

JOSÉ ROBERTO DE TOLEDO

**ESTUDO DA MAGNETIZAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA DE CLUSTERS DE Fe - Ni
OBTIDOS VIA ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Toledo, José Roberto de, 1992-
T649e Estudo da magnetização estática e dinâmica de clusters de
2017 Fe - Ni obtidos via eletrodeposição / José Roberto de Toledo. –
Viçosa, MG, 2017.
vii, 56f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.41-43.

1. Ferromagnetismo. 2. Eletrodeposição. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 538.44

JOSÉ ROBERTO DE TOLEDO

ESTUDO DA MAGNETIZAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA DE CLUSTERS DE Fe – Ni OBTIDOS VIA ELETRODEPOSIÇÃO


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 07 de março de 2017.


Sérgio Luis de Abreu Mello


Afrânio Rodrigues Pereira


Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock


Clodoaldo Irineu L. de Araújo
(Orientador)

“Estou me sentindo todo fino, como se estivesse esticado, se você sabe do que estou falando: como manteiga que foi espalhada num pedaço muito grande de pão.”

Bilbo Bolseiro; O senhor dos anéis: A sociedade do anel / J. R. R. Tolkien.

Agradecimentos

Bem... até pouco tempo atrás eu vinha defendendo a ideia de que minha dissertação não teria agradecimentos por achar que essa parte destoasse do tom sério que este tipo de texto deve ter. Porém ao chegar na reta final e poder olhar para trás, dá para perceber claramente que se não fosse pelo apoio de determinadas pessoas eu teria tropeçado na largada e caído com a cara no chão, lembrando que essa largada começou lá nos idos de 2010 na saudosa “época de graduação”. Então que começemos as formalidades.

Em primeiro lugar agradeço à minha mãe Daniele por achar até hoje que eu sei alguma coisa e à minha avó Ecilma por também achar que eu sei alguma coisa, apesar dela não entender o que eu faço (nem eu as vezes). Ao meu orientador Clodoaldo que aceitou me orientar mesmo sem ter desenvolvido nenhum trabalho comigo antes e pela sua paciência em me explicar repetidas vezes as coisas que eu deveria fazer. Aos amigos que conquistei ao longo dos anos: Luana que me atura faz tempo, César pelas trocas de piadas ruins de excelente qualidade, Ricardo por me ajudar a perpetuar a piada do Zé Manuéli, ao Renan por... né, Rafael Bacon por “oferecer” sua amizade de forma tão espontânea, Leandro que veio de brinde no Bacon, Ana por ser um ponto de normalidade no grupo e ao Wilder que compartilha do mesmo gosto pelo bom e velho Rock N’ Roll (show do Iron Maiden em BH ficou na história) e que em uma viagem de volta de BH me desconcentrou na estrada e ganhei minha primeira multa por excesso de velocidade. Agradeço também ao Samuel e à Lúcia pela ajuda na montagem dos experimentos para as aulas de laboratório e já me desculpo em nome do LabSpin por nos esquecermos de devolver as ferramentas do almoxarifado no tempo certo. Aos demais amigos que não citei aqui só posso dizer uma coisa: peço perdão pelo vacilo. Agradeço também à CAPES pelo apoio financeiro, pois mesmo na “pindaíba” do momento não atrasou o pagamento da minha bolsa.

Todas essas pessoas são de suma importância na minha trajetória para encontrar a pergunta fundamental sobre A Vida o Universo e Tudo Mais, apesar de que eu ainda não consegui entender como as coisas que estudei ou vi no laboratório podem resultar em 42 no final das contas.

Para encerrar, gostaria de deixar uma última mensagem para todos aqueles que interagiram comigo profissionalmente ou pessoalmente:

NOS DESCULPE PELO TRANSTORNO

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
Introdução	1
1 Fundamentação teórica	3
1.1 Eletrodeposição	3
1.1.1 Princípios básicos	3
1.1.2 Transporte iônico e modelo de crescimento dos depósitos	5
1.1.3 Potencial nos eletrodos	6
1.1.4 Técnicas experimentais	9
1.2 Micromagnetismo	11
1.2.1 A equação de Landau - Lifshitz - Gilbert	11
1.2.2 O estado de vórtice magnético	12
1.3 Magnetometria óptica por efeito Kerr	15
1.3.1 Matriz de reflexão	15
1.3.2 O sinal Kerr	17
1.4 Ressonância Magnética	18
1.4.1 Dinâmica de momentos magnéticos submetidos à campos magnéticos	18
1.4.2 Ressonância ferromagnética	19
2 Fabricação e caracterização das amostras	21
2.1 Preparação das amostras	21
2.2 Simulações micromagnéticas	22
2.3 Magnetometria óptica por efeito Kerr	23
2.4 Ressonância ferromagnética	25
3 Resultados e discussão	26
3.1 Crescimento da liga de ferro - níquel	26
3.2 Magnetização estática	30
3.2.1 Simulação micromagnética	30
3.2.2 Magnetometria óptica por efeito Kerr	32
3.3 Magnetização dinâmica	36
3.3.1 Simulação micromagnética	36
3.3.2 Ressonância ferromagnética	38

Conclusões	40
Referências Bibliográficas	43
Apêndice A Códigos utilizados nas simulações	44
Apêndice B Resistência elétrica e espessura das amostras	47
Apêndice C Artigo publicado	48

Resumo

TOLEDO, José Roberto de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2017. **Estudo da magnetização estática e dinâmica de clusters de Fe – Ni obtidos via eletrodeposição.** Orientador: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araújo. Coorientador: Alex Aparecido Ferreira.

Alguns ferromagnetos nanométricos atingem o estado fundamental ordenando os seus átomos, em relação ao spin residual, em um arranjo rotacional em torno de uma região cujo spin resultante permanece orientado perpendicular aos demais, esta configuração é chamada de vórtice magnético. Ultimamente, propõe-se utilizar sistemas que apresentem este tipo de magnetização na produção de sensores e/ou memórias magnetorresistivas com gravação em multinível. Trabalhos onde se verifica a magnetização em vórtice em nanodiscos ferromagnéticos são facilmente encontrados na literatura, porém a fabricação de tais sistemas exigem técnicas de litografia e crescimento de filmes que além de encarecerem o processo de produção, exigem ambientes controlados que dificultam o uso destes em aplicações tecnológicas. Além disso, nanodiscos possuem uma limitação geométrica para o surgimento do estado de vórtice, seu diâmetro mínimo deve ser de aproximadamente 150 nm, impossibilitando a produção de dispositivos com alta densidade de elementos. Neste trabalho estudou-se a magnetização de clusters de Fe-Ni obtidos via eletrodeposição por estes apresentarem a configuração de vórtice magnético em menores diâmetros, devido à sua curvatura. Há trabalhos na literatura que verificam a presença de vórtices magnéticos em clusters de *permalloy* através de simulações micromagnéticas e medidas de histerese magnética. Para as amostras fabricadas neste trabalho, medidas elétricas e imagens de microscopia eletrônica foram feitas para caracterizar a morfologia da liga de Fe-Ni. Constatou-se que para tempos de eletrodeposição abaixo de 10 segundos, ocorre a formação dos clusters com geometria aproximadamente hemisférica com diâmetro inferior a 150 nm. Medidas de histerese magnética e de ressonância ferromagnética foram feitas e comparadas com resultados obtidos via simulações micromagnéticas. Em ambos os casos os resultados experimentais confirmam a presença de vórtices magnéticos.

Abstract

TOLEDO, José Roberto de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2017. **Study of static and dynamics magnetization of Fe - Ni clusters obtained from electrodeposition.** Adviser: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araújo. Co-adviser: Alex Aparecido Ferreira.

Some nanometer ferromagnets reach the ground state by ordering their atoms, in relation to the residual spin, in a rotational arrangement around a region whose total spin remains oriented perpendicular to the others, this configuration is called a magnetic vortex. Recently, it has been proposed to use systems that present this type of magnetization in the production of sensors and / or magnetoresistive memories with multilevel recording. Studies in which vortex magnetization occurs in ferromagnetic nanodiscs is easily found in the literature, however such systems require lithographic and film growth techniques which, in addition to making the production process more expensive, require controlled environments that hinder the use of systems in technological applications. In addition, nanodiscs have a geometric limitation for the appearance of the vortex state, their minimum diameter should be approximately 150 nm, making it impossible to produce high-density devices. In this work the magnetization of Fe-Ni clusters obtained through electrodeposition was studied because they presented the configuration of magnetic vortex in smaller diameters, due to its curvature. There are papers in the literature that verify the presence of magnetic vortices in *permalloy* clusters through micromagnetic simulations and magnetic hysteresis measurements. For the samples produced in this work, electrical measurements and electron microscopy images were made to characterize the morphology of Ni-Fe alloy. It was verified that for electrodeposition times below 10 seconds, the formation of clusters with approximately hemispherical geometry with a diameter of less than 150 nm occurs. Measurements of magnetic hysteresis and ferromagnetic resonance were made and compared with results obtained via micromagnetic simulations. In both cases the experimental results confirm the presence of magnetic vortices.

Introdução

Materiais ferromagnéticos são conhecidos por seus átomos possuírem alguns elétrons desemparelhados, característica que atribui um momento magnético líquido para o átomo. Tais materiais por apresentarem um grau de liberdade extra devido ao spin de seus elétrons, possibilitam a expansão da eletrônica convencional que tem por base a manipulação de cargas elétricas, para a spintrônica que traz a manipulação do spin dos elétrons [1].

Em geral, a fabricação de dispositivos eletrônicos e spintrônicos necessita de técnicas de crescimento de filmes que demandam ambientes em vácuo, com temperatura controlada, etc. Pode-se citar técnicas como evaporação térmica, *sputtering*, epitaxia por feixe molecular, entre outras. Neste cenário surge a técnica de eletrodeposição, destacando-se pela simplicidade de uso, rapidez na produção de amostras e baixo custo, podendo ser utilizada em ambientes comuns o que favorece sua aplicação em processos industriais de larga escala [2]. Atualmente a eletrodeposição tem sido largamente utilizada no meio acadêmico, inclusive em trabalhos relacionados com microeletrônica [3, 4].

Neste trabalho a eletrodeposição foi empregada para depositar uma liga de ferro - níquel sobre um substrato de silício tipo - n (100) de alta resistividade. Um dos objetivos principais é estudar o tipo de magnetização que as amostras de ferro - níquel apresentam para diferentes tempos empregados durante a eletrodeposição. A eletrodeposição de ligas de ferro - níquel, em especial de *permalloy* ($\text{Ni}_{80\%}\text{Fe}_{20\%}$) sobre silício, já foi largamente estudada, possuindo um grande acervo de trabalhos disponíveis na literatura [5–8].

No escopo deste trabalho, a figura de mérito fica para as amostras que apresentam clusters nanométricos. Já foi verificado que em tais clusters a magnetização preferencial é em forma de vórtice [9, 10].

O estado de vórtice magnético surge em ferromagnetos de dimensões nanométricas e tem sido proposto sua utilização em memórias magnéticas [11, 12], substituindo as convencionais memórias de acesso randômico (RAM, *random access memory*), devido a maior capacidade de armazenamento e maior velocidade de leitura e gravação. A descoberta da possibilidade de manipular vórtices magnéticos com correntes elétricas [13] também reforça as possibilidades de aplicação destes sistemas em dispositivos spintrônicos.

Porém, o estado de vórtice não possui aplicabilidade apenas na área tecnológica. Verificou-se que é possível revestir nanodiscos ferromagnéticos que apresentem o estado de vórtice com um marcador biológico, de forma a aderir estes discos em células cancerígenas. A aplicação de um campo magnético alternado faz com o disco gire em torno de um eixo e destrua a célula através do atrito mecânico [14].

Os vórtices presentes em clusters possuem um atrativo especial, pois surgem em estruturas de diâmetro inferior a 150 nm. Os vórtices presentes em discos estão restritos a um diâmetro mínimo

de aproximadamente 150 nm, o que dificulta a produção de dispositivos com alta densidade de elementos com este tipo de magnetização.

Este trabalho está dividido em capítulos. No capítulo 1 são abordados os fundamentos teóricos das técnicas de produção e caracterização das amostras, além de um breve resumo dos fundamentos físicos por trás do estado de vórtice magnético. No capítulo 2 é apresentada a metodologia experimental adotada durante o processo de eletrodeposição e caracterização das amostras. Por fim, no capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

Capítulo 1

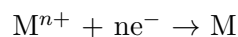
Fundamentação teórica

1.1 Eletrodeposição

1.1.1 Princípios básicos

A eletrodeposição é uma técnica de formação de depósitos através de reações de redução ou oxidação. Ela consiste basicamente em mergulhar dois eletrodos metálicos em uma solução iônica e, em seguida, aplicar uma diferença de potencial nestes eletrodos. O conjunto formado pelos eletrodos e pela solução iônica recebe o nome de célula eletroquímica [15, 16]. A solução iônica consiste geralmente de sais das espécies a serem depositadas dissolvidos em água e recebe o nome de eletrólito.

Reações de redução são aquelas em que ocorrem diminuição da carga elétrica da espécie reduzida. Por exemplo, considere uma solução que contenha íons positivos de uma espécie M , que ao receberem n elétrons tornam-se neutros, conforme esquematizado abaixo.



O eletrodo que é submetido à um potencial negativo torna-se apto a doar elétrons para íons positivos na solução através de reações de redução. Tal eletrodo recebe o nome de eletrodo de trabalho e nele são formados os depósitos provenientes da eletrodeposição. O eletrodo submetido ao potencial positivo, recebe o nome de contra eletrodo e sua função é receber elétrons presentes na solução para fechar o circuito elétrico na célula eletroquímica. Se o eletrólito for aquoso, os elétrons fornecidos para o contra-eletrodo são provenientes da eletrólise da água.

Para aplicar a diferença de potencial entre os eletrodos e medir a corrente elétrica que flui através destes, utiliza-se um equipamento eletrônico chamado de potenciostato. Na Figura 1.1 é apresentado um esboço da célula eletroquímica.

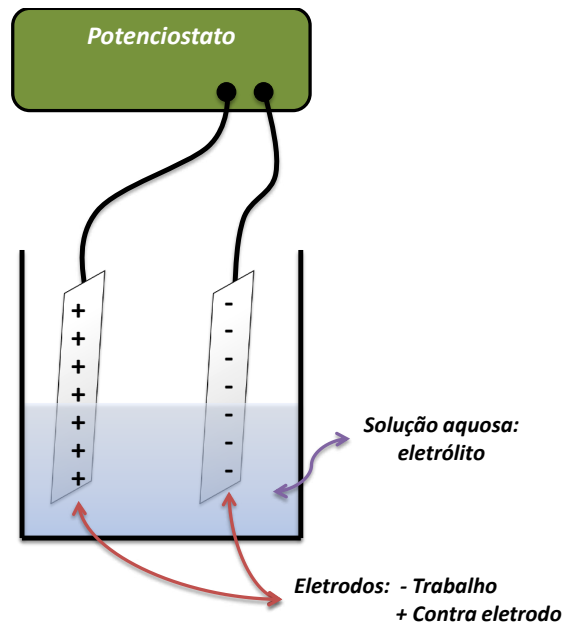


Figura 1.1: *Esboço de uma célula eletroquímica e da ligação do potenciostato aos eletrodos.*

Se o eletrólito for um condutor, no momento em que um potencial é aplicado nos eletrodos, surge uma região carregada entre eles chamada de dupla camada [15]. Para se medir a queda de potencial nesta região utiliza-se um terceiro eletrodo, o eletrodo de referência, cuja característica é possuir um “potencial nativo” sempre constante, independente do potencial externo aplicado pelo potenciostato. Isto possibilita estabelecer na célula eletroquímica uma região de potencial constante em relação à qual serão feitas as medidas de queda de potencial nos eletrodos. Na Figura 1.2 é apresentado um esboço da dupla camada que ocorre entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito considerado como uma solução aquosa.

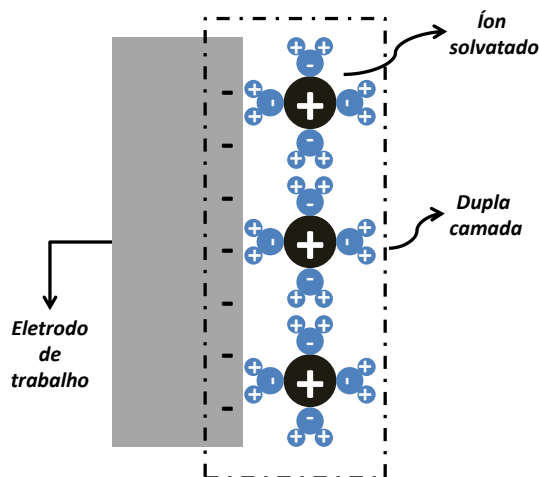


Figura 1.2: *Esboço da dupla camada. Os íons positivos estão solvatados por moléculas de água (em azul).*

Existem dois processos de eletrodeposição que são controlados pelo potenciostato. A eletrodeposição por corrente constante (processo galvanostático) e por potencial constante (processo potencioestático). Em ambos os processos a eletrodeposição ocorre mediante a condução de íons através do eletrólito por mecanismos iônicos e na superfície do eletrodo por processos eletrônicos [15].

1.1.2 Transporte iônico e modelo de crescimento dos depósitos

Existe a predominância de três mecanismos de condução de carga através da célula eletroquímica. São eles [15]:

- *Difusão*: Ocorre devido a existência de gradientes de concentração presentes no volume do eletrólito. Surge em regiões próximas ao eletrodo onde as espécies são consumidas ou geradas. Nas proximidades da superfície do eletrodo onde ocorre a eletrodeposição há o surgimento de uma região de depleção devido à redução da concentração dos íons envolvidos no processo de eletrodeposição. Na Figura 1.3 é apresentado um esboço da região de depleção, que recebe o nome de camada difusa.
- *Migração*: Ocorre no volume do eletrólito e é devida à presença do campo elétrico externo gerado pelas cargas opostas distribuídas na superfície dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. O campo elétrico presente no volume do eletrólito tem intensidade suficiente para promover a migração dos íons até a camada difusa.
- *Convecção*: Ocorre devido à flutuações nas concentrações dos íons. Tais flutuações podem ocorrer devido a gradientes de temperatura, agitação mecânica, etc.

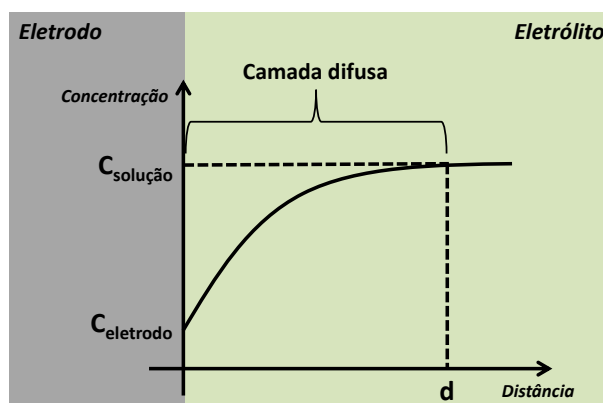


Figura 1.3: Presença da camada difusa de espessura d nas proximidades do eletrodo onde ocorre a eletrodeposição. No volume do eletrólito a concentração dos íons permanece constante. Adaptada de [15].

Para o caso de um eletrólito aquoso, os íons presentes na solução ficam solvatados, migram até a camada difusa e deslocam-se através dela até atingirem a superfície do eletrodo de trabalho. O eletrodo promove a reação de redução para os íons positivos, que perdem a sua camada de solvatação, são adsorvidos pela superfície do eletrodo e recebem o nome de adátomos. Os adátomos migram pela superfície do eletrodo até formarem aglomerados que posteriormente se tornam núcleos de crescimento. Este processo se repete até os núcleos se conectarem e formarem um filme sobre a superfície do eletrodo. Na Figura 1.4 é apresentado um esquema desse modelo de crescimento.

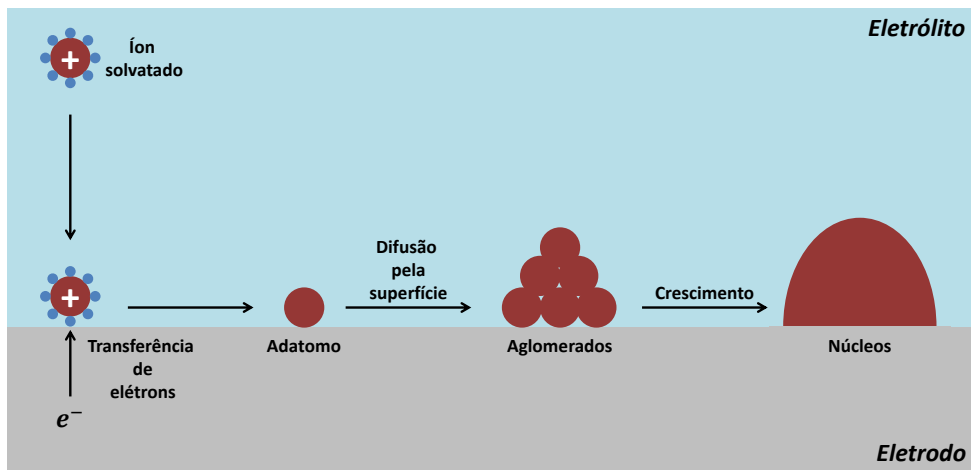


Figura 1.4: *Modelo de crescimento dos depósitos obtidos por meio de eletrodeposição. Adaptada de [15].*

É possível estimar a espessura h de um depósito se a quantidade de carga transferida entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito for conhecida e se todos os íons reduzidos forem incorporados à superfície do eletrodo de trabalho [15].

Se N íons forem reduzidos recebendo n elétrons cada e tomando $e = -1,6 \times 10^{-19} C$ como a carga do elétron, a carga total envolvida no processo de redução é dada por:

$$Q = Nne = it \quad (1.1)$$

onde i é a corrente elétrica e t é o tempo de duração do processo de eletrodeposição.

Tomando as seguintes definições:

m : massa depositada;

M : peso atômico do átomo depositado;

A : área de deposição;

N_a : número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$);

F : constante de Faraday ($F = N_a e = 96500 C$).

O número N de átomos pode ser expresso como $N = mN_a/M$. Sabendo que a densidade d é dada por $d = m/V$ e a espessura h é dada por $h = V/A$, a Equação 1.1 pode ser reescrita como:

$$h = \frac{MQ}{ndAF} \quad (1.2)$$

A Equação 1.2 também pode ser usada para prever a espessura de depósitos de ligas metálicas. Basta tomar uma média ponderada do peso atômico M e da densidade d dos elementos que compõe a liga.

1.1.3 Potencial nos eletrodos

De acordo com a teoria de Bandas, os elétrons nos materiais são distribuídos de forma que ocupem um contínuo de níveis de energia, configurando uma banda de energia [17, 18]. Tais bandas de energia representam tanto os estados ocupados pelos elétrons, chamada de banda de

valência, quanto os estados desocupados que podem vir a ser preenchidos com elétrons mediante alguma excitação externa (absorção de fótons, aplicação de campo elétrico, flutuações térmicas, etc), neste caso têm-se a banda de condução. Para temperaturas acima do zero absoluto, a média aritmética ponderada dos níveis de energia com probabilidade de ocupação diferentes de zero ou um definem o nível de Fermi. Para o zero absoluto, o nível de Fermi é definido pelo nível energético mais alto ocupado. Já os elétrons presentes em íons ocupam níveis discretos de energia.

Quando um eletrodo é imerso em uma solução iônica ocorre o surgimento de uma diferença de energia entre a interface eletrodo - solução, devido à diferença entre o nível de Fermi do eletrodo e o nível energético mais alto ocupado do íon. Se o nível de Fermi do eletrodo for superior então haverá fluxo de elétrons para a solução, elevando o nível ocupado dos íons e reduzindo o nível de Fermi [18]. Devido à transferência de elétrons por parte do eletrodo, este fica positivamente carregado enquanto a solução adquire carga negativa. No equilíbrio, o nível de Fermi se iguala ao nível ocupado mais alto dos íons em solução, encerrando o fluxo de elétrons. Na Figura 1.5 é representado o fluxo de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito e a situação de equilíbrio atingida.

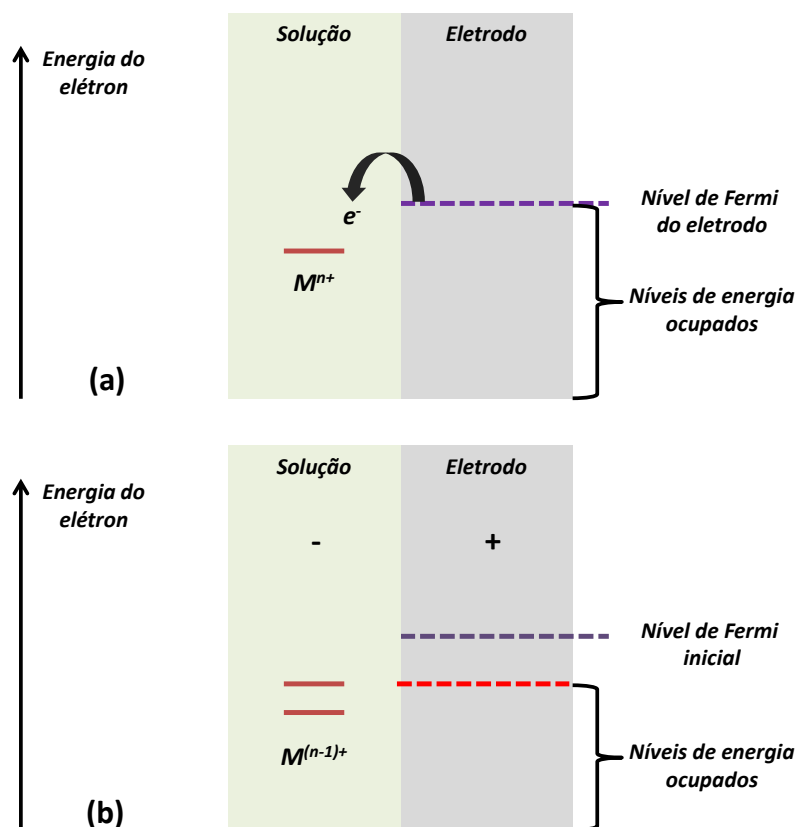


Figura 1.5: Representação da transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução iônica. Em (a) é representada a situação inicial onde um eletrodo é imerso em uma solução iônica de espécies M^{n+} com nível ocupado mais alto inferior ao nível de Fermi do eletrodo. Em (b) é representada a situação após a doação de elétrons para a solução com o conseqüente nivelamento do nível de Fermi e do nível ocupado mais alto dos íons em solução. Note que o eletrodo passa a ficar carregado positivamente e a solução negativamente. Adaptada de [18].

A transferência de carga entre a solução e o eletrodo faz com que a interface eletrodo – solução fique carregada com cargas opostas. Essa distribuição de carga gera uma diferença de potencial entre os meios e recebe o nome de potencial de equilíbrio ou potencial de circuito aberto. O conhecimento desse potencial de circuito aberto é importante para aplicação de técnicas de

voltametria, que serão discutidas mais adiante.

Considere um eletrodo constituído de um metal M em equilíbrio com seus íons M^{z+} em solução.

A concentração de íons influencia o potencial ao qual o eletrodo está submetido. A relação entre a concentração dos íons e do potencial V do eletrodo é dada pela equação de Nernst [18]:

$$V = V^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[M^{z+}] \cdot [e]^z}{[M]} \quad (1.3)$$

onde

R: constante universal dos gases;

T: temperatura;

z: número de elétrons envolvidos na reação;

F: constante de Faraday (96500 C);

[i]: atividade¹ da espécie i;

V^0 : potencial padrão do eletrodo.

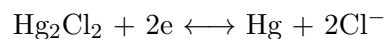
Por definição, a atividade de um metal (M) e dos elétrons na rede metálica são iguais a 1. Portanto, tem-se:

$$V = V^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln[M^{z+}] \quad (1.4)$$

Com a equação de Nernst o uso do eletrodo de referência torna-se justificável. Durante o processo de eletrodeposição, a concentração de íons próximos ao eletrodo de trabalho varia, portanto é impossível obter um ponto de potencial constante (uma referência) utilizando apenas o eletrodo de trabalho e o contra – eletrodo.

O eletrodo de referência é construído de forma que a grandeza $[M^{z+}]$ permaneça constante, logo o seu potencial permanece sempre constante.

A título de ilustração, considere o eletrodo de referência de calomelano saturado. Ele consiste em colocar em contato a interface mercúrio / cloreto mercurioso (calomel) com uma solução de cloreto de potássio saturada. A reação eletrolítica a qual o eletrodo fica submetido é dada por [18]:



Utilizando a Equação 1.3, o potencial para o eletrodo de calomelano saturado fica:

$$V = V^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (1.5)$$

O íon Cl^- é muito pouco solúvel, portanto sua concentração permanece constante. Já o sal Hg_2Cl_2 é pouco solúvel e sua atividade pode ser aproximada para 1. Logo, de acordo com a Equação 1.5, o potencial V para o eletrodo de calomelano permanece sempre constante, justificando o seu uso como eletrodo de referência.

¹Representa o quão próximo da idealidade uma reação ocorre. Atividade e concentração são diretamente proporcionais.

1.1.4 Técnicas experimentais

Entre as possibilidades de trabalho permitidas por processos eletroquímicos, pode-se destacar o crescimento de filmes ou aglomerados de um dado material sob um substrato (metálico ou semicondutor) através dos processos galvanostático e potenciostático e a caracterização do eletrólito e a interação de seus íons com a superfície do eletrodo de trabalho. Este último define a técnica chamada de voltametria.

A voltametria consiste basicamente em aplicar uma rampa de potencial no eletrodo de trabalho e coletar a corrente elétrica que flui através deste. Sua principal utilidade é determinar a faixa de potenciais que, quando aplicados ao eletrodo de trabalho, dão início às reações de redução dos íons presentes no eletrólito. Para tal, utiliza-se a voltametria cíclica.

A voltametria cíclica consiste em variar o potencial aplicado no eletrodo de trabalho entre dois valores V_1 até V_3 , iniciando de um valor intermediário V_2 de forma a fechar um ciclo de varredura ($V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow V_3 \rightarrow V_2$). Durante a varredura, dois processos ocorrem no eletrodo de trabalho considerando o eletrólito composto por íons positivos:

1. O favorecimento das reações de redução mediante a aplicação de potenciais negativos ocorrendo a formação de depósitos;
2. O favorecimento das reações de oxidação mediante a aplicação de potenciais positivos ocorrendo a retirada de material depositado.

É importante ressaltar que as varreduras devem iniciar a partir do potencial de circuito aberto, pois desta forma estuda-se os processos de redução ou oxidação com o estado inicial do eletrodo / substrato em equilíbrio.

O procedimento geral empregado na voltametria cíclica é iniciar a varredura a partir do potencial de circuito aberto (negativo para eletrólitos que contenham íons metálicos) e seguir para potenciais negativos, afim de determinar em quais potenciais iniciará a redução dos íons. Iniciar o procedimento avançando para potenciais positivos altera as características originais do substrato, uma vez que sua superfície passará por um processo de oxidação, podendo danificá-la. Na Figura 1.6 é ilustrado um exemplo de uma curva $i \times V$, chamada de voltamograma, que pode ser obtida durante uma voltametria cíclica.

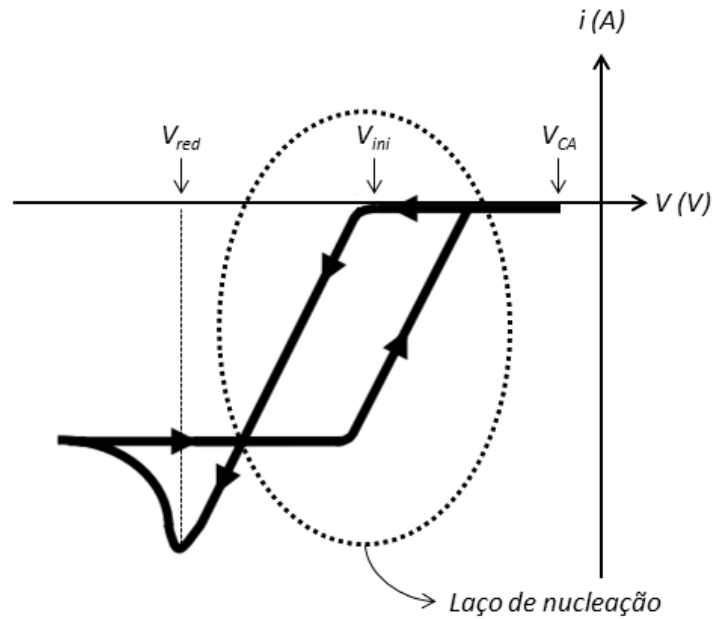


Figura 1.6: Exemplo de um voltamograma cíclico. A varredura inicia e termina no potencial de circuito aberto V_{CA} . As reações de redução tem início em V_{ini} e atingem a taxa máxima em V_{red} . Adaptada de [15].

De acordo com a Figura 1.6 as reações de redução têm início para potenciais mais negativos do que V_{ini} e atingem o seu máximo (maior número de íons reduzidos que aderem à superfície do substrato) em V_{red} . Para o intervalo $V_{CA} \rightarrow V_{ini}$ a corrente elétrica é aproximadamente nula, pois há um gasto extra de energia para a formação dos primeiros núcleos de crescimento sobre o substrato. Na varredura de volta ($V_{CA} \leftarrow V_{ini}$) o potencial necessário para manter a corrente elétrica é menor e esta possui valor não nulo em um intervalo entre V_{CA} e V_{ini} indicando que a presença dos núcleos depositados anteriormente facilitam a ocorrência de reações de redução. A região entre as duas varreduras está indicada na Figura 1.6 e recebe o nome de laço de nucleação [18].

Através do voltamograma escolhe-se um determinado valor de potencial ou a sua respectiva corrente elétrica onde ocorre a reação de redução do íon de interesse. Essas grandezas escolhidas através do voltamograma recebem o nome de potencial e corrente de redução.

O depósito de material se dá através dos modos potencioestático e galvanostático. No modo potencioestático aplica-se constantemente o potencial de redução de uma determinada espécie no substrato, enquanto que no modo galvanostático aplica-se constantemente a corrente de redução do material no substrato.

O modo galvanostático possui o diferencial de não exigir o uso de um eletrodo de referência durante o processo de eletrodeposição, pois para a aplicação de uma determinada corrente elétrica não há a necessidade de se estabelecer um ponto de referência, basta que o potencioestato ou a fonte de tensão conectada aos eletrodos seja capaz de fornecer a corrente desejada.

Os dados obtidos no modo potencioestático consistem de curvas de corrente elétrica versus tempo, chamadas de transiente de corrente. Já no modo galvanostático, os dados consistem de curvas de potencial versus tempo, denominadas transiente de potencial.

1.2 Micromagnetismo

1.2.1 A equação de Landau - Lifshitz - Gilbert

O formalismo convencional do magnetismo, que envolve a descrição de campos magnéticos gerados por correntes livres e ligadas, possui seu limite de aplicação em estruturas magnéticas grandes o suficiente tais que a sua magnetização possa ser representada pelo efeito conjunto de todos os seus átomos. O micromagnetismo é aplicado para estruturas micrométricas, de forma que os efeitos devidos à estrutura atômica possam ser ignorados.

Em um material ferromagnético o alinhamento dos átomos com respeito ao seu spin residual é regido pela interação de troca que é descrita através do hamiltoniano de Heisenberg [17, 19],

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.6)$$

ou por equações mais complexas capazes de contabilizar os efeitos de determinadas anisotropias. Na Equação 1.6, J_{ij} é a integral de troca e \vec{S}_i, \vec{S}_j são dois spins vizinhos.

Caso haja muitos spins, a distribuição discreta destes pode ser substituída pela magnetização $\vec{M}(\vec{r}, t)$, tratada como uma função contínua do espaço e do tempo ou pela magnetização unitária $\vec{m} = \vec{M}/M_s$, onde M_s é a magnetização de saturação.

A energia total de um ferromagneto é definida principalmente pela soma [19–21]:

$$E_{total} = E_{troca} + E_d + E_{ext} + E_{ani} \quad (1.7)$$

Observa-se que há uma competição energética entre as energias de troca (E_{troca}), desmagnetização (E_d), campo externo (E_{ext}) e de anisotropia (E_{ani}). Estas energias podem ser calculadas ao se resolver as seguintes integrais ao longo do volume do material:

$$E_{troca} = \int A(\nabla\vec{m})^2 dV = - \int \frac{\mu_0 M_s}{2} \vec{m} \cdot \vec{H}_{troca} dV \quad (1.8)$$

com A sendo a rigidez de troca (*exchange stiffness*), \vec{H}_{troca} o campo de troca e μ_0 a permeabilidade do vácuo.

$$E_d = - \int \frac{\mu_0 M_s}{2} \vec{m} \cdot \vec{H}_d dV \quad (1.9)$$

com \vec{H}_d sendo o campo de desmagnetização.

$$E_{ext} = - \int \mu_0 M_s \vec{m} \cdot \vec{H}_{ext} dV \quad (1.10)$$

com \vec{H}_d sendo o campo magnético externo.

Os campos \vec{H}_{troca} , \vec{H}_d e \vec{H}_{ext} juntos definem o campo efetivo \vec{H}_{ef} :

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{troca} + \vec{H}_d + \vec{H}_{ext} \quad (1.11)$$

O estado fundamental de um ferromagneto é obtido quando sua energia total for mínima. O termo de troca é mínimo quando os spins vizinhos alinham-se paralelamente formando uma distribuição uniforme, enquanto o termo de desmagnetização faz o oposto, porém em uma escala de longo alcance.

O campo de desmagnetização pode ser avaliado em função de um potencial escalar Φ_d , tal que:

$$\vec{H}_d = -\nabla\Phi_d \quad e \quad \nabla^2\Phi_d = -M_s Q_{lig} \quad (1.12)$$

com a fonte Q_{lig} representando as densidades de carga ligada [22]:

$$\rho_{lig} = -\nabla \cdot \vec{m} \quad e \quad \sigma_{lig} = \vec{m} \cdot \hat{n} \quad (1.13)$$

onde \hat{n} é um vetor unitário normal à superfície do ferromagneto.

O efeito do campo efetivo sobre a evolução temporal da magnetização é descrita pela equação de Landau - Lifshitz - Gilbert (LLG), dada por:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \vec{m} \times \vec{H}_{ef} + \alpha \vec{m} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \quad (1.14)$$

onde γ é o fator giromagnético e α é um fator de amortecimento.

1.2.2 O estado de vórtice magnético

Geralmente o estado de menor energia para materiais ferromagnéticos é atingido com a formação de domínios magnéticos. Tais domínios surgem devido a forte interação entre os spins vizinhos do material que tendem a se alinhar paralelamente, reduzindo a energia total do sistema conforme descrito pela Equação 1.6. Devido ao alinhamento dos spins, os domínios magnéticos passam a ter uma magnetização resultante em uma determinada direção e sentido. Se um domínio magnético for grande o suficiente de forma que ocorra competição entre os campos de troca e desmagnetização, surge uma região de transição no domínio dividindo-o em outros domínios com magnetização oposta. Esta região de transição recebe o nome de parede de domínio magnético e em seu interior a magnetização varia de forma a suavizar sua variação entre os domínios [23]. Na Figura 1.7 é apresentado um esboço de uma parede de domínio.

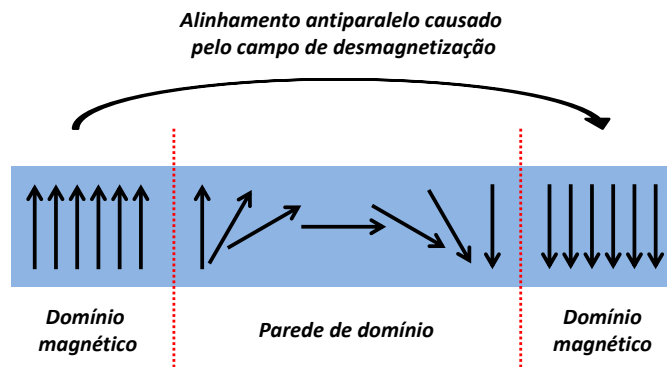


Figura 1.7: Esboço de uma parede de domínio separando domínios magnéticos distintos.

Porém, se a dimensão do material ferromagnético for muito pequena, da ordem de micrômetros ou menor, e para algumas geometrias, os spins do material se arranjam em uma configuração rotacional, gerando uma magnetização em vórtice [19, 24, 25]. Os spins circundam em torno de um ponto com uma componente da magnetização fora do plano, conforme esquematizado na Figura 1.8.

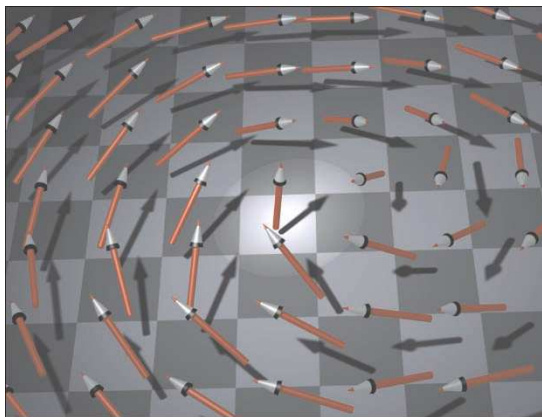


Figura 1.8: *Representação de um vórtice magnético. Os spins circundam em torno de um ponto com magnetização fora do plano. Extraída de [26].*

O surgimento do vórtice magnético é decorrente basicamente da minimização da energia de troca e de desmagnetização. Conforme ilustrado na Figura 1.8, os spins ainda se alinham paralelamente aos seus vizinhos decorrente da interação de troca, porém nas proximidades do núcleo do vórtice eles passam a apontar gradativamente para fora do plano, de forma a minimizar a energia de troca [24]. Os spins opostos diametralmente possuem orientações contrárias, pois assim a carga ligada superficial σ_{lig} (Equação 1.13) é nula reduzindo a intensidade do campo de desmagnetização \vec{H}_d e consequentemente minimizando a energia de desmagnetização (Equação 1.9) [19].

Existem duas grandezas utilizadas para caracterizar o estado no qual um vórtice magnético se encontra: a quiralidade está associada com o sentido de rotação (horário ou anti - horário) dos spins em torno da magnetização fora do plano, enquanto a polaridade está associada com o sentido da magnetização fora do plano (por exemplo, para cima ou para baixo).

A interação de um vórtice magnético com um campo magnético externo pode ser analisada através de curvas de histerese. O estado de menor energia obtido em cada variação do campo externo é calculado através da equação de LLG (Equação 1.14).

A aplicação do campo externo perpendicular ao núcleo do vórtice tende a alinhar os spins ao longo de seu eixo, porém devido à competição entre as energias presente no ferromagneto, este alinhamento ocorre de forma gradual quebrando a simetria do vórtice e deslocando seu núcleo perpendicularmente ao campo até que ocorra a aniquilação do vórtice e a magnetização passe a ser uniforme. A redução gradual do campo faz com que a magnetização retorne ao estado de vórtice. O ponto no qual há o ressurgimento da magnetização fora do plano é chamado de nucleação do vórtice.

A curva de histerese característica para vórtices magnéticos é apresentada na Figura 1.9, onde também são indicados os pontos de aniquilação e nucleação.

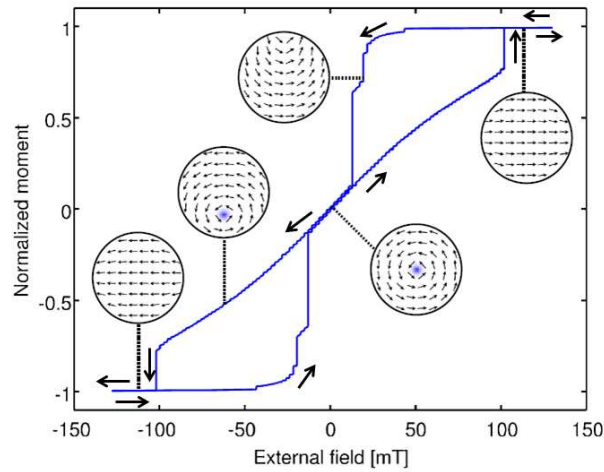


Figura 1.9: Curva de histerese obtida para um vórtice magnético, as setas indicam o sentido de varredura do campo magnético. Todos os pontos da curva são obtidos apenas quando o vórtice encontra-se no estado de menor energia para um dado valor de campo externo. Adaptada de [19].

A região de interesse para estudos da dinâmica do vórtice magnético está compreendida entre os campos de aniquilação, que na Figura 1.9 é representada pela faixa com comportamento aproximadamente linear.

A relação entre as dimensões verticais e longitudinais do ferromagneto influenciam no surgimento do estado de vórtice. Se o ferromagneto for muito pequeno seu estado fundamental é atingido com a formação de um mono domínio, sendo facilmente verificado através de medidas de histerese apresentadas na Figura 1.10 [27].

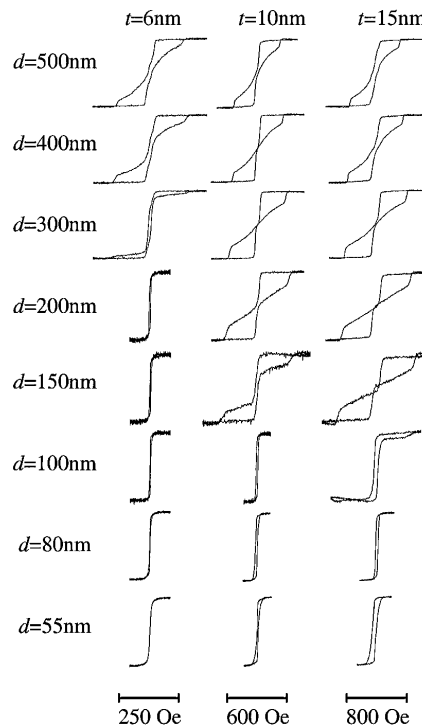


Figura 1.10: Curvas de histerese para discos de permalloy de diâmetro d e espessura t . Extraída de [27].

É possível manipular a magnetização de um vórtice através de correntes de spins [28–30], eliminando a necessidade de aplicar um campo magnético externo. Correntes de spins são

capazes de aplicar um torque sobre o momento magnético quando a direção do spin do elétron de condução possui um ângulo em relação ao momento magnético local. Portanto, é possível excitar um vórtice magnético através da aplicação de uma corrente spin - polarizada.

A aplicação de uma corrente alternada através do plano de um vórtice inverte sua polaridade [28], conforme ilustrado na Figura 1.11. A possibilidade de excitar um vórtice apenas com correntes elétricas evidencia o seu uso em aplicações tecnológicas [31, 32], como memórias de acessos randômico magnéticas (MRAM's) [33], uma vez que a geração e manipulação de correntes elétricas é mais eficiente do que o mesmo com campos magnéticos.

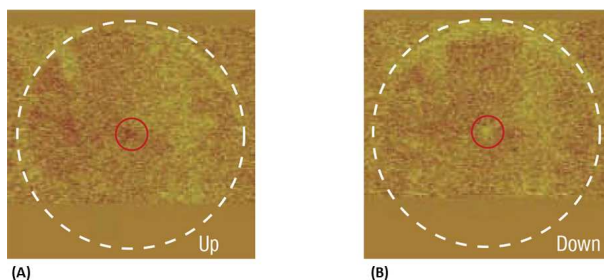


Figura 1.11: *Inversão de polaridade de um vórtice presente em um disco de permalloy de raio 500 nm e espessura 50 nm, observada através de MFM. A imagem (A) foi feita antes da aplicação da corrente alternada, o núcleo do vórtice aponta para fora do plano do papel. Em (B) ocorre a inversão da polaridade após a aplicação de uma corrente através do plano do disco. Extraída de [28].*

1.3 Magnetometria óptica por efeito Kerr

A magnetometria óptica por efeito Kerr é uma técnica utilizada para medir a magnetização de um material. Ela não é capaz de quantificar a magnetização, mas sim de verificar como um material responde à aplicação de um campo magnético externo, podendo extrair informações sobre a coercividade e o tipo de magnetização que o material apresenta, por exemplo.

A técnica é pautada pela reflexão da luz sobre uma superfície magnetizada. O fenômeno associado à essa reflexão recebe o nome de efeito Kerr magneto - óptico. Basicamente se luz linearmente polarizada incide sobre um material magnetizado, a luz refletida passa a ter polarização elíptica. Se a luz refletida passar através de um polarizador com eixo de polarização conhecido, por exemplo perpendicular ao eixo da luz incidente, as variações na intensidade da luz refletida podem ser associadas a variações na magnetização do material.

1.3.1 Matriz de reflexão

O estudo de ondas eletromagnéticas pode ser simplificado através da notação matricial, onde as componentes do vetor campo elétrico ou magnético podem ser expressas em uma matriz coluna, elementos ópticos por matrizes quadradas e em particular o fenômeno de reflexão que é descrito por uma operação matricial [34]. Um exemplo do uso do formalismo matricial é dado a seguir.

Uma onda eletromagnética que se propaga ao longo do eixo - z com campo elétrico \vec{E} cujas componentes ao longo dos eixo x e y valham, respectivamente, E_x e E_y , pode ser representada através da seguinte matriz:

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}$$

Já se a onda possui polarização linear ao longo do eixo - x, sua representação matricial fica:

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_x \\ 0 \end{bmatrix}$$

Para a reflexão considere duas direções para as componentes do campo elétrico das ondas incidente e refletida: paralela (p) e transversal (t) ao plano de incidência. Neste caso, a matriz de reflexão (\mathbf{R}) deve transformar as componentes E_p^i e E_t^i do campo elétrico da onda incidente nas componentes E_p^r e E_t^r refletidas. Isto pode ser expresso como:

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_t^r \end{bmatrix} = \mathbf{R} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_t^i \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

Pela Equação 1.15 fica claro que a matriz de reflexão deve ser da forma:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{pt} \\ r_{tp} & r_{tt} \end{bmatrix}$$

As componentes da matriz de reflexão são determinadas impondo-se a continuidade dos campos elétrico e magnético na superfície onde ocorre a reflexão.

Para o caso em que a superfície refletora apresente magnetização M e a espessura do material refletor seja muito maior que o comprimento de penetração da luz incidente, as componentes de \mathbf{R} são dadas por [35, 36]:

$$r_{pp} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + i \frac{2n_1 n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 Q m_x}{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2} \quad (1.16)$$

$$r_{pt} = -i \frac{n_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 + m_z \cos \theta_2) Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2) \cos \theta_2} \quad (1.17)$$

$$r_{tp} = i \frac{n_1 n_2 \cos \theta_1 (m_y \sin \theta_2 - m_z \cos \theta_2) Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) \cos \theta_2} \quad (1.18)$$

$$r_{tt} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (1.19)$$

Nas Equações 1.16 a 1.19, n_1 e n_2 são os índices de refração do meio de incidência e refração (que é magnético), θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e refração, conforme definido na Figura 1.12. A grandeza Q é uma constante complexa chamada de constante magneto-óptica [36]. Os termos m_i , $i = (x, y, z)$, são definidos pela razão da magnetização M_i pela magnetização total M . A demonstração detalhada destas equações encontra-se no capítulo 2 da referência [35].

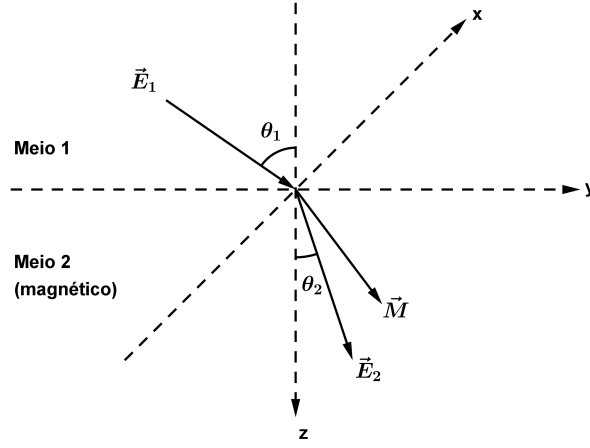


Figura 1.12: Definição dos ângulos de incidência θ_1 e refração θ_2 . O meio 1 possui índice de refração n_1 e não possui propriedades magnéticas, enquanto o meio 2 possui índice de refração n_2 e é magnético. A direção da magnetização \vec{M} é arbitrária.

A matriz de reflexão é dependente da magnetização do meio refletor, portanto o campo elétrico da onda refletida é influenciado pela magnetização deste meio.

1.3.2 O sinal Kerr

Considere que a luz incidente sobre a superfície magnetizada passe por um polarizador linear tal que seu eixo de polarização forme um ângulo α em relação ao plano de incidência. Neste caso a luz incidente pode ser representada através da matriz:

$$E^i = \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_t^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_0 \cos \alpha \\ E_0 \sin \alpha \end{bmatrix}.$$

Se a luz refletida passar por um polarizador linear cujo eixo está rotacionado de um ângulo θ em relação ao seu eixo de polarização, o campo elétrico E^d que chega em um detector posterior ao polarizador vale:

$$E^d = E_p^r \cos \theta + E_t^r \sin \theta \quad (1.20)$$

Portanto, a intensidade (I) medida pelo detector fica:

$$I = |\vec{E}^d|^2 = |E_p^r \cos \theta + E_t^r \sin \theta|^2 \quad (1.21)$$

Combinando as equações 1.15 e 1.21, a intensidade medida pelo detector pode ser escrita como função dos termos da matriz de reflexão:

$$I_K = I/I_0 | (r_{pp} \cos \alpha + r_{pt} \sin \alpha) \cos \theta + (r_{tp} \cos \alpha + r_{tt} \sin \alpha) \sin \theta |^2 \quad (1.22)$$

A intensidade I_K recebe o nome de sinal Kerr e $I_0 = |E_0|^2$. Observe que o sinal Kerr é função das três componentes da magnetização da superfície refletora, de forma que o efeito Kerr magneto - óptico pode ser separado em três modos:

- *Polar*: Ocorre devido à componente perpendicular da magnetização à superfície refletora (Figura 1.13 (A));

- *Longitudinal*: Ocorre devido à componente da magnetização que é paralela à superfície refletora e ao plano de incidência (Figura 1.13 (B));
- *Transversal*: Ocorre devido à componente da magnetização que é paralela à superfície refletora, mas é perpendicular ao plano de incidência (Figura 1.13 (C)).

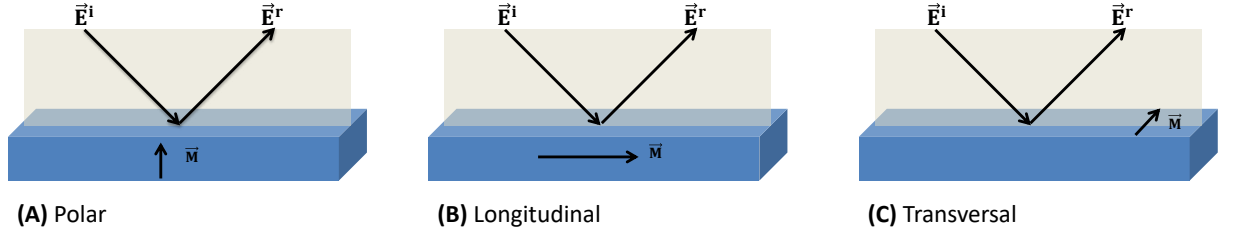


Figura 1.13: Os três modos do efeito Kerr magneto-óptico. O campo elétrico incidente \vec{E}^i incide sobre a amostra e é transformado no campo refletido \vec{E}^r . A região hachurada representa o plano de incidência da luz e a luz incidente é linearmente polarizada.

1.4 Ressonância Magnética

Todo o conteúdo apresentado nesta seção é baseado nas informações contidas no capítulo 13 da referência [17], complementadas com outros trabalhos. O sistema de unidade adotado é o gaussiano (CGS).

1.4.1 Dinâmica de momentos magnéticos submetidos à campos magnéticos

Considere uma partícula de spin \vec{S} e momento magnético $\vec{\mu}$. Em termos de \vec{S} , o momento magnético fica:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{S} \quad (1.23)$$

onde $\gamma = g\mu_B/\hbar$ é o fator giromagnético e μ_B é o magneton de Bohr.

A energia de interação desta partícula com um campo magnético \vec{B} externo é

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.24)$$

Se o campo é aplicado ao longo de um eixo, por exemplo $\vec{B} = B_0 \hat{z}$, a energia de interação fica

$$U = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 S_z \quad (1.25)$$

A presença do campo magnético desdobra o estado de energia inicial da partícula em vários outros de acordo com o seu valor de spin. Por exemplo, se a partícula for um elétron, $S = 1/2$ e há dois níveis de energia que podem ser ocupados, pois a projeção do spin ao longo de z neste caso possui os valores $-1/2$ e $1/2$ e a Equação 1.25 assume dois valores, um para cada valor da projeção do spin.

Além disso, a aplicação de um campo magnético sobre um momento magnético gera um torque $\vec{\mu} \times \vec{B}$ sobre o último de forma que este se alinhe ao campo, minimizando a energia do sistema conforme indicado pela Equação 1.24. Porém, o torque aplicado sobre um sistema é

igual à taxa de variação do momento angular deste. Considerando apenas o momento angular associado ao spin, pode-se escrever

$$\hbar \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (1.26)$$

utilizando a Equação 1.23, encontra-se:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (1.27)$$

Para um conjunto de momentos magnéticos que juntos definem uma magnetização \vec{M} , a Equação 1.27 fica [37]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (1.28)$$

A Equação 1.28 foi obtida através de leis fundamentais da dinâmica, portanto é possível tratá-la como uma equação de movimento para momentos magnéticos submetidos à um campo magnético externo, sendo que sua solução fornece a dinâmica destes momentos magnéticos.

Todo este desenvolvimento também é válido considerando o momento angular associado ao spin de núcleos atômicos. A equação de movimento em termos da magnetização também é obtida seguindo os mesmos passos.

1.4.2 Ressonância ferromagnética

Se um momento magnético associado à um elétron submetido à um campo magnético \vec{B} estático é perturbado por um campo magnético alternado transversal à \vec{B} , o momento magnético total dos elétrons irá precessionar em torno da direção do campo magnético estático (Figura 1.14) e o sistema irá absorver energia do campo alternado quando sua frequência for igual à frequência de precessão. Para materiais ferromagnéticos esta frequência de ressonância está na faixa de microondas.

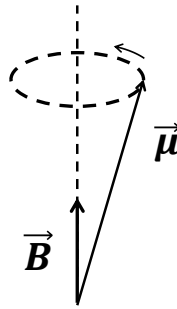


Figura 1.14: *Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético estático \vec{B} .*

O campo de desmagnetização \vec{H}_d gerado por um ferromagneto é diretamente proporcional a sua magnetização, de forma que [38]:

$$\vec{H}_d = \sum_{i=x,y,z} (N_i \vec{M}_i) \quad (1.29)$$

Os termos N_i são constantes chamadas de fatores de desmagnetização e estão diretamente relacionados à forma do material. Logo, as componentes do campo magnético \vec{B} no interior do

ferromagneto ficam:

$$B_i = B_0^i - N_i M_i; \quad i = x, y, z \quad (1.30)$$

onde B_0^i são as componentes do campo magnético estático. Aplicando estas componentes na Equação 1.28 para o campo magnético estático igual à $B_0 \hat{z}$, obtêm-se:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma [B_0 + (N_y - N_z) M] M_y \quad (1.31a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma [B_0 + (N_x - N_z) M] M_x \quad (1.31b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} \approx 0 \quad (1.31c)$$

Como o material irá se magnetizar preferencialmente ao longo do eixo z , então as aproximações $M_z \approx M$ e $dM_z/dt \approx 0$ são válidas.

A busca por soluções da forma $e^{-i\omega t}$, leva a determinação da susceptibilidade $\chi_x = M_x/B_x$ como sendo [37]:

$$\chi_x = \frac{\chi_0}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \quad (1.32)$$

onde

$$\chi_0 = \frac{M}{B_0 + (N_x - N_z)M} \quad (1.33)$$

e a frequência de ressonância ω_0 é dada por

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [(B_0 + (N_y - N_z)M) \cdot (B_0 + (N_x - N_z)M)] \quad (1.34)$$

A frequência ω_0 corresponde ao modo uniforme, onde todos os momentos precessam em fase e com a mesma amplitude.

Capítulo 2

Fabricação e caracterização das amostras

2.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho consistem de clusters de Fe-Ni depositados sobre lâminas quadradas (aproximadamente 1 cm^2) de silício tipo - n de alta resistividade ($\rho > 1000 \Omega\cdot\text{cm}$) com orientação cristalina (100). Este substrato foi escolhido por apresentar resistência elétrica elevada. Esta característica é importante por garantir que o transporte de spins ao longo da amostra ocorra de forma massiva no material depositado e não ao longo do substrato.

A eletrodeposição foi controlada através de um potenciostato PGSTAT128N da Metrohm Autolab operando no modo de corrente constante. O eletrólito utilizado consiste de uma solução aquosa contendo 30 mM FeSO_4 , 700 mM NiSO_4 , 20 mM NiCl_2 , 16 mM de sacarina e 400 mM H_3BO_3 [9]. A presença de NiCl_2 aumenta o tamanho dos clusters de Fe-Ni e o H_3BO_3 melhora a aparência e aderência dos depósitos no substrato [6].

Os substratos de silício foram limpos em banhos ultrassônicos de acetona e álcool isopropílico durante 15 minutos, enxaguados com água deionizada e mergulhados em HF 10 % durante 15 segundos para remoção da camada de óxido nativa.

Uma máscara feita de fita adesiva foi utilizada para cobrir toda a superfície espelhada do silício, exceto em uma área circular com diâmetro de 5 mm, de forma que a eletrodeposição ocorra somente nessa área exposta. Uma liga de GaIn foi aplicada na parte fosca das lâminas de silício de forma a prover um contato elétrico ôhmico com o eletrodo de trabalho.

Na literatura encontram-se trabalhos onde uma densidade de corrente de $-6,3 \text{ mA/cm}^2$ foi utilizada na eletrodeposição de *permalloy* sob um substrato de silício tipo - n (100) de baixa resistividade [9]. Esta mesma densidade de corrente foi empregada neste trabalho, apesar da resistividade do substrato ser maior.

Diversas amostras foram preparadas nestas condições variando-se apenas o tempo de eletrodeposição. Os tempos empregados foram de 5, 10, 15, 20, 40, 60 e 80 s, o eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado e o contra - eletrodo consiste em uma lâmina de platina. Na Figura 2.1 é ilustrado um esboço da montagem do eletrodo de trabalho e da conexão dos eletrodos com o potenciostato.

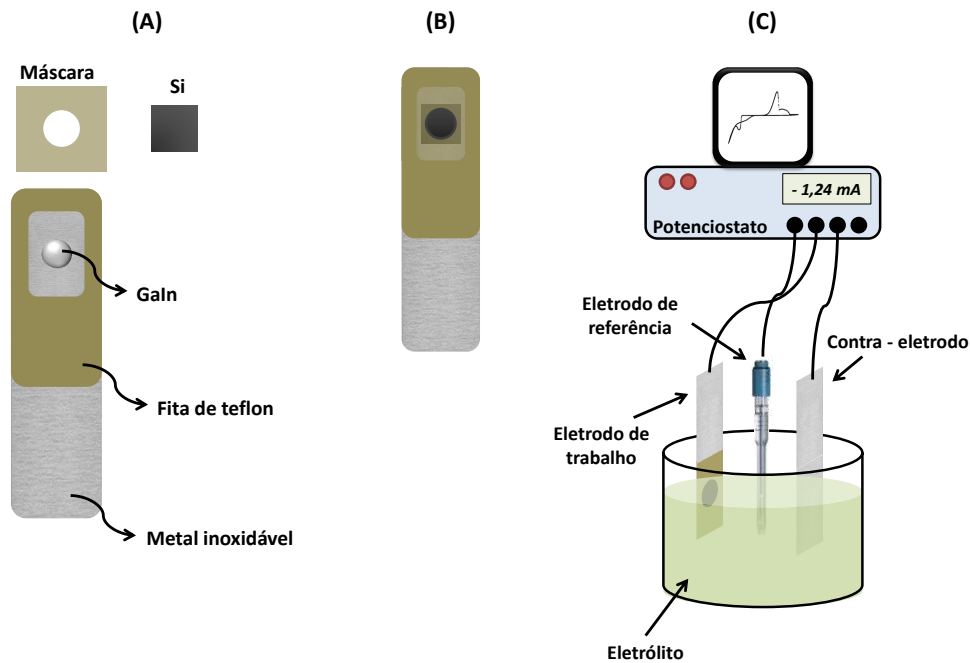


Figura 2.1: (A) Componentes envolvidos para montagem do eletrodo de trabalho. A fita de teflon é utilizada para impedir que o metal inoxidável entre em contato com o eletrólito. (B) Montagem do eletrodo concluída. (C) Representação da célula eletroquímica.

2.2 Simulações micromagnéticas

O software mumax³ é uma ferramenta gratuita de simulações micromagnéticas e foi empregado neste trabalho. Ele resolve numericamente a equação de Landau - Lifshitz - Gilbert (Equação 1.14) para um ou mais materiais ferromagnéticos com determinadas geometrias e parâmetros como magnetização de saturação, *exchange stiffness*, etc.

Ao contrário de outros softwares como OOMF, magpar e Nmag que utilizam a CPU do computador para a execução das rotinas que resolvem a LLG, o mumax³ utiliza os recursos da GPU [21], uma vez que as condições de discretização temporal e espacial utilizadas para resolver a LLG numericamente consomem muitos recursos de processamento e uma GPU, em geral, é muito mais poderosa que uma CPU. O único empecilho no uso do mumax³ é que este só reconhece as GPU's da linha GeForce produzidas pela empresa nVIDIA.

O sistema a ser simulado é dividido em células cúbicas e o estado de menor energia de cada uma delas é obtido através da resolução da LLG. O campo efetivo pode receber diversas contribuições, como a interação entre as células causada pelo campo magnetostático gerado por cada uma delas, efeitos da interação de troca, campo magnético externo, anisotropias, efeitos térmicos e de *spin transfer torque* causados pela aplicação de uma corrente elétrica [21].

Os clusters obtidos via eletrodeposição foram modelados como hemisférios com 45 nm de raio. Imagens de microscopia eletrônica confirmam a geometria aproximadamente hemisférica dos clusters, conforme ilustrado na Figura 2.2.

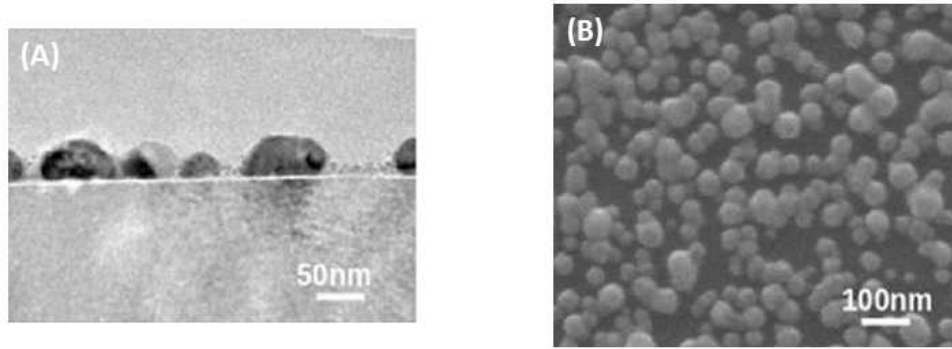


Figura 2.2: *Imagens de clusters de permalloy feitas por microscopia eletrônica de (A) transmissão e (B) escaneamento. Extraída de [9].*

As simulações feitas consistem em uma rede quadrada de 3×3 clusters separados centro a centro por 130 nm. Os parâmetros de material inseridos correspondem aos do *permalloy* e foram: magnetização de saturação $M_s = 8,6 \times 10^5 \text{ A/m}$ e *exchange stiffness* $A = 13 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ [39]. A constante de amortecimento de Gilbert (*damping*, como é comumente citada) foi de $\alpha = 0,1$ em caso estático e $\alpha = 0,01$ em caso dinâmico.

As simulações foram feitas para verificar se a teoria micromagnética prevê o surgimento de vórtices em estruturas semelhantes aos clusters obtidos via eletrodeposição e para obter uma curva de histerese teórica capaz de destacar algum comportamento que possa ser identificado nas curvas experimentais. Modelar fielmente as amostras não é possível por diversos fatores, dentre os quais destaca-se: disposição aleatória dos clusters ao longo do substrato, variações em sua geometria e grande quantidade dessas estruturas.

No Apêndice A é apresentado o código utilizado para simular a rede de clusters estudadas neste trabalho.

2.3 Magnetometria óptica por efeito Kerr

As curvas de histerese dos depósitos de Fe-Ni foram obtidas em colaboração com o professor Luiz Carlos Sampaio do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

A montagem geral de um magnetômetro óptico por efeito Kerr para medidas de magnetização no plano da amostra é representada na Figura 2.3.

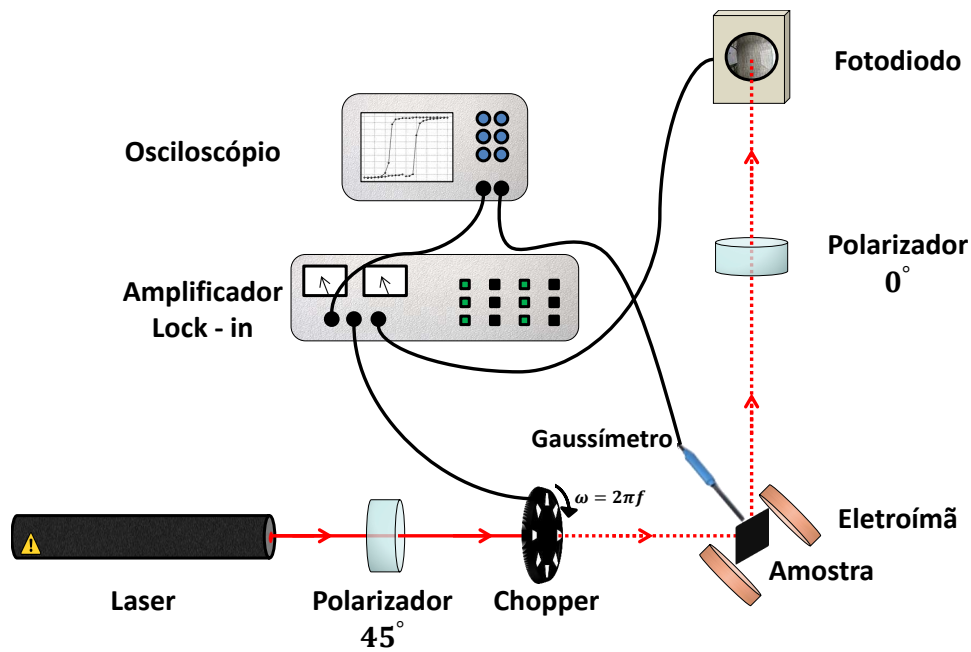


Figura 2.3: Montagem de um magnetômetro de efeito Kerr para medidas de magnetização no plano da amostra. O ângulo do eixo dos polarizadores é medido em relação à vertical.

Os processos de medidas utilizando um magnetômetro óptico são muito sensíveis à ruídos externos, tais como vibrações mecânicas, oscilações na rede elétrica e perturbações devido à luz ambiente. Para minimizar o efeito dos ruídos externos é necessário associar o sinal Kerr a algum valor de frequência que seja igual a um valor de referência, para que o sinal recebido no detetor possa ser filtrado dos ruídos. Além disso, todo o aparato experimental deve ser montado sobre uma mesa óptica para reduzir os ruídos mecânicos.

De acordo com a montagem apresentada na Figura 2.3 um feixe contínuo de luz monocromática passa por um polarizador linear, com eixo de polarização à 45° em relação à vertical, e em seguida é transformado em um feixe pulsado por um chopper que gira com frequência angular $\omega = 2\pi f$. A frequência f de pulsação do laser é enviada ao amplificador *lock-in* para ser tomada como frequência de referência para filtragem do sinal Kerr. O *lock-in* deve ser configurado para o modo de aquisição no qual ele analisa a diferença de fase entre o sinal enviado pelo fotodiodo e o sinal de referência, esta diferença de fase deve ser mantida constante durante a aquisição dos dados.

A amostra é posicionada interna e paralelamente ao campo magnético gerado por um eletroímã alimentado por uma rampa de potencial gerada por uma fonte externa. O campo magnético é convertido em um valor de tensão por um gaussímetro que é conectado a um osciloscópio. O sinal vindo do gaussímetro configura o eixo horizontal da curva de histerese a ser obtida. O feixe pulsado incide sobre a amostra à 45° e é refletido com o eixo de polarização rotacionado devido à magnetização da amostra. O feixe refletido passa por um polarizador com eixo de polarização vertical e em seguida incide sobre um fotodiodo, que converte o sinal luminoso em uma tensão (pulsada) que é enviada ao *lock-in*. O sinal que é filtrado pelo *lock-in* é enviado ao osciloscópio e forma o eixo vertical da curva de histerese. Variações na tensão geradas pelo fotodiodo são causadas pela variação da magnetização da amostra.

Medidas de magnetização fora do plano podem ser feitas incidindo o laser perpendicularmente ao plano da amostra. O campo magnético externo também deve ser perpendicular ao plano da

amostra. Parte do feixe refletido pode ser desviado de sua trajetória se este incide sobre um espelho semi-transparente. A porção do feixe desviado passa pelo polarizador vertical e o sinal coletado pelo fotodiodo é consequente do efeito Kerr polar. Basta tomar os ângulos de incidência e refração (θ_1 e θ_2) iguais a zero nas Equações 1.16 - 1.19, que verifica-se que os termos da matriz de reflexão passam a depender apenas da componente da magnetização perpendicular ao plano da amostra.

2.4 Ressonância ferromagnética

As medidas de ressonância ferromagnética (FMR, *ferromagnetic resonance*) foram feitas em colaboração com o professor Jorlândio Francisco Felix, do departamento de Física da Universidade de Brasília.

Os experimentos de FMR são úteis para se determinar o valor de γ e conseqüentemente o valor do fator g de Landè. Entretanto, neste trabalho eles foram utilizados para verificar a presença de vórtices magnéticos em clusters de Fe - Ni.

O experimento consiste em colocar a amostra em uma cavidade ressonante para microondas e aplicar um campo magnético estático perpendicular ao campo magnético da microonda. Em seguida aumenta-se gradativamente a intensidade do campo estático. As microondas geradas na cavidade são emitidas sobre a amostra e coletadas posteriormente por um detector. Quando a intensidade do campo estático atingir a condição de ressonância, as microondas passam a ser absorvidas pela amostra e a intensidade coletada pelo detector sofre uma redução. Na Figura 2.4 é exibido um esquema de montagem para medidas de FMR.

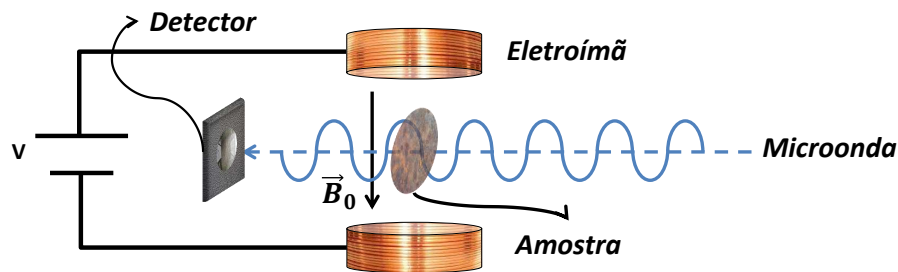


Figura 2.4: Esquema de montagem para medidas de FMR.

O campo de microonda utilizado durante as medidas foi contínuo com frequência de 9,5 GHz. A técnica de FMR foi empregada para se estudar o comportamento dinâmico da magnetização das amostras de Fe-Ni.

Foram realizadas medidas de absorção fora do plano das amostras.

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Crescimento da liga de ferro - níquel

Com o eletrólito utilizado neste trabalho é possível produzir amostras compostas de níquel, ferro ou uma liga destes metais. Isto ocorre pois, em solução aquosa, os sulfatos NiSO_4 e FeSO_4 dissociam-se nos íons Fe^{2+} e Ni^{2+} , que podem se reduzir nas espécies Ni e Fe ao receber dois elétrons, e no ânion SO_4^{2-} . O cloreto NiCl_2 dissocia-se nos íons Ni^{2+} e Cl^- .

O potencial de redução dos metais Ni e Fe sobre um substrato de silício tipo - n (100) de alta resistividade é determinado através da técnica de voltametria cíclica. O resultado obtido é apresentado na Figura 3.1.

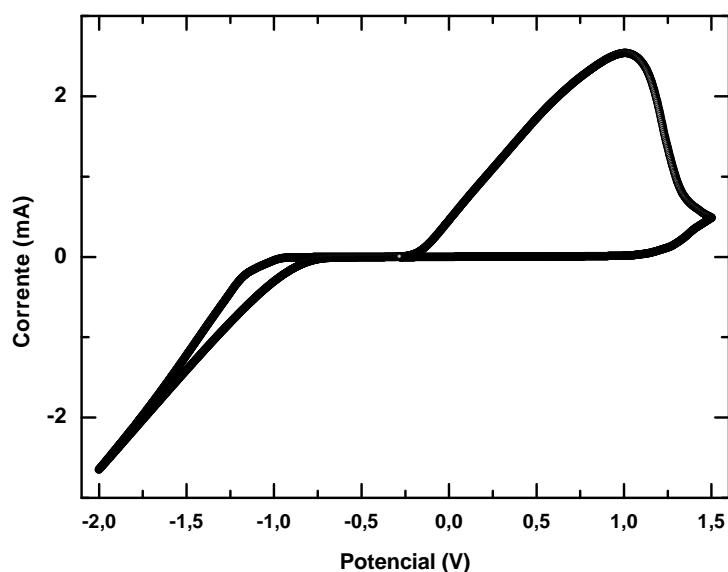


Figura 3.1: Voltamograma obtido para substrato de silício de alta resistividade. O potencial de circuito aberto vale $-0,28$ V e a taxa de varredura adotada foi de -20 mV/s.

A varredura cíclica foi feita inicialmente para potenciais negativos, iniciando em $-0,28$ V e varrendo a região entre $-2,00$ V e $1,5$ V. Observa-se que a corrente flui entre os eletrodos de trabalho e contra - eletrodo para potenciais a partir dos quais ocorre o disparo na corrente catódica¹, onde já se inicia o processo de redução dos cátions de níquel e ferro. A ocorrência do laço de nucleação indica que ocorre formação de depósito durante a varredura dos potenciais

¹Corrente formada pelos íons positivos presentes na solução.

negativos. A eletrólise da água é responsável pela grande variação na corrente elétrica para potenciais inferiores à -1 V.

A densidade de corrente empregada para o crescimento da liga de Fe - Ni foi de $-6,3 \text{ mA/cm}^2$, valor encontrado na literatura para eletrodeposição de *permalloy* sobre silício (100) tipo - n de baixa resistividade [8,9]. Os transientes de potencial obtidos para os diversos tempos de eletrodeposição empregados são apresentados na Figura 3.2.

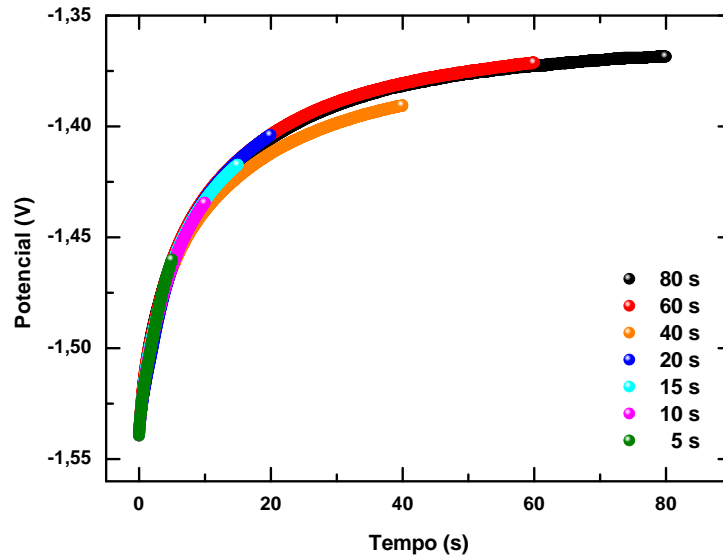


Figura 3.2: *Transientes de potencial obtidos para diferentes tempos de eletrodeposição.*

A sobreposição dos transientes de potencial indica a reprodutibilidade das amostras, uma vez que todas elas são preparadas sob as mesmas condições, variando-se apenas o tempo de eletrodeposição. Pelo comportamento dos transientes é possível afirmar que há formação de clusters para tempos baixos de eletrodeposição, pois o potencial aplicado no eletrodo de trabalho sofre uma variação elevada até aproximadamente 15 segundos, para em seguida atingir um regime próximo da saturação, que é característico de deposições que ocorrem sobre uma superfície composta do mesmo material que está sendo depositado. As espessuras dos depósitos em função do tempo de eletrodeposição são apresentadas no Apêndice B.

Medidas de resistência elétrica das amostras foram feitas com o objetivo de se determinar o tempo de percolação durante a formação dos clusters. Quando a amostra é constituída de clusters a corrente elétrica que for aplicada nela deve passar obrigatoriamente por eles e pelo substrato de silício (Figura 3.3 (A)). Como o substrato utilizado é altamente resistivo, a amostra apresenta um elevado valor de resistência. Com a evolução do processo de eletrodeposição, os clusters começam a se interligar possibilitando que a corrente elétrica flua preferencialmente através de um caminho metálico e, portanto, a resistência elétrica sofre uma queda abrupta. Quando todo o depósito se interliga, formando um filme contínuo, a resistência assume valores aproximadamente constantes, já que a corrente irá fluir apenas na camada metálica depositada (Figura 3.3 (B)). O tempo de percolação é caracterizado pela transição entre os regimes de queda e saturação da resistência.

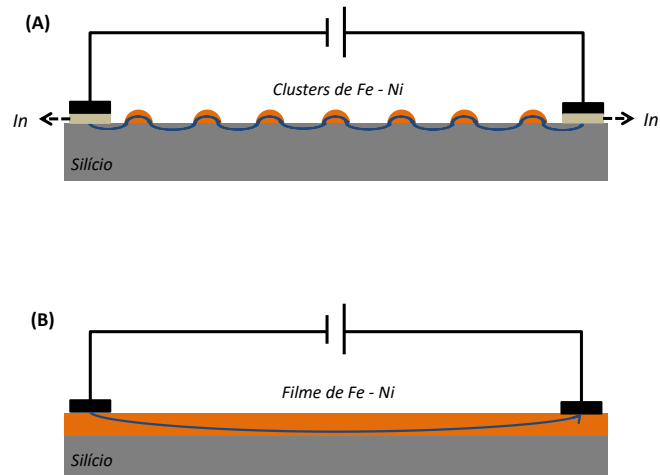


Figura 3.3: Representação do arranjo experimental para as medidas elétricas. (A) Para as amostras compostas por clusters de Fe - Ni um contato de índio foi utilizado para melhorar o contato elétrico entre a amostra e as pontas de prova. (B) O contato de índio não é mais necessário, pois a liga de Fe - Ni já apresenta bom contato elétrico com as pontas de prova.

Sobre a amostra aplica-se um determinado valor de tensão (V) e mede-se a corrente i que passa a fluir, com esses valores constrói-se uma curva $i \times V$ (Figura 3.4). Devido ao caráter ôhmico das amostras, a inclinação das curvas $i \times V$ fornece o valor da resistência.

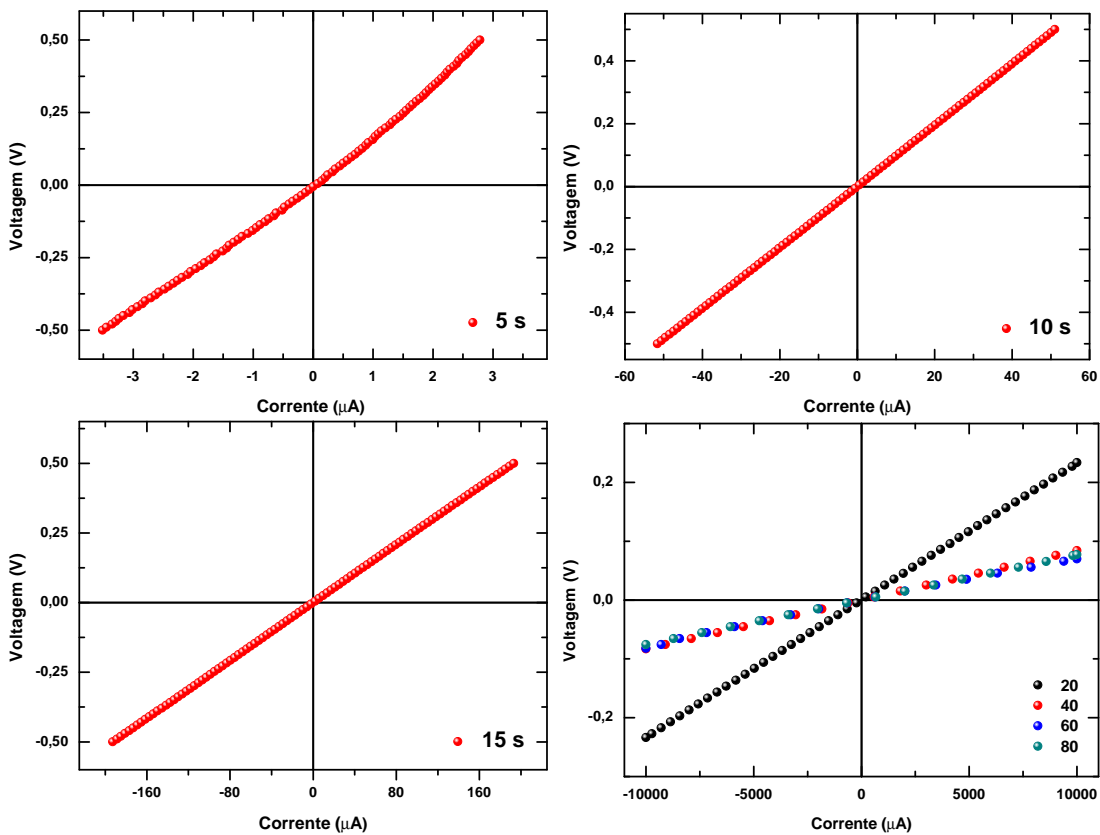


Figura 3.4: Curvas $i \times V$ para as amostras com tempos de eletrodeposição com 5, 10, 15, 20, 40, 60 e 80 segundos de eletrodeposição. O comportamento linear de todas as curvas evidencia o caráter ôhmico das amostras.

O valor do tempo de percolação encontrado foi aproximadamente de 10 segundos conforme ilustrado na Figura 3.5. No Apêndice B são apresentados os valores de resistência encontrados.

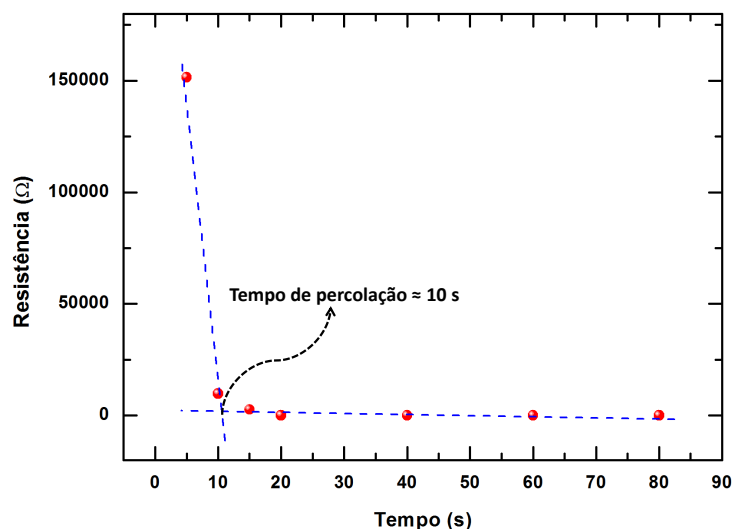


Figura 3.5: Resistência elétrica por tempo de eletrodeposição. As retas tracejadas são assíntotas para os regimes de queda e saturação da resistência, a interseção entre elas define o tempo de percolação.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 3.6) feitas nas amostras com 5, 10 e 15 segundos de eletrodeposição confirmam a existência dos clusters e da interligação destes a medida que o tempo de eletrodeposição aumenta. As imagens foram feitas no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do CBPF.

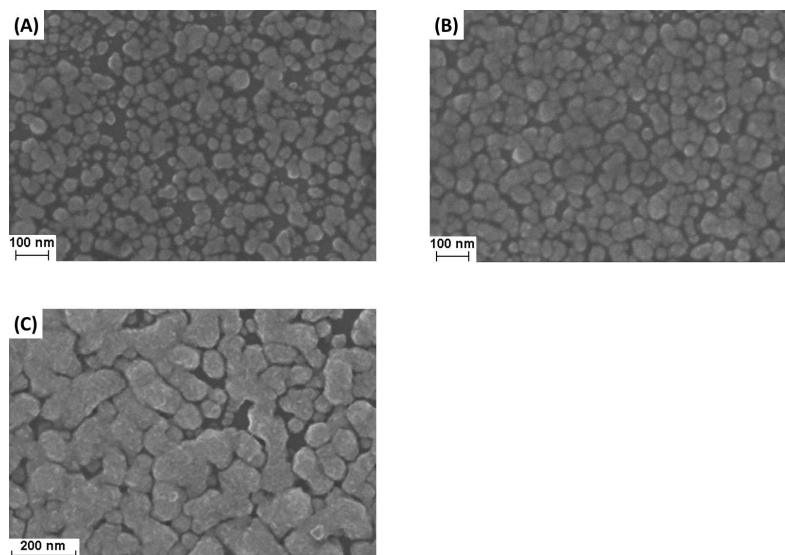


Figura 3.6: Imagens de microscopia eletrônica das amostras com: (A) 5, (B) 10 e (C) 15 segundos de eletrodeposição. A partir de 15 segundos é evidente a interligação dos clusters. A magnificação em todas as imagens é de $100000\times$.

Pelas imagens da Figura 3.6, as amostras com 5 e 10 segundos de eletrodeposição são as que apresentam clusters mais próximos de uma geometria circular no plano da amostra. Devido ao regime de percolação, as estruturas presentes na amostra com 15 segundos de eletrodeposição possuem geometria mais próxima de bastões, além do grande tamanho (aproximadamente 200

nm), sendo possível que não apresentem a configuração de vórtice magnético. Para as demais amostras (acima de 20 segundos de eletrodeposição) as estruturas depositadas são filmes contínuos, capazes de apresentar multidomínios magnéticos uniformes. Não foi possível obter uma imagem de microscopia eletrônica destes filmes com boa definição.

3.2 Magnetização estática

3.2.1 Simulação micromagnética

As imagens de microscopia eletrônica das amostras (Figura 3.6), juntamente com o modelo de crescimento da eletrodeposição (Figura 1.4, surgimentos de núcleos de crescimento) são úteis para embasar a hipótese de que as amostras preparadas com tempos de eletrodeposição abaixo da percolação apresentam clusters com geometria aproximadamente esférica, formando hemisférios nanométricos, além de estar de acordo com o divulgado na literatura [9].

O estado de menor energia de hemisférios nanométricos, submetidos a diversos valores de campo magnético, foi investigado através de simulações micromagnéticas feitas com o software mumax³. O sistema proposto consiste em uma rede de 3×3 hemisférios com 45 nm de raio, separados centro a centro por 130 nm e a magnetização atingida a campo magnético nulo é apresentada na Figura 3.7.

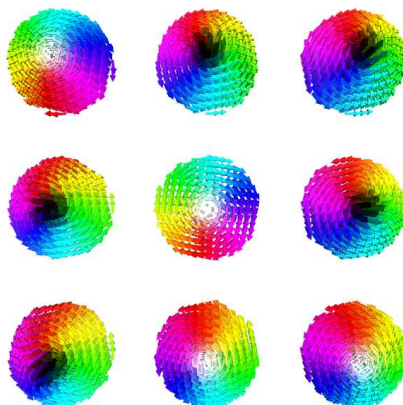


Figura 3.7: Magnetização a campo magnético nulo da rede de 3×3 hemisférios de 45 nm de raio. Em todos os hemisférios há o surgimento de vórtices magnéticos. As cores indicam a orientação dos spins, em branco estão os spins que apontam para dentro do plano da página e em preto os que apontam para fora do plano da página.

Todos os hemisférios apresentaram o estado de vórtice magnético sendo um bom indicativo de que os clusters de Fe-Ni obtidos por eletrodeposição também apresentem este tipo de magnetização.

A presença de vórtices magnéticos em hemisférios também indica uma vantagem deste tipo de geometria sobre discos. Conforme apresentado em [27], o menor diâmetro que um disco pode ter para apresentar magnetização em vórtice é de 150 nm, enquanto que o resultado obtido por simulação indica que um diâmetro de 90 nm para hemisférios já é capaz de comportar o estado de vórtice. Uma vez que os processos atuais de litografia já atingem a resolução de poucos nanômetros, estruturas menores que apresentem o estado de vórtice tiram maior proveito deste limite de resolução.

A curva de histerese do conjunto de hemisférios citado acima é apresentada na Figura 3.8.

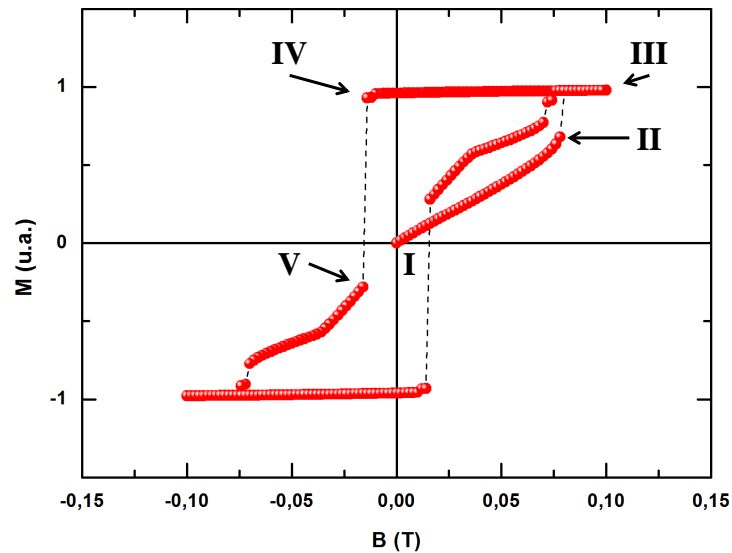


Figura 3.8: *Curva de histerese para o conjunto de hemisférios de 45 nm de raio.*

A evolução linear da magnetização com relação ao campo magnético, exceto nos trechos onde ela se encontra saturada, é causada pela presença de vórtices magnéticos. A medida que o campo torna-se mais intenso ao longo do eixo de aplicação, o núcleo do vórtice é deslocado perpendicularmente a esse eixo alinhando os spins com o campo magnético e causando o aumento da magnetização. A magnetização dos hemisférios nas regiões **I**, **II**, **III**, **IV** e **V** são representadas na Figura 3.9.

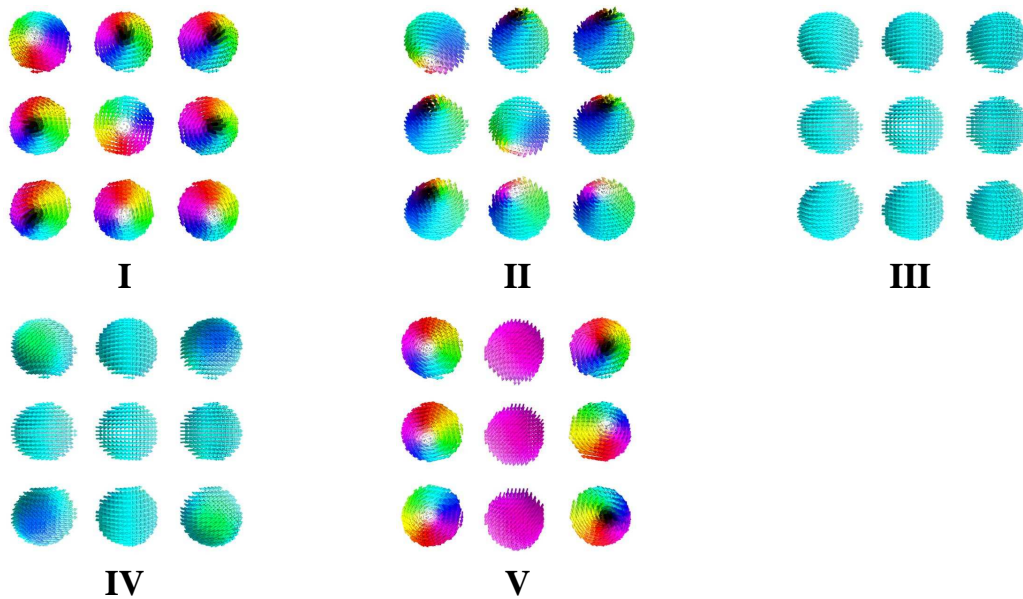


Figura 3.9: *Principais estágios da magnetização durante a aplicação de um campo magnético.*

Em **I** o sistema possui magnetização inicial em vórtice, com todos os núcleos posicionados no centro do hemisfério. O aumento do campo induz o deslocamento do núcleo do vórtice até que em **II** a magnetização esteja no limiar entre o estado de vórtice e de mono domínio, atingido em **III**.

A partir de **III** o campo magnético perde intensidade até que inverta seu sentido, tornando-se capaz em **IV** de desfazer o mono domínio. Em **V** alguns hemisférios conseguem restabelecer a magnetização em vórtice, entretanto devido à presença dos campos magnéticos externo e

dos hemisférios, alguns deles atingem o estado de menor energia formando um mono domínio, tornando-se responsáveis pelo surgimento da coercividade presente na curva de histerese.

Por fim, espera-se que a curva de histerese para estruturas próximas de hemisférios, no caso clusters, apresentem dois comportamentos característicos: **a)** evolução linear e **b)** nos estágios onde ocorrem aniquilação e nucleação do vórtice, ocorra alguma variação abrupta na magnetização.

3.2.2 Magnetometria óptica por efeito Kerr

Todas as curvas de histerese apresentadas a seguir trazem informações sobre a magnetização no plano da amostra. Medidas de magnetização fora do plano não foram feitas, pois o campo magnético máximo atingido pelo magnetômetro não foi suficiente para saturar a magnetização da amostra.

A curva de histerese para a amostra com 5 segundos de eletrodeposição é apresentada na Figura 3.10.

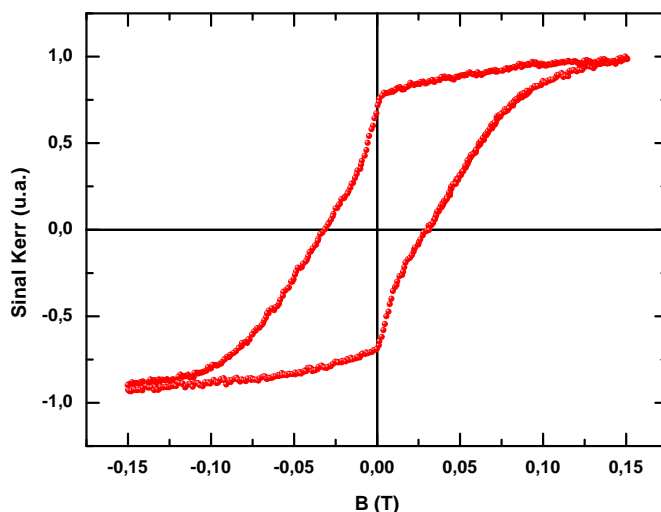


Figura 3.10: *Histerese magnética para amostra com 5 segundos de eletrodeposição.*

O comportamento linear da magnetização a medida que o campo magnético aumenta, sofrendo uma variação abrupta quando a saturação é atingida, indica que parte dos clusters de Fe-Ni da amostra apresentam a magnetização em vórtice. Nos clusters onde há o surgimento de mono domínios há o predomínio da interação forte, conseqüentemente somente campos magnéticos intensos são capazes de alterar a magnetização destas estruturas, justificando a coercividade da amostra. Os clusters magnetizados em vórtices dificultam que se atinja o regime de saturação, uma vez que este é um estado estável e sua aniquilação demanda muita energia.

Para a amostra com 10 segundos de eletrodeposição, a curva de histerese é apresentada na Figura 3.11.

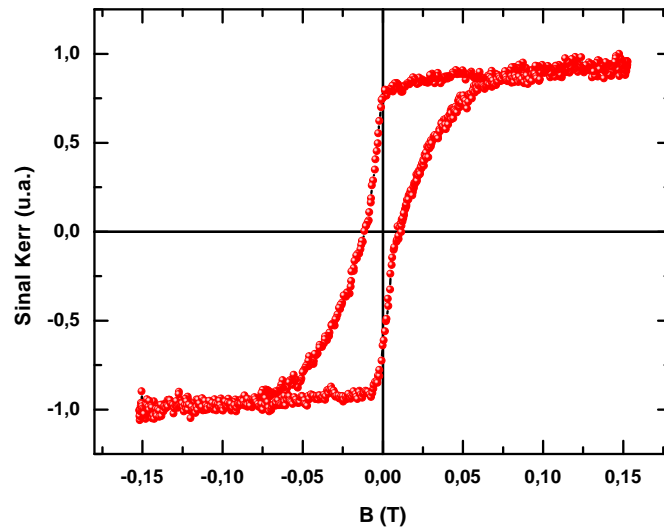


Figura 3.11: *Histerese magnética para amostra com 10 segundos de eletrodeposição.*

Esta é uma amostra que está no início do regime de percolação, estimado em aproximadamente 10 segundos (Figura 3.5), e o efeito imediato deste regime é a redução da coercividade e do campo de saturação. É possível identificar o comportamento linear da magnetização e a transição abrupta para o regime de saturação, porém menos evidentes que os presentes na amostra com 5 segundos de eletrodeposição. Portanto, ainda é válido afirmar que nesta amostra há a presença de vórtices magnéticos.

Para a amostra com 15 segundos de eletrodeposição, a curva de histerese é apresentada na Figura 3.12.

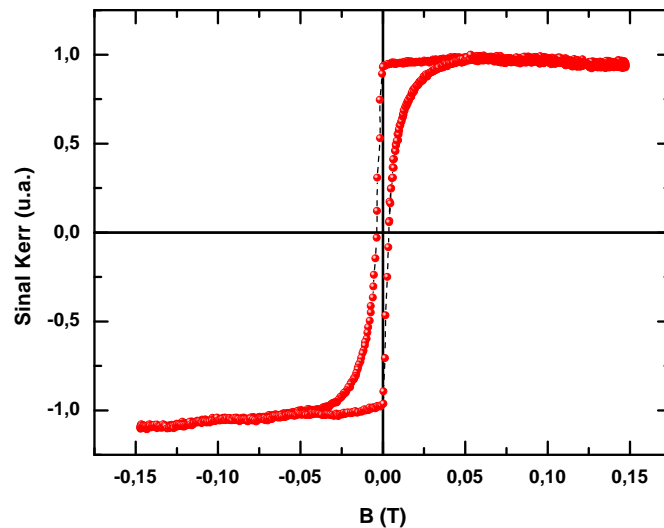


Figura 3.12: *Histerese magnética para amostra com 15 segundos de eletrodeposição.*

Para tempos de eletrodeposição acima da percolação, o material depositado aproxima-se cada vez mais de um filme contínuo e isso é refletido na curva de histerese que se assemelha a curvas “clássicas” de materiais ferromagnéticos. No caso, observa-se uma redução nos campos coercivo e de saturação da amostra, além do indicativo de que a liga de Fe-Ni é um material com magnetização macia, conforme encontrado na literatura [5].

Esse comportamento da curva de histerese se repete para a liga de Fe-Ni com 20 segundos de eletrodeposição, conforme indicado na Figura 3.13.

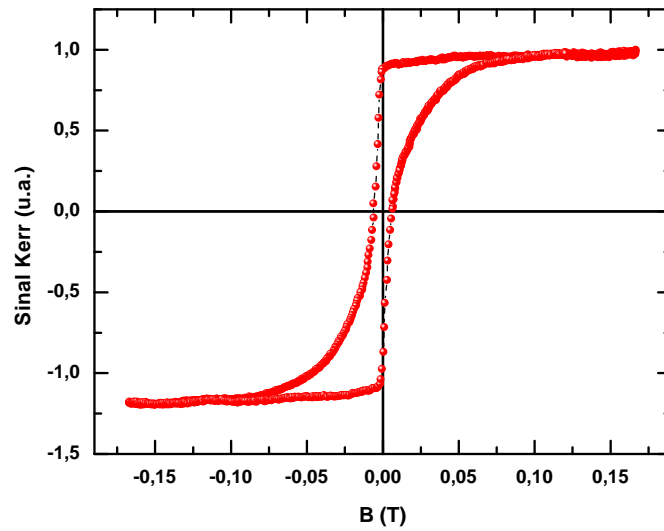


Figura 3.13: *Histerese magnética para amostra com 20 segundos de eletrodeposição.*

Para as demais ligas, depositadas durante 40, 60 e 80 segundos, as curvas de histerese obtidas são características para filmes contínuos. Como tais amostras possuem espessura relativamente grande, entre 140 nm e 350 nm conforme indicado no Apêndice B, a coercividade e o campo de saturação são baixos e as curvas de histerese não apresentam nenhum comportamento característico de vórtices magnéticos. Nas Figuras 3.14 a 3.16 são apresentadas as curvas de histerese para as amostras depositadas durante 40, 60 e 80 segundos respectivamente.

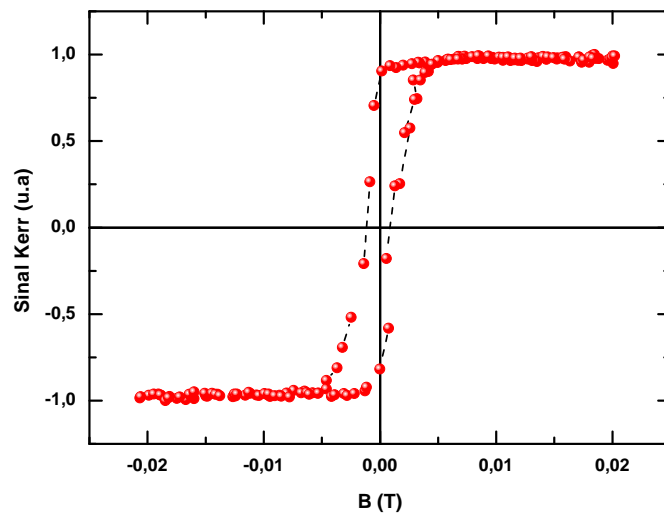


Figura 3.14: *Histerese magnética para amostra com 40 segundos de eletrodeposição.*

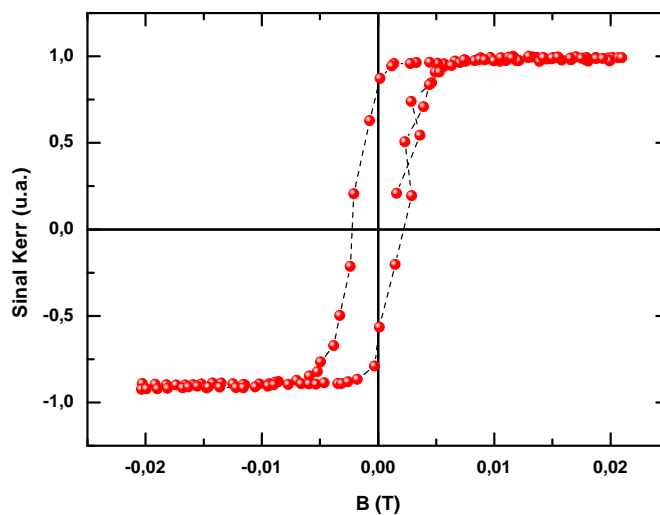


Figura 3.15: *Histerese magnética para amostra com 60 segundos de eletrodeposição.*

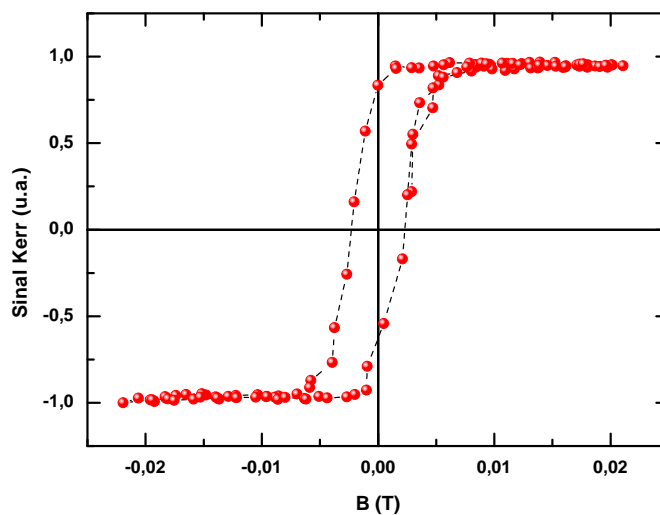


Figura 3.16: *Histerese magnética para amostra com 80 segundos de eletrodeposição.*

As variações do campo coercivo e do campo de saturação em função do tempo de eletrodeposição são apresentadas nas Figuras 3.17 e 3.18, respectivamente.

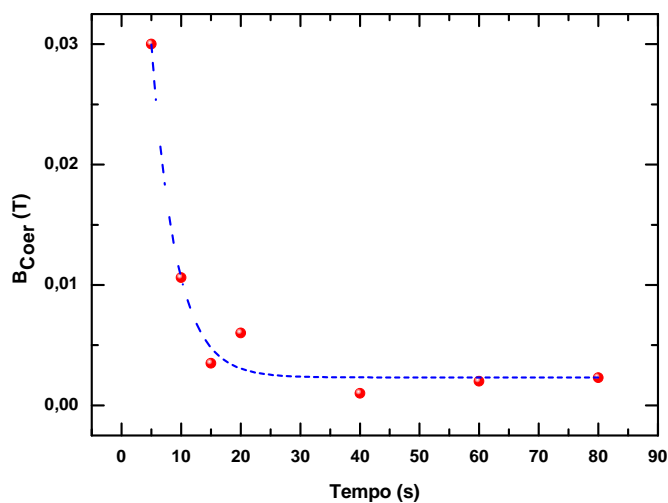


Figura 3.17: *Campo coercivo para ligas de Fe - Ni em função do tempo de eletrodeposição. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.*

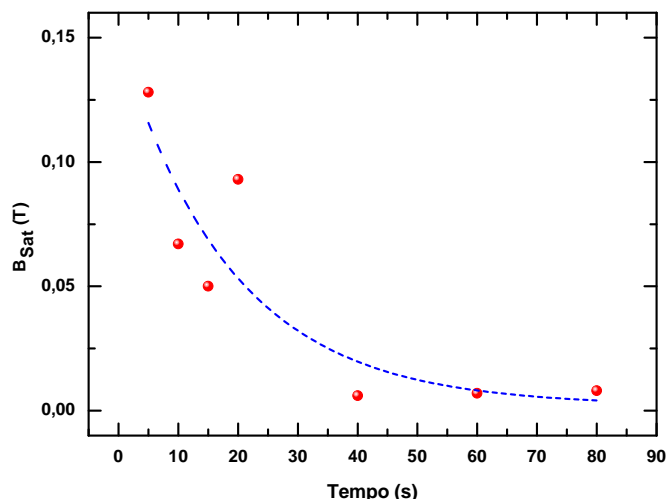


Figura 3.18: *Campo de saturação para ligas de Fe - Ni em função do tempo de eletrodeposição. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.*

A redução dos campos de saturação e coercivo com o aumento do tempo de eletrodeposição indica que estruturas de Fe-Ni mais próximas de um filme contínuo apresentam multidomínios magnéticos no plano da amostra, apresentando baixa coercividade e saturação.

Para amostras preparadas abaixo do regime de percolação a coercividade e o campo de saturação são elevados. Isto decorre do fato que nestas amostras há a predominância dos clusters, cuja dimensão nanométrica favorece a predominância da interação forte dando maior estabilidade ao estado de magnetização destas estruturas. Os clusters com magnetização em vórtice presentes nas amostras com 5 e 10 segundos de eletrodeposição também são responsáveis pelo elevado campo de saturação, uma vez que o estado de vórtice magnético é estável.

3.3 Magnetização dinâmica

3.3.1 Simulação micromagnética

As simulações foram feitas para uma rede de 3×3 clusters separados centro a centro por 160 nm, são equivalentes à medidas de FMR fora do plano da amostra e tem como objetivo determinar comportamentos característicos na curva de ressonância de sistemas que apresentem o estado de vórtice magnético.

O espectro de ressonância obtido é apresentado na Figura 3.19.

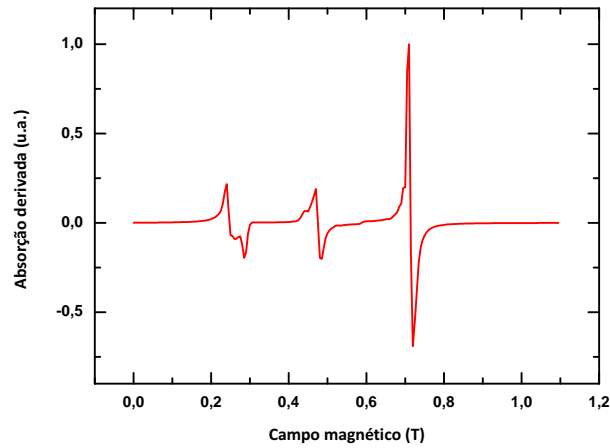


Figura 3.19: *Espectro de ressonância obtido via simulação micromagnética.*

Há dois campos magnéticos aplicados no sistema: um perpendicular ao plano do sistema associado ao campo estático, que varia de 0 a 1,1 T e outro alternado, que oscila no plano do sistema com frequência de 9 GHz e amplitude de 1 mT que representa o campo de microonda.

O campo estático aplicado sobre os clusters tende a magnetizá-los fora do plano. O estado inicial do sistema apresenta clusters com duas polaridades (Figura 3.20 (A)), o aumento na intensidade do campo estático tende primeiro a polarizar todos os clusters no mesmo sentido, preservando o estado rotacional dos spins orientados no plano do clusters, para em seguida começar a saturar totalmente os clusters perpendicularmente ao seu plano.

Os picos **I**, **II** e **III** indicados na Figura 3.19 representam o momento no qual ocorre o fenômeno de ressonância. Na região **I**, ocorre ressonância com os spins no plano do cluster sem haver inversão na polaridade dos mesmos (Figura 3.20 (B)). Em **II**, ocorre o fenômeno de ressonância com todos os spins após a inversão na polaridade dos vórtices (Figura 3.20 (C)). Por fim, em **III** a ressonância ocorre com todos os spins dos clusters orientados ao longo do campo magnético estático (Figura 3.20 (D)). Como em **III** todos os spins entram em precessão, a absorção neste caso é maior do que nos outros dois.

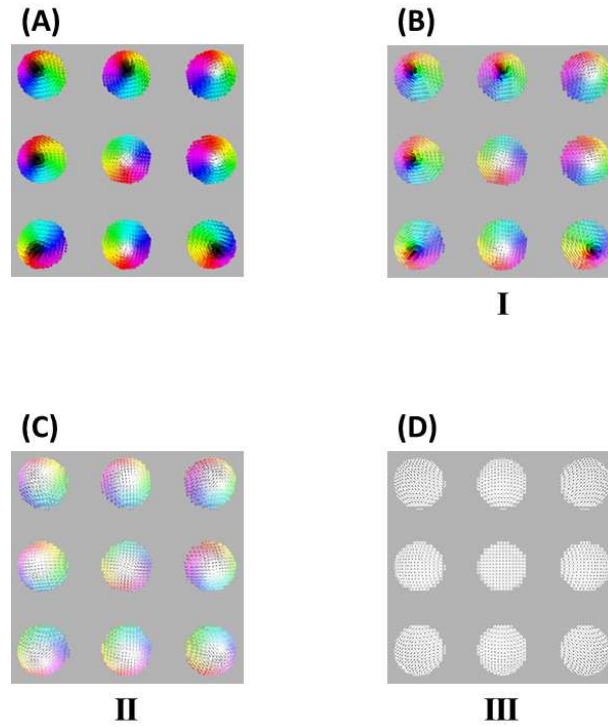


Figura 3.20: *Estados de magnetização durante o aumento do campo estático. (A) estado inicial a campo nulo. Em (B), (C) e (D) são os estados associados ao primeiro, segundo e terceiro pico da ressonância, respectivamente. O campo estático é aplicado entrando no plano do papel, orientação representada pelos spins em branco.*

A ocorrência de picos de ressonância em baixos campos perpendiculares a amostra são indicativos de presença de vórtices magnéticos, assim como constatado por [40] em nanodiscos ferromagnéticos.

O código utilizado para esta simulação se encontra no Apêndice A.

3.3.2 Ressonância ferromagnética

As medidas de FMR foram feitas com o campo magnético estático perpendicular ao plano da amostra e com o campo alternado da microonda perpendicular ao campo estático.

Pelas medidas de histerese magnética constatou-se que a amostra com 5 segundos de eletrodeposição foi a que apresentou estados de vórtice magnético. Portanto, as medidas de FMR foram feitas apenas nas amostras com 5 e 20 segundos de eletrodeposição, uma por apresentar estados de vórtice e outra por ter sido fabricada acima do tempo de percolação, configurando um filme contínuo.

A medida de FMR para a amostra com 5 segundos de eletrodeposição é apresentada na Figura 3.21.

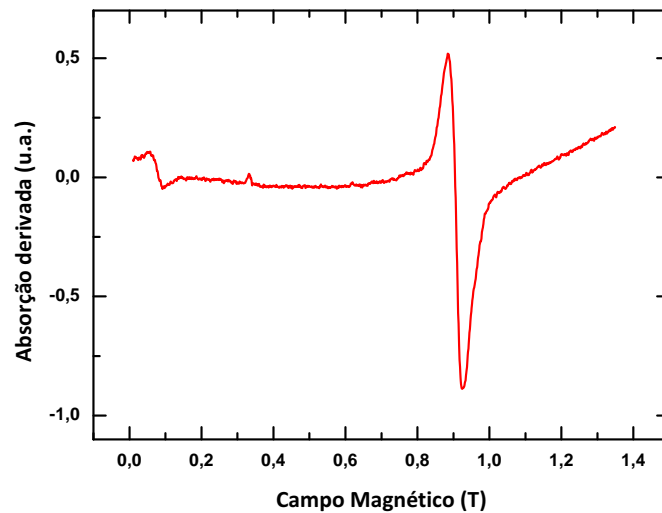


Figura 3.21: *Espectro de ressonância ferromagnética para a amostra com 5 segundos de eletrodeposição. O campo magnético estático incide perpendicularmente à superfície da amostra.*

Na Figura 3.21 verifica-se três picos de absorção conforme previsto pela simulação. O primeiro pico está associado à ressonância dos vórtices cuja polaridade é oposta ao campo magnético estático, enquanto o segundo pico surge quando todos os vórtices, já polarizados pelo campo estático, entram em ressonância. O último pico surge quando a magnetização da amostra está saturada, neste caso todos os spins entram em ressonância em fase originando uma onda de spin. Isto justifica a maior intensidade do terceiro pico em relação aos outros dois.

A medida de FMR para a amostra com 20 segundos de eletrodeposição é apresentada na Figura 3.22.

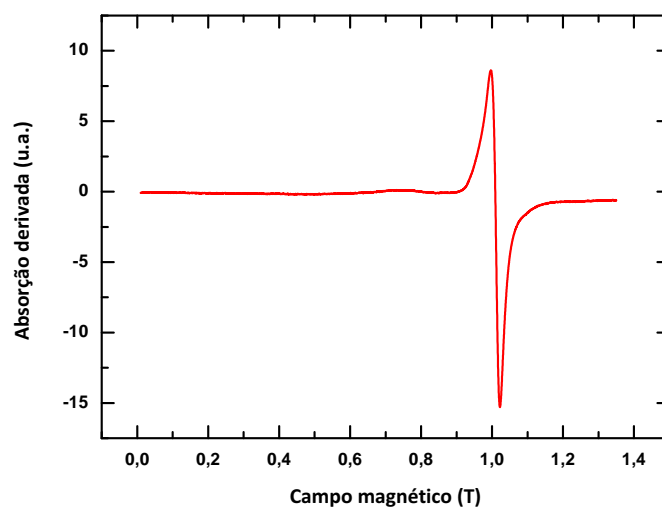


Figura 3.22: *Espectro de ressonância ferromagnética para a amostra com 20 segundos de eletrodeposição. O campo magnético estático incide perpendicularmente à superfície da amostra.*

Amostras preparadas acima do tempo de percolação já apresentam multidomínios magnéticos, reduzindo as condições de ressonância para os spins.

De acordo com o espectro de absorção apresentado na Figura 3.22, a ressonância ferromagnética fora do plano da amostra ocorre apenas uma vez para campos magnéticos da ordem de 1 T. Como a amostra passa por um processo de magnetização, modificando a configuração dos spins, esta ressonância ocorre com a amostra já magnetizada fora de seu plano.

Conclusões

Neste trabalho foram preparadas amostras de ligas de Fe-Ni com diferentes tempos de eletrodeposição. O substrato de silício de alta resistividade foi escolhido principalmente por apresentar menos dopantes e conseqüentemente maior comprimento de difusão de spin em uma futura aplicação em transporte de spin pelo silício.

O tempo de percolação encontrado foi de aproximadamente 10 segundos, obtido através de medidas elétricas. Amostras com tempo de eletrodeposição abaixo da percolação apresentaram resistência elétrica elevada, portanto o transporte de carga ocorre pela liga de Fe-Ni e pelo silício indicando que tais amostras são constituídas por clusters.

Imagens de microscopia eletrônica comprovam a existência de clusters para amostras preparadas abaixo da percolação, sendo possível observar a junção destes clusters para tempos de eletrodeposição superiores a 10 segundos. Além disso, com estas imagens foi possível estimar que o diâmetro médio destes clusters está abaixo de 150 nm.

Medidas de magnetização estática e dinâmica comprovam que nos clusters de Fe-Ni há a predominância da magnetização em vórtice, enquanto nas amostras com tempo de eletrodeposição acima da percolação o comportamento observado é característico de filmes contínuos devido à brusca inversão no sentido da magnetização observada nas curvas de histerese magnética. Verificou-se também que os filmes contínuos de Fe-Ni apresentaram baixa coercividade e saturação, sendo características atraentes para aplicação em dispositivos spintrônicos, uma vez que campos magnéticos de pequena intensidade são suficientes para a manipulação da magnetização destas amostras.

Simulações micromagnéticas foram feitas para uma rede de 3×3 clusters para se observar comportamentos característicos nas curvas de histerese e ressonância ferromagnética devido aos estados de vórtice presentes nos clusters. Todos os comportamentos previstos nas simulações foram verificados experimentalmente.

Conclui-se que com a técnica de eletrodeposição é possível produzir clusters ferromagnéticos de diâmetro inferior à 150 nm que apresentem o estado de vórtice magnético.

Referências Bibliográficas

- [1] SA Wolf, DD Awschalom, RA Buhrman, JM Daughton, S Von Molnar, ML Roukes, A Yu Chtchelkanova, and DM Treger. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546):1488–1495, 2001.
- [2] Walther Schwarzacher. Electrodeposition: a technology for the future. *Interface*, 15(1):32–35, 2006.
- [3] Todd A Green. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications. *Gold Bulletin*, 40(2):105–114, 2007.
- [4] Michail E Kiziroglou, Alexander A Zhukov, Mamdouh Abdelsalam, Xiaoli Li, Peter AJ De Groot, Philip N Bartlett, and Cornelis H De Groot. Electrodeposition of ni-si schottky barriers. *IEEE transactions on magnetics*, 41(10):2639–2641, 2005.
- [5] LJ Gao, P Ma, KM Novogradez, and PR Norton. Characterization of permalloy thin films electrodeposited on si (111) surfaces. *Journal of applied physics*, 81(11):7595–7599, 1997.
- [6] Jean Horkans. Effect of plating parameters on electrodeposited nife. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(1):45–49, 1981.
- [7] Jean-Marie Quemper, S Nicolas, JP Gilles, JP Grandchamp, A Bosseboeuf, T Bourouina, and E Dufour-Gergam. Permalloy electroplating through photoresist molds. *Sensors and Actuators A: Physical*, 74(1):1–4, 1999.
- [8] ER Spada, LS De Oliveira, AS Da Rocha, AA Pasa, G Zangari, and ML Sartorelli. Thin films of fe x ni 1- x electroplated on silicon (100). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272:E891–E892, 2004.
- [9] Clodoaldo IL de Araujo, Jakson M Fonseca, Joao P Sinnecker, Rafael G Delatorre, Nicolas Garcia, and André A Pasa. Circular single domains in hemispherical permalloy nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 116(18):183906, 2014.
- [10] Alexander Samardak, Ekaterina Sukovatitsina, Alexey Ognev, Maksim Stebliy, Alexander Davydenko, Ludmila Chebotkevich, Young Keun Kim, Forough Nasirpouri, Seyed-Mehdi Janjan, and Farzad Nasirpouri. Magnetic vortex state and multi-domain pattern in electrodeposited hemispherical nanogranular nickel films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371:149–156, 2014.
- [11] Stuart SP Parkin, Masamitsu Hayashi, and Luc Thomas. Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science*, 320(5873):190–194, 2008.

- [12] B Pigeau, Grégoire De Loubens, O Klein, A Riegler, F Lochner, G Schmidt, LW Molenkamp, VS Tiberkevich, and AN Slavin. A frequency-controlled magnetic vortex memory. *Applied Physics Letters*, 96(13):132506, 2010.
- [13] Russell P Cowburn. Spintronics: Change of direction. *Nature materials*, 6(4):255–256, 2007.
- [14] Dong-Hyun Kim, Elena A Rozhkova, Ilya V Ulasov, Samuel D Bader, Tijana Rajh, Maciej S Lesniak, and Valentyn Novosad. Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction. *Nature materials*, 9(2):165–171, 2010.
- [15] Clodoaldo Irineu Levartoski de Araújo. Magnetorresistência em ligas de ferro - níquel eletrodepositadas sobre silício tipo - n. Master’s thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [16] Maximiliano Luis Munford. Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino. Master’s thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- [17] Charles Kittel. *Introdução à física do estado sólido*. LTC, 2006.
- [18] Altamiro Quevedo Schervenski. Ligas metálicas de cu-ni eletrodepositadas em silício. Master’s thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- [19] Roman Antos, YoshiChika Otani, and Junya Shibata. Magnetic vortex dynamics. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(3):031004, 2008.
- [20] Riccardo Hertel. Computational micromagnetism of magnetization processes in nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 249(1):251–256, 2002.
- [21] Arne Vansteenkiste and Ben Van de Wiele. Mumax: a new high-performance micromagnetic simulation tool. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(21):2585–2591, 2011.
- [22] D.J. Griffiths. *Eletrodinâmica*. PEARSON BRASIL, 2011.
- [23] A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, and T. Shinjo. Real-space observation of current-driven domain wall motion in submicron magnetic wires. *Phys. Rev. Lett.*, 92:077205, Feb 2004.
- [24] T Shinjo, T Okuno, R Hassdorf, K Shigeto, and T Ono. Magnetic vortex core observation in circular dots of permalloy. *Science*, 289(5481):930–932, 2000.
- [25] RP Cowburn. Property variation with shape in magnetic nanoelements. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(1):R1, 2000.
- [26] A Wachowiak, J Wiebe, M Bode, O Pietzsch, M Morgenstern, and R Wiesendanger. Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores. *Science*, 298(5593):577–580, 2002.
- [27] RP Cowburn, DK Koltsov, AO Adeyeye, ME Welland, and DM Tricker. Single-domain circular nanomagnets. *Physical Review Letters*, 83(5):1042, 1999.

- [28] Keisuke Yamada, Shinya Kasai, Yoshinobu Nakatani, Kensuke Kobayashi, Hiroshi Kohno, André Thiaville, and Teruo Ono. Electrical switching of the vortex core in a magnetic disk. *Nature materials*, 6(4):270–273, 2007.
- [29] Yuri Gaididei, Volodymyr P Kravchuk, and Denis D Sheka. Magnetic vortex dynamics induced by an electrical current. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(1):83–97, 2010.
- [30] VS Pribiag, IN Krivorotov, GD Fuchs, PM Braganca, O Ozatay, JC Sankey, DC Ralph, and RA Buhrman. Magnetic vortex oscillator driven by dc spin-polarized current. *Nature Physics*, 3(7):498–503, 2007.
- [31] R Tomasello, E Martinez, R Zivieri, L Torres, M Carpentieri, and G Finocchio. A strategy for the design of skyrmion racetrack memories. *arXiv preprint arXiv:1409.6491*, 2014.
- [32] Seonghoon Woo, Kai Litzius, Benjamin Krüger, Mi-Young Im, Lucas Caretta, Kornel Richter, Maxwell Mann, Andrea Krone, Robert M Reeve, Markus Weigand, et al. Observation of room-temperature magnetic skyrmions and their current-driven dynamics in ultrathin metallic ferromagnets. *Nature materials*, 2016.
- [33] CIL de Araujo, SG Alves, LD Buda-Prejbeanu, and B Dieny. Multilevel thermally assisted magnetoresistive random-access memory based on exchange-biased vortex configurations. *Physical Review Applied*, 6(2):024015, 2016.
- [34] Grant R Fowles. *Introduction to modern optics*. Courier Corporation, 2012.
- [35] Hugo Bonette de Carvalho. O magnetômetro a efeito kerr e o filme fino de co/si. Master’s thesis, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wathagin, 2002.
- [36] Chun-Yeol You and Sung-Chul Shin. Generalized analytic formulae for magneto-optical kerr effects. *Journal of applied physics*, 84(1):541–546, 1998.
- [37] Charles Kittel. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Physical Review*, 73(2):155, 1948.
- [38] B.D. Cullity and C.D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2011.
- [39] Dede Djuhana, Erwin Supriyanto, and Dong Hyun Kim. Micromagnetic simulation of the depinning field domain wall on symmetric double notch ferromagnetic wires. *Makara J. Sci.*, 18(2), 2014.
- [40] Michael J Pechan, Chengtao Yu, Dane Owen, Jordan Katine, Liesl Folks, and Matthew Carey. Vortex magnetodynamics: Ferromagnetic resonance in permalloy dot arrays. *Journal of applied physics*, 99(8):08C702, 2006.

Apêndice A

Códigos utilizados nas simulações

A escrita de códigos para o mumax³ é relativamente intuitiva para usuários já habituados com outras linguagens de programação como C++ e Fortran. Por exemplo, o código necessário para se obter curvas de histerese faz uso do comando *for* para a geração de um loop de identificação para valores do campo magnético externo. O mesmo comando *for* está presente em C++ e Fortran e executa a mesma função. O site² do desenvolvedor além de fornecer o download do software, apresenta diversos exemplos de códigos para simular curvas de histerese, obtenção de estados fundamentais, etc.

Abaixo segue o código utilizado para se obter a curva de histerese de uma rede de 3×3 clusters de *permalloy* com 45 nm de raio separados centro a centro por 130 nm.

```
1 SetPBC(5,5,0)
2 SetGridsize(130, 130, 30)
3 setcellsize(3e-9, 3e-9, 3e-9)
4
5 a := ellipsoid(90e-9, 90e-9, 90e-9).repeat(130e-9, 130e-9, 0)
6 b := cuboid(390e-9, 390e-9, 45e-9).transl(0, 0, 22.5e-9)
7
8 setgeom(a.sub(b))
9
10 m = randomMag()
11 Msat = 8.6e5
12 Aex = 13e-12
13 alpha = 0.1
14
15 Bmax := 100.0e-3
16 Bstep := 2.0e-3
17 TableAdd(B_ext)
18
19 for B:=0.0; B<=Bmax; B+=Bstep{
20 B_ext = vector(B, 0, 0)
21 relax()
22 tablesave()
23 save(m)
24 }
25
26 for B:=Bmax; B>=-Bmax; B-=Bstep{
```

²<http://mumax.github.io> acesso em 02/11/2016.

```

27 B_ext = vector(B, 0, 0)
28 relax()
29 tablesave()
30 save(m)
31 }
32
33 for B:=-Bmax; B<=Bmax; B+=Bstep{
34 B_ext = vector(B, 0, 0)
35 relax()
36 tablesave()
37 save(m)
38 }

```

Das linhas 1 a 3 é definida a rede de células. A linha 1 apresenta o tipo de condição de contorno adotada, no caso a matriz de clusters será repetida 5 vezes ao longo das direções x e y em ambos os sentidos. A repetição de uma estrutura reduz o tempo total da simulação, uma vez que elimina-se a necessidade do programa suavizar a magnetização nas bordas do material. A linha 2 define o número de células existentes ao longo de cada eixo e a linha 3 define o tamanho destas células. O produto do número de células pelo tamanho destas define o tamanho da região onde o mumax³ irá efetuar a solução numérica da LLG, qualquer estrutura cujo tamanho ultrapasse o limite dessa região terá a sua porção excedente ignorada durante a execução do código.

Nas linhas 5 e 6 são definidas a geometria do sistema a ser simulado. Na linha 5 define-se um elipsoide que deve ser repetido ao longo dos eixos x e y e na linha 6 define-se um retângulo que sofre uma translação de 22,5 nm ao longo do eixo z . O código presente na linha 8 informa ao mumax³ a estrutura final que deve ser utilizada na simulação, no caso a parte restante do elipsoide após a subtração do retângulo. Isto é feito para se criar os semi - elipsoides que representam os clusters de Fe-Ni.

Na linha 10 é definido o tipo de magnetização inicial que o sistema deve apresentar, no caso uma magnetização aleatória. Nas linhas 11 e 12 são informados os valores da magnetização de saturação e *exchange stiffness* do *permalloy*, respectivamente, e na linha 13 o valor do *damping*.

A partir da linha 15 são introduzidos os códigos referentes à histerese e construção de uma tabela contendo os valores de magnetização e campo magnético externo. Na linha 15 cria-se uma variável que representa o valor, em Tesla, do campo magnético externo máximo a ser aplicado, na linha 16 informa-se o valor, também em Tesla, da variação do campo magnético e na linha 17 informa-se ao mumax³ que ele deve adicionar os valores do campo magnético externo na tabela final de dados.

A partir da linha 19 o código estipula a aplicação do campo magnético externo no ciclo $0 \rightarrow B_{max} \rightarrow -B_{max} \rightarrow 0$. A cada passo de campo o sistema deve atingir o estado de menor energia, isto é feito através da função *relax()*. Determinado o estado de menor energia o programa deve salvar em um arquivo de texto os valores da magnetização e do campo magnético externo e criar um arquivo .ovf que possibilite a visualização do estado de magnetização atingido. Isto é feito pelas funções *tablesave()* e *save(m)* respectivamente.

Para a simulação da ressonância ferromagnética, o código utilizado foi o seguinte:

```

1 SetPBC(2, 2, 0)
2 SetGridsize(150, 150, 30)

```

```
3 setcellsize(3e-9, 3e-9, 3e-9)
4
5 a := ellipsoid(90e-9, 90e-9, 90e-9).repeat(160e-9, 160e-9, 0)
6 b := cuboid(450e-9, 450e-9, 45e-9).transl(0, 0, 22.5e-9)
7 setgeom(a.sub(b))
8
9 m.loadfile("m000000.ovf")
10
11 Msat = 860e3
12 Aex = 13e-12
13 alpha = 0.01
14
15 f := 9.5e9
16 H := 0.001 * (1-exp(-f*t))
17
18 Bmax := 1.1
19 Bstep := 0.005
20 tableAdd(B_ext)
21 tablesave()
22 tableautosave(0.005e-9)
23
24 for B:=0.0; B<=Bmax; B+=Bstep{B_ext = vector(B, (1-exp(-f*t))*0.001*cos
    (2*pi*f*t), 0)
25 autosave(m, 0.5e-9)
26 run(5e-9)
27 }
```

As principais diferenças em relação ao código anterior, estão nas linhas 9, 22, 25 e 26. Na linha 9, o código utilizado faz com o que o mumax³ carregue um arquivo .ovf que possui o estado de magnetização inicial do sistema já determinado. Este estado fundamental foi obtido através da função *relax()* e foi carregado com o intuito de otimizar o tempo de processamento do código. Na linha 22, o comando utilizado estipula que seja salvo em um arquivo de texto as informações referentes à magnetização e campo magnético aplicado a cada 0,005 ns, ou seja, o sistema não precisa atingir o estado de menor energia para se obter tais valores. Isto é útil para se estudar o comportamento dinâmico da magnetização de um dado sistema. Configuração semelhante ocorre na linha 25, a magnetização do sistema é salva em um arquivo .ovf a cada 0,5 ns. Na linha 26, o comando *run(5e-9)* faz com se repita os comandos dentro do loop gerado pela função *for* durante 5 ns, ou seja, para um dado valor do campo magnético aplicado (estático mais alternado), a magnetização é salva a cada 0,5 ns durante 5 ns.

Apêndice B

Resistência elétrica e espessura das amostras

Os valores de espessura apresentados na Tabela 1 foram obtidos por perfilometria óptica e correspondem a valores médios da espessura em diferentes regiões de cada amostra. Devido à formação de bolhas causada pela eletrólise da água durante o processo de eletrodeposição, a espessura varia em diferentes regiões de uma mesma amostra e as medidas de perfilometria são feitas em pequenas regiões ao longo da mesma, justificando o comportamento contraditório observado (a amostra com 10 segundos de eletrodeposição ser mais espessa que a com 15 segundos de eletrodeposição e apresentar a mesma espessura que a com 20 segundos de eletrodeposição). Vale ressaltar que a topologia das amostras com 5, 10 e 15 segundos de eletrodeposição é constituída basicamente de clusters, que possuem taxa de crescimento independente entre si. As medidas mais confiáveis são para as amostras formadas por um filme contínuo, pois neste caso o processo de eletrodeposição ocorre apenas sobre uma interface.

As medidas de resistência elétrica apresentam o comportamento esperado (redução para maiores tempos de eletrodeposição), pois devido ao movimento difusivo dos portadores de carga, regiões maiores da amostra contribuem para o transporte de carga resultando em uma medida mais próxima da realidade.

Tempo de eletrodeposição (s)	Espessura (nm)	Resistência (Ω)
5	74,5	151541,7
10	131,9	9768,5
15	104,9	2618,6
20	132,0	25,4
40	149,1	9,1
60	267,8	9,2
80	345,3	8,0

Tabela 1: *Resistência elétrica e espessura das amostras em relação ao tempo de eletrodeposição empregado.*

Apêndice C

Artigo publicado

- “Investigation of static and dynamic magnetization in Permalloy electrodeposited on silicon”

Revista: *Coatings*;

Autores: K. Freitas, J. R. Toledo, L. Figueiredo, P. C. Moraes, J. F. Felix, C. I. L. de Araujo;

Submetido: 19 de Dezembro de 2016;

Data de publicação: 20 de Fevereiro de 2017.



Article

Static and Dynamic Magnetization Investigation in Permalloy Electrodeposited onto High Resistive N-Type Silicon Substrates

Kenedy Freitas ^{1,2}, José R. Toledo ¹, Leandro C. Figueiredo ³, Paulo C. Morais ^{3,4},
Jorlandio F. Felix ³ and Clodoaldo I. L. de Araujo ^{1,*}

¹ Laboratory of Spintronics and Nanomagnetism (LabSpiN), Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG 36570-900, Brazil; kenedyafreitas@gmail.com (K.F.); jose.toledo.bc@gmail.com (J.R.T.)

² Unidade de Ensino Superior, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ubá-MG 36500-000, Brazil

³ Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70910-900, Brazil; leandrocarfigueiredo@gmail.com (L.C.F.); pcmor@unb.br; jorlandiof@gmail.com (P.C.M.); jorlandiof@gmail.com (J.F.F.)

⁴ School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

* Correspondence: dearaujo@ufv.br

Academic Editors: Eva Pellicer and Jordi Sort

Received: 19 December 2016; Accepted: 15 February 2017; Published: 20 February 2017

Abstract: The present study reports on the development of permalloy thin films obtained by electrodeposition onto low-doped n-type silicon substrates. While changing from non-percolated clusters into percolated thin films upon increasing the electrodeposition time, the static and dynamic magnetic properties of the as-obtained structures were investigated. We found the experimental magnetic results to be in very good agreement with the simulations performed by solving the Landau-Lifshitz for the dynamics of the magnetic moment. For short electrodeposition times we found the static and dynamic magnetization behavior of the as-formed nanoclusters evidencing vortex magnetization with random chirality and polarization, which is explained in terms of dipolar interaction minimization. Indeed, it is herein emphasized that recent applications of ferromagnetic materials in silicon-based spintronic devices, such as logic and bipolar magnetic transistors and magnetic memories, have revived the possible utilization of low cost and simple electrodeposition techniques for the development of these upcoming hetero-nanostructured devices.

Keywords: electrodeposition; ferromagnetic resonance; vortex; spintronics

1. Introduction

Permalloy thin film electrodeposition was extensively investigated in the 1980s, aimed at applications in read head sensors in the substitution of ferrite-based materials, long used for magnetic recording. Permalloy was chosen because of its moderate saturation magnetization, low coercivity, and remanence, thus preventing magnetization retainment after the writing current had been switched off, as such magnetization could destroy the previous storage information [1]. In the subsequent generation of read head magnetoresistive (MR) sensors, the film thickness needed to be very thin in order to prevent eddy currents and allow its application at high frequencies [2]. Sensor operation was then based on anisotropic magnetoresistance (AMR), with permalloy resistivity varying as a function of the angle between the applied current and magnetic field, given by $\rho = \rho_0 + \Delta\rho \cdot \cos^2\theta$, where ρ_0 is the isotropic resistivity, $\Delta\rho$ is the MR, and θ is the angle between the applied current and magnetization direction [3]. The demand for improving the quality of permalloy thin films grown by electrodeposition and proper magnetic parameters for applications in industrial processes

has inspired the investigation of different parameters in the solution bath, deposition currents, and growth temperatures [4–7]. Among them, the use of boric acid has shown improvement in film adhesion [8] whereas chloride addition was used to obtain small grain sizes [9]. In the last few years, the possibility of using ferromagnetic materials in hybrid devices for spintronics applications in semiconductor technologies made the fabrication of ferromagnetic materials via electrodeposition onto semiconductor substrates very attractive. Among the potential applications are the ferromagnetic materials in metal-based transistors, promising sensors with theoretical sensitivity estimated up to 1000% [10], and logic spintronic devices with spin current injected and collected in semiconductors by a ferromagnetic layer [11,12]. Permalloy thin film electrodeposited onto silicon was first reported by Spada et al. [13] and its MR behavior as a function of thin film growth evolution was also reported elsewhere [14]. The studies showed that below the electrical percolation limit, the AMR expected in thin films was absent and the isotropic magnetoresistance behavior was attributed to current flowing via silicon among clusters, with long range spin polarization of about 1%. In a recent report [15], we discussed the MR behavior in permalloy nanoclusters, which was attributed to the vortex magnetization configuration present in the nanocluster hemispheres. Such an exotic magnetization ground state is well known and extensively investigated in ferromagnetic nanodisks, with potential applications in magnetic storage [16], microwave sensors [17], and even in cancer treatment [18]. However, the presence of vortex magnetization in nanodisks is restricted by the relation between diameter and thickness [19,20], thus limiting their application in high-density storage devices. We have shown that the hemispherical geometry of magnetic nanoclusters infers a Dzyaloshinskii-Moriya [21,22] interaction, which favors the vortex magnetization in the hemispheres with diameters much lower than the values usually reported for nanodisks, allowing a high density of vortex magnetization configurations. Such a decrease in the structure carrying magnetic vortex could result in a very high magnetic storage density, with applications such as in the recent proposed multilevel magnetic random access memory (MRAM) [23]. For this goal, the fundamental aspects of vortex stability in such a curved system should be investigated as saturation magnetization, coercivity, and behavior under alternate magnetic fields. In the present study, we report on successful Permalloy electrodeposition films on highly resistive n-type silicon substrates and investigate the static and dynamic magnetization behavior of the as-fabricated structures as a function of the deposition time. Micromagnetic simulations were carried out for comparison with the obtained experimental results. Investigations of thin film electrodeposition onto highly resistive substrates are interesting for further modulation of material parameters without substrate interference or for spin injection and transport in long spin diffusion length semiconductors [24]. The results showed good deposition quality and evolution of magnetization dynamics from the vortex ground state magnetization in the early stages of deposition time up to spin wave modes in percolated thin films.

2. Materials and Methods

The electrodeposition was performed with a bath solution containing 30 mM FeSO_4 + 700 mM NiSO_4 + 20 mM NiCl_2 + 16 mM Saccharin + 400 mM H_3BO_4 , deposited directly onto (1,0,0) substrates of n-type silicon with resistivity of $1000 \text{ ohm} \times \text{cm}$, which were previously cleaned in an ultrasonic bath of acetone and isopropyl alcohol for 15 min, rinsed with deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), and dipped in 10% HF for 15 s, to remove the native oxide layer. The used galvanostatic constant current was estimated by the cyclic voltammetry technique and a set of samples with different electrodeposition times were obtained with the potentiostat PGSTAT128N from Metrohm Autolab (Utrecht, The Netherlands). The current density used was $-6.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and the electrodeposition was performed over a circular area with 5 mm diameter, provided by application of an adhesive tape mask on the polished surface of the silicon substrates. GaIn alloy was applied to the rough surface of silicon substrates in order to provide an ohmic electrical contact between the silicon and the working electrode. The three electrodes utilized in the deposition cell (Figure 1) were a saturated calomel reference electrode, platinum counter electrode, and a stainless thin plate for supporting the silicon working electrode. The samples'

composition and crystallinity were obtained by X-ray diffractometry (XRD) (D8 Discover, Bruker, Billerica, MA, USA) whereas the film morphology was assessed by scanning electron microscopy (SEM) (eLINE Plus, Raith, Dortmund, Germany). Static magnetization investigation was carried out using home made magneto-optic Kerr effect magnetometry (MOKE) whereas dynamic magnetic properties were assessed using ferromagnetic resonance (FMR) (EMX PremiumX, Bruker, Billerica, MA, USA). In the FMR, the absorption of a constant microwave with a frequency of 9.5 GHz (X-band) was investigated while sweeping the applied DC magnetic field.

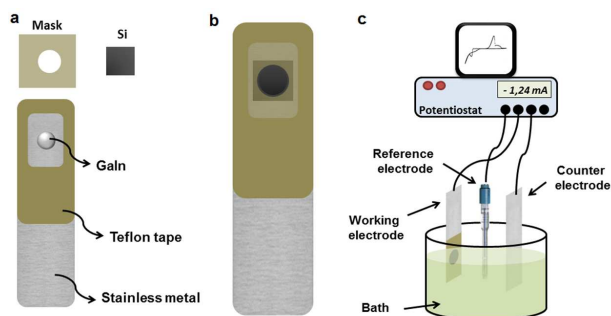


Figure 1. (a) Components involved for mounting the working electrode. Teflon tape is used to prevent the contact between the stainless metal and the electrolyte. (b) Complete working electrode assembly and (c) Representation of the electrochemical cell.

In order to better understand both the static and dynamic magnetization (\vec{m}) behavior, micromagnetic simulation based on the Landau-Lifshitz equation was also performed:

$$\frac{\delta \vec{m}}{\delta t} = \frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \left[\vec{m} \times \vec{B}_{eff} + \alpha \left(\vec{m} \times (\vec{m} \times \vec{B}_{eff}) \right) \right]$$

with damping coefficient α , gyromagnetic ratio γ , and effective magnetic field \vec{B}_{eff} , the latter including contributions from the external magnetic field \vec{B}_{ext} and magnetostatic field \vec{B}_{demag} depending on the saturation magnetization \vec{M}_{sat} , magnetocrystalline anisotropy, and exchange interaction. The iterations for magnetization simulation of $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ meshes were performed with the accelerated GPU based software Mumax³ [25] whereas the theoretical FMR investigation was carried out with Mumax³ data analyses using the μ -FMR software [26].

3. Results and Discussion

Figure 2a presents the cyclic voltammogram trace, obtained for the electrode and bath solution described above, which was analyzed and compared with previous works performed in non-degenerated silicon, in order to set the proper deposition current to obtain permalloy deposits onto highly resistive silicon substrates. Galvanostatic electrodeposition curves, obtained with different deposition times and under a constant current density of -6.3 mA/cm^2 , are presented in Figure 2b.

From the curves shown in Figure 2a, it was possible to verify the reproducibility of the as-deposited films. Electrical characterization was performed by two-point probe I–V measurements with contacts made by Ga–In alloy, which is a material known to present low resistive contact with silicon. From the plot of resistance vs. deposition time (see inset of Figure 2b) we were able to estimate the film percolation time of around 10 s. Indeed, the deposition evolves in time, first forming non-percolated nanoclusters, until percolation sets in with subsequent total covering of the substrate.

These two regimes are clearly shown in the SEM micrographs presented in Figure 3a,b. The XRD data presented in the inset of Figure 3b shows the preferential (111) and (200) orientation of the permalloy thin film obtained by electrodeposition onto highly resistive n-type silicon substrates. Actually, this is the characteristic polycrystalline orientation for permalloy films reported in the literature [27].

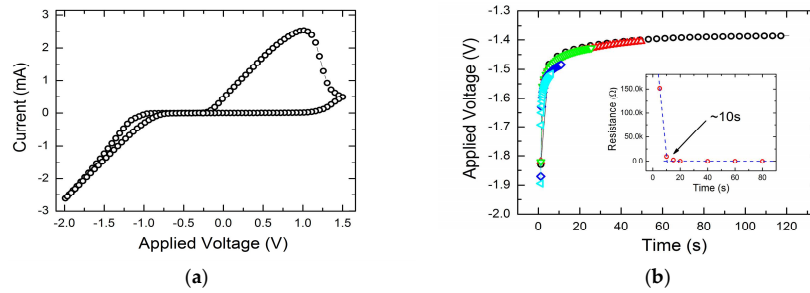


Figure 2. (a) Cyclic voltammogram trace for Permalloy on highly resistive n-type silicon and (b) Galvanostatic deposition transient for different deposition times. The extrapolation of resistances obtained from the I–V curves as a function of the deposition time (see inset of (b)), provides the estimated percolation time of 10 s.

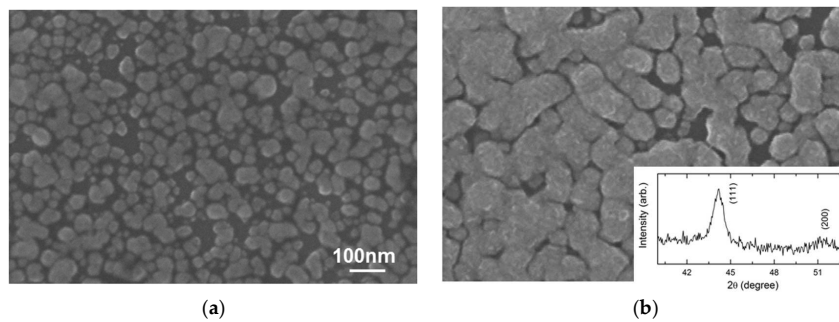


Figure 3. (a) Scanning electron micrograph of the sample under percolation obtained by an electrodeposition time of 5 s; (b) Scanning electron micrograph of the sample over percolation, obtained by an electrodeposition time of 15 s. The inset in (b) shows the results of XRD performed on the sample with a 100 s electrodeposition time, showing the preferential (111) and (200) orientation characteristic of permalloy material. The scale bar is the same for both images.

The static magnetization behavior (MOKE measurements) of the samples, with electrodeposition times below and above the percolation threshold, is observed from the hysteresis curves presented in Figure 4a. The thin films with longer deposition times presented a low coercive field of 4 Oe and an abrupt magnetization direction change as a function of the sweeping external magnetic field, which are characteristic in percolated permalloy thin films. In the case of nanoclusters obtained with shorter deposition times, i.e., below the percolation limit, the magnetization direction changes slowly until saturation is reached. This behavior is regularly observed in the hysteresis of magnetic nanodisks [20] and it is attributed to the magnetic vortex configuration in the ground state, with magnetic moments in plane aligned clockwise or anticlockwise with the disk circular borders (chirality) and small up or down out-of-plane cores in the disk center (polarity) [28]. In Figure 4b we present the micromagnetic simulation performed with the permalloy film parameters; saturation magnetization 860×10^3 A/m,

Exchange stiffness 13×10^{-12} J/m, Landau-Lifshitz damping constant 0.01, and geometries estimated from the SEM images. In the simulated hysteresis it is possible to note that the slow change in magnetization direction occurs due to the vortex core annihilation process, once the energy required for annihilation of the stable topologic vortex is much higher than that for domain wall movement in thin films.

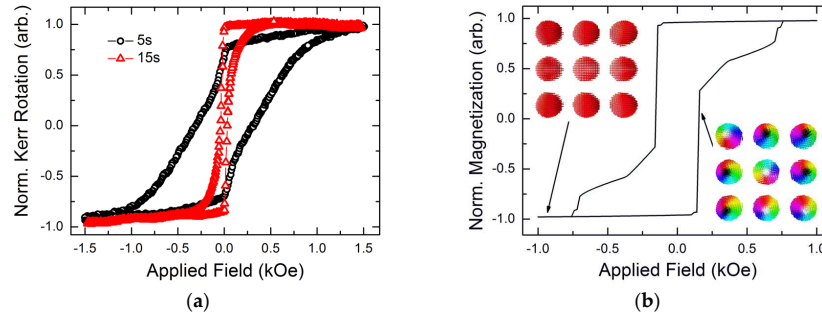


Figure 4. (a) Hysteresis curves obtained from MOKE measurements in samples with an electrodeposition time of 5 s and 15 s, under and over the percolation threshold, respectively, and (b) Theoretical hysteresis curve realized by micromagnetic simulation in an array of hemispheres with 90 nm diameters. The inset in (b) shows the saturated magnetization (upper left) and magnetic vortex ground state (lower right).

The dynamical magnetization behavior as a function of the sample rotation angle, for samples below and above the percolation threshold, with applied DC magnetic field tilting around the normal sample direction are presented in Figure 5a,b, respectively.

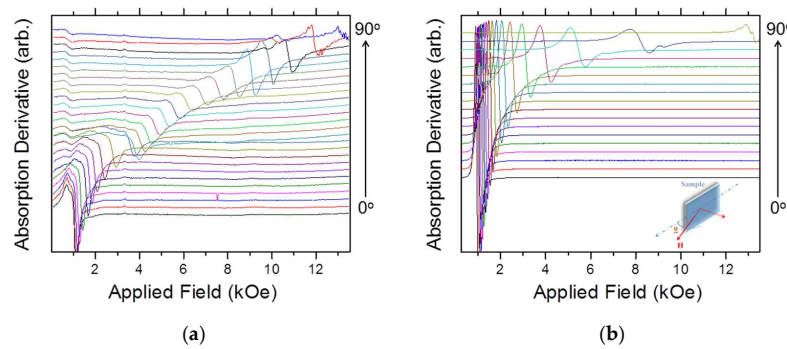


Figure 5. Ferromagnetic resonance measurements obtained as a function of out-of-plane angle tilting (inset) from an external DC field applied parallel to the sample plane (0°) and normal orientation (90°) for samples grown by an electrodeposition time of (a) 5 s and (b) 100 s.

We observed that the resonance fields of both samples are very close whereas the linewidth of the non-percolated sample is higher when the field is applied in the in-plane orientation (zero degree). The resonance field of the main peak in the percolated sample increases more abruptly than in the non-percolated one while films are tilted from in-plane to out-of-plane orientations with respect to the DC applied magnetic field. This effect is consistent with the magnetic behavior observed in the

hysteresis curves and it is also related to the vortex magnetization. In the perpendicular orientation (out-of-plane configuration), as for the data presented in Figure 6a, two extra small peaks are observed in the measurements performed in the permalloy nanoclusters. Those peaks are also related to the vortex magnetization dynamics in the hemispherical structures. From the comparison between the experimental measurement and micromagnetic simulation presented in Figure 6b, it is possible to conclude that the lowest peak appears due to the resonance of vortex with polarization in the opposite sense to the applied DC field. With the increase of the external DC field, all vortex polarizations are aligned with the field and the second peak is related to the resonance mode of the field aligned vortex core. The last main peak in the simulation is attributed to the principal standing spin wave resonant mode. The perpendicular result for the percolated sample evidenced the very good quality of the permalloy thin film obtained by electrodeposition onto low doped n-type silicon substrate, with seven well-defined peaks related to the spin wave highlighted in Figure 6c [29].

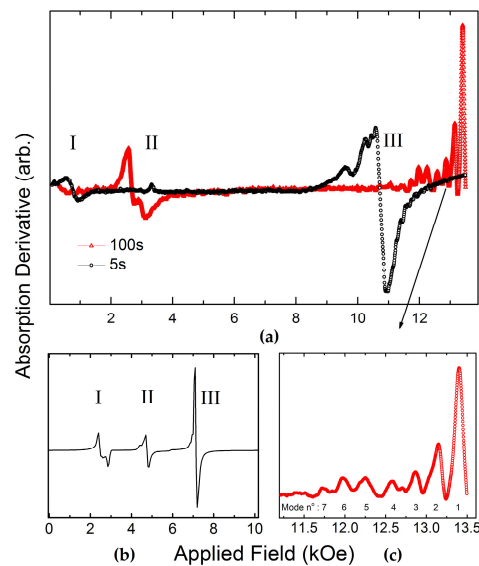


Figure 6. (a) Perpendicular ferromagnetic resonance measured in samples electrodeposited for 5 s and 100 s; (b) dynamic micromagnetic simulation results for the unpercolated model as presented in Figure 3 and (c) a zoomed view of standing spin wave modes that are well defined in the percolated sample.

4. Conclusions

We have performed an investigation of permalloy electrodeposition onto low doped n-type silicon substrates, from clusters under percolation to percolated thin films. The structural results show good quality of the percolated polycrystalline thin films. The static and dynamic magnetization behavior of the nanoclusters evidenced vortex magnetization with random chirality and polarization in order to minimize the dipolar interaction. The low dimensional stable topological vortex configuration obtained through electrodeposition has potential for applications in low-cost microwave magnetic sensors or magnetic memory devices.

Acknowledgments: This research was supported in Brazil by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). The authors also want to thank Luiz Sampaio from LABNANO-CBPF for the SEM images and MOKE measurements.

Author Contributions: C.I.L.d.A. planned and supervised the present study. K.F. and J.R.T. developed the samples and measured the static magnetization. The dynamic magnetization measurements were performed by J.F.F. and L.C.F. and micromagnetic simulations developed by C.I.L.d.A. and J.R.T. The manuscript was written by C.I.L.d.A. and P.C.M. and all the authors participated in the discussions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Jeffers, F. High-density magnetic recording head. *Proc. IEEE* **1986**, *74*, 1540–1556. [[CrossRef](#)]
2. Hunt, R. A magnetoresistive readout transducer. *IEEE Trans. Magn.* **1971**, *7*, 150–154. [[CrossRef](#)]
3. McGuire, T.R.; Potter, R.I. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE Trans. Magn.* **1975**, *11*, 1018–1038. [[CrossRef](#)]
4. Girard, R. The electrodeposition of thin magnetic permalloy films. *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1423–1430. [[CrossRef](#)]
5. Stobiecki, T.; Beltowska-Lehman, E.; Riesenkauf, A. The preparation and properties of electrodeposited permalloy films on substrates of evaporated permalloy. *Thin Solid Films* **1975**, *29*, 313–318. [[CrossRef](#)]
6. Butta, M. Effect of saccharin in electroplated NiFe alloy on the noise of fluxgate. *IEEE Trans. Magn.* **2016**, *52*, 1–4. [[CrossRef](#)]
7. Lamrani, S.; Guittoum, A.; Schäfer, R.; Hemmous, M.; Neu, V.; Pofahl, S.; Hadjersi, T.; Benbrahim, N. Morphology, structure and magnetic study of permalloy films electroplated on silicon nanowires. *J. Magn. Mater.* **2015**, *396*, 263–267. [[CrossRef](#)]
8. IKamo, Y.; Miyamoto, T. Preparation and Magnetic Properties of Electrodeposited Permalloy Film. *IEEE Trans. J. Magn. Jpn.* **1985**, *1*, 502–504.
9. Steven, D.L.; Shirley, R.; Daniel, T.S. Characterization of Ni_xFe_{1-x} (0.10 < x < 0.95) Electrodeposition from a Family of Sulfamate-Chloride Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1431–1435.
10. Monsma, D.J.; Lodder, J.C.; Popma, Th.J.A.; Dieny, B. Perpendicular Hot Electron Spin-Valve Effect in a New Magnetic Field Sensor: The Spin-Valve Transistor. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 5260. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Datta, S.; Das, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 665. [[CrossRef](#)]
12. Dlubak, B.; Martin, M.-B.; Deranlot, C.; Servet, B.; Xavier, S.; Mattana, R.; Sprinkle, M.; Berger, C.; De Heer, W.A.; Petroff, F.; et al. Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC. *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 557–561. [[CrossRef](#)]
13. Spada, E.R.; de Oliveira, L.S.; da Rocha, A.S.; Pasa, A.A.; Zangari, G.; Sartorelli, M.L. Thin films of Fe_xNi_{1-x} electroplated on silicon (100). *J. Magn. Mater.* **2004**, *272*, E891–E892. [[CrossRef](#)]
14. De Araujo, C.I. L.; Munford, M.L.; Delatorre, R.G.; Da Cas, A.V.; Zoldan, V.C.; Pasa, A.A.; Garcia, N.G. Spin polarized current in permalloy clusters electrodeposited on silicon: Two-dimensional giant magnetoresistance. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 222101. [[CrossRef](#)]
15. De Araujo, C.I.L.; Fonseca, J.M.; Sinnecker, J.P.; Delatorre, R.G.; Garcia, N.; Pasa, A.A. Circular single domains in hemispherical permalloy nanoclusters. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 183906. [[CrossRef](#)]
16. Rahm, M.; Stah, J.; Weiss, D. Programmable logic elements based on ferromagnetic nanodisks containing two antidots. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 182107. [[CrossRef](#)]
17. Iwasaki, J.; Mochizuki, M.; Nagaosa, N. Current-induced skyrmion dynamics in constricted geometries. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 742–747. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Kim, D.-H.; Rozhkova, E.A.; Ulasov, I.V.; Bader, S.D.; Rajh, T.; Lesniak, M.S.; Novosad, V. Biofunctionalized magnetic-vortex microdisks for targeted cancer-cell destruction. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 165–171. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Metlov, K.L.; Lee, Y. Map of metastable states for thin circular magnetic nanocylinders. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 112506. [[CrossRef](#)]
20. Cowburn, R.P.; Koltsov, D.K.; Adeyeye, A.O.; Welland, M.E.; Tricker, D.M. Single-Domain Circular Nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1042. [[CrossRef](#)]
21. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4*, 241–255. [[CrossRef](#)]
22. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91. [[CrossRef](#)]

23. De Araujo, C.I.L.; Alves, S.G.; Buda-Prejbeanu, L.D.; Dieny, B. Multilevel Thermally Assisted Magnetoresistive Random-Access Memory Based on Exchange-Biased Vortex Configurations. *Phys. Rev. Appl.* **2016**, *6*, 024015. [[CrossRef](#)]
24. Chang, L.-T.; Fischer, I.A.; Tang, J.; Wang, C.-Y.; Yu, G.; Fan, Y.; Murata, K.; Nie, T.; Oehme, M.; Schulze, J.; et al. Electrical detection of spin transport in Si two-dimensional electron gas systems. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 36. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Vansteenkiste, A.; Leliaert, J.; Dvornik, M.; Helsen, M.; Garcia-Sanchez, F.; Waeyenberge, B.V. The design and verification of MuMax3. *AIP Adv.* **2014**, *4*, 107133. [[CrossRef](#)]
26. De Araujo, C.I.L.; Rizzi, L.G. μ -FMR—An analysis program to extract the ferromagnetic resonance absorption spectrum from micromagnetic simulations. To be submitted for publication. 2017.
27. Kanak, J.; Stobiecki, T.; Wisniowski, P.; Gladyszewski, G.; Maass, W.; Szymanski, B. XRD study of the structure of NiFe/Au and NiFe/Cu Superlattices. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *239*, 329–331. [[CrossRef](#)]
28. Samardak, A.; Sukovatitsina, E.; Ognev, A.; Steblyi, M.; Davydenko, A.; Chebotkevich, L.; Kim, Y.K.; Forough Nasirpouri, F.; Janjan, S.-M.; Nasirpouri, F. Magnetic vortex state and multi-domain pattern in electrodeposited hemispherical nanogranular nickel films. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *371*, 149–156. [[CrossRef](#)]
29. Seavey, M.H., Jr.; Tannenwald, P.E. Direct observation of spin-wave resonance. *Phys. Rev. Lett.* **1958**, *5*, 168. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).