

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Nanoestruturas de ferro crescidas em superfícies vicinais de silício:  
morfologia, estrutura e magnetismo.

Maurício Cougo dos Santos

*Tese realizada sob a orientação dos Professores João Edgar Schmidt e Luis Gustavo Pereira, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.*

*Porto Alegre, Outubro de 2004.*

---

Trabalho Parcialmente Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPq, Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul- FAPERGS e Financiadora de Estudos e Projetos- FINEP.

## **Agradecimentos**

- Aos orientadores João E. Schmidt e Luis Gustavo Pereira pela orientação segura deste trabalho e por tornar viável o mesmo;
- ao Julian por todas discussões a respeito do trabalho, pelas sugestões e mais do que isto, pelo interesse que demonstrou desde a fase inicial até o final deste trabalho;
- ao laboratório de microeletrônica pelo fornecimento da água ultra pura utilizada no preparo das superfícies vicinais de silício;
- à Maria do Carmo por toda sua ajuda nas medidas de EXAFS;
- ao Prof. Sérgio R Teixeira pela ajuda nas medidas de Raios-X;
- aos alunos de iniciação científica pela ajuda no MOKE;
- ao Paulinho, pelo apoio técnico no sistema de deposição Sputtering;
- ao Dr. Philippe Allongue por todas discussões na análise das superfícies vicinais de silício.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas de nanoestruturas de Fe crescidas em Si(111) vicinal. A análise de superfície foi feita usando microscopia de força atômica e microscopia de tunelamento, e as medidas de caracterização estrutural, por espectroscopia de absorção de raios-X. As propriedades magnéticas foram investigadas usando dois métodos distintos: efeito Kerr magneto-óptico e magnetômetro de força de gradiente alternado. Os substratos foram preparados quimicamente com uma solução  $\text{NH}_4\text{F}$  e caracterizados por microscopia de força atômica. As análises morfológicas das superfícies permitiram classificá-las em dois grupos: Si(111)-monoatômicos e Si(111)-poliatômicos. Filmes finos de ferro de 1.5, 3, 6 e 12 nm foram crescidos sobre eles. A análise das superfícies indicou dois modos diferentes de crescimento do ferro; o sistema  $\text{Fe}(x)\text{Si}(111)$ -monoatômico resulta em grãos de ferro aleatoriamente distribuídos, e o sistema  $\text{Fe}(x)\text{Si}(111)$ -poliatômico em nanogrãos de ferro alongados na direção perpendicular aos degraus, auto-organizados. Particularmente no filme  $\text{Fe}(3 \text{ nm})/\text{Si}(111)$ -poliatômico, ao redor de metade dos grãos estão alinhados ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$ , ou seja, paralelo aos degraus. O padrão de nanogrãos de ferro alongados orientados perpendicular aos degraus foi interpretado com uma consequência da anisotropia induzida durante o processo de deposição e a topologia do substrato Si(111)-poliatômico. Uma forte relação entre a morfologia e a resposta magnética dos filmes foi encontrada. Um modelo fenomenológico foi utilizado para interpretar os dados experimentais da magnetização, e uma excelente concordância entre as curvas experimentais e calculadas foi obtida.

## ABSTRACT

In this work were studied the morfological, structural and magnetic properties of Fe nanostructures grown on vicinal Si(111). The surface analysis was performed by using atomic force and scanning tunneling microscopies, and the structural characterization by X-ray absorption spectroscopy. The magnetization proprieties were examined using two distinct methods: magneto-optical Kerr effect and alternating gradient force magnetometry. The substrates were prepared chemically with a  $\text{NH}_4\text{F}$  solution and characterized by atomic force microscopy. The morfological analysis of the surfaces allowed to classify them into two groups: monoatomic-Si(111) and poliatomic-Si(111). Iron thin films with thicknesses 1.5, 3, 6 and 12 nm were grown onto them. The analyses of the surfaces indicated two different iron growth modes; the system monoatomic-Fe(x)/Si(111) resulted in randomly distributed iron grains, and the system poliatomic-Fe(x)/Si(111), in self-organized elongated Fe nanosized grains oriented along a perpendicular direction to the steps. Particularly in the poliatomic-Fe(3 nm)/Si(111) film, about half of the grains are alined along the  $[1\bar{1}0]$  direction, i.e., parallel to the steps. The pattern elongated Fe nanograins oriented perpendicular to the steps was interpreted as a consequence of the by induced anisotropy during the deposition process and the substrate topology poliatomic-Si(111). A strong relationship between the morphology and the onto magnetic response of the films was found. A phenomenological model was used to interpret the experimental magnetization data, and excellent concordance between the experimental and the calculated curves was obtained.

## **Lista de Abreviaturas**

**CNTP:** Condições Normais de Temperatura e Pressão

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

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

**STM:** Scanning Tunneling Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

**EXAFS:** Extended X-ray Absorption Fine Structure

**XAS:** X-ray Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção de raios-X)

**XRD:** X-ray Diffraction (Difração de raios-x)

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

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

**LNLS:** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

**RF:** Rádio Frequência

**TF:** Transformada de Fourier

**BCC:** Body Cubic Center (Cubo de Corpo Centrado)

**LAM:** Laboratório de Magnetismo, IF-UFRGS

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Procedimento experimental</b>	<b>13</b>
2.1	Preparo de superfícies hidrogenadas de silício . . . . .	14
2.2	Sistema de deposição “Sputtering” . . . . .	17
2.3	Técnicas de caracterização morfológica. . . . .	20
2.3.1	Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	20
2.3.2	Microscopia de Tunelamento (STM) . . . . .	21
2.3.3	Preparo das pontas de (STM) . . . . .	23
2.4	Caracterização magnética . . . . .	25
2.4.1	Efeito Kerr Magneto-óptico. . . . .	25
2.4.2	Efeito Kerr Magneto-óptico (experimental) . . . . .	26
2.4.3	Efeito Kerr Magneto-óptico (aspectos teóricos) . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Resultados experimentais I: morfologia e estrutura</b>	<b>30</b>
3.1	Silício (111) . . . . .	31
3.2	Superfícies de Si(111) com formação de degraus . . . . .	32
3.3	Depósito dos filmes finos de ferro. . . . .	38
3.3.1	- Ensaio preliminares . . . . .	38
3.4	Morfologia dos Filmes . . . . .	40
3.5	Espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS) . . . . .	45

<b>4</b>	<b>Resultados experimentais II: comportamento magnético e discussão dos resultados</b>	<b>49</b>
4.1	Caracterização Magnética . . . . .	50
4.1.1	Comportamento magnético do sistema Fe/Si(111)-monoatômico . . . . .	50
4.1.2	Comportamento magnético do sistema Fe/Si(111)-poliatômico . . . . .	53
4.2	Discussão dos Resultados . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Um modelo para o Comportamento Magnético</b>	<b>62</b>
5.1	Anisotropia Magnética . . . . .	62
5.1.1	Anisotropia Magnetocristalina Cubica . . . . .	63
5.1.2	Anisotropia de Forma . . . . .	65
5.1.3	Energia de acoplamento . . . . .	69
5.1.2	Energia de Zeeman . . . . .	69
5.2	Análise do comportamento magnético do sistema Fe(x)Si(111)-monoatômico . . . . .	70
5.2	Análise do comportamento magnético do sistema Fe(x)Si(111)-poliatômico . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>Referências</b>	<b>83</b>

## Introdução

A investigação e obtenção de sistemas nanoestruturados é uma das áreas de grande interesse científico e tecnológico na atualidade. Esse interesse tem estimulado importantes progressos no desenvolvimento de técnicas e ferramentas para análise e manipulação da matéria em escala atômica, permitindo planejar e fabricar nanoestruturas de maneira controlada.

Os materiais magnéticos, nanoestruturados em particular, têm recebido especial atenção nos últimos anos. Como exemplo podemos citar os materiais idealizados na forma de filmes finos, fios ou mesmo “pontos” de átomos [1-6]. Materiais com estes tipos de conformações, por apresentarem dimensões físicas comparáveis com a distância interatômica dos átomos que os compõem, possibilitaram a exploração de um universo que compreende os fenômenos quânticos [7]. A investigação destes fenômenos levou à descoberta de extraordinários efeitos tais como: magnetoresistência gigante [8], condutância térmica quantizada em nanofios dielétricos [9], interação de troca tipo RKKY [10], entre outros.

O impacto direto dos efeitos baseados em princípios quânticos está presente tanto no que diz respeito ao conhecimento básico, como na interação de troca entre sítios magnéticos, e também em aplicações tecnológicas. Neste último caso, principalmente na indústria da informática, seja com a miniaturização progressiva na tecnologia de computadores, como idealizado pelo uso de mídia nanoestruturada para gravação magnética de ultra alta densidade, ou como os *cabeçotes de leitura* magnetoresistivos com funcionamento baseado no efeito da magnetoresistência gigante. Um problema de interesse corrente é a eletrônica de spin, onde os estados de spin dos elétrons de condução assumem um papel fundamental, diferentemente dos processos utilizados nos atuais dispositivos, os quais estão baseados nas



propriedades de transporte de elétrons e de buracos em semicondutores. A eletrônica de spin, ou spintrônica (como foi denominada) resulta do uso da dependência da condução elétrica nos diferentes canais de spin num metal ferromagnético (FM). A spintrônica explora a polarização de spin dos elétrons de condução em materiais ferromagnéticos nanoestruturados. O objetivo é a injeção de spin em materiais magnéticos e materiais semicondutores, uma vez que o uso de graus de liberdade de spin em computadores quânticos permanece um desafio para futuras pesquisas.

As expectativas em relação às possíveis aplicações das nanoestruturas magnéticas não se resumem à indústria da informática. Características tais como tamanho reduzido, padrão de organização complexo e alta densidade de compactação são aplicáveis em diversos campos da pesquisa científica. Um exemplo é a compreensão de fenômenos biomagnéticos.

Uma ocorrência natural de fenômenos biomagnéticos é a observação de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em bactérias, moluscos, insetos e animais superiores. Bactérias magnetostáticas que vivem em ambientes escuros, contém seqüências de partículas de magnetita de 40 a 100 nm, utilizadas para orientação. Partículas de magnetita similares foram encontradas em cérebros de abelhas, pombos e atuns, e está sendo investigado como e se as partículas servem como sensores de campo para migração [10].

Um exemplo particular de grande importância na nanoestruturação artificial para criar materiais e tecnologias completamente novas é a obtenção de superfícies com a formação de degraus atômicos [11]. Uma dessas é a superfície vicinal de silício, tendo em vista o potencial de aplicabilidade do silício em microeletrônica. Em particular, a preparação da superfície do silício, por si só, é uma ativa e promissora área de pesquisa, especialmente como alternativa para gerar estruturas periodicamente ordenadas a serem usadas como um padrão [12-19]. Parte desse interesse origina-se da vantagem da auto-organização dos padrões na superfície ocorrer naturalmente, resultando em largas áreas de um arranjo nanoestruturado bidimensional e regular. Os métodos utilizados no preparo de superfícies vicinais de silício podem ser classificados em dois grupos principais: substratos tratados com solução  $\text{NH}_4\text{F}$  [12-17] e substratos submetidos a tratamento térmico [18-19].

As superfícies resultantes destes processos de conformação dos degraus atômicos constituem uma importante alternativa na obtenção de substratos auto-organizados com

vistas ao depósito de nanoestruturas magnéticas. Os desdobramentos e possíveis interações entre o material depositado e o substrato motivaram vários estudos [20-34].

Néel [35] propôs em 1954 um modelo de anisotropia magnética baseado na redução de simetria e que prevê uma nova energia de anisotropia magnética associada com a superfície. A quebra de simetria na superfície ocorre, por exemplo, com a formação de degraus atômicos periódicos pelo corte em ângulo vicinal de monocristais. Investigando o comportamento magnético do sistema Fe/Si(111), demonstramos que a magnetização remanente negativa observada em tal sistema, pode ser atribuída ao crescimento em “tiras” da camada de ferro no plano (111) gerada possivelmente pelo corte vicinal do silício e pela coexistência de anisotropias cúbica e uniaxial [36]. Conforme Chen e Erskine [30], a deposição de filmes de ferro sobre substratos de W(100), especialmente preparados com uma estrutura de degraus, induz uma anisotropia uniaxial no plano com eixo fácil perpendicular aos degraus. No mesmo trabalho, Chen e Erskine encontraram curvas de histerese invertidas porém interpretaram como um novo efeito magneto-óptico. Este resultado foi contestado em nosso trabalho com a obtenção de curvas inversas também por magnetometria de gradiente de campo alternado, mostrando que a ocorrência de curvas de histerese invertidas estão vinculadas a competição de anisotropias e a estrutura de degraus do substrato e não um novo efeito Kerr magneto-óptico como proposto por Chen e Erskine. Já o trabalho de Kawakami *et al.* [26] mostrou que em filmes de cobalto crescidos sobre Cu(001) vicinal, o eixo fácil da magnetização está orientado paralelo à borda dos degraus. Sistema que consistem de duas fases magnéticas distintas mostram comportamentos diferenciados sugerindo acoplamento antiferromagnético de origem dipolar entre tiras de ferro crescidas em superfícies vicinais de W(100) [20].

A importância crescente dos materiais magnéticos nanoestruturados motivou o presente trabalho e são o propósito da pesquisa. Nosso interesse foi a obtenção e investigação das propriedades físicas de nanoestruturas magnéticas, crescidas a partir de superfícies auto-organizadas de Si(111) vicinal. Para atingir tal propósito foi necessário transpor as seguintes etapas:

- I - Introduzir a técnica de preparo de superfícies hidrogenadas de silício, com a formação de degraus atômicos.

II - Estabelecer as técnicas e ferramentas adequadas para o crescimento das nanoestruturas.

III - Investigar e correlacionar as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas; e, principalmente, buscar uma interpretação para o comportamento magnético, utilizando um modelo fenomenológico.

No que diz respeito a organização deste trabalho, no capítulo 2 apresentamos os detalhes experimentais, referentes ao procedimento de preparo dos substratos, assim como um resumo sobre as técnicas empregadas nas investigações morfológica, estrutural e magnética. O capítulo 3 é dedicado aos resultados das caracterizações morfológicas e estruturais. Já no capítulo 4 apresentamos os resultados da investigação magnética das amostras, seguido de uma discussão em torno dos resultados. A análise combinada dos resultados experimentais juntamente com um modelo fenomenológico utilizado para interpretar o comportamento magnético dos diferentes sistemas Fe/Si(111) são apresentados no capítulo 5. As conclusões do trabalho e possíveis encaminhamentos são comentados no capítulo 6.

## Capítulo 2

### Procedimento Experimental

Neste capítulo serão apresentados os detalhes experimentais, referentes ao procedimento de preparo dos substratos, assim como um resumo sobre as técnicas empregadas nas investigações morfológica, estrutural e magnética.

O capítulo está disposto em quatro seções. A seguir, na seção 2.1, será descrito o procedimento no preparo dos substratos para obtenção de superfícies hidrogenadas de silício com a formação de degraus atômicos. Na seção 2.2 será apresentado o sistema de deposição utilizado no crescimento dos filmes finos de ferro. Na seção 2.3, serão discutidas as técnicas de caracterização morfológica utilizadas na investigação das amostras sendo dada maior ênfase à microscopia de tunelamento. A última seção, 2.4, é dedicada à técnica de efeito Kerr magneto-óptico, utilizada sistematicamente na investigação das propriedades magnéticas das amostras.

## 2.1 - Preparo de Superfícies Hidrogenadas de Silício

Superfícies hidrogenadas de silício H-Si, destinadas ao crescimento de filmes finos, foram preparadas a partir de lâminas circulares (tipicamente: 5 cm de diâmetro e 0.5 mm de espessura) de silício monocristalino, produzidas comercialmente, com dopante tipo “n”, cujos planos estão orientados na direção cristalográfica Si(111).

Estas lâminas de silício, logo após serem fabricadas, rapidamente adquirem uma camada de óxido de silício em sua superfície. Esta camada a torna irregular e oculta as suas direções cristalográficas. Para retirar essa camada e expor novamente a estrutura atômica do cristal, foi utilizada uma solução de fluoreto de amônia,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Essa solução tem merecido grande atenção por ser capaz de produzir superfícies atômica e passivar a superfície com terminações de hidrogênio, protegendo-a temporariamente contra oxidação [13,14].

Estudos mostram que a superfície da lâmina permanece passivada por hidrogênio e livre de impurezas ou óxidos por horas em CNTP e dias em atmosfera inerte [37,38]. Logo, a passivação por hidrogênio é algo desejável no presente trabalho como meio de garantir a estabilidade da superfície no intervalo de tempo entre o preparo do substrato e a inserção na câmara de deposição, assim como durante o período da análise de superfície por AFM.

O processo de preparo dos substratos é relativamente simples, embora alguns cuidados com a limpeza do ambiente e dos utensílios devam ser tomados. Para evitar a contaminação das superfícies durante o seu preparo, todas as soluções e reagentes utilizados no processo de limpeza e desbaste de silício possuem *grau de pureza eletrônico* (Merk – *Selectipur*). Com o mesmo objetivo e para facilitar a manipulação de soluções em temperaturas elevadas, foram empregados frascos e pinças de Teflon. Os frascos e pinças utilizados no preparo, são tratados em solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\sim 80$  °C na proporção 1:2, respectivamente durante 2 horas, no mínimo, para garantir a remoção completa de impurezas (solução “*piranha*”).

O método de preparo das superfícies hidrogenadas com terraços monoatômicos H-Si(111) é composto por diferentes etapas descritas a seguir (ilustradas esquematicamente na figura 2.1). Inicialmente, as lâminas foram clivadas para obter duas bordas retas facilitando a manipulação. Devido à ausência de contaminações metálicas em lâminas produzidas em

escala industrial, o processo de limpeza pôde ser resumido. Contaminações orgânicas presentes na superfície são removidas em solução “*piranha*” durante 20 minutos. Ao término da limpeza, a superfície das amostras fica terminada por uma camada de óxido de silício, tornando-se hidrofílica.

Simultaneamente à limpeza das amostras na solução *piranha*, é preparada a solução de 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  para o desbaste de silício. O oxigênio diluído nesta solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  é previamente removido a partir do borbulhamento da solução com gás argônio (Ar).

Baseado em estudos realizados por vários grupos foi constatado que o oxigênio diluído deve ser removido da solução de desbaste, pois sua presença exerce grande influência tanto na cinética de corrosão quanto na morfologia final da superfície [15]. Este seria um dos responsáveis pelo surgimento de defeitos na superfície dos terraços monoatômicos.

Após a limpeza, as amostras de silício são lavadas diversas vezes em água deionizada e destilada para a remoção total da solução *piranha*. Em seguida, a amostra é transferida individualmente para um recipiente contendo solução de 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  previamente desoxigenada tomando-se o cuidado de deixar a amostra apoiada diagonalmente na lateral do frasco com a superfície polida voltada para baixo. Nesta geometria, as bolhas de hidrogênio, produzidas em maior número na superfície rugosa da amostra durante o desbaste do silício, podem soltar-se facilmente. Toda a operação de transferência da amostra precisa ser realizada rapidamente para reduzir ao máximo a incorporação de oxigênio proveniente da atmosfera na solução de desbaste. As amostras são submetidas ao desbaste químico durante 20 minutos para garantir que, depois da total remoção da camada de óxido, o processo de corrosão do silício atinja o equilíbrio dinâmico. Na etapa final do processo o substrato é retirado da solução de desbaste e lavado com água deionizada e destilada. Assim, retira-se totalmente o  $\text{NH}_4\text{F}$  remanescente e evita-se a criação de defeitos e pontos de oxidação na superfície.

A superfície hidrogenada resultante deste processo é dividida em quatro partes, sendo que três delas são inseridas imediatamente na câmara de deposição, e a quarta parte da mesma é levada ao microscópio de força atômica para análise topográfica da superfície.

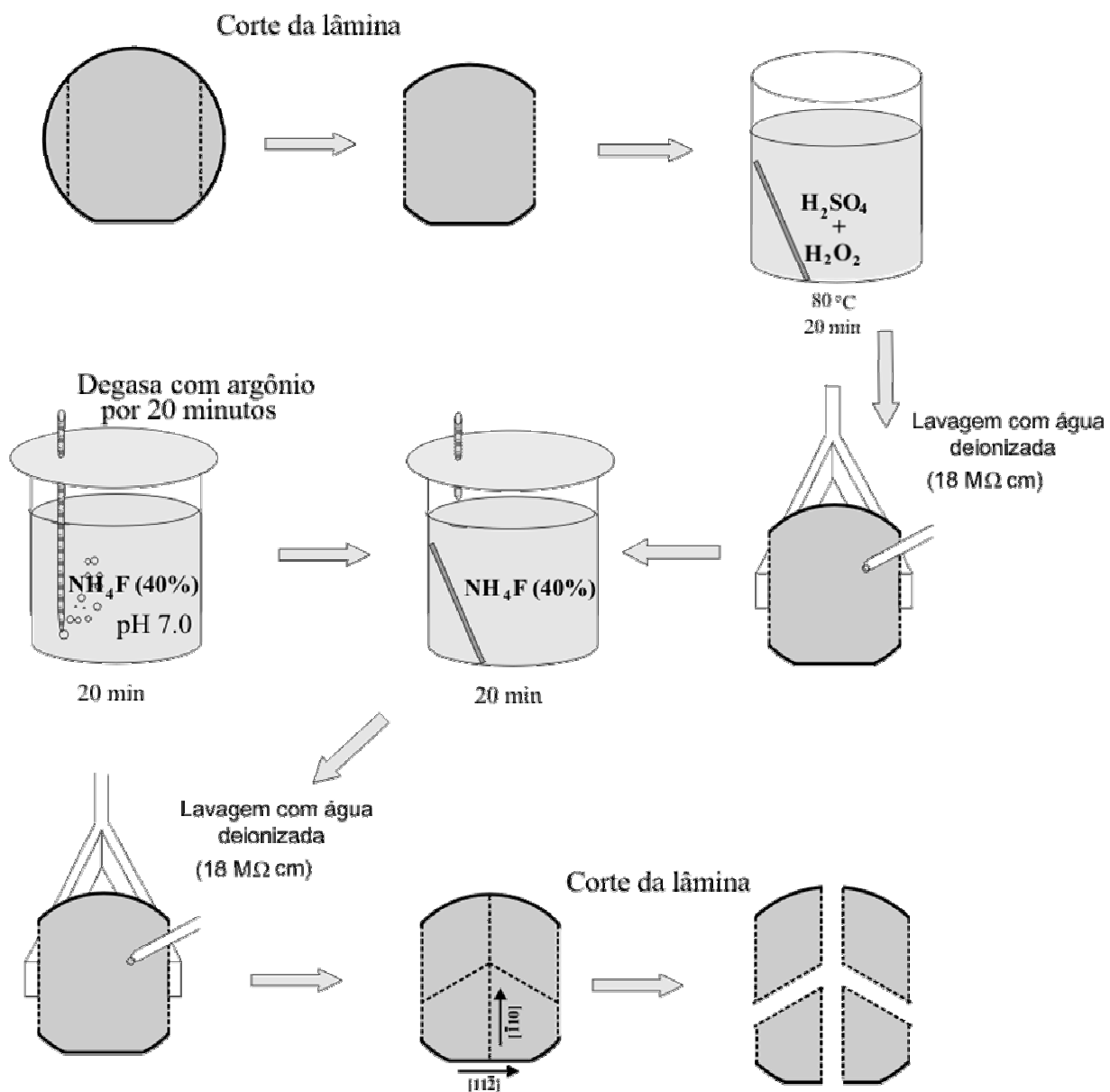
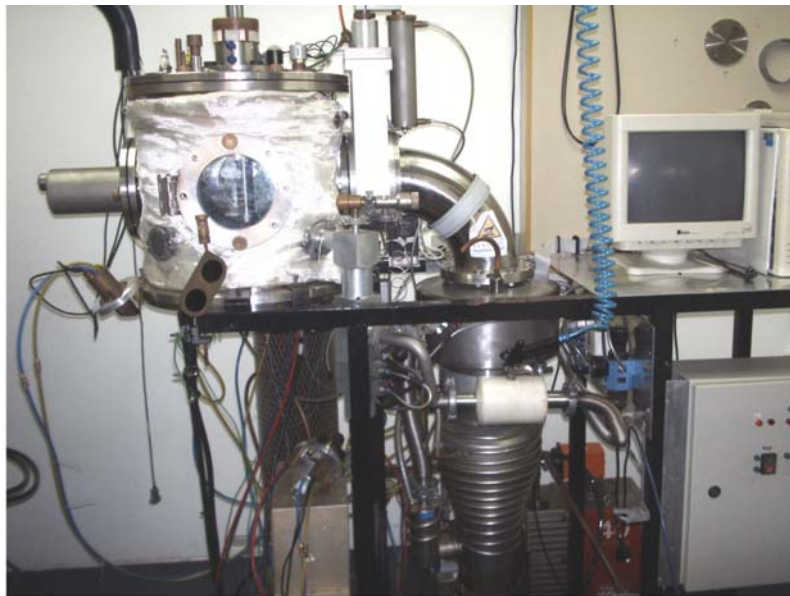


Figura 2.1: Sequência do procedimento de preparo das lâminas de silício.

## 2.2 - Sistema de Deposição “Magnetron-Sputtering”

A técnica de deposição utilizada para o crescimento dos filmes finos foi o Desbaste Iônico Magnético com Rádio Freqüência (*RF Magnetron Sputtering*). No processo de “*sputtering*” o alvo é bombardeado pelos íons energéticos de argônio. Esses íons transferem sua energia cinética para o alvo e liberam os átomos constituintes, que são coletados sobre um substrato.

O sistema de deposição utilizado é constituído de uma câmara de vácuo de aço-inox V304 com anéis de vedação de *neoprene* (Chloroprene) bombeada por uma bomba difusora com o éter polifenil *santovac 5* (óleo produzido por *Santovac Fluids, Inc*), com pressão de vapor de  $4 \times 10^{-10}$  Torr a 25°C. O sistema conta ainda com uma armadilha de nitrogênio líquido entre a difusora e a câmara para garantir que não ocorra contaminação da câmara por fluídos das bombas. Uma fotografia do sistema é mostrada na figura 2.2.



*Figura 2.2: Foto do sistema de deposição sputtering, construído no LAM, IF-UFRGS.*



A parte interna da câmara de deposição é equipada com um conjunto de porta-amostras que permite a deposição de até seis filmes de espessuras diferentes. Entre o conjunto de porta-amostras e os canhões de magnetron sputtering foi colocado um obturador, com o propósito de evitar que o depósito sobre um dos substratos influencie os outros. Na base da câmara estão dispostos canhões magnetron sputtering (figura 2.3). O laboratório conta com dois magnetron sputtering RF, dois magnetron sputtering DC e com um sistema de evaporação resistivo.

No canhão *magnetron sputtering*, o alvo é fixado sobre uma base de cobre, que é resfriada a fluxo contínuo de água (figura 2.3-b). Esta base contém ímãs de FeNdB, cujo campo magnético confina o plasma de Ar na região do alvo.

A figura 2.4(c) ilustra a configuração das linhas de campo magnético na região entre o alvo e o porta-amostra. Como podemos observar, o campo magnético gerado pelos ímãs permanentes é suficientemente forte para introduzir uma componente do campo na região da amostra. O módulo desta componente depende da separação entre o alvo e o porta-amostras. Se o alvo e o porta amostra estiverem distantes 6.5 cm, a componente do campo durante a deposição ( $H_D$ ) será de 7 Oe, entretanto se estiverem separados de 8.5 cm, o  $H_D$  será inferior a 1 Oe.

A pressão de base usual do equipamento foi de  $3 \times 10^{-7}$  Torr, sendo que a parcial de argônio durante a deposição foi de  $3.2 \times 10^{-3}$  Torr para todas as amostras, consistente com os valores indicados na literatura. O tempo de pré-*sputtering*, para limpeza do alvo, foi de 10 minutos com uma potência de 80 W. O alvo de ferro utilizado, marca *Pure Tech*, tem uma pureza de 99,995 com dimensões de uma polegada e meia de diâmetro e espessura de 2 mm.

A taxa de deposição foi de 0,2 Å/s sendo que durante a deposição as amostras permaneceram estacionárias sobre o alvo. O controle de espessura das amostras foi feito por intermédio dos parâmetros de deposição (pressão parcial de Ar, tensão, corrente e potência), após a calibragem do cristal controlador de espessura feita via Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) e microscopia de força atômica (AFM).

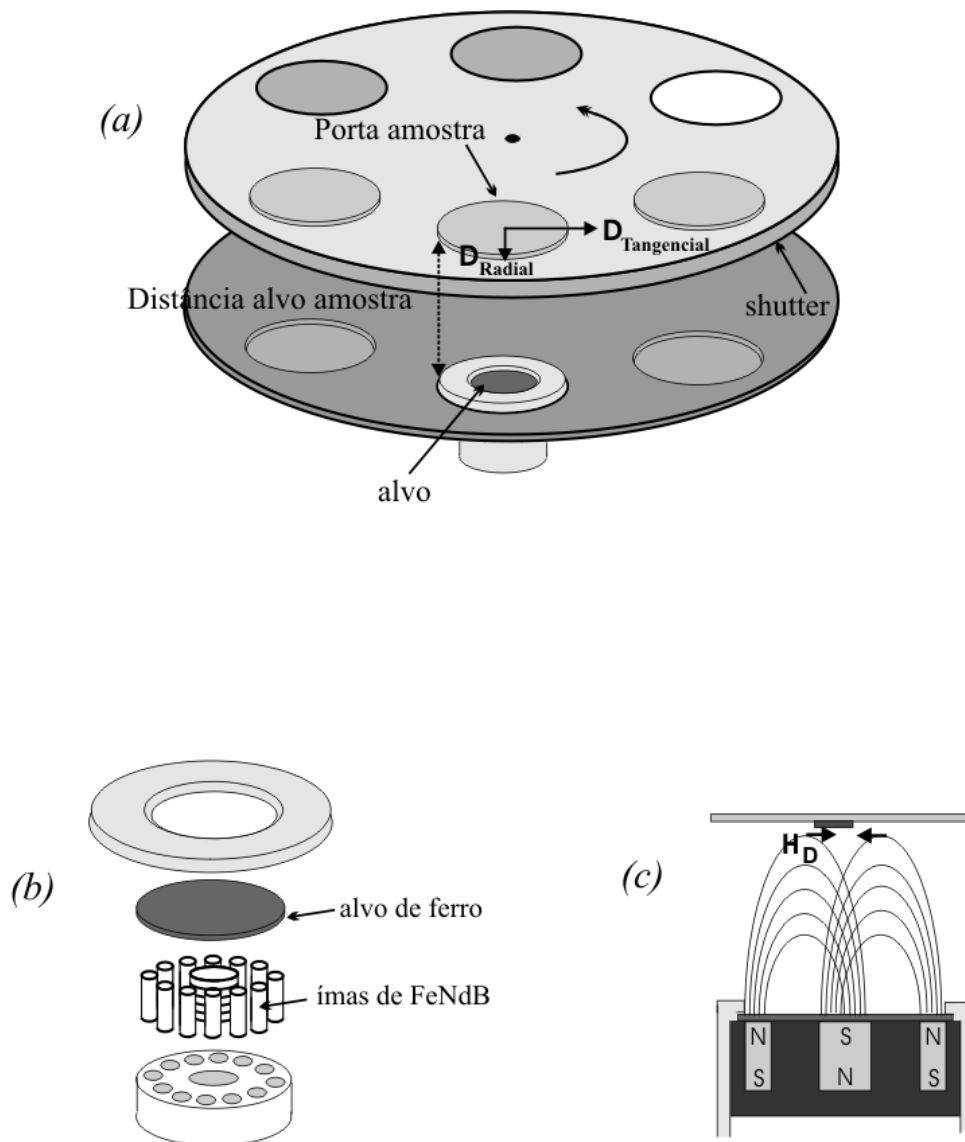


Figura 2.3: (a) Esquema interno do sistema de deposição, (b) Esquema explodido do conjunto que compõe o alvo e (c) vista em corte do conjunto porta amostra, amostra, alvo e ímas de FeNdB.

## 2.3 - Técnicas de caracterização morfológica

As técnicas utilizadas na caracterização morfológica das amostras foram a microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia de tunelamento (STM). Enquanto que a caracterização estrutural foi feita por espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS) e difração de raios-x (XRD). Serão abordadas aqui as técnicas de AFM e STM.

### 2.3.1 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A topografia das superfícies hidrogenadas H-Si(111) preparadas pelo processo químico, descrito na seção 2.1, foi observada com uso de AFM ex-situ modo contato. O microscópio de força atômica utilizado é o modelo DI SPM IIIa. Foram utilizadas pontas AFM (“cantilevers”, modo contato) de silício com diferentes constantes de força, NanoProbes, produzidas pela companhia Digital Instruments.

A técnica de microscopia de força atômica no modo contato consiste basicamente na interação direta entre a ponta e a amostra. Neste modo de operação a ponta é pressionada contra a superfície da amostra enquanto a amostra é movida de maneira que a ponta varra a superfície da amostra. Na medida que a ponta desloca-se sobre a superfície da amostra, passa por pontos de diferentes alturas, gerando variação na deflexão do braço que sustenta a ponta. Os dados sobre a topografia são obtidos através da deflexão do trampolim diretamente ou ainda usando a deflexão deste como entrada de um sistema de realimentação que move o porta-amostra verticalmente, mantendo a força aplicada à amostra constante e usando os dados de realimentação como medida. A força entre a ponta e a amostra, é dada pela Lei de Hook ( $F = -kx$ ), sendo  $k$  a constante de mola e  $x$  é a deflexão. Tipicamente os valores usuais das constantes de mola das pontas utilizadas no trabalho ficam entre 0.1 e 1.0 N/m, resultando em uma força da ordem de nN.

A figura 2.5 é mostra um esquema do funcionamento básico de um AFM.

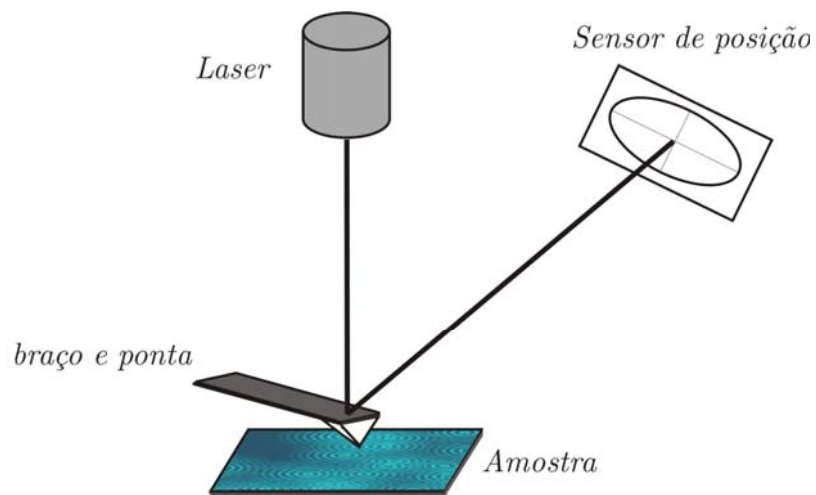


Figura 2.4: Esquema do microscópio de força atômica (AFM)

### 2.3.2 - Microscopia de Tunelamento (STM)

O microscópio de tunelamento tem como princípio de funcionamento o tunelamento quântico. Este efeito é utilizado para medir pequenas distâncias com grande precisão. Uma ponta atômica afiada é colocada a alguns “Ångstrons” da superfície de uma amostra condutora. Quando uma pequena diferença de potencial é aplicada entre a ponta e a superfície, verifica-se uma corrente de tunelamento entre a amostra e a ponta. Essa corrente é extremamente sensível à distância (a nível atômico) entre elas. A amostra a ser estudada deve ser condutora e contatos elétricos devem ser feitos entre ela e a carcaça do porta

amostra. Um esquema do microscópio utilizado é apresentado na figura 2.5, onde são mostrados os cristais piezoelétricos que movimentam a amostra nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

Para se obter uma imagem topográfica da superfície podemos, por exemplo, manter a corrente de tunelamento constante variando a distância entre a ponta e a amostra enquanto uma área da amostra é varrida pela ponta (figura 2.6). Um sistema de realimentação é utilizado nesse caso para controlar a posição da ponta e manter a corrente constante. Os dados deste movimento são utilizados então para compor uma imagem digital.

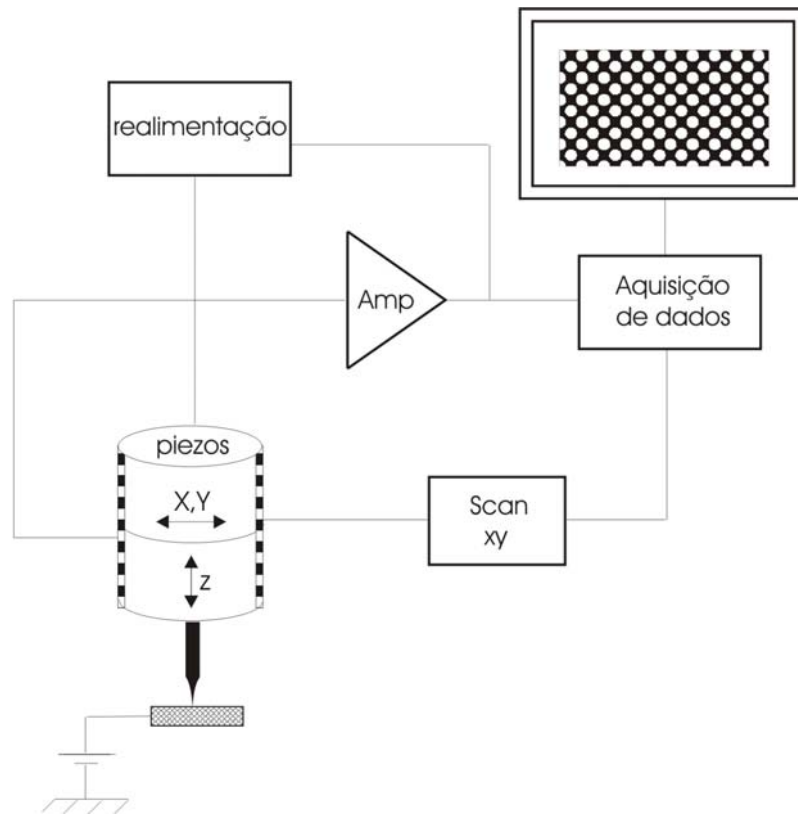


Figura 2.5: Esquema do funcionamento básico de um STM.

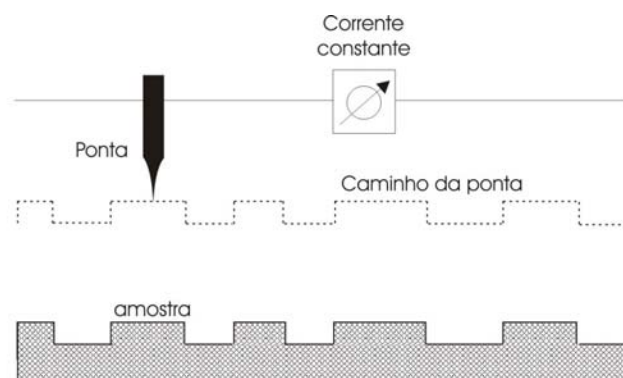


Figura 2.6: - Operação do STM no modo de corrente constante.

### 2.3.3 - Preparo das Pontas de (STM)

As pontas foram afiadas atômica e mecanicamente através da dissolução anódica com hidróxido de sódio, NaOH, 2M no próprio laboratório. A dissolução é realizada atravessando um fio de tungstênio com diâmetro  $\phi \cong 0,4$  mm (futura ponteira), através de um menisco da solução de NaOH. O menisco é sustentado por um anel de platina onde se aplica um potencial de cerca de  $-5$  volts em relação ao fio de tungstênio. A corrente se mantém perto dos 5 mA durante o procedimento. A dissolução é acompanhada com um microscópio óptico para manter um controle do diâmetro do fio durante o processo de corrosão. Quando o diâmetro do fio se torna cerca de um quinto do original, é preciso abaixar o menisco, afiando e conferindo resistência mecânica à ponta inferior (que é utilizada). A figura 2.7 mostra um esquema do sistema.

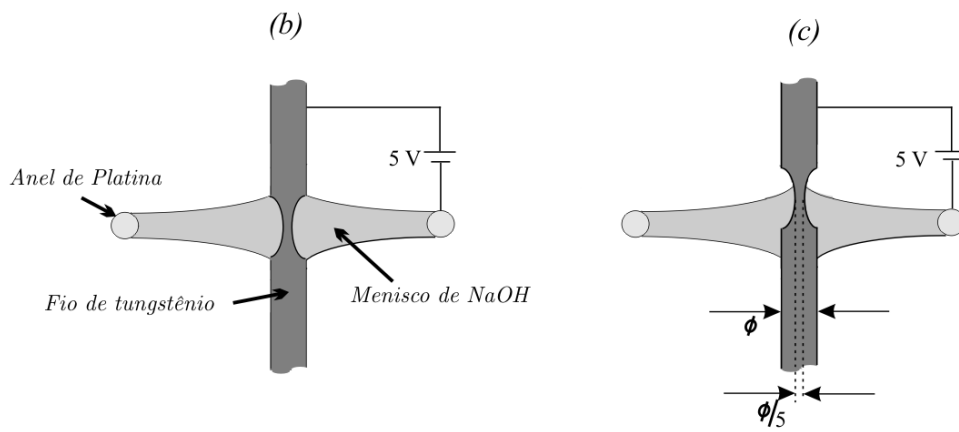
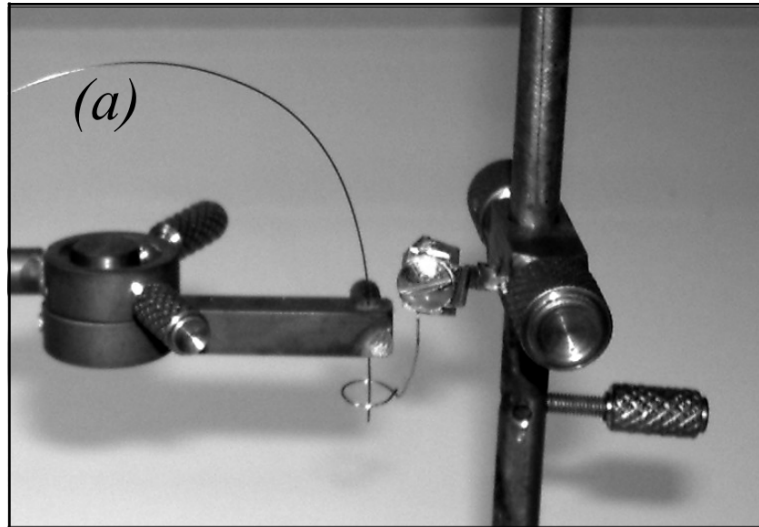


Figura 2.8: (a) Sistema utilizado na fabricação das pontas STM, (b) Dissolução da ponta de tungstênio até um quinto do diâmetro e (c) Dissolução da ponta até romper.

## 2.4 - Caracterização magnética

A caracterização magnética dos filmes foi realizada com o magnetômetro óptico Kerr utilizado sistematicamente neste trabalho. Medidas complementares, foram realizadas com o magnetômetro de gradiente campo alternado.

### 2.4.1 - Efeito Kerr Magneto-óptico

O efeito Kerr magneto-óptico é observado na reflexão da luz na superfície de materiais magnéticos e pode ser classificado de acordo com as componentes da magnetização, à qual é sensível, em relação ao plano de incidência da luz. Dessa forma o efeito Kerr pode ser classificado em três tipos, segundo a disposição espacial: transversal, longitudinal e polar. Na figura 2.9 isto é mostrado esquematicamente. O efeito Kerr polar é devido à componente da magnetização perpendicular ao plano da amostra. Já o efeito Kerr longitudinal é devido à componente da magnetização no plano da amostra e paralela ao plano de incidência da luz. Por último, o efeito Kerr transversal é sensível à componente da magnetização paralela à superfície do material e perpendicular ao plano de incidência da luz.

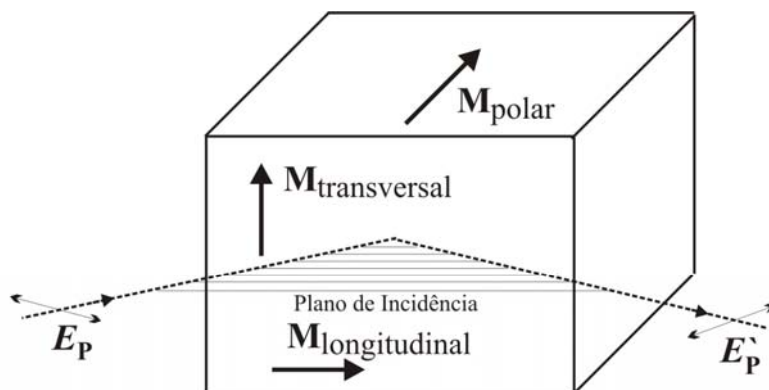


Figura 2.9: Geometria para o efeito Kerr transversal, longitudinal e polar.



#### 2.4.2 - Efeito Kerr Magneto-óptico (Experimental)

O magnetômetro óptico Kerr (MOKE) utilizado neste trabalho foi concebido e montado no LAM sendo este a principal ferramenta utilizada no estudo das propriedades magnéticas das amostras investigadas neste trabalho. Essa técnica foi escolhida por permitir, no caso específico da configuração utilizada, um preciso posicionamento em ângulo da amostra, não sofrer a interferência de porta-amostras e ser apropriada para medir amostras com pequena coercividade.

A construção do equipamento, esquematizada na figura 2.10, inclui um sistema diferencial de detecção de sinal óptico associada à técnica de amplificação síncrona. O feixe produzido por um diodo LASER, vermelho (638 nm), modulado externamente por uma fonte de onda quadrada com uma frequência de 8,7 kHz determinada por um gerador de função. A escolha desta faixa de frequência tem por objetivo estabelecer uma frequência de trabalho fora das faixas de ruído presentes no ambiente de trabalho. Este feixe passa pelo polarizador onde é fixada a direção de oscilação do campo elétrico. Após o polarizador, a luz incide num divisor com o objetivo de criar um sinal de referência enviado ao fotodiodo 1. Parte do feixe é enviado ao fotodiodo 1, e a outra parte do feixe atinge a amostra onde é refletido. A amostra é posicionada entre os pólos de um eletroímã sendo o campo magnético monitorado por uma sonda Hall. O campo magnético gerado pelo eletroímã fornece um campo máximo de aproximadamente 10 kOe.

O goniômetro que sustenta a amostra permite posicioná-la com precisão de décimo de grau. Depois de refletido o feixe passa pelo polarizador analisador. Dependendo da configuração escolhida é possível obter as duas componentes da magnetização no plano da amostra apenas variando o ângulo de análise como será demonstrado na seção 2.4.3. Após passar pelo polarizador-analisador, o feixe incide no fotodiodo 2 onde o sinal luminoso é convertido num sinal elétrico  $V(M)$ , que por sua vez é pré-amplificado antes de ser enviado ao amplificador síncrono (idem sinal do fotodiodo 1). Neste é calculada a diferença entre o sinal do fotodiodo 1 e do fotodiodo 2,  $\Delta V = V_{ref} - V(M)$ , onde  $V_{ref}$  é o sinal elétrico gerado e amplificado no fotodiodo 1.

A aquisição de dados foi realizada através de um computador com o programa HPVEE.

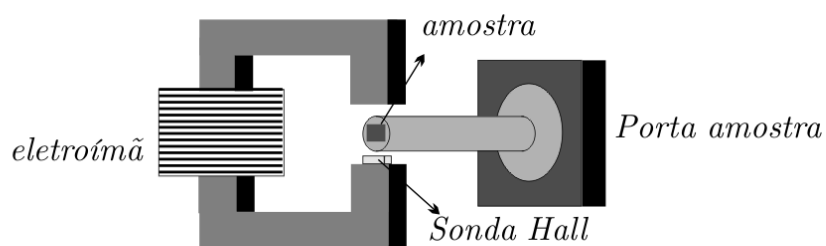
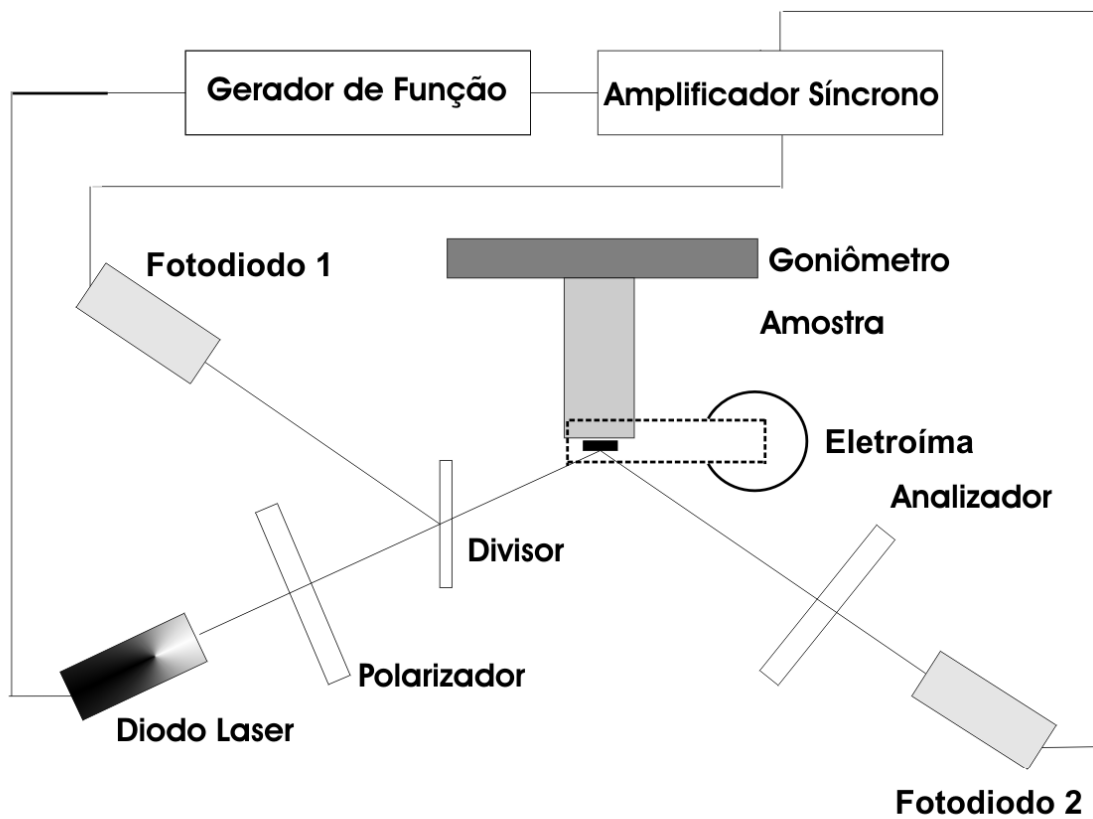


Figura 2.10: Diagrama esquemático do MOKE com o detalhamento do conjunto porta-amostra, eletroímã e amostra.

### 2.4.3 - Efeito Kerr Magneto-óptico (Aspectos Teóricos)

Para descrever o efeito magneto-óptico, vamos considerar uma luz monocromática (LASER), que incide sobre a amostra. A componente elétrica dessa onda pode ser descrita como:

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

onde  $\vec{K}_0$  é o vetor de onda do laser no meio,  $\omega$  é a frequência ( $K_0 = \omega n / c$ ), e  $\vec{r}$  e  $t$  são as coordenadas espaço-temporais. Essa onda passa pelo polarizador, que está orientado formando um ângulo  $\theta_p$  com a direção  $\vec{p}$ , então o vetor  $\vec{E}_0$  será:

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

onde  $\vec{s}$  e  $\vec{p}$  são os vetores unitários que determinam as direções da luz polarizada perpendicular e paralela ao plano de incidência, e  $\theta_p$  o ângulo entre  $\vec{p}$  e o eixo de transmissão do polarizador. Depois de passar pelo polarizador a luz incide na amostra e é refletida. A reflexão é representada pela matriz de Fresnel  $\mathbb{R}$  e a onda refletida será:

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

onde

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

Os elementos da matriz de Fresnel são os seguintes:

$$r_{pp} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + \frac{2in_1 n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 m_x Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)^2}, \quad (2.5)$$

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

$$r_{ps} = -\frac{in_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 + m_z \cos \theta_2) Q}{\cos \theta_2 (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)}, \quad (2.7)$$

$$r_{ps} = \frac{in_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 - m_z \cos \theta_2) Q}{\cos \theta_2 (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)}. \quad (2.8)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do ar e do filme, respectivamente,  $m_i$  é a magnetização na direção  $i$  e  $Q$  é a constante magneto-óptica que caracteriza o material e é proporcional a magnetização [37,38]. Após refletir na amostra o feixe atravessa o polarizador analisador. Assim, o campo que atinge o detector é dado por

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

Agora, substituindo as equações 2.4 e 2.5 na expressão 2.7 temos:

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

A intensidade normalizada da onda que chega ao detector será:

$$I = \frac{|\vec{E}_d|^2}{|\vec{E}_0|^2}. \quad (2.11)$$

## Capítulo 3

### Resultados experimentais I: morfologia e estrutura

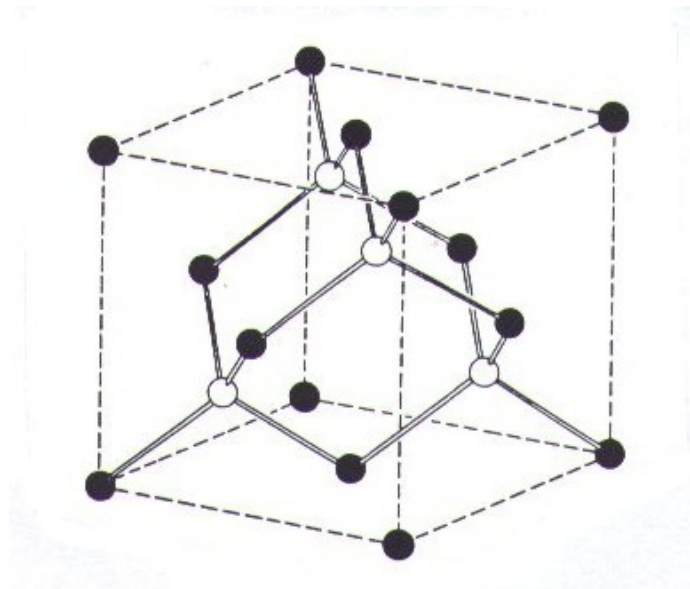
Neste capítulo serão apresentados os resultados da análise de superfície dos substratos e dos filmes finos de ferro. Mostraremos além disso os resultados referentes as caracterizações morfológicas e estruturais. Também neste capítulo será realizada uma discussão em torno dessas medidas.

O capítulo está disposto em cinco seções. A seguir, na seção 3.1 destacaremos aspectos relacionados com a estrutura cristalina do silício. Na seção 3.2, mostraremos a análise morfológica das superfícies Si(111) que permitiu classificar os substratos em dois tipos: Si(111)-monoatômico e Si(111)-poliatômico. A seção 3.3 apresenta o conjunto de filmes de ferro crescidos por “sputtering”. A seção 3.4 é dedicada a caracterização morfológica dos filmes finos de ferro. E na seção 3.5 mostraremos a caracterização estrutural feita por EXAFS.

### 3.1 – Silício (111).

Para compreender os diferentes fatores envolvidos no preparo de superfícies de silício com a formação de degraus atômicos é necessário ressaltar aspectos relacionados com sua estrutura cristalina.

Em um monocristal de silício, cada átomo está ligado a quatro outros átomos por ligações covalentes sendo que a disposição espacial das ligações subsequentes sofre sucessivamente, uma rotação de  $180^\circ$ . O resultado deste arranjo espacial é uma estrutura cristalina tipo diamante como mostrado na figura 3.1.



*Figura 3.1: Estrutura cristalográfica do silício*

A distribuição espacial dos átomos de silício no plano (111) “ideal”, ou seja, sem desvio, deve apresentar uma estrutura atômica com átomos equidistantes de  $3,8 \text{ \AA}$  como mostrado na figura 3.2(a). Porém, se o cristal não for “cortado” exatamente no plano (111) ocorre a formação de degraus. Estes degraus são mostrados em uma vista lateral em corte da superfície na figura 3.2(b) onde podemos verificar que estes apresentam uma altura de  $0,314 \text{ nm}$ , referente à distância entre dois planos atômicos.

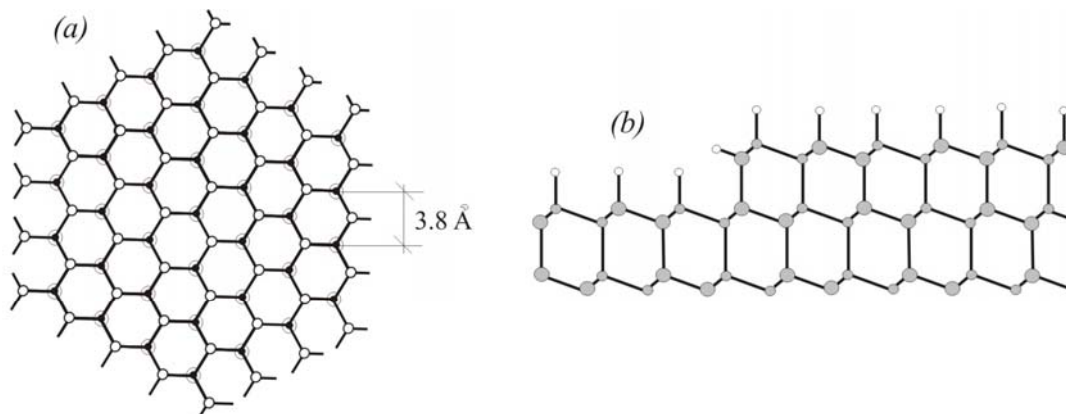


Figura 3.2: (a) Vista de topo da rede cristalina do Si(111) e (b) Vista em corte lateral da superfície com a formação de degrau.

### 3.2 – Superfícies de Si(111) com formação de degraus.

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações morfológica e estrutural dos substratos de Si(111). Este estudo permite classificar os mesmos em dois tipos, de acordo com a forma da superfície. Pois como já foi dito, as características superficiais dos substratos exercem grande influência nas propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas dos filmes crescidos sobre estes.

As lâminas de Si(111), após serem submetidas ao processo químico descrito na seção 2.1, foram classificadas em dois grupos segundo suas características topográficas:

**Grupo I** - substrato apresentado na figura 3.3(a), que será referido como substrato Si(111)-monoatômico, apresenta degraus com altura de 0,31 nm (equivalente a um plano atômico) e largura com distribuição média de aproximadamente 35 nm.

**Grupo II** - substrato apresentado na figura 3.3(b) referido como substrato Si(111)-poliatômico, possui uma topografia bastante distinta daquele do grupo I. Neste, observamos degraus empilhados com uma altura de 1.8 nm e largura de aproximadamente 180 nm.

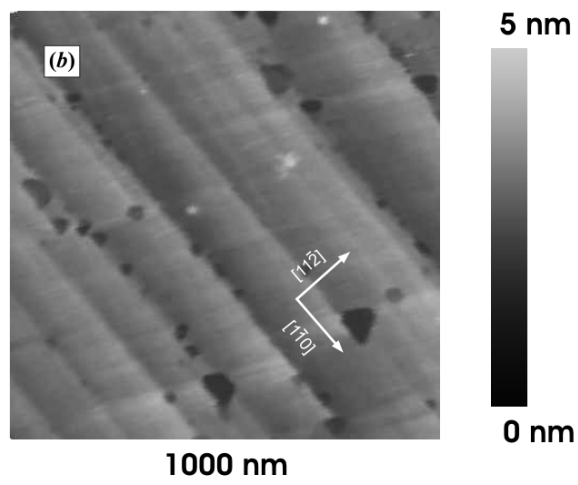
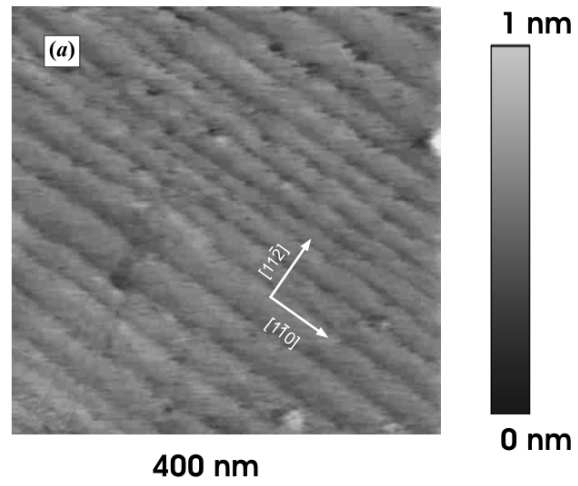


Figura 3.3: Imagem obtida por AFM da superfície de Si(111) com diferentes ângulos de corte; (a) formação de degraus monoatômicos, (b) formação de degraus poliatômicos.



A obtenção destes dois padrões distintos pode ser interpretada como uma consequência do ângulo de corte adotado para o substrato. Durante o processo no qual são produzidas as bolachas de silício verifica-se a prática corrente de obter substratos de Si(111) com um pequeno desvio em relação ao plano de crescimento (figura 3.4). Este desvio leva à formação de degraus cuja largura e altura dependem do ângulo de desvio  $\theta$ , formado com a direção [111].

A determinação do desvio na orientação dos substratos de silício pode ser realizada tanto pela análise das superfícies obtidas por AFM, quanto por difração de raios-X. Partindo da imagem de AFM mostrada na figura 3.3(a), podemos estimar a densidade superficial ou a quantidade de degraus monoatômicos observados nas superfícies Si(111) e determinar a largura dos mesmos. No caso foi possível estimar que a largura do degrau ( $L_{\text{DEGRAU}}$ ) é de 35 nm ao passo que a altura ( $h_{\text{DEGRAU}}$ ) é de aproximadamente 3,1 Å similar a dos terraços monoatômicos de uma superfície Si(111) padrão, ou seja, 3,14 Å. Assim, foi possível estimar o ângulo  $\theta$  a partir da seguinte relação geométrica:

$$\theta = \arctan \frac{h_{\text{DEGRAU}}}{L_{\text{DEGRAU}}},$$

ou seja,  $\theta = 0,5^\circ$ .

A confirmação do ângulo de desvio  $\theta$  foi obtida a partir de ensaios de difração de raios-X. Como a estrutura e a distância entre os átomos de silício é conhecida da literatura, sabemos que o ângulo de difração no plano (111) do silício para uma superfície Si(111) sem desvio na orientação é de  $14,216^\circ$ . Além disso, é estabelecido que o arranjo espacial dos átomos de silício se repete a cada  $120^\circ$  em torno da direção [111]. Deste modo, inclinou-se a amostra de  $0,5^\circ$  graus (ângulo de desvio esperado), posicionou-se o detector em  $\theta = 28,432^\circ$  e efetuou-se uma varredura em torno de  $\theta$  da amostra como mostrado na figura 3.5. Na condição em que o pico apresenta máxima amplitude, está ajustado o valor  $\theta$  de desvio. No caso presente este valor é o mesmo estimado por AFM, ou seja,  $\theta = 0,5^\circ$ .

Bolacha de Silício (111)

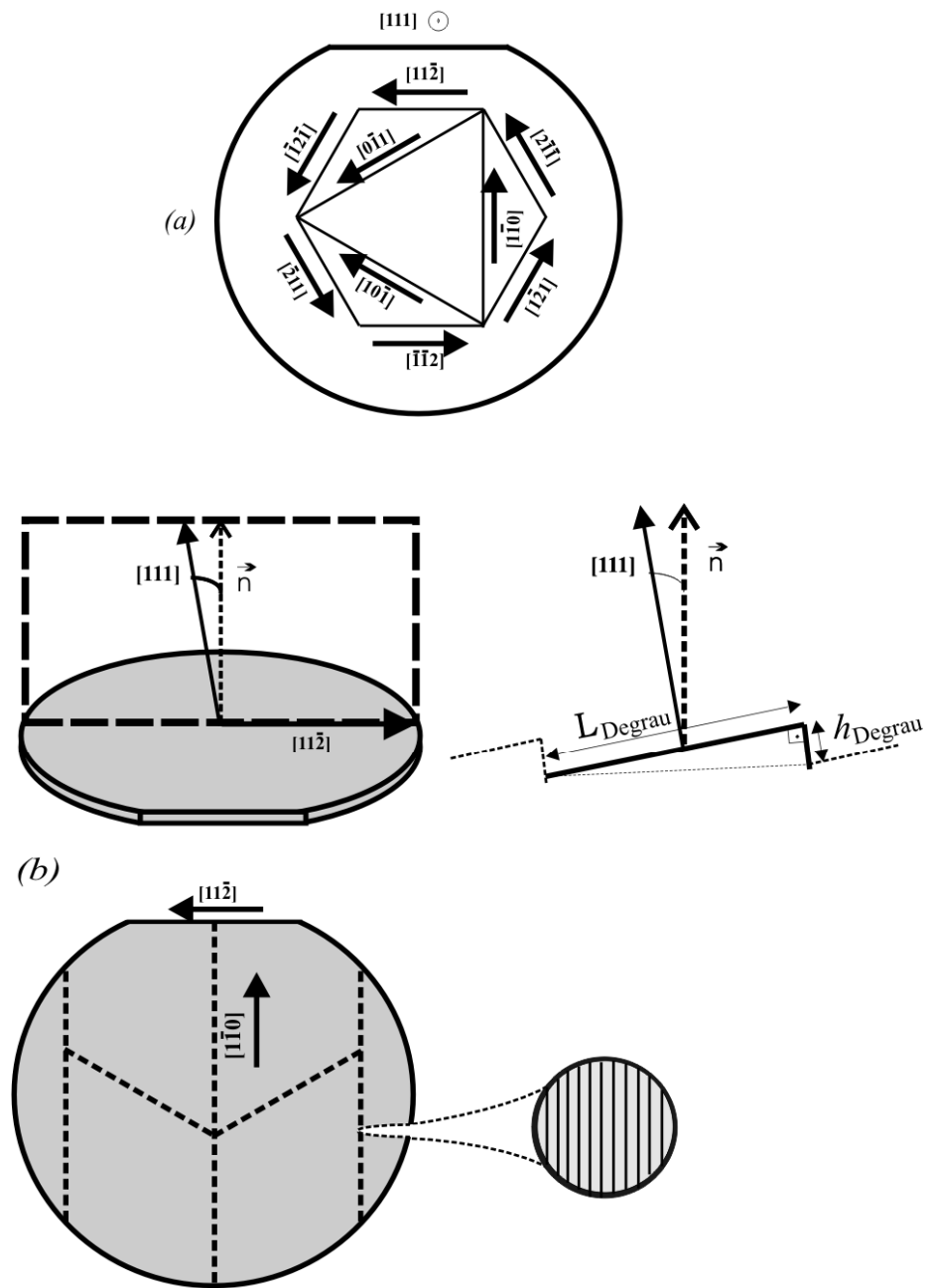


Figura 3.4: (a) Principais direções cristalográficas do silício; (b) Lâmina de silício com desvio na direção  $[111]$  e formação de degraus.

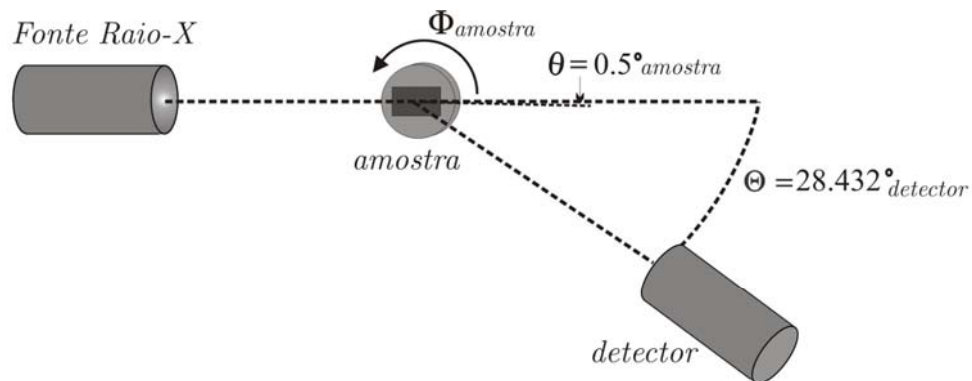


Figura 3.5: Determinação do desvio das lâminas de silício por difração de raios-X

No substrato Si(111)-monoatômico, como este ângulo de corte de  $0,5^\circ$  é projetado exatamente ao longo da direção  $[11\bar{2}]$ , os degraus são contínuos e não apresentam o efeito de empilhamento. Em contrapartida, o substrato apresentado na figura 3.3(b) embora tenha o mesmo desvio de  $0,5^\circ$ , possivelmente apresenta um desvio azimutal  $\phi$ , associado à direção  $[11\bar{2}]$ , gerando a quebra nos degraus e uma irregularidade dos mesmos, como ilustrado e verificado por AFM, nas figuras 3.6(a) e (b), respectivamente. Esse ângulo não é conhecido *a priori*.

Substratos com estruturas de degraus poliatômicos já foram relatados na literatura utilizando tanto o processo químico quanto os processos de tratamentos térmicos [41,19].

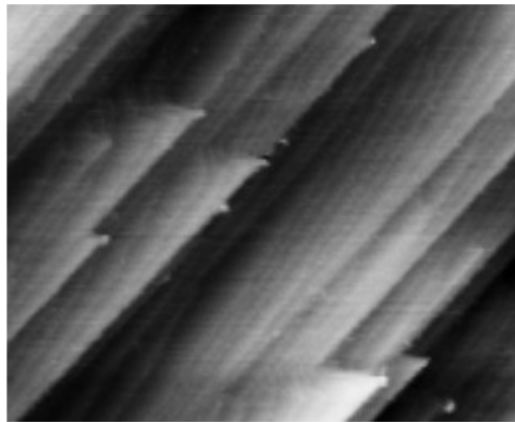
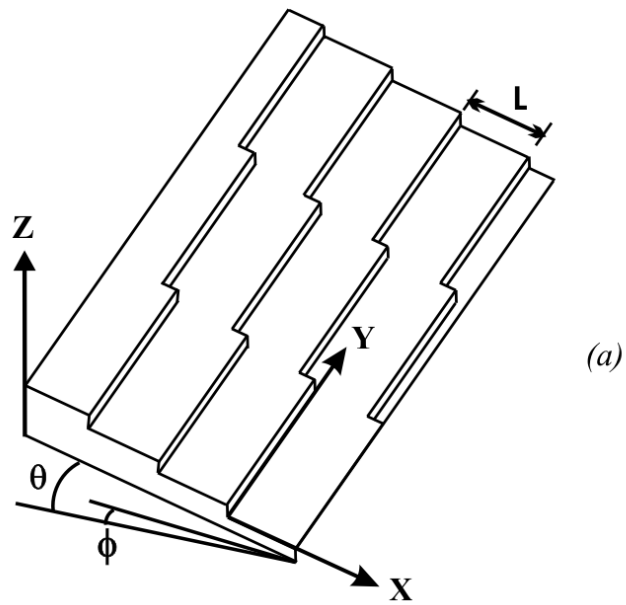


Figura 3.6: (a) Esquema da formação de degraus com desvio combinado nas direções polar e azimutal; (b) Imagem de STM com dimensões de 1000 X 800 nm, demonstrando a formação de degraus poliatômicos.

### **3.3 Deposição dos filmes finos de ferro.**

Após dominar o procedimento de limpeza dos substratos realizamos uma série de deposições preliminares, antes do crescimento dos filmes finos definitivos. Com o propósito de entender os processos envolvidos na formação dos filmes de ferro.

#### **3.3.1 - Ensaios preliminares.**

Durante os ensaios preliminares os substratos de silício foram colocados na câmara de deposição com os degraus alinhados tanto radial quanto tangencialmente ao sistema de deposição, como mostrado na figura 3.7. A morfologia da superfície dos filmes obtidos seguindo este procedimento pode ser observada com a seqüência de imagens na mesma figura. As flechas brancas indicam a orientação dos degraus atômicos do substrato enquanto que as pretas, a orientação preferencial de crescimento dos grãos. As imagens são referentes tanto aos degraus poliatômicos Fig. 3.7(a – d) quanto aos degraus monoatômicos Fig. 3.7(e – f). Nota-se que os grãos alongados estão dispostos em diferentes orientações com relação à direção dos degraus.

A morfologia e orientação dos grãos alongados das superfícies mostradas na figura 3.7 podem estar associadas, como será discutido a seguir, à orientação relativa entre os degraus do substrato e à direção do campo magnético produzido nos ímãs permanentes utilizados no alvo sputtering.

Na figura 2.3-(c) mostramos a configuração dos ímãs utilizados no presente trabalho onde podemos observar que existe na superfície da amostra uma componente do campo magnético induzida pelos ímãs permanentes. A intensidade do campo dependerá da distância alvo-amostra. Durante a deposição destes filmes preliminares havia uma componente do campo tangencial a superfície do substrato com módulo de 7 Oe, sendo que a separação alvo amostra foi de 6.5 cm.

Com base nestes ensaios e considerando a complexidade das múltiplas componentes da anisotropia que podem se fazer presentes em um sistema, optamos por dois conjuntos principais de amostras descritos a seguir.

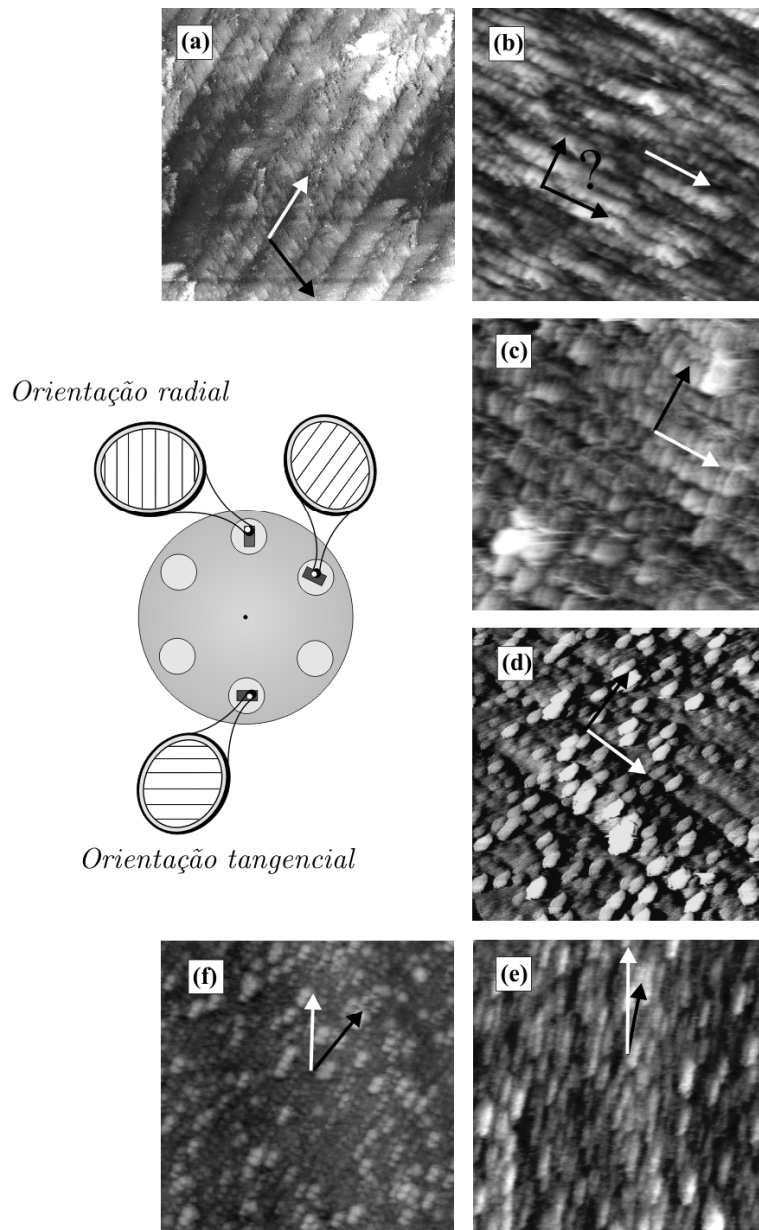
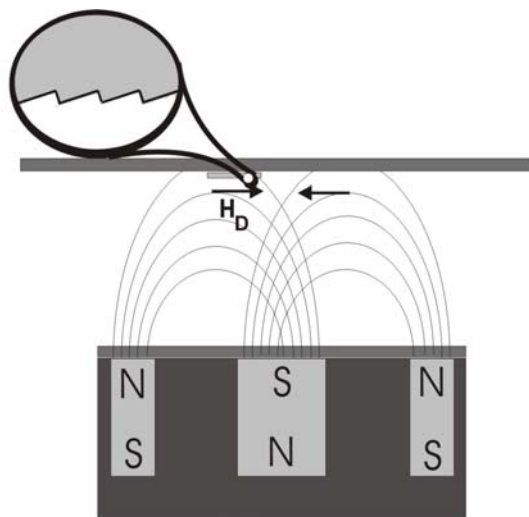


Figura 3.7: Esquema da orientação relativa entre os degraus atômicos e o sistema de deposição. Imagens (a-d), depósitos no sistema Si(111)-poloatômico e (e-f) depósitos no sistema Si(111)-monoatômico. As flechas brancas indicam a orientação dos degraus atômicos do substrato enquanto que as pretas, a orientação preferencial de crescimento dos grãos

O primeiro conjunto refere-se aos filmes de Fe crescidos sobre Si(111)-monoatômico. Nestes substratos foram crescidos filmes de ferro com espessuras de 1,5, 3, 6 e 12 nm. Durante a deposição, o substrato foi mantido a uma distância de 8.5 cm do alvo na tentativa de evitar o efeito da anisotropia induzida pelo sistema de deposição. Nesta distância o campo de deposição na superfície da amostra, induzido pelos ímãs permanentes, tem módulo inferior a 1 Oe.

O segundo conjunto refere-se aos filmes crescidos sobre Si(111)-poliatômico com degraus empilhados. Nestes substratos também foram crescidos filmes com espessuras de 1,5, 3, 6 e 12 nm. Durante a deposição os degraus foram orientados radiais ao sistema de deposição conforme ilustrado na figura 3.8. Um detalhamento da orientação relativa entre os degraus do substrato e o campo induzido pelos ímãs permanentes é mostrado na figura 3.8. A distância alvo amostra foi de 6,5 cm com campos de deposição de 7 Oe na superfície da amostra. A escolha desta geometria é uma tentativa de explorar o uso combinado do substrato Si(111)-poliatômico com a anisotropia induzida no sistema de deposição com vistas a obtenção de sistemas auto-organizados.



*Figura 3.8: Orientação relativa entre os degraus do sistema Si(111)-poliatômico e o campo induzido pelos ímãs permanentes.*

A seguir será utilizada a seguinte terminologia para se referir a estas amostras: o primeiro conjunto será tratado por sistema **Fe(x)/Si(111)-monoatômico** e o segundo por **Fe(x)/Si(111)-poliatômico**.

Todas as amostras investigadas neste trabalho foram mantidas em ambiente de argônio depois de depositadas, sendo retiradas deste ambiente somente na hora da série de medidas e devolvidas novamente tão logo concluídas. Este procedimento teve por objetivo reduzir os efeitos de uma possível oxidação das amostras.

### **3.4 – Morfologia dos filmes de Fe(x)/Si(111)-monoatômico e Fe(x)/Si(111)-poliatômico.**

Na figura 3.9 são apresentadas imagens de microscopia de tunelamento da superfície dos filmes de ferro, com espessuras de 1,5, 3, 6 e 12 nm. Ainda na mesma figura mostramos a imagem de AFM do substrato Si(111)-monoatômico no qual os filmes de ferro foram crescidos.

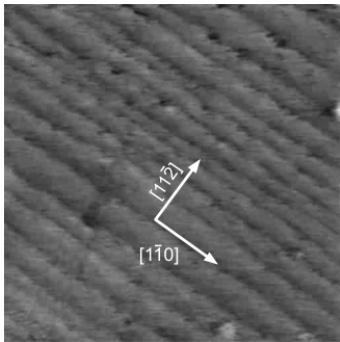
No filme mais fino, com 1.5 nm de espessura, podemos visualizar um certo contorno relativo à orientação dos degraus monoatômicos. Entretanto, isto não necessariamente implica que os centros de nucleação do ferro ocorram preferencialmente ao longo dos degraus. A imagem apresenta uma baixa resolução, muito possivelmente influenciada pela baixa condutividade da amostra nesta faixa de espessura limitando assim a visualização da estrutura mais fina com o uso da microscopia de tunelamento.

A imagem 3.9(b) mostra o filme de 3 nm de ferro, onde podemos observar grãos de 6 a 7 nm de diâmetro, crescidos aleatoriamente sobre o substrato. Esta distribuição aleatória sugere que a estrutura de degraus do substrato não favorece uma direção de crescimento preferencial dos grãos.

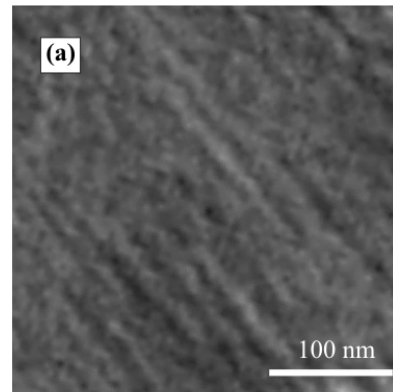
Para espessura de 6 nm os grãos apresentam diâmetros sutilmente maiores com larguras médias de 8 nm. Nota-se ainda, um aumento significativo na densidade dos mesmos. E por fim, o filme mais espesso, o de 12 nm, apresenta uma topografia bastante similar ao do filme de 6 nm. Os grãos apresentam uma distribuição aleatória na superfície do substrato, reforçando a hipótese que a altura dos degraus de apenas 0,31 nm exerce uma influência desprezível na formação do filme, quanto à anisotropia de forma.



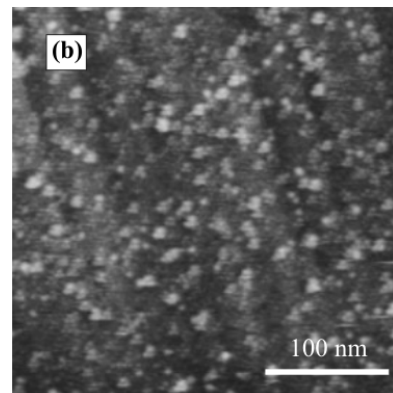
### Substrato Si(111)-monoatômico



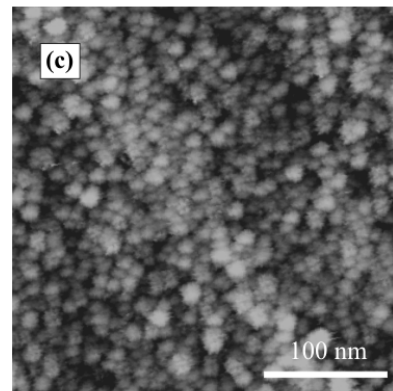
### Fe(x)Si(111)-monoatômico



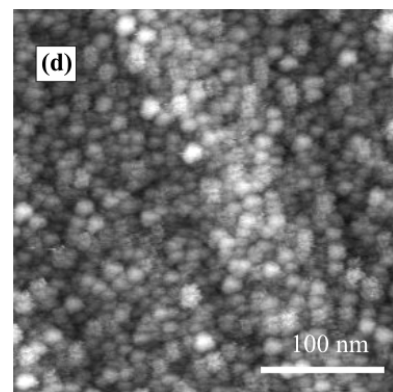
X= 1.5 nm



X= 3 nm



X= 6 nm



X= 12 nm

Figura 3.9: (a - d), Seqüência de imagens de 300 X 300 nm para diferentes espessuras de ferro depositado em substrato Si(111)-monoatômico.

Na figura 3.10 são apresentadas imagens de microscopia de tunelamento das superfícies dos filmes de ferro, com espessuras de 1,5, 3, 6 e 12 nm, assim como uma imagem de AFM do substrato Si(111)-poliatômico no qual os filmes de ferro foram crescidos.

A topografia destes filmes é muito diferente dos anteriores. Nestes evidenciamos a formação de estruturas de forma alongada, exceto para o filme mais fino, de 1,5 nm.

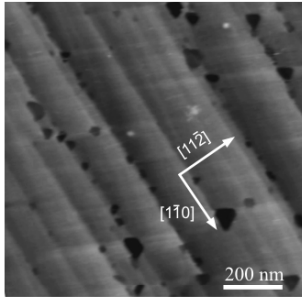
Para espessura de 1,5 nm podemos visualizar claramente a estrutura de degraus do substrato, algo esperado, considerando que a altura média dos degraus poliatômicos é de 1,8 nm, superior a espessura filme. Entretanto, a estrutura fina não está visível na imagem. Essa dificuldade pode ser interpretada como uma consequência do filme ser descontínuo e mais susceptível aos efeitos da oxidação. Outra hipótese é a ocorrência de reação na interface Fe/Si durante a deposição, levando à formação de um siliceto de ferro ou possivelmente nas etapas posteriores durante a caracterização “*ex-situ*” com a formação de siliceto de ferro oxidado.

O filme de 3 nm apresentou a formação de grãos alongados tanto perpendiculares aos degraus como paralelo aos mesmos, figura 3.10(b). Como podemos observar, metade destas estruturas de forma elíptica está orientada ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  com dimensões em torno de 20 nm  $\times$  50 nm. O resto das elipses estão orientadas ao longo da direção perpendicular aos degraus (direção  $[11\bar{2}]$ ) e são maiores, 30  $\times$  70 nm. Nota-se também, neste caso específico, que existe uma área efetiva de contato entre as estruturas.

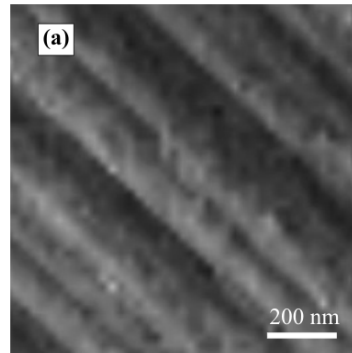
Para espessura de 6 nm verificamos que as estruturas menores observadas para o filme de 3 nm estão agora conectadas preferencialmente ao longo da direção  $[11\bar{2}]$  e podemos estimar seu tamanho em cerca de 170 nm de comprimento por 50 nm de largura, mas com uma certa ondulação. Por fim, para espessura de 12 nm as elipses estão bem definidas na direção  $[11\bar{2}]$  e apresentam dimensões de 180 nm de comprimento por 50 nm de largura.

Podemos observar, para todas as espessuras, que os filmes apresentam uma periodicidade causada pelos degraus do substrato. Essa influência é desejada e o fato da altura dos degraus ser maior que uma monocamada atômica é interessante, pois a sua influência poderá ser observada em filmes finos, em oposição a efeitos presentes somente no regime de filmes ultrafinos, além do que, esta matriz mostrou-se promissora para o crescimento de nanoestruturas ferromagnéticas auto organizadas em um substrato semiconductor.

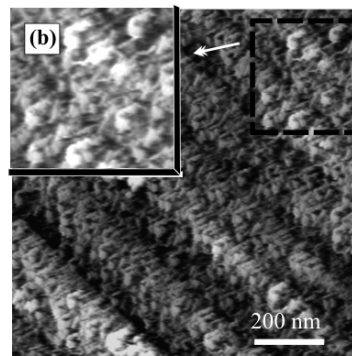
**Substrato Si(111)-poliatômico**



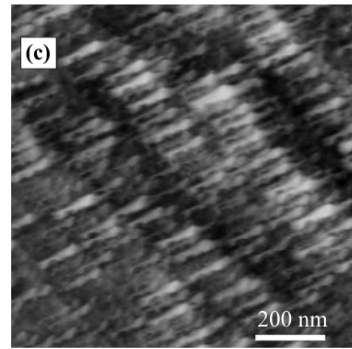
**Fe(x)/Si(111)-poliatômico**



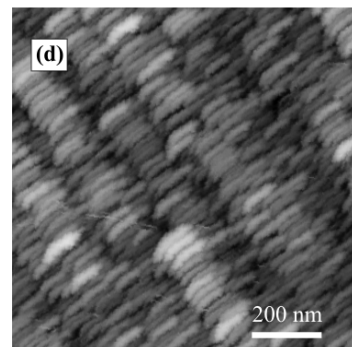
**X= 1.5 nm**



**X= 3 nm**



**X= 6 nm**



**X= 12 nm**

*Figura 3.10: (a - d), Seqüência de imagens de 1000 X 1000 nm para diferentes espessuras de ferro depositado em substrato Si(111)-poliatômico.*

### 3.5 - Espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS)

A partir dos resultados obtidos por microscopia de tunelamento, tornou-se fundamental a utilização de uma técnica que fornecesse informações sobre a estrutura dos filmes depositados. Também é fundamental conhecer as características físico-químicas ou seja, saber se as amostras estão oxidadas e a possível formação de silicetos. A técnica utilizada neste estudo foi a EXAFS.

As medidas de EXAFS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincotron - LNLS em Campinas, usando a linha de “X-ray absorption spectroscopy” (XAS). Durante as medidas foi utilizado um monocromador de Si(111) calibrado na borda *K* do Fe usando uma folha de ferro metálico. Os espectros obtidos para diferentes espessuras foram medidos em temperatura e atmosfera ambientes, usando um detector de Ge 15. Todas as amostras foram orientadas 45° com relação ao feixe incidente.

Na figura 3.11(a) é mostrado o espectro EXAFS das amostras crescidas no substrato com degraus monoatômicos juntamente com um espectro padrão do ferro bcc.

No espectro referente à espessura de 1,5 nm, a curva observada difere significativamente da curva padrão obtida para um ferro bcc. Por outro lado, não é uma curva característica de um óxido de ferro. Nossa hipótese é que tenha ocorrido a formação de um siliceto de ferro parcialmente ordenado, ou possivelmente a formação de mais de uma fase Fe-Si. Um dos possíveis candidatos é a fase Fe<sub>3</sub>Si [42].

Nos espectros relativos as espessuras de 3 e 6 nm verifica-se uma grande similaridade com o Fe metal, demonstrando que a estrutura dos filmes é bcc com uma pequena desordem. Na figura 3.11(b) podemos observar a transformada de fourier (TF) dos espectros. As espessuras 3 e 6 nm apresentam um espectro com parâmetros cristalográficos que correspondem às distâncias atômicas do ferro padrão. Nenhum traço de óxido é observado no espectro destas amostras.

Na figura 3.12(a) é mostrado o espectro EXAFS das amostras de ferro com espessuras de 1.5, 3 e 6 nm crescidas no substrato Si(111) poliatômico.

Na curva referente a espessura de 1.5 nm verificamos um espectro EXAFS característico de um óxido de ferro, com forma “sinusoidal” e baixa amplitude. A formação de um óxido é algo possível considerando que o substrato utilizado apresenta uma ondulação superior à

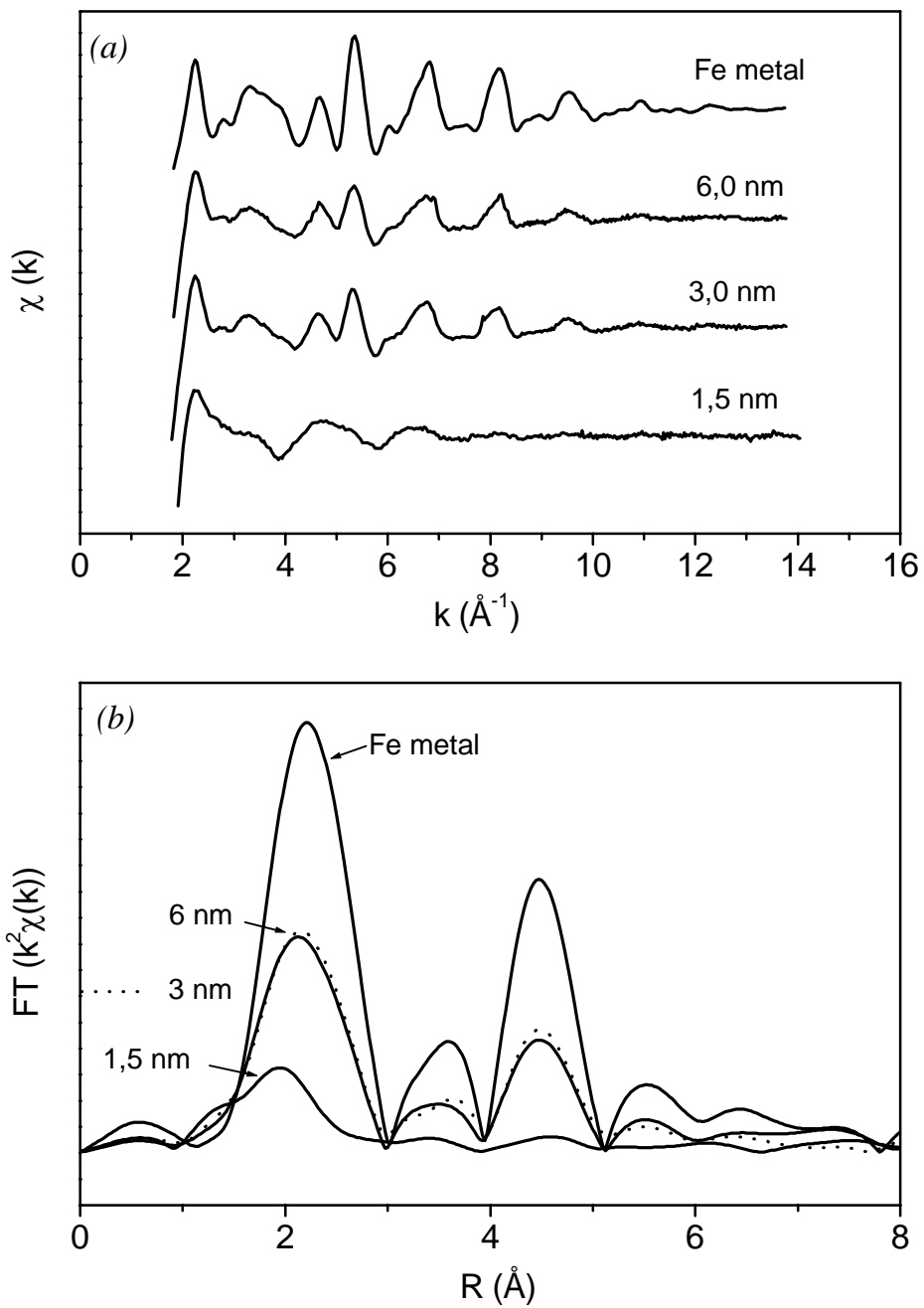


Figura 3.11: (a) Espectro EXAFS dos filmes  $Fe(x)/Si(111)$ -monoatômico; (b) Transformadas de Fourier dos espectros.

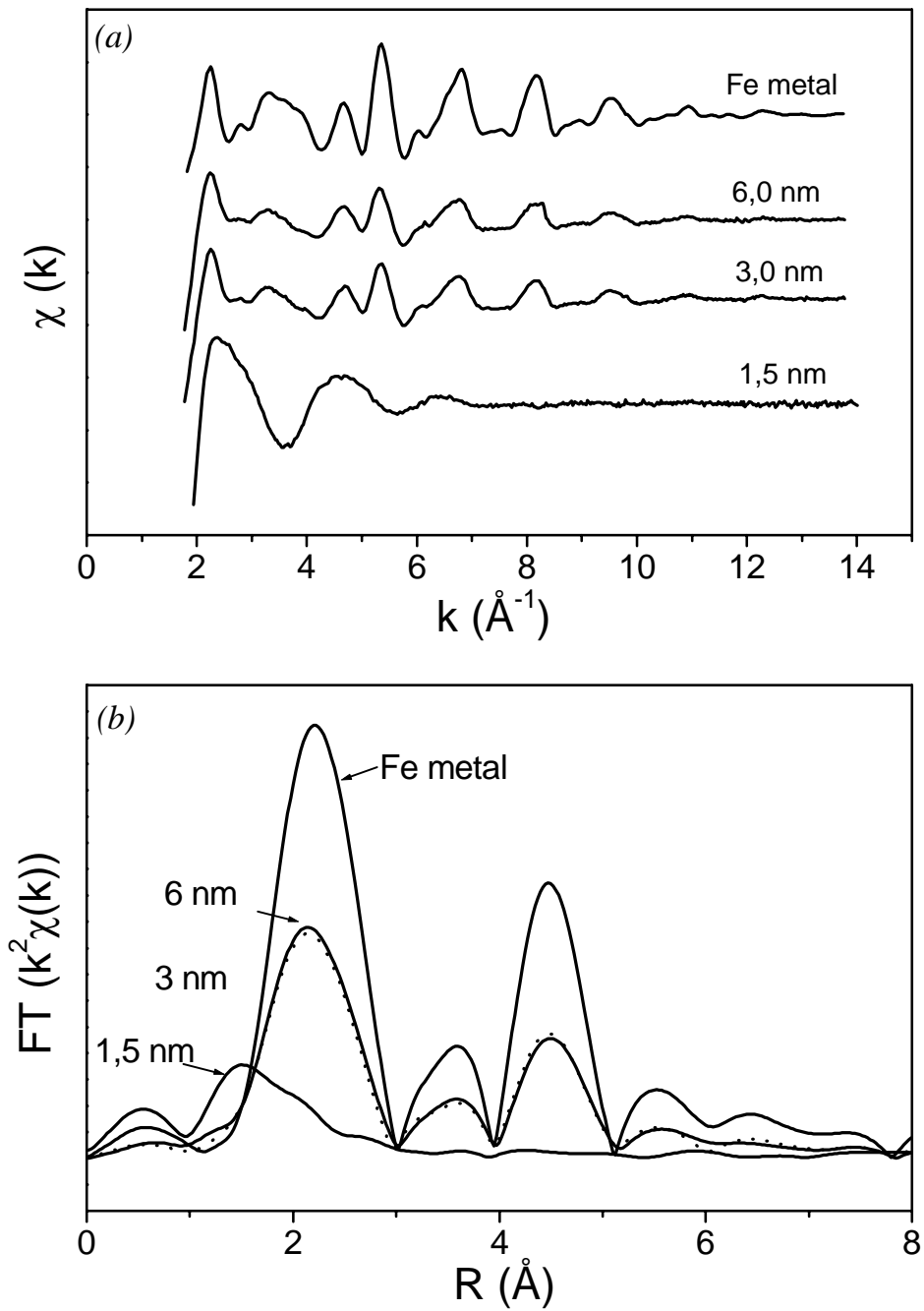


Figura 3.12: (a) Espectro EXAFS dos filmes  $Fe(x)/Si(111)$ -poliatômico; (b) Transformadas de Fourier dos espectros.

própria espessura do filme, gerando uma superfície descontínua e muito mais susceptível aos efeitos do oxigênio ambiente.

Já para as espessuras de 3 e 6 nm os espectros apresentam grande similaridade com o Fe metal, demonstrando que a estrutura dos filmes é bcc com uma pequena desordem. As TF dos mesmos espectros apresentam parâmetros cristalográficos que correspondem às distâncias atômicas do ferro padrão, mas com uma amplitude reduzida (figura 3.12 (b)). Esta pequena diferença verificada na amplitude do sinal EXAFS é algo aceitável tratando-se de filmes produzidos por “Sputtering”, que na maioria das vezes apresentam uma qualidade cristalográfica inferior a dos filmes crescidos via evaporação por canhão de elétrons.

As amostras com espessura de 12 nm não foram medidas devido ao reduzido tempo disponibilizado no LNLS. Procuramos priorizar as amostras mais finas na tentativa de estudar os efeitos de interface assim como os efeitos de uma possível oxidação. Entretanto, podemos extrapolar os resultados para espessura de 12 nm, com base na evolução apresentada pelos filmes estudados.

## Capítulo 4

Resultados experimentais II: comportamento magnético e discussão dos resultados.

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização magnética dos sistemas Fe(x)/Si(111)-monoatômico e Fe(x)/Si(111)-poliatômico, obtidos via magnetometro óptico Kerr (MOKE) e com magnetometro de gradiente de campo alternado (AGM). Também é realizada uma discussão em torno destas medidas.

O presente capítulo está disposto da seguinte forma: Na seção 4.1 mostramos o estudo do comportamento magnético feito com o MOKE e com AGM dos diferentes sistemas estudados. Na seção 4.2 é feita uma discussão dos resultados do capítulo, buscando traçar uma correspondência entre as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas das nanoestruturas obtidas.



## 4.1 - Caracterização Magnética

As medidas de magnetização foram realizadas via MOKE e AGM, sendo que a maioria dos resultados apresentados nesta seção foram obtidos pelo primeiro método. A técnica MOKE foi escolhida por permitir um controle mais preciso na rotação da amostra, fator este desejável no estudo de sistemas magnéticos anisotrópicos com grande sensibilidade em relação à direção dos seus eixos cristalográficos. Também por apresentar uma resolução em campo magnético inferior a 1 Oe, adequado para medir materiais magneticamente macios como é o caso de amostras de ferro.

As medidas foram realizadas utilizando a configuração transversal do sistema MOKE. Nesta geometria obtemos a componente transversal da magnetização em relação ao plano de incidência da luz e paralela ao campo aplicado (ver figura 2.9). Durante as medidas seguimos uma sistemática na rotação das amostras, rodando as mesmas em ângulos específicos de  $10^\circ$  sendo alterada somente nas regiões onde ocorrer uma mudança mais abrupta na forma das curvas. Na apresentação dos dados são mostradas as curvas de histerese obtidas com campo aplicado ao longo de três eixos cristalográficos do substrato de silício (figura 3.4): direção  $[1\bar{1}0]$  paralela aos degraus, direção  $[11\bar{2}]$  perpendicular aos degraus e uma direção intermediária  $[1\bar{1}0]$ . Um estudo mais detalhado das amostras que apresentam uma anisotropia magnética mais acentuada será mostrado com os dados do campo coercivo e da magnetização remanente em função do ângulo.

A apresentação dos resultados do comportamento magnético das amostras é feito seguindo os grupos já definidos: grupo I as crescidas em substratos com degraus monoatômicos e grupo II crescidas em substratos com degraus poliatômicos.

### 4.1.1 - Comportamento magnético do sistema Fe/Si(111)-monoatômico

As figuras 4.1 e 4.2 mostram uma série de curvas obtidas no MOKE ao longo de diferentes eixos cristalográficos do substrato e para diferentes espessuras do ferro. Para espessura de 1.5 nm, em particular, utilizamos tanto o AGM quanto o MOKE por duas

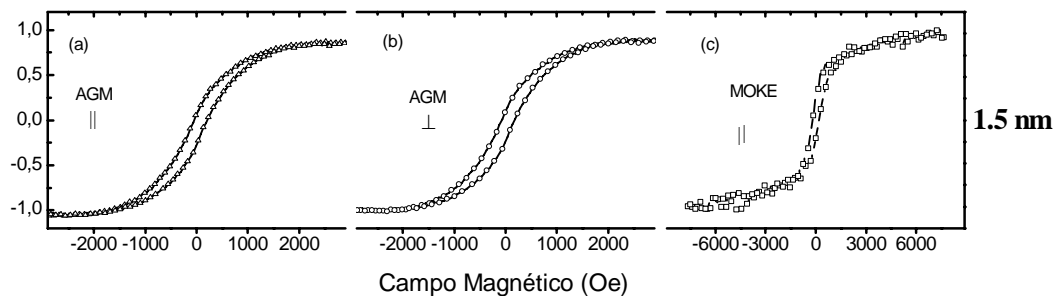


Figura 4.1: Curvas de histerese do sistema  $Fe(1.5 \text{ nm})/Si(111)$ -monoatômico obtidas no plano por MOKE e perpendicular e paralelo ao plano por AGM.

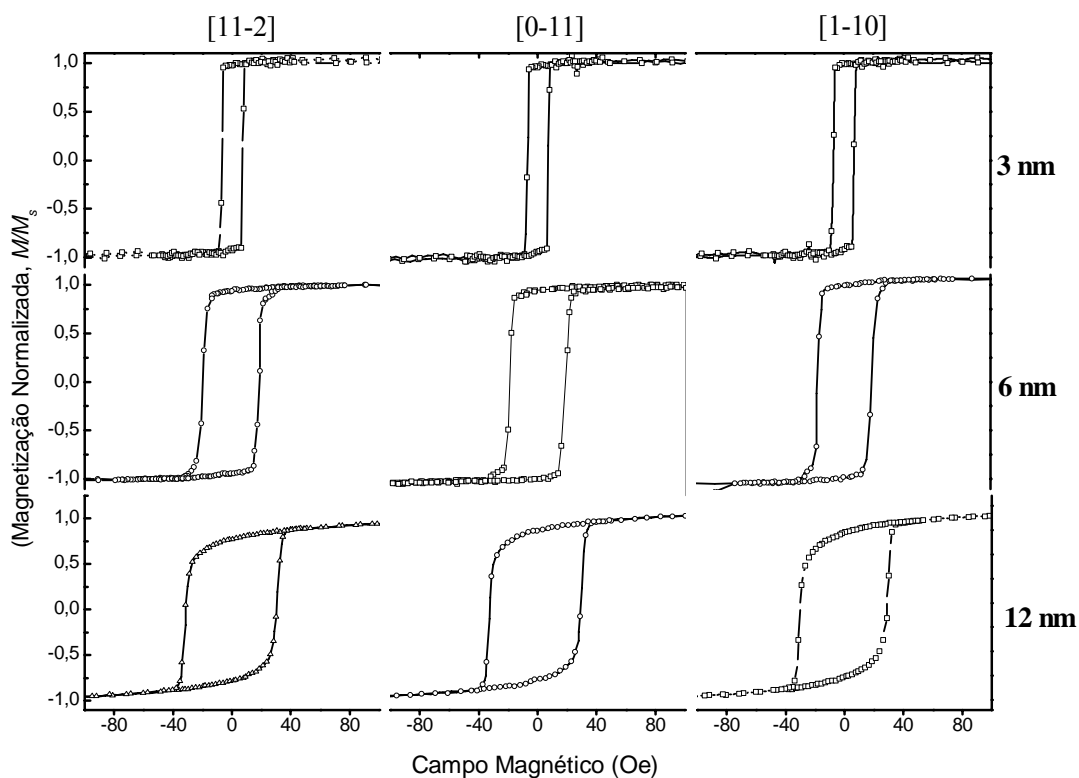


Figura 4.2: Curvas de histerese do sistema  $Fe(x)/Si(111)$ -monoatômico obtidas no plano por MOKE para diferentes direções cristalográficas do silício e diferentes espessuras de ferro.

razões: o AGM possui uma sensibilidade maior e permite medidas perpendiculares ao plano da amostra.

As figuras 4.1(a) e (b) mostram medidas paralela e perpendicular ao plano para a espessura de 1.5 nm obtidas no AGM, onde podemos constatar um comportamento magnético muito similar. Os laços exibem um alto campo de saturação e baixa remanência magnética comportamento característico de um sistema superparamagnético. Na figura 4.1(c) a curva de histerese, obtida no MOKE, visivelmente não está saturada para um campo de 8000 Oe reforçando esta hipótese. Por outro lado, não está descartada a possibilidade de um processo antiferromagnético devido a reação química na interface [43]. Uma outra possibilidade seria da magnetização estar alinhada perpendicular ao plano do filme, em função da baixa espessura do filme, suposição esta que não se verificou, após medidas de AGM.

Na figura 4.2 podemos observar que o filme com 3 nm de espessura apresentou resultados bem diferentes. A saturação das amostras ocorre em campos muito menores, em torno de 10~15 Oe e a razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação ( $M_r/M_s$ ), próxima de 0.95 embora o sistema mantenha uma semelhança entre as curvas medidas ao longo de diferentes direções no plano. Para espessuras superiores de 6 e 12 nm verificamos um incremento na coercividade, em torno de 22 Oe para amostra de 6 nm e de 30 Oe para espessura de 12 nm. Em contrapartida observamos uma redução da magnetização remanente para um valor de 0.75 na amostra mais espessa. Esta redução muito provavelmente está associada a um efeito de forma dos grãos que nesta espessura apresentam uma forma mais esférica reduzindo o campo desmagnetizante, permitindo que a magnetização saia parcialmente do plano. No trabalho realizado por Foss [44], é descrito o comportamento magnético de grãos de ferro com diâmetro de 10 nm crescidos de forma empilhada, onde foi constatado que a magnetização está orientada parcialmente fora do plano.

Estes dados sugerem que os resultados para as amostras depositadas sobre o substrato com degraus monoatômicos, onde o ferro cresceu na forma de grãos esféricos distribuídos aleatoriamente, indicam que a estrutura de degraus do substrato não influencia de forma significativa a morfologia do filme, como foi mostrado na seção 3.2, assim como o comportamento magnético do sistema.

#### 4.1.2 - Comportamento magnético do sistema Fe/Si(111)-poliatômico

Os filmes depositados sobre o substrato com degraus empilhados mostram um comportamento magnético bastante peculiar quando comparado ao observado para as amostras estudadas na seção anterior. Para o filme mais fino com espessura de 1.5 nm, nenhum sinal magnético foi observado tanto nas medidas de MOKE quanto nas de AGM incluindo medidas no plano da amostra e perpendicular ao plano. Esta resposta nula da magnetização provavelmente está vinculada a formação de algum óxido de ferro ou siliceto de ferro oxidado não magnético. Como a camada é muito fina, com espessura inferior a altura dos degraus, ocorre a formação de um filme descontínuo e portanto mais sujeito aos efeitos da oxidação. Diferente do filme de 1.5 nm depositado no substrato com degraus monoatômicos, onde temos a formação de um filme contínuo com a possível formação de um siliceto de ferro nas primeiras camadas (medidas EXAFS).

Curvas de histerese normalizadas para as espessuras de 3, 6 e 12 nm são mostradas na figura 4.3. Nesta figura estão as curvas obtidas ao longo dos eixos preferenciais de crescimento do ferro, direções  $[1\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}]$ , além da direção intermediária  $[0\bar{1}1]$ .

Para espessura de 3 nm temos uma anisotropia magnética significativa no plano da amostra. Ao longo da direção,  $[1\bar{1}0]$  a coercividade é de apenas 3 Oe, com uma razão  $M_r/M_s$  de 0,95. Já ao longo da direção  $[11\bar{2}]$  a coercividade é de 8.5 Oe com um valor de  $M_r/M_s$  de 0.7. Deve-se notar que estas duas direções coincidem com as duas direções preferenciais de crescimento do ferro como foi mostrado na figura 3.10(b) e portanto devem influenciar mais fortemente as propriedades magnéticas do filme.

O filme de 6 nm de espessura apresentou eixos fácil e duro da magnetização bem definidos. Ao longo da direção  $[11\bar{2}]$  temos uma curva bem quadrada com  $M_r/M_s$  próximo a 1, característico de um eixo fácil magnético. Cabe destacar que esta direção coincide com a direção preferencial de crescimento do ferro [figura 3.10-(c)]. Já ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  pode-se notar uma região de magnetização difícil com baixa remanência e campo coercivo.

Para espessura de 12 nm verificamos que a direção dos eixos fácil e duro são as mesmas observadas para amostra de 6 nm. Mas ocorre um incremento do campo coercivo ao longo

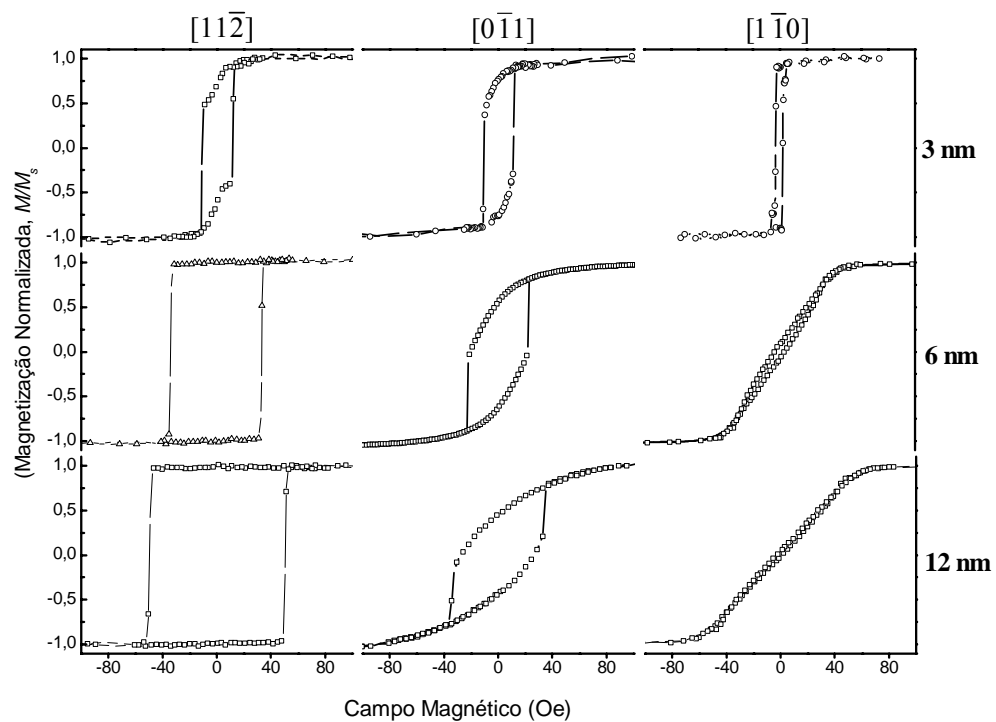


Figura 4.3: Curvas de histerese do sistema  $Fe(x)/Si(111)$ -poliatômico obtidas no plano por MOKE para diferentes direções cristalográficas do silício e diferentes espessuras de ferro.

eixo fácil passando para 45 Oe ao passo que para espessura da anterior era de 22 Oe. Além disso, o eixo duro de magnetização fica mais evidente com um valor de  $Mr/Ms$  nulo. Esta variação será discutida com detalhes no momento da simulação das curvas de histereses, capítulo 5.

Esses resultados permitem afirmar que o comportamento magnético do sistema é fortemente influenciado pela morfologia do mesmo, mostrando uma tendência da

magnetização espontânea do sistema estar orientada preferencialmente na direção em que os grãos são mais alongados. Contudo, mostrou-se necessário um estudo mais sistemático do sistema e curvas de histerese no plano foram medidas variando-se o ângulo de  $H$  em relação as direções cristalográficas a cada 10 graus.

Com base nos dados das curvas de histerese, construímos também gráficos de campo coercivo e magnetização remanente em função do ângulo. Na figura 4.4 temos então as medidas do campo coercivo em função do ângulo para as espessuras de 3, 6 e 12 nm. O ângulo  $\alpha$  foi definido como zero para  $H$  aplicado ao longo da direção  $[11\bar{2}]$ .

Através dos gráficos pode-se notar que com o incremento da espessura os mínimos observados para os ângulos de  $90^\circ$  e  $270^\circ$  tornaram-se mais pronunciados. Em contrapartida, os pontos de máximo em  $0^\circ$  e  $180^\circ$  passaram de 12 para 33 e subseqüentemente para 45 Oe. Este incremento está associado à anisotropia de forma que tornou-se maior com o aumento do tamanho das elipses orientadas perpendiculares aos degraus. Para espessura de 3 nm, nota-se que em torno dos mínimos ocorre um forte incremento da coercividade e uma subseqüente redução. Este efeito está vinculado à presença do crescimento preferencial do ferro em duas direções ortogonais, gerando uma competição entre duas anisotropias uniaxiais perpendiculares com uma certa interação devido a área de contato entre as elipses. Com o incremento da espessura para 6 e 12 nm a forma das curvas indica a presença de uma anisotropia uniaxial dominante. Uma interpretação mais detalhada do processo será dada no próximo capítulo com base no modelo fenomenológico utilizado.

Os gráficos de  $Mr/Ms$  apresentados na figura 4.5 sugerem também um comportamento diferenciado no caso da amostra de 3 nm. Podemos observar a presença de quatro máximos e quatro mínimos separados  $90^\circ$ , reforçando a idéia da competição entre duas anisotropias uniaxiais perpendiculares. Com o incremento da espessura (6 e 12 nm), os gráficos são semelhantes ao valor absoluto de uma curva senoidal, sugerindo que uma das anisotropias uniaxiais domina o sistema completamente.

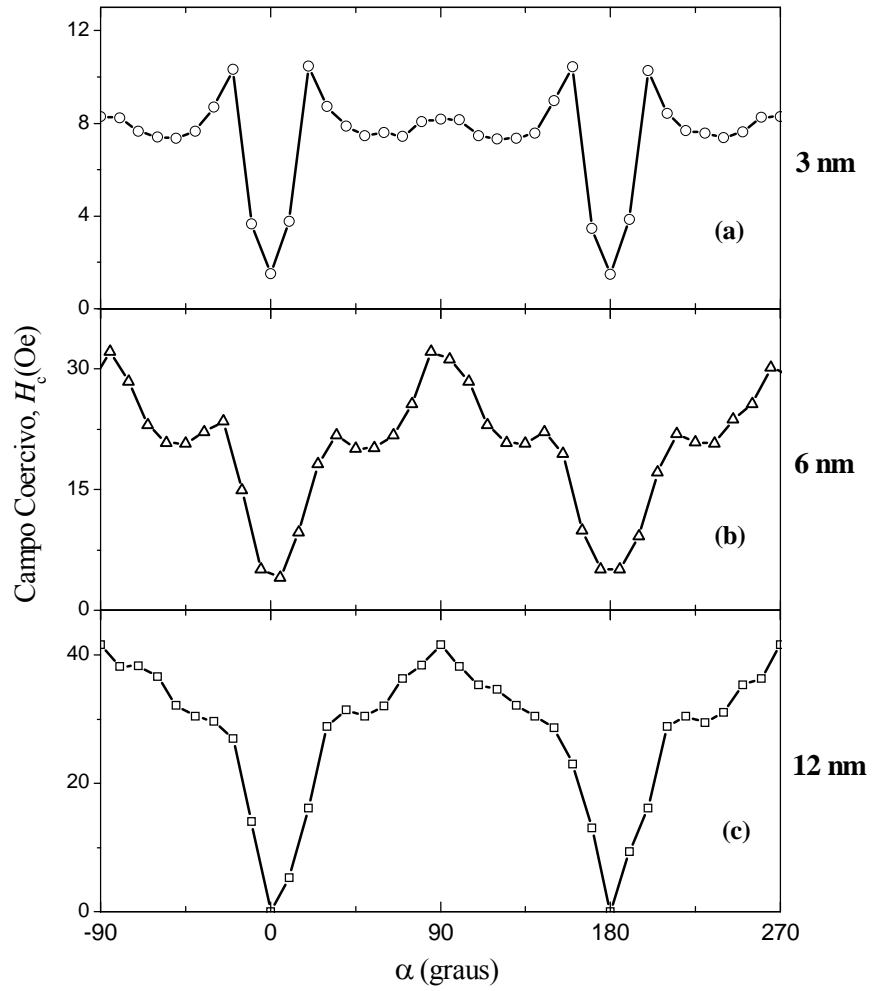


Figura 4.4: Dependência angular do campo coercivo com a direção do campo aplicado para o sistema  $Fe(x)/Si(111)$ -poliatômico. O ângulo 0 é definido como // a direção [1-10].

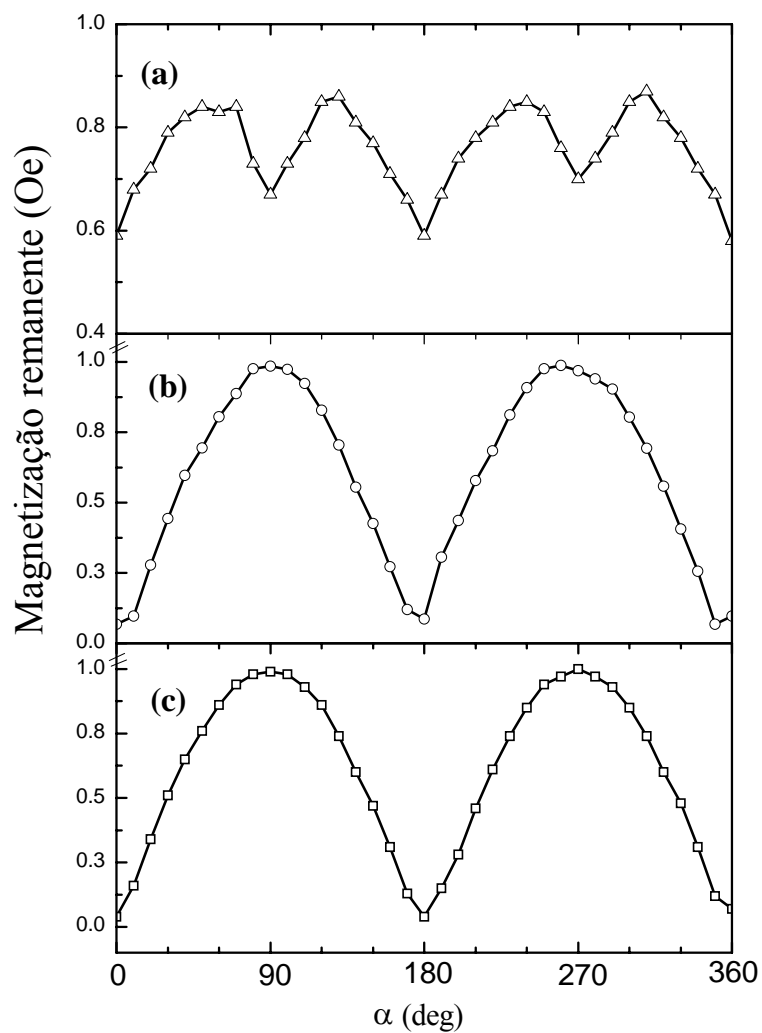


Figura 4.5: Dependência angular da magnetização remanente com a direção do campo aplicado para o sistema  $Fe(x)/Si(111)$ -poliatômico. O ângulo 0 é definido como // a direção [1-10].



## 4.2 Discussão dos Resultados

Os resultados apresentados até aqui mostram uma forte dependência entre a morfologia dos filmes crescidos e a topologia dos substratos, o que permite afirmar que dominando a técnica de preparo do substratos podemos obter nanoestruturas de ferro com morfologias completamente distintas. Os filmes crescidos no substrato Si(111)-monoatômico, na ausência dos efeitos do campo de deposição, apresentam grãos distribuídos aleatoriamente com uma certa variação do diâmetro em função da espessura do ferro. Mas ficou evidente que a altura do degraus do silício de apenas 0,31 nm não exerceu uma influência significativa nas estruturas morfológica e magnética destes. Por conseguinte, verificou-se que a resposta magnética em diferentes direções no plano, para cada uma das espessuras, não apresentou uma anisotropia magnética significativa.

Já nos filmes crescidos no substrato com degraus poliatômicos observou-se uma forte influência do substrato no crescimento do ferro. Para espessura de 1.5 nm nenhum sinal magnético foi observado em contraste com o filme de mesma espessura crescido no substrato Si(111)-monoatômico. Acreditamos que a degradação das propriedades magnéticas do filme tenha forte relação com a topografia do substrato, que no caso Si(111)-monoatômico gerou um filme contínuo em baixa espessura diferente do outro descontínuo, que tornou-se mais susceptível aos efeitos do oxigênio atmosférico gerando um óxido não magnético. Medidas EXAFS mostraram uma diferença estrutural significativa entre estas duas amostras. Na primeira ocorreu provavelmente, a formação de um siliceto de ferro enquanto que a segunda ficou totalmente oxidada. Isto demonstra que por mais cuidados que se tenha mantido, procurando deixar as amostras sempre em ambiente de argônio, no caso particular da amostra de 1,5 nm crescida no substrato Si(111)-poliatômico, a oxidação foi inevitável.

Para o limite de espessura superior, 12 nm, o filme apresentou uma periodicidade causada pelos degraus do substrato. A estrutura de grãos desenvolveu-se de forma alongada com dimensões bastante próximas à largura do degrau (180 nm), como observado também na espessura de 6 nm [figuras 3.10-(c) e (d)]. Nestas espessuras, o comprimento dos grãos fica limitado entre dois degraus. Cabe lembrar que durante a deposição os degraus foram

orientados radiais ao sistema de deposição numa tentativa de explorar o uso combinado de dois recursos:

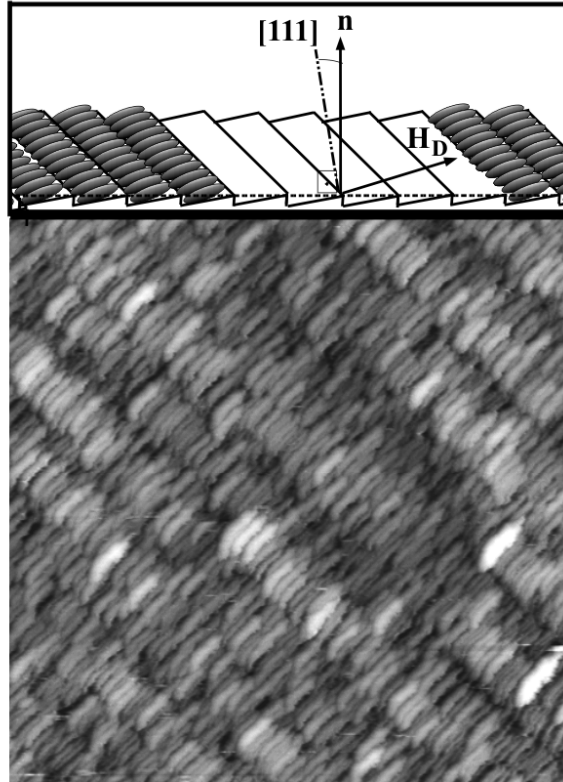
- (a) Uma superfície com degraus poliatômicos com altura de 1.8 nm capaz de exercer uma influência, ou seja, confinar os grãos e produzir um efeito só observado no regime dos filmes ultra-finos;
- (b) Explorar a anisotropia induzida pelo sistema de deposição, algo verificado nos ensaios preliminares e discutido na literatura como mostrado nos trabalhos de Teng e Ballard [45] e Fermin [46].

O trabalho de Teng e Ballard publicado no ano de 1986 relata o efeito da orientação do campo magnético do alvo de sputtering nas propriedades magnéticas e morfológicas de filmes finos de ligas de cobalto utilizados para gravação de dados. Neste trabalho é mostrada a obtenção de grãos alongados crescidos com campo magnético aplicado paralelamente durante a deposição. A dimensão dos mesmos é de 100 nm de comprimento por 30 nm de largura. Também é relatado que este crescimento preferencial induz uma anisotropia magnética uniaxial no sistema.

Outra observação importante diz respeito aos sistemas que apresentam o fenômeno de polarização por intercâmbio ou “exchange bias”. Uma das manifestações do fenômeno consiste no deslocamento em campo do ciclo de histerese de um material ferromagnético quando em contato atômico com um material antiferromagnético. Pois nestes sistemas vários trabalhos tiram proveito do campo induzido nos ímãs permanentes para induzir uma anisotropia magnética no material durante a deposição. O trabalho de Fermin [46], relata que um campo de apenas 5 Oe é suficiente para introduzir uma anisotropia magnética em sistemas NiFe/NiO.

Levando em conta a escolha de um substrato com um arranjo bidimensional, favorecido pela altura dos degraus de 1.8 nm, associado com um sistema de deposição capaz de induzir o crescimento preferencial dos grãos, obtemos um importante arranjo de nanoestruturas como mostrado na figura 4.6.

A figura 4.6 destaca a superfície do filme de 12 nm, onde a distribuição das nanoestruturas ocorre com uma certa organização, limitada pela distância entre dois degraus do substrato gerando estruturas repetitivas em escala nanométrica. Este importante



*Figura 4.6: Imagem de STM de 1800 X 1800 nm do filme Fe(12nm)Si(111)-poliatômico. Acima uma ilustração idealizada do crescimento.*

resultado constitui uma ferramenta inovadora na obtenção de nanoestruturas auto-organizadas.

A discussão dos resultados obtidos a partir do comportamento magnético dos sistemas  $\text{Fe}(x)\text{Si}(111)$ -monoatômico e  $\text{Fe}(x)\text{Si}(111)$ -poliatômico é feita juntamente com o modelo fenomenológico descrito no próximo capítulo.

## Capítulo 5

### Um modelo para o Comportamento Magnético

Neste capítulo é apresentado o modelo fenomenológico empregado na análise dos resultados. Cada termo da energia considerado no modelo é previamente discutido, embora todos sejam conhecidos na literatura. As curvas obtidas com a simulação, utilizando o programa computacional desenvolvido pelo Dr. Julian Geshev, são então comparadas com as curvas de histerese experimentais dos sistemas Fe(x)/Si(111)-monoatômico e Fe(x)/Si(111)-poliatômico.

#### 5.1 - Anisotropia Magnética

Os materiais ferromagnéticos apresentam comportamentos relacionados com sua disposição espacial, que podem ou não, favorecer uma orientação preferencial para a magnetização espontânea. O favorecimento leva ao que nós chamamos de anisotropia magnética [47,48]. Nos filmes finos, em particular, esta anisotropia torna-se mais acentuada na medida que a espessura do material é reduzida, a contribuição da assimetria local nas superfícies e interfaces começa a se fazer sentir [49-61]. Deste modo, estas contribuições para anisotropia, que não são significativas em materiais massivos, tornam-se fundamentais para o comportamento magnético. Logo, uma boa expressão geral para energia livre do sistema deve ser uma função muito sensível aos detalhes da estrutura e portanto deve incluir termos que, para um sistema massivo, são desprezíveis.

A fim de descrever o comportamento magnético dos sistemas Fe(x)/Si(111)-monoatômico e Fe(x)/Si(111)-poliatômico são discutidas as principais manifestações da anisotropia magnética considerada no modelo fenomenológico usado para interpretar os dados experimentais.

### 5.1.1 - Anisotropia Magnetocristalina Cúbica

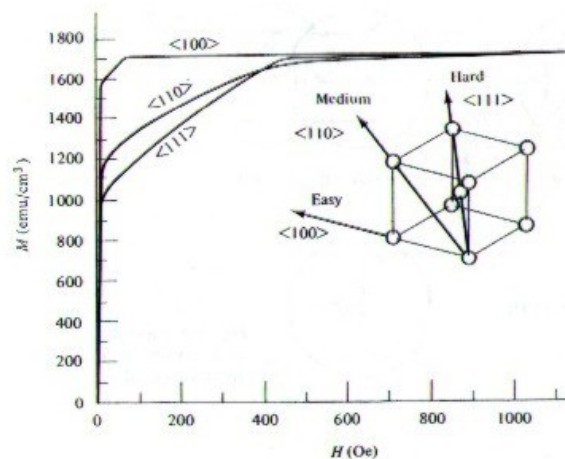
Para cristais cúbicos como o ferro, geralmente a anisotropia magnetocristalina está presente. Trata-se de uma orientação preferencial da magnetização em relação aos eixos ou planos do cristal de que o material é formado.

A energia de anisotropia magnetocristalina pode ser escrita como uma expansão em série dos cossenos diretores  $\alpha_i$  da magnetização de saturação  $\mathbf{M}_s$ , com relação aos eixos de coordenadas no sistema cartesiano,

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots, \quad 5.1$$

onde  $K_0, K_1, K_2, \dots$ , são constantes de anisotropia para um material em particular e  $\alpha_1 = \sin\theta \cos\varphi, \alpha_2 = \sin\theta \sin\varphi$  e  $\alpha_3 = \cos\theta$  são os cossenos diretores da magnetização e  $\theta$  e  $\varphi$  os ângulos polar e azimutal respectivamente. A temperatura ambiente, para o ferro,  $K_1 = 4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = 5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  [48,62].

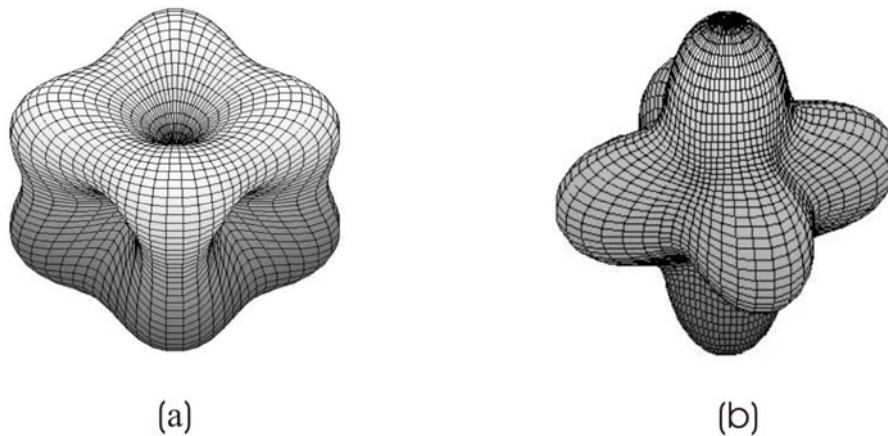
Na figura 5.1 observa-se as curvas de magnetização para o ferro com o campo aplicado



*Figura 5.1: Extraído da referência [48].*

em diferentes direções em relação a uma amostra monocristalina massiva.

Percebe-se que para saturar a amostra na direção [100], um campo menor que 100 Oe é suficiente. Nas direções [110] e [111] a amostra satura com um campo próximo de 400 Oe. Além disso a própria forma da curva é diferente nos três casos. Diz-se que a direção [100] para o ferro é um eixo fácil por saturar com um campo menor que nas outras direções. Quando  $K_1 > 0$ , existem seis direções equivalentes de mínima energia ao longo dos principais eixos cúbicos, isto é, nas direções  $\langle 100 \rangle$ , e oito de energia máxima ao longo das diagonais do cubo [111]. Se  $K_1 < 0$ , as direções de máximo e mínimo da energia são invertidas, isto é, são oito direções fáceis do tipo [111] e seis direções “duras” do tipo [100]. Na figura 5.2 apresentamos contornos tridimensionais de energia para o cristal cubico de ferro quando: (a),  $K_1 > 0$ , e (b)  $K_1 < 0$ , considerando  $K_2 = 0$  [63].



*Figura 5.2: Contornos tridimensionais de energia para o cristal cubico de ferro.*

*(a),  $K_1 > 0$ , e (b)  $K_1 < 0$ , considerando  $K_2 = 0$*

Quando ambos os termos  $K_1$  e  $K_2$  são importantes, as direções de fácil, intermediária e difícil da magnetização assumem várias combinações possíveis de  $K_1$  e  $K_2$ , conforme apresentado na tabela 5.1.

*Tabela 5.1. Direções de fácil, intermediária e difícil magnetização, assim como os campos de anisotropia correspondentes para o caso de anisotropia cúbica [64].*

$K_1^c$	+	+	+	-	-	-
$K_2^c$	$+\infty$ to $-9K_1^c/4$	$-9K_1^c/4$ to $-9K_1^c$	$-9K_1^c$ to $-\infty$	$-\infty$ to $9 K_1^c /4$	$9 K_1^c /4$ to $9 K_1^c $	$9 K_1^c $ to $+\infty$
eixo fácil	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
eixo intermediário	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
eixo duro	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$H_A$	$2K_1^c / M_s$		$\frac{4}{3}(K_1^c + \frac{1}{3}K_2^c) / M_s$		$(K_1^c + \frac{1}{2}K_2^c) / M_s$	

$H_A$  é o campo de anisotropia.

### 5.1.2 - Anisotropia de Forma

Em filmes finos, devido a baixa dimensionalidade, a anisotropia de forma é uma das principais contribuições para anisotropia magnética total do sistema e sempre deve ser levada em conta. Esta anisotropia está relacionada com a energia magnetostática originada por um campo antiparalelo à magnetização, que surge dentro do material ferromagnético devido à própria magnetização, produzindo pólos em sua superfície. Estes pólos representam um campo contrário à magnetização, sendo chamado portanto de campo desmagnetizante  $H_d$ . Este campo depende somente da magnetização e da geometria da amostra e sua intensidade é dada por

$$H_d = N_d M, \quad 5.2$$

onde  $N_d$ , é o coeficiente de desmagnetização e depende da direção da magnetização, sendo menor na direção onde o material é mais alongado. Como o campo desmagnetizante possui



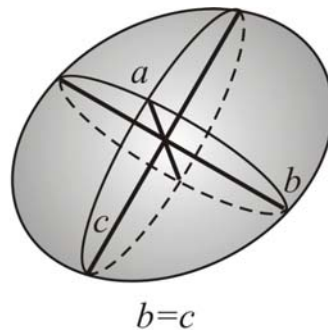
uma determinada energia, a magnetização irá permanecer nesta direção na ausência de campo magnético externo. Essa energia, chamada magnetostática, é dada por

$$E = 1/2 N_d M^2 \quad 5.3$$

Os cálculos para os fatores de desmagnetização  $N_d$  foram feitos por Osborn [64] e Stoner [65], para esferóides. Aqui vamos destacar dois esferóides de interesse na descrição das amostras investigadas.

### **Esferóide oblato**

Como podemos observar na figura 5.3, trata-se de uma esfera reduzida em uma direção mas com dois eixos principais iguais, ou seja  $b = c$  e  $a < c$ .



*Figura 5.3: Esferóide oblato*

No caso limite, em que a altura é muito menor do que a largura, o mesmo apresenta forma geométrica similar a de um filme fino.

Osborn [64] encontrou os valores individuais para os coeficiente de desmagnetização deste esferóide, sendo que a soma dos mesmos é  $4\pi$ ,

$$N_a = \frac{4\pi r^2}{r^2 - 1} \left( 1 - \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1}} \arcsen \frac{\sqrt{r^2 - 1}}{r} \right), \quad 5.4$$

$$N_b = N_c = \frac{4\pi - N_a}{2}, \quad 5.5$$

No caso limite em que  $r$  é muito grande, o esferóide oblato torna-se semelhante a um filme fino e obtemos os seguintes valores para  $N_a$ ,  $N_b$  e  $N_c$

$$N_a \cong 4\pi, \quad 5.6$$

$$N_b = N_c = \frac{\pi^2}{r}. \quad 5.7$$

Podemos observar nas relações acima que o coeficiente de desmagnetização no plano achatado do esferóide é praticamente nulo, enquanto que na direção normal possui um valor constante. Assim, a magnetização tem uma forte tendência a ficar no plano para minimizar a energia magnetostática.

Agora, substituindo o valor obtido para o coeficiente desmagnetizante na expressão 5.3, chegamos a uma expressão para energia desmagnetizante de um esferóide oblato com forma geométrica similar de um filme fino:

$$E_{oblato} = 2\pi M_s^2, \quad 5.8$$

ou na forma vetorial,

$$E_{oblato} = 2\pi (\hat{n} \cdot \mathbf{M})^2, \quad 5.9$$

onde  $\hat{n}$  é o versor normal ao plano definido pelos eixos longos do esferóide.

### Esferóide prolato

Como podemos observar na figura 5.4, trata-se de uma esfera alongada em uma direção, agora com eixos  $a > b = c$ .

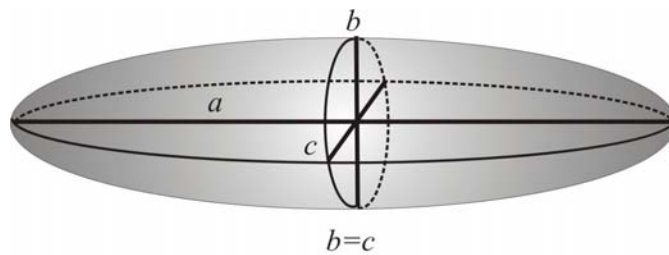


Figura 5.4: Esferóide prolato

Neste caso o fator desmagnetizante para uma amostra magnetizada na direção do eixo  $a$  é dada por:

$$N_a = \frac{4\pi}{r^2 - 1} \left( \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1}} \ln \left( r + \sqrt{r^2 - 1} \right) - 1 \right), \quad 5.10$$

$$N_b = N_c = \frac{4\pi - N_a}{2}, \quad 5.11$$

substituindo o valor obtido para o coeficiente desmagnetizante na expressão 5.10, chegamos a uma expressão para energia desmagnetizante de um esferóide prolato com forma geométrica similar aos grãos de ferro alongados, encontrados no sistema Fe(x)/Si(111)-poliatômico:

$$E_{prolato} = -K_u \left( \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{u}}{M} \right)^2, \text{ onde} \quad 5.12$$

$$K_u = -\frac{1}{2}(N_b - N_a)M^2. \quad 5.13$$

Esta energia contribuirá na expressão para energia livre, introduzindo um termo referente a anisotropia uniaxial gerada pelos grãos alongados (esferóides prolatos).

### 5.1.3 - Energia de acoplamento de troca.

Esta energia está vinculada com o acoplamento que existe entre dois momentos magnéticos  $\mathbf{M}_s^A$  e  $\mathbf{M}_s^B$ , como constatado nos filmes de 3 nm do sistema Fe(x)/Si(111)-poliatômico. Esta interação ocorre por meio da área efetiva de contato entre cada par de grãos alongados [Figura 3.10-(b)], e a energia correspondente pode ser expressa por

$$E_{int} = -J_E \mathbf{M}_s^A \cdot \mathbf{M}_s^B / M_s^2, \quad 5.14$$

sendo que  $J_E$  é a constante de acoplamento [66].

### 5.1.4 - Energia de Zeeman

A energia de Zeeman está vinculada com a densidade de energia associada ao campo externo aplicado,

$$E_{zeeman} = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H}. \quad 5.15$$

Esta energia força a magnetização alinhar-se com o campo externo.

## 5.2 - Análise do comportamento magnético do sistema Fe(x)/Si(111)-monoatômico.

Nesta seção apresentaremos o modelo e a simulação das curvas de histerese para as espessuras de 3, 6 e 12 nm de ferro para o sistema Si(111) monoatômico. Não tentaremos modelar as curvas para espessura de 1.5 nm pois as medidas de EXAFS não foram conclusivas em definir qual siliceto de ferro formou-se na interface.

O modelo fenomenológico usado para interpretar os dados experimentais do sistema Fe(x)/Si(111)-monoatômico, apresentados na seção 4.6, leva em consideração um filme com morfologia granular, como observado por STM (figura 3.7), e com estrutura cristalina cúbica revelada por XAS. Para direção e magnitude fixas de  $\mathbf{H}$ , negligenciando os efeitos de ativação térmica e considerando só rotação coerente da magnetização, a energia livre total por volume  $E$  pode ser escrita como:

$$E = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad 5.16$$

$$+ K_d (\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{n} / M_s)^2 - \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H},$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são as duas primeiras constantes da anisotropia cúbica e os últimos dois termos referem-se à energia desmagnetizante ( com constante  $K_d$  ) e à energia de Zeeman, respectivamente. O vetor unitário  $\mathbf{n}$  representa a direção normal ao plano do filme.

Em campo aplicado nulo, sem anisotropia uniaxial, e para rotação da magnetização no plano (111), pode facilmente ser demonstrado que a anisotropia é dada só por  $K_2$ , com eixo fácil ao longo das três projeções do eixos do cubo no mesmo plano para  $K_2$  positivo e ao longo das três projeções do eixos do cubo no plano (111) para  $K_2$  negativo.

Assumindo os valores de  $M_s$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_d$ , e  $\mathbf{H}$ , a direção de equilíbrio estático de  $\mathbf{M}_s$  pode ser calculada a partir da equação 5.16 encontrando os ângulos azimutal e polar em coordenadas esféricas para os quais a  $E$  é um mínimo; a projeção de  $\mathbf{M}_s$  ao longo da direção do campo dá a magnetização do filme naquela direção. O procedimento de minimização da energia utilizado aqui é descrito no artigo de Cougo, et. al. [67].

Em todos cálculos, para espessuras de 3, 6 e 12 nm, foram utilizados os valores usuais de  $M_s$  e  $K_1$  para o ferro em temperatura ambiente, isto é,  $M_s = 1708 \text{ emu/cm}^3$  e  $K_1 = 4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  [48,62]. O vetor  $\mathbf{n}$  foi assumido como sendo paralelo a direção [111].

As curvas de histerese para este sistema foram calculadas considerando que a amostra consiste de 1800 partículas de Fe não interagentes com textura [111] e orientação cristalina randômica no plano do filme, cada uma caracterizada pela energia como fornecida pela equação 5.16. Estas partículas (grãos), são consideradas como sendo esferóides com forma oblata. Esta forma geométrica foi assumida no modelo com base nas imagens de microscopia de tunelamento (figura 3.7).

Como mostrado na figura 5.3, e dito na seção 5.1.2 o esferóide com forma oblata é um elipsóide para o qual dois dos eixos principais são iguais, ou seja  $a = b$  e  $c < a$ , se  $N_a$ ,  $N_b$  e  $N_c$  são os valores particulares dos fatores de desmagnetização ao longo dos eixos  $a$ ,  $b$  ou  $c$ , respectivamente, Então  $N_a + N_b + N_c = 4\pi$ . A constante de anisotropia desmagnetizante (a anisotropia é uma plano fácil neste caso) é da forma  $K_d = \frac{1}{2}(N_a + N_c)M_s^2$ , onde  $N_c > N_a$ .

As curvas obtidas com as simulações são mostradas na figura 5.5 com as respectivas curvas experimentais. Os valores para  $K_1$  e  $K_2$  assumidos no modelo foram  $K_2 = 2.56 \times 10^4$  erg/cm<sup>3</sup> e  $K_2/K_1 = 0.053$  para todas as espessuras. Os valores de  $K_d$  em particular estão na tabela 5.2 e dependem da razão entre a altura e a largura dos esferóides que por sua vez depende da espessura do filme.

Usando a equação 5.2, nós podemos determinar os valores de  $H_d$  apresentados na tabela 5.2, correspondentes às constantes de anisotropia desmagnetizante de partículas com razões axiais  $c/a$  diferentes para cada espessura do filme. Com o acréscimo na espessura dos filmes os grãos tornam-se mais esféricos reduzindo o valor de  $H_d$ . Os valores de  $c/a$  encontrados na tabela 5.2 apresentam uma ótima concordância com a estimativa do tamanho médio dos grãos de ferro para cada espessura feito por STM. Assim, o número de parâmetros livres usados para modelar o comportamento magnético da amostra reduz-se só para um, ou seja,  $K_2$ . Como pode ser visto, há um ótimo acordo entre os resultados experimentais e as curvas modeladas para o sistema magneticamente isotrópico. A pequena discrepância notada na quadratura das curvas pode estar associada a uma possível interação entre grãos não considerada em nosso cálculo.

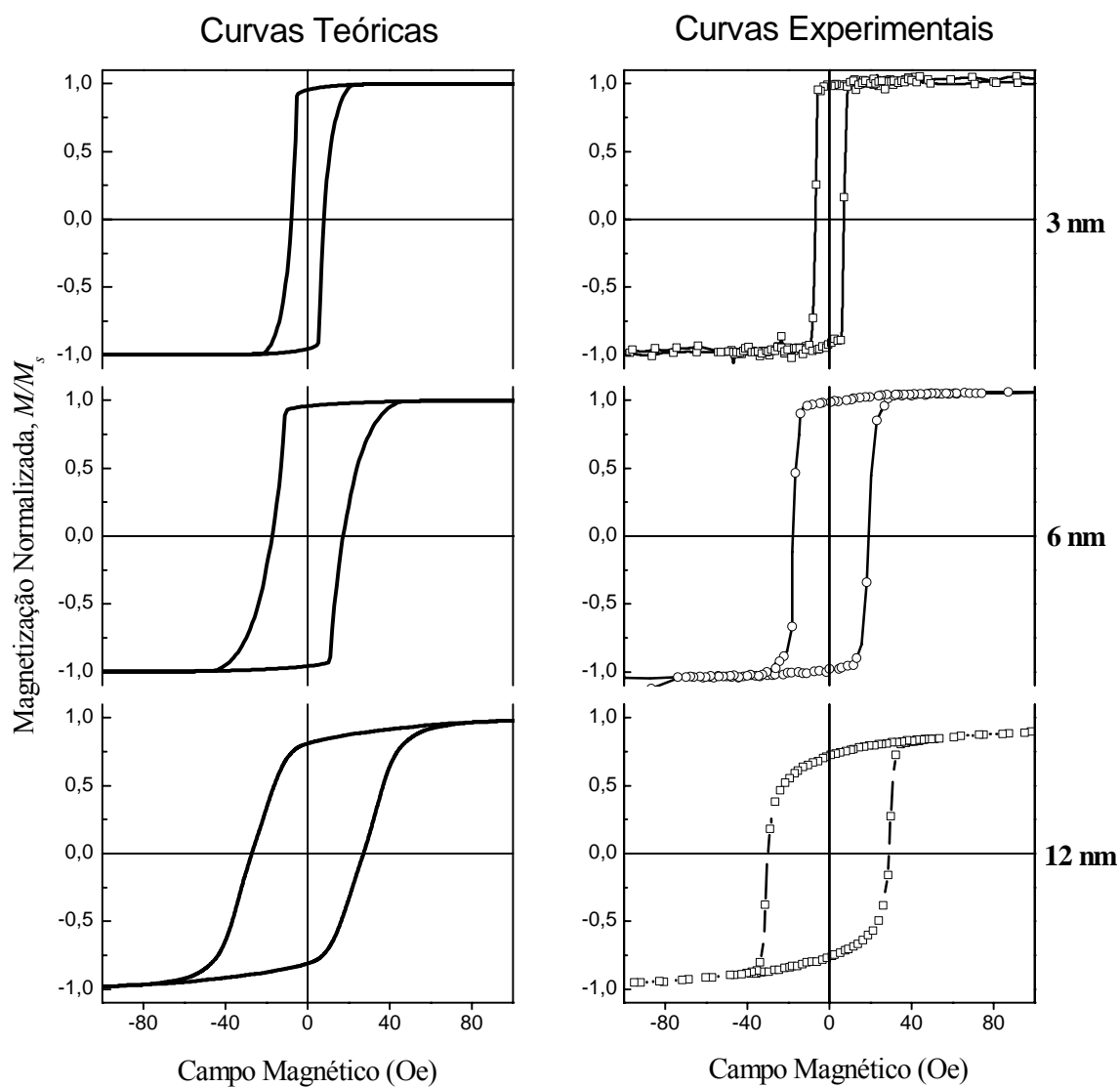


Figura 5.5: Curvas de histerese do sistema  $Fe(x)/Si(111)$ -monoatômico obtidas no plano por MOKE para diferentes direções cristalográficas do silício e diferentes espessuras de ferro. (a) modelo; (b) experimento.

TABLE 5.2. Valor dos parâmetros utilizados nos melhores ajustes.

Fe (nm)	$H_d$ (kOe)	razão axial $c/a$ (calculada)	$c/a \pm 0.1$ STM
3	7.46	0,47	0,41
6	3.47	0,68	0,70
12	1.12	0,95	1.0

### 5.3 - Análise do comportamento magnético do sistema Fe(x)/Si(111)-poliatômico.

Baseado nas imagens de STM e nas informações a respeito da estrutura atômica obtidas por XAS, bem como nas discussões feitas no capítulo 4, assumimos o seguinte modelo para descrever o comportamento magnético do sistema Fe(x)/Si(111)-poliatômico. Vamos considerar o filme de ferro como um sistema magneticamente heterogêneo composto de duas partes, denotadas como A e B, constituídas por partículas magnéticas alongadas com forma geométrica similar a um esferóide prolato, cuja anisotropia contém os termos uniaxial e da anisotropia magnetocristalina cúbica. As partículas de cada parte são todas idênticas e alinhadas, as partículas A são alinhadas na direção  $[1\bar{1}0]$  e as partículas B na direção  $[11\bar{2}]$ , com vetores magnetização  $\mathbf{M}_s^i$  (onde  $M_s^i = M_s^{\text{Fe}}$ ,  $i = A$  ou B), e volumes  $V_i$ , respectivamente. Cada partícula A é acoplada com uma partícula B somente através da área de contato efetivo entre elas  $\sigma_{\text{eff}}$ . Para direção e magnitudes fixas de  $\mathbf{H}$ , negligenciando os efeitos de ativação térmica e considerando apenas rotação coerente da magnetização, a energia livre total deste sistema é

$$E = V_A E_A + V_B E_B + \sigma_{\text{eff}} E_{\text{int}} \quad 5.17$$

As energias individuais  $E_i$  são da forma



$$E_i = K_1^i (\alpha_{1,i}^2 \alpha_{2,i}^2 + \alpha_{2,i}^2 \alpha_{3,i}^2 + \alpha_{3,i}^2 \alpha_{1,i}^2) + K_2^i (\alpha_{1,i}^2 \alpha_{2,i}^2 \alpha_{3,i}^2) - K_u^i (M_s^i \cdot \mathbf{u}_1 / M_s)^2 + K_{d,i}^{eff} (M_s^i \cdot \mathbf{n} / M_s)^2 - M_s^i \cdot \mathbf{H}, \quad 5.18$$

onde  $K_1^i$  e  $K_2^i$  são as duas primeiras constantes da anisotropia cúbica,  $K_u^i$  são as constantes da anisotropia uniaxial e os últimos dois termos referem-se à energia desmagnetizante (com constantes  $K_{d,i}^{eff}$ ) e à energia de Zeeman, respectivamente. Os vetores unitários  $\mathbf{u}_1$  e  $\mathbf{n}$  representam os eixos da anisotropia uniaxial e a direção normal ao plano do filme respectivamente. O último termo na Eq.(5.17), isto é,

$$E_{\text{int}} = -J_E \mathbf{M}_s^A \cdot \mathbf{M}_s^B / M_s^2, \quad 5.19$$

é a energia de acoplamento de troca com  $J_E$  sendo a constante de acoplamento ferromagnético efetiva.

Os campos efetivos usados são os de anisotropia cúbicas,  $H_1^i = 2K_1^i / M_s$  e  $H_2^i = 2K_2^i / M_s$ , o campo de anisotropia uniaxial  $H_u^A = 2K_u^i / M_s$ , o desmagnetizante efetivo (o qual contém qualquer contribuição da anisotropia de superfície),  $H_{d,i}^{eff} = 4\pi M_s^{eff}$ , e o de acoplamento de troca,  $H_E = \sigma_{eff} J_E / (V_A M_s)$ . Para rotação da magnetização no plano (111), a anisotropia cúbica é dada só por  $K_2$ . Entretanto, para sistemas com superfícies vicinal,  $K_1$  também deve ser levado em conta na equação 5.3. Pois nestes casos,  $\mathbf{u}_A \parallel [1\bar{1}0]$  e  $\mathbf{u}_B \parallel [11\bar{2}]$ , e o desvio de  $0,5^\circ$  da superfície vicinal deve ser levado em conta considerando os ângulos polar e azimutal de  $\mathbf{n}$  como sendo  $55.2^\circ$  e  $45^\circ$ , respectivamente.

As curvas obtidas com o modelo teórico são apresentadas na figura 5.6 juntamente com as respectivas curvas experimentais, onde podemos verificar uma ótima concordância na forma das curvas. Os resultados incluem simulações ao longo de diferentes direções cristalográficas, para as três espessuras estudadas. Os parâmetros não comuns à todas espessuras utilizados neste ajuste estão na tabela 5.3.

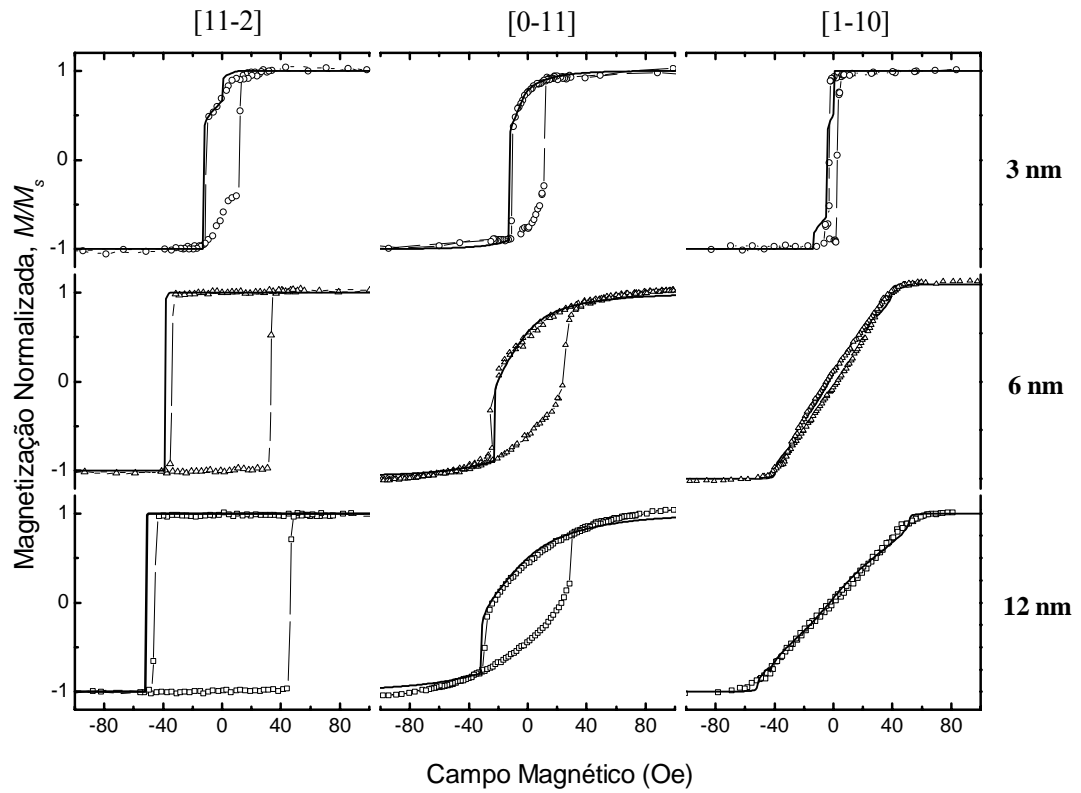


Figura 5.6: Curvas de histerese do sistema  $Fe(x)/Si(111)$ -poliatômico obtidas no plano por MOKE para diferentes direções cristalográficas do silício e diferentes espessuras de ferro. As linhas cheias são referentes ao modelo e as pontilhadas ao resultado experimental.

TABLE 5.3: Parâmetros utilizados nos melhores ajustes.

Fe (nm)	$H_u^A$ (Oe)	$H_u^B$ (Oe)	$H_E$ (Oe)	$V_B/V_A$
3	9	13.5	3.8	1.5
6	0	41	0	—
12	0	55	0	—

No caso da espessura de 3 nm, o modelo consegue reproduzir a tendência das direções  $[1\bar{1}0]$  e  $[11\bar{2}]$  serem eixos preferenciais da magnetização. A característica principal é a alta remanência em ambas as direções. Este comportamento está diretamente relacionado com o crescimento preferencial do ferro ao longo destas duas direções como mostrado na figura 3.8 (b). Além disso, os campos coercivos das curvas são muito bem ajustados pelo modelo. Ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$  o valor é 1/3 inferior ao valor encontrado na direção  $[11\bar{2}]$ . O sucesso no ajuste dos campos coercivos depende da inclusão do termo de interação. Este resultado será melhor elucidado com o ajuste do campo coercivo em função do ângulo, onde verifica-se que pequenas variações no valor de  $H_E$  produzem grandes variações no valor de  $H_C$ . Os dados apresentados para amostra Fe(3 nm)/Si(111)-poliatômico encontra-se descritos no artigo de Cougo, et. al. [68].

Para espessura de 6 nm, o modelo confirma a tendência da direção  $[1-10]$  ser um eixo duro da magnetização (histerese característica com baixa remanência e coercividade). Já para a direção  $[11\bar{2}]$ , o modelo reproduz o laço aproximadamente quadrado característico de um eixo fácil. Os parâmetros utilizados neste ajuste estão na tabela 5.3, onde podemos verificar um forte incremento no valor de  $\mathbf{H}_u^B \parallel [11\bar{2}]$  ( $H_u^B = 41$  Oe). Este valor foi assumido na simulação em acordo com o incremento no tamanho da nanoestrutura ao longo da direção  $[11\bar{2}]$  [figura 4.9 (c)].

Por fim, para espessura de 12 nm foi assumido na simulação que  $\mathbf{H}_u^A \parallel [1\bar{1}0]$  e  $\mathbf{H}_E$  são iguais a zero. Isto se deve ao fato da estrutura morfológica apresentar grãos alongados exclusivamente na direção  $[11\bar{2}]$ . Para esta espessura em particular temos apenas uma anisotropia uniaxial competindo com a anisotropia magnetocristalina.

Ainda observando os detalhes da simulação, pode ser verificada uma pequena discrepância nos valores de campo coercivo, ao longo da direção  $[11\bar{2}]$  nas espessuras de 6 e 12 nm. Possivelmente esta discrepância está associada à formação momentânea de domínios magnéticos, causando a reversão da magnetização antes do que é previsto pelo modelo de rotação coerente.

Para uma melhor descrição do sistema, é importante ajustar também as curvas de dependência do campo coercivo com a direção do campo aplicado. Isto será feito utilizando os mesmos parâmetros da tabela 5.3.

Na figura 5.7(a) mostramos a simulação e a curva experimental para espessura de 3 nm. Podemos observar que o modelo consegue reproduzir muito bem os dois máximos em torno de  $0^\circ$  e de  $180^\circ$  ( $15^\circ$  antes e após). Além disso, para simular os máximos em  $90^\circ$  e  $270^\circ$ , é indispensável o campo de interação, caso contrário o valor simulado seria bem maior. Isto pode ser verificado no gráfico polar mostrado na figura 5.8. A linha sólida mostra a curva simulada onde utilizamos um  $H_E$  com metade do valor ótimo para o ajuste. Recentemente, Fu *et. al* [69], observou uma curva de forma muito similar para dependência angular de  $H_c$  em filmes de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  depositados em superfícies vicinais de Mo, mas não obteve sucesso em modelar.

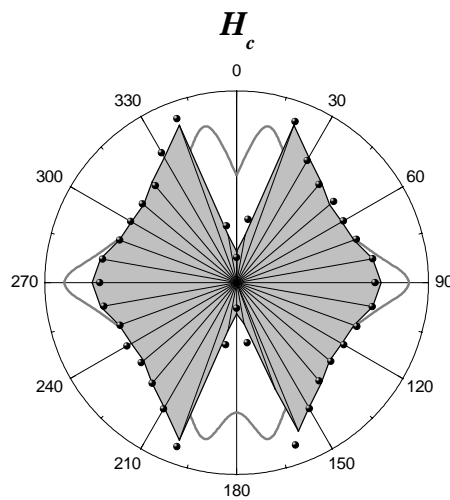


Figura 5.8: Gráfico polar da dependência angular da coercividade para espessura de 12 nm de ferro. Os símbolos são os resultados experimentais e as linhas cheias referentes ao modelo. A linha cinza cheia para  $H_E = 1,9$  Oe e a linha preta para  $H_E = 3,8$  Oe.

No caso da espessura de 6 nm os dois máximos em torno de  $0^\circ$  e de  $180^\circ$  ( $30^\circ$  antes e após) não ficaram adequadamente ajustados, como podemos perceber o resultado experimental é ligeiramente mais pronunciado que os máximos simulados. Nossa hipótese é que o valor nulo assumido no modelo (tabela 5.3), do campo de anisotropia uniaxial na direção paralela aos degraus, não esteja em perfeito acordo com a morfologia. Percebe-se

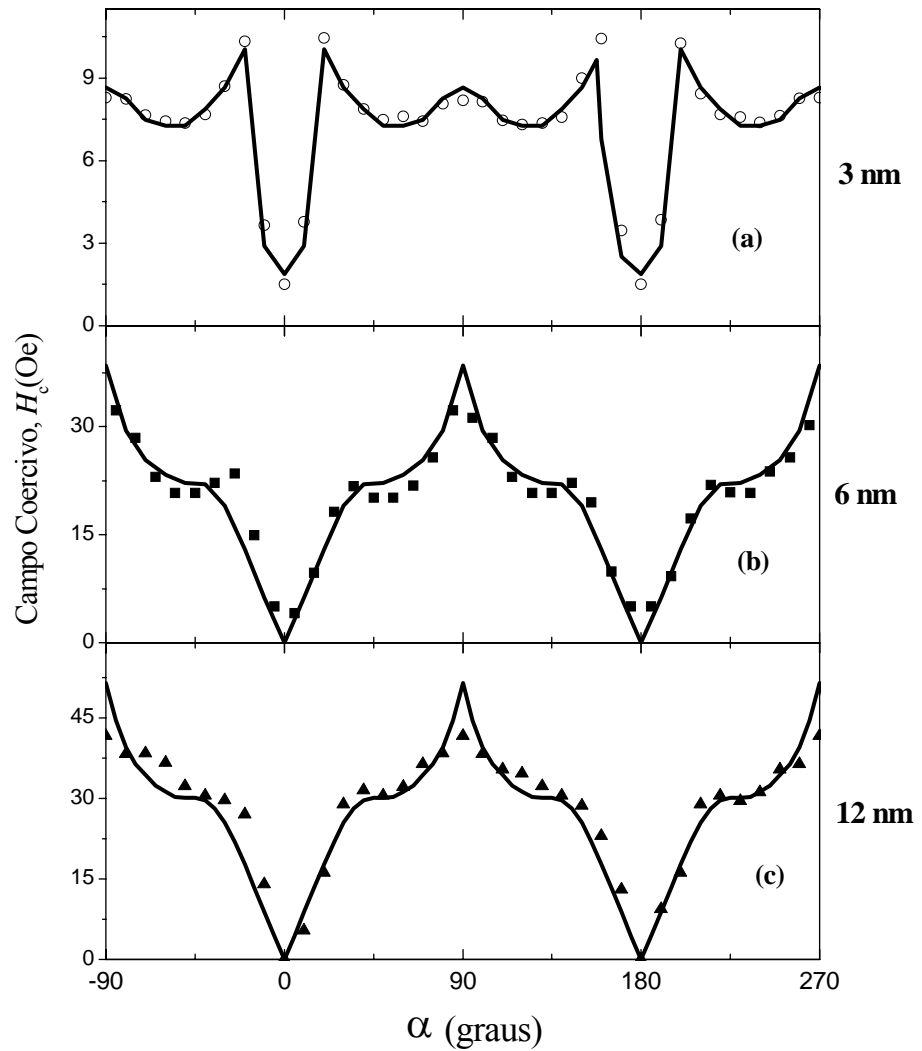


Figura 5.7: Dependência angular do campo coercivo com a direção do campo aplicado para o sistema Fe(x)/Si(111)-poliatômico. O ângulo 0 é definido como // a direção[1-10]. As linhas cheias são referêntes ao modelo e as pontilhadas ao resultado experimental.

uma pequena projeção dos grãos ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$ , entretanto se assumirmos um valor diferente de zero surge um degrau na curva de histerese obtida na direção  $[11\bar{2}]$ , algo que não verifica-se no experimento.

No caso da espessura de 12 nm tanto a simulação quanto o experimento apresentam uma curva característica de um comportamento puramente uniaxial, exceto o fato que a presença de um eixo duro magnetocristalino para  $\alpha = 90^\circ$  e  $270^\circ$ , reduz o valor da coercividade.

Em resumo, a análise dos resultados mostra que para obter-se uma interpretação adequada das múltiplas componentes da anisotropia magnética é fundamental uma análise minuciosa do comportamento morfológico, estrutural e magnético do sistema. Foi necessário levar em conta as seguintes fatores: influência do substrato, sistema de deposição, desvio no plano de crescimento do cristal e interação por acoplamento entre as partículas.

## 6 – Conclusões

Neste trabalho estudamos o comportamento morfológico, estrutural e magnético de nanoestruturas de ferro, crescidas a partir de superfícies vicinais de Si(111). No decorrer do trabalho, introduzimos no LAM a técnica de preparo de superfícies hidrogenadas de silício com a formação de degraus atômicos. Utilizamos diferentes técnicas no preparo e na caracterização morfológica, estrutural e magnética das amostras, dentre as quais destacam-se: o sistema de deposição RF-“Sputtering”, as microscopias de força atômica e de tunelamento, a espectroscopia de absorção de raios-X, o magnetômetro de efeito Kerr, entre outras. Após, investigamos as amostras com diferentes técnicas e utilizamos um modelo fenomenológico para a análise do comportamento magnético.

Como resultado deste trabalho três artigos foram publicados [36, 67-68]. A seguir, destacaremos os principais resultados deste trabalho, bem como algumas sugestões a respeito da continuidade do mesmo.

Inicialmente, como verificado nas imagens de AFM, atingimos o propósito inicial de preparar superfícies de silício e conseqüentemente substratos com um arranjo bidimensional auto-organizado. Também foi possível classificar os substratos em dois tipos: Si(111)-monoatômico e Si(111)-poliatômico. O primeiro apresentou degraus com altura máxima de 0,31 nm, equivalente a um plano atômico. Já o segundo possui uma topografia bastante distinta e observamos degraus poliatômicos com altura de 1,8 nm.

Com base no comportamento morfológico das nanoestruturas de ferro obtidas durante os ensaios preliminares de deposição dos filmes nos substratos Si(111)-monoatômico e

Si(111)-poliatômico, verificamos que o sistema de deposição estava induzindo uma anisotropia, favorecendo o crescimento preferencial de grãos. Este fato permitiu explorar o uso combinado da superfície com degraus poliatômicos e a anisotropia induzida no sistema de deposição com vistas a obtenção de sistemas auto-organizados.

Investigando os filmes crescidos em substratos com degraus monoatômicos (sem a interferência do sistema de deposição), verificamos que o substrato não exerce uma influência significativa na morfologia das nanoestruturas de ferro, ou seja, os grãos se distribuem de maneira aleatória na superfície. Logo o uso combinado deste padrão de substrato com a técnica de deposição RF-“Sputtering” não mostraram-se adequados para obtenção de nanoestruturas ferromagnéticas auto-organizadas. Quanto à estrutura cristalográfica, verificou-se por EXAFS que as espessuras de 3 e 6 nm apresentam uma estrutura cristalográfica bcc com uma pequena desordem. Já o espectro relativo ao filme de 1,5 nm indica a possível formação de um siliceto, como consequência da difusão na interface Fe/Si.

A caracterização magnética da amostra de 1,5 nm crescida no substrato Si(111)-monoatômico, mostra um comportamento magnético característico de um sistema superparamagnético. A curva obtida com o MOKE não satura em altos campos e a remanência é muito baixa. Já nos filmes com espessuras de 3, 6 e 12 nm, os laços de histerese apresentaram um incremento na coercividade mas em contrapartida uma redução na remanência magnética em função da espessura. Independentemente das espessuras a resposta magnética, no plano ao longo de diferentes direções, não apresentou uma anisotropia magnética significativa. Este fato pode ser correlacionado com a distribuição aleatória dos grãos de ferro.

O modelo fenomenológico utilizado para interpretar o comportamento magnético mostrou-se bastante satisfatório. A simulação das curvas de histerese foi realizada utilizando valores usuais de  $K_1$ ,  $K_2$  e  $M_s$  para o ferro em temperatura ambiente. O parâmetro livre foi  $K_D$ , pois depende da razão entre a altura e a largura dos grãos de forma oblata que por sua vez dependem da espessura.

Nos filmes depositados sobre o substrato com degraus poliatômicos, excluindo-se o de espessura 1,5 nm, observou-se um importante padrão de auto-organização no crescimento do ferro. Para a espessura de 3 nm o estudo morfológico mostra que os grãos crescem



preferencialmente em duas direções, paralela e perpendicular aos degraus, simultaneamente, sendo que cada par de grãos apresenta uma área efetiva de contato. Para o limite de espessura superior estudado (12 nm), os filmes apresentaram uma periodicidade proporcional à largura dos degraus do substrato. Os grãos cresceram de forma alongada com dimensões bastante próximas a largura do degrau (180 nm), como verificado também na espessura de 6 nm, ou seja, o comprimento dos grãos fica limitado entre dois degraus. Foi possível interpretar que o padrão de grãos alongados está associado à anisotropia induzida no sistema de deposição e ao padrão de degraus do substrato Si(111)-poliatômico. O fato da altura dos degraus ser maior que uma camada atômica é interessante e desejado, pois sua influência estende efeitos, presentes até o momento, somente no regime de filmes ultrafinos.

O uso combinado da anisotropia induzida pelo sistema RF-“Sputtering” durante a deposição e a topologia do substrato Si(111)-poliatômico, até onde conhecemos na literatura, não havia sido explorado como um meio para obtenção de nanoestruturas auto-organizadas.

Quanto à caracterização estrutural, verificou-se por EXAFS que as espessuras de 3 e 6 nm apresentam uma estrutura cristalográfica bcc com uma certa desordem. No entanto o filme de 1.5 nm apresentou um espectro característico de um óxido de ferro.

A resposta magnética do filme de 1,5 nm foi nula. Esta resposta nula foi interpretada como uma consequência da oxidação do material, algo verificado por EXAFS. No caso da espessura de 3 nm verificamos que os eixos preferenciais da magnetização coincidem com as direções preferenciais de crescimento do ferro  $[1\bar{1}0]$  e  $[11\bar{2}]$ . Já para as espessuras de 6 e 12 nm, o eixo preferencial da magnetização é o eixo  $[11\bar{2}]$ , ou seja, verificamos uma forte relação entre a morfologia e a resposta magnética destes sistemas.

O modelo fenomenológico, utilizado para interpretar os dados experimentais da magnetização, mostra, no caso da amostra de 3 nm, que é indispensável a inclusão dos termos referentes à energia de troca entre os pares de grãos perpendiculares entre si, e à coexistência de anisotropias cúbicas e uniaxiais. Já para as espessuras de 6 e 12 nm, o modelo confirma a tendência da direção  $[11\bar{2}]$  ser um eixo fácil da magnetização, ou seja, paralelo à direção preferencial de crescimento do ferro.

Desta forma conseguimos transpor as etapas planejadas na introdução deste trabalho, ou seja:

- I - Introduzir a técnica de preparo de superfícies hidrogenadas de silício, com a formação de degraus atômicos;
- II - Estabelecer as técnicas e ferramentas adequadas para o crescimento das nanoestruturas;
- III - Investigar e correlacionar as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas e, principalmente, buscar uma interpretação para o comportamento magnético, utilizando um modelo fenomenológico.

Cabe ainda destacar, com relação aos itens planejados, a importância fundamental da introdução no LAM (IF-UFRGS) da técnica de preparo superfícies hidrogenadas com a formação de degraus em escala atômica, sem a qual este trabalho não seria possível. Destaca-se também, na etapa de preparo e caracterização dos filmes, a participação no aprimoramento do sistema de deposição “sputtering” e na construção do magnetômetro de efeito Kerr; sistemas construídos no próprio LAM, e que possibilitaram a realização deste trabalho.

Como sugestões para continuidade deste trabalho, destacamos: a investigação mais detalhada do uso combinado da anisotropia induzida pelo sistema RF-“Sputtering” durante a deposição e a topologia do substrato Si(111)-poliatômico. Os resultados apresentados até o presente momento mostram evidências claras de um padrão ordenado de nanoestruturas, e motivam outros estudos como investigação desses sistemas com as técnicas de magneto-resistência e de tunelamento por spin-polarizado.

## Referências

- 1 SHEN, J.; PIERCE, J. P.; PLUMMER, E. W.; KIRSCHNER, J. The effect of spatial confinement on magnetism: films, stripes and dots of Fe on Cu(111). **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 15, n. 1, p. 1-30, Dec. 2003.
- 2 VITALIY, A. S.; DIETER, B. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. **Reviews of Modern Physics**, Melville, v. 71, n. 4, p. 1125-1171, July 1999.
- 3 VALBUSA, U.; BORAGNO, C.; MONGEOT, F. B. de. Nanostructuring surfaces by ion sputtering. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 14, n. 35, p. 8153-8175, Sept. 2002.
- 4 KUBETZKA, A.; PIETZSCH, O.; BODE, M.; WIESENDANGER, R. Magnetism of nanoscale Fe islands studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. **Physical Review B**, Melville, v. 63, n. 14, 140407 4p. Apr. 2001.
- 5 JUNG, T.; SCHLITTLER, R.; GIMZEWSKI, J. K.; HIMPSEL, F. J. One-dimensional metal structures at decorated steps. **Applied Physics A**, Berlin, v. 61, n. 5, p. 467-474, Nov. 1995.
- 6 HIMPSEL, F. J. Magnetic quantum well. **Journal Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 11, n. 48, p. 9483-9494, Dec. 1999.
- 7 BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; NGUYEN Van DAU, F. N.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, Nov. 1988.
- 8 REGO, L. G. C.; KIRCZENOW, G. Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 81, n. 1, p. 232-235, July 1998.

- 9 FALICOV, L. M.; PIERCE, D. T. Surface, interface, and thin-film magnetism. **Journal of Materials Research**. Pittsburgh, v. 5, n. 6, p. 1299-1340, June 1990.
- 10 SKOMSKI, J. Nanomagnetism. **Journal Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 15, n. 6, p. 841-896, May 2003.
- 11 RESSIER, H.; JAFRES, H.; SCHUHL, A.; NGUYEN Van DAU, F.; GORAM, M.; REDOULES, J. P.; PEYRADE, J. P.; FERT, A. R. Structural and magnetic study of Fe stripes and boxes patterned by the “atomic saw” method. In: BARMAN, K. et. Al. (Eds.) **Magnetic ultrathin films, multilayers and surfaces – 1997**. Pittsburg: Materials Research Society, 1997. p. 239-244. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 475).
- 12 RÖTTGER, B.; HANBÜCKEN, M.; NEDDERMEYER, H. Nanostructures obtained by self-organization of silicon surfaces. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 162/163, n. 1, p. 595-598, Aug. 2000.
- 13 ALLONGUE, P.; VILLENEUVE, C. H.; MORIN, S.; BOUKHERROUB, R.; WAYNER, D. D. M. The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH<sub>4</sub>F revisited. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 4591-4598, Dec. 1999.
- 14 ITAYA, K.; SUGAWARA, R.; MORITA, Y.; TOKUMOTO, H. Atomic resolution images of H-terminated Si(111) surfaces in aqueous solutions. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 60, n. 20, p. 2534-2536, May 1992.
- 15 CHRISTOPHER, P. W.; CHRISTOPHER, E. D. Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111). **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 71, n. 12, p. 1679-1681, Sept. 1997
- 16 HIGASHI, G. S.; CHABAL, G. W.; TRUCKS, G. W.; RAGHAVACHARI, K. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 56, n. 7, p. 656-658, Dec. 1990.
- 17 TRUCKS, G. W.; RAGHAVARI, K.; HIGASHI, G. S. Mechanism of HF etching of silicon surfaces: a theoretical understanding of hydrogen passivation. **Physical Review Letters**, Woodburg, v. 65, n. 4, p. 504-507, July 1990.

- 18 PHANEUF, R. J.; WILLIAMS, E. D. Surface phase separation vicinal of Si(111). **Physical Review Letters**, Woodburg, v. 58, n. 24, p. 2563-2566, June 1987.
- 19 MEN, F. K.; FENG, LIU.; WANG, P. J.; CHEN, C. H.; CHENG, D. L.; LIN, J. L.; HIMPSEL, F. J. Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal Si(111) surfaces via a two-stage faceting transition. **Physical Review Letters**, Melville, v. 88, n. 9, 96105 4p., Mar. 2002.
- 20 PRATZER, M.; ELMERS, H. J. Lateral indirect exchange coupling in a two-dimensional nanostripe array. **Physical Review B**, Melville, v. 66, n. 3, 033402 4p., July 2002.
- 21 ELMERS, H. J.; HAUSCHILD, J.; GRADMANN, U. Onset of perpendicular magnetization in nanostripe arrays of Fe on stepped W(110) surfaces. **Physical Review B**, Melville, v. 59, n. 5, p. 3688-3691, June 1998.
- 22 HAUSCHILD, J.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Dipolar superferromagnetism in monolayer nanostripes of Fe(110) on vicinal W(110) surfaces. **Physical Review B**, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 677-680, Jan. 1998.
- 23 JAFFRES, H.; RESSIER, L.; POSTAVA, K.; SCHUHL, A.; NGUYEN VAN DAU, F.; GOIRAN, M.; REDOULÉS, J. P.; PEYRADE, J. P.; FERT, A. R. Uniaxial magnetic anisotropy of thin epitaxial Fe films nanostructured by the atomic saw method. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, Amsterdam, v. 184, n. 1, p. 19-27, Apr. 1998.
- 24 KUBETZKA, A.; PIETZSCH, O.; BODE, M.; WIESENDANGER, R. Magnetism of nanoscale Fe islands studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. **Physical Review B**, Melville, v. 63, n. 14, 140407 4p., Apr. 2001.
- 25 BODE, M.; PIETZSCH, O.; KUBETZKA, A.; HEINZE, S.; WIESENDANGER, R. Experimental evidence for intra-atomic noncollinear magnetism at thin film probe tips. **Physical Review Letters**, Melville, v. 86, n. 10, p. 2142-2145, Mar. 2001.

- 26 KAWAKAMI, R. K.; BOWEN, M. O.; CHOI, H. J.; ESCORCIA-APARICIO, E. J.; QIU, Z. Q. Effect of atomic steps on the magnetic anisotropy in vicinal Co/Cu(001). **Physical Review B**, Woodbury, v. 58, n. 10, p. 5924-5927, Sept. 1998.
- 27 BERGER, A.; LINKE, U.; OEPEN, H. P. Symmetry-induced uniaxial anisotropy in ultrathin epitaxial Co films grown on Cu(1113). **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 68, n. 6, p. 839-842, Feb. 1992.
- 28 OEPEN, H. P.; SCHNEIDER, C. M.; CHUANG, D. S.; BALLENTINE, C. A.; O'HANDLEY, R. C. Magnetic anisotropy in epitaxial fcc Co/Cu (1113). **Journal of Applied Physics**, Woodburg, v. 73, n. 10, p. 6186-6188, May 1993.
- 29 KRAMS, P.; HILLEBRANDS, B.; GÜNTHERODT, G.; OEPEN, H. P. Magnetic anisotropies of ultrathin Co films on Cu(1113) substrates. **Physical Review B**, Woodbury, v. 49, n. 5, p. 3633-6636, Feb. 1994.
- 30 CHEN, J.; ERSKINE, J. L. Surface-step-induced magnetic anisotropy in thin epitaxial Fe films on W(001). **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 68, n. 8, p. 1212-1215, Feb. 1992.
- 31 CHOI, H. J.; QIU, Z. Q.; PEARSON, J.; JIANG, J. S.; DONGQI, L.; BADER, S. D. Magnetic anisotropy of epitaxial Fe films grown on curved W(001) with a graded step density. **Physical Review B**, Woodbury, v. 57, n. 20, p. 12713-12716, May 1998.
- 32 KAWAKAMI, R. K.; ESCORCIA-APARICIO, E. J.; QIU, Z. Q. Symmetry-induced magnetic anisotropy in Fe films grown on stepped Ag(001). **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 77, n. 12, p. 2570-2573, Sept. 1996.
- 33 HUANG, D. -J.; JAEYONG, L.; MULHOLLAN, G. A.; ERSKINE, J. L. Influence of surface atomic steps on in-plane magnetic anisotropy of ultrathin Fe films on W(001). **Journal of Applied Physics**, Woodburg, v. 73, n. 10, p. 6751-6753, May 1993.
- 34 CHILDRESS, J. R.; DURAND, O.; NGUYEN Van DAU, F.; GALTIER, P.; BISA-RO, R.; SCHUHL, A. Process-induced uniaxial magnetic anisotropy in epitaxial Fe and Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> films. In: MARINERO, E. E. et. al. (Eds) **Magnetic Ultrathin films, multilayers and surfaces**. Pittsburg: Materials Research Society, 1995. p. 203-208. (Materials Research Society Symposium Proceedings, 384).

- 35 Néel, L. Anisotropie Magnétique Superficielle et Surstructures D'Orientation. **Journal de Physique et le Radium**. Paris, v. 15, n. 4, p. 225-236, Apr. 1954.
- 36 SANTOS, M. C. dos.; GESHEV, J.; SCHMIDT, J. E.; TEIXEIRA, S. R.; PEREIRA, L. G. Origin of the magnetization reversal of an Fe thin film on Si(111). **Physical Review B**, Melville, v. 61, n. 2, p. 1311-1314, Jan. 2000.
- 37 HIGASHI, G. S.; CHABAL, G. W.; TRUCKS, G. W.; RAGHAVACHARI, K. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 56, n. 7, p. 656-658, Feb. 1990.
- 38 TRUCKS, G. W.; RAGHAVACHARI, K.; HIGASHI, G. S. Mechanism of HF etching of silicon surfaces: a theoretical understanding of hydrogen passivation. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 65, n. 4, p. 504-507, July 1990.
- 39 FLORZAC, J. M.; DAN DAHLBERG, E. Detecting two magnetization components by the magneto-optical Kerr effect. **Journal of Applied Physics**, Woodburg, v. 67, n. 12, p. 7520-7525, June 1990.
- 40 SANTOS, A. D.; TUFAILE, A. P. B.; MELO, L. G. C.; SANTI, C. E. Técnicas magneto-ópticas em magnetometria. In: **Escola Brasileira de Magnetismo**, 1, 1998, São Paulo. [Anais] **EBM'98**. São Paulo: Instituto de Física – USP, 1998. 10 8p.
- 41 YI-CHIAU, H.; FLIDR, J.; NEWTON, T. A.; HINES, A. Effects of dynamic step-step repulsion and autocatalysis on the morphology of etched Si(111) surfaces. **Physical Review Letters**, New York, v. 80, n. 20, p. 4462-4465, May. 1998.
- 42 SOBCZAK, E.; SWILEM, Y.; DOROZIKIN, N. N.; NIETUBYÉ, R.; DLUZEWSKI, P.; SLAWSKA-WANIEWSKA, A. X-ray absorption studies of Fe-based nanocrystalline alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, New York, v. 328, n. 1/2, p. 57, Oct. 1998.
- 43 EDDRIEF, M.; WANG, Y.; ETGENS, V. H.; MOSCA, D. H.; MAURICE, J. L.; GEORGE, J. M.; FERT, A.; BOURGOGNON, C. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films on Si(111) substrate using a GaSe(001) template. **Physical Review B**, Melville, v. 63, n. 9, 094428 4p., Mar. 2001.

- 44 FOSS, S.; MERTON, C.; PROKSCH, R.; SKIDMORE, G.; SCHMIDT, J.; DAHLBERG, E. D.; POKHIL, T.; CHENG, Y. T. Variable magnetic field magnetic force microscopy of the magnetization reversal in epitaxial iron (111) thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, Amsterdam, v. 190, n. 1/2, p. 60-70, Dec. 1998.
- 45 TENG, E.; BALLARD, N. Anisotropy induced signal waveform modulation of DC magnetron sputtering thin film disks. **IEEE Transaction on magnetics**, New York, v. Mag-22, n. 5, p. 579-581, Sept. 1986.
- 46 FERMIN, J. R.; LUCENA, M. A.; AZEVEDO, A.; AGUIAR, F. M.; REZENDE, S. M. Measurements of exchange anisotropy in NiFe/NiO films with different techniques. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 87, n. 10, p. 6421-6423, May 2000.
- 47 CHIKAZUMI, S. **Physics of magnetism**. New York: Robert E. Krieger, 1978.
- 48 CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Reading: Addison -Wesley, 1972.
- 49 SEBASTIAAN, V. D.; SANTO, G. D.; POELSEMA, B. Influence of the deposition angle on the magnetic anisotropy in thin Co films on Cu(001). **Physical Review B**, Melville, v. 63, n. 10, 104431 4p., Feb. 2001.
- 50 PARK, Y.; FULLERTON, E. E.; BADER, S. D. Growth-induced uniaxial in-plane magnetic anisotropy for ultrathin Fe deposited on MgO(001) by oblique-incidence molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 66, n. 16, p. 2140-2142, Apr. 1995.
- 51 GESTER, M.; DABOO, C.; HICKEN, R. J.; GRAY, S. J.; ERCOLE, A.; BLAND, J. A. C. Continuous evolution of the in-plane magnetic anisotropies with thickness in epitaxial Fe films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 80, n. 1, p. 347-348, July 1996.
- 52 LEEB, T.; BROCKMANN, M.; BENSCH, F.; MIETHANER, S.; BAYREUTHER, G. In-plane magnetic anisotropies in Fe films on vicinal Ag(001) and Au(001)



- surfaces. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 85, n. 8, p. 4964-4966, Apr. 1999.
- 53 COWBURN, R. P.; GRAY, S. J.; FERRÉ, J.; BLAND, J. A. C.; MILLAT, J. Magnetic switching and in-plane uniaxial anisotropy in ultrathin Ag/Fe/Ag(100) epitaxial films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 78, n. 12, p. 7210-7219, Dec. 1995.
- 54 WEBER, W.; ALLENSPACH, R.; BISCHOF, A.; BLAND, J. A. Determining magnetic anisotropies from hysteresis loops. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 70, n. 4, p. 520-522, Jan. 1997.
- 55 WIN, W.; YUN, E. J.; WALSER, R. M. Rotatable anisotropy in radio frequency diode sputtered iron thin films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 79, n. 8, p. 4933-4935, Apr. 1996.
- 56 HAINES, W. G. Anisotropy in thin-film media-origins and applications. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 61, n. 8, p. 4497-3502, Apr. 1987.
- 57 KIM, M. R.; GURUSWAMY, S. Microstructural origin of in-plane magnetic anisotropy in magnetron in-line sputtered COPtCr/Cr thin-film disks. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 74, n. 7, p. 4643-4650, Oct. 1993.
- 58 CHEIKH-ROUHO, W.; SAMPAIO, L. C.; BARTENLIAN, B.; BEAUVILAIN, P.; BRUN, A.; FERRÉ, J.; GEORGES, P.; JAMET, J. P.; MATHET, V.; STUPA-KEWITZ, A. Anisotropy of the optical and magneto-optical response of Au/Co/Au/Cu multilayers grown on vicinal Si(111) surfaces. **Applied Physics B**, Berlin, v. 74, n.7/8, p. 665-670, May 2002.
- 59 FRITZSCHE, H.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Magnetic anisotropies or Fe(110) interfaces. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 135, n. 3, p. 343-354, Aug. 1994.
- 60 DAN DAHLBERG, E.; MILLER, B. H. Use of the anisotropic magnetoresistance to measure exchange anisotropy in Co/CoO bilayers. **Applied Physics Letters**, Woodbury v. 69, n. 25, p. 3932-3934, Dec. 1996.

- 61 BOVENSIEPEN, U.; CHOI, H. J.; QIU, J. Q. Step-induced magnetic anisotropy in vicinal Ni/Cu(001) and its effect on the spin-reorientation transition. **Physical Review B**, Melville, v. 61, n. 5, p. 3235-3238, Feb. 2000.
- 62 CHEN, C.-W. **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials**. New York: Dover Publications. 1986. p. 73.
- 63 GESHEV, J.; VIEGAS, A. C.; SCHMIDT, J. E. Negative remanent magnetization of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies. **Journal of Applied Physics**, Woodburg, v. 84, n. 3, p. 1488-1492, Aug. 1998.
- 64 OSBORN, J. A. Desmagnetizing factors of the general ellipsoid. **Physical Review**, New York, v. 67, n. 11/12, p. 351-357, June 1945.
- 65 STONER, E. C. The demagnetizing factors for ellipsoids. **Philosophical Magazine**, London, v. 36, n. 236, p. 803-821, Dec. 1945.
- 66 HURD, C. M. Varieties of magnetic order in solids. **Contemporary Physics**, London v. 23, n. 5, p. 469-493. 1982.
- 67 SANTOS, M. C. dos.; GESHEV, J.; SILVA, D. K.; SCHMIDT, J. E.; PE-REIRA, L. G.; HUBLER, R.; ALLONGUE, P. Strong dependence of the Fe thin-film magnetic anisotropy on the Si(111) substrate preparation. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 94, n. 3, p.1490-1494, May 2003.
- 68 SANTOS, M. C. dos.; GESHEV, J.; PEREIRA, L. G.; SCHMIDT, J. E. Intralayer coupling in self-organized Fe nanoclusters grown on vicinal Si(111). **Physical Review B**. Melville, v. 90, n. 10, 104420 5p. Sept. 2004.
- 69 FU, C. M.; KAO, P. C.; TSAI, M. S.; HSU, H. S.; YU, C. C.; HUANG, J. C. A. Magnetic anisotropy of permalloy thin film on Mo stepped surface. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 239, n. 1/3, p. 17-21, Feb. 2002.