistir na física como escolha profissional. Agradeço também ao professor aqui do departamento de física, Dr. Charlie Gonçalves, por me apresentar com tanta paixão não só a física experimental, como a linha de pesquisa que é plano de fundo desse trabalho, a qual aguardo ansiosamente ter a oportunidade de contribuir com ao menos alguns 'tijolinhos'.

Quero aqui, em especial, agradecer a minha esposa Elisa Teixeira, que me ajudou em todo o processo de luto e de escrita ao longo de todo esse mestrado. Assim como ao professor do departamento de física da universidade federal de Viçosa (UFV), Dr. Winder Moura Melo, que em palestras e conversas particulares me ofereceu verdadeiras lições de vida e desejo de continuar na vida acadêmica em um momento crucial desse trabalho. Agradeço também ao meu orientador, Dr. Márcio Soares, que mesmo diante de todas as adversidades, acreditou em mim.

Também sou igualmente grato aos meus companheiros de jornada: Ranielison Dantas, Jefferson Oliveira, Dr. Luis Arzuza, Manoel Neto, Felipe Moreira e Gubio Lima, que foram gigantes os quais me ofereceram seus ombros como apoio e acabaram me possibilitando chegar mais longe. Por fim, mas não menos importante, agradeço de coração a CAPES pelo suporte financeiro, bem como aos demais familiares e colaboradores que de alguma maneira contribuíram para tornar esse sonho realidade.

“Tenho a oferecer minha presença talvez até confusa, mas real e intensa”

Mano Brown

RESUMO

O aumento vertiginoso do uso de dados na sociedade atual desencadeou uma frenética corrida na produção de mídias com capacidade de armazenamento cada vez maior e em novas formas de processar informação. Nesse contexto, a spintrônica tem trazido grandes contribuições ao propor uma nova forma de manipular e processar esses dados, usando não mais a carga do elétron, mas sim o spin como portador da informação. O estudo do crescimento de filmes finos e multicamadas magnéticas e de novas formas de controlar suas propriedades estruturais e magnéticas é de grande relevância para o desenvolvimento da spintrônica e tem implicações diretas na fabricação de mídias de gravação magnética de alta densidade, as quais são as mais utilizadas no armazenamento em grande escala.

Com isso em mente, nosso grupo se propõe a investigar o efeito da aplicação simultânea de campo magnético e temperatura no crescimento de filmes finos. Em colaboração com pesquisadores dos Laboratórios Nacionais de Luz Síncrotron (LNLS) e de Nanotecnologia (LNNano), situados em Campinas - SP, desenvolvemos um arranjo experimental original, baseado em ímãs permanentes de alta temperatura de trabalho (SmCo), que permite a deposição simultânea de 3 filmes com configurações de campo distintas e com temperaturas de até 300°C no substrato, utilizando a técnica de *magnetron sputtering*. Nesse trabalho, investigamos como o campo magnético e temperatura interferem nas propriedades estruturais e magnéticas de filmes de permalloy-Py ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) depositados sobre substratos de SrTiO_3 (STO) com orientação (001).

Para cada temperatura de deposição, as amostras foram produzidas em três configurações simultâneas de campo magnético. A primeira delas com o campo no plano do filme [ao longo da direção (100) do STO], outra com o campo fora do plano do filme e uma terceira sem campo magnético (< 30 G, obtido por blindagem magnética com ferro doce). Utilizamos 4 temperaturas de deposição diferentes: 25°C , 200°C , 240°C e 280°C . Além disso, fizemos duas séries variando a espessura do Py: 10nm e 25nm, totalizando 24 amostras com condições de deposição distintas.

Realizamos caracterizações estruturais por meio de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), difração de raios-X e microscopia de força atômica. A partir do EDS determinamos a composição química das amostras e observamos sua independência com o campo magnético e a temperatura de deposição. As demais caracterizações estruturais não foram conclusivas.

A caracterização magnética foi feita a partir de três técnicas experimentais distintas: o magnetômetro a efeito Kerr magneto-óptico (*MOKE*), o magnetômetro de amostra vibrante (*VSM*) e a ressonância ferromagnética (*FMR*). Os dados obtidos nos permitiram observar que todas as amostras apresentaram uma predominante anisotropia de forma, ou seja, a magnetização é confinada ao plano do filme, mas com mudanças sutis entre as diferentes orientações no plano do filme, a depender das condições de crescimento. Comparando as histereses de filmes crescidos com mesma temperatura, observamos o surgimento de um eixo fácil ao longo da direção do campo de deposição no plano e um eixo duro perpendicular a este, enquanto tal comportamento não está presente na amostra sem campo de deposição. Esse comportamento é confirmado pelas medidas de *FMR*.

Palavras-chaves: Filmes finos magnéticos. *Permalloy*. Crescimento com campo magnético. Instrumentação científica.

ABSTRACT

The vertiginous increase in the use of data in today's society has triggered a frenetic race in the production of media with ever-increasing storage capacity and in new ways of processing information. In this context, spintronics has brought great contributions by proposing a new way of manipulating and processing these data, no longer using the electron charge, but the spin as the information carrier. The study of the growth of thin films and magnetic multilayers and new ways to control their structural and magnetic properties is of great relevance for the development of spintronics and has direct implications for the manufacture of high-density magnetic recording media, which are the most used in large-scale storage.

With that in mind, our group proposes to investigate the effect of simultaneous application of magnetic field and temperature on the growth of thin films. In collaboration with researchers from the National Synchrotron Light Laboratories (LNLS) and Nanotechnology Laboratories (LNNano), located in Campinas - SP, we developed an original experimental arrangement, based on permanent magnets with high working temperature (SmCo), which allows the simultaneous deposition of 3 films with different field configurations and with temperatures of up to 300°C on the substrate, using the *magnetron sputtering* technique. In this work, we investigated how the magnetic field and temperature interfere in the structural and magnetic properties of permalloy-Py films ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) deposited on substrates of SrTiO_3 (STO) with orientation (001).

For each deposition temperature, samples were produced in three simultaneous magnetic field configurations. The first one with the field in the film plane [along the direction (100) of the STO], another with the field outside the film plane, and a third with no magnetic field (< 30 G, obtained by magnetic shielding with soft iron). We used 4 different deposition temperatures: 25°C , 200°C , 240°C and 280°C . In addition, we made two series varying the Py thickness: 10nm and 25nm, totaling 24 samples with different deposition conditions.

We performed structural characterizations using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction and atomic force microscopy. From the EDS we determined the chemical composition of the samples and observed their independence with the magnetic field and the deposition temperature. The other structural characterizations were not conclusive.

The magnetic characterization was carried out using three different experimental techniques: the magneto-optical Kerr effect magnetometer (MOKE), the vibrating sample magnetometer (VSM) and the ferromagnetic resonance (FMR). The data obtained allowed us to

observe that all samples presented a predominant anisotropy of shape, that is, the magnetization is confined to the film plane, but with subtle changes between the different orientations in the film plane, depending on the growth conditions. Comparing the hysteresis of films grown at the same temperature, we observed the appearance of an easy axis along the direction of the deposition field in the plane and a hard axis perpendicular to it, while this behavior is not present in the sample without the deposition field. This behavior is confirmed by *FMR* measurements.

Keywords: Magnetic thin films. *Permalloy*. Growth with magnetic field. Scientific instrumentation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática de um método básico de evaporação.	
Fonte: [18].	26
Figura 2 – Ilustração esquemática de um método básico de pulverização DC.	
Fonte: [18].	28
Figura 3 – O princípio do <i>magnetron sputtering</i> planar. Os elétrons são presos	
pela força de Lorentz $\vec{F}_L = e(\vec{v} \times \vec{B})$ em um campo magnético B	
não homogêneo.	
Fonte: [5].	28
Figura 4 – Esboço de curva de magnetização definindo magnetização de sa-	
turação M_S , campo de saturação H_S , campo coercitivo H_C e mag-	
netização remanente M_R .	
Fonte: [33].	31
Figura 5 – Gráficos de magnetização ao longo de diversas direções cristalográ-	
ficas são apresentados para (a) um monocristal de ferro, (b) um	
monocristal de níquel e (c) um monocristal de cobalto. As orienta-	
ções fáceis para os três cristais elementares são, respectivamente,	
$\langle 100 \rangle \text{Fe}$, $\langle 111 \rangle \text{Ni}$ e $\langle 0001 \rangle \text{Co}$.	
Fonte: [33].	34
Figura 6 – Superfícies de energia de anisotropia em um cristal uniaxial com	
estrutura hexagonal são representadas em três casos: (a) Quando	
$K_{u1} > 0$ e $K_{u2} = 0$, (b) Quando $K_{u1} < 0$ e $K_{u2} = 0$, e (c) Quando	
$K_{u1} < 0$ e $K_{u2} = -K_{u1}$.	
Fonte: [33].	36
Figura 7 – a) Foto do equipamento de <i>sputtering</i> do Laboratórios Nacional	
de Nanotecnologia (LNNano). b) Foto da instrumentação desen-	
volvida para aplicação de campo, mostrando os três módulos em	
alumínio, com o substrato posicionado na região central. Fonte: [12].	38

Figura 8 – a) Arranjo com ímãs cúbicos, que possibilita um campo de deposição no plano do filme. b) Arranjo que oferece duas alternativas de campo de deposição, fora do plano da amostra ou campo nulo.	
Fonte: [12].	38
Figura 9 – Simulação tridimensional das linhas de campo, expondo a configuração com campo blindado (esquerda), no plano (topo) e fora do plano (direita e detalhe em corte). Fonte: [12].	39
Figura 10 – Instantâneo de vídeo produzido pelo pós-doutorando, durante a deposição, para demonstrar a mudança visual no plasma gerada pela configuração de campo fora do plano.	41
Figura 11 – a) Representação pictórica das camadas eletrônicas de um átomo ionizado pelo processo descrito. b) Diagrama das energias de excitação envolvidas no processo. Fonte: [30].	42
Figura 12 – Diagrama esquemático de um detector de raios-x usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) Fonte: [30].	43
Figura 13 – a) Fotografia do equipamento com EDS utilizado. b) Imagem do sistema de controle do referido FEG.	44
Figura 14 – a) Numeração mencionada do porta amostra. b) Fotografia da parte interna da câmara de vácuo. c) Parâmetros utilizados em toda a análise química.	45
Figura 15 – Seleção de pontos a serem medidos em uma imagem de microscopia eletrônica tipo MEV.	45
Figura 16 – a) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 1. b) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 9.	46
Figura 17 – a) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 12. b) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 17.	46
Figura 18 – Imagem AFM da amostra $25nm.0G.25^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 979.8 pm.	48
Figura 19 – Imagem AFM do filme $25nm.II.25^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 354.9 pm.	48
Figura 20 – Imagem AFM da amostra $25nm.0G.280^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 332.3 pm.	48

Figura 21 – Imagem <i>AFM</i> da amostra $25nm.II.280^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 465.5 pm.	48
Figura 22 – (A) Efeito Kerr polar, (B) Efeito Kerr longitudinal e (C) Efeito Kerr transversal. Fonte: [49].	49
Figura 23 – Diagrama experimental de um arranjo muito semelhante ao utilizado. Vale ressaltar que o goniômetro representado nesse esquema é empregado para girar a amostra em seu plano. Fonte: [6].	50
Figura 24 – Imagem feita pela técnica <i>MEV</i> de umas das amostras caracterizadas nesse trabalho sobre uma fita de carbono, como o sistema de referência utilizado por nós ao longo das medidas.	51
Figura 25 – Gráfico da média bruta de todas as medidas do filme $10nm.0G.200^{\circ}C$ feita sobre o ângulo de medida $0G$ ($\theta_{Med} = 0^{\circ}$).	52
Figura 26 – Curva obtida a partir de um ajuste linear que representa a histerese magnética do filme $10nm.0G.200^{\circ}C$ feita sobre o ângulo de medida 0° .	52
Figura 27 – a) Comparação por ângulo de medida de histereses do filme $10nm.0G.25^{\circ}C$. b) A mesma comparação, porém para histereses do filme $10nm.0G.280^{\circ}C$.	53
Figura 28 – a) Comparação por ângulo de medida de histereses do filme $10nm.0G.280^{\circ}C$. b) A mesma comparação, porém para histereses do filme $10nm.II.280^{\circ}C$.	53
Figura 29 – Demonstração da metodologia empregada para determinar os campos coercitivos de cada amostra.	54
Figura 30 – Comparação das curvas de campo coercitivo das medidas $\theta_{Med} = 0^{\circ}$ de todas as amostras de 10nm de espessura.	54
Figura 31 – Comparação das curvas de campo coercitivo das medidas $\theta_{Med} = 90^{\circ}$ de todas as amostras de 10nm de espessura.	55
Figura 32 – Demonstração da metodologia empregada para determinar a remanência de cada amostra.	55

Figura 33 – Comparação das curvas de remanência das medidas $\theta_{Med} = 0^\circ$ de todas as amostras de 10nm de espessura.	56
Figura 34 – Comparação das curvas de remanência das medidas $\theta_{Med} = 90^\circ$ de todas as amostras de 10nm de espessura.	56
Figura 35 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 25^\circ C$	57
Figura 36 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 280^\circ C$	57
Figura 37 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 25^\circ C$	58
Figura 38 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 280^\circ C$	58
Figura 39 – Detalhes de um magnetômetro de amostra vibrante geral, onde as partes identificadas irão ser descritas no texto. Fonte: [17].	59
Figura 40 – Aqui (IP) significa medidas de VSM no plano e (OOP) fora desse plano. Ambas as medidas representam componentes de magnetização da mesma amostra.	60
Figura 41 – a) Eletroímã capaz de produzir campos magnéticos uniformes e contínuos de até 1,8 T. b) Hack com lock-in (aparelho responsável pela filtragem dos ruídos), gerador de funções (encarregado de produzir oscilações), fonte de corrente bipolar (capaz de reverter a corrente) e amplificador de sinais. Além, é claro, do controle do sistema de arrefecimento. c) Chiller (delegado ao resfriamento das bobinas do eletroímã).	61
Figura 42 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 25^\circ C$	62
Figura 43 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura, crescidas a $T_{Dep} = 200^\circ C$	63
Figura 44 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 240^\circ C$	63
Figura 45 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 280^\circ C$	63

Figura 46 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura, crescidas a $T_{Dep} = 25^{\circ}C$.	64
Figura 47 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 200^{\circ}C$.	64
Figura 48 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura, crescidas a $T_{Dep} = 240^{\circ}C$.	64
Figura 49 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 280^{\circ}C$.	65
Figura 50 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 0^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.	65
Figura 51 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 30^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.	66
Figura 52 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 60^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.	66
Figura 53 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 90^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.	66
Figura 54 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 0^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.	67
Figura 55 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 90^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.	67
Figura 56 – Foto do Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), localizado no LNMS.	68
Figura 57 – a) Esquema detalhado do magnetômetro mencionado. b) Representação da configuração de Mallinson. Fonte: [41].	69
Figura 58 – Fotografia da rotina de medição utilizada.	69
Figura 59 – Comparação das curvas de campo coercitivo, resumindo, assim, o parâmetro de todas as amostras de 10nm produzidos com $H_{Dep} = 0G$.	70
Figura 60 – Comparação das curvas de campo coercitivo, resumindo o parâmetro de todos os filmes de 10nm crescidos com campo de deposição H_{Dep} no plano.	70
Figura 61 – Comparação das curvas de remanência, sintetizando, assim, o parâmetro de todas as amostras de 10nm produzidos com $H_{Dep} = 0G$.	71

Figura 62 – Comparação das curvas de remanência, sintetizando o parâmetro de todos os filmes de 10nm crescidos com campo de deposição H_{Dep} no plano.	71
Figura 63 – Esquema de um equipamento de Ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Nesse caso, ao computador é atribuída a automação de todo o dispositivo e o processamento dos dados medidos. Fonte: [53].	73
Figura 64 – Foto do EPR comercial Bruker, localizado no departamento de física UFRN.	74
Figura 65 – a) Espectros de FMR medidos no plano do filme 10nm.0G.25° com frequência de radiação de 9,838 GHz à temperatura ambiente. b) Zoom da região do espectro que se pode obter os campos de ressonância (H_r).	75
Figura 66 – Procedimento adotado para obter o campo de ressonância.	76
Figura 67 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.0G.25°C, obtida a partir do procedimento descrito.	76
Figura 68 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.II.25°C, obtida a partir do procedimento descrito.	77
Figura 69 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.II.200°C, obtida a partir do procedimento descrito.	77
Figura 70 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.II.240°, obtida a partir do procedimento descrito.	77
Figura 71 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.0G.280°, obtida a partir do procedimento descrito.	78
Figura 72 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.II.280°, obtida a partir do procedimento descrito.	78
Figura 73 – a) Histereses da amostra 10nm.0G.25°C para vários ângulos de medida. b) Curvas de magnetização do filme 10nm.II.25°C para vários ângulos de medida.	80
Figura 74 – a) Curvas de magnetização da amostra 10nm.0G.280°C para vários ângulos de medida. b) Histereses do filme 10nm.II.280°C para vários ângulos de medida.	81

Figura 75 – a) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.0G.25°C para uma histerese obtida em $\theta_{Med} = 0^\circ$. b) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.0G.25°C para uma curva de magnetização medida em $\theta_{Med} = 0^\circ$	82
Figura 76 – a) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.II.25°C para uma histerese obtida em $\theta_{Med} = 0^\circ$. b) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.II.25°C para uma curva de magnetização medida em $\theta_{Med} = 0^\circ$	83
Figura 77 – Classificação mecânica de estruturas de pequeno volume em termos das suas formas gerais e restrições. Fonte: [18]	86
Figura 78 – Esquema demonstra uma visão atomística dos modos de crescimento possíveis em uma deposição de filme. Fonte: [18]	88
Figura 79 – Mapas de figura polar inversa (IPF), via EBSD, em relação à direção de construção dos grãos colunares β anteriores reconstruídos em Ti-6Al-4V (a) e grãos equiaxiais em Ti-6Al-4V (b). Fonte: [38]	90
Figura 80 – Ilustração de uma ilha depositada sobre um substrato em forma de calota esférica. Fonte: [18]	95
Figura 81 – Ilustração mostrando as componentes da tensão superficial f_{ij}^S atuando em um elemento infinitesimal de uma superfície material qualquer. Fonte: [18]	96
Figura 82 – a) Gráfico que mostra o comportamento do fluxo de crescimento com relação à pressão de vapor. Vale observar que m_v é a massa atômica de vapor, temperatura do vapor T_v e k é a constante de Boltzmann. b) gráfico que ilustra a influência de T_s e F_{cr} na estrutura de grão final. Fonte: [18]	99

Figura 83 – Ilustração do crescimento de um filme <i>homoepitaxial</i> e <i>heteroepitaxiais</i> . Tal que esses últimos são representados com e sem incompatibilidade de rede.	
Fonte: [18].	100
Figura 84 – Imagem de um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (<i>HRTEM</i>). Esta mostra a visão transversal de uma interface coerente crescida epitaxialmente.	
Fonte: [18].	102
Figura 85 – a) Micro imagem da interface entre $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ e o substrato de Si no plano (001), feita pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (<i>TEM</i>). b) Ilustração de dois planos da família {110}, cujo intuito é proporcionar uma melhor compreensão da micro imagem ao lado.	
Fonte: [18].	102
Figura 86 – a) Micro imagem da interface entre CdTe e GaAs, feita pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (<i>TEM</i>). As letras 'S' e 'F' referem-se a 'start' e 'finish' para o circuito de Burgers ao redor dos deslocamentos desajustados. b) Ilustração da estrutura de esfalerita, mencionada.	
Fonte: [18].	103
Figura 87 – Gráfico da evolução temporal da tensão média dos filmes policristalinos e espessura média em um processo com fluxo de crescimento constante.	
Fonte: [18].	109
Figura 88 – Esquema que demonstra diversos estágios de crescimento de um filme policristalino do tipo 1 e do tipo 2.	
Fonte: [18].	111
Figura 89 – Ilustração da formação da microestrutura de um filme policristalino em função da temperatura do substrato e a pressão de trabalho.	
Fonte: [18].	112
Figura 90 – Estimativa da tensão interna média do volume em função da espessura do filme [1, 32, 50].	
Fonte: [18].	114

Figura 91 – Gráfico de tensão média do filme policristalino de Fe crescido evaporativamente em um substrato MgF_2 em função da espessura do mesmo.	
Fonte: [18].	115
Figura 92 – Diagrama que mostra a dependência da energia livre, com relação à competição de energia elástica e a energia associada ao tamanho da área de contorno do grão em um filme com grãos colunares. Aqui a diminuição dessa área é representada pela linha tracejada.	
Fonte: [18].	116
Figura 93 – Gráfico de tensão média multiplicada pela espessura em função da pressão de argônio para uma grande diversidade de filmes.	
Fonte: [18].	120
Figura 94 – Pressão crítica do gás de trabalho versus massa atômica do material depositado, onde as pressões representadas denotam um ponto de transição em que as tensões passam de compressão para tração.	
Fonte: [18].	120
Figura 95 – Textura em filmes finos policristalinos de Ag de diferentes espessuras em função da temperatura, tal que a mesma tem como zero a temperatura de deposição. A linha sólida nesse gráfico representa a condição de transição dada pela expressão (24).	
Fonte: [18].	123
Figura 96 – Corte transversal da estrutura em camadas de uma mídia magnética de gravação longitudinal.	
Fonte: [18].	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização Magnética	39
Tabela 2 – Nomenclatura das Amostras de 10nm	40
Tabela 3 – Nomenclatura das Amostras de 25nm	40
Tabela 4 – Medidas de EDS	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	FILMES FINOS	25
2.1	MODOS DE DEPOSIÇÃO	25
2.1.1	Deposição Física por Vapor	26
2.2	MICROESTRUTURA DE FILMES FINOS	29
2.3	MAGNETISMO	30
2.3.1	Anisotropias Magnéticas	32
2.3.1.1	<i>Anisotropia de forma</i>	33
2.3.1.2	<i>Anisotropia magnetocristalina</i>	33
3	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	37
3.1	ARRANJO EXPERIMENTAL	37
3.2	AMOSTRAS PRODUZIDAS	39
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS	42
4.1	ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (<i>EDS</i>)	42
4.1.1	Experimento realizado	44
4.2	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (<i>AFM</i>)	47
4.3	MAGNETÔMETRO BASEADO NO EFEITO KERR MAGNETO-ÓPTICO (<i>MOKE</i>)	49
4.3.1	Tratamento dos dados de <i>MOKE</i>	51
4.4	MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (<i>VSM</i>)	59
4.4.1	Primeiro experimento	60
4.4.2	Segundo experimento	61
4.4.3	Terceiro experimento	68
4.5	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (<i>FMR</i>)	72
4.5.1	Tratamento dos dados	75
5	DISCUSSÕES FINAIS	79
5.1	ANÁLISE DOS DADOS ESTRUTURAIS	79
5.2	ANÁLISE DOS DADOS MAGNÉTICOS	79
5.3	PERSPECTIVAS	84

Apêndices	86
A DO VAPOR AOS ADÁTOMOS	86
B DOS ADÁTOMOS AO CRESCIMENTO DO FILME	90
C ENERGIAS E TENSÕES	93
D DETALHES MICROESTRUTURAIS DE UM FILME	98
E TEXTURA	121
REFERÊNCIAS	126
 REFERÊNCIAS	 130

1 INTRODUÇÃO

Os mecanismos propostos para explicar anisotropia criada incluem o ordenamento em pares, proposto por Néel [43], mecanismos magnetostrictivos [63], redistribuição de estados eletrônicos devido a distorções induzidas na energia livre de Helmholtz [26] e a indução de ordem química [37]. Esse último mecanismo foi observado por Liu et al. [37] no recozimento de ligas de FePt sob campo magnético aplicado (3500 G), com um aumento significativo da ordem química dos filmes quando esses eram recozidos a temperaturas em torno da temperatura de Curie da liga ordenada ($T_C \approx 477^\circ C$). Não encontramos relatos de deposição com campo em função da temperatura, possivelmente devido à dificuldade de manutenção da magnetização de ímãs permanentes convencionais em temperaturas elevadas.

Com esses fatos em mente, o professor Dr. Márcio Soares e o mestrando José Corsaletti do instituto de física Gleb Wataghin, situado na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), desenvolveram um arranjo experimental inédito que está apresentado brevemente no capítulo 3 do presente trabalho. Calcados na literatura já citada, lançamos como hipótese que se fossem crescidos filmes com espessuras da ordem de algumas dezenas de nanômetros de uma liga magnética de 50%-50% ferro e níquel seria possível obter não só texturação magnética, mas ordenamento químico. Por outro lado, para que pudéssemos ter uma maior base de comparação dos efeitos desse novo arranjo experimental, já que as amostras nesse trabalho foram as primeiras a serem produzidas no mesmo, decidimos estudar uma liga muito mais conhecida dos elementos citados, o *permalloy* ou Py. Esta liga é composta de NiFe 81%-19%, a qual já possuem alvos comerciais de alta pureza. Contudo, para confirmar que a composição foi mantida durante a produção dos filmes, foram feitas medidas de estequiometria via espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (*EDS*), ver seção 4.1. Além disso, as medidas de caracterização magnética nos mostraram que como era demonstrado para casos de recozimento com campo, uma texturização magnética foi induzida pelo efeito desses dois parâmetros de deposição (campo magnético de deposição e temperatura do substrato).

Diante disso, nesse trabalho tomei a decisão de discutir com mais profundidade o processo de crescimento de um filme (como pode ser visto nos apêndices), já que essa abordagem é essencial para melhor entendimento da influência dos parâmetros controlados na deposição dos sistemas aqui estudados. Além disso, como estudante tive dificuldades de encontrar livros didáticos de magnetismo que correlacionassem a visão atomística desse processo de deposição

com a perspectiva da energia superficial. Tal que apesar de ser menos utilizada já que é uma visão qualitativa da deposição, possui grande valor instrutivo.

Este trabalho é dividido em cinco capítulos e cinco apêndices. O próximo capítulo fará uma exposição muito breve da fundamentação teórica que pode ser aprofundada nos apêndices. No terceiro capítulo serão descritos alguns detalhes do arranjo de deposição, além da apresentação de todas as amostras aqui estudadas. Consequente a isso, o capítulo 4 apresentará todas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos sistemas estudados e seus resultados, as quais são: (i) espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (*EDS*), (ii) Microscopia de força atômica (*AFM*), (iii) magnetometria de amostra vibrante (*VSM*), (iv) magnetometria Kerr (*MOKE*) e (v) ressonância ferromagnética (*FMR*). E para finalizar, o capítulo 5 visa construir as conclusões e perspectivas através da apresentação e discussão dos principais resultados.

Vale ressaltar que nessa dissertação utilizei o sistema de unidades CGS, um acrônimo maiúsculo para centímetro–grama–segundo, para facilitar a compreensão de todos os dados apresentados nos capítulos 4 e 5. Isso ocorre porque a maioria das técnicas experimentais usadas se baseiam nesse sistema.

2 FILMES FINOS

Neste capítulo introduziremos conceitos básicos sobre filmes finos para auxiliar no entendimento do trabalho aqui exposto. A classificação básica da engenharia de materiais considera um filme fino uma estrutura com uma das três dimensões com pelo menos vinte vezes o tamanho das outras [18]. Esses filmes podem ser subclassificados em três classes a depender da sua espessura: filmes mecanicamente finos, os quais têm tipicamente uma espessura até 50 vezes menor que a espessura do substrato no qual está depositado. Nesse caso, a espessura do filme é muito maior do que suas características microestruturais (tamanho e espaçamento entre de grãos, rugosidade, tamanho das paredes de domínios magnéticos, etc.). O segundo tipo são os filmes micro-estruturalmente finos, que são aqueles que têm espessuras consideravelmente maiores do que as dimensões atômicas ou moleculares, porém com a mesma ordem de grandeza das características microestruturais, como o nome sugere, e são espessuras muito comuns em filmes metálicos, amplamente utilizados em mídias de gravação, sensores e outros dispositivos microeletrônicos. Por fim, os filmes atômicamente finos são compostos por apenas algumas camadas atômicas. Nesses tipos de materiais, os potenciais interatômicos e energias de superfícies fazem emergir efeitos não observados nos materiais massivos. Os filmes de interesse neste trabalho são do segundo tipo, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros.

2.1 MODOS DE DEPOSIÇÃO

A fabricação de filmes atômicamente ou micro-estruturalmente finos é realizada comumente através da deposição do material desejado sobre um substrato, átomo a átomo via vapor atômico de uma ou mais fontes. Se a criação desse vapor for obtida como o produto de uma reação química, o modo é classificado como deposição química de vapor (DQV), contudo se o vapor atômico é criado por meios físicos é denominado deposição física de vapor (DFV) [18]. Visando balancear vantagens e desvantagens (como pureza dos filmes, qualidade estrutural, taxa de crescimento, restrições de temperatura dentre outros fatores), durante as últimas décadas foram desenvolvidos vários métodos alternativos com base nos dois modos citados.

2.1.1 Deposição Física por Vapor

O modo (DFV) é baseado na criação de vapores atômicos mediante processos físicos, como evaporação, sublimação ou impactos iônicos em um alvo, os quais facilitam a transferência de átomos de uma fonte sólida para um substrato. Os dois métodos mais populares para depositar filmes finos são a evaporação e a pulverização catódica (*sputtering*).

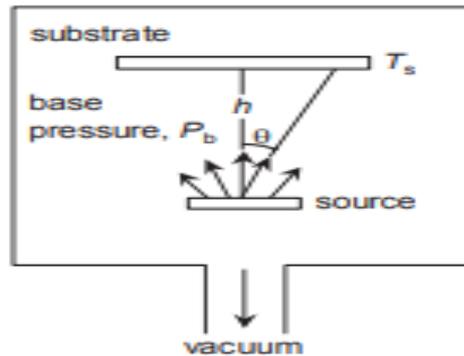


Figura 1 – Ilustração esquemática de um método básico de evaporação.

Fonte: [18].

Do esquema ilustrado na figura [1] é possível observar aspectos gerais da deposição por evaporação. Os átomos são evaporados de uma fonte do material pelo fornecimento de energia térmica e depositados em um substrato. O método mais simples para aquecer a fonte é mediante o efeito Joule em um resistor, que aquece o material a ser evaporado. Outro método de aquecimento usado é o bombardeamento do material com um feixe de elétrons. Os átomos dos elementos evaporados atravessam a câmara onde se faz vácuo com uma pressão de base P_0 e condensam sobre a superfície de crescimento. Uma variável importante na fabricação de filmes finos é a taxa de deposição, comumente definida como o número de átomos que chega ao substrato por unidade de área por unidade de tempo ou como o tempo necessário para depositar uma camada atômica completa [18].

Em ligas metálicas, as taxas de evaporação de cada elemento podem ser distintas, mesmo partindo de um alvo com a estequiometria desejada. Pode ser necessário o uso de fontes distintas para cada componente da liga desejada, em que as taxas de evaporação são calibradas separadamente. A verificação posterior da estequiometria obtida, usando EDS, por exemplo, é importante no caso da deposição de ligas. Um exemplo de técnica de evaporação é a chamada epitaxia por feixe molecular (*MBE*), muito empregada em pesquisa, pois produz sistemas de extrema qualidade, usando câmaras de ultra-alto vácuo (da ordem de 10^{-13} bar [18]) e

técnicas de física de superfícies para controle da limpeza e estrutura do substrato e do filme. Suas desvantagens são as taxas de deposição muito baixas e seu alto custo operacional, que impedem aplicações em escala industrial.

Por outro lado, o método de pulverização catódica (*sputtering*) é amplamente utilizado em pesquisas como também na indústria em razão da sua simplicidade, versatilidade e baixo custo. O arranjo experimental mais elementar dessa técnica é chamado de *sputtering DC* ou ainda *diode sputtering*. Nele, íons de um gás inerte, tipicamente Ar, são acelerados em alta velocidade por um campo elétrico contra o alvo do material que se quer depositar. Nesse sistema, a câmara de deposição é inicialmente evacuada em um regime de alto vácuo (pressão de base da ordem de 10^{-9} bar a 10^{-13} bar) para garantir a pureza do filme depositado. O gás de trabalho é então introduzido a uma pressão em torno de 10^{-5} bar. Um potencial eletrostático suficientemente alto acelera íons e elétrons presentes na câmara até que em um processo de avalanche um plasma alto-sustentado e mantido, como descrito a seguir. O potencial DC, gerador dessa ionização, é aplicado entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo), acelerando os íons em alta velocidade em direção ao material do cátodo, do qual o filme será constituído. À medida que os íons colidem no material, elétrons secundários são liberados, causando a ionização de outros átomos do gás de trabalho. Diante desse processo em avalanche, um número crítico de elétrons e íons são criados e o gás, inicialmente inerte, passa a emitir luz e se torna um plasma autossustentável. A partir da transferência de momento dos íons para os átomos da superfície alvo, os mesmos são arrancados, formando um vapor sobre toda a câmara, que condensa ao chegar no substrato. A figura 2 mostra de maneira esquemática os componentes gerais de um equipamento de pulverização catódica.

A técnica de *sputtering DC* é restrita para a deposição de materiais condutores, visto que o carregamento da superfície de um alvo não-condutor acarretaria a interrupção do plasma. Nesses casos, uma fonte de radiofrequência é usada no lugar da fonte DC, no chamado *sputtering RF*. Outra variação amplamente utilizada da técnica é o uso de campos magnéticos para confinamento do plasma próximo à região do alvo, o chamado *magnetron sputtering*, que aumenta a eficiência do processo de pulverização. Os filmes finos estudados neste trabalho foram depositados utilizando um equipamento de *sputtering* do tipo *magnetron*. Apresentada ao mundo em 1974 por J.S. Chapin como pulverização catódica com *magnetron* planar, o *magnetron sputtering* em pouco tempo tornou-se a ferramenta mais utilizada para fabricação de filmes finos em vários setores industriais [5]. Isso ocorreu por causa da grande demanda de filmes de alta qualidade, aplicados nos mais diversos dispositivos funcionais, deposição em

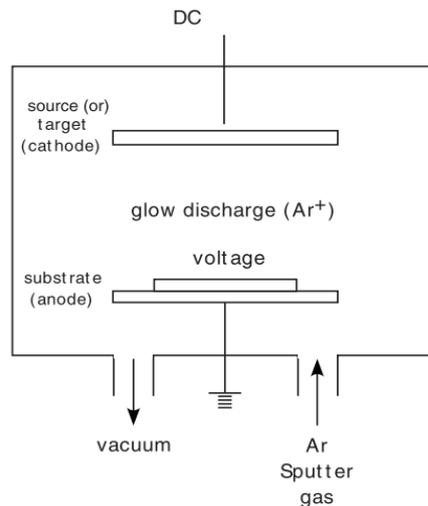


Figura 2 – Ilustração esquemática de um método básico de pulverização DC.

Fonte: [18].

grandes áreas e a capacidade de revestir substratos sensíveis à temperatura.

No *magnetron sputtering* o campo magnético cria uma armadilha para os elétrons que constituem o plasma, confinando o mesmo sobre o alvo (cátodo). Esse fato, por sua vez, aumenta o bombardeamento iônico, possibilitando uma fabricação de filmes mais densos e bem aderidos sobre o substrato (ânodo). Uma ilustração dessa armadilha pode ser vista na figura 3.

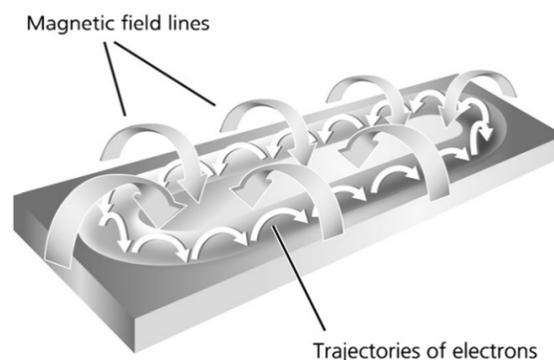


Figura 3 – O princípio do *magnetron sputtering* planar. Os elétrons são presos pela força de Lorentz $\vec{F}_L = e(\vec{v} \times \vec{B})$ em um campo magnético \vec{B} não homogêneo.

Fonte: [5]

A deposição por *sputtering* é aplicada em áreas como metalúrgia, próteses biomédicas, semicondutores e dispositivos ópticos. Essas aplicações são possíveis porque o *sputtering* proporciona a síntese de materiais fora do equilíbrio, facilitando a formação de fases metaestáveis.

É importante ressaltar a principal distinção física entre os dois métodos de DFV apre-

sentados. Na evaporação, os átomos gerados no processo térmico chegam à superfície de crescimento com baixa energia cinética. Em contrapartida, no *sputtering* a transferência de momento dos íons de alta velocidade dá origem a átomos expelidos com alta energia cinética, promovendo alta difusão superficial no filme depositado. Como consequência dessa diferença de energia cinética, o *sputtering* leva a uma maior nucleação de defeitos e uma maior concentração de impurezas comparado aos filmes depositados por evaporação.

Como produto dessa distinção, o método evaporativo é mais adequado ao crescimento de filmes epitaxiais, pois produz grãos tipicamente maiores que os de filmes pulverizados, assim como também com alta texturização. A deposição por pulverização, por sua vez, permite maior controle da estequiometria e regularidade da espessura, normalmente criando filmes policristalinos ou com menos texturas, ou seja, com diversas orientações cristalográficas. Essa dissertação caracterizará filmes finos policristalinos texturizados produzidos em um arranjo experimental que permite que a deposição na técnica de *magnetron sputtering* seja feita sob campo magnético e temperatura controlados.

2.2 MICROESTRUTURA DE FILMES FINOS

Filmes finos podem ser crescidos com diferentes microestruturas: monocristalinos, policristalinos com grãos colunares, policristalinos epitaxiais ou até filmes amorfos. Nesses casos, o que vai diferenciar a microestrutura final serão os métodos de deposição e as condições de deposição (como o substrato, a pressão na câmara, a temperatura do substrato, o ângulo de deposição e a presença de um campo magnético). Para filmes crescidos por evaporação, em que a taxa de deposição é lenta e o vapor atômico tem baixa energia cinética, o crescimento ocorre próximo do equilíbrio e é possível desenvolver uma compreensão dos processos que dão origem à sua microestrutura a partir de princípios termodinâmicos. Tais processos físicos foram discutidos com mais detalhes por Tsao (1993) [61], Pimpinelli e Villain (1998) [46] ou ainda Venables (2000) [62], e sua compreensão contribuiu com o entendimento do crescimento fora do equilíbrio, como no crescimento por *sputtering* usado nesse trabalho. Nos apêndices A, B, C e D reunimos alguns dos principais conceitos termodinâmicos para compreensão dos modos de crescimento de filmes finos.

Para o caso de filmes policristalinos, os parâmetros de crescimento têm influência direta na sua estrutura granular, incluindo a distribuição de tamanhos de grãos, sua forma, a morfologia das paredes entre grãos, sua distribuição de orientações cristalográficas (textura) e ainda no

surgimento de ordem química (no caso de ligas). Os principais parâmetros do crescimento que controlam essas características são a taxa de deposição e a temperatura do substrato. O tempo que leva para um adátomo, que foi adsorvido na superfície encontrar outro adátomo que está difundindo aleatoriamente na superfície em crescimento é um fator importante para determinar o modo de crescimento, influenciado diretamente por esses dois parâmetros, taxa de deposição e temperatura. A razão entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material que compõe o filme é outro fator importante para determinar a estrutura de filmes policristalinos.

De modo geral, esses fatores determinam em que medida os adátomos têm a possibilidade ou não de buscar posições na superfície em crescimento que melhor minimizam sua energia e as paredes entre grãos têm a possibilidade de assumir morfologias de menor energia. Outro fator a influenciar a morfologia e sobretudo a textura dos filmes é a estrutura do substrato. Um substrato amorfo com uma grande diferença entre seu parâmetro de rede e o parâmetro de rede do filme tende a favorecer o crescimento de filmes policristalinos pouco texturados, enquanto substratos com pouca diferença de parâmetro de rede em relação aos filmes favorece uma maior textura e em casos de alta mobilidade superficial dos adátomos um crescimento epitaxial, detalhado em um estudo das etapas de deposição nos apêndices deste texto.

2.3 MAGNETISMO

O ordenamento ferromagnético, como os filmes estudados nessa dissertação, foi explicado satisfatoriamente pela primeira vez em 1907, pelo físico Pierre Weiss, que assume a existência de um forte campo intrínseco aos materiais ferromagnéticos, chamado campo molecular de Weiss. Esse campo molecular tende a alinhar os momentos magnéticos atômicos em uma mesma direção e compete com as flutuações térmicas, as quais têm o efeito de desordenar os spins do material. Como resultado, os materiais ferromagnéticos têm uma magnetização espontânea $M_S(T)$ mesmo sem um campo externo aplicado. Essa magnetização é máxima a $T = 0K$ e diminui com o aumento de temperatura, até atingir uma temperatura crítica em que a magnetização se anula e o material passa a ser paramagnético, a chamada temperatura de Curie T_C .

Weiss postulou ainda a existência de domínios magnéticos, regiões dentro do material ferromagnético que internamente possuem magnetização $M_S(T)$, mas que podem (em geral, estão) desorientados uns em relação aos outros. A existência de domínios explica porque tipi-

camente um material ferromagnético não possui uma magnetização resultante perceptível, a menos que seja submetido a um campo magnético externo que alinhe seus domínios magnéticos. Dois pedaços de Ferro tipicamente não exercem forças magnéticas entre si, a menos que sejam magnetizados por um campo externo (de um eletroímã ou de um ímã permanente, por exemplo).

Assim, para que a magnetização M de uma amostra seja nula, basta que os domínios magnéticos estejam orientados de modo que a média da magnetização sobre todos os domínios seja zero. A medida da magnetização M de uma amostra, uma medida macroscópica, nada diz a respeito da distribuição desses domínios, e há inúmeras possibilidades de conformação dos domínios para um mesmo valor de M . Mesmo sem saber a exata orientação dos domínios na amostra, a simples existência desses domínios magnéticos nos permite entender, pelo menos qualitativamente, o comportamento de uma curva de magnetização versus campo externo (ou curva de histerese).

Na figura 4 está esboçada uma curva $M \times H$ em que se mantém a temperatura constante e varia-se o campo externo, partindo de zero e atingindo a saturação para sentidos opostos de campo, seguindo o caminho indicado nas setas. Esta curva delimita os possíveis valores de magnetização que a amostra pode atingir, qualquer valor de $M(H)$ no interior dessa curva pode ser alcançado, basta a amostra ter uma história magnética adequada.

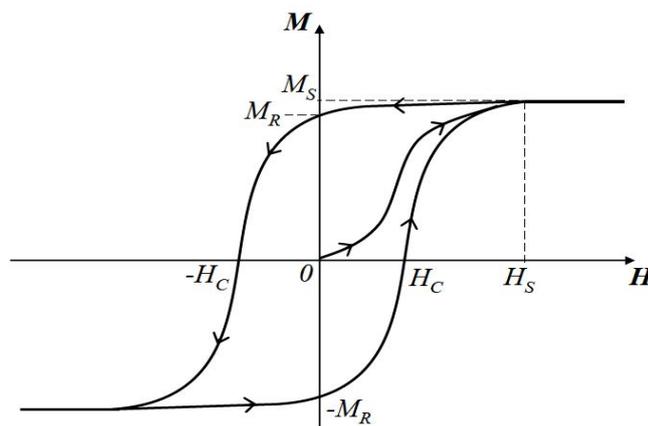


Figura 4 – Esboço de curva de magnetização definindo magnetização de saturação M_S , campo de saturação H_S , campo coercitivo H_C e magnetização remanente M_R .

Fonte: [33]

Podemos usar a figura 4 para fazer algumas definições que serão muito úteis na sequência da dissertação. Chamaremos de M_S , magnetização de saturação, a magnetização da amostra quando os domínios são todos alinhados na direção do campo externo, formando um só grande

domínio, ou seja, quando a amostra está saturada. H_S , campo de saturação, é o campo necessário para saturar a amostra. H_C é o chamado campo coercitivo (ou coercividade), que é o campo magnético necessário para trazer, a partir de um estado de saturação, a magnetização da amostra para zero. Visualmente, H_C é onde a curva de histerese corta o eixo H . Chamamos de magnetização remanente (ou remanência), M_R , a magnetização da amostra quando zeramos o campo a partindo também de um estado de saturação. Visualmente, M_R é o ponto em que a histerese corta o eixo M .

Os filmes de *permalloy*, objetos dessa dissertação, são magneticamente moles, o que significa que o campo de saturação H_S é baixo quando aplicado no plano do filme. Os valores de M_R , H_S e H_C em função do ângulo em que as curvas de histerese são medidas irão contribuir para identificar as direções de fácil magnetização dos nossos filmes e ajudar a elucidar o efeito do campo de deposição na anisotropia de nossas amostras.

2.3.1 Anisotropias Magnéticas

Esta propriedade se refere à preferência de certas direções de magnetização em um material ferromagnético, dependendo de sua forma, estrutura cristalina e da presença de interfaces. Tal que na ausência de um campo externo, a magnetização de um domínio magnético tende a alinhar-se com um eixo de anisotropia para minimizar a energia. Isso faz com que os domínios em uma amostra desmagnetizada não sejam completamente aleatórios, seguindo os eixos de anisotropia [54].

Um eixo fácil (ou eixo de anisotropia) é a direção na qual uma amostra atinge a saturação com o campo magnético mais baixo, enquanto no eixo de magnetização mais difícil, o campo necessário para atingir a saturação é máximo. Como resultado, essas direções normalmente se encontram em um ângulo reto uma com a outra.

No entanto, a anisotropia que determina esses eixos, na realidade, possui várias fontes de contribuição que se mesclam, dando origem a uma anisotropia total que denominamos como anisotropia efetiva do sistema. Por exemplo, em filmes finos, há uma significativa contribuição para a anisotropia planar, que se origina principalmente da interação dipolar, chamada de anisotropia à qual somara as demais anisotropias do sistema.

A magnitude da anisotropia em um sistema é avaliada através da densidade de energia de anisotropia magnética, denotada por K_{ef} , a qual corresponde à diferença de energia requerida para magnetizar o sistema ao longo do eixo de difícil magnetização em comparação

ao eixo de fácil magnetização. Uma convenção muito estabelecida na literatura é que quando $K_{ef} > 0$, indica uma anisotropia perpendicular, enquanto $K_{ef} < 0$ representa uma anisotropia planar [54].

No entanto, há outro tipo de anisotropia que desempenha um papel significativo na anisotropia efetiva dos sistemas abordados neste estudo [65]: a magnetocristalina. Neste trabalho, nossa ênfase será em fornecer uma breve definição apenas desses dois tipos mencionados. Porém, é importante destacar que existem outras formas de anisotropia [28].

2.3.1.1 Anisotropia de forma

A anisotropia de um sistema é influenciada pela interação dipolar de longo alcance, o que significa que ela varia conforme a geometria espacial do sistema. Uma consequência direta disso é que a densidade de energia, resultante do campo de desmagnetização (sendo o oposto do trabalho realizado), quando o material é magnetizado até sua saturação M_s é:

$$E_{AF} = - \int_0^{M_s} H_d dM = \int_0^{M_s} N_d M dM = \frac{N_d (M_s)^2}{2} \quad (2.1)$$

Considerando então por simplicidade que o sistema seja esferoide prolato com a, b e c como eixos principais e com N_a , N_b e N_c . Temos que para o caso particular que quando a=b que a energia magnetostática é:

$$E_{AF} = \frac{N_c (M_s)^2}{2} + \frac{(N_a - N_c) [M_s \text{sen}(x)]^2}{2} \quad (2.2)$$

Tal que assim como os outros tipos de anisotropia, o eixo de magnetização será aquele que tem energia desmagnetizante mínima [33, 28].

2.3.1.2 Anisotropia magnetocristalina

Esse tipo de anisotropia é influência pelas interações spin-órbita e pela extinção parcial do momento angular orbital. O físico Jhon van Vleck que primeiro explicou de como ocorre essa influência através do modelo de pares. A grosso modo, este nos diz que quando uma parte do momento magnético orbital não for completamente cancelada pelo campo interno molecular/cristalino, quando o momento magnético de spin alinhar-se com o campo externo, uma fração do momento orbital acompanhará essa rotação [64].

A estratégia predominante para caracterizar a anisotropia magnetocristalina envolve o uso de equações fenomenológicas que sejam capazes de reproduzir de maneira satisfatória os resultados observados em experimentos e que estejam conforme a simetria do material [54].

Como exemplo de como a diferença entre as simetrias, geram constantes de anisotropia diferentes, a figura 5 mostra medições $M(H)$ que foram conduzidas em monocristais de ferro com uma estrutura cúbica de corpo centrado, níquel com uma estrutura cúbica de face centrada e cobalto com uma estrutura hexagonal compacta, com a aplicação do campo magnético em várias direções cristalográficas. É notável que, ao longo de determinadas direções, o material atinge a saturação magnética com valores de campo muito mais baixos em comparação com outras direções. As direções nas quais a magnetização, representada como M , do cristal atinge a saturação com os campos mais baixos são designadas como direções de magnetização fácil, enquanto, inversamente, as direções onde a magnetização é mais desafiadora de ser alcançada são chamadas de direções de magnetização difícil.

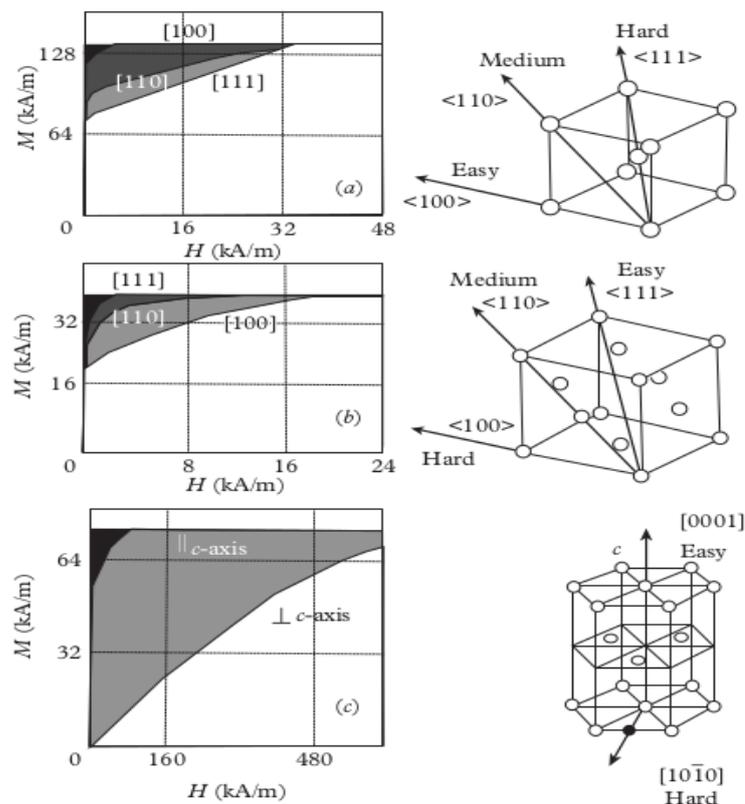


Figura 5 – Gráficos de magnetização ao longo de diversas direções cristalográficas são apresentados para (a) um monocristal de ferro, (b) um monocristal de níquel e (c) um monocristal de cobalto. As orientações fáceis para os três cristais elementares são, respectivamente, $\langle 100 \rangle$ Fe, $\langle 111 \rangle$ Ni e $\langle 0001 \rangle$ Co.

Fonte: [33]

▪ Cristais cúbicos

A energia magnetocristalina pode ser representada como uma série de termos que dependem dos ângulos entre o vetor de magnetização e os principais eixos cristalográficos do cristal. Por outro lado, a densidade de energia magnetocristalina, E_{MC} , pode ser desenvolvida como uma série polinomial que usa os cossenos diretores α_i do vetor de magnetização, com a condição de que esta expansão respeite as restrições impostas pela simetria do cristal.

Conseqüentemente, alguns termos podem estar ausentes na formulação de E_{MC} . Esta formulação deve permanecer inalterada perante uma inversão do sinal de α_i , uma vez que tal inversão resultaria em uma direção equivalente para o vetor de magnetização. Além disso, há outras propriedades matemáticas relevantes [33], mas que fogem do escopo desse trabalho. Dessa forma, a densidade de energia correspondente a essa anisotropia em cristais cúbicos é expressa da seguinte maneira:

$$E_{MC}^{cúbica} \approx K_0 + K_{c1}[(\alpha_1\alpha_2)^2 + (\alpha_2\alpha_3)^2 + (\alpha_3\alpha_1)^2] + K_{c2}(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 \quad (2.3)$$

Na prática, apenas o K_1 não pode ser negligenciado, pois estamos interessados principalmente como a magnetização, M , muda de uma direção para outra, logo o K_0 pode ser deixado de lado. Assim como em certos casos, a contribuição do termo K_2 é pequena e pode ser negligenciada. Por fim, vale ressaltar que os coeficientes de anisotropia são afetados pela temperatura, e tanto sua magnitude quanto seu sinal efetivamente determinam as direções de fácil e difícil magnetização em qualquer temperatura.

▪ Cristais uniaxiais (Hexagonais)

Para cristais com estrutura hexagonal, como o cobalto (Co), a direção mais favorável para a magnetização à temperatura ambiente é ao longo do eixo c , enquanto qualquer direção no plano basal é igualmente custosa energeticamente. Na verdade, para esse caso, a energia magnetocristalina é isotrópica para um ângulo específico, θ , entre a direção da magnetização e o eixo c [33]. Nessas situações, é uma prática comum expressar a densidade de energia da anisotropia como uma série de termos com potências de $\text{sen}^2(\theta)$, da seguinte maneira:

$$E_{MC}^{uniaxial} \approx K_0 + K_{u1}\text{sen}^2(\theta) + K_{u2}\text{sen}^2(\theta) \quad (2.4)$$

As representações das superfícies de energia da anisotropia estão ilustradas na figura 6. Quando $K_{u1} > 0$ e $K_{u2} = 0$, a direção fácil de magnetização é ao longo do eixo c . No caso de $K_{u1} < 0$ e $K_{u2} = 0$, qualquer direção dentro do plano basal se torna a direção de fácil magnetização. Se K_{u1} e K_{u2} tiverem magnitudes comparáveis, pode ocorrer a formação de um cone que engloba direções igualmente favoráveis para a magnetização. Por fim, quando K_{u4} não é igual a zero, é possível identificar seis direções equivalentes, separadas por ângulos de 60° , que representam direções preferenciais para a magnetização no plano basal.

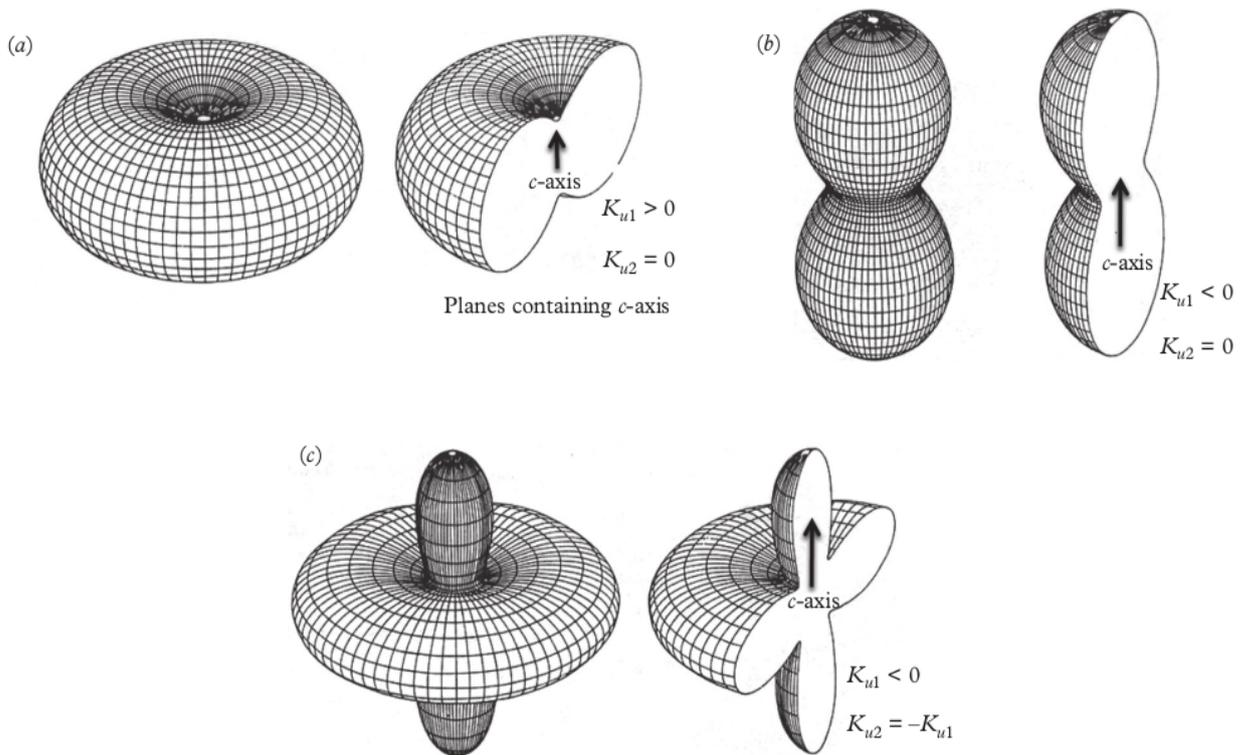


Figura 6 – Superfícies de energia de anisotropia em um cristal uniaxial com estrutura hexagonal são representadas em três casos: (a) Quando $K_{u1} > 0$ e $K_{u2} = 0$, (b) Quando $K_{u1} < 0$ e $K_{u2} = 0$, e (c) Quando $K_{u1} < 0$ e $K_{u2} = -K_{u1}$.
Fonte: [33]

Apesar de estarmos analisando amostras policristalinas, onde a anisotropia magnetocristalina tem menos relevância devido à variação das direções de anisotropia entre os grãos [54], os resultados abordados no capítulo 5 indicam que o arranjo experimental empregado induziu uma significativa anisotropia uniaxial.

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Os filmes caracterizados nesse trabalho foram amostra de uma liga muito conhecida composta por Ni_XFe_{1-X} para $0,18 < X < 0,25$, chamada de *permalloy* (*Py*) depositas diretamente sobre substratos de $SrTiO_3$ (STO), que seguiram um protocolo rígido de limpeza (sala limpa com limpeza mecânica com detergente Extran, acetona e isopropanol e secagem com jato de N_2). Sobre a camada de *Py* todos os filmes têm uma camada de proteção contra oxidação (*overlayer*) de 5nm de platina.

Tais amostras foram produzidas usando um arranjo experimental original que produz campos magnéticos distintos em três posições do porta-substratos de um equipamento de *magnetron sputtering* comercial. Essa instrumentação foi construída usando peças de usinagem simples e ímãs permanentes de SmCo, os quais têm como principal atributo alta temperatura de trabalho. O referido arranjo permitiu o crescimento simultâneo de filmes com três campos de deposição diferentes, além da possibilidade de obter temperaturas nos substratos de até $300^\circ C$.

3.1 ARRANJO EXPERIMENTAL

A deposição com campo magnético e temperatura foi possível através da modificação de um equipamento do tipo *magnetron sputtering* comercial da AJA International Inc. modelo Orion 8 (RF/DC). Para isso, o prato giratório que normalmente recebe os substratos foi incrementado com três módulos de alumínio (metal sem resposta magnética) independentes. Cada módulo de alumínio é usinado de modo a poder abrigar um arranjo magnético e um substrato na região central, o qual é submetido a uma condição de campo específico. Veja as imagens na figura [7](#).

Para que as três configurações de campo de deposição fossem possíveis, com tratamento térmico durante o crescimento do filme, usamos ímãs permanentes de Sm_2Co_{17} fabricados em formatos específicos e arranjos (veja [8](#)) de modo a obter uniformidade na região central de cada porta amostra. Tais ímãs são caracterizados pela sua alta temperatura máxima de trabalho $300^\circ C$, na qual tais ímãs permanecem intactos. Além disso, estes possuem uma remanência razoavelmente alta de 4100 Gauss [12](#).

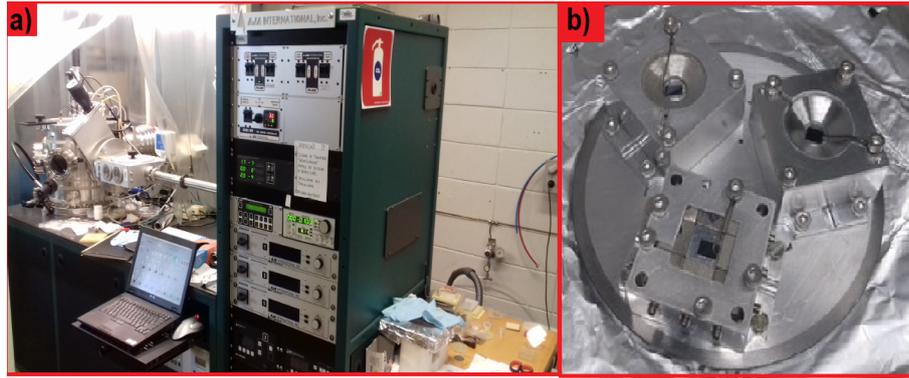


Figura 7 – a) Foto do equipamento de *sputtering* do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LN-Nano). b) Foto da instrumentação desenvolvida para aplicação de campo, mostrando os três módulos em alumínio, com o substrato posicionado na região central. Fonte: [12].

Usando a instrumentação da figura 8 b) se mostrou executável que para obter a configuração de campo magnético fora do plano do filme é necessário o ímã de Sm_2Co_{17} em forma de disco hiperbólico divergente, que tem como característica principal um *GAP* cilíndrico [67]. Por outro lado, para obter campo nulo sobre a amostra foi empregado um disco da mesma forma, porém composto de aço carbono AISI 1006. Este material pode ser classificado como aço doce e tem como virtude blindar magneticamente a região no centro do *GAP* [12].

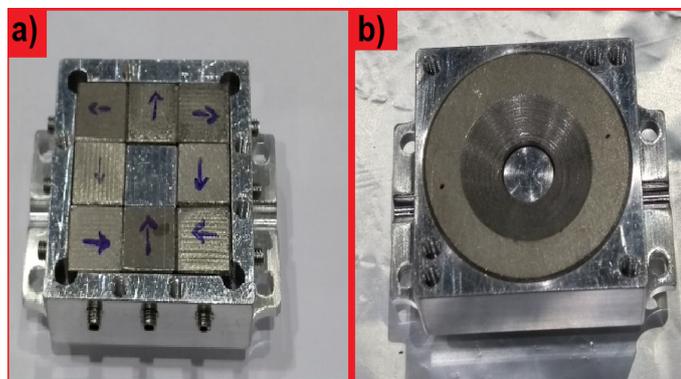


Figura 8 – a) Arranjo com ímãs cúbicos, que possibilita um campo de deposição no plano do filme. b) Arranjo que oferece duas alternativas de campo de deposição, fora do plano da amostra ou campo nulo. Fonte: [12].

Todo esse arranjo foi desenvolvido pelo mestrando José Claudio Corsaletti Filho, do Instituto de Física Gleb Wataghin, situado na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), para chegar na conformação de linhas de campo magnética mostradas na figura 9. No centro do *GAP* das três configurações existem regiões de aproximadamente 3mm a 5mm com campo magnético uniforme [12]. O módulo desses campos foi simulado e medido, e está apresentado na tabela 1.

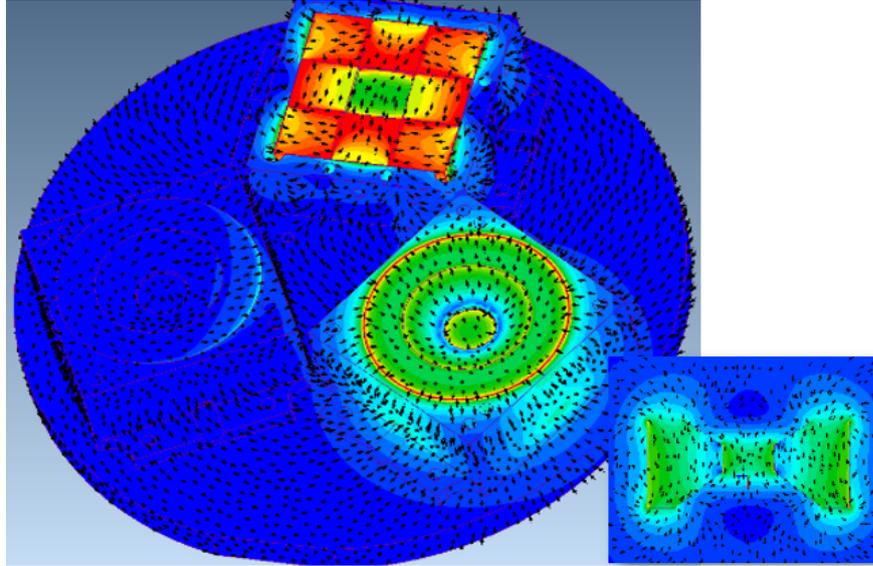


Figura 9 – Simulação tridimensional das linhas de campo, expondo a configuração com campo blindado (esquerda), no plano (topo) e fora do plano (direita e detalhe em corte). Fonte: [12].

É importante mencionar que o modelo de *magnetron sputtering* referido já possui um sistema de controle de temperatura do substrato embarcado (ver [2]). Para mais detalhes a respeito desse arranjo inédito, aqui descrito brevemente, ver a dissertação do colega citado acima [12].

Tabela 1 – Caracterização Magnética

Configuração	$ B $ (Simulado)	$ B $ (Medido)
Campo Blindado (0 G)	22 Gauss	26 Gauss
No plano (II)	4610 Gauss	3900 Gauss
Fora do plano (I)	4660 Gauss	3440 Gauss

3.2 AMOSTRAS PRODUZIDAS

Os filmes finos caracterizados por esse trabalho foram crescidos através do arranjo experimental descrito na seção anterior. Esses filmes foram depositados em duas séries de espessuras distintas, 25 nm e 10nm, onde cada série possuía amostras depositadas nas três configurações descritas e para cada configuração temos quatro temperaturas de deposição diferentes. Totalizando, assim, 24 amostras, sendo 12 amostras de cada espessura que nomeamos para facilitar o processo de medida, como vemos na tabela 2 e 3. Toda essa produção foi feita pelo então pós-doutorando Luis Carlos Costa Arzuza no LNNano.

Tabela 2 – Nomenclatura das Amostras de 10nm

Configuração do H_{Dep}	$T_{Dep} = 25^{\circ}C$	$T_{Dep} = 200^{\circ}C$	$T_{Dep} = 240^{\circ}C$	$T_{Dep} = 280^{\circ}C$
Campo Blindado (0 G)	10nm.0 G.25C	10nm.0 G.200C	10nm.0 G.240C	10nm.0 G.280C
No plano (II)	10nm.II.25C	10nm.II.200C	10nm.II.240C	10nm.0 II.280C
Fora do plano (I)	10nm.I.25C	10nm.I.200C	10nm.I.240C	10nm.0 I.280C

Tabela 3 – Nomenclatura das Amostras de 25nm

Configuração do H_{Dep}	$T_{Dep} = 25^{\circ}C$	$T_{Dep} = 200^{\circ}C$	$T_{Dep} = 240^{\circ}C$	$T_{Dep} = 280^{\circ}C$
Campo Blindado (0 G)	25nm.0 G.25C	25nm.0 G.200C	25nm.0 G.240C	25nm.0 G.280C
No plano (II)	25nm.II.25C	25nm.II.200C	25nm.II.240C	25nm.0 II.280C
Fora do plano (I)	25nm.I.25C	25nm.I.200C	25nm.I.240C	25nm.0 I.280C

Baseados na literatura recente de deposição com campo e tratamento térmico [3, 63, 45], estes e outros artigos nos mostram que até o desenvolvimento dessa instrumentação era feita de maneira separada. Também nos revelou que mediante tal equipamento era possível induzir um ordenamento químico durante o crescimento [37]. Para isso, seria necessário o controle dos parâmetros de campo magnético e a relação da temperatura do substrato e temperatura de fusão do material a ser depositado.

A importância da relação de temperaturas mencionada está associada à mobilidade dos grãos que serão formados no processo, assim como pode interferir na estrutura cristalina dos mesmos (para mais detalhes veja o apêndice D). É necessário mencionar que a temperatura de fusão varia não só com a composição química, mas também com a espessura do material depositado. Para diminuir a temperatura de fusão e a temperatura de curie é preciso crescer filmes menos espessos, o que explica a nossa escolha de espessuras.

Por outro lado, o campo magnético de deposição, correlacionado com a formação de anisotropia magnética [43], à medida que o filme é depositado, acaba por criar em determinados casos textura, a qual apresentamos com detalhes no apêndice E.

Com o intuito de produzir filmes policristalinos texturizados com ordenamento químico nos baseamos em alguns exemplos da interface entre esses dois efeitos encontrados na literatura [26], [44], [60] e [36]. Diante disso, tivemos como intenção crescer filmes de níquel-ferro 50%-50%, pois os artigos mencionados nos levaram a acreditar que o crescimento com o controle H_{Dep} e T_{Dep} nesse tipo de liga, com as espessuras analisadas, geraria um ordenamento químico e uma textura onde as amostras crescidas com campo magnético no plano do filme tenderiam a

ter uma magnetização basicamente planar. Contudo, os filmes crescidos com campo magnético fora do plano teriam uma alteração na sua magnetização sutil, já que o fator de forma é dominante ('prendendo' a magnetização no plano).

É interessante destacar aqui que o arranjo experimental aparentemente afetou a deposição sobre os filmes produzidos com campo magnético fora do plano como vemos na figura 10, sugerindo uma inhomogeneidade no plasma desviado pelo campo magnético do módulo fora do plano. Apesar disso, as medidas de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) feitas no processo da definição estequiométrica (que será detalhado na seção 4.1), assim como também as medidas de microscopia de força atômica (*AFM*)¹ demonstram uma homogeneidade nas superfícies e na espessura em todos os filmes medidos.

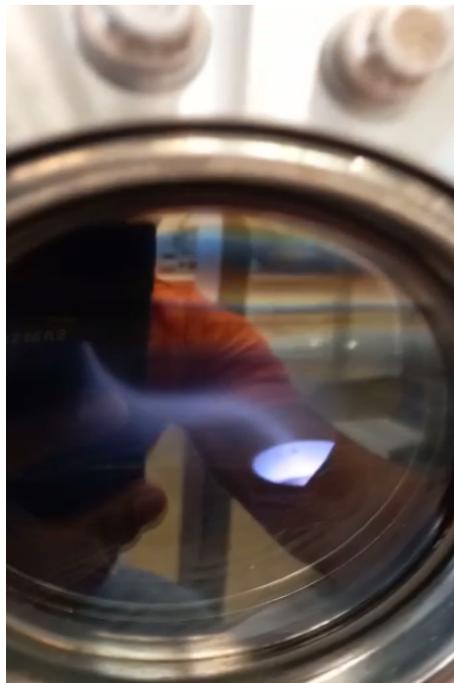


Figura 10 – Instantâneo de vídeo produzido pelo pós-doutorando, durante a deposição, para demonstrar a mudança visual no plasma gerada pela configuração de campo fora do plano.

Como veremos na seção 4.1, as medidas de espectroscopia por energia dispersiva (*EDS*) também confirmaram a homogeneidade dos filmes produzidos, já que a porcentagem de ferro e níquel se manteve semelhante a dos alvos utilizados, 80% Ni e 20% Fe. Esta liga tem como uma das principais características magnéticas a anisotropia magnetocristalina muito baixa se depositada sob condições usuais de temperatura e campo magnético de deposição, baixo campo coercitivo e alta permeabilidade magnética (como veremos nas comparações das histereses no capítulo 4 e 5).

¹ Apresentado brevemente na seção 4.2

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

4.1 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Medidas de *EDS* são um importante instrumento para identificar a composição química das amostras, mesmo que qualitativamente, em pontos particulares de uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*). Ambas as técnicas citadas partem da interação dos elétrons focalizados do microscópio com a superfície da amostra estudada, porém analisa resultados diferentes dessa interação [4].

Como era de se esperar de filmes finos depositados via *magnetron sputtering*, as amostras possuem um nível de rugosidade baixa para ser visualizada por *MEV*. Diante disso, não vamos nos preocupar em detalhar tal técnica experimental. Contudo, sabemos que, na prática, detectores de raio-x como dispersão em comprimento de onda (*WSD*) e de *EDS* podem ser integrados a um microscópio eletrônico do tipo.

Tais detectores coletam fótons oriundos da ionização das camadas mais internas dos átomos do filme estudado, e a mesma advém do feixe de elétrons que é suficientemente energético. Vale ressaltar que, além dessa emissão de raio-x, existem também outras partículas emitidas nesse processo, inclusive elétrons secundários que formam a imagem de *MEV* [30]. A figura 11 mostra um diagrama esquemático da produção de raio-x.

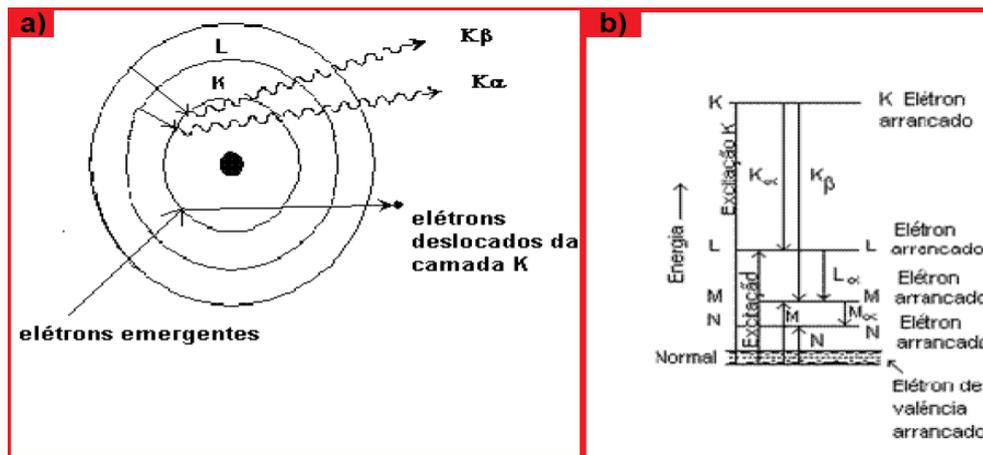


Figura 11 – a) Representação pictórica das camadas eletrônicas de um átomo ionizado pelo processo descrito. b) Diagrama das energias de excitação envolvidas no processo. Fonte: [30].

A energia do fóton emitido pela ionização está relacionada com a frequência da radiação eletromagnética pela constante de Planck, implicando em energias equivalentes a todo espectro de raio-x, tal que a região de espectro claramente depende da composição química do material

a ser analisado. Esse processo de medida é rápido e pode ser feito simultaneamente com a análise do comprimento de onda dos fótons que chegam ao detector de raio-x do tipo *WSD*.

Tal análise pode ser feita com duas resoluções espaciais distintas: a primeira delas é a medição de toda superfície, que pode ser mais demorada, com a varredura total feita pelo feixe de elétrons formando, desse modo, uma imagem (do *MEV* e a estequiometria de toda a amostra), já a segunda se resume a fazer essa mesma microanálise eletrônica em alguns pontos selecionados da imagem de *MEV* ou até linhas da mesma, onde a região microscópica de cada ponto é limitada pelo *spot* do referido feixe. Abaixo podemos ver na figura 12 uma representação diagramática da técnica de *EDS*:

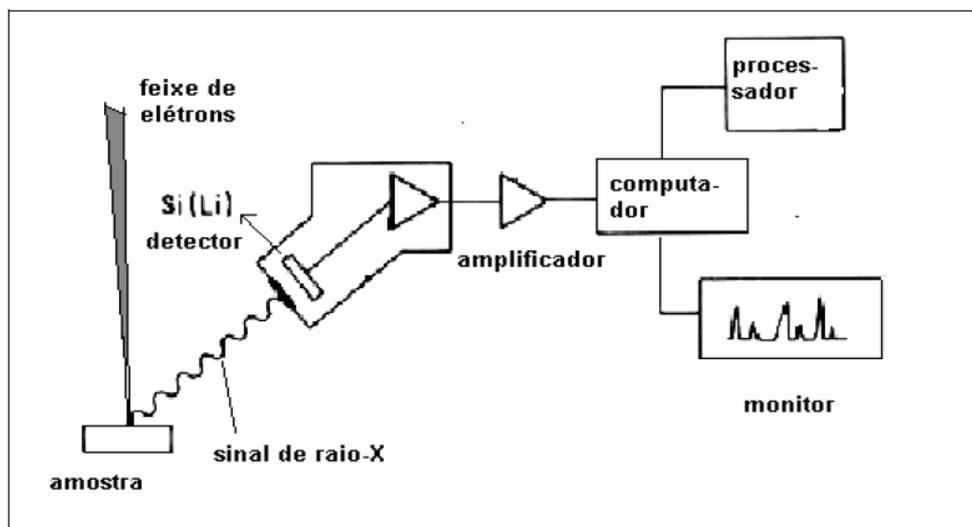


Figura 12 – Diagrama esquemático de um detector de raios-x usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) Fonte: [30].

O diagnóstico de cada região microscópica é feito com base nas raias de raios-x características de cada número atômico presente na tabela periódica. Porém, os elementos com número atômico muito pequeno têm perdas por absorção muito grandes comparada com suas baixas energias. A compreensão desses espectros é propiciada pela conhecida e extensa literatura sobre de tais raias características [30]. Quantitativamente, a análise representa medir a porcentagem de cada elemento na amostra a partir de relações de intensidade de raios-x dela com um estudo padrão da referida base de dados para elementos puros [21].

Por fim, vale ressaltar que essa técnica não tem sensibilidade para detectar elementos em uma concertação inferior a 0,2% da massa total da amostra analisada [30]. Assim como também é preciso salientar que o parâmetro tensão do feixe tem papel central, e a mesma é responsável por acelerar o feixe de elétrons e deve ser suficientemente grande para fazer os

elétrons ionizarem as camadas mais internas, dependendo, dessa maneira, do elemento químico que deseja ser identificado na amostra.

4.1.1 Experimento realizado

Com o intuito de aferir a se a composição dos filmes era de 20% Fe e 80% Ni, como a do alvo de *permalloy* utilizado para a deposição, fizemos medidas da técnica descrita. Para isso contamos com a colaboração do Professor Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima e seu orientando, o mestrando e técnico Meyson Cássio do Nascimento, ambos ligados ao programa de pós-graduação do departamento de engenharia mecânica situado na própria UFPB. Estes nos permitiram acompanhar todo o processo das medidas de *EDS* em 6 filmes de 25 nm, nos quais os dados a serem obtidos demonstrariam uma possível variação.

Essas aferições foram feitas usando um poderoso microscópio de varredura com fonte por emissão de campo (*FEG*) modelo MIRA3 LMH marca TESCAN, de aceleração máxima de 30kV. Este conta com três detectores distintos, possibilitando obter os dados das técnicas: transmissão por varredura (*STEM*), *EDS* marca Oxford modelo Ultim Max 65 com janela de $65mm^2$ e análise de elétrons difratados (*EBSD*). Tal equipamento (ver figura 13) está localizado no núcleo de estudo e pesquisa em materiais (NEPEM).

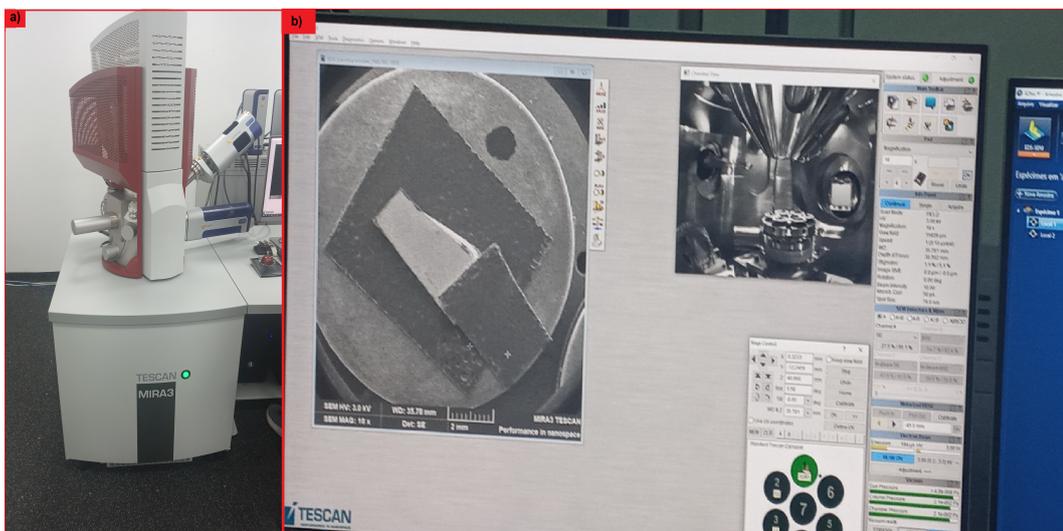


Figura 13 – a) Fotografia do equipamento com *EDS* utilizado. b) Imagem do sistema de controle do referido *FEG*.

Iniciamos o processo de medida com a limpeza das superfícies dos filmes finos a serem analisados. Posteriormente, numeramos cuidadosamente os porta amostras do equipamento, relacionamos cada filme medido a um desses números e colamos fitas de carbono ligando ao

porta amostra. Aterrando, assim, cada um deles. Esse aterramento é indispensável para evitar carregamento, uma vez que, embora o filme seja metálico, o substrato de STO é isolante. Podemos ver imagens desse detalhe na figura 13 b) e na figura 14.



Figura 14 – a) Numeração mencionada do porta amostra. b) Fotografia da parte interna da câmara de vácuo. c) Parâmetros utilizados em toda a análise química.

A primeira amostra a ser medida foi o filme de 25nm de espessura crescido com $H_{Dep} = 0$, com temperatura de deposição do substrato igual a $25^{\circ}C$ e sempre dando zoom em áreas grandes de filme para obter uma distribuição de pontos bem aleatória. Porém, tendo que fugir das manchas escuras que claramente são sujeiras que resistiram ao processo de limpeza (ver figura 15).

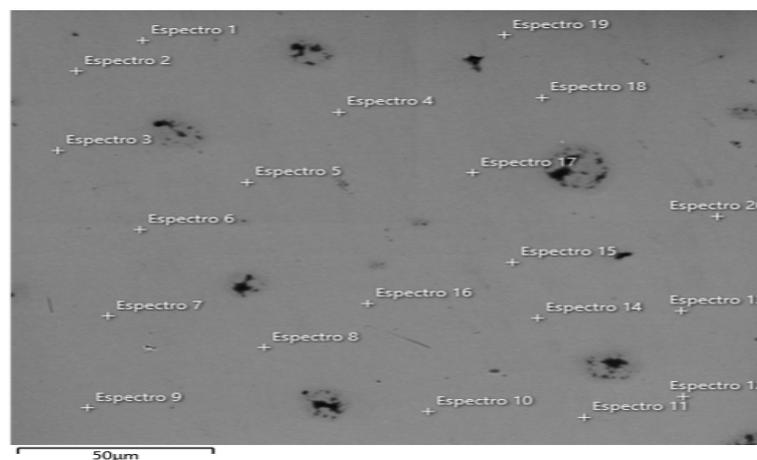


Figura 15 – Seleção de pontos a serem medidos em uma imagem de microscopia eletrônica tipo MEV.

Para dar uma ideia geral, por questão de simplicidade, irei reduzir a exposição da concentração dos dois elementos de interesse apenas para quatro pontos e, desse modo, demonstrar a

confiança dos dados das regiões da superfície da amostra analisada. Podemos ver as referidas concentrações para a amostra da figura 15 nas figuras 16 e 17. Vale aqui ressaltar que provavelmente o maior pico não identificados se deve à contaminação de oxigênio na superfície. Já o segundo pico não identificado certamente se refere a *overlay* de platina.

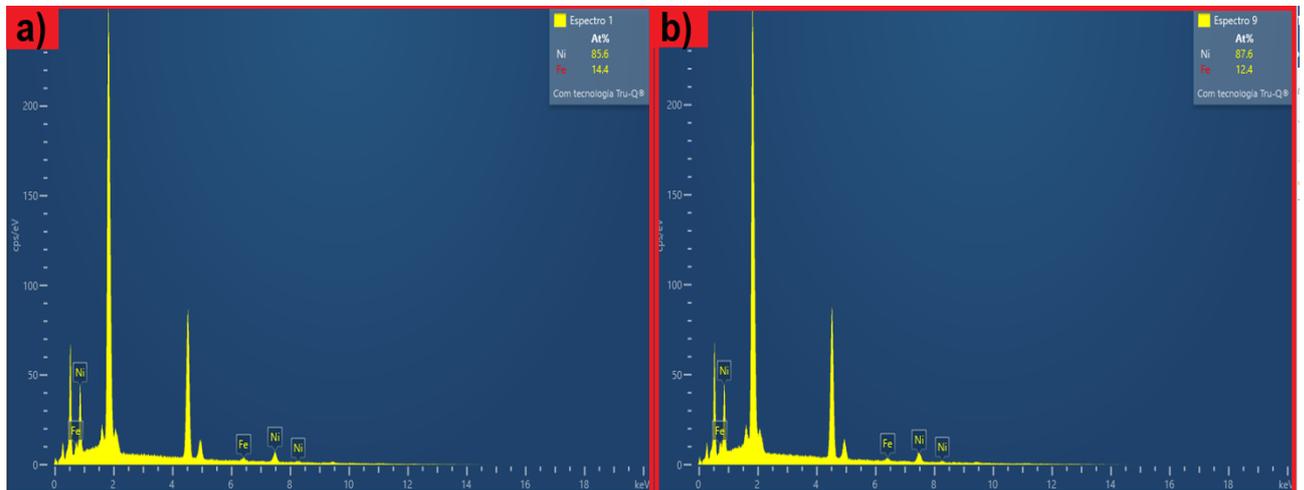


Figura 16 – a) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 1. b) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 9.

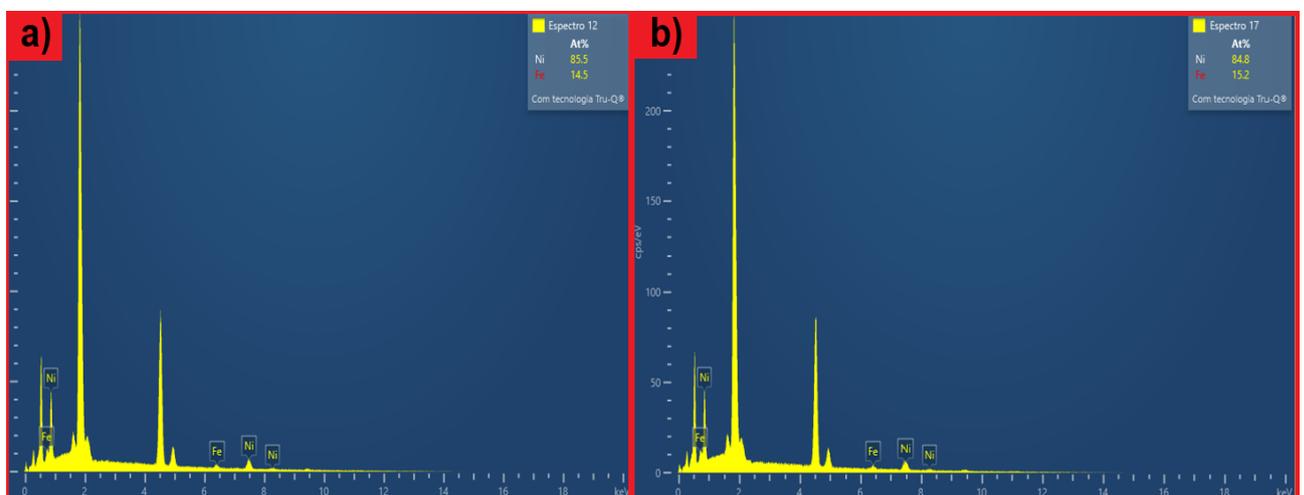


Figura 17 – a) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 12. b) Concentração de ferro e níquel no ponto espectro 17.

Ao fazer a média aritmética da concentração de Fe e Ni de todos os pontos dessa amostra $25nm.0G.25^{\circ}C$, obtivemos que esse filme é composto aproximadamente de 85,055% de níquel e 14,945% de ferro, quando olhamos apenas para esses dois elementos. Uma observação importante que remete às características já mencionadas dessa técnica é que a escolha da

tensão que acelera o feixe foi feita visando otimizar a obtenção de informações apenas de Fe e Ni, no entanto, como sabemos, no capítulo 3 todas as amostras têm uma camada *overlay* de 5 nm de platina, que não está sendo levada em conta no cálculo dessa estequiometria. Além disso, a porcentagem de Ni deve estar ligeiramente superestimada, pelo fato da sua fluorescência ser mais energética do que a do Fe, e conseqüentemente menos atenuada pela camada de Pt.

Visando uma maior fluidez do texto, me restringirei aqui a apresentar apenas as médias aritméticas das outras cinco amostras medidas. Todos esses dados estão na tabela 2.

Tabela 4 – Medidas de EDS

Amostra	Níquel	Ferro
25nm.0G.25°C	85,055%	14,945%
25nm.II.25°C	84,745%	15,255%
25nm.I.25°C	85,310%	14,690%
25nm.0G.280°C	85,360%	14,640%
25nm.I.280°C	84,895%	15,105%
25nm.II.280°C	85,104%	14,896%

Esta análise nos revelou que não existem mudanças significativas de composição para os diferentes campos de deposição e os dois extremos de T_{Dep} . Sendo assim, razoável supor que as demais amostras também têm a mesma composição do alvo utilizado.

4.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Fizemos medidas de microscopia de força atômica (AFM) para averiguar a rugosidade dos filmes. As medidas de AFM foram realizadas em colaboração com o Dr. Danian Alexandre Dugato, usando um equipamento de AFM NanoScope V da Bruker, disponível no Laboratório de Microscopia de Força Atômica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro. Todas as imagens de AFM foram obtidas no modo contato usando pontas modelo CSG-10 Golden Silicon Probes, da NT-MDT Spectrum Instruments e analisadas usando o software livre Gwyddion.

Não foi possível observar nas imagens de AFM nenhuma mudança significativa na morfologia das amostras, tão pouco alguma correlação com o campo magnético aplicado. As rugosidades RMS obtidas foram abaixo de 1 nm para todas as amostras analisadas.

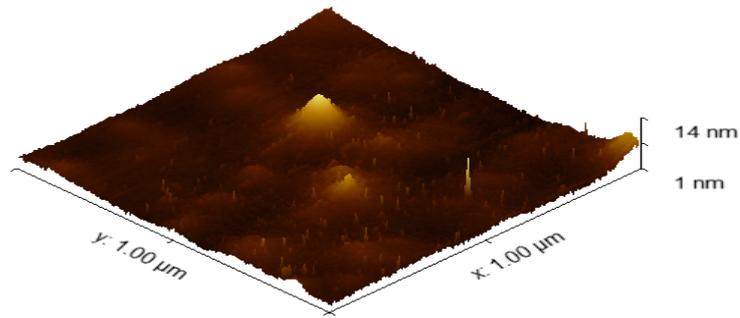


Figura 18 – Imagem *AFM* da amostra $25nm.0G.25^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 979.8 pm.

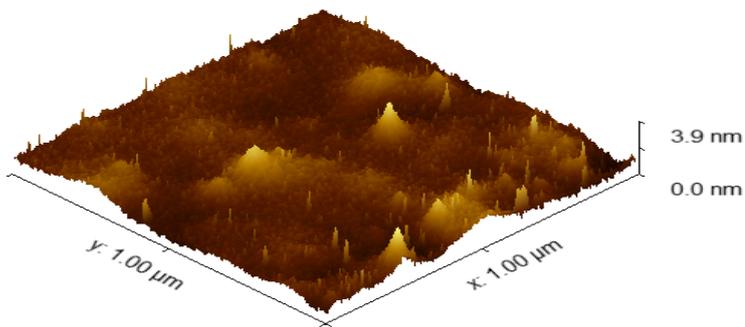


Figura 19 – Imagem *AFM* do filme $25nm.II.25^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 354.9 pm.

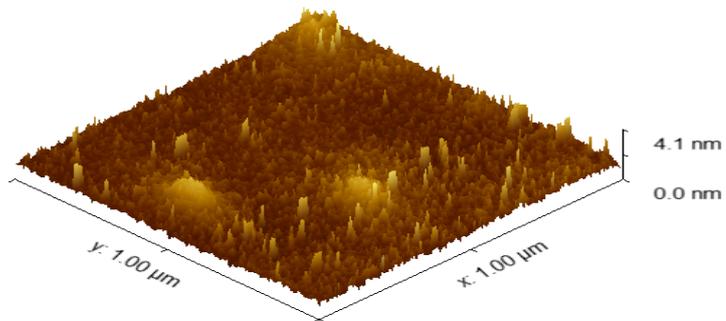


Figura 20 – Imagem *AFM* da amostra $25nm.0G.280^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 332.3 pm.

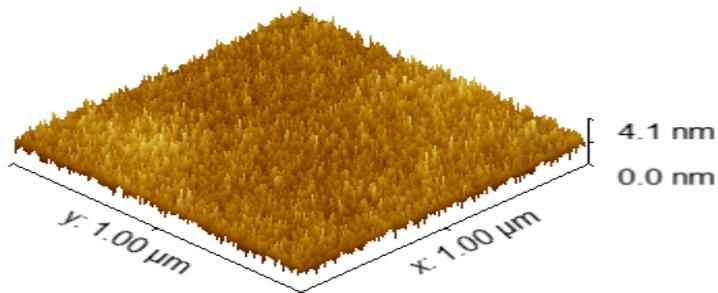


Figura 21 – Imagem *AFM* da amostra $25nm.II.280^{\circ}C$, a qual nos mostrou uma rugosidade RMS: 465.5 pm.

4.3 MAGNETÔMETRO BASEADO NO EFEITO KERR MAGNETO-ÓPTICO (MOKE)

Este aparelho é baseado no efeito Kerr magneto-óptico, que consiste na rotação do plano de polarização de um feixe linearmente polarizado quando o próprio refletia numa amostra magnetizada. Este foi observado pela primeira vez pelo físico escocês John Kerr, em 1876, na universidade de Glasgow [13].

Tal efeito só foi realmente explicado anos mais tarde através da mecânica quântica. Através dos seus conceitos é possível entender que esse fenômeno advém da interação spin-órbita dos fótons com os elétrons das camadas do material, atingidos pelo feixe de luz polarizado. Contudo, os detalhes físicos de como se dá essa interação não faz parte dos objetivos desse trabalho. Diante disso, nos restringiremos aos detalhes qualitativos da referida técnica.

Normalmente é possível categorizar o magnetômetro do tipo (MOKE) por meio da sua sensibilidade a cada um dos três componentes da magnetização na amostra. São três tipos de geometria experimental para medição MOKE: polar, transversal e longitudinal, as quais podem ser vistas na figura [22].

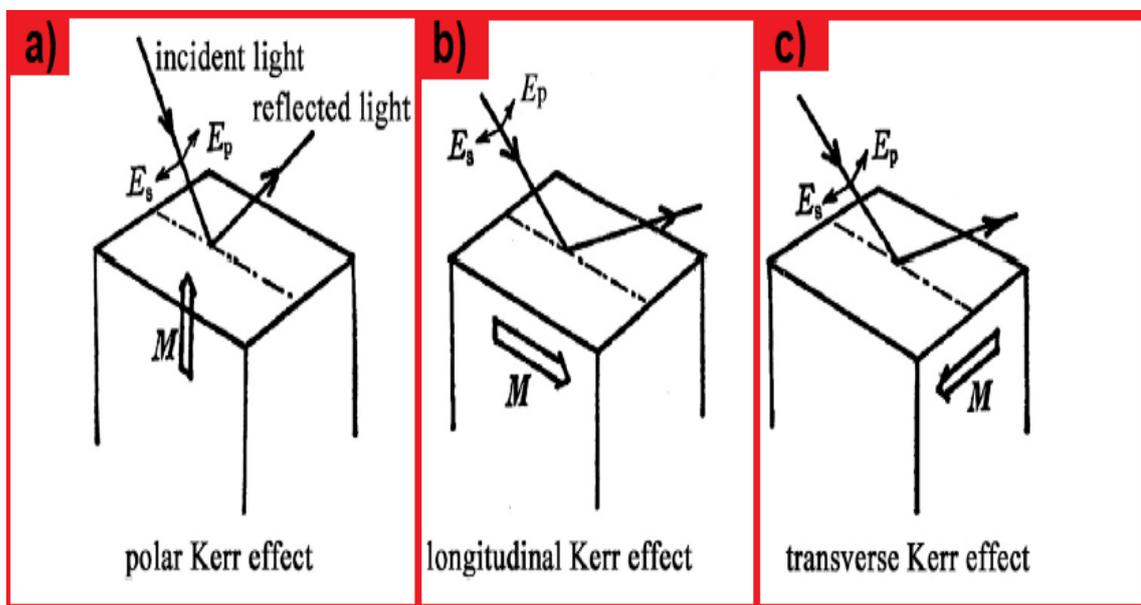


Figura 22 – (A) Efeito Kerr polar, (B) Efeito Kerr longitudinal e (C) Efeito Kerr transversal. Fonte: [49].

Nossas medidas foram feitas pelo pós-doutorando Luis Carlos Costa Arzuza no departamento de física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), com o auxílio do Dr. Gustavo Fóscolo Gomes, onde foi usado um magnetômetro a Efeito Kerr longitudinal *home made* com um arranjo experimental, muito similar ao da figura [23].

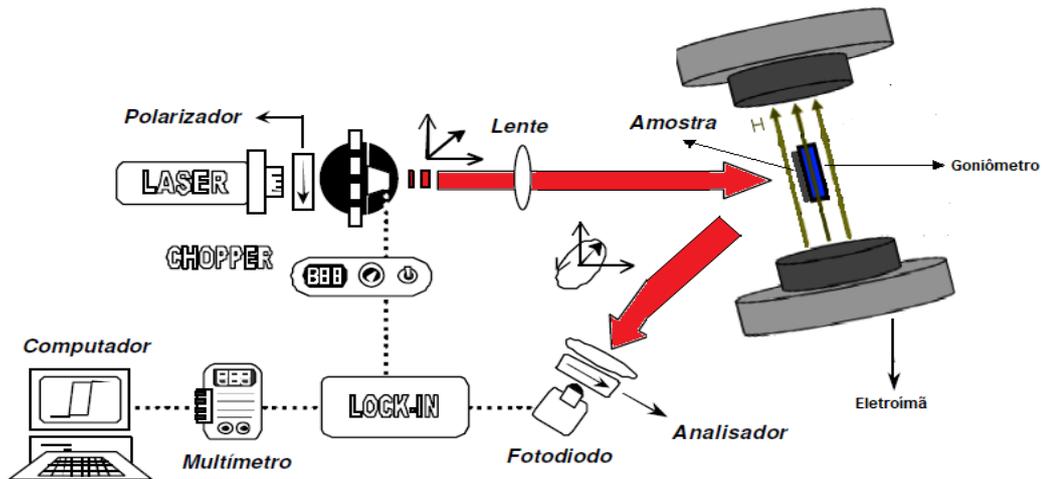


Figura 23 – Diagrama experimental de um arranjo muito semelhante ao utilizado. Vale ressaltar que o goniômetro representado nesse esquema é empregado para girar a amostra em seu plano.

Fonte: [6].

Esse tipo de magnetômetro, como mostra o diagrama, usa como fonte de luz monocromática um laser diodo de baixa potência que passa por um polarizador linear em direção ao *chopper* (esse dispositivo é essencial no processo de filtragem por detecção de fase) que pulsa o feixe polarizado em uma frequência de referência determinada pelo próprio experimental. Uma terceira etapa do caminho óptico normalmente é a focalização na amostra de luz vinda do *chopper* por uma lente convergente, a qual está sendo magnetizada pelo campo magnético externo, criado de maneira controlada por um eletroímã.

Como discutimos brevemente, tal magnetização gira o plano de polarização do feixe refletido pela amostra à medida que o campo externo aumenta. A luz refletida que sai da amostra passa por outro polarizador, que permite que apenas as componentes alteradas pela magnetização cheguem a um fotodiodo, o qual converterá a intensidade do feixe que chega até ele em voltagem. Então, esses sinais são filtrados pelo *lock-in* por meio da comparação das suas frequências com a imposta previamente pelo *chopper*, onde todos aqueles sinais, com a fase imposta, são amplificados e enviados ao multímetro.

Com base nos dados do multímetro e do campo magnético no centro do *gap* do eletroímã, onde é colocada a amostra, é possível construir em tempo real a curva de histerese do material a ser investigado. É importante observar que mesmo com a filtragem feita com *lock-in* é necessário, nesse tipo de medida, a identificação das fontes de ruídos expressivos. Essa metodologia permite escolher a melhor frequência de referência e a intensidade do laser a serem utilizados de maneira a alcançar a melhor relação sinal/ruído.

4.3.1 Tratamento dos dados de *MOKE*

Como mencionado, o pós-doutorando Luis usou um magnetômetro muito semelhante com o representado pelo diagrama da figura 23, que o permitiu obter as histereses dos filmes depositados em diferentes ângulos de medidas. Porém, como se tratava de um equipamento home-made, o goniômetro tinha que ser acionado manualmente, o que levou grande imprecisão na seleção dos ângulos de medida. Diante disso, nos aproveitamos da forma retangular das amostras e adotamos o referencial mostrado na figura 24, perfilhando $\theta_{Med} = 0^\circ$, quando a arresta maior está paralela ao campo magnético aplicado e $\theta_{Med} = 90^\circ$, quando a arresta menor está paralela ao mesmo.

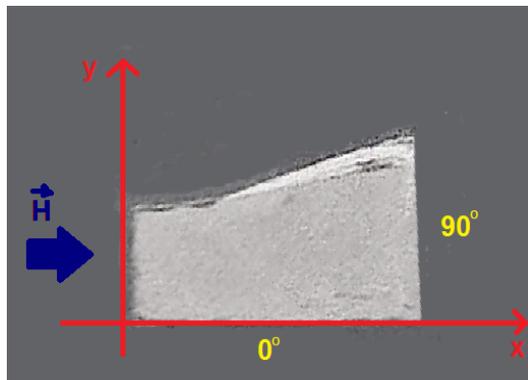


Figura 24 – Imagem feita pela técnica *MEV* de umas das amostras caracterizadas nesse trabalho sobre uma fita de carbono, como o sistema de referência utilizado por nós ao longo das medidas.

Como as amostras produzidas são de pequena espessura (podendo ser classificadas como filmes finos) e o fato de serem constituídas de um material ferromagnético mole, liga de ferro (Fe) e níquel (Ni), as medidas feitas estavam no limite de sensibilidade e de precisão no controle do campo do *MOKE* operado. Sendo assim, as histereses obtidas pelo mesmo ficaram bastante ruidosas, mesmo depois da média de pelo menos 10 medidas de uma mesma amostra usando um programa desenvolvido pelo mestrando Enderson Emiliano dos Reis, do citado departamento.

Contudo, os ruídos ainda permaneceram, como podemos ver na figura 25, onde vemos uma histerese de um filme de 10nm de espessura crescidos sem campo magnético de deposição $H_{Dep} = 0$ e com temperatura de deposição igual à $T_{Dep} = 200^\circ C$, chamado por nós com $10nm.0G.25^\circ C$, em uma medida sob o ângulo $\theta_{Med} = 0^\circ$. Além do ruído, o sinal Kerr apresenta uma variação linear com o tempo, típico de alguma inomogeneidade na amostra ou

no caminho ótico, associado com variações termo-mecânicas (*drift* térmico). A curva também está deslocada no eixo horizontal, devido a uma falha na calibração da sonda Hall usada.

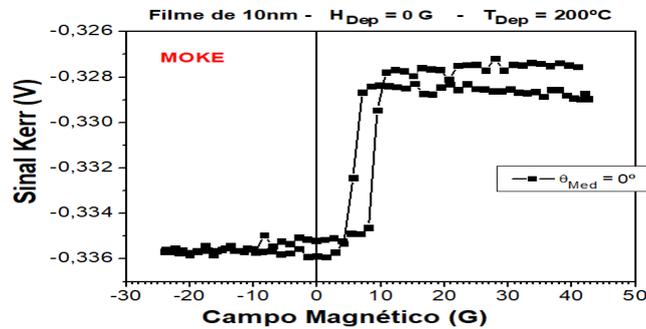


Figura 25 – Gráfico da média bruta de todas as medidas do filme $10nm.0G.200^{\circ}C$ feita sobre o ângulo de medida $0G$ ($\theta_{Med} = 0^{\circ}$).

Para depurar os dados desses ruídos e obtermos histereses normalizadas, por um ajuste linear cuidadoso em cada curva usando o software Origin, nos fazendo chegar em histereses como a mostrada a figura [26](#).

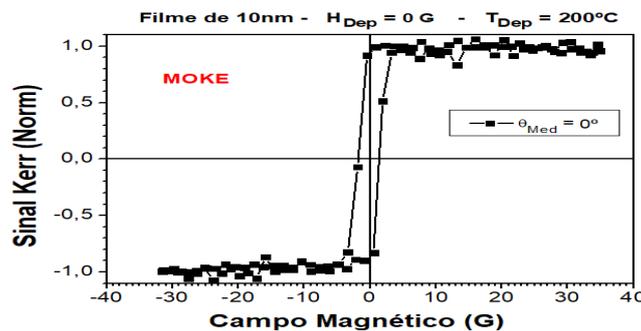


Figura 26 – Curva obtida a partir de um ajuste linear que representa a histerese magnética do filme $10nm.0G.200^{\circ}C$ feita sobre o ângulo de medida 0° .

Nas amostras depositadas sem campo, a figura [27](#) compara as histereses realizadas em 4 ângulos de medida distintos ($\theta_{Med} = 0^{\circ}, 30^{\circ}, 60^{\circ}$ e 90°) obtidos pelo procedimento detalhado acima, para deposição à temperatura ambiente a) e à $280^{\circ}C$ b). Em ambas figuras, os ângulos 0° e 90° tem histereses muito semelhantes, enquanto os ângulos intermediários, 30° e 60° , apresentam uma inclinação nas histereses. Tal comportamento indica um provável componente de anisotropia de simetria quadrada induzida pelo substrato monocristalino, com eixo fácil ao longo das orientações da família 100 do STO, que coincidem com $\theta_{Med} = 0^{\circ}$ e $\theta_{Med} = 90^{\circ}$, evidenciado pelas histereses de aspecto mais quadrado em comparação com os ângulos intermediários.

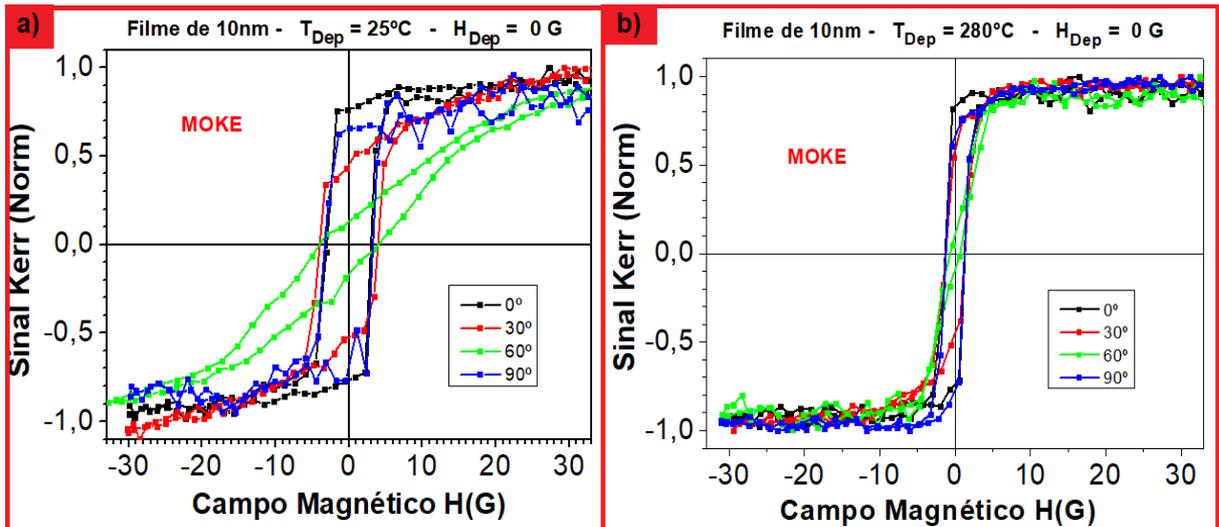


Figura 27 – a) Comparação por ângulo de medida de histereses do filme $10nm.0G.25^{\circ}C$. b) A mesma comparação, porém para histereses do filme $10nm.0G.280^{\circ}C$.

De forma surpreendente, a amostra de 25nm (figura 28 a)), crescida sem campo e com a mesma temperatura ($280^{\circ}C$) da figura 27 b) mostrou um comportamento não coerente com o observado na amostra de 10nm e ainda contraditório com a amostra de mesma espessura e temperatura, mas crescida com campo aplicado no plano 28 b). Essa incoerência pode ser oriunda de alguma falha humana na operação ou de alguma folga no goniômetro do MOKE. A precessão desse goniômetro também fazia com que o feixe laser mudasse de posição na amostra em cada ângulo de medida, o que aumentava as incertezas de medida.

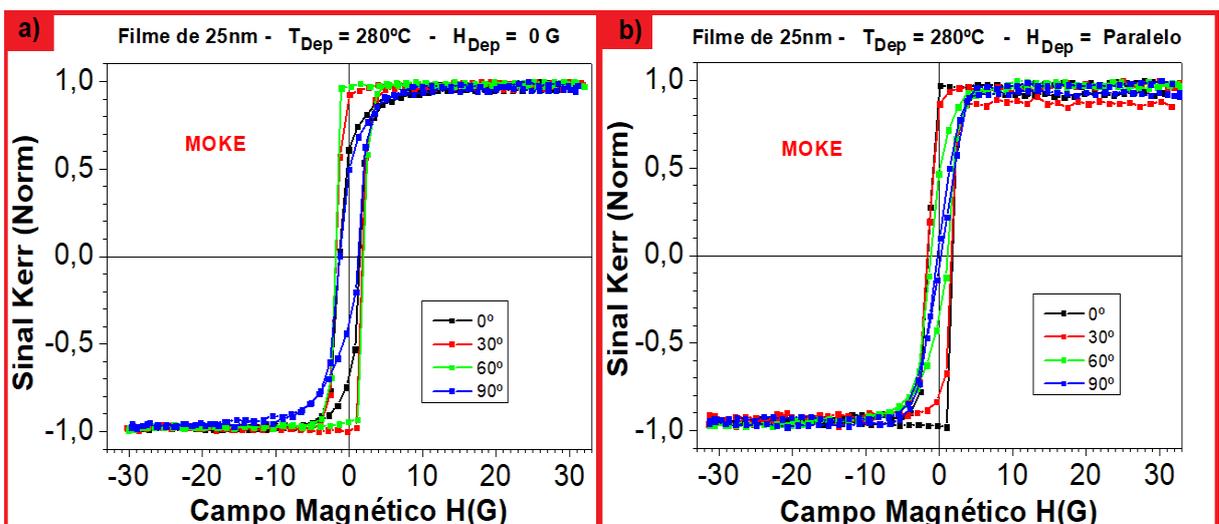


Figura 28 – a) Comparação por ângulo de medida de histereses do filme $10nm.0G.280^{\circ}C$. b) A mesma comparação, porém para histereses do filme $10nm.II.280^{\circ}C$.

Com o propósito de obter uma melhor aproximação do campo coercitivo H_C , já que a resolução do equipamento utilizado não permitiu a medição de mais pontos no centro das histereses, para cada uma das amostras da supracitada espessura usamos como procedimento a média aritmética do módulo das abcissas, onde a histerese corta o eixo de campo magnético aplicado, como mostra a figura 29:

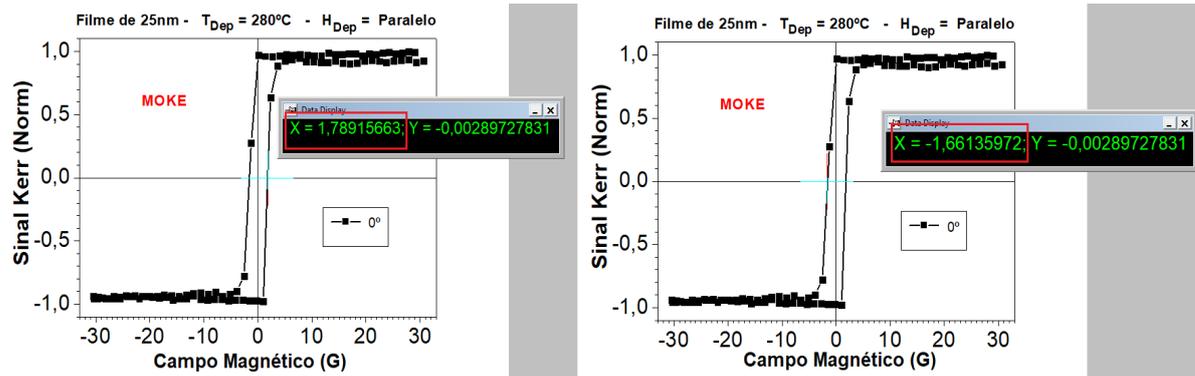


Figura 29 – Demonstração da metodologia empregada para determinar os campos coercitivos de cada amostra.

Da execução sistemática para todas as amostras de 10nm desse processo tivemos novamente uma comparação da temperatura de deposição T_{Dep} , só que dessa vez com curvas de campo coercitivo, exibidas nas figuras 30 e 31:

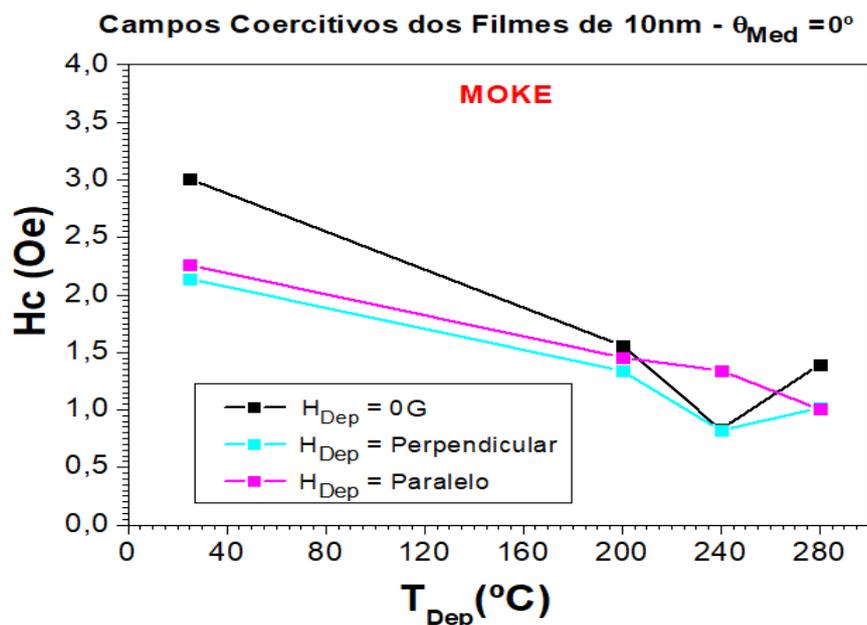


Figura 30 – Comparação das curvas de campo coercitivo das medidas $\theta_{Med} = 0^\circ$ de todas as amostras de 10nm de espessura.

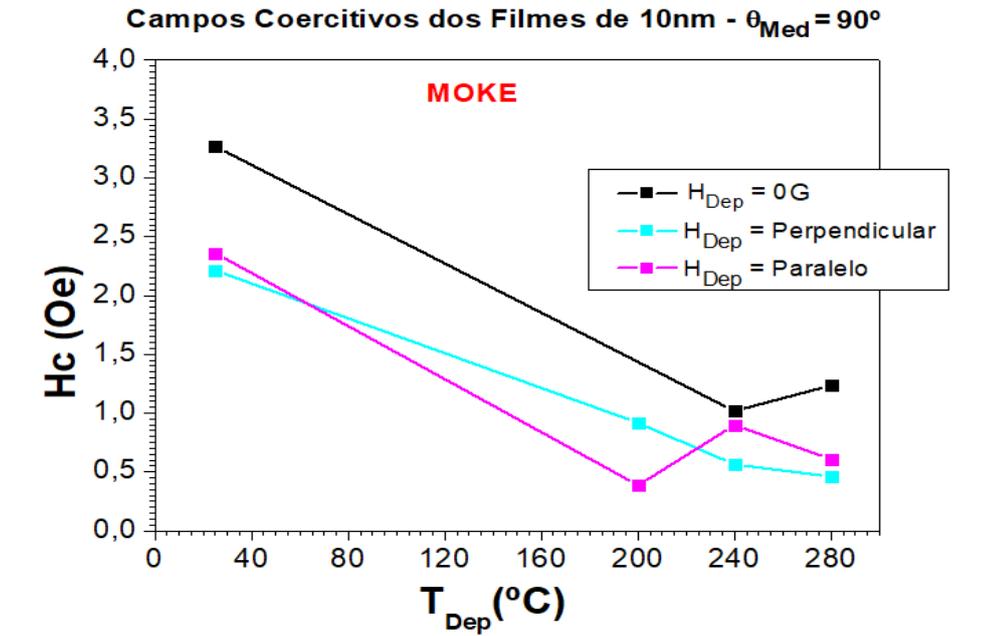


Figura 31 – Comparação das curvas de campo coercitivo das medidas $\theta_{Med} = 90^\circ$ de todas as amostras de 10nm de espessura.

A fim de adquirir a remanência magnética M_R de cada amostra mais próxima do real foi, mais uma vez, necessária uma média aritmética do módulo das ordenadas onde a curva corta o eixo de campo sinal Kerr normalizado, como mostra a figura 32:

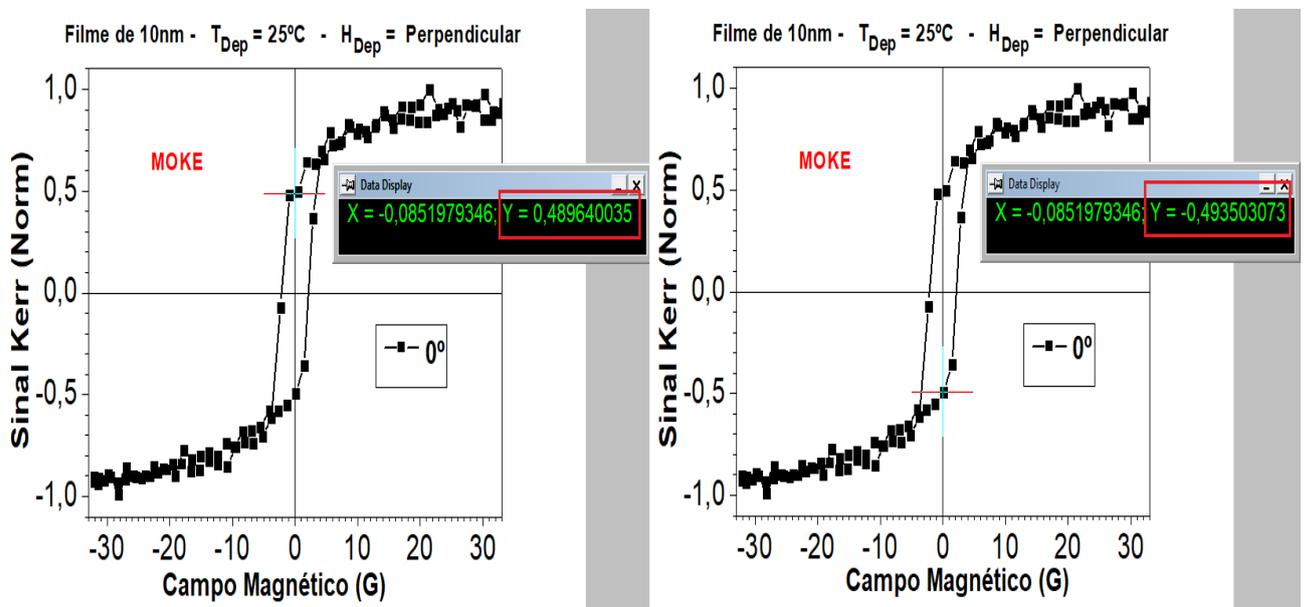


Figura 32 – Demonstração da metodologia empregada para determinar a remanência de cada amostra.

Seguindo esse mesmo procedimento para todas as amostras de 10nm de espessura, chegamos as comparações das figuras 33 e 34, demonstradas a seguir:

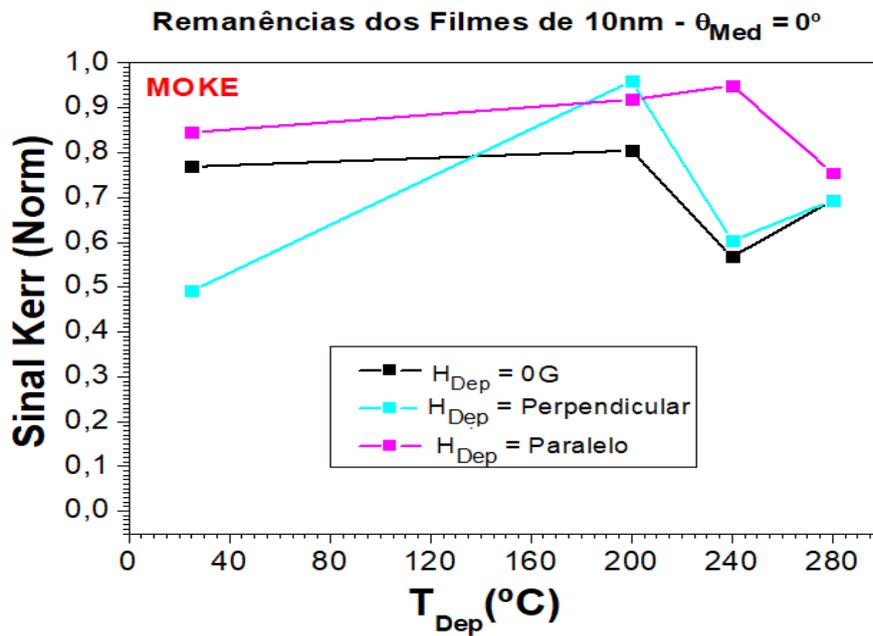


Figura 33 – Comparação das curvas de remanência das medidas $\theta_{Med} = 0^\circ$ de todas as amostras de 10nm de espessura.

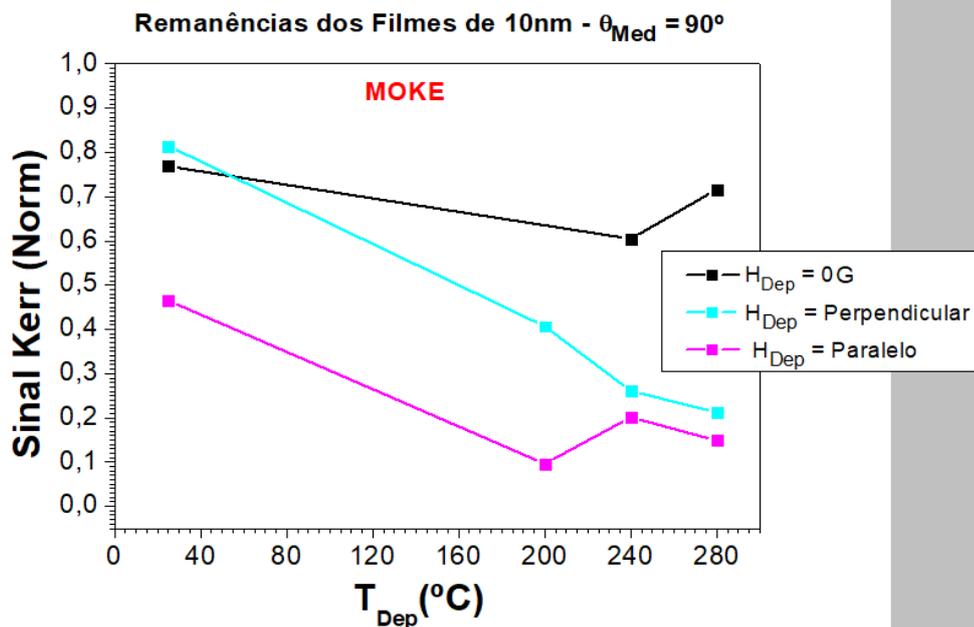


Figura 34 – Comparação das curvas de remanência das medidas $\theta_{Med} = 90^\circ$ de todas as amostras de 10nm de espessura.

Como nos sugerem as curvas de campo coercitivo e remanência, as amostras que apresentam mais variação no seu comportamento magnético são os filmes $10nm.0G.25^\circ C$, $10nm.II.25^\circ C$, $10nm.0G.280^\circ C$ e $10nm.II.280^\circ C$. Sabendo disso, resolvemos fazer uma nova comparação para ver se o comportamento visto nessas amostras se mantinha nos filmes de 25 nm de espessura, crescidos sob $T_{Dep} = 25^\circ C$, nas três possibilidades de campos de deposição. Para

isso, utilizamos a mesma metodologia descrita acima e obtivemos uma comparação das curvas de campo de coercitivo para três filmes de cada espessura em relação ao ângulo de medida:

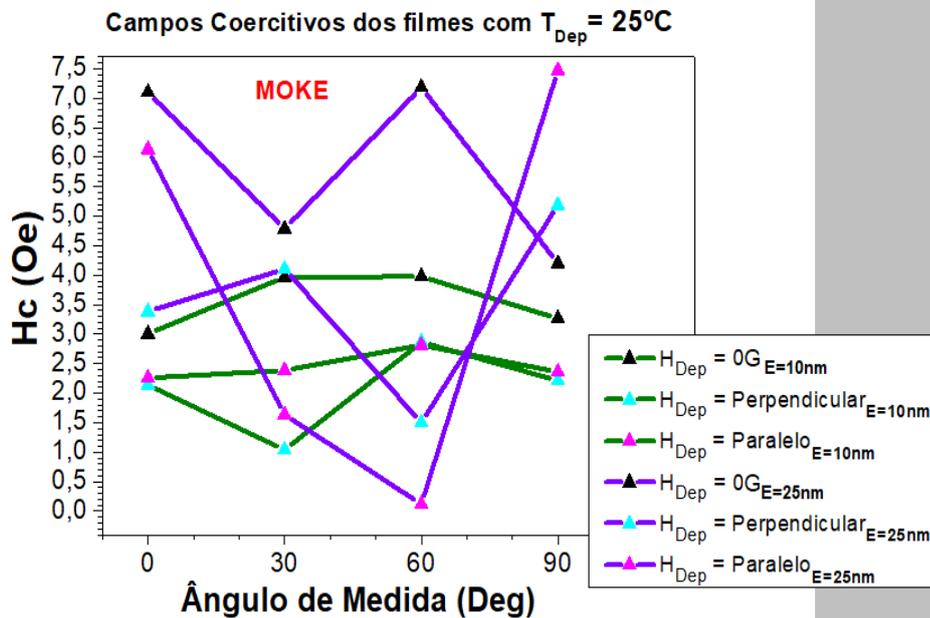


Figura 35 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 25^{\circ}C$.

De maneira semelhante, temos que a comparação das curvas de campo coercitivo de amostras de 10nm e 25nm, crescidas sob $T_{Dep} = 280^{\circ}C$, nos três tipos de campos de deposição com relação ao ângulo de medida é:

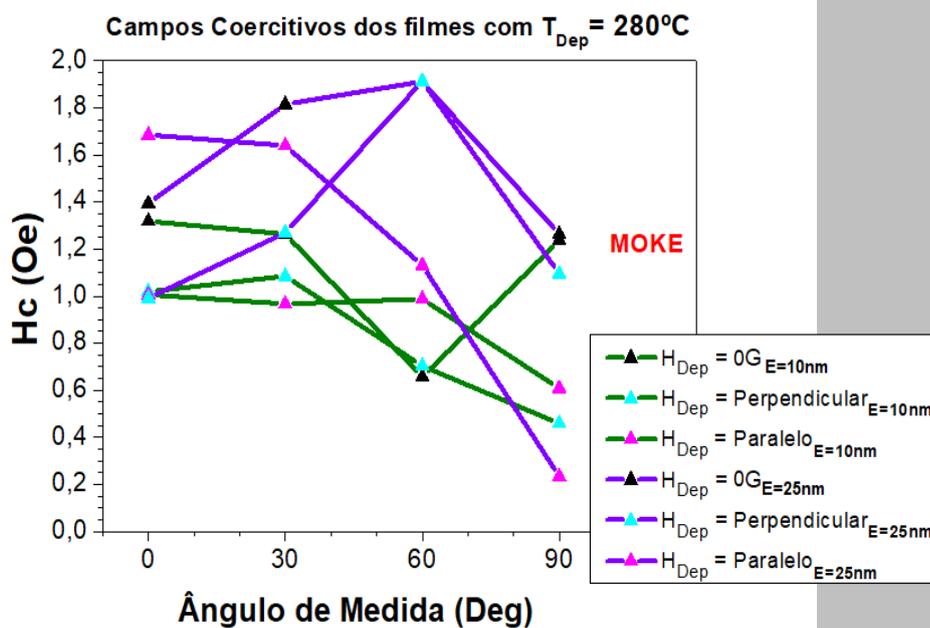


Figura 36 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 280^{\circ}C$.

Analogamente, essa mesma comparação para curvas de remanência nos mostradas nas figuras 37 e 38.

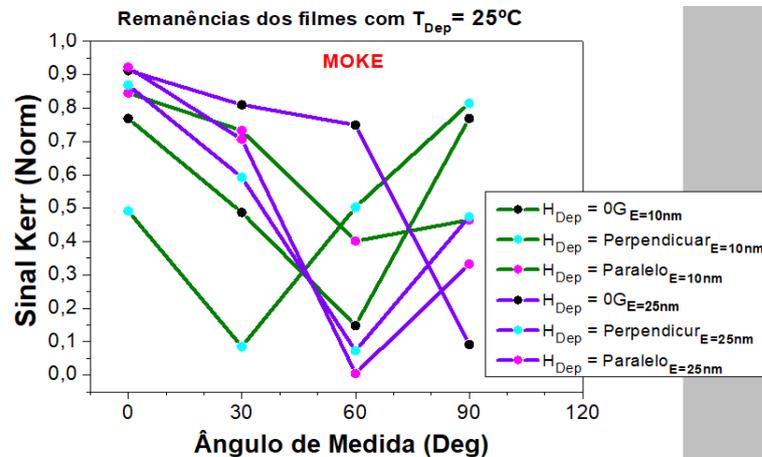


Figura 37 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 25^\circ C$.

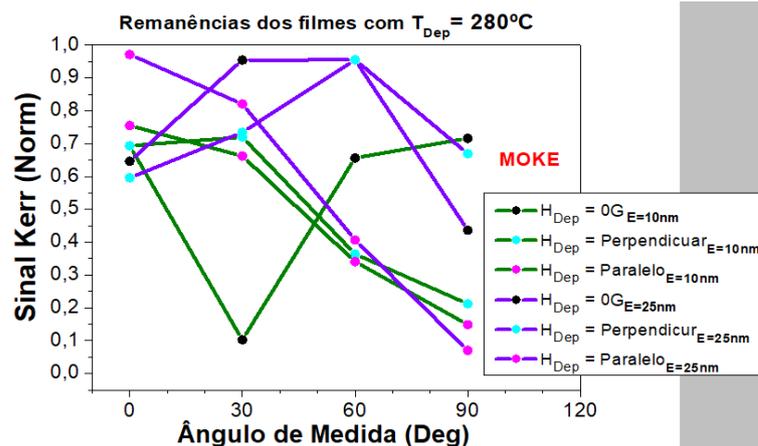


Figura 38 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras crescidas sob $T_{Dep} = 280^\circ C$.

O comportamento imprevisível demonstrado pelas seis figuras anteriores nos deu certeza da imprecisão relatada em relação aos ângulos de medida. Como consequência, percebemos a necessidade de confirmação dos dados apresentados por meio de novas medidas em outro MOKE longitudinal com maior precisão ou até a obtenção desses dados a partir de outra técnica de magnetometria. Além disso, entendemos que para obter uma melhor descrição da resposta magnética dos filmes crescidos com $H_{Dep} = Perpendicular$ seria imprescindível medidas de MOKE polar ou outra técnica que possibilitasse a medição do componente de magnetização perpendicular à superfície de um filme.

Diante disso, fizemos medidas de histerese magnéticas em dois magnetômetros de amostra vibrante (VSM) por meio de colaboração com os grupos de pesquisa de Campina Grande, aqui

no estado da Paraíba e de Natal, no Rio Grande do Norte. Mais detalhes sobre esse processo de medição serão relatados na próxima seção.

4.4 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

O magnetrômetro de amostra vibrante baseia-se na medição de indução magnética na vizinhança da amostra e é capaz de medir o momento magnético de uma espécime magnética qualquer vibrada perpendicularmente sobre um campo magnético uniforme, gerado por grandes eletroímãs.

Assim como nos outros métodos de medida de indução magnética, o que de fato é observado é a voltagem induzida em bobinas de captação (ou detecção) pela mudança de fluxo magnético gerado pela vibração da amostra. Essa vibração é gerada por um sistema eletromecânico que no geral [17] é formado por uma haste rígida presa à membrana de um alto-falante, que vibra a amostra magnética entre os polos do eletroímã, como podemos ver na figura [39]. Esse movimento perpendicular ao campo aplicado e controlado conforme o sinal oscilatório definido no gerador de funções.

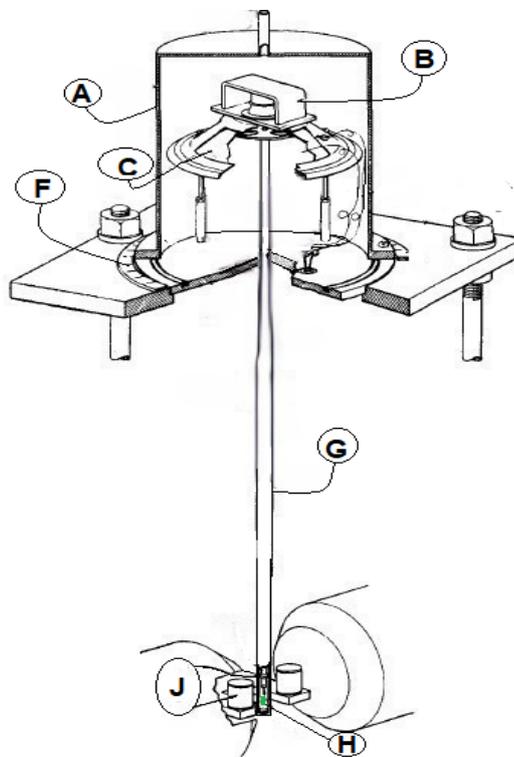


Figura 39 – Detalhes de um magnetômetro de amostra vibrante geral, onde as partes identificadas irão ser descritas no texto.

Fonte: [17].

Nessa representação tridimensional temos assinaladas as principais partes que compõem um magnetômetro como esse, onde (A) se refere a uma proteção de latão que recobre (B), e este é o alto-falante que funciona com motor eletromecânico que pelo intermédio da membrana (C) faz com que a haste sólida de material diamagnético (G) fixada a ela vibre em conjunto com a amostra (H). Também percebemos que a escala de ângulo azimutal (F) denota que podemos, nesse tipo de aparelho, girar (H) em torno do eixo \hat{z} para que através de histereses, medidas em diferentes ângulos, possamos saber as direções em que há mais fácil magnetização. Vale ressaltar aqui que apesar de (J) indicar uma configuração específica de bobinas de detecção, existem vários outros arranjos que possibilitam uma melhor sensibilidade a depender do tipo de amostra [17].

4.4.1 Primeiro experimento

A caracterização magnética das amostras, estudadas nesse trabalho, na verdade, começou ainda no instituto de física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) que foram feitas pelo então pós-doutorando Luis Arzuza, usando um *VSM* comercial Lake Shore, modelo 7400. As histereses medidas apresentaram 'degraus' em quase todas as amostras e ângulos, levantando suspeita de possíveis contaminações na haste onde a amostra é fixada ou em parte das amostras. Um exemplo desse tipo de curva de magnetização pode ser vista na figura 40.

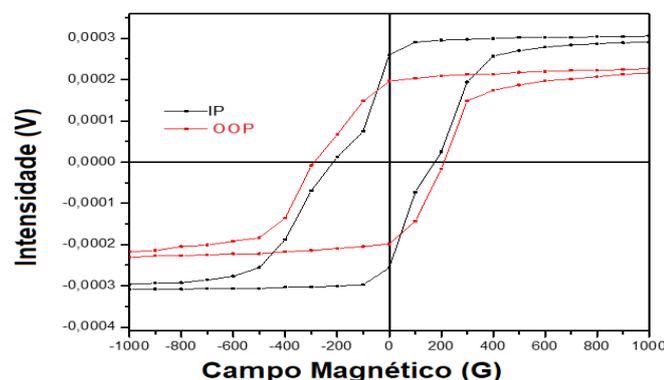


Figura 40 – Aqui (IP) significa medidas de VSM no plano e (OOP) fora desse plano. Ambas as medidas representam componentes de magnetização da mesma amostra.

Essa observação nos levou a realizar medidas de histerese magnética via *MOKE*, discutidas na seção anterior, por ser uma medida local da superfície do filme, menos sensível a contaminações, para maior confiabilidade dos dados.

4.4.2 Segundo experimento

Embora seja uma técnica de magnetometria simples e relativamente barata, esse equipamento consegue medir mudanças menores 10^{-6} emu, com estabilidade superior a uma parte em dez mil [17]. Por essas características e sua enorme versatilidade é um instrumento essencial em um laboratório de magnetismo. Como o grupo de magnetismo da UFPB continua em formação, ainda não dispomos de um *VSM* em operação. Por conta desse contexto, fomos levados primeiramente a colaborar com o Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo, professor da unidade acadêmica de física da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), que prontamente nos cedeu acesso ao referido magnetômetro, o qual dispõe o laboratório de ensaios magnéticos. Este se trata de um modelo comercial modelo EZ7 da marca MicroSense, que apesar de permitir até medidas em baixas temperaturas estava com o *chiller*, aparelho responsável pela refrigeração das bobinas do eletroímã, com problemas para gelar o líquido de arrefecimento. Esse contratempo restringiu muito a quantidade de amostras que poderíamos medir, já que o *VSM* depois de no máximo duas varreduras de histereses por ângulo de medida deveria ser desligado para que as bobinas do eletroímã não fossem danificadas.

Diante disso, as medidas das amostras de 25nm de espessura se mostraram mais interessantes (isso foi determinado pelas medidas de *MOKE* descritas na seção anterior) foram aferidas, mais uma vez, pelo então pós-doutorando Luis Costa no referido laboratório. Contudo, um número ainda mais limitado de medidas dos filmes de 10nm foram feitas por mim em uma visita única ao centro acadêmico mencionando. O equipamento utilizado pode ser visto na figura 41:

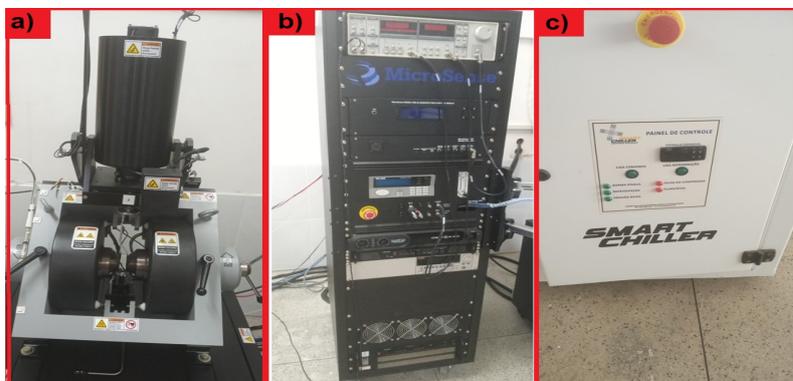


Figura 41 – a) Eletroímã capaz de produzir campos magnéticos uniformes e contínuos de até 1,8 T. b) *Hack* com lock-in (aparelho responsável pela filtragem dos ruídos), gerador de funções (encarregado de produzir oscilações), fonte de corrente bipolar (capaz de reverter a corrente) e amplificador de sinais. Além, é claro, do controle do sistema de arrefecimento. c) *Chiller* (delegado ao resfriamento das bobinas do eletroímã).

O processo de medida nesse equipamento se inicia com a fixação da amostra a ser medida na haste com fita dupla face e depois o posicionamento cuidadoso da amostra no centro das bobinas de detecção utilizando precisos micrômetros, que movem a haste nas três dimensões separadamente. Depois, todos os componentes são ligados, a começar pelo *chiller*, que apesar de não diminuir a temperatura da água empregada como líquido de arrefecimento, ainda possibilita uma utilização segura do magnetômetro. No passo seguinte, ligamos os demais aparelhos do *hack*, sempre respeitando a ordem de baixo para cima e, por fim, ligamos o computador responsável pela coleta de dados. Infelizmente, por conta da limitação imposta pelo aquecimento do eletroímã, foi necessário pular a etapa de calibração do referido *VSM*, que acabou gerando curvas de histeres deslocadas, as quais conseguimos para cada θ_{Med} .

Para contornarmos a falta de centralização das histereses, aplicamos mais uma vez ajuste linear como no tratamento de dados de *MOKE* na seção anterior. E seguimos os outros procedimentos descritos para fazer a aproximação dos três pontos mais relevantes de uma curva como essas de maneira razoável. Seguindo a ordem cronológica das medidas, começamos primeiro com as comparações de curvas de campo de saturação para várias T_{Dep} filmes com 25 nm de espessura, e para isso adotamos a mesma referência da figura 41 com $\theta_{Med} = 0$.

As figuras a seguir apresentam a comparação das curvas de campo coercitivo com relação ao ângulo de medida para cada uma das 4 temperaturas de deposição, já que nesse equipamento temos precisão quase absoluta com relação à rotação da amostra. No referido modelo do *VSM*, mostrado na figura 41, temos um *driver*¹ totalmente automatizado.

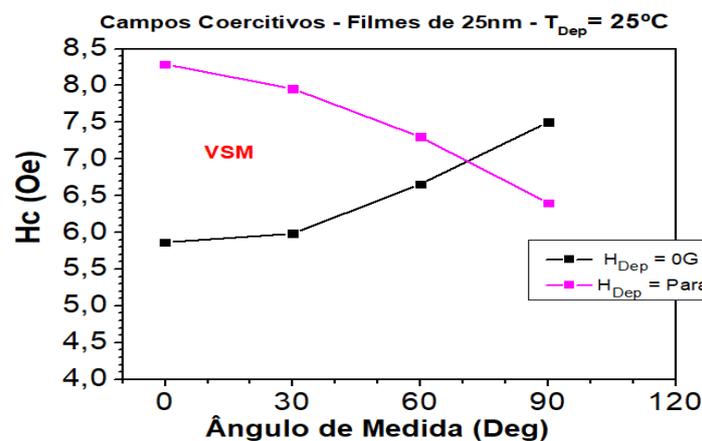


Figura 42 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 25^{\circ}C$.

¹ Parte do *VSM*, onde fica o motor eletromecânico que vibra a amostra e o goniômetro que permite mudar o θ_{Med} .

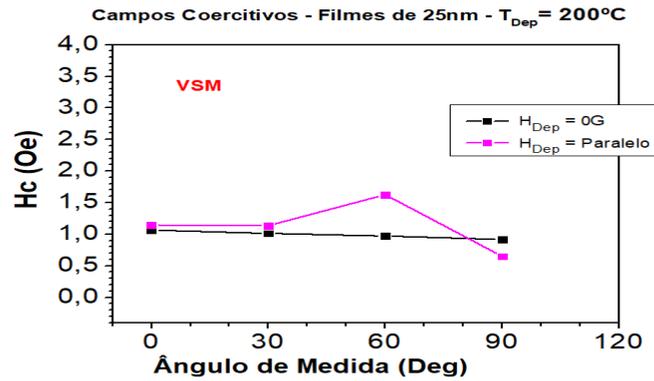


Figura 43 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura, crescidas a $T_{Dep} = 200^{\circ}C$.

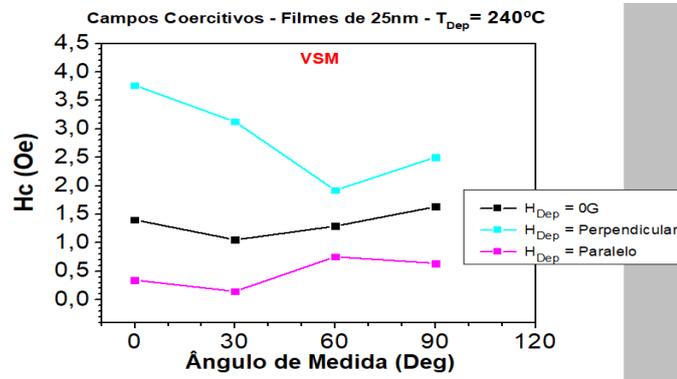


Figura 44 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 240^{\circ}C$.

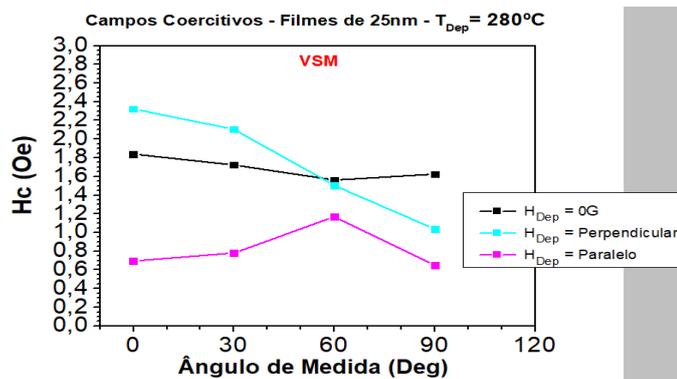


Figura 45 – Comparação das curvas de campo coercitivo para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 280^{\circ}C$.

Essas quatro figuras apresentadas nos permitem analisar qualitativamente as amostras crescidas com campo paralelo e temperaturas de deposição $25^{\circ}C$ e $280^{\circ}C$ em comparação com aqueles crescidos sem a presença de campo magnético. Assim como também se vê uma grande variação para a amostra 25nm.l.280°C, demonstrando que nesse caso o eixo de fácil magnetização se alinha com o eixo que tomamos com 90° .

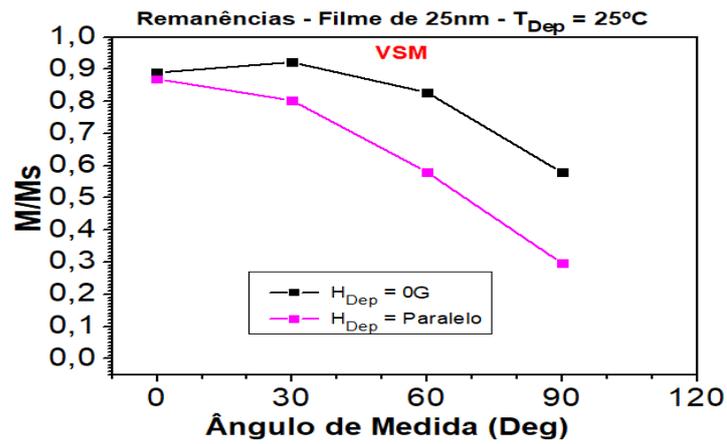


Figura 46 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura, crescidas a $T_{Dep} = 25^{\circ}C$.

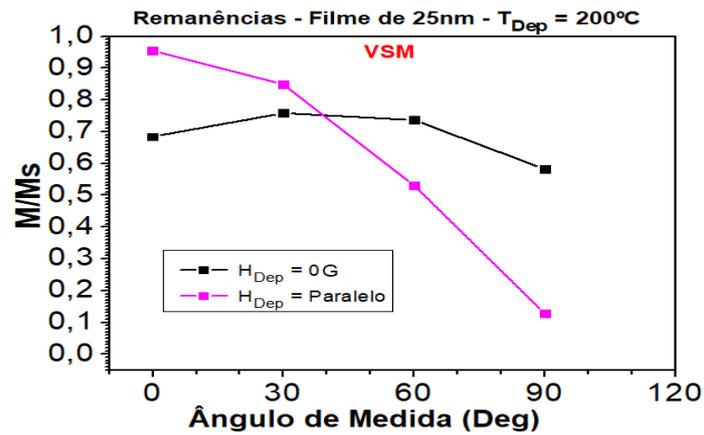


Figura 47 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 200^{\circ}C$.

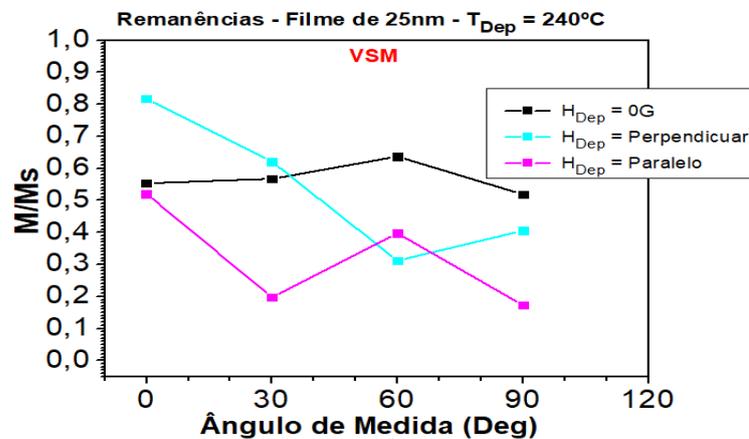


Figura 48 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura, crescidas a $T_{Dep} = 240^{\circ}C$.

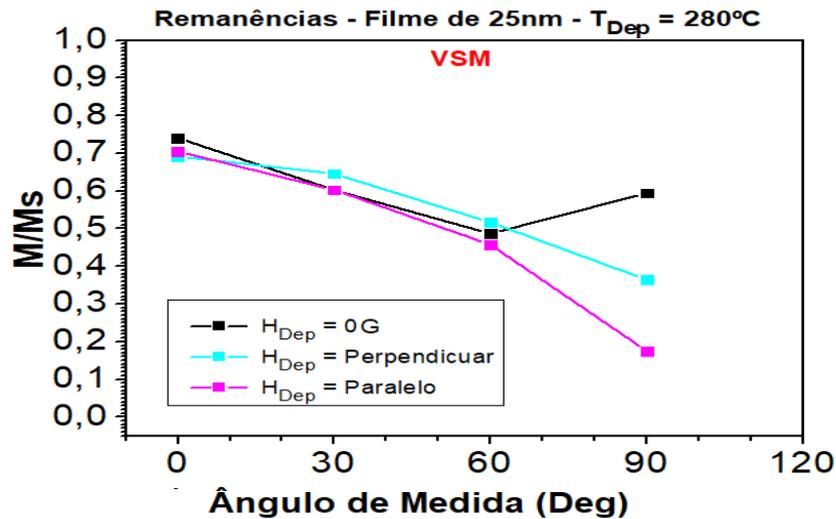


Figura 49 – Comparação das curvas de remanência para todas as amostras de 25nm de espessura crescidas a $T_{Dep} = 280^{\circ}C$.

Perante tais curvas de remanência, podemos afirmar que $H_{Dep} = \text{Paralelo}$ produz uma maior variação nas amostras produzidas nas seguintes temperaturas de deposição, $200^{\circ}C$ e $240^{\circ}C$, indicando que nessas amostras o eixo de fácil magnetização está sobre o referencial de 0° , exposto na figura 24.

Como mencionado, foram feitas medidas em um número menor de amostras com espessura de 10nm, porém vale compararmos essas histereses com as de 25nm crescidas sob as mesmas condições de campo e temperatura, e observar se elas têm comportamento semelhante. Diante disso, iniciemos essa comparação para as curvas de magnetização dos filmes crescidos com $T_{Dep} = 25^{\circ}C$ e campo de deposição paralelo à superfície nas figuras a seguir:

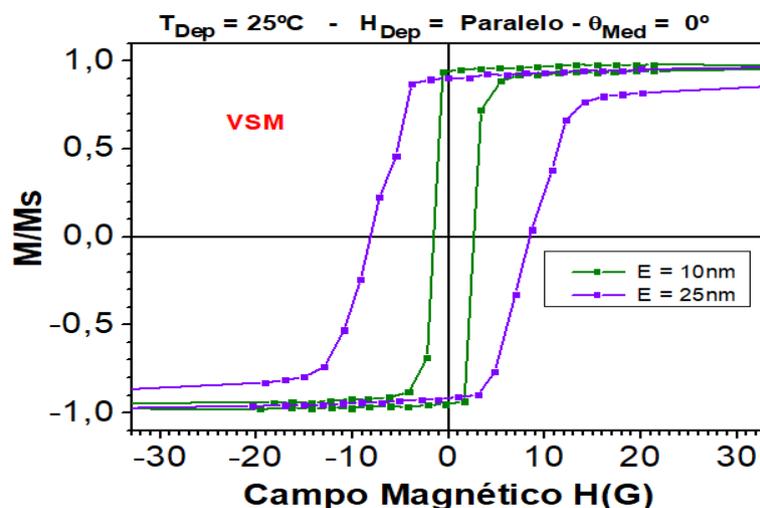


Figura 50 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 0^{\circ}$ de filmes de 10nm e 25nm.

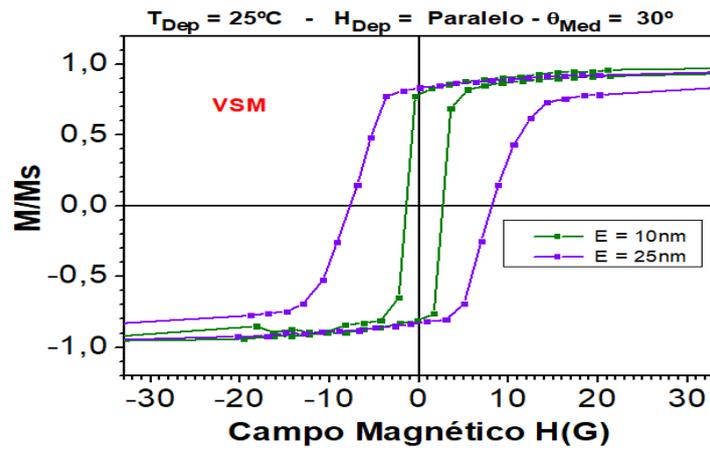


Figura 51 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 30^\circ$ de filmes de 10nm e 25nm.

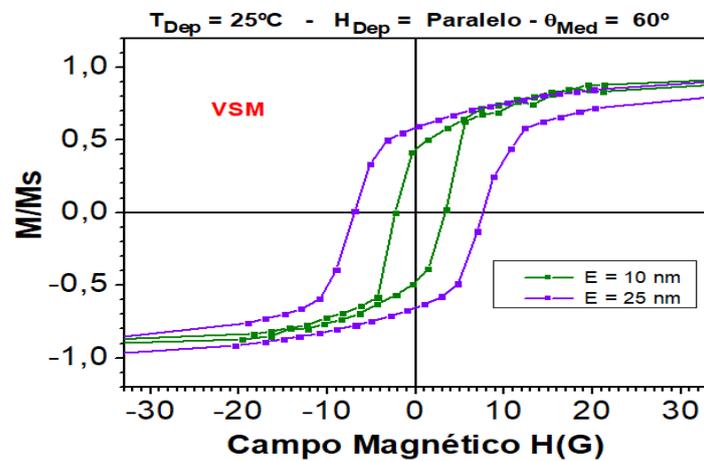


Figura 52 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 60^\circ$ de filmes de 10nm e 25nm.

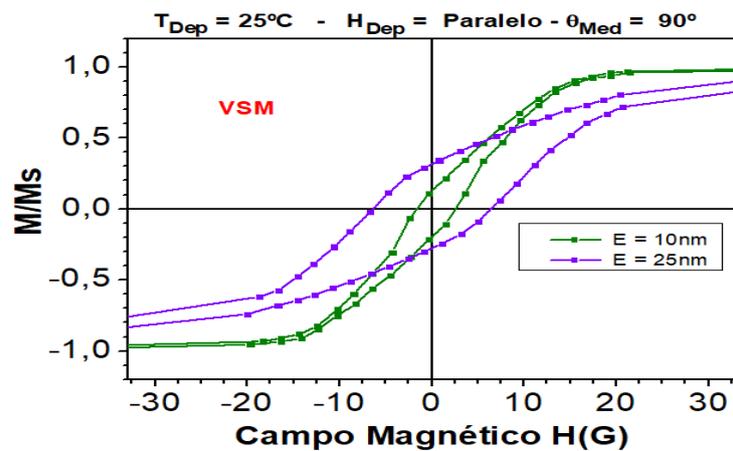


Figura 53 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 90^\circ$ de filmes de 10nm e 25nm.

Essa mesma comparação pode ser feita para histereses das amostras produzidas com temperatura de deposição 200°C e $H_{Dep} = Paralelo$ nas figuras [54](#) e [55](#), expostas logo abaixo:

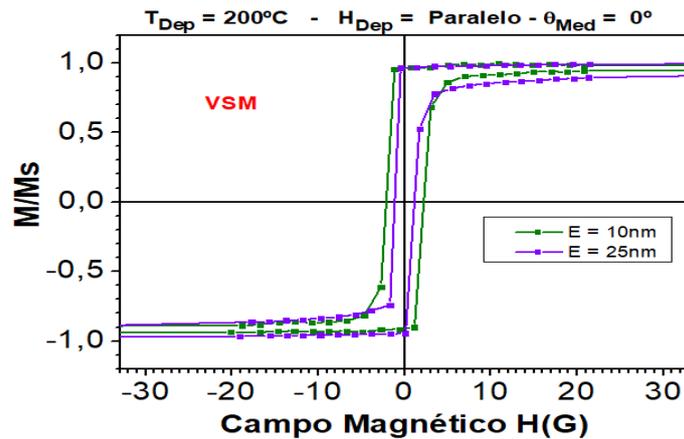


Figura 54 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 0^\circ$ de filmes de 10nm e 25nm.

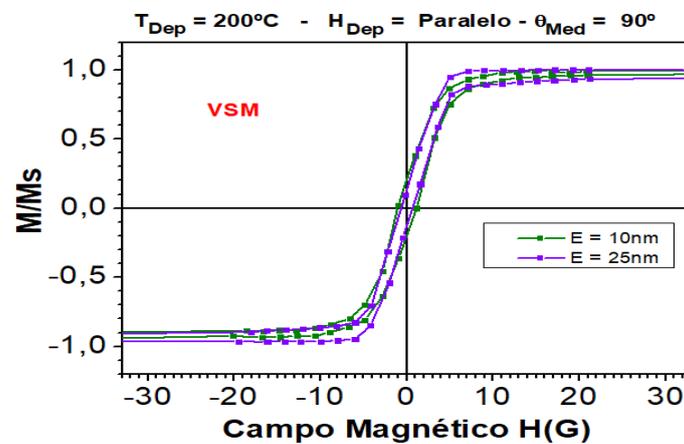


Figura 55 – Comparação de histereses medidas com $\theta_{Med} = 90^\circ$ de filmes de 10nm e 25nm.

Apesar da diferença marcante nas duas primeiras comparações, todas as seis mostram uma mudança esperada no campo coercitivo e na remanência com o aumento da espessura. No geral, a forma das curvas de magnetização foi preservada, o que nos permitiu confirmar a suposição feita na seção anterior: os dados experimentais de *MOKE* e *VSM* demonstram majoritariamente que os efeitos da T_{Dep} e do H_{Dep} podem ser observados nas amostras das duas espessuras de maneira bem semelhante. Por outro lado, as comparações também nos mostram que a região central das histereses possui poucos pontos, levando a imprecisão na hora de determinar quantitativamente os parâmetros magnéticos supracitados. Esses fatos nos levaram a refazer as medidas dos filmes com 10nm de espessura, crescidos com campo magnético de deposição de 0 G e com campo paralelo à superfície do filme. Como demonstram os dados apresentados, é possível observar que a comparação dessas duas séries de amostras tem maior variação. Sabendo disso, tivemos como objetivo alcançar maior precisão nas medidas feitas no próximo experimento, como veremos em mais detalhes a seguir.

4.4.3 Terceiro experimento

A colaboração com o Dr. Matheus Gamino Gomes e Dr. Edimilson Félix da Silva, professores do departamento de física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), me ajudou a definir a melhor rotina para obter mais pontos no centro das histereses. Houve certa dificuldade, pois as amostras (todos os filmes de 10nm) que foram medidas, além de pouco espessas, são de um material magnético muito mole. Por conta disso, tivemos que usar passos bem próximos do limite de resolução de campo magnético do *VSM* usado.

Tais medidas foram realizadas por mim com o auxílio do doutorando João Carlos Rocha de Araújo no *VSM* comercial da LakeShore, modelo 7407 (como mostra a figura 56), localizado no Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras (LNMS), no departamento citado. Como procedimento preliminar fundamental para medidas tão precisas, foi feita a calibração do equipamento através da utilização de uma amostra magnética padrão. Esta foi uma amostra de níquel com momento magnético conhecido 16.



Figura 56 – Foto do Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), localizado no LNMS.

O referido modelo está esquematizado na figura 57 a). O mesmo conta a configuração de Mallinson 40 como arranjo de bobinas de captação do momento magnético das amostras, o qual está demonstrada na figura 57 b).

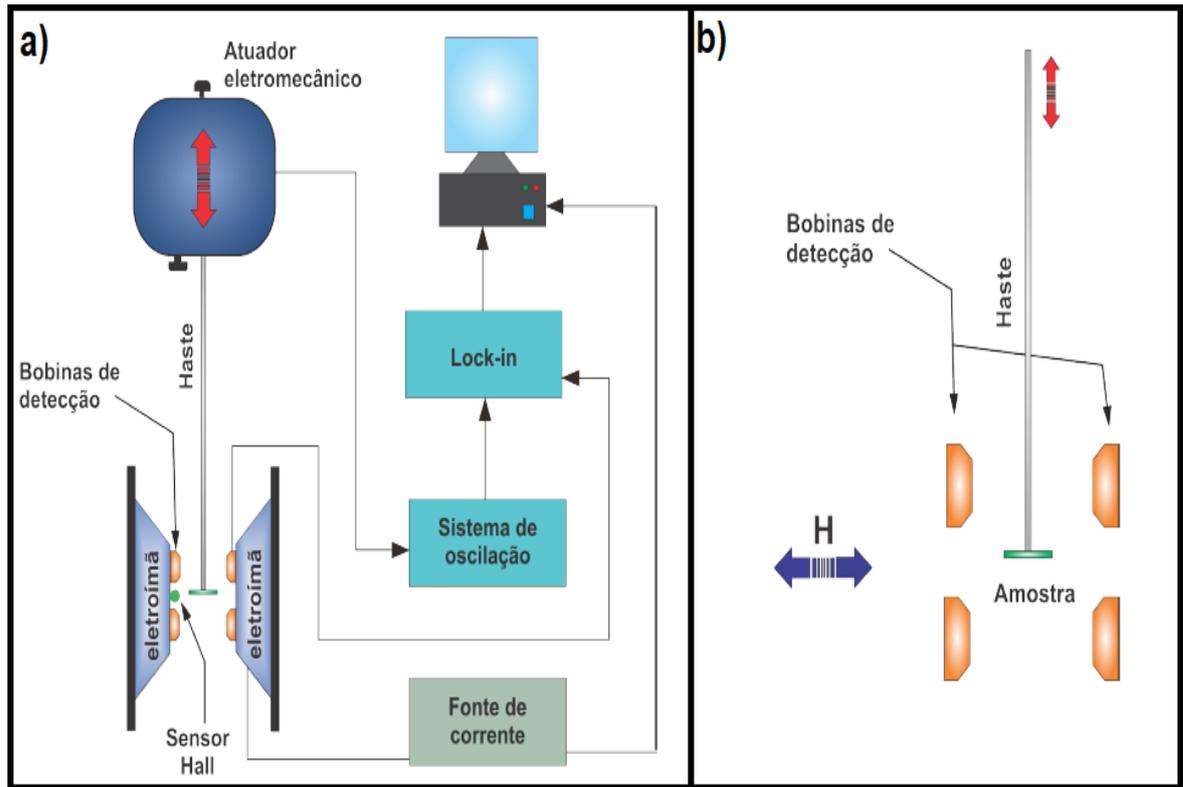


Figura 57 – a) Esquema detalhado do magnetômetro mencionado. b) Representação da configuração de Mallinson. Fonte: [41].

Para podermos fazer comparação das curvas de magnetização empregamos a rotina mostrada na figura 58. Com a constante de tempo do lock-in em 0,3 s e o tempo médio de aquisição por ponto 3,2 s.

Field	Increment	Points
100	-5	15
25	-.5	100
-25	-5	15
-100	5	15
-25	.5	100
25	5	15
100		

Figura 58 – Fotografia da rotina de medição utilizada.

De maneira muito semelhante à subseção passada, usamos os procedimentos descritos na seção 4.3, de modo que as figuras a seguir exibem curvas de campo coercitivo com relação a θ_{Med} para quatro temperaturas de deposição distintas. É importante também salientar que mais uma vez empregamos o sistema de referencial apresentado na figura [41](#)

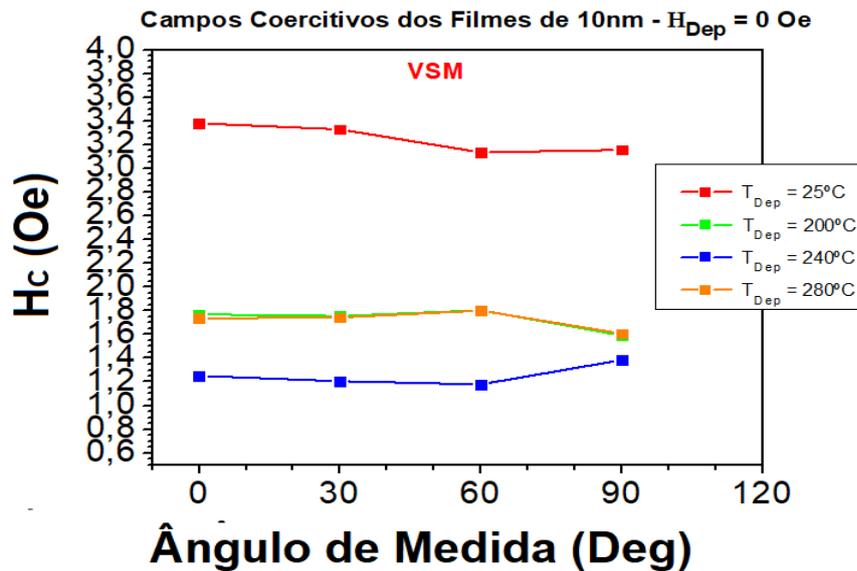


Figura 59 – Comparação das curvas de campo coercitivo, resumindo, assim, o parâmetro de todas as amostras de 10nm produzidos com $H_{Dep} = 0G$.

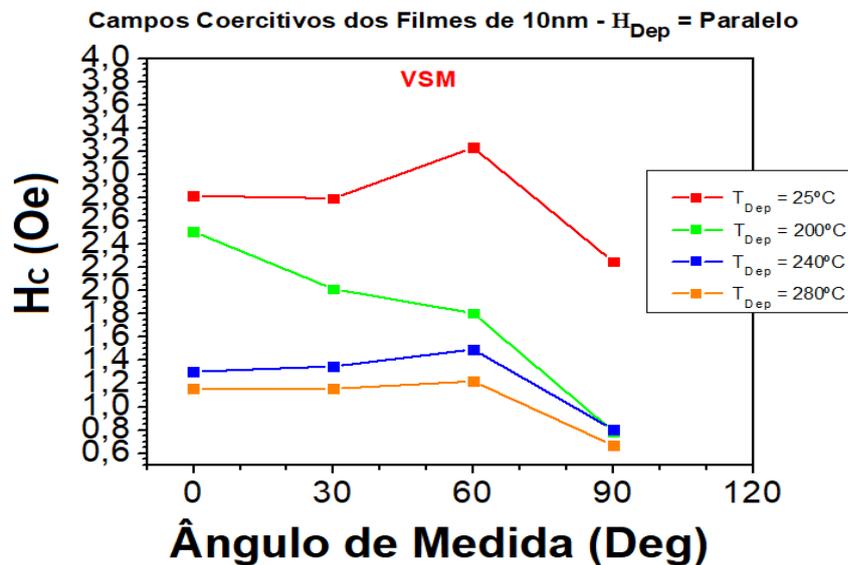


Figura 60 – Comparação das curvas de campo coercitivo, resumindo o parâmetro de todos os filmes de 10nm crescidos com campo de deposição H_{Dep} no plano.

Para essa mesma série de amostras, temos as curvas de remanência demonstradas nas figuras [61](#) e [62](#).

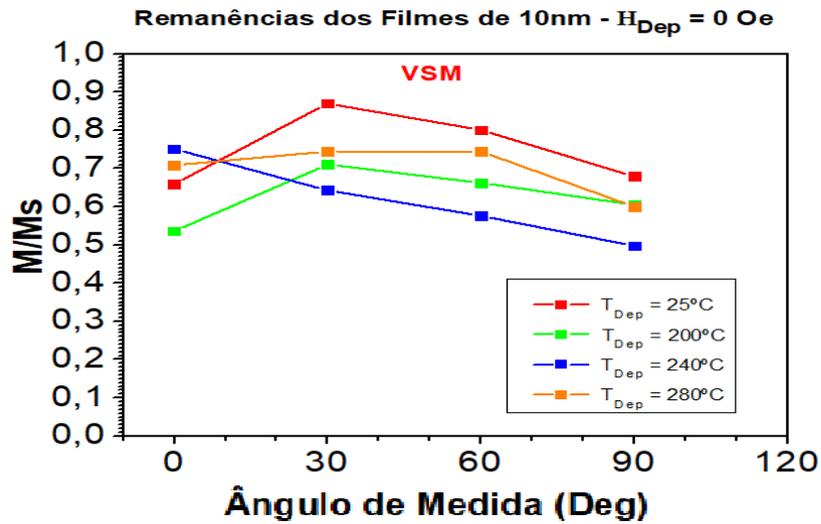


Figura 61 – Comparação das curvas de remanência, sintetizando, assim, o parâmetro de todas as amostras de 10nm produzidos com $H_{Dep} = 0G$.

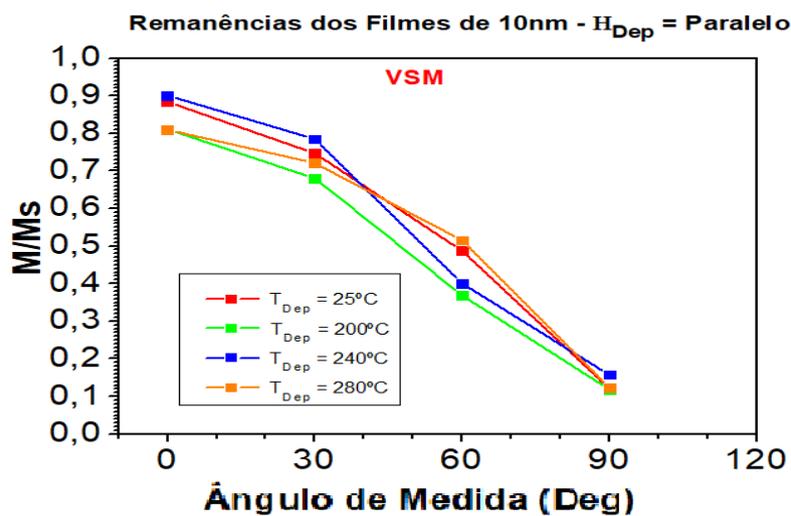


Figura 62 – Comparação das curvas de remanência, sintetizando o parâmetro de todos os filmes de 10nm crescidos com campo de deposição H_{Dep} no plano.

A análise qualitativa dos dados apresentados nessas últimas quatro figuras não só confirma as conclusões que chegamos com o primeiro *VSM*, de que os filmes crescidos com $T_{Dep} = 25^{\circ}C$ e $T_{Dep} = 280^{\circ}C$ são os que possuem maior variação de campo coercitivo e remanência se comparados às amostras produzidas sem campo magnético de deposição e com campo no plano. A análise da remanência nas amostras crescidas sem campo magnético não possibilita determinar o eixo de fácil magnetização comum às diferentes temperaturas de deposição. Contudo, observamos uma clara influência do campo de deposição na remanência das amostras em função do ângulo. Apesar de ser um efeito pequeno, o campo de deposição nitidamente induz um eixo de fácil magnetização na sua direção e um eixo de difícil magnetização per-

pendicular ao campo de deposição. Com o intuito de determinar mais precisamente o eixo de fácil magnetização, resolvemos observar a dinâmica da mesma via ressonância ferromagnética, como detalharemos na próxima seção.

4.5 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (*FMR*)

Essa técnica experimental tem se mostrado, ao passar das décadas, como a mais robusta na investigação das propriedades magnéticas de filmes finos com uma única monocamada. Com ela é factível obter parâmetros experimentais que podem ser relacionados com momento magnético, coeficientes de acoplamento magneto-elástico e mecanismo de relaxamento da magnetização [34, 55]. Assim como também anisotropia magnética, propriedade que como sabemos define o eixo de fácil magnetização [11].

Tal técnica se baseia nos efeitos de ondas de spin induzidas por micro-ondas que interferem na frequência da ressonância ferromagnética. Esta ocorre quando um material magnetizado na direção de um campo externo (\vec{H}) fixo é perturbado pela absorção de uma radiação eletromagnética aplicada perpendicularmente. Sob essas condições, a magnetização processiona em torno de um campo efetivo H_{Ef} e começa absorver a radiação incidente [48], ou seja, no *FMR* a ressonância do sistema estudado não depende apenas da frequência natural de Larmor, mas também do campo efetivo que muda a depender da radiação que o mesmo absorve [22].

Essa anomalia gerada pela absorção de micro-ondas foi observada pela primeira vez em 1946 pelo físico J. H. E. Griffiths no seu estudo de cavidade de micro-onda, com uma das paredes recoberta por material magnético. Ele observou frequências de ressonância maiores que as famosas frequências de Larmor, o que só foi explicado satisfatoriamente pelo também físico Charles Kittel, considerando primeiramente o acoplamento dinâmico do campo de desmagnetização normal à superfície da espécime magnética [31]. Posteriormente, a colaboração com o físico William Conyers Herring, que teve como base a teoria de ondas de spin e a relação de fatores mesuráveis experimentalmente conhecida como lei de Bloch $T^{\frac{3}{2}}$, sugeriu uma dependência específica da magnetização espontânea com a temperatura. O modelo exposto por Herring e Kittel explica que a atenuação do momento de saturação gerado pelo crescimento da temperatura é determinada pela energia de troca de cada material. Lembrando que a mesma concorre com a energia de anisotropia, determinando a espessura e a energia da parede de Bloch que separam os domínios com distintas direções de magnetização [25]. Isso possibilita a obtenção do fator de acoplamento de troca através das constantes de anisotropia e vice-versa.

Porém, o *FMR* só permite a investigação de propriedades magnéticas no estado fundamental e com uma profundidade de amostragem da ordem de micrômetros [11]. Por conta dessas características, a mesma se tornou em poucas décadas a principal técnica na medição experimental da anisotropia de ordem superior em filmes finos. Esta se tornou essencial também na medição do acoplamento de troca oscilatório entre subcamadas magnéticas e propriedades de relaxamento da magnetização, investigadas nos referidos filmes [23] e [24].

Nessa técnica o que realmente se mede é a potência média de absorção, que por definição é dada pela média da derivada temporal da energia magnética livre por unidade de volume da amostra estudada, dependendo linearmente do H_{Ef} e o campo magnético da micro-onda absorvida pela amostra [53].

Em sistemas como os estudados essa potência absorvida pela amostra é muito pequena, sendo necessária a detecção via *lock-in* e circuitos de amplificação seletiva. Sabendo disso, é preciso aplicar um pequeno campo magnético de modulação dependente do tempo na mesma direção do campo magnético externo \vec{H} , onde o sinal de absorção é amplificado e somente a potência absorvida de micro-onda proporcional à frequência do campo de modulação é detectada. Detalhes de um equipamento como esse podem ser vistos no esquema da figura [63].

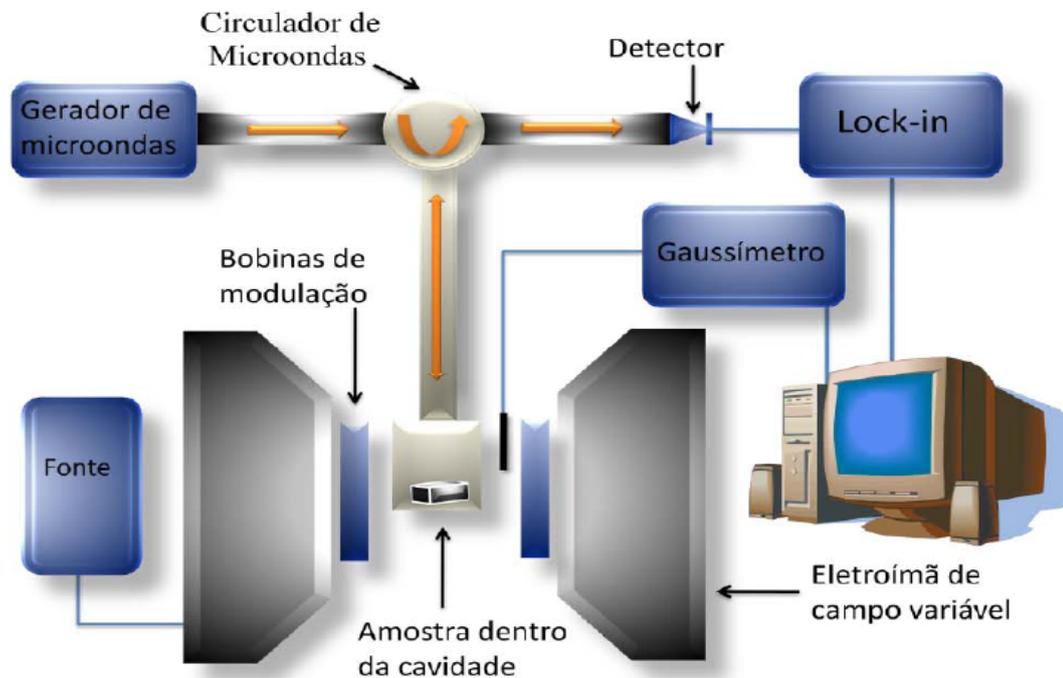


Figura 63 – Esquema de um equipamento de Ressonância paramagnética eletrônica (*EPR*). Nesse caso, ao computador é atribuída a automação de todo o dispositivo e o processamento dos dados medidos. Fonte: [53].

Vale ressaltar aqui que nesse caso (de interesse particular) o campo de modulação é muito

menor do que o campo estático \vec{H} , assim como a frequência em que essa modulação varia no tempo é muito menor que a frequência da micro-onda aplicada, nos permitindo escrever a potência média como uma expansão em série de Taylor para o campo externo \vec{H} . Durante a medida dessa técnica, o Lock-in é sintonizado de maneira a medir apenas o segundo termo da referida expansão [53]. Portanto, o sinal medido tem uma forma de linha semelhante à derivada da Lorentziana como pode ser visto na figura 65 a).

Apesar da ressonância paramagnética eletrônica (*EPR*) ter todas as características (descritas acima) do *FMR*, ela possuiu uma sensibilidade cerca de duas ordens de grandeza maior. Sendo assim, é uma alternativa muito mais versátil para um laboratório de caracterização magnética. Esse aumento de sensibilidade está intimamente relacionado à cavidade ressonante utilizada, o que por sua vez modifica a frequência da micro-onda a ser aplicada, porém, os detalhes dessas diferenças fogem do objetivo desse trabalho.

As medidas de ressonância ferromagnética realizadas por mim em equipamento *EPR* comercial Bruker (ver figura 64), localizado no departamento de física da UFRN. A colaboração com os doutores Matheus Gamino Gomes e Ubiratan Correia Silva e o doutorando Arthur Lanne e Ricardo de Souza me ajudou a definir os parâmetros que otimizassem os fortes sinais medidos das amostras de *permalloy* estudadas (esse fato foi contornado com a clivagem de cada amostra em pequenos quadrados). A grande amplitude da derivada da potência média absorvida que observamos é uma característica decorrente da alta sensibilidade do aparelho a filmes ferromagnéticos moles. Operamos o mesmo com uma frequência fixa de 9,838 GHz, com o campo externo aplicado no plano da amostra, por conta da cavidade ressonante utilizada.



Figura 64 – Foto do *EPR* comercial Bruker, localizado no departamento de física UFRN.

4.5.1 Tratamento dos dados

A rotação dos filmes medidos foi efetuada pelo goniômetro automatizado do equipamento, girando os mesmos de $\theta_H = 0^\circ$ a $\theta_H = 180^\circ$ (aproveitando-se da simetria da estrutura cristalográfica do substrato de STO (100) e do *permalloy* que segundo a literatura sempre tem rede quadrada) com passos de 10° (como indica o parâmetro 'REY' na tabela mostrada na figura ??), em relação ao plano da amostra e paralelamente ao campo magnético externo. Como foi mencionado acima, tivemos que clivar as amostras e utilizar para essas medidas sistemas bem menores. Diante disso, perdemos a referência já que esses sub sistemas deixaram de ser retangulares e passaram a ser quadrados e muito pequenos, tornando impraticável a utilização do "sistema de coordenadas" da figura 24. Nosso θ_H é o ângulo entre o campo magnético fixo e o 0° da nossa referência. Em consequência da modulação das micro-ondas aplicadas [48] obtivemos curvas de absorção de potência para cada ângulo medido na forma de uma derivada de absorção como vemos na figura 65.

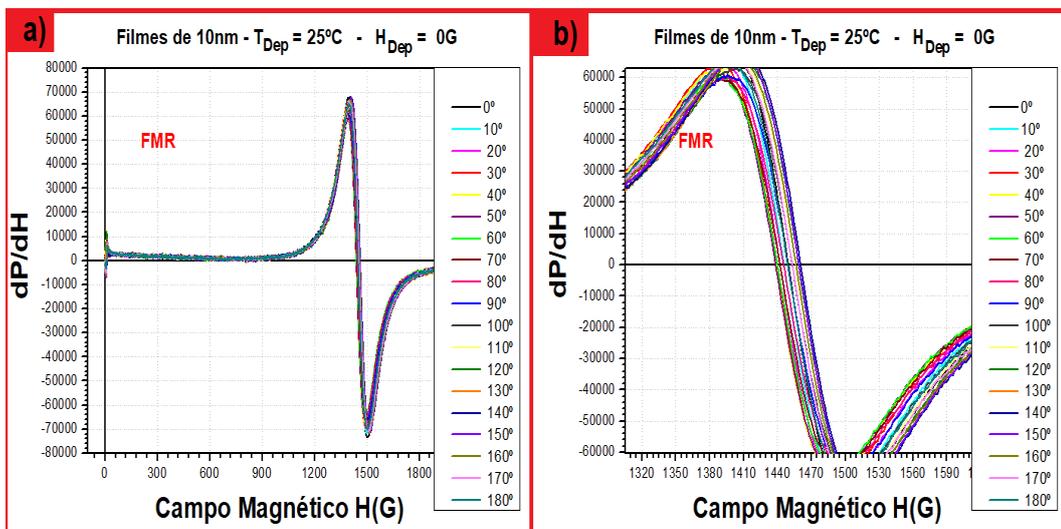


Figura 65 – a) Espectros de *FMR* medidos no plano do filme $10nm.0G.25^\circ$ com frequência de radiação de $9,838\text{ GHz}$ à temperatura ambiente. b) Zoom da região do espectro que se pode obter os campos de ressonância (H_r).

Vale também salientar que por meio de ajustes por uma função derivada de Lorentz é possível colher, com boa aproximação, a largura de linha (ΔH) de cada curva de absorção de potência *FMR* (conforme mostradas na figura 65) para cada amostra. A partir disso podemos determinar os mecanismos de relaxação magnética que podem ter contribuições intrínsecas e extrínsecas [53, 48]. Infelizmente essa análise não foi viável para esse trabalho, já que tais medidas foram realizadas só em abril do corrente ano.

Por outro lado, diante das medidas de cada amostra, para cada θ_H executei o procedimento de constatar e anotar o módulo do campo magnético externo (campo de ressonância), onde a intensidade do sinal de absorção é zero. Mais uma vez usamos a ferramenta de identificação de pontos do software Origin, como está demonstrado na figura 66. Por conta da clivagem das amostras que impossibilitaram seguir a mesma referência angular usada nas demais técnicas, foi necessário usar o campo de ressonância de menor módulo com aquele medido à 0° nas amostras crescidas com campo de deposição paralelo ao plano do substrato.

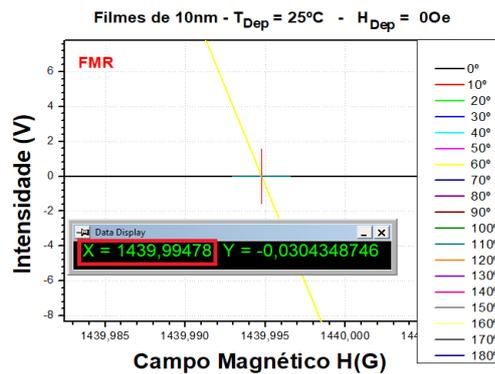


Figura 66 – Procedimento adotado para obter o campo de ressonância.

Com base nas histereses, obtidas pelas técnicas apresentadas nas seções anteriores, focamos nos filmes crescidos com $H_{Dep} = 0G$ e com campo de deposição H_{Dep} paralelo ao plano do filme. No entanto, não foi possível medir para todas as temperaturas. Seguindo esse mesmo procedimento para todas as amostras medidas e construindo os gráficos dos campos de ressonância por ângulo de medida, obtivemos as curvas do campo de ressonância.

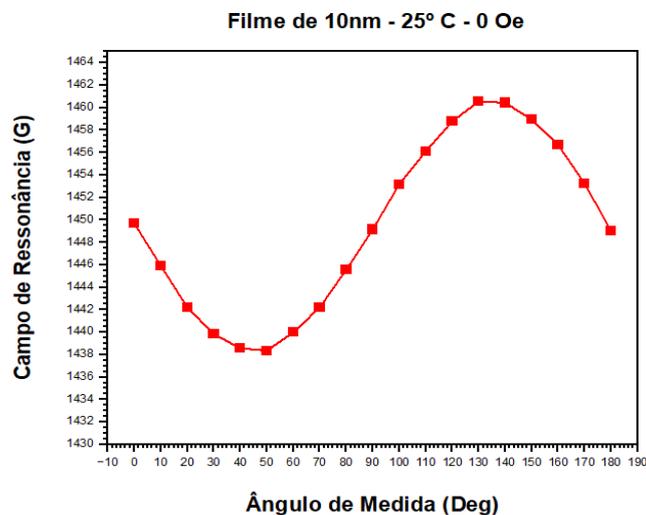


Figura 67 – Curva do campo de ressonância da amostra 10nm.0G.25°C, obtida a partir do procedimento descrito.

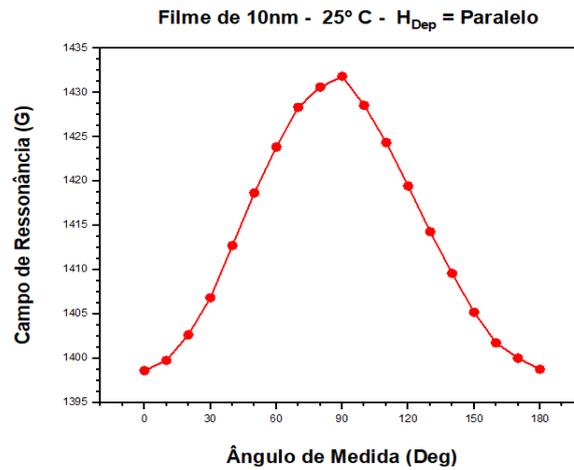


Figura 68 – Curva do campo de ressonância da amostra $10nm.II.25^{\circ}C$, obtida a partir do procedimento descrito.

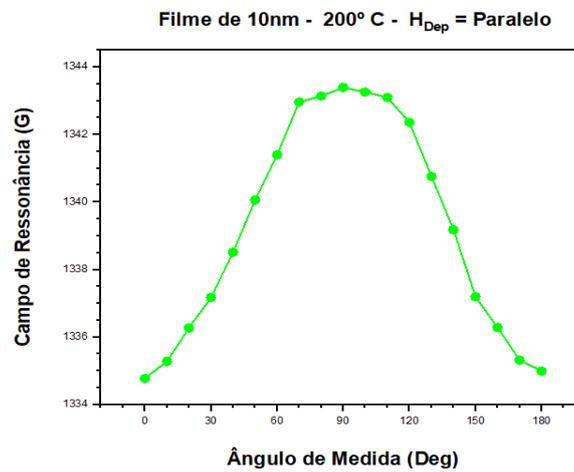


Figura 69 – Curva do campo de ressonância da amostra $10nm.II.200^{\circ}C$, obtida a partir do procedimento descrito.

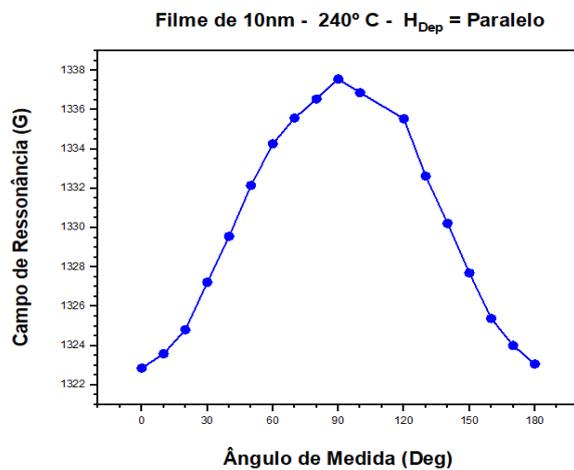


Figura 70 – Curva do campo de ressonância da amostra $10nm.II.240^{\circ}$, obtida a partir do procedimento descrito.

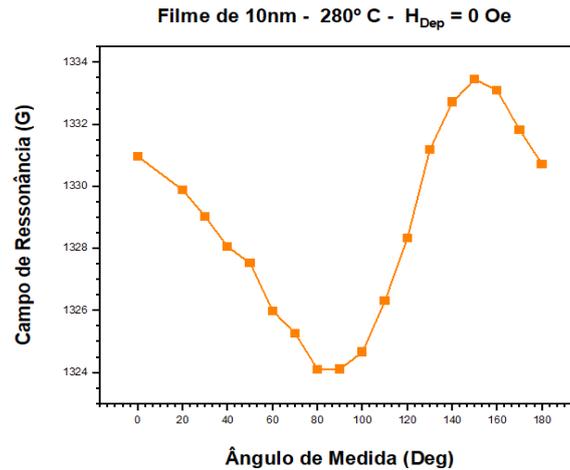


Figura 71 – Curva do campo de ressonância da amostra $10nm.0G.280^\circ$, obtida a partir do procedimento descrito.

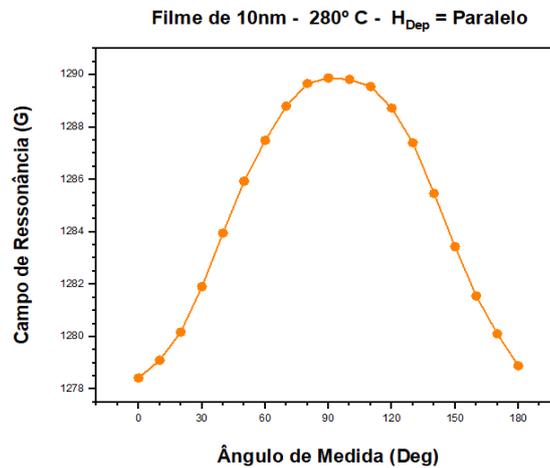


Figura 72 – Curva do campo de ressonância da amostra $10nm.II.280^\circ$, obtida a partir do procedimento descrito.

Das figuras mostradas acima [67, 68, 69, 70, 71] e [72] é possível fazer uma análise quantitativa dos coeficientes de anisotropia magnética presentes nos filmes mediante ajustes numéricos e da teoria de ondas de spin [53, 25]. Por conta do tempo limitado não foi possível fazer esse estudo, porém a análise qualitativa sobre a anisotropia dos filmes confirmam as conclusões alcançadas pelas histereses magnéticas apresentadas nas seções 4.3 e 4.4. Se compararmos as curvas de campo de ressonância de amostras crescidas com $H_{Dep} = 0G$ e aquelas de amostras produzidas com campo magnético de deposição paralelo ao plano do substrato, veremos um aumento da anisotropia que 'detém' a magnetização no plano.

O próximo capítulo se dedicará a apresentar as conclusões proporcionadas pela comparação de todos os resultados apresentados até aqui, além de expor as perspectivas dessa linha de pesquisa que se inicia com os sistemas aqui estudados.

5 DISCUSSÕES FINAIS

Este, como o nome sugere, se dedica às conclusões obtidas neste trabalho a partir da apresentação de resultados relevantes. Retomando, de forma sucinta, o que foi exposto no capítulo anterior ao fazer comparações entre as técnicas de caracterização magnética.

5.1 ANÁLISE DOS DADOS ESTRUTURAIS

Conforme apresentado na seção 4.1, as medidas de *EDS* nos permitiu confirmar que os filmes estudados por esse trabalho tem estequiometria aproximada de $Ni_{80}Fe_{20}$, ou seja, de *permalloy* igual os alvos utilizados, os seja os campos de deposição não interferiram na homogeneidade química das amostras.

Tentamos determinar a estrutura cristalográfica de algumas das amostras mais espessas (25 nm) em medidas de difração de raios-x realizadas pela professora Dr. Karoline de Oliveira Moura usando a infraestrutura multiusuária para materiais avançados do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), utilizando difratômetro de alta resolução Zeiss, modelo HZG. Embora tenhamos usado a geometria de ângulos rasantes para aumentar a contribuição do filme no espalhamento, não foi possível observar os picos de difração do Py, apresentando apenas alguns picos espúrios do substrato. Uma alternativa viável para estudar filmes tão finos seria usar radiação síncrotron.

Enfim, como já mencionado em capítulos anteriores, o baixo nível de rugosidade medido pela técnica de *AFM* nos permitiu afirmar que as três configurações de campo de deposição simultâneos não interferiram na homogeneidade das amostras aqui estudadas.

5.2 ANÁLISE DOS DADOS MAGNÉTICOS

Todos os dados apresentados nas seções 4.3 e 4.4 comprovam que os efeitos gerados pela temperatura e campo não mudam com a espessura, como vemos nas figuras [33](#), [34](#), [35](#), [36](#), [37](#) e [38](#). Apesar de haver diferença entre as histereses, todas mantêm a quadratura, ou seja, mesmo comportamento magnético, apesar de terem campos coercitivos e remanências diferentes.

Também foi possível observar (nas figuras [59](#), [60](#), [61](#) e [62](#)) que em comparação entre os filmes crescidos com campo no plano (II) e os crescidos sem campo (0 G), os que apresen-

tam maiores variações são aqueles com temperatura de deposição de 25°C e 280°C . Diante disso, vale a pena observarmos as curvas de magnetização obtidas nas medições do último experimento usando VSM:

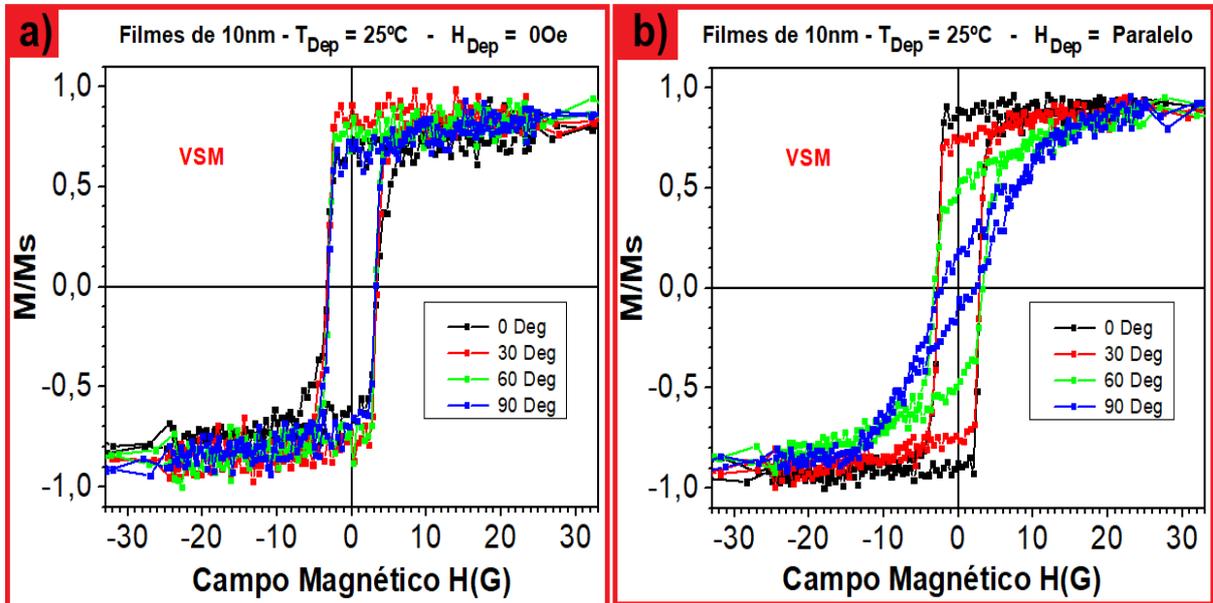


Figura 73 – a) Histereses da amostra $10\text{nm}.0\text{G}.25^{\circ}\text{C}$ para vários ângulos de medida. b) Curvas de magnetização do filme $10\text{nm}.1\text{I}.25^{\circ}\text{C}$ para vários ângulos de medida.

Como podemos ver na figura [73](#) a) não existe diferença significativa no campo magnético de saturação das amostras em relação aos ângulo de medida (θ_{Med}) com saturação total da amostra, ocorrendo com aplicação de um campo externo de apenas 8 G. Assim como também é possível observar uma pequena diferença entre as remanências da amostra $10\text{nm}.0\text{G}.25^{\circ}\text{C}$, permanecendo quase que inalterada a quadratura (na remanência, campo de saturação e campo coercitivo) com relação à mudança a mesma variação de (θ_{Med}), não sendo possível identificar o eixo de fácil magnetização com facilidade. Isso já era de se esperar, pois um fato bem estabelecido na literatura é que sob condições normais de crescimento o *permalloy* apresenta um comportamento magnético bem isotrópico, ou seja, sua anisotropia magneto-cristalina é praticamente nula [\[66\]](#).

Por outro lado, a amostra $10\text{nm}.1\text{I}.25^{\circ}\text{C}$ demonstra uma grande mudança em toda a quadratura da histerese a cada medida de θ_{Med} diferente, indicando que o eixo de fácil magnetização dessa amostra se encontra no ângulo 0° (isto é, ao longo da dimensão maior do filme, como nos mostra o sistema de referência da figura [24](#)). Uma possibilidade a ser investigada é se o eixo de fácil magnetização pode ser consequência de um alongamento dos grãos que

compõem os filmes policristalinos estudados. Nesse caso, o eixo duro seria a direção perpendicular a esse possível alongamento. Nada foi observado nas medidas de *AFM* que reforcem essa hipótese.

A figura 73 expõe claramente que o aumento da anisotropia magnetocristalina uniaxial se deve ao campo de deposição paralelo (II). Esse fato também é confirmado se compararmos as curvas de campo de ressonância das figuras 67 e 68, onde vemos claramente que a amostra 10nm.II.25°C tem dois ângulos de fácil magnetização num mesmo eixo e um eixo duro nessas medidas feitas no plano. Isso porque, como foi descrito no capítulo anterior, todas as técnicas de caracterização magnética utilizadas nesse trabalho apenas investigaram como a magnetização varia quando um campo magnético é aplicado na direção paralela à superfície das referidas amostras.

Também discutimos em boa parte do capítulo anterior outras amostras que apresentam uma grande variação da forma das suas curvas de magnetização a depender do ângulo de medida, como exemplo temos as 10nm.0G.280°C em comparação a 10nm.II.280°C (a figura 74 exhibe as histereses obtidas no experimento usando *VSM*).

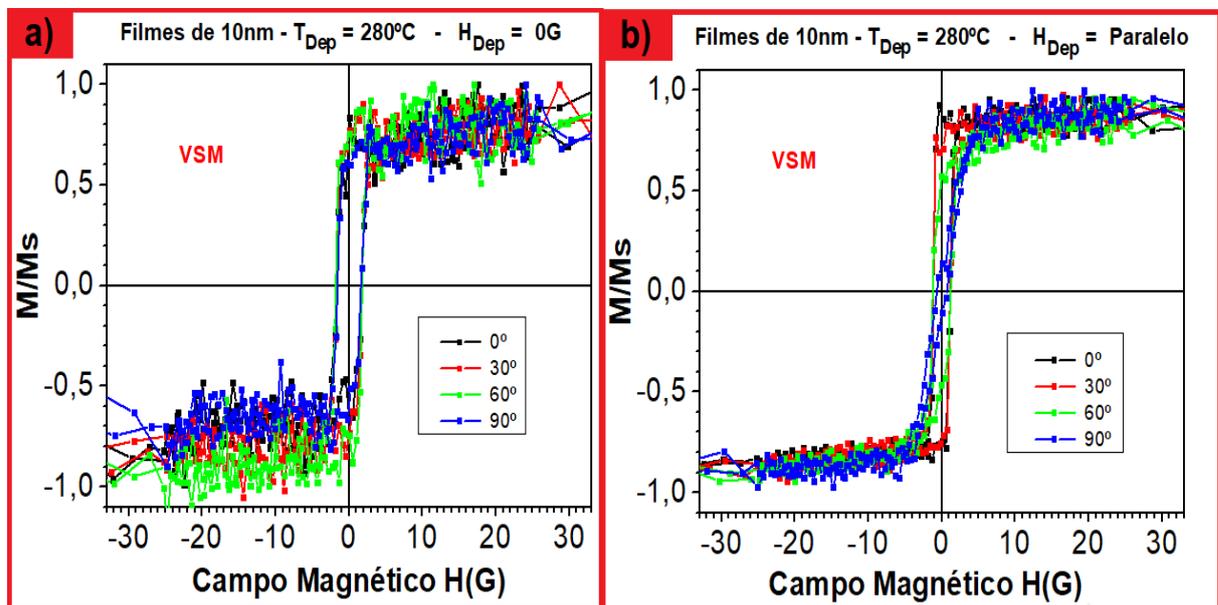


Figura 74 – a) Curvas de magnetização da amostra 10nm.0G.280°C para vários ângulos de medida. b) Histereses do filme 10nm.II.280°C para vários ângulos de medida.

A figura 74 pode ser analisada de maneira muito semelhante à feita para as histereses das amostras 10nm.0G.25°C e 10nm.II.25°C. Porém, ao compararmos as curvas de magnetização medidas em $\theta_{Med} = 0^\circ$ dos filmes 10nm.0G.25°C e 10nm.0G.280°C podemos observar o efeito

da temperatura na formação dos grãos que compõe as amostras. Assim como a mesma comparação feita entre as amostras 10nm.II.25°C e 10nm.II.280°C nos mostra como a magnetização do *permalloy* é modificada a partir do arranjo experimental original empregado na produção dos filmes estudados nesse trabalho.

Por outro lado, a figura 59 do capítulo anterior já mostra uma queda no campo coercitivo (H_c) de aproximadamente 1,6 Oe se compararmos às histereses medidas $\theta_{Med} = 0^\circ$ das amostras produzidas com $H_{Dep} = 0G$ para as duas temperaturas de deposição de interesse. Assim como a figura 60 mostra aproximadamente a mesma queda em H_c ao compararmos as curvas de magnetização $\theta_{Med} = 0^\circ$ das amostras produzidas com campo de deposição paralelo ao plano (II) para as duas temperaturas de deposição de interesse. Isso demonstra claramente que o tratamento térmico durante o processo de deposição também proporciona o aumento da 'moleza magnética' do *permalloy*. Conseqüentemente, tais filmes crescidos a 280°C podem ser ainda mais indicados para aplicações em núcleos de transformadores e até de camadas livres nos sensores baseados em válvulas de spin [53].

Para facilitar o entendimento do campo de saturação (M_S) a figura 75 compara as amostras crescidas com $H_{Dep} = 0G$ para as duas temperaturas de deposição mencionadas. Bem como a figura 76 compara os filmes produzidos com campo de deposição paralelo ao plano do substrato para as mesmas temperaturas de deposição.

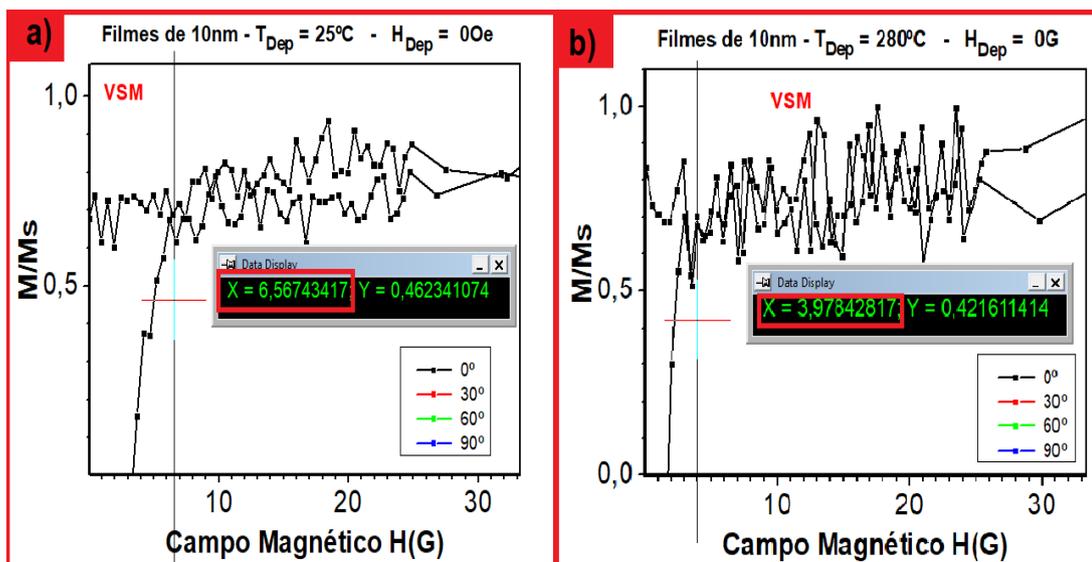


Figura 75 – a) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.0G.25°C para uma histerese obtida em $\theta_{Med} = 0^\circ$. b) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.0G.280°C para uma curva de magnetização medida em $\theta_{Med} = 0^\circ$.

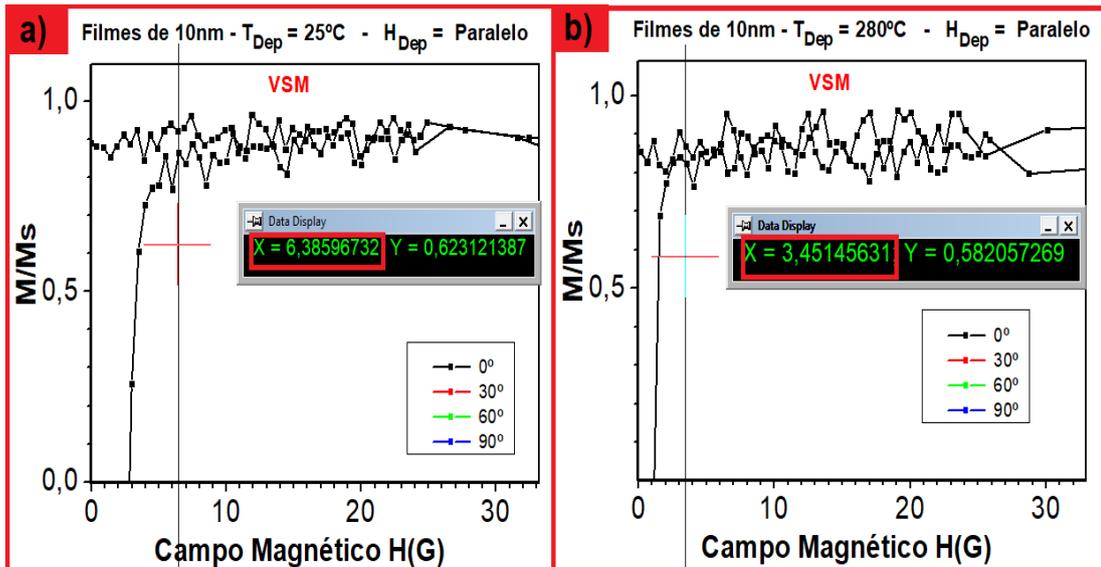


Figura 76 – a) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.II.25°C para uma histerese obtida em $\theta_{Med} = 0^\circ$. b) Identificação aproximada do campo de saturação da 10nm.II.25°C para uma curva de magnetização medida em $\theta_{Med} = 0^\circ$.

Apesar da variação tímida do campo de saturação mostrada nas figuras acima [75] e [76], isso é um indício de que a temperatura de deposição está modificando ativamente o tamanho dos grãos, já que mesmo na comparação das amostras crescidas com campo de deposição paralelo à superfície (II) vemos uma diminuição de aproximadamente 2,76 G no campo de saturação.

Os efeitos citados desses dois parâmetros de deposição produzem uma texturização em todas as amostras produzidas com campo de deposição no plano (II), sendo estas as comparações das medidas de *FMR*. Por exemplo, se compararmos as curvas de campo de ressonância das figuras [67], [68] vemos claramente que houve transformação da anisotropia magnetocristalina cúbica, que é muito pequena em um filme de *permalloy* (segundo [66]) em anisotropia magnetocristalina uniaxial. Logo, podemos observar tanto nas histereses como nas curvas citadas a presença de apenas um eixo de difícil magnetização.

Se, por fim, compararmos os campos de ressonância de todas as amostras produzidas com campo de deposição paralelo ao plano do substrato veremos a notável influência da temperatura de deposição. Confrontando, então, as figuras [68], [69], [70] e [72] percebemos que o campo de ressonância diminui à medida que a temperatura dos filmes que foram depositados aumenta. Para mais confiabilidade da análise aqui feita seria necessário refazer essas medidas de *FMR* de uma forma que fosse possível preservar o mesmo sistema de referência apresentado na figura [24] e a análise quantitativa já mencionada no final do capítulo passado.

5.3 PERSPECTIVAS

Apesar dos percalços descritos, ainda é possível concluir que o arranjo experimental utilizado para a produção das amostras aqui caracterizadas promove a texturização magnética nas amostras produzidas com campo de deposição paralelo (para mais detalhes sobre textura, ver o apêndice E). Diante disso, como sugestão para um trabalho futuro, seria importante fazer a caracterização mais detalhada dos filmes crescidos com campo magnético de deposição fora do plano via técnicas de *FMR* e *VSM* em arranjos específicos, para que pudéssemos determinar o quanto tal campo de deposição 'desprende' a magnetização da superfície do filme (pois, como sabemos, a anisotropia de forma de um filme fino tende a 'prender' a magnetização no plano).

Além disso, seria interessante investigar a forma dos grãos de cada filme aqui estudados usando, por exemplo, difração de retroespalhamento de elétrons *EBSD*, assim como medidas de difração de raio-x (*DRX*) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Esse equipamento, em específico, produz radiação eletromagnética de amplo espectro (infravermelho, ultravioleta e raios-x), permitindo basicamente escolher o comprimento de onda a qual incidir sobre a amostra, o que permite obter informações cristalográficas apenas do filme fino, já que as amostras aqui estudadas tem no máximo 25nm de espessura.

Há também a possibilidade de através de um estudo minucioso da literatura de recozimento com campo magnético encontrar uma liga magnética com temperatura de fusão e temperatura de curie mais baixa, mesmo para filmes mais espessos, o que facilitaria e muito as medidas de *DRX*, *VSM* e *MOKE*. Assim como também seria interessante a produção de um arranjo experimental com isolantes térmicos que protejam os ímãs que produzem as referidas configurações de campo de deposição, permitindo alcançar temperaturas de deposição mais altas.

Essa última possibilidade já está sendo desenvolvida pelo meu orientador Márcio Soares em colaboração com o Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Apêndices

Apêndice A

DO VAPOR AOS ADÁTOMOS

Para melhor compreensão do comportamento mecânico dos filmes e multicamadas é interessante que se dê um passo para atrás rumo à classificação das estruturas em termos da extensão relativa dos corpos depositados em três direções ortogonais e suas limitações de deformação, impostas pelos sólidos com os quais os mesmos estão em contato. As configurações possíveis são denominadas filme (ou camadas), linha (ou fio) e ilha (ou ponto), ambas podendo ser consideradas irrestritas, parcialmente encerradas ou totalmente encerradas. A figura 77 ilustra essa variedade.

Em relação ao grau de limitação à deformação, uma pequena estrutura é chamada sem restrições se as dimensões finas (dimensão pelo menos vinte vezes menor [18]) podem se deslocar livremente. Assim como uma estrutura é considerada totalmente encerrada se todas as bordas associadas às suas dimensões finas forem impedidas de se deformar. Logo, o caso parcialmente encerrado ocorre quando ao menos uma das dimensões finas pode ser deformada.

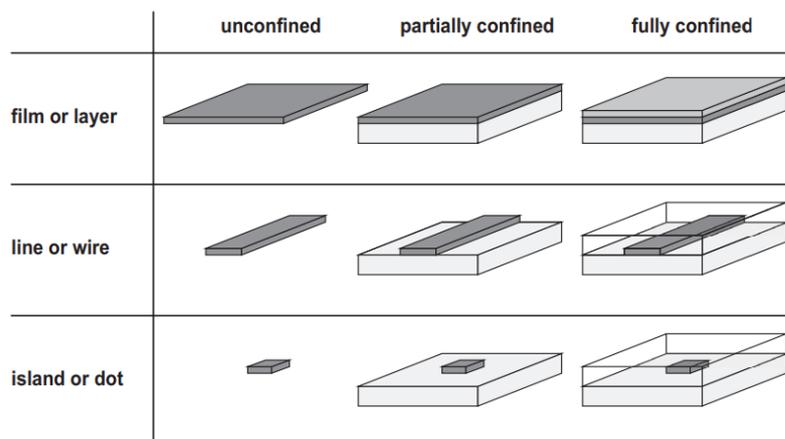


Figura 77 – Classificação mecânica de estruturas de pequeno volume em termos das suas formas gerais e restrições.

Fonte: [18]

Um aspecto importante a ser destacado sobre a classificação ilustrada na figura 77 é a categoria de filmes finos, baseada em dimensões físicas que não estão relacionadas a comprimentos relevantes da microestrutura dos mesmos. Contudo, a ordenação de tais comprimentos, associadas a um material de determinada composição química e comprimentos relevantes, pode depender dos métodos de deposição usados para formar a estrutura do material. Por exemplo, para filmes finos policristalinos, como os estudados nessa dissertação, as escalas relevantes para essa ordenação compreendem: o tamanho da célula atômica unitária, o espaçamento dos defeitos cristalinos e o tamanho dos grãos do cristal, no mínimo 18. Deste modo, quando comparamos filmes finos policristalinos é necessária essa subclassificação que se baseia nesses referidos comprimentos.

O procedimento de crescimento desses filmes começa com a limpeza da superfície do substrato a ser utilizado. Este deve estar em uma determinada temperatura T_s quando estiver dentro da câmara de vácuo. Por conseguinte, ele é colocado em contato com um vapor quimicamente harmonizável, que por sua vez está a uma temperatura T_v . A formação do filme cristalino só ocorre por meio dos átomos do vapor que chegam a superfície do substrato e se ligam em determinadas possíveis posições de estabilidade. Esse processo ocorre para respeitar o tempo desses átomos atingirem a temperatura de equilíbrio, mas de maneira a não deixar que se formem buracos e outros defeitos estruturais. Em contrapartida, a formação de filmes amorfos é feita quando os átomos que aderem ao substrato são barrados de procurar posições de equilíbrio mediante uma deposição mais rápida. Para formação dos dois sistemas descritos, esse procedimento deve ocorrer aproximadamente do mesmo modo sobre grande parte do substrato para que a estrutura se desenvolva.

Para que esse procedimento de crescimento seja autossustentável é crucial que o vapor atômico em contato com o substrato esteja na fase supersaturada em relação à temperatura T_s . Se olharmos ainda mais de perto esse processo veremos que os átomos adsorvidos (ou aderidos) na superfície do substrato sofrem uma redução de energia devido às ligações químicas criadas. Entretanto, alguns desses *adátomos* podem retornar ao vapor caso as flutuações térmicas sejam capazes de quebra as referidas ligações químicas, conforme é ilustrado na figura 78. Então, para que a fabricação de um cristal homogêneo em uma temperatura T em contato com seu respectivo vapor na mesma temperatura decorra, a pressão P sobre o vapor deve ser maior que a pressão de equilíbrio P_e . Esta é definida como a pressão necessária para que a velocidade de constituição dos *adátomos* no sólido seja a mesma em que os átomos evaporam.

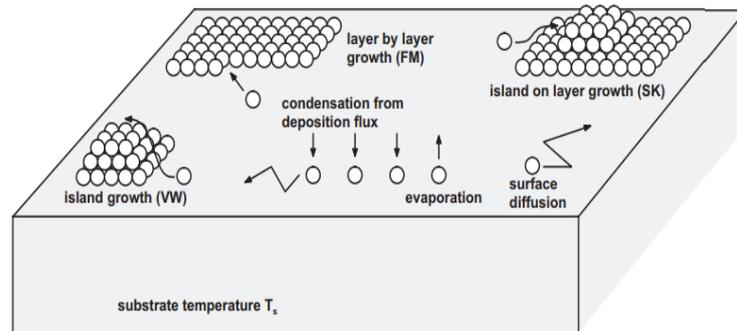


Figura 78 – Esquema demonstra uma visão atomística dos modos de crescimento possíveis em uma deposição de filme.

Fonte: [18]

Sob uma visão termodinâmica, esse processo só ocorre fora do equilíbrio, onde os átomos internos do cristal homogêneo têm uma energia interna mais baixa que a energia interna dos átomos do vapor. Essa diferença dá origem a um potencial químico que impulsiona a superfície do mesmo em direção ao vapor. A medida que isso se repete, camadas de vapor de alguma massa são convertidas em camadas do cristal de mesma massa. Nesse contexto de deposição líquida, a diferença de entropia por átomo na pressão \mathbf{P} e a entropia por átomo na pressão de equilíbrio pode ser vista como o trabalho necessário por átomo para aumentar a pressão de vapor de P_e para \mathbf{P} em temperatura constante [18]. Segundo a lei dos gases, tem-se que esse trabalho será dado por:

$$W = kT_v \ln \left(\frac{P}{P_e} \right) \quad (\text{A.1})$$

Onde $\mathbf{k} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, conhecida como constante de Boltzmann. Por outro lado, se o mesmo sistema estiver em equilíbrio térmico, a entropia por átomo do vapor é igual à energia interna dos átomos do referido cristal. Nesse episódio não ocorre o aumento do número de camadas de interface nem diminuição das mesmas.

Uma situação normal de deposição é mais difícil de ser descrita termodinamicamente, pois nesses casos geralmente o vapor atômico e o substrato não são fases do mesmo material [18]. Apesar de nessas situações não ser possível obedecer à definição de pressão de equilíbrio, haverá uma pressão de corte P_e abaixo da qual não acontecerá o crescimento desejado. Durante a deposição haverá a criação dos *adátomos*, gerando uma redução da entropia em relação a do vapor, e tendo também como consequência uma espécie de gás bidimensional sobre a

superfície do substrato. Com base nas muitas experiências de crescimento pelo método de pulverização catódica, acredita-se que esse gás rapidamente entra em equilíbrio térmico com a temperatura T_s do substrato. Portanto, para que o crescimento do filme ocorra a redução de energia interna por átomos adsorvidos agregada à mudança de fase do gás bidimensional para uma camada superficial totalmente condensada é dada pela equação abaixo:

$$E_f = kT_s \ln \left(\frac{\rho_{ad}}{\rho_{ad}^e} \right) \quad (\text{A.2})$$

Onde ρ_{ad} é a densidade de *adátomos* que está em equilíbrio com uma saliência que margeia uma monocamada parcial de átomos de filme, ou seja, a densidade na qual a saliência não recua nem se prolonga. Já ρ_{ad}^e é a densidade de equilíbrio do vapor.

Apêndice B

DOS ADÁTOMOS AO CRESCIMENTO DO FILME

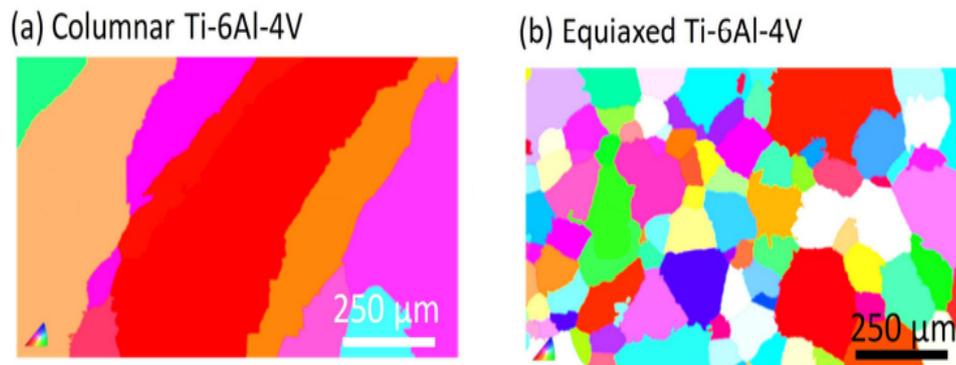


Figura 79 – Mapas de figura polar inversa (IPF), via EBSD, em relação à direção de construção dos grãos colunares β anteriores reconstruídos em Ti-6Al-4V (a) e grãos equiaxiais em Ti-6Al-4V (b).

Fonte: [38]

Como discutido no apêndice anterior, a energia interna por *adátomos* na fase supersaturada na superfície ε_{sp} é necessária para a formação de aglomerados no crescimento de um filme. Se agora considerarmos que n *adátomos* sejam totalmente encarcerados a um conjunto planar (aglomerado), uma diminuição de energia interna dos mesmos, chamada de E_a seria gerada. Todavia, em uma deposição real os *adátomos* na periferia do aglomerado não seriam completamente inclusos, pois possuiriam uma energia interna remanescente em relação aos plenamente aprisionados. Por exemplo, no caso de um aglomerado equiaxial em que n é um número muito grande, teremos que a variação de energia interna decorrente da formação desse aglomerado é determinada na equação abaixo. Uma maneira de apontar como seria uma microestrutura gerada através desse tipo de aglomerado pode ser vista na figura [79] (b), onde vemos um filme com grãos equiaxiais. No entanto, essa estrutura de grãos irá depender também do modo deposição explicado mais abaixo.

$$\Delta A = 4\sqrt{\pi n} \varepsilon_f - n \varepsilon_{sp}. \quad (\text{B.1})$$

Essa equação nos permite encontrar facilmente o valor mínimo de *adátomos* n^* no aglomerado, abaixo do qual se formam conjuntos que propendem a se dispensar. Porém, acima de n^* , os aglomerados tendem a crescer. Durante a fabricação de um filme ocorre a criação de núcleos (ou ilhas) de crescimento, onde é possível haver muitos aglomerados se formando e se espalhando. O modo de deposição de um filme pode mudar consoante aos valores relativos das várias energias envolvidas no processo, as quais dependem diretamente do número de defeitos superficiais e graus de deformação. Estes modos de deposição especificam grande parte da microestrutura do filme.

O modo de crescimento (ou deposição) que permite uma menor ocorrência de defeitos na estrutura cristalina do filme é a deposição camada por camada, e por esse motivo acaba sendo o mais almejado. Este é conhecido também como modo de crescimento de Frank-van der Merwe (ou simplesmente modo FM). Microscopicamente podemos entender que esse modo só ocorre quando ε_f for maior que ε_{sp} , onde ε_f simboliza a disposição dos átomos do vapor a se ligarem ao substrato. De outra maneira, se $\varepsilon_{sp} > \varepsilon_f$, então a formação de ilhas tridimensionais pelos *adátomos* na superfície do substrato é energeticamente mais favorável. Nesse caso, o crescimento das ilhas se desenvolve até que as mesmas se aglutinem produzindo um filme. Esse modo é chamado de modo de crescimento Volmer-Weber (modo VW). Um terceiro tipo de deposição, a qual tem as características dos dois modos acima enunciados, é conhecido como modo de crescimento Stranski-Krastanov (modo SK). Nesta maneira de crescimento também temos que $\varepsilon_f > \varepsilon_{sp}$. No entanto, depois que algumas camadas atômicas são depositadas, a desigualdade se inverte e começamos a observar a formação de ilhas. Esse fenômeno ocorre pelo fato da magnitude ε_f depender justamente da espessura do filme nas primeiras etapas de crescimento. A ocorrência desse tipo de crescimento é mais viável quando há grande deformação nas primeiras camadas, proveniente da restrição imposta pelo substrato. Essa classificação foi desenvolvida em 1958 pelo físico francês Bauer, assentada sobre suas observações macroscópicas da tensão de superfície. Os três modos aqui descritos estão muito bem ilustrados na figura [78](#).

Outro fator importante no crescimento de filmes é a barreira de difusão E_b , a qual depende basicamente da estequiometria química dos materiais depositados. Essa barreira pode ser vista como a altura dos poços de energia das posições de equilíbrio aos quais os *adátomos* que

compõem os aglomerados oscilam no entorno. Durante a deposição de um filme, os mesmos passam boa parte do tempo nessa oscilação, gerada pela energia térmica kT de todos os átomos envolvidos no processo. Diante desse cabo de guerra, duas situações são possíveis: uma pequena mobilidade dos átomos superficiais quando $E_b > kT$ e uma grande, no caso contrário.

Como repercussão desse fato, filmes crescidos sobre baixa mobilidade tendem a crescer com aspectos amorfos ou com estruturas policristalinas muito finas. Isso procede da aderência dos átomos superficiais praticamente nos locais onde chegam. Por conta disso, o crescimento de filmes cristalinos só ocorre quando $E_b > kT$, de maneira que *adátomos* sejam capazes de procurar e ocupar virtualmente todas as posições de equilíbrio da rede cristalina do filme à medida que a deposição avança. Esse tipo de microestrutura depende muito da temperatura do substrato T_s , assim como o grau de supersaturação do vapor a ser depositado.

Essa difusão dos átomos superficiais acontece quando por meio da energia térmica os mesmos saltam para vibrar no entorno de posições de equilíbrio adjacentes. Se a superfície for espacialmente não uniforme, ou seja, o gradiente de deformação e/ou o gradiente estrutural são significativos, ocorre uma difusão superficial direcionada, a qual gera um transporte líquido de massa em escala macroscópica ao longo da superfície. Por outro lado, uma superfície uniforme leva a uma difusão aleatória.

Apêndice C

ENERGIAS E TENSÕES

Nos dois últimos apêndices usamos o comportamento atômico para explicar como ocorre o desdobramento das primeiras etapas no processo de crescimento de um filme. Esse processo poderia ser explicado por meio de médias de comportamento do conjunto no nível atômico em termos de energia de superfície e energia de interface. Não obstante, essas mesmas medidas macroscópicas podem ser empregadas para a melhor compreensão de muitos tipos de evolução de microestruturas ao decorrer desse processo (crescimento). Diante disso, iremos utilizar essas quantidades neste apêndice para atingir um melhor entendimento da deposição de filmes e as microestruturas possíveis.

A energia de superfície é uma quantidade macroscópica correspondida por uma função escalar da posição sobre um plano do material. A estrutura fina desse plano estipula uma orientação cristalográfica, modificando, desse modo, a magnitude dessa energia por unidade de área. Mesmo em cristais perfeitos, tais estruturas são formadas por degraus de espaçamento de até um único átomo, combinações de facetas, várias configurações de recuperação e outros recursos exclusivos [18].

Portanto, a energia de superfície pode ser vista como o aumento líquido da energia de um cristal maior ao dividi-lo em duas partes. Este aumento é devido ao trabalho necessário para romper as ligações químicas e criar uma superfície. Essa energia é distribuída sobre uma superfície matemática sem espessura, que está no limite físico entre um dos dois cristais menores e sua circunvizinhança [18]. Logo, a energia de referência para energia de uma superfície é a mesma energia de uma superfície interna de um cristal perfeito de mesma composição. Sob outra perspectiva, o aumento pode ser reduzido por meio do relaxamento para estados de energia mais baixos, mudando, assim, o parâmetro de rede em relação à rede cristalina que não teve ligações quebradas, restabelecendo o equilíbrio energético das interações de superfície. Uma redução ainda maior ocorre com a formação de configurações reconstruídas, as quais são

criadas através do reordenamento das ligações químicas quebradas no processo de formação da superfície livre. Consequentemente, a constituição dessas ligações dos átomos da superfície e outros dentro do cristal levam a uma menor energia para o sistema total.

Cada uma das configurações reconstruídas representa um mínimo local de energia livre. Todavia, a temperatura, a deformação da rede cristalográfica e outras condições interferem diretamente na escolha da disposição real de menor energia permitida. Essas variações de configuração podem levar a uma anisotropia superficial diferente da rede adjacente. Para sistemas onde a energia de superfície muda precisamente com a forma, podemos encontrar um padrão de equilíbrio usando os princípios definidos em 1901 pelo físico russo G. Wulff que possibilita a construção de uma espécie de diagrama 3D. A maior utilidade da identificação desse padrão reside no fato da possibilidade de uma superfície macroscópica poder assumir formas onduladas ou com vales a fim de reduzir sua energia. Por exemplo, se uma superfície macroscopicamente plana tem a orientação de uma das superfícies planas na forma de equilíbrio, então nenhuma superfície ondulada composta microscopicamente de outras orientações pode ser mais estável [18]. É importante evidenciar que essa forma de equilíbrio é diretamente dependente do volume do filme depositado.

As superfícies de interface também são representadas por uma energia por unidade de área, chamada simplesmente de energia de interface. Essa pode ser definida pela mesma física da energia de superfície, porém, a sua magnitude deve ser basicamente menor que a soma das energias de superfície dos dois materiais unidos pela interface e maior que a energia superficial de qualquer ponto dentro de ambos os materiais. Para melhor entendimento, consideremos agora que uma única ilha de volume V seja depositada sobre um substrato. Assim, a superfície livre do substrato diminui a medida que a área de interface aumenta. Nesse caso, existem três energias por unidade área nesse problema, uma relacionada à superfície livre do substrato dita γ_s e γ_f devido à superfície do aglomerado, além, é claro, da densidade associada à superfície de interface γ_{sf} . Para facilitar o entendimento, vamos supor que uma determinada composição de filme γ_f é independente da orientação da superfície da ilha depositada. Ademais, que este aglomerado tem formato de calota esférica de raio R , indicado figura 80.

A área dessa ilha pode ser escrita em termos de R e θ , como vemos abaixo:

$$A = \frac{2\pi R^2}{1 + \cos(\theta)} \quad (\text{C.1})$$

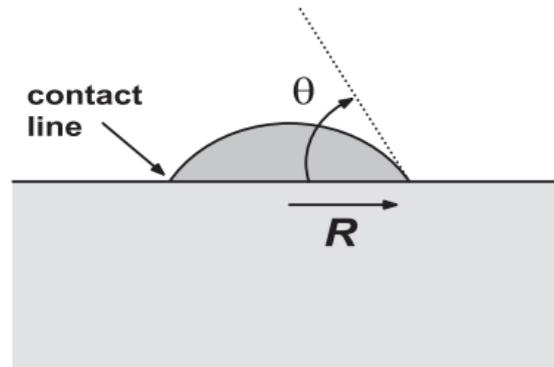


Figura 80 – Ilustração de uma ilha depositada sobre um substrato em forma de calota esférica.

Fonte: [18]

Também podemos representar a energia livre de criação da ilha nesses termos como:

$$F(V, \theta) = A\gamma_f + \pi R^2(\gamma_{fs} - \gamma_s) \quad (\text{C.2})$$

Nesse caso, temos que \mathbf{R} também é dependente de \mathbf{V} e θ . Buscando a mínima energia tomemos como restrição que θ assuma apenas valores que minimizem $\mathbf{F}(\mathbf{V}, \theta)$ com o volume \mathbf{V} constante, chegamos facilmente a seguinte condição:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_s - \gamma_{fs}}{\gamma_f} \quad (\text{C.3})$$

Essa condição é conhecida como equação de Young para o ângulo de molhagem de uma gota de fluido em uma superfície sólida [18]. Uma importante observação a ser feita sobre a generalidade da equação (6) é que apesar de termos feito a sua dedução a partir de uma ilha em forma de calota esférica, não existe dependência desse ângulo a forma.

Até aqui consideramos superfícies com densidade de energia superficial por unidade de área na configuração de referência sem tensão, as quais são constantes ($\gamma_s, \gamma_f e \gamma_{fs}$). Contudo, geralmente dos filmes depositados, ocorre deformação durante o próprio processo de fabricação. Logo, essa densidade se torna dependente da deformação elástica em cada ponto da superfície. Essa deformação, dita elástica, é o produto de pequenas alterações na posição dos átomos que formam uma superfície, de maneira que haja rearranjo atômico. Este fato está ligado ao aspecto que distingue um sólido de líquido. Como é consequência direta da densidade de energia superficial depender da deformação, a mudança dessa por unidade de deformação representa uma força de configuração. Definida em 1950 como **tensão superficial**, a qual pode ser facilmente interpretada através da figura [81].

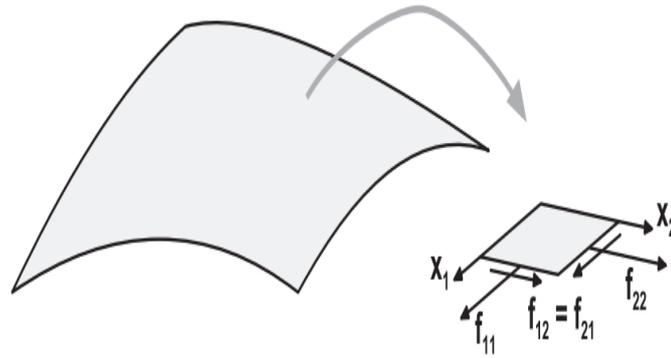


Figura 81 – Ilustração mostrando as componentes da tensão superficial f_{ij}^S atuando em um elemento infinitesimal de uma superfície material qualquer.

Fonte: [18]

Sendo assim, podemos entender que essa quantidade macroscópica chamada de tensão superficial em um ponto da superfície de interesse tem dimensões físicas das suas componentes iguais à força/comprimento. Essa tensão é expressida por um tensor simétrico de segunda ordem f_{ij}^S , que pode ser definida a partir da expressão:

$$f_{ij}^S = \frac{d\gamma_L}{d\epsilon_{ij}^S} \quad (\text{C.4})$$

Dessa equação (7) fica claro que o trabalho realizado pela tensão durante uma variação infinitesimal na deformação superficial $d\epsilon_{ij}^S$ é a variação na densidade de energia superficial $d\gamma_L$ associada a essa mudança na deformação. Deformação essa que também é simbolizada por um tensor simétrico de segunda ordem ϵ_{ij}^S , do qual os componentes são as deformações de distensão e de cisalhamento em relação a um sistema de coordenadas localmente retangular [18].

De modo idêntico, se a superfície a ser estudada for a interface entre dois materiais, manifesta-se uma tensão análoga à tensão superficial, representada pelo tensor f_{ij}^I , que por sua vez está relacionada à densidade de energia de superfície de interface, de modo a satisfazer a equação abaixo:

$$f_{ij}^I = \frac{d\gamma_I}{d\epsilon_{ij}^I} \quad (\text{C.5})$$

Assim como, a densidade de energia da interface em uma configuração de referência $d\gamma_I$ e $d\epsilon_{ij}^I$ é a deformação superficial em relação a essa configuração. A única diferença entre a tensão superficial e a tensão de interface está na cuidadosa escolha do padrão de referência. Para efetuar essa escolha se deve levar em consideração se a deformação dos dois materiais

é incompatível, e esta costuma ser definida quando apenas a deformação elástica em um dos materiais é diferente de zero. Um exemplo dessa escolha de referência se dá no caso em que dois materiais são unidos sem deformação incompatível. Desse modo, a configuração com ambos os materiais a granel não deformados é uma escolha natural para γ_I . Por outro lado, se houver uma deformação incompatível de um material formando a interface em relação ao outro material, a tensão superficial dependerá dessa deformação incompatível [18].

Apêndice D

DETALHES MICROESTRUTURAIS DE UM FILME

Até aqui este trabalho se dedicou em explicar as etapas iniciais do crescimento de um filme via métodos de deposição física por vapor. Para isso, fizemos a utilização dos princípios termodinâmicos, além de definições de quantidades microscópicas e macroscópicas apropriadas. Vimos, então, que os materiais envolvidos, temperatura do substrato e grau de supersaturação do vapor, são elementos essenciais para a ocorrência de um ou outro modo de crescimento. Porém, nesse apêndice faremos considerações qualitativas sobre a estrutura final desses filmes.

Nesse contexto, os dois parâmetros mais relevantes na estrutura de grão final de um filme crescido, por um método de deposição física por vapor, em um sistema com uma determinada composição química são a temperatura do substrato T_s e o fluxo de crescimento F_{cr} . Esse último simboliza a taxa de fluxo de massa ou volume no substrato a qual o filme é crescido. Tal quantidade é dependente diretamente do grau de supersaturação do vapor e foi calculada pela primeira vez em 2000 pelo físico britânico John A. Venables, via mecânica estatística.

Podemos ver na figura [82](#) a relação direta entre a pressão de equilíbrio do vapor e o crescimento de filme em um gráfico à esquerda que correlaciona fluxo de crescimento e a pressão de vapor P . Já à direita vemos um gráfico que mostra a dependência de F_{cr} com a temperatura do substrato, demonstrando como a microestrutura final do filme varia com esses parâmetros. Normalmente, o aumento do fluxo de crescimento gera a deposição de microestruturas mais finas. Em contrapartida, os substratos com temperaturas elevadas tendem a formar microestruturas maiores ou crescimento de um monocristal [18](#). Algumas das estruturas de grãos possíveis serão discutidas de maneira qualitativa ao decorrer desse apêndice.

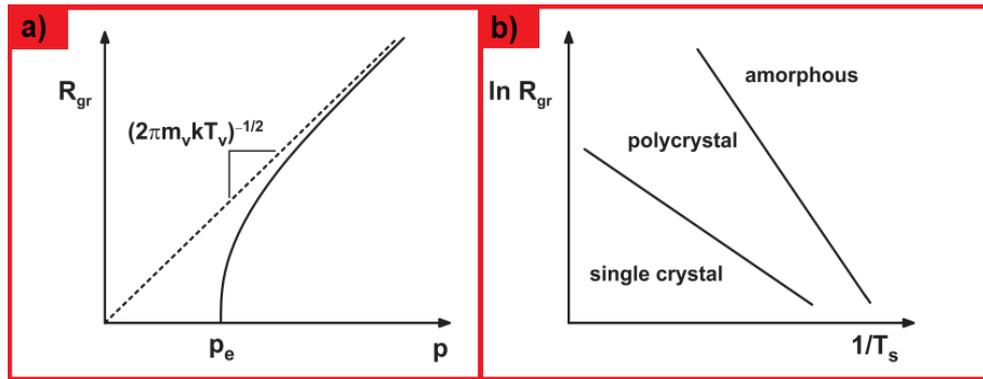


Figura 82 – a) Gráfico que mostra o comportamento do fluxo de crescimento com relação à pressão de vapor. Vale observar que m_v é a massa atômica de vapor, temperatura do vapor T_v e k é a constante de Boltzmann. b) gráfico que ilustra a influência de T_s e F_{cr} na estrutura de grão final.

Fonte: [18].

D.1 FILMES EPITAXIAIS

A etimologia da palavra epitaxia vem das palavras gregas *epi*, que significa “localizado me”, e *táxias*, que significa “arranjo” [18]. Fisicamente podemos entender que uma superfície epitaxial é aquela em que os átomos da interface entre o filme e o substrato ocupam posições da rede natural do substrato e vice-versa. A priori, esse tipo de filme não necessita que os dois cristais façam parte da mesma classe, contudo, normalmente eles fazem. Deposições epitaxiais em substrato de mesma composição química são chamadas de *homoepitaxial*. Já na deposição chamada de *heteroepitaxial* ocorre um **modo de crescimento FM**, a qual discutimos no apêndice B, onde os primeiros átomos se posicionam seguindo a rede cristalográfica do substrato. Esse modo de crescimento é corriqueiro sob as seguintes condições: um monocristal sem defeitos como substrato, um grau intermediário de supersaturação do vapor depositado, além de uma mobilidade relativamente alta na superfície de crescimento [18]. Por outro lado, se a incompatibilidade dos parâmetros de rede dos cristais envolvidos no processo de deposição for maior muito maior que 0,5, logo o material do filme tende a se aglomerar em forma de ilha na superfície do substrato, entretanto, continua crescendo de forma epitaxial.

As principais aplicações para esses filmes finos *heteroepitaxiais* acontecem através do uso em larga escala da indústria de mídias de gravação magnética. Da mesma forma, as multicamadas de filmes crescidos epitaxialmente são empregados em laser diodos de matriz planar, os quais servem para transmissão de informações para distâncias curtas e médias. Tendo também enorme potencial na fabricação de novos dispositivos de armazenamento óptico e digitalização óptica, litografia e apresentação fundamentada em projeção.

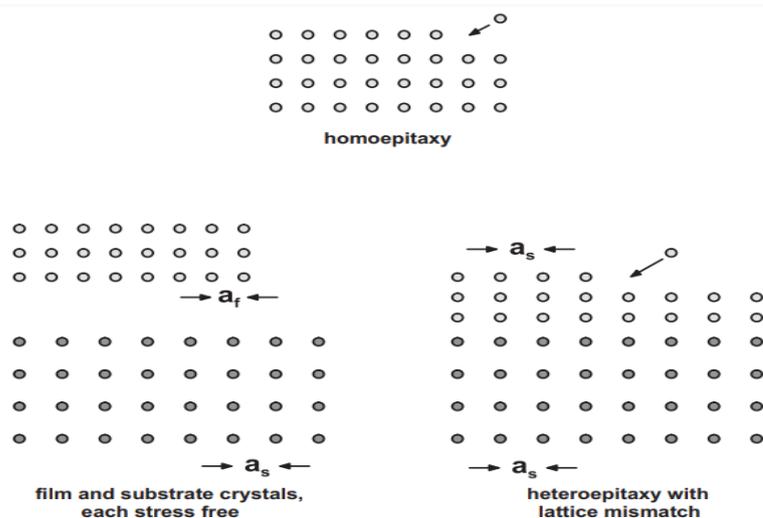


Figura 83 – Ilustração do crescimento de um filme *homoepitaxial* e *heteroepitaxiais*. Tal que esses últimos são representados com e sem incompatibilidade de rede.

Fonte: [18].

Além disso, existem vários outros tipos de dispositivos que podem ser desenvolvidos a partir de filmes epitaxiais. E cada um desses tipos depende de diferentes fatores. Estes incluem: compatibilidade de química do material do filme e do material do substrato, a magnitude do intervalo de energia do material de filme e sua relação com o intervalo de banda e as energias de borda de banda do material de substrato. Se o mínimo de energia da banda de condução está ou não alinhado em relação ao número de onda portadora com o máximo de energia da banda de valência no material ativo, além, claro, da compatibilidade química dos dopantes necessários para produzir o comportamento funcional desejado [18].

A escolha rigorosa desses fatores no processo de produção de um filme epitaxial determina a precisão da técnica de deposição. Por exemplo, a fabricação de um laser de emissão de superfície de cavidade vertical (*VCSEL*) requer a construção de dois espelhos conhecidos como reator de distúrbio de Bragg (*DBR*), os quais são manufacturados através da produção de filmes finos com baixo e alto índice de refração. Esse dispositivo (*DBR*) foi pensado para ter refletância máxima em um determinado comprimento de onda. Para que isso seja possível, cada par de filmes com baixo e alto índice de refração deve ter espessura necessária para que a luz do laser incidente percorra um caminho óptico de um quarto do comprimento de onda dentro de cada filme que constitui o par. Filmes com esse grau de precisão só são factíveis ao se usar técnicas como a epitaxia de feixe molecular e a epitaxia metal-orgânica em fase de vapor, pois possibilitam serem monitoradas durante o processo de crescimento do filme da geometria e tensão, proporcionando filmes de alta qualidade cristalina.

Essas técnicas também viabilizam a confecção de propriedades eletrônicas ou ópticas a partir de filmes finos e multicamadas. Geralmente, o parâmetro de rede a_f de um filme sem tensão superficial em uma direção paralela à interface é diferente da mesma variável do substrato a_s . Apesar disso, a estrutura atômica se alinha com o substrato ao longo de toda a interface, a custo da deformação da rede. A partir desses parâmetros podemos escrever essa deformação de incompatibilidade como:

$$\epsilon_m = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad (\text{D.1})$$

Essa definição consiste na variação do tamanho de um elemento material em relação ao comprimento inicial, como as deformações distensionais analisadas por nós no apêndice anterior. A figura 83 demonstra bem essa variação. Apesar do fato de que essas deformações elásticas diminuem a energia total de um filme muito fino, as ligações químicas subjacentes que ocorrem no processo de deposição contrabalançam as perdas. A energia térmica associada à temperatura do substrato kT_s também participa desse "cabo de guerra" energético. Normalmente, a energia elástica agregada às deformações é uma ordem de grandeza maior do que a energia de uma ligação química. Por sua vez, a mesma é uma ordem de grandeza maior que a energia térmica [18], tudo isso em uma primeira aproximação.

No entanto, nos casos em que essa incompatibilidade é depressível e a rede cristalina do substrato casa perfeitamente com a rede do substrato, a interface desses cristais é conhecida como totalmente coerente. Nessa situação de coerência, a densidade de energia da interface γ_I é relativamente menor que γ_l do filme ou do substrato usado. Um exemplo desse tipo de interface pode ser vista na figura 84, onde vemos a interface coerente no plano (001) entre uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) de alumínio (Al) e o cristal ($MgAl_2O_4$). A subestrutura maior é formada pelos íons de oxigênio (O), sendo uma rede cristalina muito próxima a (cfc) do filme. Esse cristal é chamado de espinélio e tem uma estrutura cristalina mais complexa pelo fato de ser constituída por íons de magnésio (Mg), que ocupam sítios tetraédricos e os íons de Al que ocupam sítios octaédricos. Tudo isso dentro da subestrutura maior formada pelos íons de O, a qual já mencionamos.

É fácil notar que nesse caso a deformação de incompatibilidade ϵ_m será muito pequena, o que possibilita a produção epitaxial de uma interface coerente. Schweinfest et al. (1999) [51] nos diz que essa categoria de interface só é viável para filmes de Al de espessuras de até 100 nm. Isso ocorre pelo fato do filme coerente ter energia de deformação γ_I em algumas

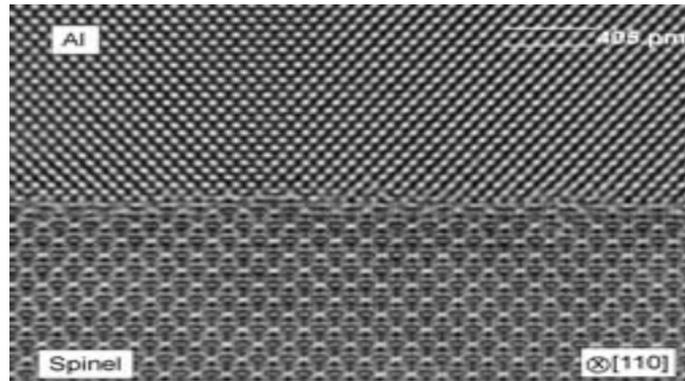


Figura 84 – Imagem de um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (*HRTEM*). Esta mostra a visão transversal de uma interface coerente crescida epitaxialmente.
Fonte: [18].

camadas atômicas, a qual aumenta linearmente com a espessura. Essa energia de deformação elástica incompatível acumulada desencadeia artifícios físicos para o relaxamento elástico da rede cristalina, em busca da minimização da energia total do filme.

Em filmes epitaxiais com grande deformação elástica incompatível há na maioria dos casos como artifício de relaxamento a geração de discordâncias deslizantes na interface entre o substrato e o filme [18]. Esse mecanismo é conhecido como **deslocamento desajustado**, tal que uma vez que são formados em um filme coerente e passa a ser classificado como semi-coerente. A depender das condições de crescimento, como nos casos em que a energia de falha de empilhamento é grande o suficiente, acontecem deslocamentos parciais. Um exemplo de deslocamento desajustado para o relaxamento elástico é mostrada na figura 85. Através da micro imagem da interface no plano (001) entre um composto de silício (Si) e Germânio (Ge) $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ de 200 nm e um substrato de Si, onde é possível ver uma grade cruzada formada pelos deslocamentos nas direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$.

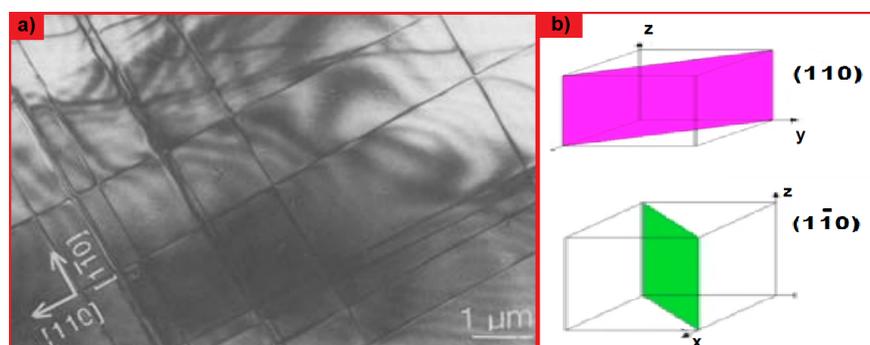


Figura 85 – a) Micro imagem da interface entre $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ e o substrato de Si no plano (001), feita pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*). b) Ilustração de dois planos da família $\{110\}$, cujo intuito é proporcionar uma melhor compreensão da micro imagem ao lado.

Fonte: [18].

Por outro lado, um exemplo de filmes semi-coerentes com grande incompatibilidade de rede na interface com o substrato pode ser visto na figura 86, que mostra um filme de Telureto de cádmio (CdTe) sobre um substrato de sulfeto de Arsenieto de gálio (GaAs), ambos com estrutura de esfalerita. Nesse caso, a estrutura foi distensionada por meio do espaçamento de cerca de oito parâmetros de rede dos deslocamentos, criando mais uma vez uma matriz regular de deslocamentos desajustados na interface de separação. De maneira que cada vetor de Burguers do substrato é diferente do vetor nesse plano de interface. Este vetor representa a magnitude e direção da deformação da estrutura cristalina decorrente do deslocamento na rede (ele recebeu esse nome como forma de reconhecimento as contribuições do físico holandês Jan Burgers à ciência de materiais).

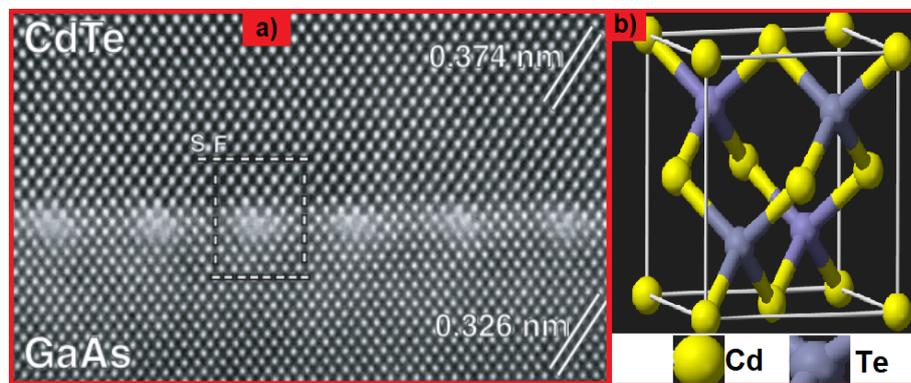


Figura 86 – a) Micro imagem da interface entre CdTe e GaAs, feita pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As letras 'S' e 'F' referem-se a 'start' e 'finish' para o circuito de Burgers ao redor dos deslocamentos desajustados. b) Ilustração da estrutura de esfalerita, mencionada.

Fonte: [18].

Outro artifício de afrouxamento possível para o relaxamento da tensão de deformação elástica é o surgimento de rugosidade em uma superfície. Tal como na situação em que uma superfície inicialmente plana de um filme com alto grau de deformação por incompatibilidade com o seu substrato tenderá a se tornar ondulada, diminuindo assim a energia elástica armazenada. A depender da composição química do filme depositado, temperatura do substrato e outras condições de deposição podem ocorrer a ativação de outros mecanismos de relaxamento a fim de reduzir a energia elástica do sistema.

Os sistemas *heteroepitaxiais* deformados mais estudados são as ligas monocristalinas de Si e Ge, pois eles possuem várias características em comum. Por exemplo, ambos têm a mesma rede cristalina cúbica do diamante, assim como ligações químicas e bandas eletrônicas proibidas semelhantes. Além de serem completamente miscíveis e quimicamente compatíveis, ou seja, os

dois elementos podem ser misturados livremente para formar uma solução sólida substitutiva de qualquer composição [18]. Normalmente essas ligas são simbolizadas por $Si_{1-x}Ge_x$, onde x representa a fração de sítios da rede cristalina ocupada por átomos de Ge, logo $0 \leq x \leq 1$. O parâmetro de rede média livre de tensão de uma liga dessa é frequentemente aproximado pela regra abaixo:

$$a_{SiGe} = (1 - x)a_{Si} + xa_{Ge} \quad (D.2)$$

Aqui a_{Si} e a_{Ge} são os parâmetros de rede dos cristais de Si e Ge sem tensão. Da equação (10) vemos que à temperatura ambiente a deformação por incompatibilidade definida na expressão (9), do Ge em relação ao Si é de apenas -0,040. Para ligas desse tipo $Si_{1-x}Ge_x$ crescidas em um substrato de Si(001) tem-se uma energia de superfície diminuída através da presença de uma força motriz para a segregação de Ge para última sobrecamada do filme durante o processo de deposição até que uma camada de germânio se forme [29]. Por exemplo, se a sobrecamada de Ge for da espessura de duas camadas atômicas, então ela pode compor oito camadas atômicas da liga $Si_{0,75}Ge_{0,25}$ em um substrato de Si(001). Essa relação entre 1 camada de germânio para quatro de silício decorre do fato de que essa é a espessura necessária para a formação de uma célula unitária completa da rede cristalina do Si. A medição da tensão desse filme heteroepitaxial SiGe/Si(001) ao longo das etapas iniciais de crescimento revela uma mudança na tensão de superfície que compensa a tensão gerada pela coerência entre a rede do filme e a do substrato. Essa tensão de superfície atípica pode ser observada a partir da curvatura do substrato [14].

Na maior parte dos casos, a tensão em um filme epitaxial é fruto da limitação imposta pelo substrato determinado pela coerência entre as redes desse tipo de filme e a superfície na qual é acrescido. Entretanto, como vimos casos singulares onde há filmes epitaxiais muito finos ou para aqueles com espessuras não uniformes, apesar de coerentes. Assim como nos casos em que a espessura do filme é uniforme e muito maior do que o parâmetro de rede. Nesses casos especiais ocorrem diferentes tensões.

Por outro lado, vimos que a indústria de semicondutores usam filmes finos em grande escala. Tais materiais semicondutores são geralmente organizados em famílias consoante as colunas da tabela periódica em que os elementos constituintes estão localizados. Elementos da coluna IV, como Si, Ge e carbono (C) são conhecidos como semicondutores elementares. Já aqueles compostos formados por um material da coluna III e um material da coluna V,

como arsenieto de gálio (GaAs), arsenieto de alumínio (AlAs), fosfetodeíndio (InP) e Nitreto de gálio (GaN) são todos chamados de semicondutores III-V. Ao passo que os compostos constituídos por elementos da coluna II e da coluna VI, como Telureto de cádmio (CdTe) e Seleneto de zinco (ZnSe) são nomeados semicondutores II-VI. Outra maneira de classificar esses semicondutores é através do agrupamento apoiado na estrutura cristalina. Comumente esse tipo de material possui a mesma rede cristalina do diamante cúbico, como Si e C; zinco cúbico misturado, tal como GaAs e ZnSe; e wurtzita hexagonal, como CdSe e GaN [18]. É importante observar que alguns compostos existem em mais de uma estrutura cristalina, a qual é determinada pela temperatura T_S e outras condições de deposição.

É muito significativo mencionar que à medida que a incompatibilidade entra a rede cristalina do filme e a do substrato cresce em significância frente às outras energias do sistema, tornando o crescimento epitaxial cada vez mais improvável. Exemplos desse fato podem ser observados no crescimento de um filme de GaAs sobre um substrato de arsenieto de índio (InAs), onde se tem uma incompatibilidade de rede suficientemente grande para que o **modo FM** ocorra ao decorrer de toda deposição, gerando filmes epitaxiais com baixa qualidade. Entretanto, o crescimento de sistemas *heteroepitaxiais*, com parâmetros de rede como o do exemplo anterior, se torna viável através das medições de tensão *in-situ* e monitoramento da deposição de camadas intermediárias com progressivos níveis de incompatibilidade. Por meio desse modo de crescimento é possível a produção de semicondutores com as mais diversas composições químicas.

Com exceção de um filme epitaxial ideal, a evolução de crescimento contém muitos graus de liberdade, levando fatalmente a uma estrutura final metaestável. Tal que a diferença de uma estrutura de equilíbrio inteiramente estável e a estrutura metaestável pode ser considerável. Esses graus de liberdade estão ligados aos vários mecanismos de formação de estresse durante a produção de um filme fino qualquer, onde os mais corriqueiros são: tensão de superfície e/ou interface, coalescência de aglomerados para reduzir a área de superfície, crescimento do grão ou redução da área do contorno do grão, aniquilação de vagas na rede cristalina, relaxamento do contorno de grão, encolhimento de vazios nos contornos de grão, incorporação de impurezas, transformações de fase e precipitação, adsorção ou dessorção de umidade, coerência das redes que leva a epitaxia, além dos danos estruturais como resultado de pulverização catódica ou outro processo de deposição energética [9].

Além dessas tensões inerentes ao processo de crescimento, uma enxurrada de efeitos físicos são capazes de produzir tensões nas redes cristalinas de filmes já depositados. Entre

esses efeitos encontram-se: mudança de temperatura com uma diferença nos coeficientes de expansão térmica entre os elementos ligados, eletrostrição da rede devido a um campo elétrico, forças eletrostáticas, Forças gravitacionais ou inerciais, segregação composicional por difusão em massa, transporte de partículas de um ponto a outro de uma interconexão por meio de eletro migração, reações químicas, transformações de fase induzidas por estresse e deformação plástica [18].

Quase todos os filmes finos depositados sobre um substrato ou qualquer lâmina no interior de uma multicamadas possui uma tensão residual em uma escala de tamanho proporcional a sua espessura. Essa tensão implica que se o filme/lâmina se encontra livre da restrição do substrato/camadas vizinhas existirá uma deformação considerável curvando o plano do filme/lâmina. O desenvolvimento de métodos melhores de medição de tensão *in-situ* e de acompanhamento da superfície durante a deposição de um filme tornou possível a melhor compreensão do processo crescimento. Em geral, as tensões de deposição podem se reproduzidas por meio do controle da composição química dos materiais crescidos, assim com a escolha adequada da temperatura do substrato ao decorrer da deposição, do fluxo de crescimento e as demais condições da câmara, de vapor ou evaporação. É importante mencionar que as tensões residuais do crescimento permanecem inalteradas por um tempo prolongado quando o filme está à temperatura ambiente e isolado de outros efeitos físicos. A maioria dessas tensões de deposição está presente em filmes policristalinos, os quais serão discutidos na próximo apêndice.

Um filme depositado epitaxialmente com deformação gerada pela incompatibilidade de rede entre o substrato e material depositado, por nós já discutido, gera naturalmente uma força motriz que acontece durante o processo de crescimento gerando espessuras diferentes em regiões distintas do filme. Esse fato ocorre devido à relaxação parcial da energia elástica ou a desestabilização regida pela tensão superficial do cristal na orientação original. Essa morfologia não uniformidade reduz o campo de tensão, fazendo com que as tensões sobre esse filme também não sejam uniformes. Sistemas desse tipo são verificados mesmo em filmes crescidos epitaxialmente sob condições bem controladas [18]. Nesse caso, as medidas de tensão média local tornam-se muito difíceis de serem realizadas devido às diminutas dimensões das estruturas epitaxiais.

Os atributos únicos dessas estruturas são de particular interesse na fabricação de mídias de armazenamento magnético. Primordialmente eram utilizadas como mídias de armazenamento as fitas magnéticas formadas por partículas magnéticas de $\gamma - Fe_2O_3$, tal que aos poucos

foram substituídas no armazenamento de dados por disco rígidos cobertos de filmes epitaxiais magnéticos. Esse armazenamento magnético de dados por meio de filmes finos em uma forma geral é normalmente agrupado em dois tipos de gravações distintas: a perpendicular e a longitudinal. A primeira delas é identificada por sua magnetização estar quase completamente fora do plano. Contudo, a mais empregada nessa indústria é a gravação longitudinal, a qual é caracterizada pela magnetização predominantemente planar. Diante disso, o aumento da densidade de armazenamento e o melhoramento da dependência sinal-ruído nesse tipo de filme é amplamente pesquisado devido a esse interesse prático.

Para que esses dois objetivos sejam alcançados em um filme epitaxial com magnetização planar é necessário o reforço da coercitividade magnética nesse mesmo plano. Um exemplo desse tipo de sistema amplamente utilizado é a liga de CoCrTaPt com uma estrutura cristalina hexagonal fechada [18], por conta do seu grande campo coercitivo no plano. Onde este se refere ao grau de persistência do estado magnetizado, retomaremos esse conceito no próximo capítulo. Além disso, podemos ir ao encontro desses objetivos com a produção de filmes finos policristalinos fortemente texturizados, em que a magnetização no plano também ocorre. Nesses sistemas a relação sinal-ruído pode ser melhorada com a diminuição dos grãos, já o aumento da densidade é possível através da maior texturação longitudinal. Como veremos em detalhes nas próximas seções, essas características finais de microestrutura em filmes dessa classe podem ser controladas por meio dos parâmetros de crescimento.

D.1.1 Filmes policristalinos

Estes são normalmente expressos em termos de tamanho de grão, forma do grão e a disposição das orientações cristalográficas no filme (comumente chamada de textura). A formação desse tipo de sistema é provável na deposição em substratos amorfos ou naqueles em que a superfície foi contaminada por *adatoms* indesejáveis. Como também nos casos em que a deformação incompatível for grande, como discutimos no apêndice anterior. Nesses casos, os átomos adsorvidos na superfície de crescimento tendem a se ligar quimicamente uns aos outros do que com os átomos da referida superfície. Para a maioria das combinações químicas de substrato e/ou filme, estes crescem via o modo VW, descrito em detalhes no apêndice B.

A força motora desse modo de crescimento é a diminuição da área total da superfície de contorno, a medida que as ilhas (ou aglomerados) se tornam grãos e ficam cada vez maiores, promovendo, assim, a redução da energia total relacionada às superfícies de contorno

dos mesmos. Ordinariamente, a combinação de substratos em altas temperaturas durante o crescimento e baixas taxas de deposição sempre produz filmes policristalinos com grandes tamanhos de grão. Por outro lado, materiais com baixa mobilidade superficial e temperaturas de fusão altas geram sistemas com grãos menores [18]. Mais um procedimento que leva a microestruturas policristalinas compreende a recristalização, a qual surge da minimização da energia elástica armazenada resultante das deformações inatas aos processos de deposição e as deformações geradas pela incompatibilidade de rede. Outro fator complementar que colabora para a recristalização é a minimização da energia relativa aos defeitos na rede e os deslocamentos desajustados.

Essa microestrutura cristalina de grãos evolui a partir de uma nucleação, acionada termicamente, de aglomerados dos mais diversos compostos químicos depositados. A mudança na energia livre associada à formação de um aglomerado F^* é limitada pelo tamanho máximo da ilha. Essa energia pode ser expressa em função do número máximo de átomos em um aglomerado n^* ou até em termos do volume total depositado sobre o substrato V^* . O tamanho final do grão no plano é costumeiramente da mesma ordem de grandeza da espessura do filme crescido. Até nesse valor extremo existe um potencial químico que desloca *adatoms* das ilhas menores para as maiores. Em um segundo momento, tais aglomerados se desenvolvem e acabam culminando na colisão das mesmas. Em um terceiro estágio há a soldadura das ilhas que se colidiram, gerando grãos e, com isso, vem a formação de contiguidade de grande área e a ocupação das lacunas restantes para estabelecer um filme contínuo. Durante todo esse processo, a famosa regra de Arrhenius nos fornece o número de aglomerados por unidade de área da superfície de deposição por unidade de tempo N_c , o qual nos permite correlacionar os demais parâmetros de crescimento [18].

A medida que os grãos vão crescendo ao decorrer da deposição dessas microestruturas policristalinas, o aumento do volume desses aglomerados produzem uma deformação elástica interna nos cristalitos e inclinam-se a descontraír levando tensões de superfície e/ou interface maiores. Contudo, mesmo nesse estágio a restrição imposta pelo substrato equilibra boa parte desse aumento. A magnitude da tensão compressiva oriunda desses acontecimentos pode ser estimada considerando a hipótese elementar de um cristalito esférico homogêneo e isotrópico de raio R_{bl} ligado a um substrato. Logo, o valor do raio está impedido pelo substrato de crescer sem deformação. Diante desses fatos, a deformação no interior do grão é:

$$\epsilon_{bl} = \frac{1 - 2\nu_T}{E_f} \frac{2f}{R_{bl}} \quad (D.3)$$

Onde ν_T se refere a deformação transversal de um material homogêneo e isotrópico, conhecida como razão de Poisson. Já E_f é o módulo de elasticidade de um filme material de mesmas características. Por outro lado, a deformação descrita por (11) é bloqueada de relaxar, nos casos em que $R > R_{bl}$. Nesses casos, o grão fica sujeito à deformação de incompatibilidade dos parâmetros de rede, logo as expressões (9) e (11) nos permitem escrever que:

$$\epsilon_{bl} = \frac{1 - 2\nu_T}{E_f} \left(\frac{2f}{R} - \frac{2f}{R_{bl}} \right) \quad (D.4)$$

Apesar de nessas situações termos a deformação elástica compensada pela tensão superficial, a deformação de incompatibilidade ocorre dentro do grão que produz como efeito a mudança de morfologia no substrato por meio de tensões de tração dadas por:

$$\sigma = \frac{2f}{R_{bl}} \left(\frac{R_{bl}}{R} - 1 \right) \quad (D.5)$$

Contudo, se observou experimentalmente por meio de medidas de estresse *in situ* de filmes policristalinos finos que a tensão compressiva surge antes da junção das ilhas e é bastante dissipada durante os intervalos de crescimento [19]. Apesar desse modelo de filme policristalino ser uma grande simplificação da realidade, ele nos apresenta a amplitude da tensão compressiva inicial em um processo de crescimento, a qual está demonstrada na figura 87. Esse tipo de tensão nos estágios iniciais de deposição foi proposta pela primeira vez pelo físico inglês Michel Michael Laugier em 1981 [35].

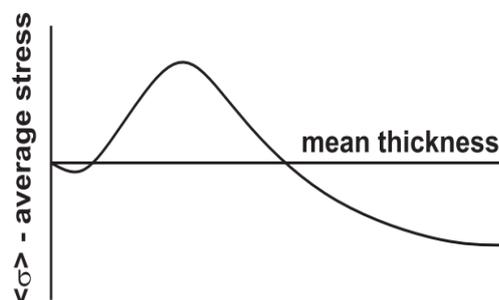


Figura 87 – Gráfico da evolução temporal da tensão média dos filmes policristalinos e espessura média em um processo com fluxo de crescimento constante.

Fonte: [18].

Então, ao longo do processo de crescimento estacionário de um filme policristalino via deposição de vapor, a tensão média começa compressiva, depois converte-se para uma tensão

extensiva e por fim compressiva novamente com um valor de platô. Esse comportamento é verificado em uma ampla variedade de filmes desse tipo com as mais diversas composições. Vale ressaltar que o modelo por nós utilizado desconsidera a curvatura do substrato provocado pelo aumento de densidade de ilhas na superfície de deposição, mesmo antes do estágio de coalescência. Para que a curvatura do substrato seja relevante, a distribuição das ilhas na superfície de crescimento deve cobrir uma área grande para que os campos de tensão das ilhas possam interagir. A verdadeira função do estresse nos estágios de deposição de uma microestrutura ainda não é inteiramente entendida.

A curvatura do substrato representa uma força de membrana isotrópica gerada pelas interações das ilhas na superfície do substrato. Observações experimentais desse fator de estresse durante o processo de crescimento deram novos dados sobre a natureza da dinâmica de diversos mecanismos físicos, os quais agem diminuindo ou aumentando o estresse interno. Estes acontecem no decorrer de toda evolução da estrutura.

Outros parâmetros importantes da manipulação da rede cristalina em um procedimento de deposição de um filme fino são o fluxo de crescimento (R_{cr}) e a **temperatura do substrato** (T_s). R_{cr} pode ser percebido como o tempo necessário para a deposição de uma camada atômica de material no filme. A estrutura final de um filme policristalino também é dependente da proporção do fluxo mencionado e o tempo característico dos encontros de um átomo com os outros átomos propagados arbitrariamente na superfície de crescimento, tal que esse tempo é diferente para cada composição química a ser depositada. Ademais, a razão entre a (T_s) e a temperatura de fusão do material a ser depositado (T_m), conhecida como difusividade, pode ser vista como o segundo elemento mais relevante na formação da microestrutura cristalina final. Resumidamente, todos esses parâmetros especificam a capacidade dos átomos depositados de buscar posições de energia mínima.

Para os casos em que a T_s é uma baixa temperatura, ou seja, um crescimento com baixa difusividade, ocorrem estruturas cristalinas afetadas enormemente pelas restrições geométricas de rugosidade das superfícies envolvidas no processo de crescimento. Conhecido como efeito de sombreamento pelo fato de levar a produção de filmes amorfos em decorrência da pequena difusão dos átomos depósitos [18]. As redes cristalinas no interior dos grãos também são influenciadas pela técnica de crescimento adotada, já que a mesma restringe vários dos parâmetros discutidos até aqui.

Nas situações em que o fluxo de crescimento é grande e T_s é pequena, as ilhas formadas por cristalitos não possuem força motriz termodinâmica necessária para alinhar os cristalitos

crystalograficamente. Acarretando, então, em contornos de grão intermediários. Este é o caso de filmes metálicos crescidos em substratos isolantes quando a incompatibilidade de parâmetros de rede não permite um crescimento epitaxial. Sob outro enfoque, filmes policristalinos são muito usados na indústria de eletroeletrônicos por conta simplicidade de produção, mesmo tendo uma condutividade elétrica bem próxima de um estrutura monocristalina. Mesmo no caso de mídias magnéticas e outros materiais magnéticos são imprescindíveis uniformidade na estrutura dos grãos para um desempenho apropriado. A maioria dos diversos filmes policristalinos de utilidade prática possui um espaçamento médio entre os aglomerados e o tamanho médio do grão da ordem de 10nm. Como consequência, os filmes empregados na maioria dos dispositivos necessitam de um crescimento substancialmente maior que 10nm de espessura [18].

Dados experimentais da deposição de diversos filmes policristalinos crescidos evaporativamente [1] demonstram dois tipos de evolução estrutural dos grãos representados na Figura 88 [56]. Esses tipos de evolução são intimamente relacionados com a difusão da superfície. Por exemplo, no caso dos metais refratários a mobilidade superficial do **adátomos** é relativamente pequena. Isso ocorre mesmo para altas temperaturas de substrato e leva a uma estrutura de grãos do tipo 1. Para o maior esclarecimento do que é uma difusividade (ou mobilidade superficial) baixa compreende-se que mesmo para materiais em que $\frac{T_s}{T_m}$ é igual à 0,5 ainda se tem estruturas que são geradas durante a nucleação, crescimento e impacto dos aglomerados em procedimento quase estático, onde qualquer deposição complementar ocorre quase que completamente epitaxialmente, produzindo assim grãos colunares. Por outro lado, para difusividade entre 0,8 e 0,9, os filmes recozidos podem levar essa microestrutura policristalina colunar para uma epitaxial [56].

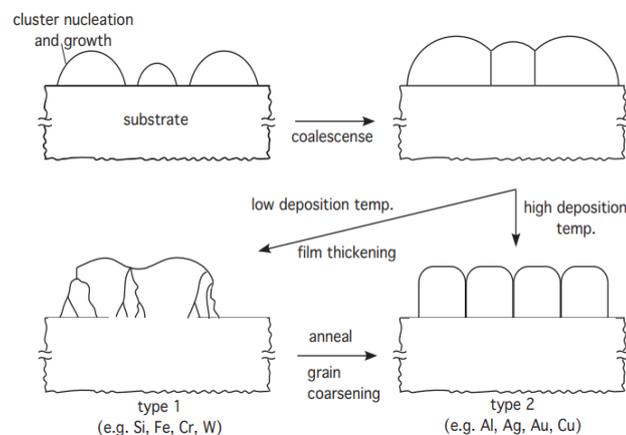


Figura 88 – Esquema que demonstra diversos estágios de crescimento de um filme policristalino do tipo 1 e do tipo 2.

Fonte: [18].

Outro exemplo de filmes policristalinos são os metais com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), os quais possuem uma grande difusividade que favorece o desenvolvimento contínuo da microestrutura ao longo do aumento da espessura. Nesse caso, podemos obter estrutura equiaxial do tipo 2.

Em 1977, o físico estadunidense John A. Thornton propôs um modelo de quatro zonas baseado na classificação de desenvolvimento da estrutura do grão, feitas anos antes pelos físicos russos Movchan e Demchishin. A zona 1 é produzida pelo efeito de sombreamento e pela rugosidade do substrato em que o filme é crescido, levando, desse modo, a formação de lacunas entre grãos fibrosos. A zona intermediária é caracterizada pelo grande número de deslocamento desajustado e por contornos de grão densos. Já a zona 2 é fortemente influenciada pela mobilidade superficial, que acaba por gerar grãos colunares. Na região em que há um forte potencial químico ocorre difusão de massa e recristalização, produzindo uma zona 3 marcada por grãos epitaxiais. A ilustração dessas zonas de evolução pode ser vista na figura 89, a qual se refere a filmes policristalinos crescidos em um *magnetron sputtering*. Vale também observar que os dados experimentais demonstram que estruturas semelhantes acontecem para filmes depositados por técnicas evaporativas e técnicas de pulverização. Entretanto, essas últimas dependem de T_s mais altas [57], [56].

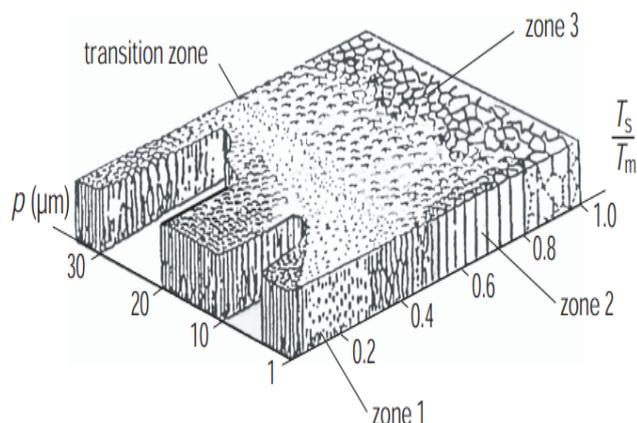


Figura 89 – Ilustração da formação da microestrutura de um filme policristalino em função da temperatura do substrato e a pressão de trabalho.

Fonte: [18].

Para filmes em que a zona é intermediária, a alta densidade de contorno dos grãos pode ser explicada mediante um modelo que supõe que as lacunas podem ser completamente fechadas ao custo de deformação elástica dos grãos participantes. Esse fechamento mencionado só é possível em lacunas até $\delta_{gap} = 0,17nm$ (de distância entre os grãos) [27], [10]. Na colisão

desses grãos, ao ocorrer o fechamento das lacunas, uma tensão de tração é produzida. Esta pode ser facilmente estimada se considerarmos um substrato coberto por duas ilhas quadradas de espessura h e dimensões $d_{gr} \times d_{gr}$ separadas pela distância δ_{gap} , e a dimensão da ilha está expressa em termos do tamanho máximo do grão. É importante considerar também que nesse sistema a espessura do substrato é muito maior que h . Além disso, a energia livre de todas essas superfícies é γ_f e os aglomerados são livres de tensão, antes da colisão. Logo, a tensão de tração que gera a deformação nesse processo é:

$$\sigma = \frac{E_f}{1 - \nu_T} \left(\frac{\delta_{gap}}{d_{gr}} \right) \quad (D.6)$$

Aqui também não levamos em consideração a atuação do substrato na deformação gerada pela tensão de tração. Também assumimos que cada ilha contribui com a metade da energia de interface, tornando necessário que $2\gamma_f > \gamma_i$ para acontecer de fato a coalescência. Ademais, quando valores experimentais são colocados na estimativa (14), vemos que a tensão de tração gerada por esse mecanismo é maior em módulo do que qualquer outra envolvida no processo de crescimento de um filme policristalino [39].

Como vemos na figura 87 durante a deposição de sistema policristalino de alta difusividade, uma tensão negativa diminui a magnitude da tensão média do filme até um valor 'constante' compressivo que só depende da temperatura e da grandiosidade do fluxo de crescimento fixo. Sinalizando, então, que essa diminuição não compreende apenas o relaxamento da rede que está sendo formada. Uma observação experimental relevante para essa discussão é que quando a deposição é suspensa enquanto a tensão média estiver no platô, a intensidade da mesma decrescerá rapidamente. Se o fluxo de crescimento for reiniciado, a tensão média volta ao platô de tensão compressiva [52, 15].

Um segundo dado experimental pertinente é que os filmes de paládio (Pd) crescidos sobre substratos policristalinos de platina (Pt) apresentam uma tensão média como mesmo comportamento da que vemos na figura 87, porém o mesmo não acontece para um filme de paládio depositado sob um substrato monocristalino de Pt. Esse filme, por sua vez, exibe um platô de tensão de tração [47]. Portanto, a tensão compressiva em filmes policristalinos é produto da incorporação de uma quantidade exorbitante de átomos no contorno dos grãos. Da perspectiva da termodinâmica, as condições de equilíbrio sempre irão depender da temperatura geradora de uma força motriz que expulsa os átomos em excesso na rede cristalina. Essa força é contrabalanceada pela inserção dos átomos de contorno do grão, levando a um estado estacionário

desses mecanismos. É importante mencionar que essa introdução de átomos em abundância é atenuada à medida que a tensão compressiva aumenta [7].

Como já discutimos, a tensão sobre a rede cristalina durante o processo de crescimento de um filme policristalino leva a dois tipos de microestruturas da figura [88]. A medição dessas tensões intrínsecas de uma numerosa diversidade de filmes finos depositados usando técnicas de evaporação nos mostrou que as estruturas policristalinas do tipo 1, com sua baixa mobilidade superficial, impõem que a estrutura inicial sobre o substrato seja fixada. Gerando, desse modo, um crescimento praticamente *homoepitaxial* no topo das ilhas de nucleação e por conta disso, grandes tensões de tração são produzidas. Em contrapartida, para matérias do tipo 2 temos alta difusividade, o que permite o relaxamento das tensões de deformação da rede dos cristalitos a medida que eles são formados. Nesse caso, trações muito menores são criadas, tal que com o espessamento do filme elas desaparecem. Esses dois casos são mostrados na figura [90].

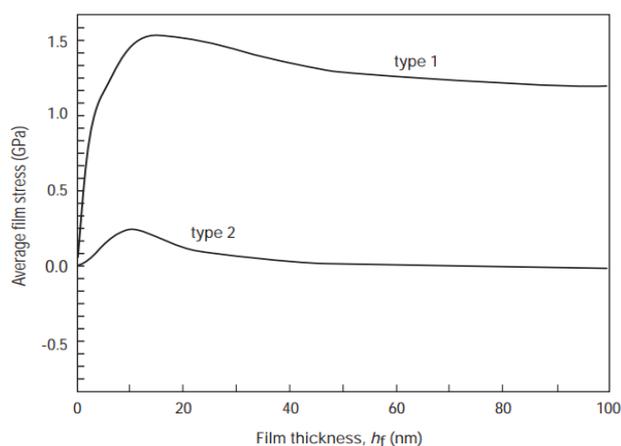


Figura 90 – Estimativa da tensão interna média do volume em função da espessura do filme [1, 32, 50].
Fonte: [18].

A transição de material específico do tipo 1 e 2 **depende diretamente da temperatura do substrato** (T_s) e se torna possível quando esse parâmetro aumenta. Esse efeito pode ser observado na deposição via vapor de um filme policristalino de ferro (Fe) em um substrato de Fluoreto de magnésio (MgF_2), onde a medida que T_s aumenta a mobilidade dos átomos durante a deposição e a tração interna da estrutura diminui. De maneira que para $T_s = 200^\circ\text{C}$ a espessura é aproximadamente **40 nm**, a tensão de tração desaparece completamente e a partir desse ponto de transição começa a surgir uma tensão de compressão. A figura [91] foi desenvolvida a partir de dados experimentais do sistema descrito e acabou demonstrando a relação desse ponto de transição com a tensão média e a espessura do filme [59].

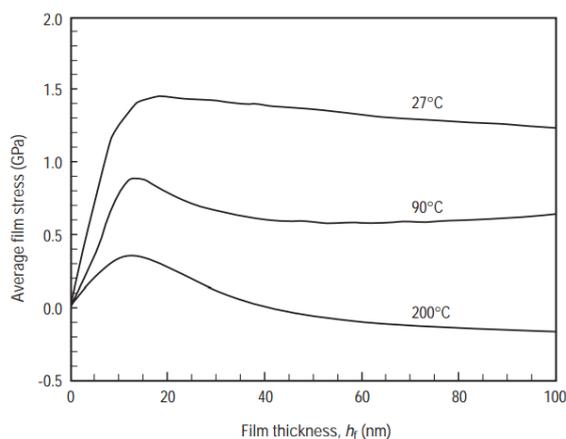


Figura 91 – Gráfico de tensão média do filme policristalino de Fe crescido evaporativamente em um substrato MgF_2 em função da espessura do mesmo.

Fonte: [18].

Como discutimos no final do apêndice passada, uma das principais aplicações desses filmes finos são os dispositivos magnéticos de armazenamento de dados. Nesses casos, o parâmetro microestrutural mais relevante para que a quantidade de informação gravada seja grande e o tamanho do grão, seja diminuto, o qual é limitado pela energia térmica. A fim de assegurar uma relação sinal-ruído funcional, os bits de informação necessitam conter no mínimo 50 grãos. Salienta-se, entretanto, que a teoria estatística da agitação térmica nos permite propor sistemas com um número de átomos ainda menor, tal que essa faixa de diferença é objeto de muita pesquisa que buscam mídias magnéticas com uma relação ainda melhor. Os casos de filme policristalino depositados por meio de técnica de pulverização catódica, como os estudados no presente trabalho, exibem uma interferência preponderante no tamanho final do grão de fatores de difusão térmica, temperatura do substrato e mobilidade atômica.

Até agora falamos das tensões que surgem nesse tipo de filme policristalino durante os estágios de crescimento, contudo, além dessas, existem artifícios de relaxamento da rede cristalina dependentes do tempo que também contribuem para tensão média de filme como esse. Cabe destacar que apesar desses artifícios serem dependentes do tempo, nesse texto nos concentraremos nas estimativas qualitativas do módulo dessas tensões, tomando as redes cristalinas em equilíbrio térmico. Consideremos agora como o primeiro desses mecanismos o encolhimento da área do contorno do grão. Para um melhor entendimento do mesmo tomemos um filme policristalino quase que predominantemente formado de grãos colunares limitado por um plano que impede o deslocamento normal. Perante tal sistema podemos aplicar um modelo teórico fundamentado na concorrência da energia da interface de contorno do grão γ_{cg} (delineada no

apêndice C) e a densidade de átomos no contorno do mesmo. Este foi proposto pelo físico indiano Chaudhari, P. em 1971 para explicar a evolução de tensão de tração nas áreas do filme sujeitas à restrição [8].

No contexto proposto, γ_{cg} exprime quantidade excedente da energia de contorno do grão por unidade de área, já que está é maior que a energia estrutural de uma de rede cristalina sem deformação dentro do grão. Por consequência, a redução da área da superfície de contorno dos grãos minimiza a energia livre do filme. Em contrapartida, a densidade de átomos dentro do grão é maior que a densidade no contorno do próprio, decorrendo da desordem atômica no contorno. Esse 'saldo negativo' é simbolizado por Δv e representa um volume por unidade de área do contorno do grão. Logo, em um material policristalino, como o sistema que descrevemos acima, a diminuição de volume gerada por Δv de cada grão gera uma tensão de contração isotrópica. Apesar disso, a limitação do deslocamento normal, devido à simetria suposta no nosso sistema, induz uma deformação elástica extensiva. Correlacionada com essa deformação está a densidade de energia elástica, a qual é dependente da composição química e arranjo cristalino do material. De tal forma que essa aumenta com um comportamento parabólico, como a redução do volume total da amostra.

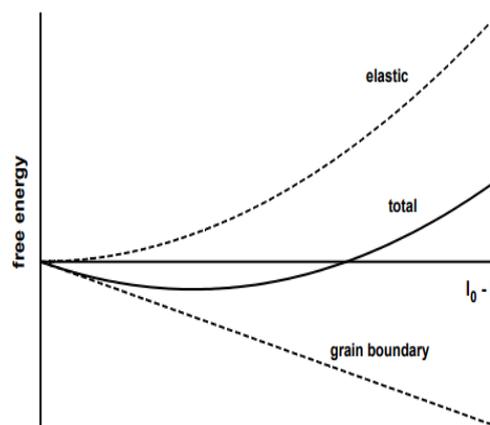


Figura 92 – Diagrama que mostra a dependência da energia livre, com relação à competição de energia elástica e a energia associada ao tamanho da área de contorno do grão em um filme com grãos colunares. Aqui a diminuição dessa área é representada pela linha tracejada.

Fonte: [18].

Portanto, quando acontece uma contração na intersecção l_0 da superfície de contorno do grão com um plano transversal para uma intersecção l ocorre uma deformação elástica. Por sua vez, esta produz uma variação na energia livre por unidade de espessura dada por:

$$\varepsilon = \frac{E_f}{1 - \nu_T} \left(\frac{\Delta v}{L} \right)^2 (l_0 - l)^2 - \gamma_{cg}(l_0 - l) \quad (\text{D.7})$$

Onde o termo negativo se refere à variação na energia livre por unidade de espessura do filme devido à diminuição da área de contorno do grão, já o termo positivo advém da relação da energia elástica E_f com a deformação gerada pela tensão média no volume total do filme. Cada uma dessas energias que compõem a expressão (15) estão representadas separadamente na Figura 92 pelas curvas trastejadas. Em contrapartida, a soma é representada pela curva contínua. A tensão na qual a variação total de energia é mínima é:

$$\sigma = \frac{\gamma_{cg}}{2\Delta v} \quad (\text{D.8})$$

Podemos expressar essas equações (15) e (16) em termos do tamanho do grão, tomando a seguinte aproximação:

$$\frac{l_0 - l}{2L^2} \propto \frac{1}{d_{0gr}} - \frac{1}{d_{gr}} \quad (\text{D.9})$$

Tal que d_{0gr} é o tamanho inicial do grão e d_{gr} é tamanho final. Outro fato a se destacar é que o termo 2 no denominador do lado esquerdo da proporção é consequência de que um mesmo contorno é partilhado por dois grãos.

Diante das três expressões anteriores, podemos afirmar que o mínimo de energia livre por unidade de espessura só ocorre quando d_{gr} for aproximadamente o dobro de d_{0gr} . Vale também ressaltar que se d_{0gr} for maior que 10 nm sem tensão, então a área do contorno do grão não acontecerá [18].

Sob outra perspectiva, para os filmes em que o estresse compressivo proporciona um mínimo de energia maior, acontece o favorecimento de um maior crescimento de grão se compararmos com o caso de inexistência de tensão inicial. Todavia, se o estresse inicial é de tração mais um termo será adicionado na equação (15) denotando uma dependência linear da energia elástica. O produto desse fato será a diminuição da área de contorno do grão, tal que no limite o crescimento do grão se torna impossível.

Além disso, a entrada de umidade na câmara de deposição, fenômenos de oxidação, aprisionamento de gás inerte pela superfície que está sendo depositada ou até a difusão do mesmo possibilitam a deposição de impurezas no filme, promovendo interações que alteram a variação de energia livre por unidade de espessura ao longo do processo de crescimento do grão. Assim como também a existência de vacâncias nos limites dos grãos, diminuindo a densidade de

átomos em certas regiões, desencadeando em uma modificação significativa no mecanismo de crescimento de grãos em filmes policristalinos e no desenvolvimento das tensões correlatadas.

Para vacâncias próximas da superfície de crescimento de um filme fino surge uma força motriz durante a deposição que conduz os átomos depositados à aniquilação das mesmas. Por meio de um fluxo de crescimento maior que a taxa de difusão de vacância é possível produzir um acúmulo de vazios em um filme. É importante ressaltar que a temperatura do substrato está intimamente relacionada com a difusão de vacância. O caso ideal em que um grão possui uma concentração de vacância excedente isotrópica sobre todo o volume e sem restrições ao contorno tem como consequência a difusão do excesso de vacância nas bordas da rede cristalina. Como resultado disso, não há geração de tensão dentro desse cristalito ideal, já que todas as lacunas são eliminadas nas extremidades da rede.

Em compensação, no caso realista em que a superfície do grão é restrita pelo substrato ou grão adjacentes, uma tensão deve ser produzida posteriormente à difusão de vacância para exterior do grão. É igualmente viável que átomos no limite dos grãos se combinem com vacâncias, produzindo, assim, um estresse de tração nos grãos que dividem o tal limite. Mesmo que o número de vacância for reduzido, não teremos mudança no número médio de átomos em um cristalitos.

Nesse cenário é importante definirmos o volume de cada vacância Ω_{vac} . Para isso, consideremos agora a incorporação de uma densidade numérica de vacância por unidade de volume ρ em um arranjo cristalino perfeito e sem restrição, de modo que o mesmo sofra uma expansão isotrópica livre de tensão. A fim de que o número de átomos dessa rede perfeita permaneça idêntico, o volume de cada vacância tem no máximo a metade do volume de um átomo depositado [18]. Também é significativo fazermos a definição da energia de geração de uma vacância em termos da propensão dos átomos que não estão bem ligados ao substrato formarem um aglomerado ε_f , onde este foi introduzido por nós no apêndice B. Sob essas condições, uma rede cristalina com grande densidade de átomos tem uma energia de coesão entre os mesmos é de aproximadamente $6\varepsilon_f$. A energia relacionada ao movimento dos átomos do interior dessa rede até a superfície é dessa ordem de grandeza. Logo, em um processo de criação de vacância que sai de uma densidade numérica de vazios ρ_0 para uma densidade ρ teremos que a energia de geração de vacância é em torno de:

$$\varepsilon_{vac} = -3(\rho_0 - \rho)\varepsilon_f \quad (D.10)$$

De forma que a diminuição na concentração de vacância em filme policristalino restrito pelo substrato, mas que pode contrair na direção da espessura, produz uma tensão de tração elástica *equibiaxial* oposta à deformação de distensão isotrópica livre de tensão. Como resultado dessa competição temos que a energia elástica é aumentada em aproximadamente:

$$\varepsilon_e = \frac{1 - \nu_T}{9E_f} (\rho_0 - \rho)^2 (\Omega_{vac})^2 \quad (D.11)$$

Logo, para o caso em que a alteração na energia livre associada às energias (18) e (19) for mínima surge uma tensão de tração com uma magnitude de cerca de:

$$\sigma \approx \frac{4,5\varepsilon_f}{\Omega_{vac}} \quad (D.12)$$

Os dados experimentais indicam que essa tensão tem pequena magnitude, e isso se deve ao fato de que existem outros mecanismos de tensão que atenuam a tração gerada por essa redução de vacância. Exemplo desses mecanismos são a difusão atômica ao longo do contorno dos grãos, o aumento de volume desses contornos que absorvem as vacâncias sem gerar tensão, o deslocamento de libertação da tensão média através dos grãos, dentre outros.

Tensão produzida na deposição por pulverização catódica

As tensões compressivas geradas na deposição de um filme policristalino fino crescido utilizando qualquer técnica de *sputtering*, onde as características físicas comuns dessas técnicas foram descritas na subseção 2.1.1 do capítulo 2 desse trabalho, tem papel relevante na tensão média dos sistemas estudados nessa dissertação. Como sabemos, os átomos depositados por essas técnicas chegam com uma grande energia cinética causando danos na superfície de deposição. Esses danos não dependem só da energia dos átomos que chegam a ela, assim como também da pressão de fundo do gás inerte dentro da câmara.

Tensões compressivas de grandeza de vários gigas pascal (GPa) são desenvolvidas durante o crescimento via pulverização catódica. Tal que um exame detalhado do modelo de zona ilustrado na figura 89 aponta que quanto menor a pressão do gás inerte ao longo da deposição há menos produção de colisões, o que resulta em átomos chegando à superfície com maior energia cinética e acaba por favorecer a formação de grãos colunares. Dados experimentais também indicaram o aprisionamento de átomos do gás inerte ao decorrer do crescimento, mesmo para diferentes concentrações desse gás na câmara, provocando, assim, tensões com-

pressivas adicionais [58]. A figura 93 nos mostra a tensão média multiplicada pela espessura de uma ampla variedade de filmes finos depositados sobre substrato de vidro empregando *cylindrical magnetron sputtering*, alimentado por uma fonte de corrente contínua.

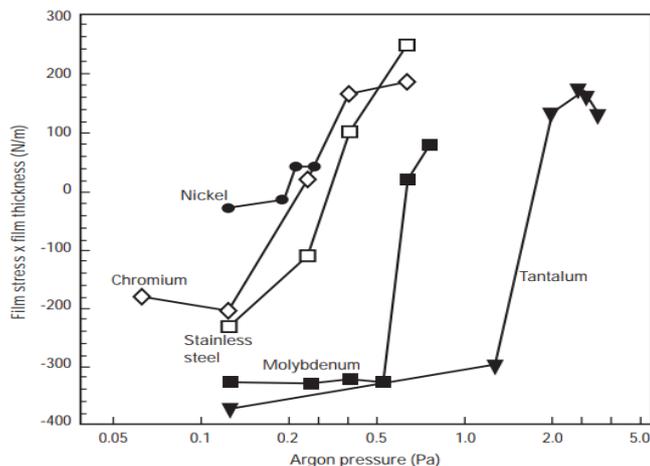


Figura 93 – Gráfico de tensão média multiplicada pela espessura em função da pressão de argônio para uma grande diversidade de filmes.

Fonte: [18].

Um fato notável é que a massa atômica do material crescido está estreitamente relacionada com o ponto em que a tensão para de ser compressiva e passa a ser de tração. Podemos observar na figura 94 que quanto mais leve a massa do material depositado menor será a pressão do gás de trabalho no ponto de transição. Além disso, cabe destacar que esse 'martelamento atômico' na deposição via qualquer técnica *sputtering* produz tensões distintas às observadas em filmes crescidos por técnicas evaporativas.

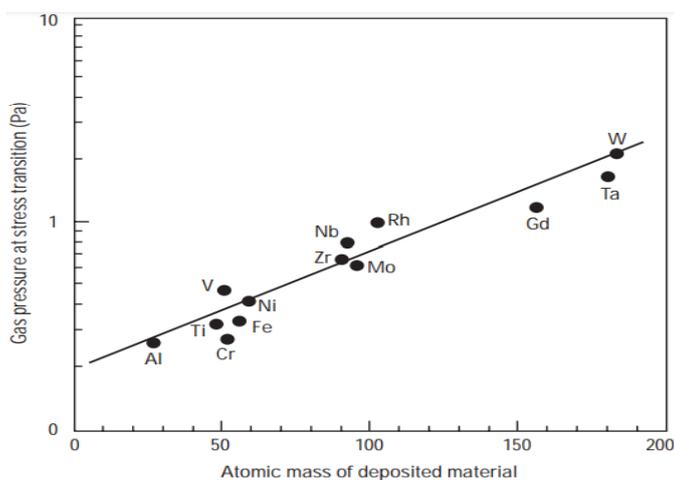


Figura 94 – Pressão crítica do gás de trabalho versus massa atômica do material depositado, onde as pressões representadas denotam um ponto de transição em que as tensões passam de compressão para tração.

Fonte: [18].

Apêndice E

TEXTURA

Outro aspecto importante no processo de deposição de filmes policristalinos é que a evolução da formação dos grãos privilegia certas orientações cristalográficas. A preferência é decorrente da tendência natural da minimização das energias de superfície e interface. Portanto, a nucleação de ilhas com orientações de menor energia de superfície/interface é mais provável do que aquelas com orientações cristalográficas que aumentam a referida energia. Essas orientações mais prováveis dependem de vários aspectos do crescimento, inclusive da estequiometria do material depositado. A partir de determinadas circunstâncias podem ser geradas microestruturas texturizadas.

Como discutimos em detalhes ao longo do apêndice C, logo depois da nucleação há uma diminuição da energia livre por unidade de volume à medida que os aglomerados aumentam o seu volume, provocando um potencial químico dos aglomerados maiores para os menores. Por outro lado, também ocorre a junção de ilhas de diferentes volumes, de maneira que quando essas ilhas possuem direções cristalográficas diferentes, a textura do grão formado por esse processo é definida pela direção inicial da ilha maior [18].

Uma força motriz adicional pode surgir nos casos em que há a formação de fissuras nos contornos dos grãos que encontram o plano superficial da amostra. Gerando, assim, um crescimento diferente para cada direção cristalográfica [42, 20]. Por exemplo, no caso dos filmes metálicos que possuem rede cristalina cúbica de face centrada (CFC), que tem como característica uma alta difusividade que favorece a formação de estruturas contínuas, crescidos em substratos amorfos. Nesses casos, só ocorre a minimização das energias livres superficiais γ_f e de interface γ_{fs} quando a textura $\langle 111 \rangle$ é dominante no filme, ou seja, quando as orientações cristalográficas normais à interface do filme ao substrato pertencem a família 111.

Sob outra perspectiva, para metais (CFC) crescidos sobre substratos monocristalinos de baixa incompatibilidade de rede teremos uma deposição do tipo 2, a qual está esquematizada

na figura 2.3.7. Apesar de terem a tendência de desenvolver a mesma textura $\langle 111 \rangle$, nos casos em que a temperatura do substrato é muito alta teremos grãos com orientações cristalográficas aleatórias em torno do eixo $\langle 111 \rangle$ nos planos normais à interface filme-substrato. Tal que o tamanho final do grão é normalmente da ordem da espessura do filme [18].

O desenvolvimento da textura nesse tipo filme metálico (CFC), como os elementos prata (Ag), alumínio (Al), cobre (Cu) e ouro (Au), se dá através da competição da agitação térmica gerada por T_s e a menor mobilidade dos átomos ao decorrer do processo de deposição. É importante destacar que essa passivação dos átomos depende diretamente dos materiais depositados. Além disso, a mudança especial da orientação cristalográfica dos grãos pode acontecer por meio do processo de recozimento de um filme já completamente crescido. Nos casos citados até aqui, a agitação térmica durante a deposição ocasiona uma deformação elástica na rede cristalina do filme. Esse fato decorrente da diferença dos coeficientes de expansão térmica do material depositado e do substrato, de modo que para substratos de espessura muito maior que a do filme temos que a deformação gerada por esse motivo, é conformada apenas dentro do mesmo.

Considerando um sistema com os coeficientes de expansão térmica α_f e α_s , tomando também o material do filme como uma expansão térmica isotrópica sob uma diferença de temperatura ΔT , haverá uma deformação que alterará o módulo de elasticidade biaxial do filme de M_0 na orientação inicial para um módulo \mathbf{M} , gerando uma modificação na energia elástica por unidade de volume dada por:

$$\varepsilon_e = (M - M_0)(\alpha_f - \alpha_s)^2(\Delta T)^2 \quad (\text{E.1})$$

De maneira que também existirá mudança na energia livre de superfície e interface, por unidade de volume, dada por:

$$\varepsilon_S = \frac{\gamma - \gamma_0}{h_f} \quad (\text{E.2})$$

Onde h_f é a espessura do filme e γ é a energia de superfície na orientação cristalográfica final, por unidade de volume, definida como:

$$\gamma \equiv \gamma_s + \gamma_f \quad (\text{E.3})$$

Assim como γ_0 é definido da mesma maneira e representa a energia de superfície, na orientação inicial, por unidade de volume.

Sob esse prisma, para o crescimento desses mesmos filmes metálicos (CFC), temos que $\varepsilon_S > \varepsilon_e$ a fim de reduzir a energia de superfície a textura $\langle 111 \rangle$, como discutimos acima. Todavia, nos casos que ε_S é menor que ε_e , o crescimento do grão auxilia como artifício de relaxação da tensão em excesso na rede cristalina do filme, produzindo a textura $\langle 100 \rangle$, comportamento muito comum em filmes (CFC), depositados em substrato amorfos. Portanto, das expressões (21) e (22) temos que a condição a conversão da textura $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$ ao longo do crescimento de um filme policristalino é:

$$(M - M_0)(\alpha_f - \alpha_s)^2(\Delta T)^2 \approx \frac{\gamma_{\langle 111 \rangle} - \gamma_{\langle 100 \rangle}}{h_f} \quad (\text{E.4})$$

Vale observar que tanto $\gamma_{\langle 111 \rangle}$ quanto $\gamma_{\langle 100 \rangle}$ obedecem a uma relação semelhante a (23).

Em 1995, os engenheiros de materiais estadunidenses Carl Thompson e Roland Carel comprovaram experimentalmente a condição de transição (24) observando a progressão de textura em filmes policristalinos de Ag, verificando a disputa entre a minimização da energia de deformação elástica e a minimização da energia de superfície. A figura 95 condensa todos os dados de textura por eles obtidos de filmes de prata, com diversas espessuras depositados sobre substratos de óxido de magnésio (MgO) com interface (100) com uma **overlayer** finíssima de óxido de silício (SiO).

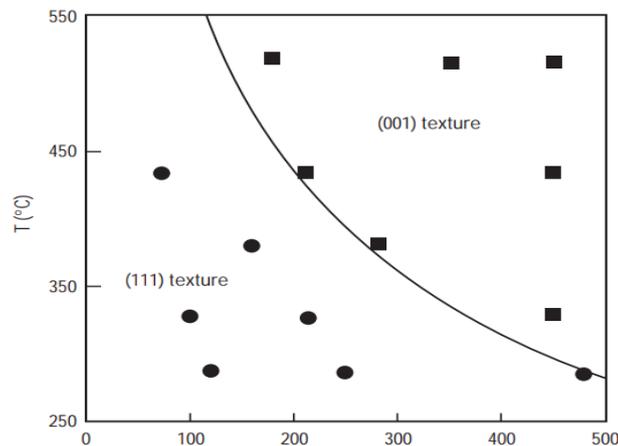


Figura 95 – Textura em filmes finos policristalinos de Ag de diferentes espessuras em função da temperatura, tal que a mesma tem como zero a temperatura de deposição. A linha sólida nesse gráfico representa a condição de transição dada pela expressão (24).

Fonte: [18].

É importante ressaltar que até aqui apresentamos um tipo de textura gerada apenas por deformações elásticas e deformações de expansão térmica. Contudo, o escoamento plástico é outro fator relevante na criação de filmes texturizados, por exemplo, para sistemas de rede (CFC) também pode ter texturas 110 ou 210. Isso ocorre porque o escoamento plástico viabiliza

uma tensão média do que os grãos com texturas convencionais desse sistema, que acabam por se tornar energeticamente improváveis.

Uma aplicação direta desse tipo de filme ocorre em estruturas de mídias de gravação magnética. A título de exemplo, uma das mídias de gravação magnética longitudinal mais conhecida possui uma camada magnética de cobalto (Co), tendo como função o armazenamento de dados de fato se aproveitando da sua textura. Nesse caso, a textura é criada por meio da deposição via pulverização catódica de uma subcamada de cromo (Cr) sob um substrato amorfo de vidro borossilicato, seguida de um crescimento de aproximadamente 125 nm de uma camada de Co com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Isso produz uma textura que alinha perpendicularmente os planos basais dos hexágonos com a superfície do substrato, minimizando a energia livre de superfície total. Desse modo, se o crescimento da subcamada de Cr for realizada a um T_s alta, ela apresentará uma textura [200].

Sob essas condições, a liga CoCrTaPt é depositada epitaxialmente de forma que o plano $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dessa liga é paralelo ao plano $\langle 200 \rangle$ do Cr. Isso força o eixo magnético fácil da camada de Co a estar no plano da superfície, tornando, finalmente possível, a gravação longitudinal. Um esquema da estrutura de uma mídia de gravação como esta é representado na figura 96, a qual é muito usada em discos rígidos.

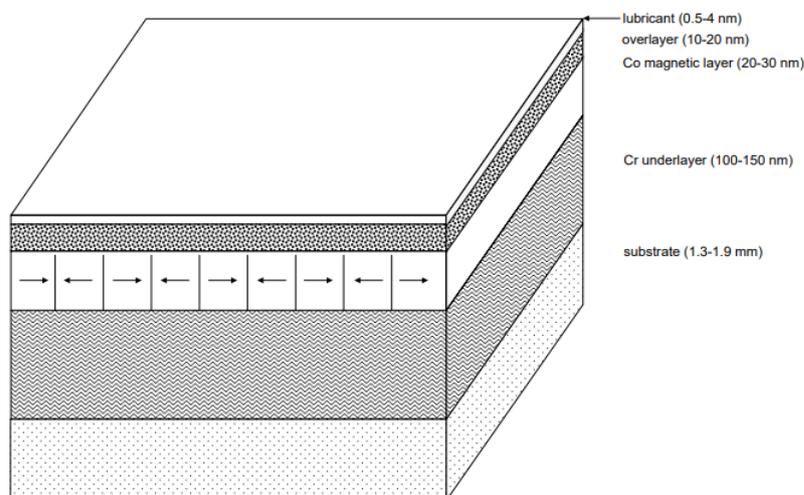


Figura 96 – Corte transversal da estrutura em camadas de uma mídia magnética de gravação longitudinal.

Fonte: [18].

No caso em que a subcamada de cromo é substituída por uma liga de NiAl, sob as mesmas condições de deposição, ela desenvolve uma textura [112]. Diante disso, a camada de Co crescerá epitaxialmente com a orientação $[101\bar{1}0]$. Observa-se, então, o mesmo comportamento

magnético na camada de Co, porém com a vantagem da obtenção de grãos menores e com uma distribuição mais estreita de tamanhos de grão. Formando, dessa maneira, uma mídia de gravação magnética longitudinal mais eficiente porque os grãos de igual tamanho mudam de direção sobre um tempo similar de exposição em um campo magnético externo. Como resultado, vemos curvas de histerese ainda mais quadradas do que para os sistemas com uma subcamada de Cr.

Sendo assim, todos os fatos apresentados até aqui demonstram que é possível produzir filmes finos magnéticos adequados para várias aplicações a partir do controle da textura cristalográfica do filme, composição química e condições de crescimento.

REFERÊNCIAS

- [1] RI Abermann. "Measurements of the intrinsic stress in thin metal films". Em: *Vacuum* 41.4-6 (1990), pp. 1279–1282.
- [2] Inc. AJA INTERNATIONAL. *ATC Orion Series Sputtering Systems - AJA International*. <https://www.ajaint.com/atc-orion-series-sputtering-systems.html>.
- [3] MS Blois Jr. "Preparation of thin magnetic films and their properties". Em: *Journal of Applied Physics* 26.8 (1955), pp. 975–980.
- [4] John J Bozzola e Lonnie Dee Russell. *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. Jones & Bartlett Learning, 1999.
- [5] G Bräuer et al. "Magnetron sputtering—Milestones of 30 years". Em: *Vacuum* 84.12 (2010), pp. 1354–1359.
- [6] H.B. Carvalho. "O Magnetômetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si". (Mestrado em física) — IFGW, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, fev. de 2011.
- [7] E Chason et al. "Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films". Em: *Physical Review Letters* 88.15 (2002), p. 156103.
- [8] P Chaudhari. "Grain growth and stress relief in thin films". Em: *Journal of Vacuum Science and technology* 9.1 (1972), pp. 520–522.
- [9] Mary F Doerner e William D Nix. "Stresses and deformation processes in thin films on substrates". Em: *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 14.3 (1988), pp. 225–268.
- [10] Frank Anthony Doljack e RW Hoffman. "The origins of stress in thin nickel films". Em: *Thin Solid Films* 12.1 (1972), pp. 71–74.
- [11] Michael Farle. "Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers". Em: *Reports on progress in physics* 61.7 (1998), p. 755.
- [12] José Claudio Corsaletti Filho. "Instrumentação para aplicação de campo magnético durante deposição com temperatura em Magnetron Sputtering". (Mestrado em física) — IFGW, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2023.
- [13] George Francis Fitzgerald. "I. On the rotation of the plane of polarization of light by reflection from the pole of a magnet". Em: *Proceedings of the Royal Society of London* 25.171-178 (1877), pp. 447–450.

-
- [14] JA Floro e E Chason. "Measuring Ge segregation by real-time stress monitoring during Si_{1-x}Ge_x molecular beam epitaxy". Em: *Applied physics letters* 69.25 (1996), pp. 3830–3832.
- [15] JA Floro et al. "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films". Em: *Journal of Applied Physics* 89.9 (2001), pp. 4886–4897.
- [16] Simon Foner. "The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer". Em: *Journal of applied physics* 79.8 (1996), pp. 4740–4745.
- [17] Simon Foner. "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer". Em: *Review of Scientific Instruments* 30.7 (1959), pp. 548–557.
- [18] Lambert Ben Freund e Subra Suresh. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge university press, 2004.
- [19] C Friesen e CV Thompson. "Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer-Weber thin film growth". Em: *Physical review letters* 89.12 (2002), p. 126103.
- [20] HJ Frost, CV Thompson e DT Walton. "Simulation of thin film grain structures—I. Grain growth stagnation". Em: *Acta Metallurgica et Materialia* 38.8 (1990), pp. 1455–1462.
- [21] Joseph I Goldstein et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer, 2017.
- [22] Alberto P Guimarães e IS Oliveira. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [23] B Heinrich e JF Cochran. "Ultrathin metallic magnetic films: magnetic anisotropies and exchange interactions". Em: *Advances in Physics* 42.5 (1993), pp. 523–639.
- [24] Bret Heinrich. "Radio frequency techniques". Em: *Ultrathin Magnetic Structures II: Measurement Techniques and Novel Magnetic Properties*. Springer, 1994, pp. 195–296.
- [25] Conyers Herring e Charles Kittel. "On the theory of spin waves in ferromagnetic media". Em: *Physical Review* 81.5 (1951), p. 869.
- [26] AT Hindmarch et al. "Influence of deposition field on the magnetic anisotropy in epitaxial Co₇₀Fe₃₀ films on GaAs (001)". Em: *Physical Review B* 81.10 (2010), p. 100407.
- [27] RW Hoffman. "Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities". Em: *Thin Solid Films* 34.2 (1976), pp. 185–190.
- [28] Harald Ibach. *Physics of surfaces and interfaces*. Vol. 12. Springer, 2006.
- [29] DE Jesson, SJ Pennycook e J-M Baribeau. "Direct imaging of interfacial ordering in ultrathin (Si_mGe_n)_p superlattices". Em: *Physical review letters* 66.6 (1991), p. 750.
- [30] HANS-JÜRGEN KESTENBACH e Walter José BOTTA FILHO. "Microscopia eletrônica: transmissão e varredura". Em: *São Paulo: Associação Brasileira de Metais* (1994).

-
- [31] Charles Kittel. "Interpretation of anomalous Larmor frequencies in ferromagnetic resonance experiment". Em: *Physical Review* 71.4 (1947), p. 270.
- [32] R Koch et al. "A UHV-compatible thin-film stress-measuring apparatus based on the cantilever beam principle". Em: *Review of scientific instruments* 61.12 (1990), pp. 3859–3862.
- [33] Kannan M Krishnan. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, 2016.
- [34] E du Trémolet de Lacheisserie. "Definition and measurement of the surface magnetoelastic coupling coefficients in thin films and multilayers". Em: *Physical review B* 51.22 (1995), p. 15925.
- [35] M Laugier. "Intrinsic stress in thin films of vacuum evaporated LiF and ZnS using an improved cantilevered plate technique". Em: *Vacuum* 31.3 (1981), pp. 155–157.
- [36] P Lázpita et al. "Martensitic transformation and magnetic field induced effects in Ni₄₂Co₈Mn₃₉Sn₁₁ metamagnetic shape memory alloy". Em: *Acta Materialia* 109 (2016), pp. 170–176.
- [37] Liwang Liu et al. "Orientation control in L10 FePt films by using magnetic field annealing around Curie temperature". Em: *Applied surface science* 258.15 (2012), pp. 5770–5773.
- [38] SL Lu et al. "Variant selection in additively manufactured alpha-beta titanium alloys". Em: *Journal of Materials Science & Technology* 113 (2022), pp. 14–21.
- [39] ES Machlin. *Materials Science in Microelectronics: The relationship between thin film processing and structure*. Elsevier, 2006.
- [40] John Mallinson. "Magnetometer coils and reciprocity". Em: *Journal of Applied Physics* 37.6 (1966), pp. 2514–2515.
- [41] Acácio Silveira de Melo. "Efeito Nernst anômalo em filmes magnetostrictivos sobre substratos flexíveis". Tese de dout. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021.
- [42] WW Mullins. "The effect of thermal grooving on grain boundary motion". Em: *Acta metallurgica* 6.6 (1958), pp. 414–427.
- [43] Louis Néel. "Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation". Em: *J. phys. radium* 15.4 (1954), pp. 225–239.
- [44] Yoshitaro Nosé et al. "Re-examination of phase diagram of Fe-Pt system". Em: *Materials Transactions* 44.12 (2003), pp. 2723–2731.
- [45] Sang Jin Park et al. "Texture and magnetic properties of Fe thin films fabricated by field-sputtering vs field-annealing". Em: *Thin Solid Films* 594 (2015), pp. 178–183.
- [46] Alberto Pimpinelli e Jacques Villain. *Physics of crystal growth*. 1999.
- [47] V Ramaswamy et al. "Observation of the strengthening of Pt layers in Ni/Pt and Pd/Pt multilayers by in-situ substrate curvature measurement". Em: *Materials Science and Engineering: A* 319 (2001), pp. 887–892.

-
- [48] João Gustavo da Silva Santos. “Análise dos mecanismos de relaxação magnética em bicamadas através do efeito de magnetoimpedância”. Tese de dout. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.
- [49] Katsuaki Sato e Takayuki Ishibashi. “Fundamentals of Magneto-Optical Spectroscopy”. Em: *Frontiers in Physics* 10 (2022), p. 946515.
- [50] HJ Schneeweiß e R Abermann. “Ultra-high vacuum measurements of the internal stress of PVD titanium films as a function of thickness and its dependence on substrate temperature”. Em: *Vacuum* 43.5-7 (1992), pp. 463–465.
- [51] SCHWEINFEST et al. “High-precision assessment of interface lattice offset by quantitative HRTEM”. Em: *Journal of microscopy* 194.1 (1999), pp. 142–151.
- [52] Alison L Shull e Frans Spaepen. “Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers”. Em: *Journal of Applied Physics* 80.11 (1996), pp. 6243–6256.
- [53] Bruno Cordeiro Silva. “Ressonância ferromagnética em filmes simples ferromagnéticos (FM) e bicamadas ferro/antiferromagnéticas (FM/AF) em função da temperatura”. Tese de dout. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [54] Márcio Medeiros Soares. “Observação de vórtices magnéticos em calotas tridimensionais submicrométricas”. Tese de dout. [sn], 2008.
- [55] G Suran, A Stankoff e F Hoffmann. “Ferromagnetic resonance in polycrystalline magnetostrictive films with large isotropic planar strain”. Em: *Physical Review B* 8.3 (1973), p. 1109.
- [56] Carl V Thompson. “Structure evolution during processing of polycrystalline films”. Em: *Annual review of materials science* 30.1 (2000), pp. 159–190.
- [57] John A Thornton. “The influence of bias sputter parameters on thick copper coatings deposited using a hollow cathode”. Em: *Thin Solid Films* 40 (1977), pp. 335–344.
- [58] John A Thornton, Jack Tabock e DW Hoffman. “Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering”. Em: *Thin Solid Films* 64.1 (1979), pp. 111–119.
- [59] G Thurner e R Abermann. “Internal stress and structure of ultrahigh vacuum evaporated chromium and iron films and their dependence on substrate temperature and oxygen partial pressure during deposition”. Em: *Thin Solid Films* 192.2 (1990), pp. 277–285.
- [60] Li-Yun Tian et al. “Alloying effect on the order–disorder transformation in tetragonal FeNi”. Em: *Scientific Reports* 11.1 (2021), p. 5253.
- [61] Jeffrey Y Tsao. *Materials fundamentals of molecular beam epitaxy*. Academic Press, 2012.
- [62] John Venables. *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge university press, 2000.

-
- [63] Forrest G West. "Uniaxial anisotropy due to magnetoelastic energy in constrained polycrystalline films". Em: *Journal of Applied Physics* 35.6 (1964), pp. 1827–1840.
- [64] Roger Wood et al. "The feasibility of magnetic recording at 10 terabits per square inch on conventional media". Em: *IEEE Transactions on Magnetics* 45.2 (2009), pp. 917–923.
- [65] L. F. Yin et al. "Magnetocrystalline Anisotropy in Permalloy Revisited". Em: *Phys. Rev. Lett.* 97 (6 ago. de 2006), p. 067203. DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.067203](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.067203). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.067203>.
- [66] LF Yin et al. "Magnetocrystalline anisotropy in permalloy revisited". Em: *Physical review letters* 97.6 (2006), p. 067203.
- [67] Vebil Yıldırım. "A parametric study on the centrifugal force-induced stress and displacements in power-law graded hyperbolic discs". Em: *Latin American Journal of Solids and Structures* 15 (2018).