

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

CBPF

Wesley Brito Jalil da Fonseca

# **SISTEMAS MODELO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Rio de Janeiro - RJ

2018

WESLEY BRITO JALIL DA FONSECA

## **Sistemas modelo para aplicações biomédicas**

Dissertação apresentada à Coordenação de Formação Científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Flávio Garcia

Rio de Janeiro

2018

## **AGRADECIMENTOS**

---

Agradeço, em primeiro lugar, às forças divinas que me permitiram chegar até aqui com saúde. Agradeço também à minha mãe, Leila, ao Vinicius e à Mariana por todo o apoio fornecido, além de nunca deixarem de acreditar no meu potencial. Agradeço à Karol Moura pela grande ajuda concedida na execução da pesquisa e, aos meus orientadores, Flávio Garcia e Luiz Oliveira, o professor Luiz Sampaio e todos os membros permanentes e temporários do CBPF que conheci, pelo auxílio concedido durante o projeto. Por último, agradeço ao CNPq pelo financiamento à pesquisa.

## RESUMO

---

Neste trabalho, estudamos a viabilidade da litografia coloidal na fabricação de microdiscos magnéticos com propriedades de interesse para diferentes aplicações biomédicas. Estes microdiscos assumem tanto estados denominados antiferromagnetismo sintético (SAF), quanto estado de vórtice magnético. Enquanto os vórtices são fruto do efeito de tamanho envolvendo a razão de aspecto dos discos, os antiferromagnetismos sintéticos surgem em filmes com acoplamento do tipo RKKY entre camadas magnéticas, separadas por um espaçador condutor não magnético. A natureza oscilatória do acoplamento RKKY foi estudada em séries de filmes para os sistemas Co/Ru/Co, cuja anisotropia é planar, e  $[\text{Pt/Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co/Pt}]_n$ , onde a anisotropia é perpendicular, crescidos em substratos de Si/SiO<sub>2</sub> por *magnetron sputtering* e caracterizados magneticamente por efeito Hall extraordinário (EHE) e efeito Kerr magneto-óptico (MOKE). Através destas medidas magnéticas, identificamos filmes de Co/Ru/Co e  $[\text{Pt/Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co/Pt}]_n$  com forte acoplamento antiferromagnético. Estes filmes, assim como um filme de Permalloy (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>), foram fabricados via litografia coloidal para a obtenção dos discos de SAF e vórtice magnético, respectivamente. Para a execução da litografia coloidal, as etapas envolvendo a auto-organização de arranjos bidimensionais de esferas de poliestireno por *spin coating*, e os processos via *plasma etching* foram estudados através da inspeção das amostras por microscopia eletrônica de varredura, visando a otimização das técnicas envolvidas. Obtivemos arranjos de discos para os dois sistemas Co/Ru/Co e  $[\text{Pt/Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co/Pt}]_n$  e Permalloy com diâmetros de 885 e 720 nm. No entanto, a caracterização magnética destes microdiscos, através de medidas de MOKE, foi possível apenas para o sistema Co/Ru/Co e os microdiscos de Permalloy, onde verificamos que estes microdiscos apresentam as propriedades características dos seus estados magnéticos de SAF e vórtice, confirmando o sucesso na fabricação de discos com real potencial de aplicação. Contudo, não conseguimos, até a data de conclusão deste trabalho, realizar o lif-off dos discos para que estes sejam dispersos em solução e, de fato serem explorados em estudos para diferentes aplicações biomédicas.

## ABSTRACT

---

In this work, we study the feasibility of colloidal lithography in the production of magnetic microdiscs with properties of interest for different biomedical applications. These microdiscs assume both states called synthetic antiferromagnetism (SAF) and magnetic vortex states. While the vortex are the result of the size effect involving the aspect ratio of the discs, synthetic antiferromagnetisms appear in films with RKKY-like coupling between magnetic layers, separated by a non-magnetic conductive spacer. The oscillatory nature of the RKKY coupling was studied in series of films for Co/Ru/Co systems, whose anisotropy is planar, and  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ , where the anisotropy is perpendicular, grown on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by magnetron sputtering and magnetically characterized by extraordinary Hall effect (EHE) and magneto-optical Kerr effect (MOKE). Through these magnetic measurements, we identified Co/Ru/Co and  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$  films with strong antiferromagnetic coupling. These films, as well as a Permalloy film (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>), were manufactured by colloidal lithography to obtain the SAF and magnetic vortex discs, respectively. For the execution of the colloidal lithography, the steps involving the self-organization of two-dimensional polystyrene beads by spin coating, and the plasma etching processes were studied through the inspection of the samples by scanning electron microscopy, aiming the optimization of the involved techniques. We obtained disc arrangements for the two Co/Ru/Co and  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$  and Permalloy systems with diameters of 885 and 720 nm. However, the magnetic characterization of these microdiscs, through MOKE measurements, was only possible for the Co/Ru/Co system and the Permalloy microdiscs, where we verified that these microdiscs have the characteristic properties of their SAF and vortex magnetic states, confirming the success in the manufacture of discs with real application potential. However, until the date of conclusion of this work, we have not been able to execute the lif-off of the discs so that they are dispersed in solution and, in fact, are explored in studies for different biomedical applications.

## SUMÁRIO

---

<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Aplicações Biomédicas .....	3
1.1.1 Aplicações <i>in vitro</i> .....	4
1.1.1.1 Separação magnética .....	4
1.1.1.2 Biossensores .....	5
1.1.2 Aplicações <i>in vivo</i> .....	6
1.1.2.1 Imagem por ressonância magnética (MRI) .....	6
1.1.2.2 Hipertermia magnética .....	8
1.3 Objetivos e organização .....	10
<b>2 Introdução ao Magnetismo .....</b>	<b>11</b>
2.1 Magnetismo na matéria .....	11
2.2 Energia livre magnética .....	13
2.2.1 Energia de troca .....	14
2.2.2 Energia Zeeman .....	15
2.2.3 Energia magnetostática .....	15
2.2.3.1 Energia magnetostática em filmes finos .....	16
2.2.4 Anisotropia magnetocristalina .....	17
2.2.5 Anisotropia de superfície .....	19
2.3 Domínios Magnéticos e Paredes de Domínio .....	20
2.3.1 Parede de Bloch .....	22
2.4 Nanomagnetismo .....	24
2.4.1 Superparamagnetismo .....	24
2.4.2 Vórtices magnéticos .....	27
2.4.3 Antiferromagnetismo sintético - SAF .....	29
<b>3 Técnicas Experimentais .....</b>	<b>34</b>
3.1 <i>Magnetron-Sputtering</i> .....	34
3.2 Refletometria de Raios-X (RRX) .....	36

3.2 Litografia Coloidal.....	37
3.2.1 Spin <i>Coating</i> .....	39
3.2.2 Plasma <i>Etching</i> .....	41
3.3 Processo de Fabricação de Microdiscos .....	43
3.4 Magnetometria .....	44
3.4.1 magnetometria por efeito kerr magneto-óptico (MOKE) .....	44
3.4.2 Magnetometria por efeito hall extraordinário (EHE) .....	46
<b>4 Resultados e Discussão.....</b>	<b>48</b>
4.1 Crescimento de filmes por <i>magnetron-sputtering</i> .....	48
4.2 Caracterização Magnética de Filmes Finos .....	50
4.2.1 Caracterização dos SAFs perpendiculares .....	50
4.2.2 Caracterização dos SAFs planares .....	56
4.3 Fabricação de microdiscos.....	64
4.3.1 Auto-organização de esferas em arranjos bidimensionais..	64
4.3.2 Redução das esferas via plasma <i>etching</i> com O <sub>2</sub> .....	66
4.3.3 Desbastamento dos filmes via plasma <i>etching</i> com Ar.....	68
4.3.3 Fabricação de microdiscos magnéticos .....	68
4.3.4 Caracterização magnética dos microdiscos.....	71
<b>5 Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>75</b>
5.1 Conclusões .....	75
5.2 Perspectivas.....	76
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de partículas magnéticas com tamanhos nanoscópicos – nanopartículas magnéticas – em aplicações biomédicas, tem atraído o interesse de muitos grupos devido às suas propriedades únicas [1]. As dimensões nanométricas destes materiais permitem: (1) partículas pequenas o suficiente para interagir com entidades biológicas (ex.: vírus, proteínas e genes); (2) estabilidade coloidal; (3) alta área superficial e (4) propriedades magnéticas distintas. A cada ano, diferentes estratégias em terapia e diagnóstico surgem, exigindo o design de nanopartículas com tamanho, forma e composição específicas para cada uma das diferentes aplicações.

O design destas nanopartículas adaptadas ao meio biológico, seja em uma cultura de células ou dentro de um ser vivo deve respeitar os seguintes requisitos:

(1) Remanência e coercividade baixas: A interação dipolar magnética entre as partículas deve ser baixa para evitar aglomerações;

(2) Biocompatibilidade: Não apresentar toxicidade ou causar efeitos danosos a sistemas biológicos;

As nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro são as mais usadas em bioaplicações [2]. Dentre as diferentes composições encontradas em óxidos de ferro, estão as fases cristalinas ferrimagnéticas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  conhecidas, respectivamente, como magnetita e maghemita. O grande interesse nestes materiais é justificado pela combinação de suas propriedades quando este é produzido em dimensões nanométricas. As nanopartículas com diâmetro inferior a 15 nm, compostas de magnetita ou maghemita apresentam boa biocompatibilidade, não causando efeitos adversos ao organismo, e propriedades magnéticas, como coercividade e remanência nulas, que evitam aglomerações dentro do organismo, ver figura 1.1(a). Estas propriedades magnéticas em nanopartículas são características do estado superparamagnético, ou superparamagnetismo. Além disso, estes materiais são obtidos por processos químicos ocorridos em diferentes

---

técnicas de baixo custo e simples execução (ex.: Sol-gel, Coprecipitação, Sínteses Hidrotérmicas) [3],[4], [5].

Apesar da boa combinação entre propriedades magnéticas, biocompatibilidade e baixo custo, alguns aspectos como forma, tamanho e distribuição de tamanho desses materiais dependem de diversos parâmetros da síntese escolhida e, portanto, o controle independente e preciso das propriedades finais das nanopartículas torna-se difícil. Outro aspecto negativo está na perda do caráter superparamagnético para nanopartículas acima de um diâmetro crítico, limitando seu uso em aplicações que necessitam de partículas com alto momento magnético.

Além do superparamagnetismo, os estados magnéticos conhecidos como vórtice magnético (figura 1.1(c)) e antiferromagnetismo sintético (SAF), na figura 1.1(b), também apresentam remanência e coercividade nulas. A vantagem destes estados é que estes podem ser encontrados em estruturas na forma de discos com dimensões que superam o diâmetro crítico superparamagnético. Portanto, com o avanço das técnicas de litografia, alguns grupos começaram a fabricar nano e microdiscos magnéticos que assumem estas configurações [6]–[8][9]. Diferente dos processos químicos, na fabricação de sistemas por litografia, cada parâmetro como composição, forma e tamanho pode ser escolhido de forma precisa e independente, e ainda assim, é esperado um material monodisperso (todas as partículas com mesmo tamanho).

O processo de fabricação destes sistemas consiste basicamente, na deposição de filmes finos magnéticos, com espessura de alguns poucos nanômetros, sobre um substrato e, em seguida, na execução de técnicas de *etching*, que realizam o desbaste dos filmes contínuos até que sobrem apenas arranjos de discos, que podem ser destacados dos substratos e dispersos em diferentes solventes como água ou álcool isopropílico, numa etapa chamada de *lift-off*.

Dessa forma, este trabalho se propõe a fabricar discos de vórtice magnético e antiferromagneto sintético através da combinação das técnicas de *Magnetron-Sputtering* e Litografia Coloidal, como prova do conceito de que estas configurações

---

magnéticas, quando adequadamente fabricadas, podem apresentar propriedades de grande interesse em aplicações biomédicas.

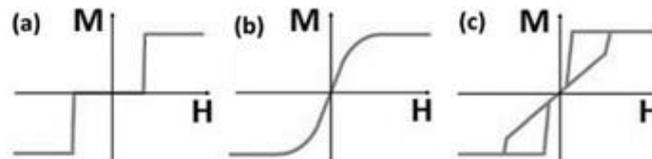


Figura 1.1: Curvas de histerese características de cada classe de partícula magnética: (a) Antiferromagneto sintético, (b) Superparamagneto e (c) Vórtice Magnético. Os três estados apresentam coercividade e remanência nulas. Adaptado de [8].

## 1.1 Aplicações Biomédicas

Esta seção tem por objetivo, apresentar alguns exemplos do uso de partículas magnéticas em aplicações biomédicas, que podem ser classificadas em aplicações *in vivo* e *in vitro*.

As aplicações *in vitro* são realizadas em ambiente controlado, fora de organismos vivos. As partículas magnéticas são inseridas em culturas de células ou soluções com compostos biológicos. As aplicações *in vivo* são realizadas em organismos vivos. Estas são mais complexas e desafiadoras para o design de partículas magnéticas já que as interações com os diferentes tecidos podem desencadear respostas complexas. Além dos requisitos de biocompatibilidade, as partículas devem ter tamanho e recobrimento específicos para não serem reconhecidas e eliminadas precocemente pelo sistema de defesa do organismo ao qual foram inseridas.

Cada uma das aplicações apresentadas a seguir, se encontra em diferentes estágios de estudo. Algumas já são amplamente adotadas em hospitais e clínicas, e outras ainda permanecem em estágios iniciais de experimentos de laboratório ou testes clínicos. Independentemente do tipo de material que possa ser usado (nanopartículas, nanotubos ou microdiscos), chamaremos o material magnético apenas como partículas.

### 1.1.1 Aplicações *in vitro*

Nas próximas subseções serão descritas duas aplicações *in vitro*.

#### 1.1.1.1 Separação magnética

Alguns estudos avançados em biologia demandam uso de soluções com entidades biológicas isoladas, ou seja, apenas um único tipo molecular. Portanto, técnicas para a obtenção de soluções puras com proteínas, RNA ou outro agente biológico isolados do seu meio nativo são de extremo interesse.

Para isso, partículas magnéticas podem ser funcionalizadas, isto é, ter sua superfície conjugada a moléculas que se ligam especificamente a uma biomolécula de interesse. Estas partículas, ao entrar em meios biológicos complexos, se ligam apenas à biomolécula alvo e, em seguida, podem ser separadas e retidas por um campo magnético externo [10]. Um esquema desta aplicação é apresentado na figura 1.2. O tempo de separação está relacionado com a força magnética  $F_m$  sobre as partículas:

$$F_m = -\nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}), \quad (1.1)$$

onde  $\mathbf{m}$  é o momento magnético da partícula e  $\mathbf{H}$  é o campo aplicado. Para um campo fixo, quanto maior o momento magnético das partículas, menor será o tempo para a separação.

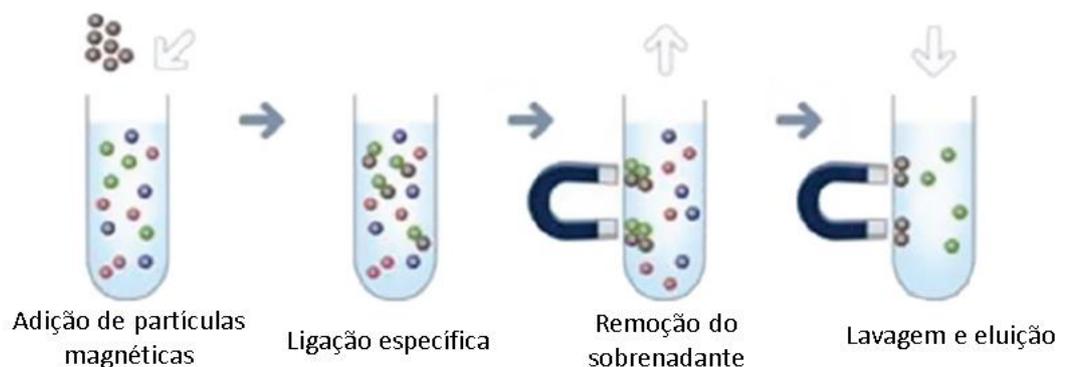


Figura 1.2: Esquema ilustrativo para separação magnética. Adaptado de [11].

### 1.1.1.2 Biossensores

Os biossensores são dispositivos analíticos providos de um componente biológico e sistema de detecção físico-químico [12]. Quando ocorre a interação entre o componente biológico e seu respectivo analito, um sinal químico é gerado e, em seguida, convertido em sinais elétricos, térmicos ou ópticos. Dentre estes dispositivos, os biossensores amperométricos detectam sinais de corrente através da conversão do sinal químico de reações de oxidação-redução (reações redox) catalisadas por enzimas quando expostas a um analito específico. Logo, a concentração do analito é obtida pela leitura do valor de corrente obtido.

Um conceito interessante está no uso de partículas magnéticas para biossensores amperométricos com controle magnético [13]. Neste sistema, as enzimas são ligadas à superfície das partículas magnéticas, formando as unidades redox. Estas unidades conferem duas novas possibilidades ao dispositivo:

- (1) Ativação e desativação remota;
- (2) Amplificação do sinal.

Em (1), o dispositivo pode ser ativado através de um campo magnético. Este controle funciona como uma chave que liga e desliga a transferência do sinal da unidade redox para o eletrodo. No modo desligado, um ímã mantém a unidade redox longe do eletrodo. No modo ligado, a posição do ímã é alterada para a região próxima do eletrodo, atraindo a unidade redox para o contato imediato com o eletrodo e, portanto, permitindo a transferência de elétrons. Em (2), pode-se fazer as unidades redox girarem através da rotação periódica de um ímã abaixo do eletrodo. Esta rotação promove a convecção do meio, que aumenta a frequência de ocorrência das reações redox, resultando num sinal mais intenso. Um esquema ilustrando o princípio de funcionamento desta técnica é apresentado na figura 1.3.

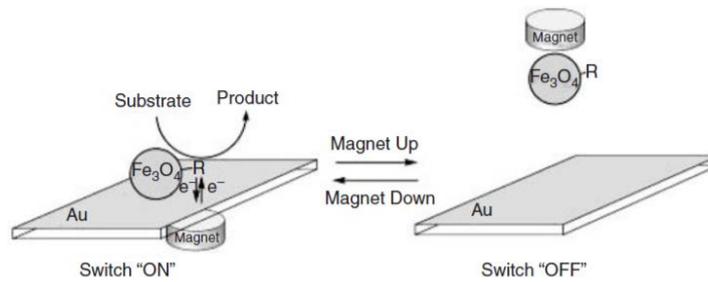


Figura 1.3: Esquema de funcionamento de um biossensor amperométrico com sistema magnético. Adaptado de [13].

### 1.1.2 Aplicações *in vivo*

Nas próximas subseções serão descritas algumas aplicações *in vivo*.

#### 1.1.2.1 Imagem por ressonância magnética (MRI)

Na MRI, um campo magnético estático e pulsos de radiofrequência (RF) são usados para a obtenção de imagens de estruturas internas do corpo humano [14]. O princípio físico da MRI está na ressonância magnética dos núcleos dos átomos de hidrogênio, que representam, cerca de 63% dos núcleos do corpo humano. O contraste entre os diferentes tecidos é determinado pela diferença nos tempos de relaxação medidos no intervalo dos pulsos RF. Quando esta diferença é pequena, as imagens obtidas apresentam baixa qualidade, dificultando o diagnóstico. Os dois processos de relaxação que geram os sinais de uma imagem de ressonância magnética são descritos abaixo:

Medidas de Magnetização longitudinal e  $T_1$ : Inicialmente, na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}_z$ , há mais prótons com spin no sentido do campo estático  $\mathbf{B}_z$ , resultando em uma magnetização  $\mathbf{m}_z$  diferente de zero. Quando um pulso RF é emitido sobre a região magnetizada, alguns prótons têm seu spin invertido, reduzindo a intensidade de  $\mathbf{m}_z$ . Após o pulso RF, os spins tendem a se alinhar novamente no sentido de  $\mathbf{B}_z$ , restaurando o valor inicial de  $\mathbf{m}_z$ . O tempo de relaxação  $T_1$  descreve o tempo para a restauração de  $\mathbf{m}_z$ . Ver gráfico b da figura 1.4

Medidas de Magnetização transversal e  $T_2$ : Inicialmente, os spins dos prótons precessionam fora de fase entre si na frequência  $\omega$  dada pela equação de Larmor  $\omega = \gamma \cdot \mathbf{B}_z$ , onde  $\gamma = 42,58 \text{ MHz/T}$  é a razão giromagnética do hidrogênio. Portanto, não há magnetização resultante no plano  $xy$ . Quando um pulso RF com mesma frequência é emitido, os prótons precessionam em fase, resultando em uma magnetização transversal  $\mathbf{m}_{xy}$  diferente de zero, ver gráfico a da figura 1.4. O tempo  $T_2$  descreve o tempo de decaimento da magnetização  $\mathbf{m}_{xy}$ .

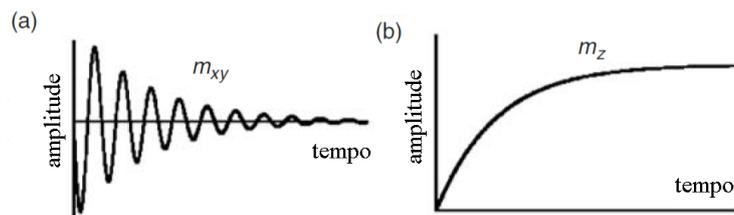


Figura 1.4: Sinais obtidos após um pulso RF na frequência de precessão dos spins dos átomos de hidrogênio: (a) Decaimento da magnetização transversal e (b) restauração da magnetização longitudinal. Retirado de [15].

Cada pixel de uma imagem de MRI é gerado pelo tratamento estatístico do sinal de bilhões de prótons, através da medida dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ . O contraste das imagens é obtido pela diferença nos tempos de relaxação característicos em cada tecido do corpo humano. Quando o contraste é muito baixo, pode-se usar nanopartículas magnéticas como agentes de contraste [15]. O momento magnético das partículas causa um gradiente de campo que altera os tempos de relaxação dos prótons das moléculas ao redor, proporcionando maior contraste nas imagens. O efeito das nanopartículas sobre o tempo de relaxação está ilustrado na figura 1.5.

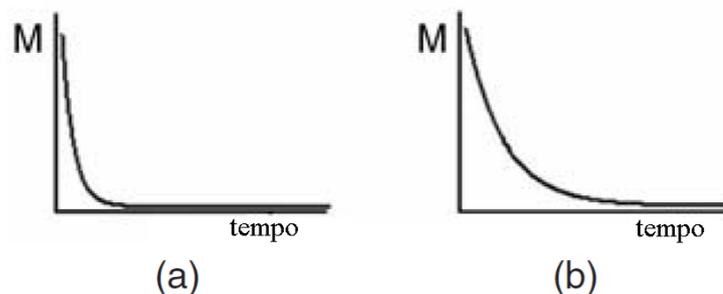


Figura 1.5: Tempos de relaxação  $T_2$  para o mesmo tecido na (a) presença de partículas magnéticas e (b) na ausência de partículas magnéticas. Retirado de [15].

### 1.1.2.2 Hipertermia magnética

A Hipertermia Magnética é uma abordagem terapêutica contra o câncer através do aquecimento local do tecido acometido, matando especificamente células cancerosas e preservando as células saudáveis. As diferenças no fluxo sanguíneo e pH causam maior dificuldade na dissipação de calor em tumores sólidos [16]. Assim, o aquecimento de uma região do corpo para temperaturas acima da temperatura normal fisiológica (cerca de 37° C em humanos) leva à morte das células cancerosas, que se encontram em tecidos com maior dificuldade de dissipação de calor, preservando as células saudáveis do entorno, que se encontram em tecidos com maior facilidade de dissipação de calor, e portanto, suportam o aquecimento induzido.

A função das partículas magnéticas neste procedimento está na entrega de calor ao tecido doente através da conversão da energia magnética de um campo magnético alternado (AC) de alta frequência. A conversão da energia magnética em calor pode ocorrer por diferentes processos, que dependem das propriedades estruturais e magnéticas das partículas. Estes processos são as perdas histeréticas, relaxação de Néel e relaxação de Brown [17].

Para partículas grandes, com estrutura dividida em domínios magnéticos, a conversão ocorre por perdas histeréticas que, como o nome sugere, são efeito da histerese, devido ao deslocamento das paredes de domínio (figura 1.6(a)). No caso de nanopartículas pequenas, como as superparamagnéticas, o aquecimento ocorre, ou devido ao giro da nanopartícula como um todo (relaxação de Brown), esquematizada na figura 1.6(c), ou pela inversão coerente dos momentos magnéticos atômicos no interior da partícula (relaxação de Néel), representada na figura 1.6(b).

A eficiência de aquecimento destas partículas é comumente medida através do SAR (*Specific Absorption Rate*).

$$\text{SAR} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \frac{C}{m} \quad (1.2)$$

Onde  $\Delta T/\Delta t$  é a variação de temperatura em função do tempo,  $C$  é a capacidade térmica do fluido e  $m$  é a concentração ( $\text{g l}^{-1}$ ) de nanopartículas.

Entretanto, pela dificuldade de comparação entre estudos diferentes, alguns grupos sugerem o uso do ILP (*Intrinsic Loss Power*), que é o valor do SAR normalizado pela frequência e a intensidade de campo usadas:

$$\text{ILP} = \frac{\text{SAR}}{H^2 f} \quad (1.3)$$

Fatores como anisotropia magnética, tamanho, forma, distribuição de tamanho e magnetização de saturação interferem diretamente nos valores do ILP por meio dos diferentes mecanismos [2].

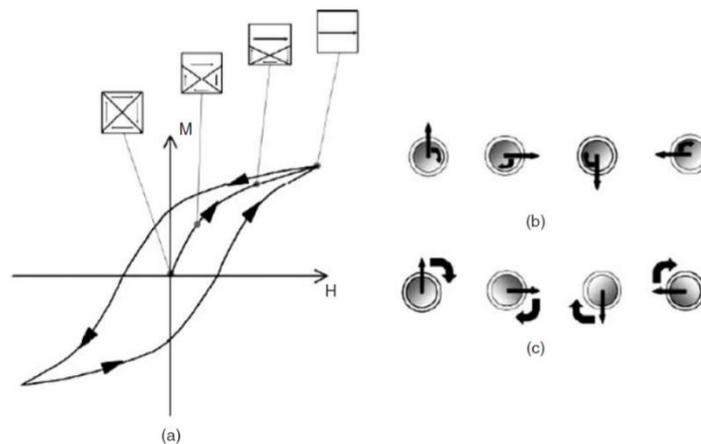


Figura 1.6: Descrição dos três mecanismos de perdas magnéticas [12]. (a) Histerese obtida através do crescimento e da aniquilação de domínios magnéticos em um material ferri-ferromagnético. Ilustração dos mecanismos de relaxação de (b) Néel e (c) Brown.

Em um trabalho publicado por Vallejo-Fernandez et al. [18], um experimento que comparava, isoladamente, o efeito dos diferentes processos de relaxação e perdas histeréticas mostrou que a contribuição dominante da entrega de calor vem das perdas histeréticas, ocorridas em partículas maiores. Portanto, torna-se

relevante a busca por partículas que apresentam grande ciclo de histerese mediante ao campo AC aplicado.

### 1.3 Objetivos e organização

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de ferramentas de Litografia Coloidal visando a produção de sistemas magnéticos que assumam distintas configurações magnéticas, mais especificamente: vórtice e SAF, tanto planar quanto perpendicular. A ideia é que esses sistemas sejam finamente ajustados, para a obtenção de ciclos de histerese que mais os adequem para aplicações em hipertermia magnética. Para o alcance deste objetivo as seguintes etapas devem ser cumpridas:

- Fabricação e estudo magnético de filmes finos com anisotropia planar, mais especificamente o sistema Co/Ru/Co.
- Fabricação e estudo magnético de filmes finos com anisotropia perpendicular, mais especificamente o sistema [Pt/Co]<sub>n</sub>/Ru/[Co/Pt]<sub>n</sub>.
- Fabricação e estudo magnético de discos autossustentados dos sistemas Co/Ru/Co e [Pt/Co]<sub>n</sub>/Ru/[Co/Pt]<sub>n</sub>.
- Fabricação e caracterização magnética de discos autossustentados de Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> com a configuração de vórtice.

No capítulo 2, são apresentados os conceitos físicos dos fenômenos magnéticos em estudo. No capítulo 3, todas as técnicas utilizadas são apropriadamente descritas. No capítulo 4, são apresentados os resultados da fabricação e caracterização das diferentes estruturas obtidas. Por último, no capítulo 5, são expostas as conclusões e as perspectivas da continuação do trabalho realizado.

---

## 2 INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO

Neste capítulo, serão abordados conceitos básicos sobre magnetismo e os processos de magnetização, através da apresentação e discussão dos termos da energia livre magnética, que contribuem para os estados magnéticos encontrados nas nanoestruturas fabricadas. Neste trabalho, o superparamagnetismo é brevemente introduzido a fim de se fazer entender as propriedades magnéticas essenciais das partículas superparamagnéticas para aplicações biomédicas e, em sequência, justificar o interesse no uso de estruturas com propriedades similares, como os discos de vórtice magnético e SAF, tanto planar como perpendicular, sendo assim chamados de “*superparamagnetic-like particles*” ou partículas sintéticas [19].

### 2.1 Magnetismo na matéria

Nesta primeira seção, os conceitos básicos para o estudo em magnetismo serão introduzidos, a começar pela definição de dipolo magnético e magnetização. A manifestação das propriedades magnéticas em diferentes materiais tem sua origem nas contribuições do momento magnético orbital e do momento magnético de spin dos elétrons de um átomo [20]. Portanto, cada átomo pode apresentar uma unidade elementar conhecida como dipolo magnético  $\mathbf{m}_i$ . A soma dos dipolos em uma unidade de volume,  $V$ , é conhecida como magnetização  $\mathbf{M}$ :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{m}_i \quad (2.1)$$

A interação da magnetização com um campo magnético externo pode ser descrita como:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.2)$$

Onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética, que depende do ordenamento magnético dentro de um material. O ordenamento dos dipolos resulta em diferentes

---

respostas do material a um campo magnético externo e, conseqüentemente, nos diferentes estados magnéticos conhecidos como paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo.

O paramagnetismo é descrito pela fraca interação entre os dipolos atômicos. Isso faz com que a energia térmica do sistema oriente os dipolos magnéticos de forma aleatória e a magnetização resultante seja nula (figura 2.1(c)). Quando um paramagneto é submetido a um campo magnético de intensidade  $H$ , os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo a medida em que a energia magnética supera a energia térmica, promovendo o alinhamento dos dipolos e o aumento do valor de  $M$ . O ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são regidos pela forte interação entre os elétrons desemparelhados de átomos vizinhos. No estado ferromagnético os dipolos tendem a se alinhar de forma paralela, como representado na figura 2.1(a). Como resultado deste alinhamento os ferromagnetos possuem magnetização líquida diferente de zero, a magnetização espontânea. Já os antiferromagnetos e ferrimagnetos, os dipolos tendem a se alinhar de forma antiparalela, tal como representado nas figuras 2.1(b) e 2.1(d), respectivamente. A diferença entre eles é que no caso do antiferromagnético, a magnetização líquida é nula, pois cada subrede com magnetização antiparalela entre si, têm o mesmo módulo, já os ferrimagnetos, isso não ocorre e eles, assim como os ferromagnetos, possuem magnetização espontânea.

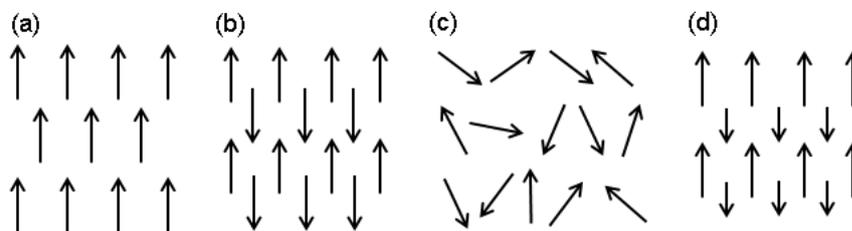


Figura 2.1: Esquema ilustrativo de diferentes ordenamentos magnéticos. (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético, (c) paramagnético e (d) ferrimagnético

Grande parte das propriedades magnéticas de um material pode ser estudada através do seu ciclo de histerese, isto é, uma curva da magnetização  $M$  em função do campo aplicado  $H$ . Uma curva de histerese típica de um ferromagneto massivo é representada na figura 2.2. A obtenção desta curva ocorre ao submetermos uma amostra a um campo magnético externo  $H_s$  (campo de saturação), forte o suficiente para que todos os dipolos magnéticos se orientem no sentido do campo, fazendo com que a magnetização do material seja máxima (magnetização de saturação). Em seguida, o campo é diminuído até ser anulado. A magnetização, quando o campo é nulo, é conhecida como magnetização remanente, ou remanência,  $M_r$ . Ao invertermos o sentido do campo e aumentando sua intensidade até que a magnetização do sistema seja nula, neste campo obtemos o campo coercivo, ou coercividade  $H_c$ . A medida é realizada até que o ciclo seja completado tomando os valores de campo aplicado de  $-H_s$  até  $H_s$ .

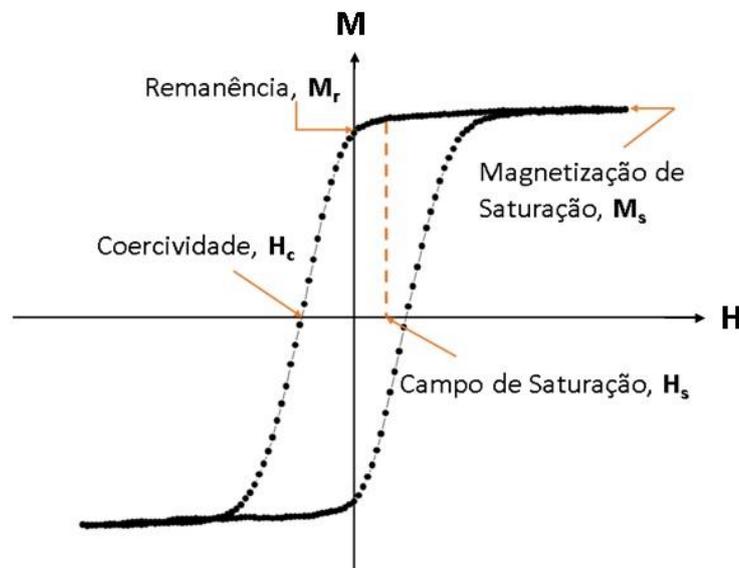


Figura 2.2: Curva de histerese típica para um ferromagneto.

## 2.2 Energia livre magnética

A configuração magnética assumida por uma amostra pode ser explicada através da análise da energia livre magnética [21]–[24]. O comportamento do material ferromagnético será resultante da minimização da energia livre magnética

considerando todas as suas contribuições. Algumas contribuições intrínsecas a maioria dos sistemas magnéticos são: energia de troca, energia magnetostática e energia magnetocristalina. Enquanto outras são originadas de interações com campos e forças externas: energia Zeeman, energia magnetoelástica. Portanto, para a compreensão dos sistemas fabricados neste trabalho, as seguintes contribuições serão descritas: energia de troca  $E_{tr}$ , energia magnetostática  $E_d$ , energia Zeeman  $E_z$ , e as anisotropias magnetocristalina  $E_k$  e de superfície  $E_u$ . Portanto, podemos escrever a energia livre magnética na forma:

$$E_{tot} = E_{tr} + E_d + E_z + E_k + E_u \quad (2.3)$$

### 2.2.1 Energia de troca

A energia de troca, ou de intercâmbio, é uma interação forte e de curto alcance entre os dipolos magnéticos dentro de materiais ferri-ferromagnéticos (ex.: Ni, Fe e Co) e antiferromagnéticos, sendo responsável pelo ordenamento magnético nesses estados. Sua origem é quântica, resultando da interação eletrostática entre elétrons de átomos vizinhos juntamente com o princípio da exclusão de Pauli. A energia de troca assume a seguinte forma:

$$E_{tr} = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2JS_i S_j \cos\theta_{ij} \quad (2.4)$$

Onde  $J$  é uma integral conhecida como parâmetro de troca e  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$  são os momentos magnéticos de dois átomos vizinhos. Dessa forma, a energia de troca contribui para o ordenamento dos dipolos atômicos vizinhos através da minimização da equação 2.4. Para um ferromagneto,  $J > 0$ , e o valor mínimo assumido para  $E_{tr}$  mínimo é quando  $\theta = 0$ , ou seja, a energia é minimizada quando os momentos magnéticos vizinhos estão paralelos entre si. Para um antiferromagneto,  $J < 0$ , e o valor mínimo assumido para  $E_{tr}$  mínimo é quando  $\theta = \pi$ , fazendo com que os momentos magnéticos vizinhos se ordenem anti-paralelamente.

---

Podemos escrever a energia de troca para um cristal, como:

$$E_{\text{tr}} = - \sum_{i \neq j} J S_i S_j \cos \theta_{ij} \quad (2.5)$$

Onde o somatório é realizado apenas para os primeiros vizinhos. O fator 2 é omitido, pois cada par é contado duas vezes.

### 2.2.2 Energia Zeeman

A energia Zeeman descreve a interação do material magnético com um campo magnético externo  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . Esta pode ser expressa como:

$$E_z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{\text{ext}} \quad (2.6)$$

### 2.2.3 Energia magnetostática

A energia magnetostática ou energia dipolar magnética, ao contrário da energia de troca, é uma interação de longo alcance, que surge como efeito da própria magnetização de um material, sendo calculada através do campo desmagnetizante  $\mathbf{H}_d$  [23]:

$$E_d = -\mu_0 \frac{1}{2} \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d dV, \quad (2.7)$$

onde  $V$  é o volume da amostra e  $N_d$  é o fator desmagnetizante, tal que:

---

$$\mathbf{H}_d = -N_d \cdot \mathbf{M} \quad (2.8)$$

O campo desmagnetizante surge devido à quebra de simetria que ocorre na descontinuação de um objeto com tamanho finito. Isto resulta na existência de polos magnéticos não compensados que formam linhas de campo no interior da amostra, no sentido contrário à magnetização, dando origem ao campo  $\mathbf{H}_d$  (figura 2.3). Para um mesmo objeto, quanto maior a quantidade de polos descompensados, maior será a intensidade do campo  $\mathbf{H}_d$  e, conseqüentemente, maior será a energia magnetostática.

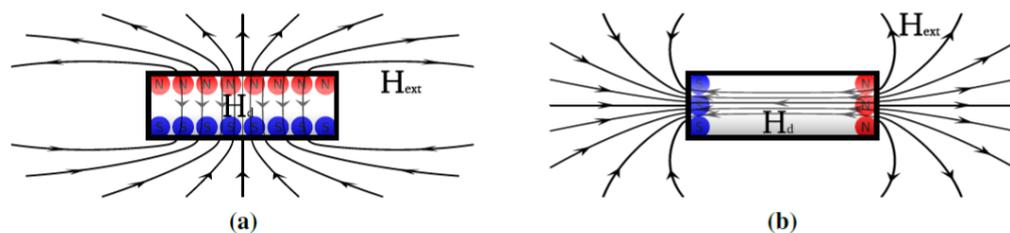


Figura 2.3: Configurações magnéticas com magnetização nas direções (a) perpendicular com alto custo energético e (b) longitudinal representando a configuração energeticamente favorável [25].

É importante notar que, para a minimização da energia livre magnética de um objeto, a energia magnetostática influenciará diretamente na direção da magnetização deste objeto a favor do menor valor possível do campo  $H_d$ . Além disso,  $E_d$  é diretamente proporcional a  $\mathbf{M}$ . Portanto, quanto maior o objeto, maior será a influência deste termo em relação aos outros.

### 2.2.3.1 Energia magnetostática em filmes finos

Para um filme fino, que pode ser tratado geometricamente como um plano, são encontrados dois valores para o fator desmagnetizante, com  $N_d = 0$  e  $N_d = 1$ , respectivamente, nas direções planar e perpendicular ao plano. Por isso,  $E_d$  será mínima para  $N_d = 0$ , o que gera uma anisotropia planar sobre estes sistemas,

fazendo com que a magnetização do filme seja mantida no plano. Por outro lado, utilizando as equações 2.7 e 2.8, podemos calcular o custo energético para magnetizarmos um filme na direção perpendicular. Para  $N_d = 1$ :

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M}_s^2 V, \quad (2.9)$$

Logo, a densidade de energia associada a energia desmagnetizante é dada por:

$$\mathcal{E}_d = -\frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M}_s^2 \quad (2.10)$$

#### 2.2.4 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina descreve a relação da orientação da magnetização com os eixos cristalográficos de um material. Um monocristal pode ser magnetizado facilmente em algumas direções, e dificilmente em outras, sendo necessário maior custo energético. A causa desse fenômeno tem origem no acoplamento spin-órbita. Os elétrons assumem estados em diferentes orbitais com geometrias específicas, que se alinham aos eixos da rede cristalina [21]. A anisotropia magnetocristalina é comumente representada a partir de expressões fenomenológicas obtidas por dados experimentais. Portanto, podemos expressar, em coordenadas esféricas, as densidades volumétricas de anisotropia,  $\mathcal{E}_K$ , para as principais simetrias das redes cristalinas nas formas [22]:

$$\text{Hexagonal: } \mathcal{E}_K = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots, \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \text{Cúbica: } \mathcal{E}_K = & K_1 \left( \frac{1}{4} \text{sen}^2\theta \text{sen}^2 2\phi + \cos\theta \right) \text{sen}^2\theta + \\ & \frac{K_2}{16} \text{sen}^2 2\phi \text{sen}^2 2\theta \text{sen}^2\theta + \dots, \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia de um material,  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos entre a direção da magnetização e o eixo de anisotropia do cristal. Os termos  $\mathcal{E}_K$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são densidades de energia.

Um exemplo bastante comum encontrado em livros é da anisotropia de um monocristal de  $\alpha$ -Co com estrutura hexagonal compacta (hcp). Para o Co, em temperatura ambiente,  $K_1$  e  $K_2$  são ambos positivos, com  $K_1 = 4.5 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$  e  $K_2 = 1.5 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$  [21]. Logo, na equação 2.9,  $\mathcal{E}_K$  é mínimo para  $\theta = 0$  e  $\theta = 180^\circ$ , ou quando a magnetização se alinha ao eixo c de simetria, que é considerado o eixo de fácil magnetização. Portanto, há apenas um eixo de fácil magnetização do cristal. Quando isto ocorre, dizemos que o sistema apresenta anisotropia uniaxial.

É comum representarmos sistemas com anisotropia axial com apenas o primeiro termo da expansão 2.9:

$$\mathcal{E}_K = K_{eff} \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

Onde  $K_{eff}$  é a constante de anisotropia efetiva, que representa a contribuição de diferentes tipos de anisotropia (magnetocristalina, elástica, de forma, ...).

Na figura 2.4 é apresentado o exemplo de duas medidas realizadas em uma amostra de Co mostrando que dependendo do eixo cristalino, ao longo do qual é aplicado o campo magnético, a resposta magnética passa a ser muito diferente. Sendo necessário um valor de campo bem menor se o campo é aplicado ao longo do eixo [0001] (eixo de fácil magnetização) que ao longo do [1010] (eixo de difícil magnetização) [19].

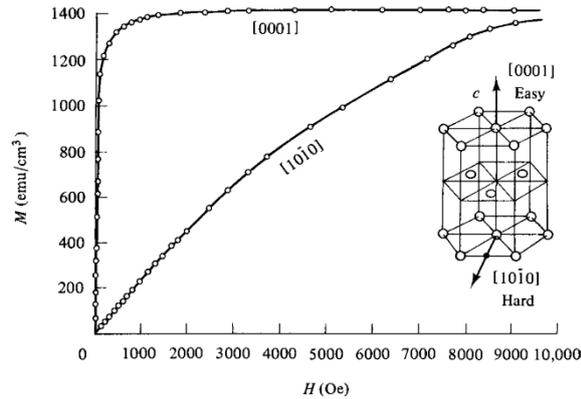


Figura 2.4: Curvas para os eixos de fácil e difícil magnetização do  $\alpha$ -Co indicados na ilustração da célula unitária hcp. Retirado de [21].

### 2.2.5 Anisotropia de superfície

Em multicamadas do tipo  $[NM/FM_t]_n$ , onde NM é um material não magnético, FM um filme de espessura  $t$  de um material ferromagnético e essa bicamada é repetida  $n$  vezes, a densidade volumétrica de energia de anisotropia magnética pode ser expressa como:

$$\varepsilon = K_{eff} \sin^2 \theta, \quad (2.14)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo da magnetização com a normal à superfície do filme e  $K_{eff}$  é a anisotropia efetiva.  $K_{eff}$  pode ser reescrito como a contribuição de três termos [24],

$$K_{eff} = \frac{2K_s}{t} + K_v - \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{M}^2, \quad (2.15)$$

onde  $K_s$  é a anisotropia de superfície,  $K_v$  é a anisotropia volumétrica.

O primeiro termo da equação 2.15 corresponde à densidade de energia de anisotropia superficial, onde o fator 2 é devido à contribuição das duas interfaces de cada camada ferromagnética. Esse termo é o responsável pela anisotropia perpendicular. O segundo termo corresponde à anisotropia volumétrica, que

considera tensões e anisotropias dentro do cristal.  $K_v$  dependendo da estrutura cristalográfica do filme FM, pode tanto favorecer uma anisotropia em alguma direção no plano do filme ou mesmo um termo perpendicular. Se o sinal de  $K_v$  for positivo contribuirá para que a magnetização esteja fora do plano, se for negativo, a anisotropia será planar. O terceiro termo é a anisotropia de forma, isto é, a contribuição da densidade de energia magnetostática em filmes bem finos (equação 2.10). Como este termo depende somente de  $M_s$ , uma característica intrínseca do material magnético, em uma determinada multicamada, este termo será uma constante negativa, portanto contribuirá sempre para que a anisotropia seja planar.

Logo, para filmes suficientemente finos, e dependendo do valor de  $K_s$ , a anisotropia de superfície domina, pois é proporcional a  $t^{-1}$  e, neste caso, a minimização da energia ocorre quando  $\theta = 0$ , ou seja, quando a orientação da magnetização é perpendicular à superfície do filme. Esse é o caso conhecido para alguns filmes multicamada de Co/Pt.

É possível fabricar filmes de Co/Pt com camadas de Co finas o suficiente para a observação da magnetização fora do plano [26],[27]. A magnetização fora do plano é resultado da espessura bem fina da camada de Co nessas bicamadas e microscopicamente devido a uma hibridização da camada 5d da Pt com as camadas 3d do Co, que por intermédio do acoplamento spin-órbita nas interfaces Co/Pt, provoca um alinhamento perpendicular ao plano da interface, daqueles momentos magnéticos do Co que estejam localizados nesta interface. Portanto, vamos nos referir a esses filmes como sistemas com anisotropia perpendicular.

### 2.3 Domínios Magnéticos e Paredes de Domínio

Os materiais que exibem ordenamento magnético, especialmente os ferromagnéticos (FM), se organizam internamente em diferentes regiões chamadas de domínios magnéticos, onde todos os dipolos atômicos têm mesma direção. A distribuição desses domínios orientados em diferentes direções garante menor número de polos magnéticos descompensados, e conseqüentemente, menor será o

---

campo desmagnetizante no interior do material. É dessa forma que a minimização da energia magnetostática é obtida, como exemplificado na figura 2.5.

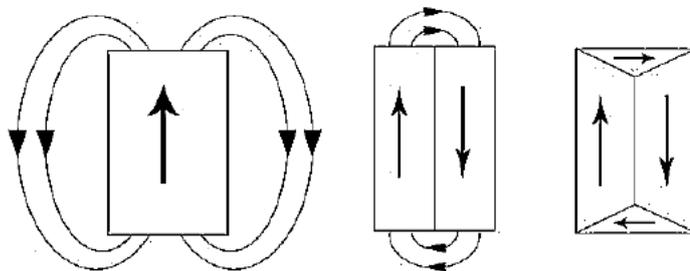


Figura 2.5: Sistemas organizados em diferentes configurações de domínios magnéticos.

A formação de domínios magnéticos pressupõe a existência de fronteiras onde ocorre a transição da orientação dos momentos magnéticos de um domínio para o outro. A transição dentro dessa estrutura chamada de parede de domínio ocorre suavemente, como representado na figura 2.6, através de pequenos ângulos entre dipolos adjacentes. Esta transição suave ocorre por imposição da minimização da energia de troca, visto que uma transição abrupta resultaria em alto custo energético (equação 2.4).

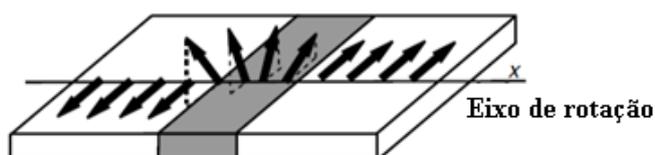


Figura 2.6: Ilustração adaptada de [22] mostrando dois domínios magnéticos separados por uma parede de domínio (parede de Bloch) na região em destaque.

Ainda que a formação de domínios magnéticos seja energeticamente favorável, as paredes de domínio custam energia ao sistema.

### 2.3.1 Parede de Bloch

Para uma breve compreensão dos parâmetros envolvidos na formação de uma parede de domínio, podemos estudar a parede de Bloch em um ferromagneto. Esta parede caracteriza-se por separar dois domínios magnéticos com orientações opostas ( $180^\circ$ ), através da transição suave, da direção dos dipolos atômicos em sua região. Ao longo da direção perpendicular à parede com  $N + 1$  átomos, a orientação entre os dipolos adjacentes sofre um desvio  $\theta = \pi/N$ . Utilizando a equação 2.4, a energia de troca para dois dipolos adjacentes pertencentes à esta linha é dada por,

$$E_{tr} = -2JS^2 \cos \theta \approx -2JS^2 + JS^2 \frac{\pi^2}{N^2}, \quad (2.16)$$

Onde o primeiro termo é a energia para manter dois dipolos alinhados ( $\theta = 0$ ), ou seja, o valor mínimo assumido pela energia de troca em um ferromagneto. O custo adicional para se manter o ângulo  $\theta \neq 0$  entre os dipolos é dado pelo segundo termo. Portanto a energia por área para os  $N$  pares de dipolos será:

$$\sigma_{tr} = \frac{J\pi^2 S^2}{Na^2}, \quad (2.17)$$

onde  $a$  é a distância entre dois átomos adjacentes da direção perpendicular à parede.

Além da contribuição associada à energia de troca, podemos calcular o custo relacionado à densidade de energia de anisotropia considerando uma anisotropia uniaxial,  $K \sin^2 \theta$ , e fazendo a aproximação para um sistema contínuo:

$$\sigma_k = \sum_{i=1}^N K \sin^2 \theta_i \approx \frac{N}{\theta} \int_0^\pi K \sin^2 \theta d\theta = \frac{NK}{2}, \quad (2.18)$$

A energia de anisotropia por unidade de área é:

$$\sigma_k = \frac{NKa}{2}, \quad (2.19)$$

Com isso, a densidade de energia total  $\mathcal{E} = \sigma_{tr} + \sigma_k$  tem dois termos que competem pela sua minimização.  $\sigma_{tr}$  atinge valor mínimo para N infinito enquanto que,  $\sigma_k$  é máximo. Minimizando  $\mathcal{E}$  em função do número de átomos pertencentes à parede, temos

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} = -\frac{\pi^2 JS^2}{N^2 a^2} + Ka = 0, \quad (2.20)$$

que resulta em

$$N = \frac{2\pi S}{a^{3/2}} \sqrt{J/K} \quad (2.21)$$

Portanto, a espessura da parede de Bloch pode ser expressa como:

$$\delta = Na = \frac{2\pi S}{a^{1/2}} \sqrt{J/K} \quad (2.22)$$

Com esse resultado, pode-se observar que a parede de Bloch será mais larga para valores mais altos de  $J$  e mais baixos de  $K$ . É importante observar que, para materiais menores do que o comprimento típico de uma parede de domínio,  $\delta$ , a formação de paredes passa a não ser energeticamente favorável, e o material assumirá a configuração de monodomínio magnético, onde todos os momentos magnéticos têm a mesma orientação.

---

## 2.4 Nanomagnetismo

Nanomagnetismo é a área da Física que lida com as propriedades magnéticas de objetos com pelo menos uma dimensão nanoscópica. Para um material ser considerado nanométrico, pelo menos uma de suas dimensões deve se restringir ao tamanho máximo de cerca de 100 nm. Portanto, há materiais com 1, 2 e até 3 dimensões nesta escala, sendo classificados como materiais 1D (filmes finos), 2D (nanofios) e 3D (nanopartículas).

As dimensões nanométricas desses objetos são comparáveis à faixa de comprimento onde algumas propriedades físicas se modificam. Portanto, através do controle do tamanho das dimensões de nano-objetos, é possível fabricar materiais com propriedades diferenciadas. Esta seção tem por objetivo apresentar os estados magnéticos de interesse: Superparamagnetismo, os Vórtice Magnético e Antiferromagnetismo Sintético. Estes estados podem ser observados em diferentes materiais nanoestruturados.

### 2.4.1 Superparamagnetismo

Para uma partícula bem pequena, próxima da ordem de tamanho da largura de uma parede de domínio,  $\delta$ , o custo energético para a formação destas paredes torna-se maior do que a energia magnetostática para se manter um monodomínio magnético. Portanto, em nanopartículas suficientemente pequenas todos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados numa mesma direção. O modelo de Stoner-Wohlfarth descreve a energia de um monodomínio magnético elipsoidal num campo magnético [28]:

$$\mathcal{E}(\theta, \varphi) = K_{\text{eff}} V \sin^2(\theta) - \mu_0 M_S H \cos(\theta - \varphi) \quad (2.23)$$

onde  $V$  é o volume da partícula e  $K_{\text{eff}}$  é a constante de anisotropia efetiva.

---

Neste modelo, o primeiro termo, chamado de anisotropia efetiva, compreende as contribuições das diferentes anisotropias e o segundo termo, já conhecido como energia Zeeman, descreve a interação do monodomínio com um campo  $H$  aplicado.

A partícula de Stoner-Wohlfarth tem um eixo de fácil magnetização com dois estados de equilíbrio quando  $H = 0$ . Neste caso, a magnetização da partícula pode assumir qualquer uma das duas orientações em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ . A inversão da magnetização ocorre quando a barreira de energia  $K_{\text{eff}}V$  entre os dois estados fundamentais é superada.

O aspecto relevante para esse estado é que, para partículas com um diâmetro de poucos nanômetros, a inversão da magnetização pode ocorrer em temperatura ambiente, através da ativação pela energia térmica  $k_B T$ , quando  $k_B T \geq K_{\text{eff}}V$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura

A variação da magnetização no tempo através de flutuações térmicas tem a forma [24]:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{k_B T}} = -\frac{M}{\tau}, \quad (2.24)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (2.25)$$

Onde  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $\tau_0$  é um tempo de relaxação característico determinado experimentalmente (entre  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  s).

Um conjunto de partículas assume o estado superparamagnético quando  $\tau$  for menor que o tempo de medição  $t_m$  da magnetização nesse sistema. Para  $\tau > t_m$  é dito que as partículas estão no regime bloqueado. Para  $\tau < t_m$  é dito que as partículas estão no regime superparamagnético. Neste regime, a contribuição das inversões espontâneas de cada partícula resulta em um material com magnetização

nula. Então, um sistema com partículas no regime superparamagnético, isto é, partículas superparamagnéticas, se comporta como um paramagneto, onde no lugar de átomos com momentos magnéticos da ordem de poucos magnétons de Bohr, há partículas da ordem de dezenas de nanômetros constituídas de milhares de átomos. Este comportamento é importante, pois é possível obter um conjunto de partículas com forte resposta magnética e baixa interação dipolar. Uma curva de magnetização representativa de um sistema de nanopartículas no estado superparamagnético é apresentado na figura 2.7.

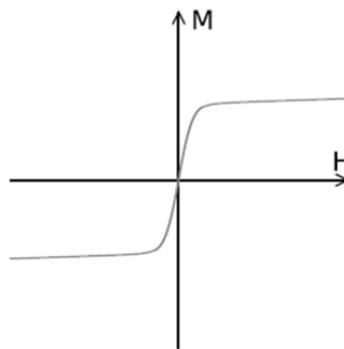


Figura 2.7: Curva de magnetização característica para partículas superparamagnéticas.

Em técnicas comuns para a medição da magnetização em amostras macroscópicas,  $t_m$  assume valores da ordem de  $10^2$  s. Portanto, assumindo  $t_m = 10^2$  s e  $\tau_0 = 10^{-9}$  s, é possível estimar um volume crítico  $V_{cr}^{spm}$  para uma partícula esférica na temperatura  $T$ , apresentar o caráter superparamagnético:

$$V_{cr}^{spm} \approx \frac{25k_B T}{K} \quad (2.26)$$

Logo, o diâmetro crítico  $D_{cr}^{spm}$  de uma partícula será dado por

$$D_{cr}^{spm} = \left( \frac{6}{\pi} V_{cr}^{spm} \right)^{1/3} \quad (2.27)$$

Na tabela estão apresentados os valores de  $D_{cr}^{spm}$  de alguns dos mais comuns materiais superparamagnéticos:

Tabela 2.1. Diâmetro crítico para nanopartículas de diferentes materiais em temperatura ambiente,  $t_m = 10^2$  s e  $\tau_0 = 10^{-9}$  s [24].

Material	$\alpha$ -Fe	Co	Ni	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SmCo <sub>5</sub>
$D_{cr}^{spm}$ (nm)	16	8	35	4	2

### 2.4.2 Vórtices magnéticos

O vórtice magnético surge como o estado fundamental de estruturas como micro- e nanodiscos e em partículas com secção circular ou elíptica como resultado da competição entre as energias de troca e magnetostática. Quando materiais magnéticos, com baixa anisotropia magnetocristalina, são usados para a fabricação de discos com razão diâmetro/espessura numa faixa de valores específica, os momentos magnéticos alinham-se num fluxo circular fechado. Uma singularidade no centro do discos ocorre, visto que os dipolos têm componentes perpendiculares ao plano, e estas componentes aumentam conforme diminui a distância em relação ao centro, até que, chegando ao centro, os dipolos sejam orientados perpendicular ao plano do disco. Esta singularidade é chamada de núcleo do vórtice. A magnetização no plano para um vórtice é nula, quando não há campos magnéticos externos sendo aplicados. Na figura 2.8(l) é apresentada a representação do ordenamento dos momentos magnéticos em um vórtice. Ao centro é dado destaque ao núcleo [27].

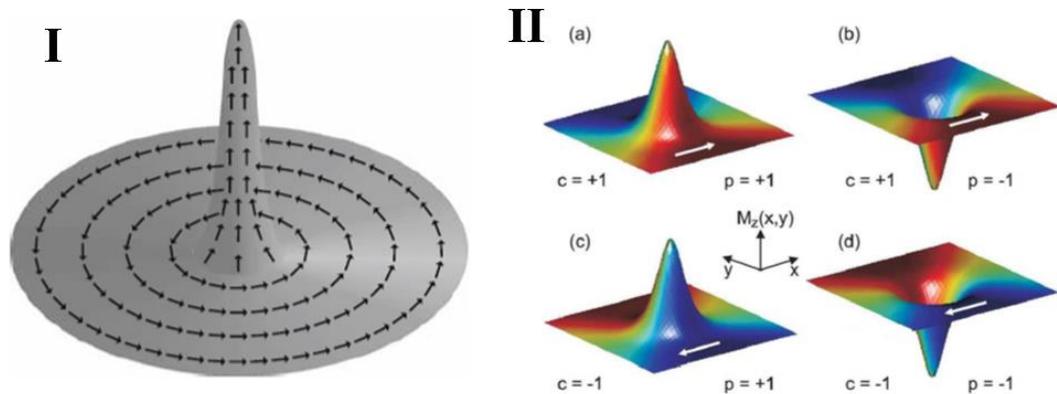


Figura 2.8: (I) Configuração de um vórtice magnético. (II) Estados degenerados definidos pela circulação  $c = \pm 1$  e polaridade  $p = \pm 1$  [29].

Em campo nulo,  $\mathbf{H} = 0$ , os vórtices magnéticos apresentam 4 estados fundamentais degenerados que são caracterizados pela polaridade  $p$ , referente à direção da magnetização do núcleo do vórtice e pela circulação,  $c$ , que descreve o sentido do fluxo do vórtice. Esses 4 estados estão apresentados na figura 2.8(II) [27].

A magnetização do vórtice fica aprisionada dentro do material, com exceção do momento magnético resultante do núcleo, que é formado pelo momento magnético de poucos átomos e, portanto, tem baixo valor de magnetização, o que garante baixa interação dipolar entre discos de vórtices magnéticos em solução.

Quando submetido a um campo magnético externo, os spins do vórtice tendem a se alinhar paralelamente ao campo, formando um domínio magnético que cresce e desloca o núcleo do vórtice conforme a intensidade do campo aumenta, até que este núcleo seja aniquilado. Quando a intensidade do campo é diminuída, o núcleo do vórtice é criado novamente. Estes processos de criação e aniquilação do vórtice custam energia, que é verificado pela histerese presente na curva de magnetização característica de um vórtice magnético. Uma curva de histerese típica

de um vórtice, com os respectivos arranjos magnéticos, está apresentada na figura 2.9 [20].

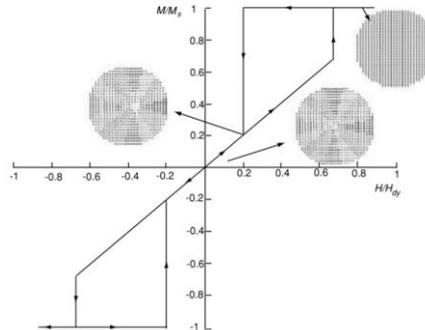


Figura 2.9: Curva de Magnetização característica de um vórtice magnético. As setas fora da curva indicam a evolução do deslocamento do núcleo do vórtice [22].

### 2.4.3 Antiferromagnetismo sintético - SAF

O antiferromagnetismo sintético surge da interação do tipo RKKY em filmes magnéticos multicamada [30], [31]. A estrutura básica desses filmes consiste em duas camadas ferromagnéticas separadas por um espaçador condutor não magnético com poucos nanômetros de espessura, formando uma tricamada. A interação entre as camadas resulta no alinhamento antiparalelo da magnetização nas camadas magnéticas. Quanto mais forte é este acoplamento, maior será a dificuldade para fazer com que a magnetização nas camadas magnéticas aponte para o mesmo sentido. Logo, será necessário um campo mais alto para saturar amostras que tenham acoplamento antiferromagnético forte. Mediante isto, a intensidade do acoplamento pode ser verificada pelos valores do campo de saturação,  $H_s$ , e do chamado campo de troca  $H_{ex}$ , para SAFs planares e perpendiculares, respectivamente [32], [33]. Exemplos de curvas de magnetização de antiferromagnéticos sintéticos planar e perpendicular, assim como indicação de como extrair  $H_s$  e  $H_{ex}$  destas curvas, são apresentados na figura 2.10.

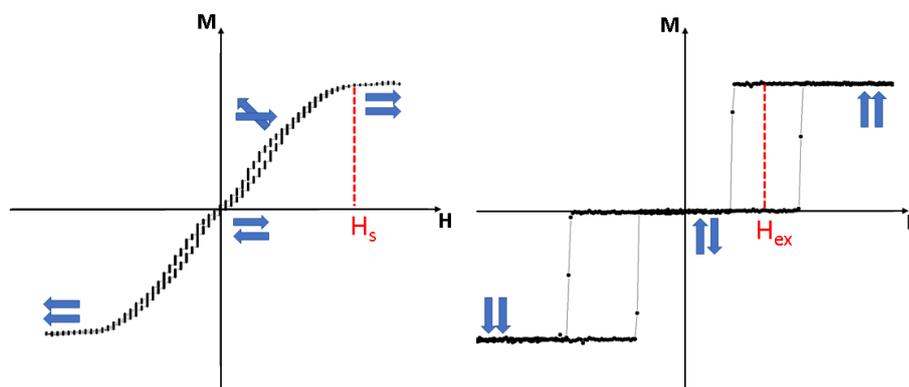


Figura 2.10: Curvas de magnetização características de SAFs (a) planares e (b) perpendiculares com indicação da orientação da magnetização das camadas em diferentes pontos. O campo  $H_{ex}$  é o valor de campo medido para no centro de um dos ciclos da curva de histerese.

A explicação da origem deste estado tem início com o trabalho experimental de Parkin et al. (1991), que verificou a natureza oscilatória do acoplamento entre multicamadas magnéticas de metais de transição [32]. Parkin et al. observaram que, de acordo com a espessura do espaçador, as camadas alinhavam-se de forma paralela ou anti-paralela resultando, respectivamente, nos acoplamentos ferromagnético e antiferromagnético. Portanto, o antiferromagnetismo sintético é resultado de um acoplamento de longo alcance e natureza oscilatória, típico do acoplamento conhecido como RKKY [34], [35], [36]. Um exemplo do comportamento oscilatório típico do RKKY em uma multicamada Ru/Co, em função da espessura do Ru é mostrada na figura 2.11.

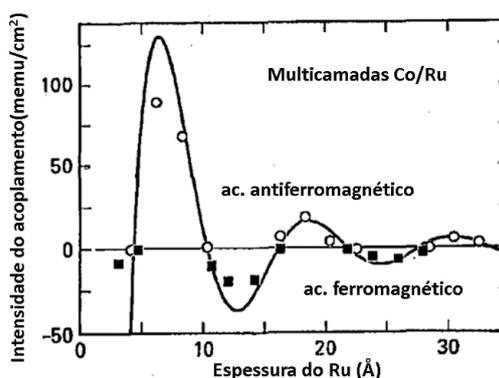


Figura 2.11: Intensidade do acoplamento de troca em função da espessura do espaçador de Ru observado para multicamadas Co/Ru. Adaptado de [37].

O comportamento oscilatório em multicamadas magnéticas com espaçador metálico pode ser entendido com base num modelo que faz uso da aproximação de elétrons livres, caracterizados por ondas da forma  $\exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z) \equiv \exp(ik_{||} r_{||}) \exp(ik_z z)$ , para  $k_{||} \equiv (k_x, k_y)$  e  $r_{||} \equiv (x, y)$ , onde  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  representam os vetores de onda paralelos, ou seja, ao longo das direções  $x$  e  $y$  e perpendicular à interface, na direção  $z$ . Neste modelo, primeiro consideramos apenas a interface entre o espaçador e uma camada não magnética (NM). Esta interface pode ser interpretada como um potencial degrau para os elétrons do espaçador e, portanto, haverá termos de transmissão e reflexão da função de onda desses elétrons (ver figura 2.12) [30]. No espaçador, a função de onda pode ser escrita como:

$$\psi_k = [\exp(ik_z z) + R \exp(-ik_z z)] \exp(ik_{||} r_{||}), \quad (2.28)$$

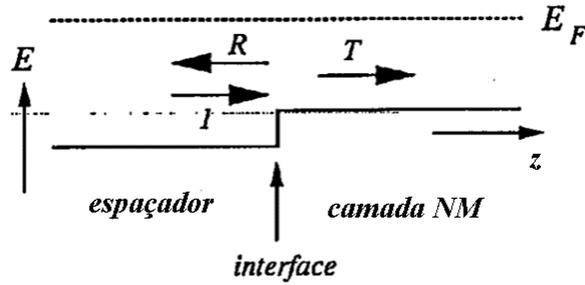


Figura 2.12: Interface entre o espaçador metálico e uma camada não magnética. Onde  $R$  e  $T$  são, respectivamente, os coeficientes de reflexão e transmissão de onda dos elétrons. Retirado de [30]

A densidade de elétrons no espaçador é dada por:

$$\rho(z) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} |\psi_k|^2 d^3 k \quad (2.29)$$

Calculando a densidade de elétrons em função da distância  $z$ , com origem definida na interface entre o metal NM e o espaçador, temos:

$$\rho(z) = \frac{R}{4\pi^2} \frac{2k_F}{z^2} \cos(2k_F z) \quad (2.30)$$

Portando, notamos que a densidade de elétrons no espaçador oscila com a distância  $z$  da interface e decai com  $z^2$ .

Quando substituimos o metal NM por um ferromagneto, o deslocamento entre as bandas preenchidas por elétrons com spin *up* e *down*, faz com que os elétrons com spins diferentes “sintam” potenciais degrau diferentes (ver figura 2.13). Esta diferença faz com que as densidades de elétrons spin *up* e spin *down* não se cancelem, isto é, além da densidade de elétrons, também haverá uma densidade de spin oscilatória:

$$\sigma(z) = \rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow} \neq 0 \quad (2.31)$$

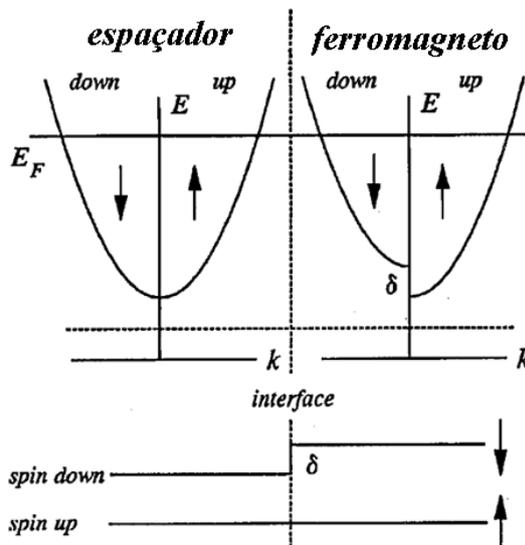


Figura 2.13: Situação da interface entre um espaçador metálico e um ferromagneto [30]. São mostradas as energias potenciais para os spins *up* e *down*, assim como a densidade de estados em cada camada.

Portanto, a interação indireta de uma camada magnética com outra se dá através da polarização dos elétrons de condução do espaçador, de forma análoga a domínios magnéticos com spin *up* e spin *down*. Em tricamadas, as duas camadas ferromagnéticas geram esta polarização sobre o espaçador, e o resultado consiste das múltiplas reflexões sofridas pelos elétrons. Isto é considerado no modelo teórico proposto por Bruno [38].

Mediante o aspecto oscilatório da densidade de spin dentro do espaçador ocorrer por consequência de múltiplas reflexões da função de onda dos elétrons, qualquer camada adicionada à tricamada poderá afetar o acoplamento RKKY.

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo contém a descrição das técnicas utilizadas para a fabricação e caracterização de filmes finos e microdiscos magnéticos.

#### 3.1 *Magnetron-Sputtering*

O *magnetron sputtering* é uma técnica de crescimento de filmes finos de alta qualidade pelo processo de *sputtering* [39]. Este processo consiste no bombardeamento de um material por íons de um plasma que arrancam átomos de sua superfície. Na figura 3.1, está o esquema de um canhão de *magnetron sputtering*, onde estão componentes importantes do sistema, como os ímãs permanentes e o material de interesse usado para o crescimento do filme, conhecido como alvo.

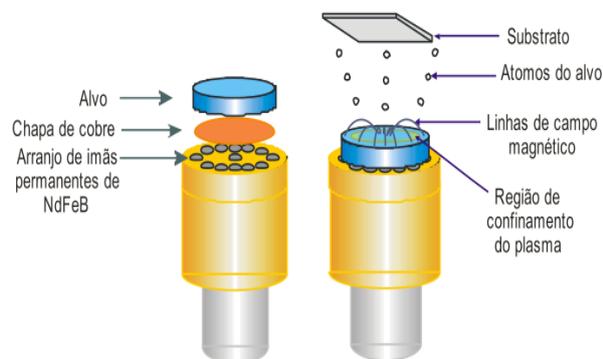


Figura 3.1: Representação de um canhão de magnetron *sputtering*. Retirado de [40].

No *magnetron sputtering*, um plasma é formado pela ionização de um gás, em atmosfera controlada (pressão de trabalho de 3 a 50 mTorr), através da diferença de potencial gerada entre dois eletrodos, onde o alvo é o catodo. Após a ionização, as linhas de campo dos ímãs permanentes, por ação da força de Lorentz, aceleram e confinam os elétrons na região próxima ao alvo, aumentando a densidade de ionização e, portanto, o número de colisões dos íons contra o alvo. Os átomos que são arrancados da superfície do alvo, através dessas colisões, viajam pelo plasma

até adsorverem na superfície de um substrato, onde se organizam em pequenas que, ao longo do processo, se estendem, formando um filme.

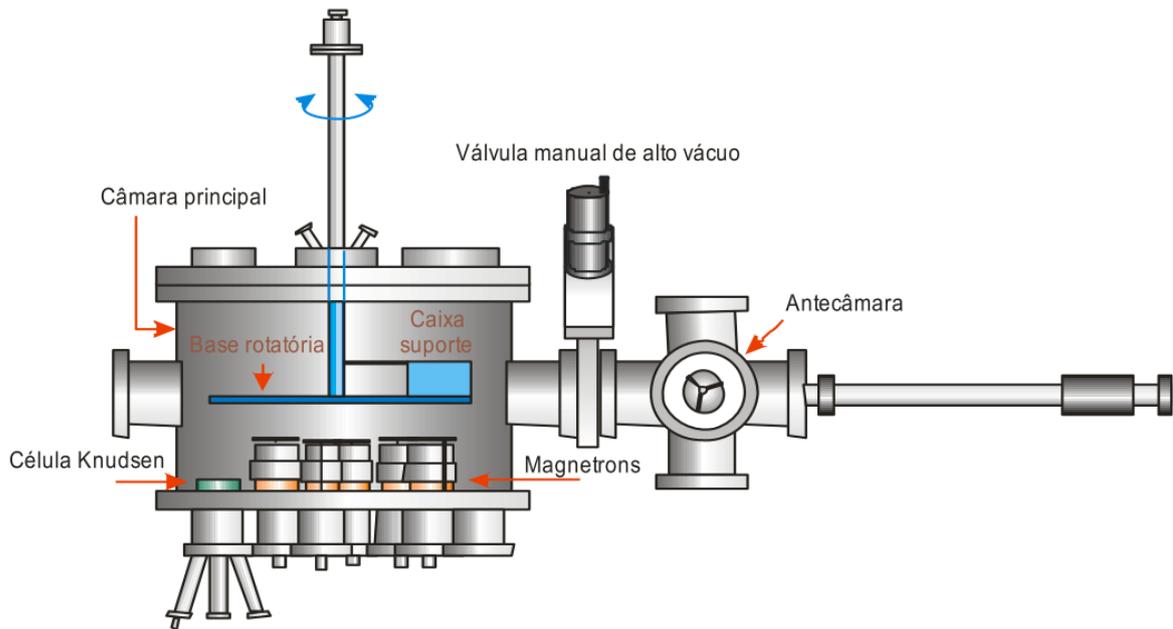


Figura 3.2: Representação da câmara de *Magnetron Sputtering* do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas – LabSurf – CBPF [40].

Na figura 3.2 está o esquema ilustrativo de um dos sistemas de *sputtering* do CBPF. Trata-se de um equipamento comercial da marca AJA utilizado para o crescimento das amostras estudadas neste trabalho. O sistema é composto por duas câmaras com bombeamento de vácuo independente. A antecâmara é utilizada para transferir os substratos para a deposição das amostras para dentro da câmara principal. Ela atinge uma pressão mínima de até  $4 \times 10^{-8}$  Torr e tem a função de preservar a pressão da câmara principal, ou seja, faz com que não seja necessário subir a pressão da câmara principal até a ambiente cada vez que é colocado um novo substrato para preparação de uma nova amostra. No topo da câmara principal está uma base rotatória contendo cinco porta-substratos e, na parte inferior, estão distribuídos seis canhões. Cada canhão pode ser conectado a uma das três fontes de corrente contínua (DC) ou as duas fontes de radiofrequência (RF) disponíveis. A escolha das fontes depende do tipo do material dos alvos escolhidos. Para metais,

que possuem boa condutividade, podemos usar fontes DC, porém, quando o alvo é composto por materiais dielétricos, as fontes são do tipo RF.

Antes da deposição, é necessário limpar o sistema, para tanto, a câmara principal é evacuada. Esse procedimento visa diminuir a quantidade de gases reativos (água, oxigênio entre outros) na atmosfera de trabalho da câmara, ou seja, durante a deposição do filme propriamente dito. A pressão atingida nesse processo é denominada de pressão de base. A qualidade dos filmes obtidos depende da pressão de base. A taxa de deposição dos filmes varia para cada material e depende de parâmetros como: distância entre o alvo e o substrato, potência e pressão de trabalho.

### 3.2 Refletometria de Raios-X (RRX)

As taxas de deposição de cada alvo utilizado no sistema de *sputtering* podem ser obtidas através da análise de medidas de refletometria de raios-X (RRX). Esta técnica foi utilizada através do uso dos sistemas Gerador/Difratômetro X Pert PRO da marca Panalytical pertencente ao laboratório de raios-X do CBPF, que emite radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . A exemplo, para sabermos a taxa de deposição de um filme de platina, depositamos uma camada deste material sobre um substrato por um tempo conhecido e, a partir da análise das curvas de RRX, é possível determinar a espessura da camada depositada e, com o conhecimento do tempo de deposição, determinamos a taxa de deposição para este material.

Para ângulos incidentes  $\theta$  maiores que o ângulo crítico para a reflexão total, o feixe de raios-X penetra no filme. A interferência entre as ondas refletidas na superfície das interfaces ar/filme e filme/substrato resulta em franjas de interferência, conhecidas como franjas de Kiessig [41]. A espessura da monocamada de filme sobre o substrato está relacionada com o período de oscilação destas franjas.

A relação entre as franjas e a espessura do filme pode ser obtida através da equação de Bragg modificada:

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n^2 + 2m\left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n + \left[m^2\left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 + 2\delta\right] \quad (3.1)$$

Onde  $n$  é a ordem de reflexão,  $m$  é o erro associado a  $n$ ,  $2\delta$  é a densidade eletrônica do material e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Utilizando esta expressão, pode-se fazer um ajuste quadrático:

$$y = \sin^2\theta = ax^2 + bx + c, \text{ onde } x = n \quad (3.3)$$

Logo,

$$a = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2, \quad (3.4)$$

E assim, obtemos o valor da espessura  $t$  de uma monocamada:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}}, \quad (3.5)$$

### 3.2 Litografia Coloidal

A litografia coloidal, também chamada de litografia de nanoesferas ou litografia natural, é uma das técnicas mais viáveis para a fabricação de nanoestruturas. Nesta técnica são empregadas partículas de tamanho coloidal (de 1 a 1000 nm) que se auto-organizam em arranjos, que servem como máscara para litografia em processos de ataque por plasma, ou em inglês – *plasma etching* [42], [43], [44]. As partículas usadas geralmente são esferas de poliestireno (PS) ou sílica. Devido ao material utilizado e a simplicidade das técnicas para a formação da máscara, esta técnica surge como uma solução viável, rápida e barata para a litografia de discos em larga escala, ao contrário de técnicas mais difundidas como a litografia por feixe de elétrons.

A auto-organização das esferas é mais conhecida por seu nome em inglês *self-assembly*. Neste processo, as partículas minimizam sua energia livre através do ordenamento em estruturas cúbica de face centrada (FCC) ou hexagonal compacta (HCP), observadas, respectivamente, em multicamadas e monocamadas de esferas.

---

Neste trabalho temos interesse em máscaras formadas por monocamadas, também chamadas de arranjos bidimensionais, logo, apenas trataremos dos assuntos relacionados à litografia coloidal apenas para estes arranjos.

A quantidade de diferentes estruturas que podem ser produzidas pela litografia coloidal aumenta a cada ano com o surgimento de novos processos, envolvendo diferentes etapas de fabricação [45], [46]. Na figura 3.3, estão as etapas da fabricação das três estruturas mais simples obtidas por litografia coloidal. A variedade na geometria dessas estruturas se deve às diferenças na ordem e combinação de cada etapa executada. Basicamente, estas etapas envolvem a deposição de um filme, a deposição das esferas, a modificação química das esferas, o desbastamento iônico do filme e a remoção das esferas. Onde as etapas da deposição dos filmes, do desbastamento iônico e da remoção das esferas podem ser realizados por diferentes técnicas.

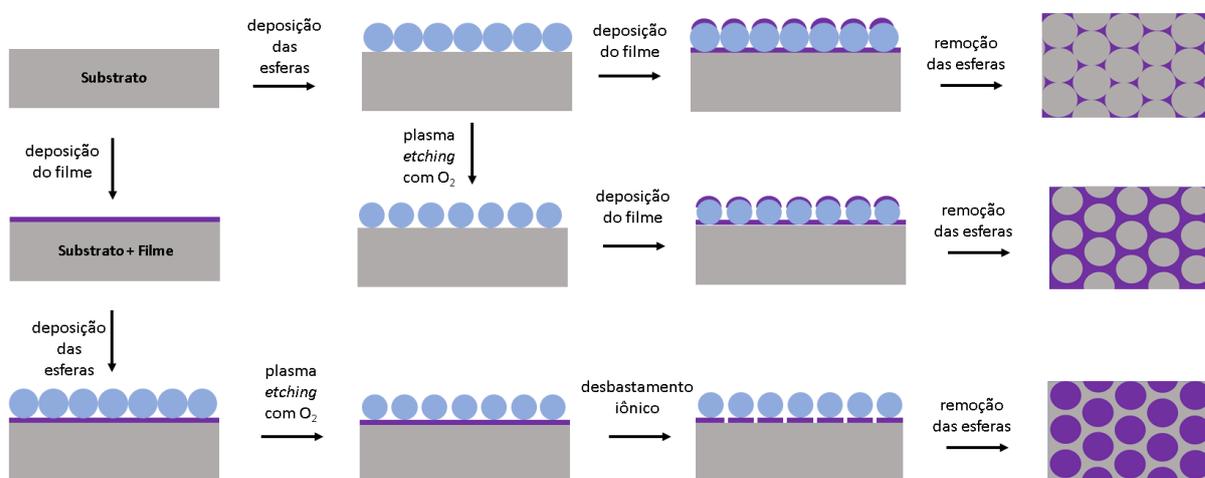


Figura 3.3: Etapas de fabricação da Litografia Coloidal para diferentes estruturas.

Em nosso caso, foi utilizada a rota que descreve a fabricação de discos através da sequência de processos que se inicia com a deposição dos filmes por *magnetron sputtering*, seguida da deposição dos arranjos bidimensionais de esferas de PS por *spin coating*. O processo de desbastamento iônico é realizado por um

*plasma etching* com argônio. Por fim, as esferas são removidas através de um banho ultrassônico. Todos os processos para a formação dos discos serão detalhados nas seções seguintes.

### 3.2.1 Spin Coating

Diante de várias técnicas de deposição de esferas, utilizamos a técnica de *spin coating* devido à sua rápida implementação. Mesmo sendo uma técnica de difícil otimização, esta ainda é capaz de produzir arranjos bidimensionais de esferas com alta reprodutibilidade, baixo custo, em alta densidade e em grandes áreas. O *spin coating* pode ser dividido em 4 etapas, representadas esquematicamente na figura 3.4:

- (i) Deposição da suspensão coloidal sobre o substrato;
- (ii) Aceleração da rotação do substrato para espalhamento uniforme da suspensão;
- (iii) Evaporação do solvente a partir do centro da amostra, devido às forças centrífuga e de cisalhamento, dando início à auto-organização das esferas;
- (iv) Formação de arranjos bidimensionais por forças capilares e fluxo convectivo do solvente.

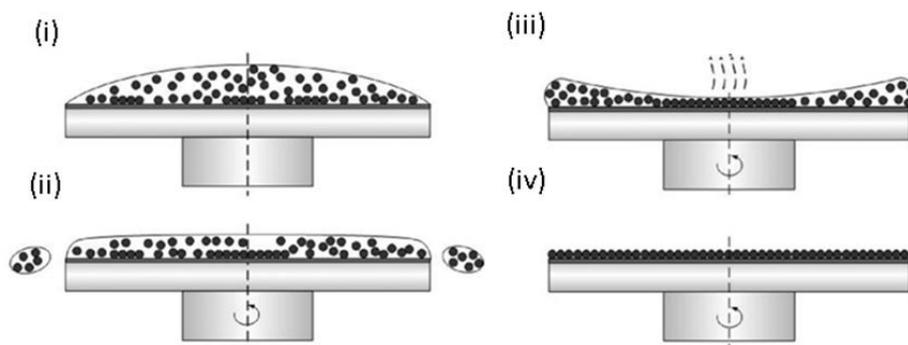


Figura 3.4: Etapas da técnica de *spin coating*. Adaptado de [47].

Quando a solução coloidal é depositada sobre o substrato (figura 3.4(i)), inicia-se a etapa de aceleração (figura 3.4(ii)). Durante a aceleração, o líquido é espalhado por todo o substrato, e sua evaporação ocorre até restar apenas uma fina camada (figura 3.4(iii)). Neste estágio, a auto-organização das partículas em arranjos bidimensionais é causada, predominantemente, pelas forças capilares e o fluxo convectivo.

Quando a espessura do líquido é menor que o diâmetro das partículas, pequenas deformações chamadas de meniscos são formadas entre partículas adjacentes próximas (figuras 3.4(iii) e 3.5(a)), gerando uma tensão superficial  $T$ . Devido à componente horizontal da tensão  $T$ , representada pela força  $F_r$ , as partículas próximas são atraídas entre si, formando pequenas ilhas com o ordenamento hexagonal compacto. Conforme o líquido evapora entre os meniscos nestas pequenas ilhas (figuras 3.4(iv) e 3.5(b)), a capilaridade do solvente contribui para um fluxo de regiões externas em direção às ilhas afim de repor o volume de líquido perdido, fazendo com que esferas mais distantes sejam arrastadas em direção às ilhas. Este processo é chamado de fluxo convectivo, que contribui para o crescimento dos arranjos bidimensionais.

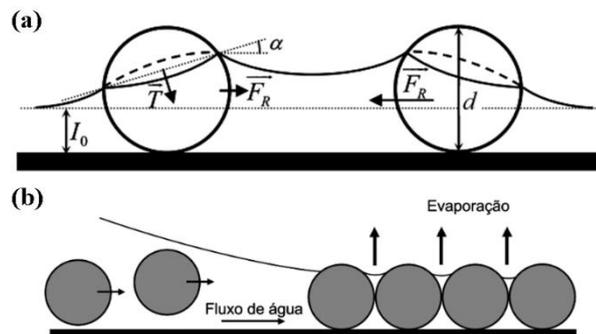


Figura 3.5: Esquemas ilustrativo dos processos de auto-organização desencadeados pela capilaridade do solvente [48]: (a) Forças capilares entre esferas próximas e (b) Fluxo convectivo.

Para a otimização dos arranjos bidimensionais, muitos fatores devem ser levados em consideração. Além dos parâmetros escolhidos no processo de rotação (velocidade de rotação e aceleração), outros fatores incluem propriedades

relacionadas à solução, ao substrato e ao ambiente. A concentração da solução, as propriedades das esferas (tamanho e distribuição de tamanho), do solvente (viscosidade e volatilidade), do substrato (molhabilidade) e do ambiente (temperatura e umidade) têm influência no resultado final da máscara de esferas.

Neste trabalho, a etapa de deposição das esferas sobre os filmes magnéticos ocorreu através do uso do *spin coater* da marca Laurell Technologies, modelo da serie 650, presente na sala limpa do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO), no CBPF. Antes das etapas de *spin coating* descritas na figura 3.4, nossas amostras passam por uma exposição a um plasma de oxigênio (50 W de potência, 600 mTorr de pressão e 50 sccm de fluxo) com duração de 30 minutos, para remover hidrocarbonetos sobre a superfície dos filmes, aumentando sua hidrofiliabilidade. Com isso, conseguimos melhores resultados no espalhamento da solução durante a etapa i, fazendo com que as etapas seguintes sejam melhor executadas.

### 3.2.2 Plasma *Etching*

O *plasma etching* consiste no desbastamento de uma superfície através da exposição à mistura de espécies reativas, neutras e elétrons contida num plasma [49]. Na litografia coloidal com esferas de poliestireno, as etapas de *etching* geralmente consistem no *etching* das esferas através de um plasma reativo de oxigênio seguida da etapa de *etching* com um plasma de Ar. As duas etapas representam processos de *etching* por diferentes mecanismos. Estas etapas foram realizadas utilizando o equipamento comercial da marca Oxford Instruments, modelo PlasmaPro NGP80.

#### 3.2.2.1 Plasma *Etching* com Oxigênio

Uma das vantagens do uso de esferas de poliestireno (PS) para litografia, é que o diâmetro destas esferas pode ser modificado em função do tempo de exposição a um plasma de oxigênio [50]. Quando a máscara é submetida a espécies reativas de oxigênio, estes adsorvem em sua superfície e promovendo reações

---

químicas que podem causar a quebra de suas cadeias poliméricas em pequenos hidrocarbonetos mais voláteis, levando à decomposição do polímero, mais especificamente, em nosso caso, o PS. Por esse processo que são formados os espaços entre as esferas, permitindo a fabricação de um arranjo de discos (figura 3.6). A distância entre os centros dos discos pode ser controlada através do diâmetro inicial das esferas escolhidas e do tempo de exposição ao plasma de oxigênio. A taxa de redução das esferas é função da potência utilizada, da pressão do gás e do tempo. Uma representação do arranjo de esferas de PS antes e depois da exposição ao plasma de oxigênio é mostrada na figura 3.6.

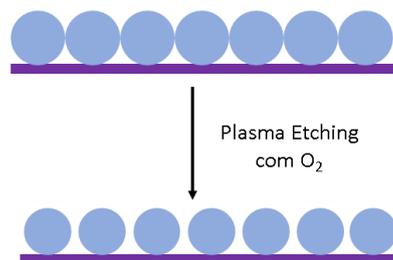


Figura 3.6: Esquema ilustrativo da exposição das esferas a um plasma de oxigênio. O diâmetro das esferas é reduzido pelo plasma.

### 3.2.2.2 Plasma Etching com Argônio

Os arranjos formados pelas esferas de poliestireno são relativamente resistentes ao tratamento por plasma de argônio, ou seja, possuem baixas taxas de *etching*. Isto permite que esses arranjos sejam usados como máscaras de litografia. Após a exposição ao plasma de oxigênio, a amostra é submetida ao plasma de argônio para o desbaste por *sputtering* das regiões do filme que estão expostas, sem a proteção das esferas. Devido à alta resistência das esferas, as regiões do filme cobertas pela máscara se mantêm protegidas, sem sofrer desbaste e, portanto, somente o filme fino é desbastado significativamente. A taxa de *etching* para os filmes depende da composição do filme, do fluxo e da pressão do gás e da potência utilizada.

### 3.3 Processo de Fabricação de Microdiscos

Diante da introdução das técnicas envolvidas na litografia coloidal e o *magnetron sputtering*, é possível descrever o processo utilizado neste trabalho, para a fabricação dos discos magnéticos autossustentados. As etapas podem ser descritas na seguinte ordem, como ilustrado na Figura 3.7:

(i) O filme multicamada é depositado sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> por *magnetron sputtering*;

(ii) Através da técnica de *spin coating*, o arranjo bidimensional das esferas de poliestireno é formado sobre o filme;

(iii) A amostra é tratada com um plasma de oxigênio que reduz o diâmetro das esferas, deixando regiões com a superfície expostas do filme;

(iv) Os discos são fabricados por um plasma de Ar mediante o desbastamento do filme nas regiões expostas;

(v) Após isso, a amostra é colocada em banho ultrassônico com água para a remoção das esferas;

(vi) O substrato com os discos é submergido em ácido fluorídrico para o ataque químico do SiO<sub>2</sub>, liberando os discos em solução.

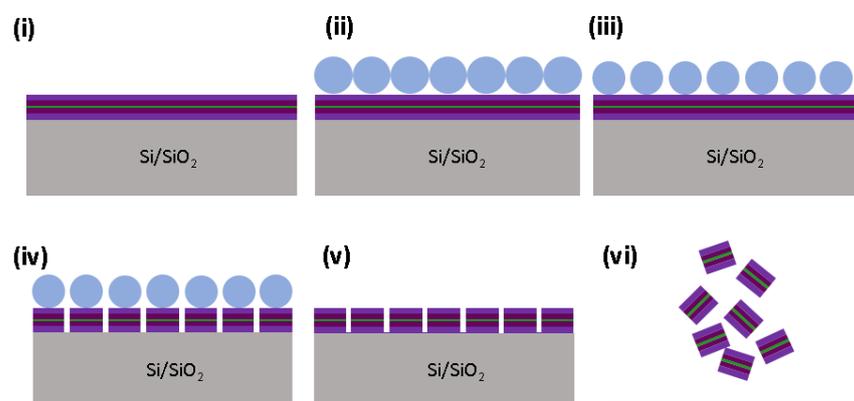


Figura 3.7: Processos utilizados na fabricação dos microdiscos magnéticos.

Devido às dificuldades empregadas pela coleta dos discos após o ataque químico da camada de  $\text{SiO}_2$  pelo ácido fluorídrico, esta etapa não pôde ser concluída até a data do encerramento deste trabalho. Portanto, em relação ao estudo dos discos, serão apresentados apenas os resultados obtidos para as etapas de litografia e caracterização magnética dos mesmos.

### 3.4 Magnetometria

As medidas magnéticas foram realizadas por meio do uso de duas técnicas: magnetometria por efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) e magnetometria por efeito hall extraordinário (EHE). Nestas duas técnicas, nós obtivemos a forma das curvas de magnetização de todas as amostras. As medidas de MOKE foram realizadas para os filmes com anisotropia planar além dos sistemas litografados, ou seja, dos discos (tantos os com anisotropia planar, quanto perpendicular). A principal desvantagem destas técnicas está na impossibilidade de medida quantitativa da magnetização das amostras. Isto não é relevante, visto que, estas técnicas nos retornam todos os valores de nosso interesse: remanência, coercividade, campo de saturação, e além disso, podemos observar aspectos da curva (variações de magnetização abruptas ou suaves, ciclos de histerese etc.). Nas seções seguintes, serão descritos a física envolvida nestas duas técnicas e seus respectivos sistemas utilizados em laboratório.

#### 3.4.1 magnetometria por efeito kerr magneto-óptico (MOKE)

A magnetometria por efeito Kerr magneto-óptico, consiste basicamente em incidir um feixe de luz polarizada na superfície de uma amostra sob a influência de um campo magnético e medir a intensidade do feixe refletido. Tanto a amplitude como a polarização do feixe incidente, são influenciados pela magnetização da amostra. Este efeito da magnetização sobre a luz incidente é chamado de efeito Kerr magneto-óptico.

As medidas de MOKE podem ser tomadas a partir de três diferentes modos: longitudinal, polar e transversal. A primeira diferença entre estes modos está na

---

orientação da magnetização da amostra com o plano de incidência da luz. No modo longitudinal, a magnetização é paralela ao plano do filme e ao plano de reflexão da luz. No modo polar, a magnetização é perpendicular ao plano do filme e paralela ao plano de reflexão da luz. No modo transversal, a magnetização é paralela ao plano do filme e perpendicular ao plano de reflexão da luz. No modo longitudinal, a magnetização é paralela aos planos do filme e de reflexão da luz. Os três modos estão representados na figura 3.8. A segunda diferença entre estes modos está no efeito resultante da interação da magnetização com a luz incidente. Para os modos longitudinal e polar, a polarização da luz sofre uma rotação e adquirindo uma polarização elíptica. No modo transversal, ocorre apenas uma mudança na amplitude da onda refletida.

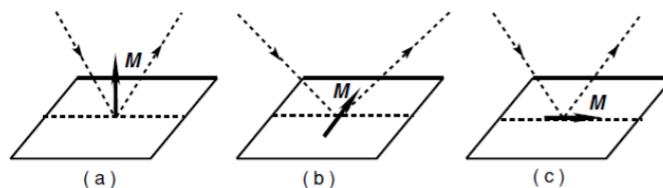


Figura 3.8: Representação dos modos: (a) polar, (b) transversal e (c) longitudinal. As setas com linhas tracejadas representam as direções dos feixes incidente e refletido.

No laboratório, o sistema MOKE utilizado consiste em um laser, dois polarizadores, um modulador foto-elástico, um foto-diodo, um eletro-ímã, um gaussímetro com sonda hall, um lock-in, um osciloscópio, um gerador de função e uma fonte DC. Nos dois modos que usamos, o modo longitudinal e o modo polar, a luz do laser é linearmente polarizada por um dos polarizadores, passando pelo modulador foto-elástico e em seguida, incide sobre a amostra, num ângulo  $\theta = 45^\circ$  com a direção perpendicular ao plano da amostra, que está sob influência do campo magnético gerado pelo eletro-ímã alimentado pela fonte DC. O feixe de luz refletido passa pelo último polarizador (chamado de analisador) e, em seguida, incide sobre o foto-diodo, onde sua intensidade é medida. Neste sistema, realizamos a detecção síncrona do sinal, através do uso da frequência de modulação do modulador foto-

elástico como sinal de referência para o lock-in. A aquisição de dados é realizada por um osciloscópio conectado a um computador.

As curvas de magnetização dos filmes e microdiscos do sistema Co/Ru, que possui anisotropia planar, assim como os microdiscos de Py, foram obtidas através de medidas de MOKE para o modo longitudinal. O modo polar foi usado na tentativa de medição dos microdiscos do sistema [Pt/Co]<sub>n</sub>/Ru/[Co/Pt]<sub>n</sub>, que possui anisotropia perpendicular.

### 3.4.2 Magnetometria por efeito hall extraordinário (EHE)

A magnetometria por efeito hall extraordinário (EHE) se dá pela medida da contribuição anômala do efeito hall para um ferromagneto. No efeito hall, ao passarmos uma corrente  $J$  em um condutor, ou semicondutor, exposto a um campo magnético aplicado  $H$ , surge um campo elétrico  $E_{\text{hall}}$  tal que  $J \perp V_{\text{hall}}$ . Esta tensão é surge devido à deflexão que os elétrons de condução sofrem em resposta à força de Lorentz. Este processo resulta na resistividade Hall ordinária,  $\rho$ :

$$\rho_h = \frac{E_h}{J} = \mu_0 R_0 H, \quad (3.6)$$

para  $R_0 = -\frac{1}{en}$ , onde  $e$  é a carga do elétron e  $n$  é a densidade de elétrons de condução.

Para ferromagnetos, a própria magnetização contribui para a deflexão dos elétrons. Portanto, temos:

$$\rho_h = R_0 \mathbf{B}, \quad (3.7)$$

onde  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ .

Além da contribuição magnetização para o efeito hall, devemos considerar a contribuição do efeito hall extraordinário [51], [52],  $R_{\text{EHE}} \mathbf{M}$ :

$$\rho_h = R_0 \mathbf{B} + R_{\text{EHE}} \mathbf{M} \quad (3.8)$$

onde  $R_{EHE}$  é o coeficiente Hall extraordinário, tal que  $R_{EHE} \gg R_0$ .

Portanto, podemos medir indiretamente a magnetização das amostras de filmes finos através da resistividade  $\rho_h$ . Para isso, utilizamos um magnetômetro composto dos seguintes dispositivos: eletroímã, multímetro, fonte DC, gerador de funções e lock-in. As medições são realizadas com os filmes sobre um porta-amostras com 4 terminais em forma de cruz. A corrente  $\mathbf{J}$  passa por dois desses terminais enquanto o multímetro mede a tensão  $V_h$  gerada pelas diferentes contribuições do efeito hall. A comunicação entre os dispositivos é controlada por um computador através de uma interface GPIB.

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os estudos decorrentes de filmes multicamada com diferentes empilhamentos e seus respectivos microdiscos, a fim de se cumprir os objetivos definidos no capítulo 1. Os estados de vórtice magnético e SAF, discutidos no capítulo 2, serão apresentados através dos resultados encontrados nas amostras fabricadas e caracterizadas pelas técnicas introduzidas no capítulo 3.

Inicialmente, serão apresentados os estudos magnéticos de filmes Co/Ru/Co e  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ , sendo possível verificar o comportamento oscilatório que ocorre para o acoplamento do tipo RKKY entre as camadas de Co destes sistemas. Este primeiro estudo tem por objetivo identificar os empilhamentos mais adequados para fabricar discos de SAF. Em seguida, são apresentados os estudos realizados para a execução da técnica da litografia coloidal. Por fim, o capítulo é encerrado com os resultados da fabricação dos discos de SAF (utilizando os filmes de Co/Ru/Co e  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$  e vórtice magnético (feito sobre um filme de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ), através de microscopia eletrônica de varredura e caracterizações magnéticas por MOKE e EHE.

### 4.1 Crescimento de filmes por *magnetron-sputtering*

Com o propósito de estudar SAFs e vórtices magnéticos, foram produzidos filmes multicamada pertencentes aos sistemas Co/Ru/Co,  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$  e apenas um filme de Py com 20 nm de espessura. Dentre esses filmes, estão duas séries de amostras para o sistema Co/Ru/Co e uma única série para o sistema  $[\text{Pt}/\text{Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ . Uma série, para o propósito deste trabalho, é definida como um conjunto de filmes multicamada do tipo FM/NM(x)/FM, onde as camadas ferromagnéticas (FM) têm espessura fixa, enquanto que, a espessura x do espaçador não magnético (NM) varia para cada amostra em uma mesma série. A configuração dos empilhamentos para cada série, assim como suas siglas estão definidas como:

$$\text{SAF-PL}\{x\}: \text{Pt}(50)/\text{Co}(50)/\text{Ru}(x)/\text{Co}(50)/\text{Pt}(50) \quad \{\text{\AA}\}$$

**SAF-PLM{x}**: Pt(50)/Co(50)/Pt(2)/Ru(x)/Co(50)/Pt(50) {Å}

**SAF-PE{x}**: Pt(50)/[Co(5)/Pt(10)]/Co(5)/Ru(x)/Co(5)/[Pt(10)/Co(5)]/Pt(50) {Å}

As amostras que começam com as siglas SAF-PL e SAF-PLM em seu nome pertencem ao grupo com anisotropia planar, ou seja, com eixo fácil de magnetização no plano do filme. Já as amostras SAF-PE apresentam anisotropia perpendicular. Já o número entre chaves {x}, representa a espessura da camada de Ru. Estas duas configurações têm características magnéticas distintas (ver figura 4.1) que podem ser vantajosas, uma em relação a outra, quando exploradas em diferentes aplicações.



Figura 4.1: Representação de SAFs com as duas anisotropias: (a) planar, presente nas séries SAF-PL e SAF-PLM e (b) perpendicular, presente na série SAF-PE.

Todas as amostras, com exceção da série SAF-PLM, apresentam empilhamento simétrico. Isto significa que, o número, a ordem e a espessura das camadas, são simétricas em relação ao espaçador. Assim, garantimos que eventuais tensões mecânicas geradas nas interfaces sejam compensadas por ambos os lados do filme, fazendo com que o sistema autossustentado não tenha tendência a se curvar. As camadas de Pt nas duas extremidades do filme tem a função principal de proteger as camadas de Co em uma futura aplicação dos microdiscos, evitando sua oxidação e possível decomposição em meio biológico, além de ajudar na citotoxicidade, visto que o Co pode ser tóxico ao microambiente celular. Neste trabalho, tanto a camada inferior, camada semente, como a camada superior, serão chamadas de *cap-layers*.

Devido à espessura dos filmes depositados, e da grande influência de efeitos da rugosidade sobre os sistemas Co/Ru/Co, [Pt/Co]<sub>n</sub>/Ru/[Co/Pt]<sub>n</sub>, utilizamos baixos valores de corrente no *sputtering*, afim de se obter baixas taxas de deposição, e

minimizar a rugosidade nas multicamadas. Todos os filmes foram depositados utilizando fontes DC, em uma pressão de trabalho de  $5 \times 10^{-3}$  Torr, com distância de 10 cm entre o alvo e o substrato, e pressão de base de  $8 \times 10^{-8}$  Torr. As taxas de deposição estão exibidas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Relação de alvos utilizados no crescimento dos filmes.

Alvo	Corrente (mA)	Taxa (Å/s)
Co	100	0.591
Pt	35	0.560
Ru	100	0.561
Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	150	1.06

## 4.2 Caracterização Magnética de Filmes Finos

Devido às diferenças na anisotropia das séries produzidas, realizamos medidas de MOKE longitudinal para as séries com anisotropia planar SAF-PL e SAF-PLM. Para as amostras do sistema [Pt/Co]<sub>n</sub>/Ru/[Co/Pt]<sub>n</sub>, que possui anisotropia perpendicular, realizamos a medição de EHE.

### 4.2.1 Caracterização dos SAFs perpendiculares

Os sistemas que apresentam anisotropia perpendicular foram obtidos através de filmes onde as camadas magnéticas são formadas pela repetição da bicamada Co/Pt. Neste caso, as camadas de Co estão fortemente acopladas entre si, fazendo com que todo o empilhamento se comporte como um único filme ferromagnético.

Antes de crescer os filmes da série SAF-PE, foram produzidos alguns filmes com o propósito de se estudar o comportamento das bicamadas Co/Pt, visando, sobretudo, a obtenção de ciclos de histerese com valores de coercividade, anisotropia e magnetização otimizados para as aplicações desejadas, ou seja,

hipertermia magnética. Para isso, foram verificados os valores da anisotropia perpendicular e os da coercividade das seguintes multicamadas:

$$\text{Pt}(50)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(x)]_3/\text{Co}(5)/\text{Pt}(20) \text{ \AA}, \text{ para } x = 5, 10 \text{ e } 15 \text{ \AA};$$

$$\text{Pt}(50)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(10)]_n/\text{Co}(5)/\text{Pt}(20) \text{ \AA}, \text{ para } n = 1, 3 \text{ e } 5.$$

A anisotropia perpendicular foi observada em todos os filmes. Para o conjunto de filmes  $\text{Pt}(50)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(x)]_3/\text{Co}(5)/\text{Pt}(20) \text{ \AA}$  e  $\text{Pt}(50)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(x)]_n/\text{Co}(5)/\text{Pt}(20) \text{ \AA}$ , verificamos que a coercividade mais baixa é encontrada, respectivamente, nos filmes com espessura da Pt igual a 10 Å, e número de bicamadas Co/Pt igual a 3, como apresentado na figura 4.2.

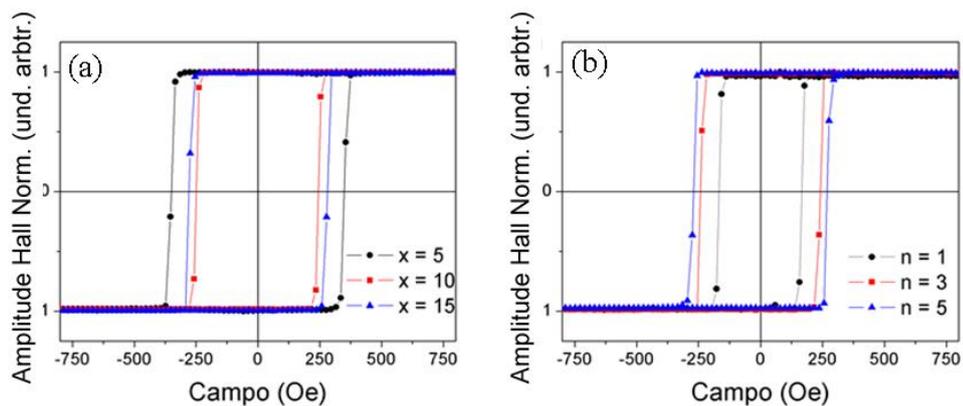


Figura 4.2: Curvas de histerese dos filmes (a)  $\text{Pt}(50)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(x)]_3/\text{Co}(5)/\text{Pt}(20) \text{ \AA}$  e (b)  $\text{Pt}(50)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(10)]_n/\text{Co}(5)/\text{Pt}(20) \text{ \AA}$ .

A influência dos *cap-layers* sobre o comportamento do SAF com anisotropia perpendicular também foi estudada através das curvas de histerese do conjunto de filmes:

$$\text{Pt}(y)/[\text{Co}(5)/\text{Pt}(10)]_3/\text{Co}(5)/\text{Ru}(5)/\text{Co}(5)/[\text{Pt}(10)/\text{Co}(5)]_3/\text{Pt}(y), \text{ para } y = 20, 50 \text{ e } 100 \text{ \AA}$$

As curvas de magnetização obtidas por EHE desta série são apresentadas na figura 4.3(a).

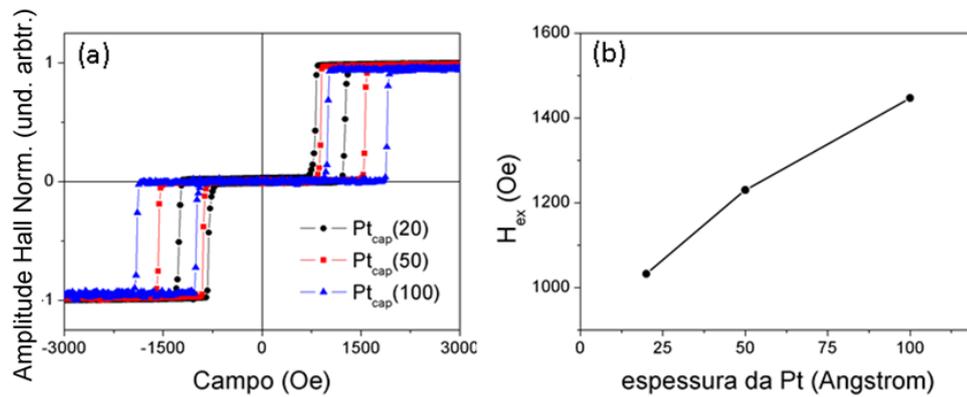


Figura 4.3: (a) Curva de histerese e (b) valores de campo  $H_{ex}$  para para a série  $Pt(y)/[Co(5)/Pt(10)]_3/Co(5)/Ru(5)/Co(5)/[Pt(10)/Co(5)]_3/Pt(y)$  { Å } onde  $y = 20, 50$  e  $100$  Å

Verificamos que a intensidade do acoplamento antiferromagnético nas amostras produzidas aumentou junto com o aumento da espessura dos *cap-layers*. Isto pode ser verificado através da medida do campo de troca  $H_{ex}$ . Este resultado é apresentado na figura 4.3(b).

A partir da análise dos resultados acima, escolhemos a configuração  $[Co(5)/Pt(10)]_3/Co(5)$  {Å} para constituir as camadas magnéticas das amostras da série SAF-PE. Esta escolha se pautou no fato deste empilhamento apresentar a menor coercividade, o que deve facilitar as amostras apresentarem remanência nula, ou seja, em campo nulo, a magnetização de cada camada estará orientada antiparalelamente, fazendo com que a magnetização da amostra seja zero. Este é um pré-requisito indispensável para aplicações em hipertermia magnética. A escolha da espessura de 5 Å para os *cap-layers* de Pt se justifica devido ao seu valor intermediário em relação à intensidade de acoplamento medida nas três amostras. Assim, as amostras com acoplamento forte demais, as quais possuem campos de saturação altos, o que as tornariam inviáveis para a aplicação em hipertermia, ou amostras com acoplamento fraco demais resultando em altos valores de remanência, são evitadas.

Com base na análise prévia das multicamadas Co/Pt, foram fabricados os filmes do sistema  $[Pt/Co]_n/Ru/[Co/Pt]_n$  onde a espessura do Ru foi variada em intervalos de 2

Å, para que fosse possível analisar o comportamento do acoplamento via RKKY, e assim obtermos um sistema que possa ser empregado na fabricação dos discos. Os resultados das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas por EHE estão apresentados nas figuras 4.4 e 4.5 e 4.6.

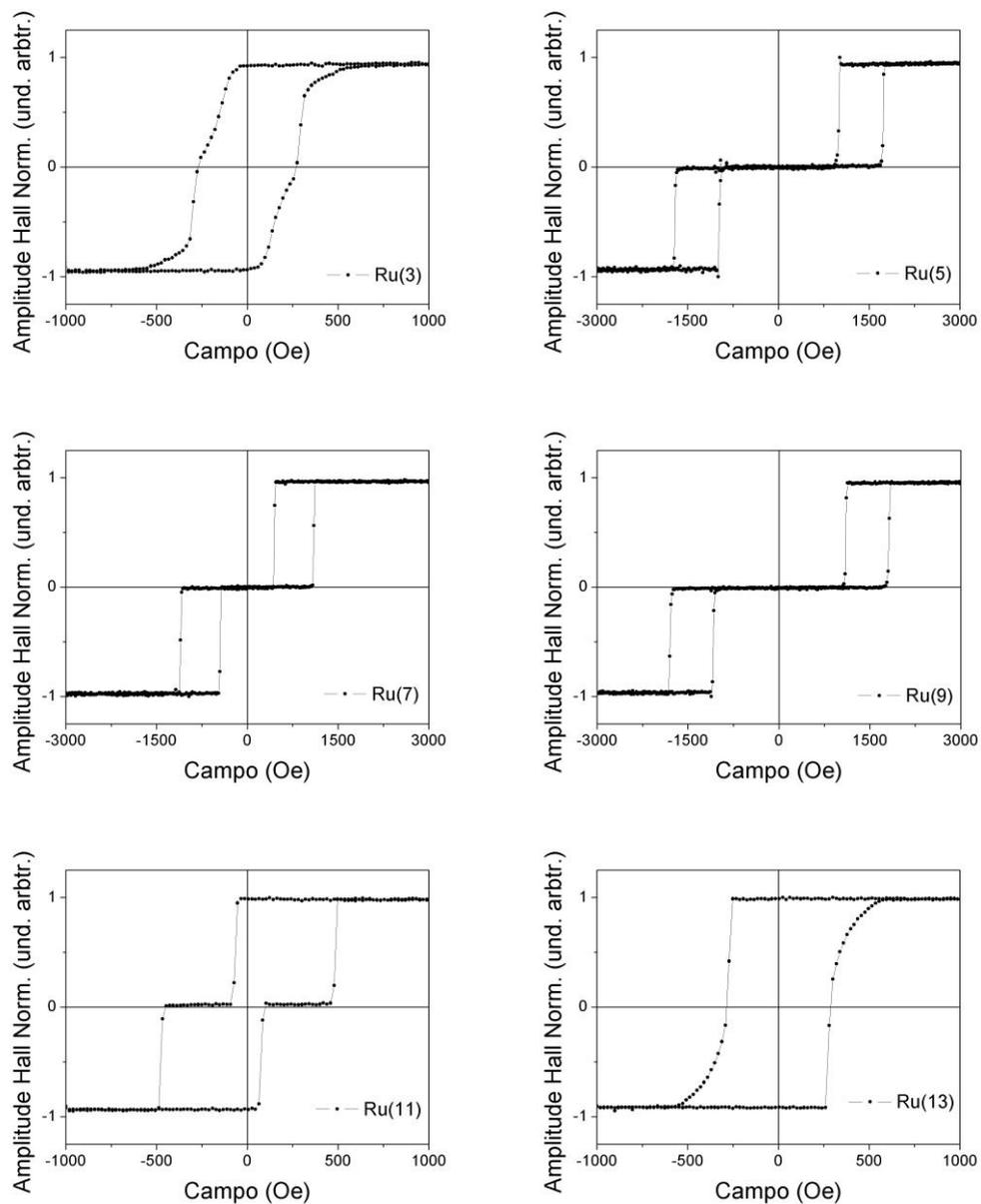


Figura 4.4: Curvas de magnetização por EHE da série SAF-PE, para diferentes espessuras de Ru, ou seja,  $x = 3, 5, 7, 9, 11$  e  $13$  Å.

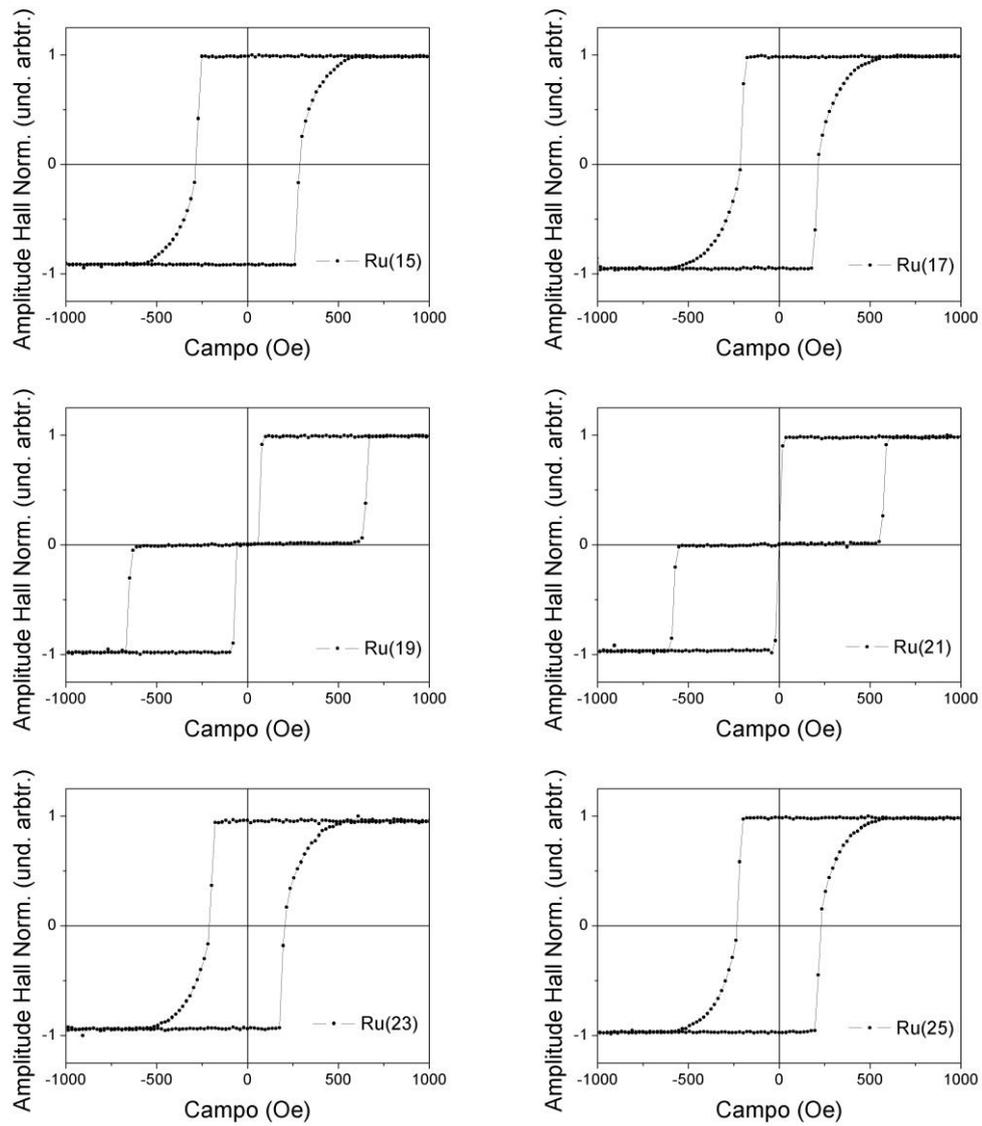


Figura 4.5: Curvas de magnetização por EHE da série SAF-PE, para diferentes espessuras de Ru, ou seja,  $x = 15, 17$  e  $19, 21, 23$  e  $25 \text{ \AA}$ .

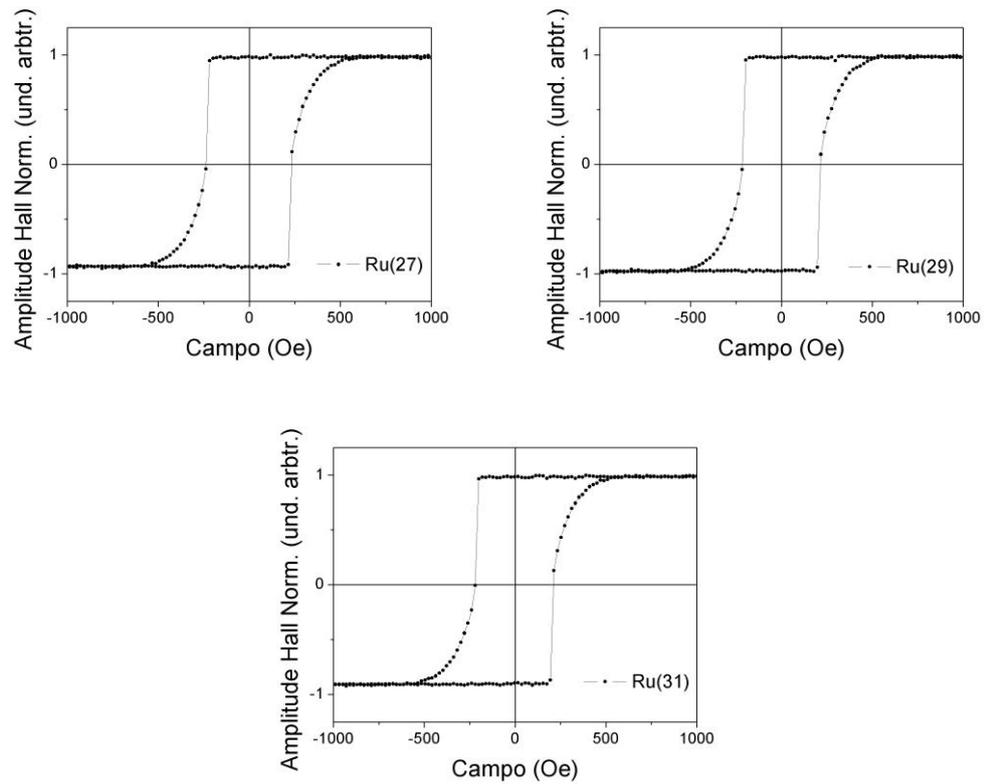


Figura 4.6: Curvas de magnetização por EHE da série SAF-PE, para diferentes espessuras de Ru, ou seja,  $x = 27, 29$  e  $31 \text{ \AA}$ .

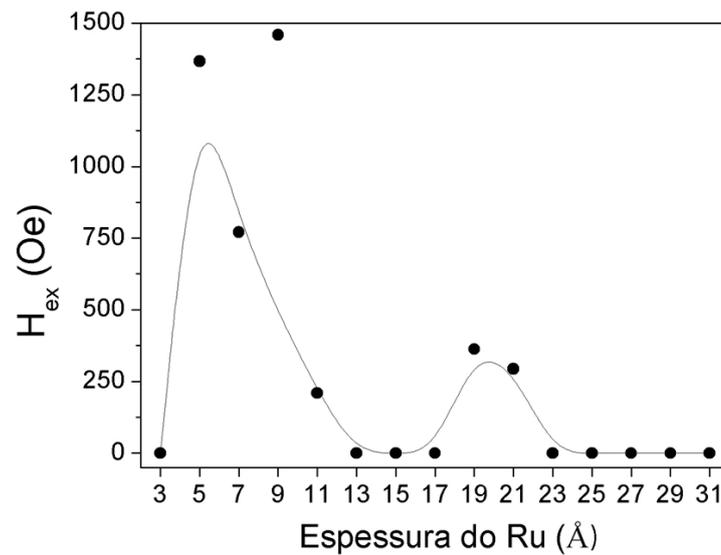


Figura 4.7: Medida do acoplamento magnético entre as multicamadas Co/Pt, em função da espessura do Ru no sistema SAF-PE. O comportamento oscilatório evidencia o comportamento RKKY. A linha preta representa apenas uma guia para os olhos.

A figura 4.7 mostra o campo de troca  $H_{ex}$  em função da espessura do Ru. Assim podemos observar a oscilação do acoplamento entre as camadas magnéticas dos filmes na medida que a espessura da camada de Ru aumenta. Para a série SAF-PE, há dois picos indicando o acoplamento antiferromagnético nas amostras SAF-PE{5}, SAF-PE{7}, SAF-PE{9}, SAF-PE{11}, SAF-PE{19} e SAF-PE {21}. A distância entre os dois picos indica um período de oscilação de cerca de 14 Å. Apesar da amostra SAF-PE{11} exibir acoplamento antiferromagnético, este é fraco demais para que a magnetização da amostra, em campo nulo, seja igual a zero. Portanto, apenas as outras amostras citadas têm potencial real de aplicação, no que diz respeito ao uso de discos com esta configuração em aplicações biomédicas. Portanto, as amostras SAF-PE{5} e SAF-PE{19} foram escolhidas para serem litografadas, para a posterior caracterização dos seus respectivos arranjos de discos. Assim, podemos comparar os efeitos da redução de dimensão sobre um sistema com acoplamento antiferromagnético mais forte e outro mais fraco.

#### 4.2.2 Caracterização dos SAFs planares

Com o objetivo de estudar os sistemas SAF com anisotropia planar, foram fabricadas amostras com a camada de Co espessa o suficiente para que a energia magnetostática seja o termo dominante em relação à anisotropia de superfície (ver seção 2.2.5). Em seguida, realizamos as medidas de MOKE para a obtenção das curvas de magnetização de cada amostra.

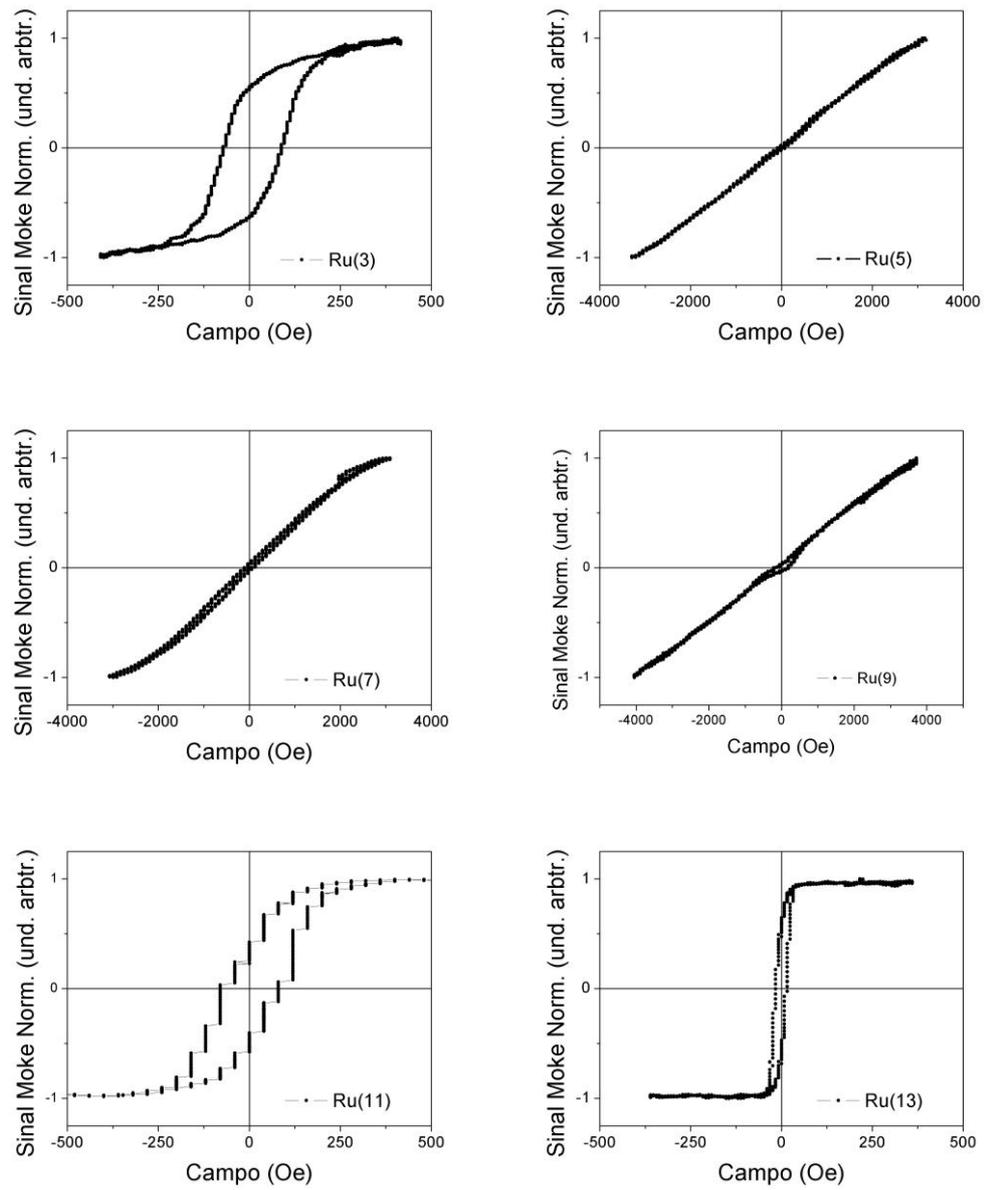


Figura 4.8: Curvas de magnetização da série SAF-PL, para  $x = 3, 5, 7, 9, 11,$  e  $13$ .

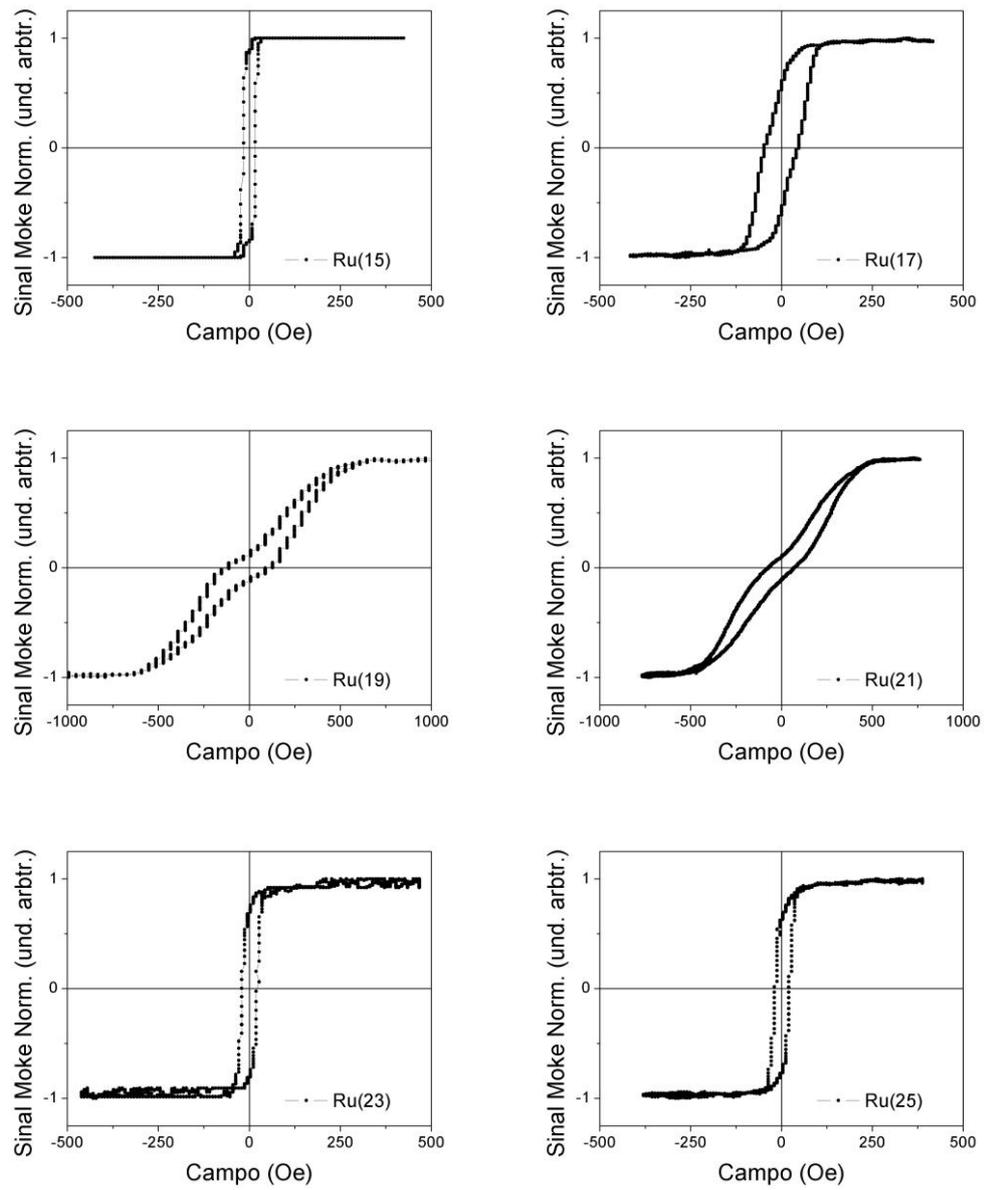


Figura 4.9: Curvas de magnetização da série SAF-PL, para  $x = 15, 17, 19, 21, 23$  e  $25$ .

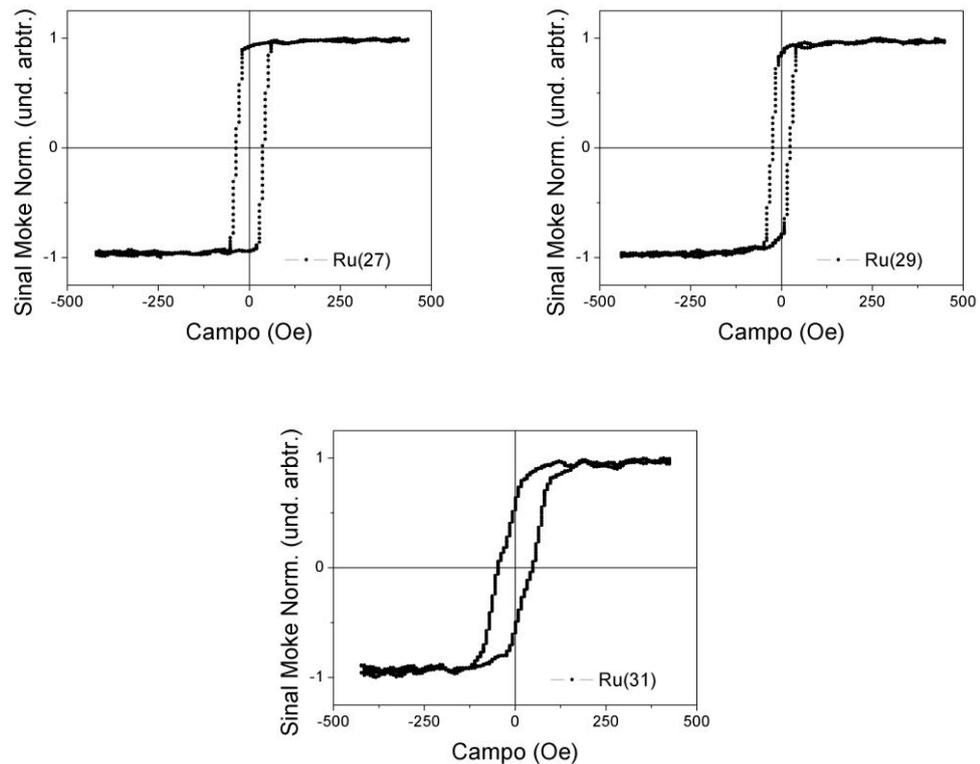


Figura 4.10: Curvas de magnetização da série SAF-PL, para  $x = 27, 29$  e  $31$ .

Como podemos ver das curvas de magnetização, o campo magnético disponível no MOKE não foi suficiente para saturar as amostras SAF-PL{5}, SAF-PL{7} e SAF-PL{9}. Portanto, para uma análise completa da série SAF-PL seria necessário utilizar um outro equipamento, por exemplo, o magnetômetro SQUID. Contudo, como o objetivo desta análise era ter um panorama geral do comportamento magnético do sistema, visando escolher candidatos adequados para a fase da litografia dos discos, somado ao fato da pouca disponibilidade de SQUID, não vimos necessidade das análises destas amostras.

A série SAF-PLM apresenta uma modificação em relação ao empilhamento anterior. O acoplamento na série SAF-PL era muito intenso, por isso, foi necessário diminuí-lo. Sendo assim foi introduzida uma fina camada de Pt em uma das interfaces Co/Ru. Nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de cada uma das amostras.

Como a introdução da Pt teve o propósito de diminuir a intensidade do acoplamento entre as camadas de Co. Como pode ser verificado das curvas de histereses, apresentadas na figura 4.8, todas as amostras saturam com o campo magnético do MOKE. Portanto, foi possível obter todas as curvas de magnetização pelo sistema MOKE utilizado anteriormente.

A partir da análise do  $H_s$  em função da espessura do Ru, mostrado na figura 4.11, o comportamento oscilatório está claramente presente para a série SAF-PLM. Onde podemos ver, novamente, o mesmo período de oscilação de cerca de 14 Å presente na série SAF-PE.

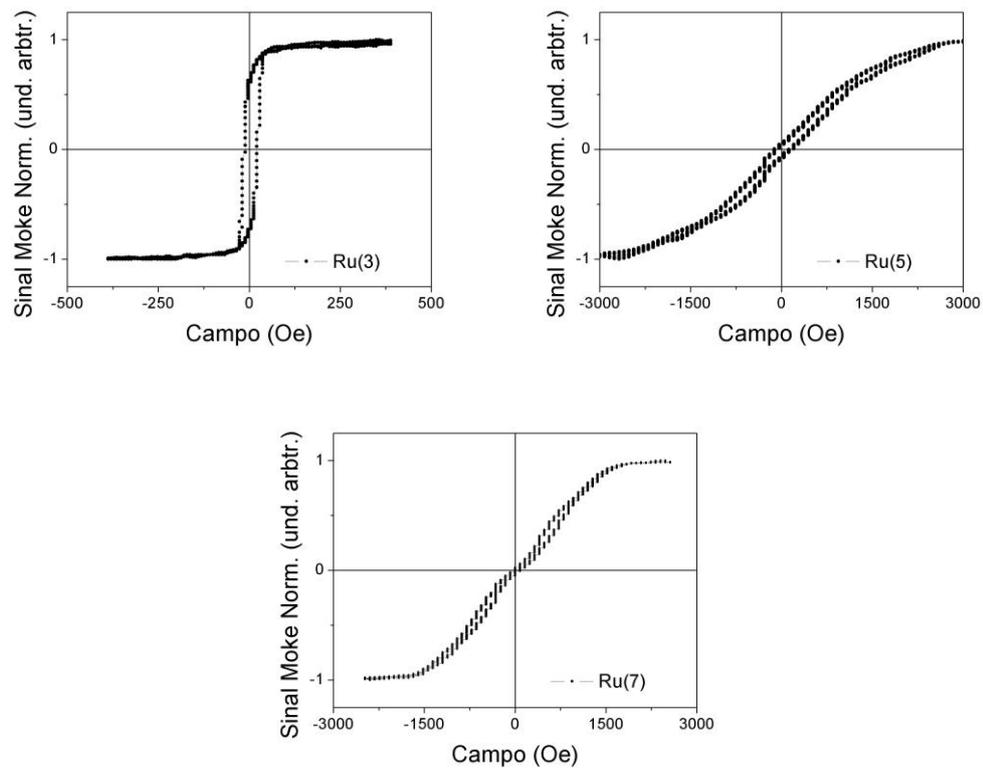


Figura 4.11: Curvas de magnetização da série SAF-PLM, para  $x = 3, 5$  e  $7$ .

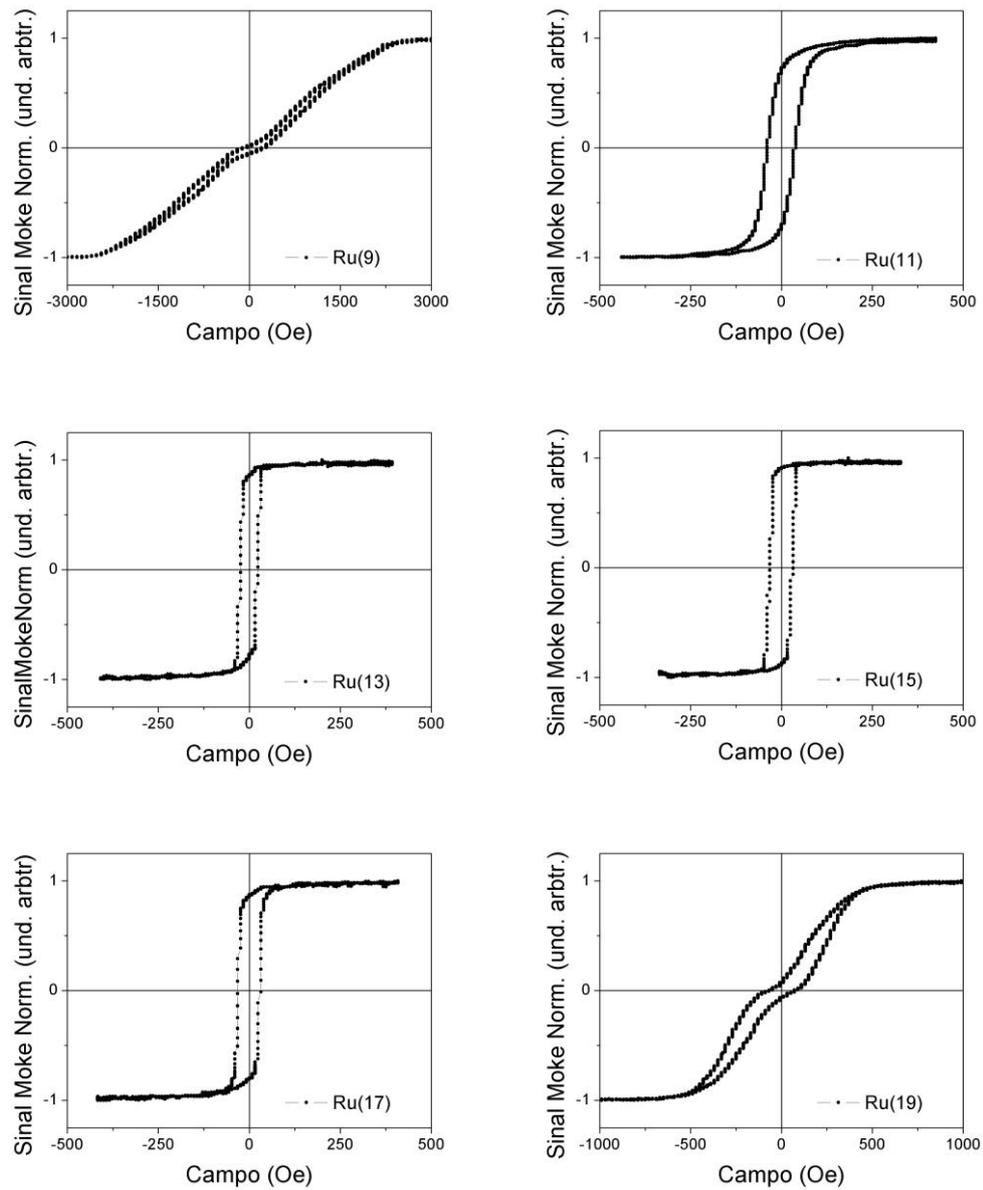


Figura 4.12: Curvas de magnetização da série SAF-PLM, para  $x = 9, 11, 13, 15, 17$  e  $19$ .

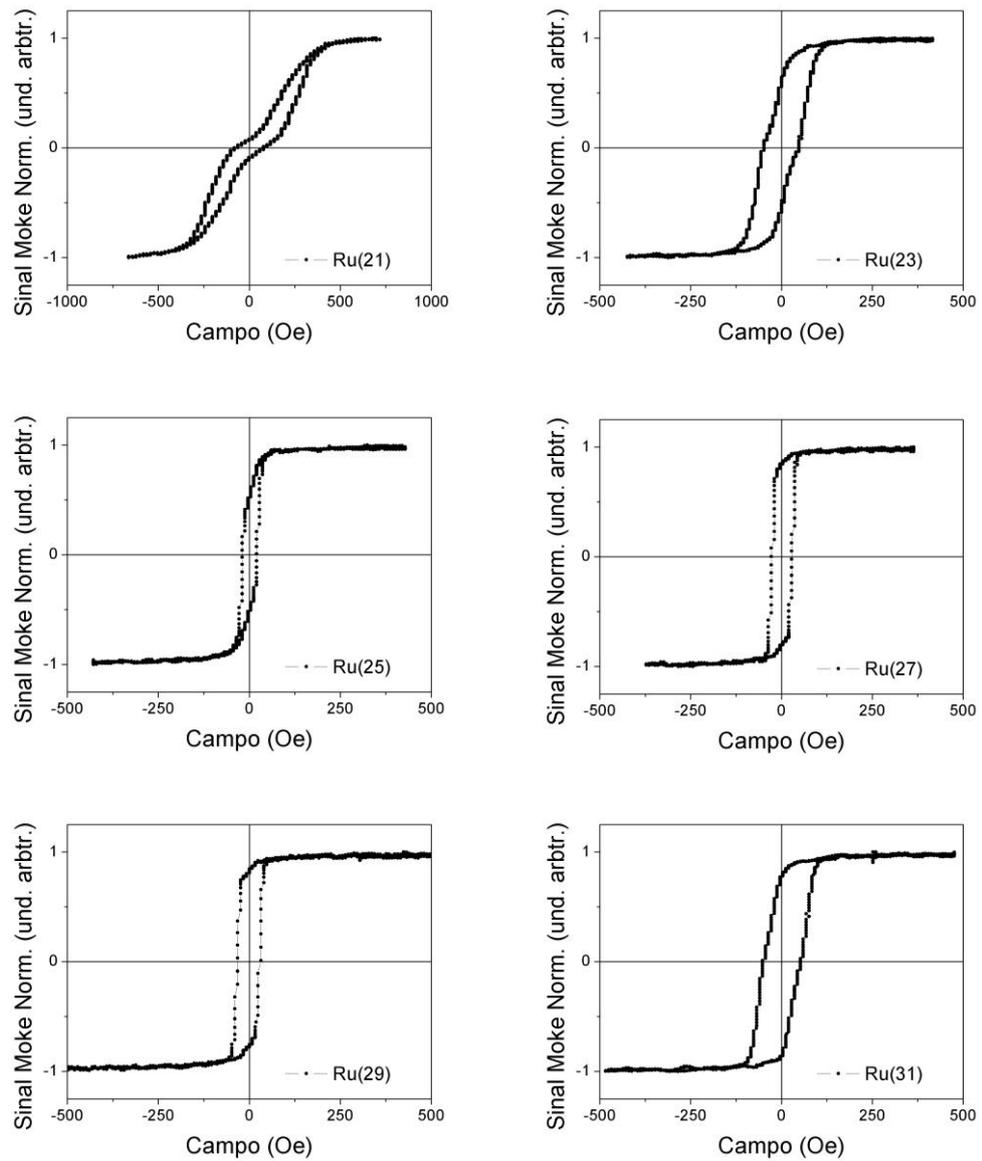


Figura 4.13: Curvas de magnetização da série SAF-PLM, para  $x = 21, 23, 25, 27, 29$  e  $31$ .

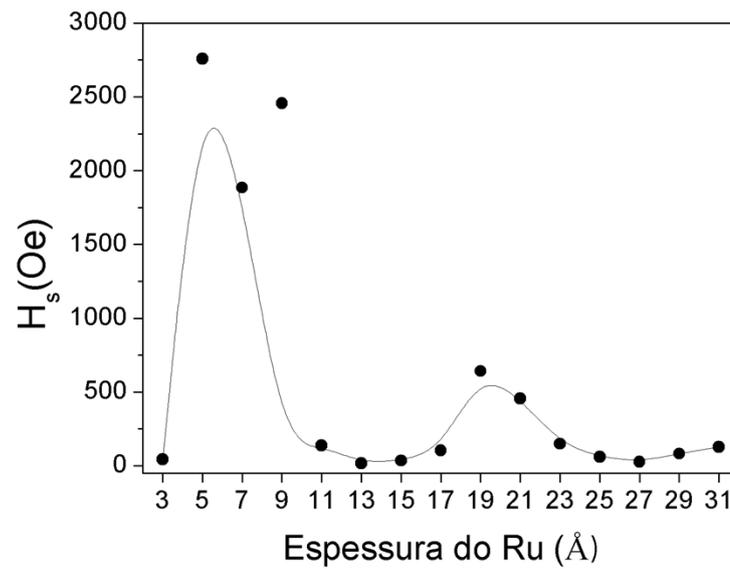


Figura 4.14. Medida do campo de saturação,  $H_s$ , em função da espessura do Ru no sistema SAF-PLM. O comportamento oscilatório evidencia o comportamento RKKY. A linha preta representa apenas uma guia para os olhos.

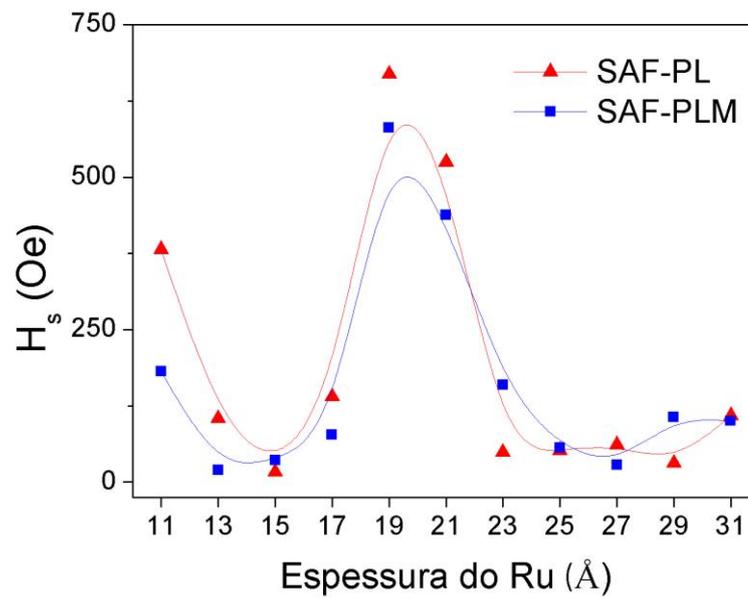


Figura 4.15: Comparação dos campos de saturação das séries SAF-PL e SAF-PLM em função da espessura do Ru. As linhas azul e vermelha representam apenas guias para os olhos.

Para a série SAF-PLM, encontramos um comportamento oscilatório (figura 4.14) parecido com o observado na série SAF-PE, com o período de oscilação também é de cerca de 14 Å. Com os novos valores para o campo de saturação das amostras SAF-PLM, é possível observar o efeito da inserção da camada de Pt de 2 Å na figura 4.15. Podemos observar que a modificação realizada, diminui a intensidade do acoplamento. Este efeito é importante, para mostrar mais uma forma de como o campo de saturação em SAFs pode ser ajustado. Portanto, as amostras SAF-PLM{5} e SAF-PLM{21} foram escolhidas para serem litografadas, para a posterior caracterização dos seus respectivos arranjos de discos, com o mesmo objetivo descrito para o sistema planar, no final da seção anterior.

### 4.3 Fabricação de microdiscos

Nesta seção, serão descritos os processos de otimização e resultados envolvidos na execução das diferentes etapas da litografia coloidal utilizada para a fabricação dos microdiscos, tais como, a formação de arranjos bidimensionais por *spin-coating* e as diferentes etapas de *etching*. O resultado destas etapas foi observado através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas através do microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo 7100FT.

#### 4.3.1 Auto-organização de esferas em arranjos bidimensionais

Os primeiros testes de auto-organização de arranjos bidimensionais por *spin-coating* foram realizados utilizando uma solução de esferas de PS, Sigma-Aldrich com diâmetro de 1 µm e na concentração de 10% wt, dispersas em água. Os substratos usados foram de silício orientados na direção [100], com uma camada passivante de óxido de Si térmico de 3000 Å. Esses substratos foram cortados em quadrados de dimensões de 10x10 mm<sup>2</sup> e cobertos com uma camada de 500 Å de Pt depositada por *magnetron sputtering*. Cada substrato foi tratado com um plasma de oxigênio com duração de 30 minutos, descrito no final da seção 3.2.1.

O teste consistiu em dispersar 20 µL da solução coloidal contendo as esferas sobre a superfície de Pt de cada substrato e submeter as amostras à centrifugação

---

em diferentes velocidades. As velocidades utilizadas, variaram de 1500 a 6000 rpm, com aceleração de 1000 rpm/s durante 1 min. A velocidade de centrifugação adotada no *spin-coating* foi definida com base nos resultados obtidos na análise das imagens de microscopia eletrônica (figura 4.16) das amostras ao fim do processo de secagem da solução coloidal. Uma imagem (figura 4.17) com maior aumento foi obtida para a melhor visualização dos arranjos.

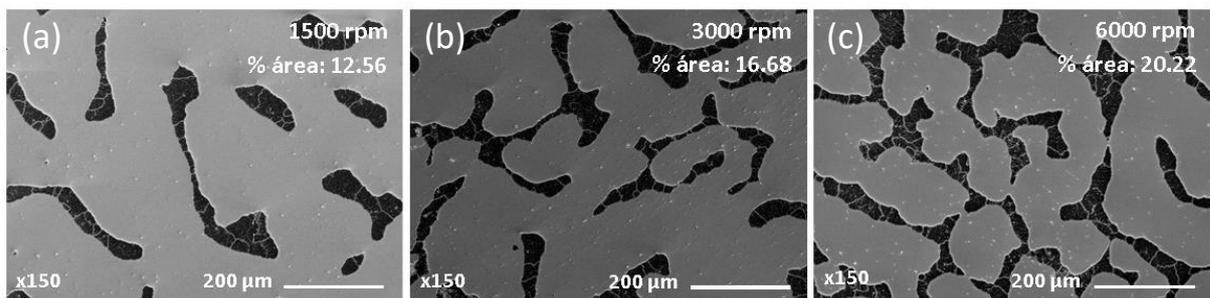


Figura 4.16. Imagens de MEV das amostras recobertas por esferas de PS, organizadas em arranjos bidimensionais (região escura) sobre a superfície de Pt (região clara). A barra de escala mede 200 µm.

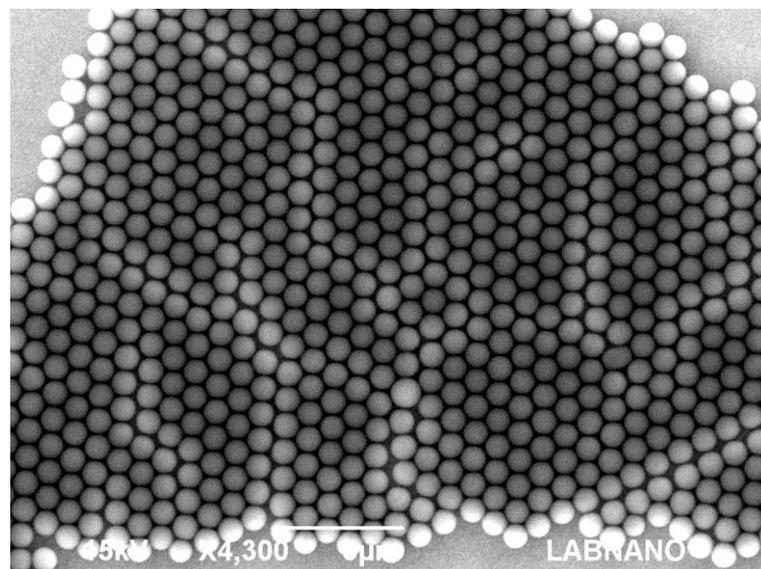


Figura 4.17: Imagem de MEV (modelo JEOL JSM-6490LV) dos arranjos bidimensionais de esferas de PS sobre a superfície de Pt. É possível observar o empacotamento hexagonal compacto das esferas. A barra de escala mede 5 µm.

Através do software ImageJ, foi possível calcular a fração de área recoberta pelos arranjos bidimensionais. A fração de recobrimento aumenta na medida que aumentamos a velocidade de rotação. Isto é devido ao aumento da taxa de evaporação do solvente, que ocorre do centro para a extremidade do substrato. Porém, para velocidades muito altas, o trânsito de esferas da periferia para o centro do substrato, devido ao fluxo convectivo diminui. Isso ocorre, pois, a força centrífuga, que atua sobre as esferas de 1  $\mu\text{m}$ , torna-se muito grande. Como esta tem sentido contrário ao fluxo convectivo, termina por diminuí-lo. Assim, o crescimento das ilhas de monocamadas é impedido, limitando a área recoberta pelas regiões de monocamadas. Com isso, o melhor dos resultados é apresentado na figura 4.16(c), sem que alteremos fatores como concentração e composição do solvente.

Este resultado é considerado ruim, quando pensamos no rendimento da fabricação dos discos, pois 80% da área dos filmes será eliminada no processo de *etching* nas etapas posteriores, restando apenas 20% da área recoberta por discos. Contudo, as áreas com esferas são de boa qualidade, permitindo que possamos seguir com o estudo das próximas etapas de fabricação. Não foram observadas regiões com aglomerados de esferas com mais de uma camada, o que resultaria na fabricação de estruturas defeituosas.

#### 4.3.2 Redução das esferas via plasma *etching* com $\text{O}_2$

As monocamadas de esferas sobre a superfície de Pt foram expostas a um plasma de oxigênio com 50 W de potência, 50 mTorr de pressão e 50 sccm de fluxo. As amostras, com diferentes tempos de exposição num intervalo de 4 a 32 minutos, foram observadas por microscopia eletrônica (figura 4.18) e os diâmetros foram obtidos com o auxílio do *software* ImageJ.

Até uma diminuição de aproximadamente 50% do diâmetro inicial, como pode ser observado no gráfico da figura 4.19, o diâmetro das esferas diminui linearmente com o tempo de *etching* com plasma de oxigênio. Contudo, conforme as esferas são atacadas pelos íons de oxigênio, a rugosidade da superfície é aumentada. Quando

---

estas esferas são expostas ao plasma de oxigênio por longos períodos o resultado são discos com bordas irregulares. Ao serem estes arranjos rugosos como máscara litográfica, discos irregulares são formados. Este efeito pode ser observado para alguns discos na seção seguinte.

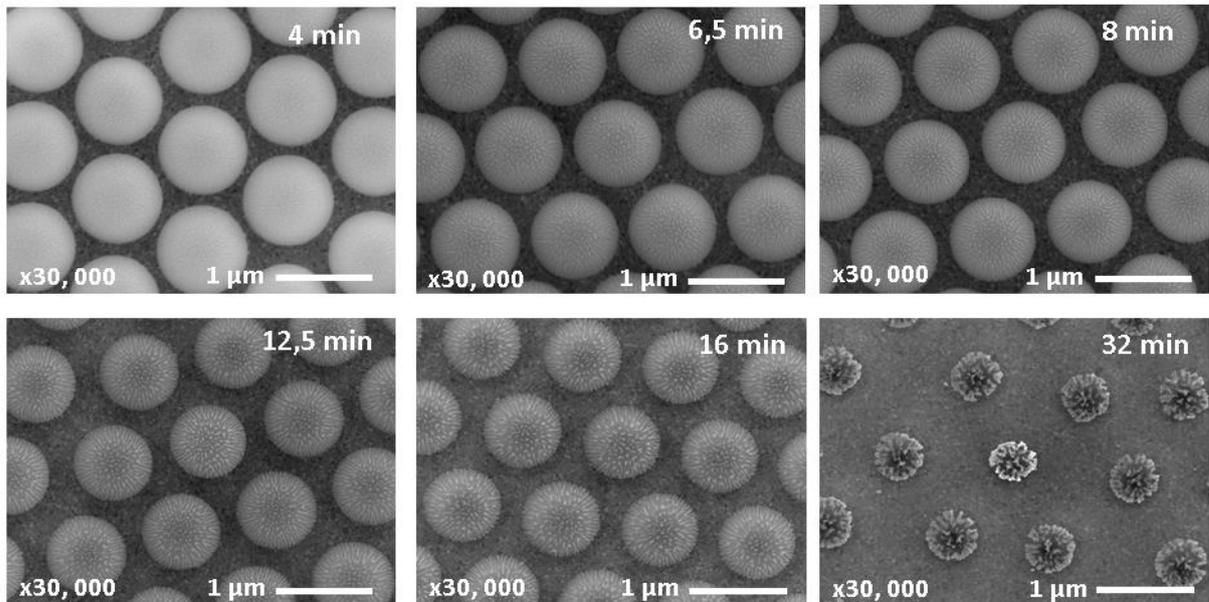


Figura 4.18: Imagens de MEV dos arranjos bidimensionais de esferas de PS, após exposição ao plasma de  $O_2$  por diferentes tempos: 4, 6.5, 8, 12.5, 16 e 32 minutos.

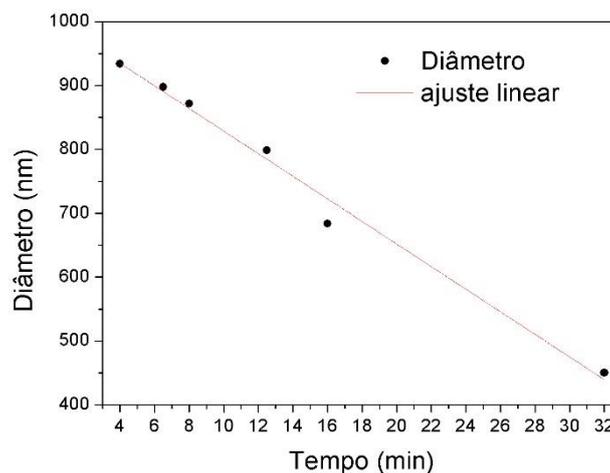


Figura 4.19: Gráfico com diâmetro das esferas, após a exposição ao plasma de  $O_2$ , em função do tempo de exposição.

### 4.3.3 Desbastamento dos filmes via plasma *etching* com Ar

Para sabermos o tempo necessário de exposição das amostras ao plasma de argônio com as seguintes condições: 100 W de potência, 50 mTorr de pressão e 50 sccm de fluxo. Foram feitas calibrações da taxa de *etching* de monocamadas de 500 Å de espessura para cada material que constitui as multicamadas dos sistemas estudados. Portanto, sabendo-se quanto tempo leva para o desbastamento de um filme de cada material, poderíamos calcular o tempo de *etching* para as nossas multicamadas. Porém, o desbastamento completo das multicamadas através deste procedimento não ocorreu. Isto pode ocorrer devido potência de 100 W escolhida para esta etapa. Esta potência pode ser baixa o suficiente para que os efeitos de blindagem causados por acúmulo de carga na superfície das esferas diminuam a energia cinética dos íons de Ar em direção ao filme. Para contornar esta dificuldade, o tempo de *etching* foi medido pela inspeção das multicamadas após exposição ao plasma de Ar com a ajuda de um multímetro. Após o processo de *etching*, a resistência elétrica na superfície das amostras foi medida para a verificação de resíduos de filmes metálicos, visto que a diferença entre os valores de resistência dos filmes metálicos e da camada de óxido de silício do substrato é considerável. Com isso, conseguimos determinar um tempo mínimo de 50 minutos para o desbastamento completo de todos os nossos sistemas.

### 4.3.3 Fabricação de microdiscos magnéticos

Para o nosso objetivo de fabricação de discos de SAF e vórtice magnético, escolhemos litografar um conjunto de 5 amostras com diferentes empilhamentos: SAF-PLM<sub>{5}</sub>, SAF-PLM<sub>{21}</sub>, SAF-PE<sub>{5}</sub>, SAF-PE<sub>{19}</sub> e Py (200 Å), onde este último consiste de uma monocamada de Py com espessura de 200 Å que será usado para a produção dos discos em estado de vórtice magnético.

Na figura 4.20 está uma curva de magnetização típica para um filme de Py. Nesta curva podemos observar que o filme tem baixa coercividade, porém, apresenta alta remanência. Ao passo que, apenas os discos litografados a partir deste filme, quando assumem o estado de vórtices magnéticos (como mostrada na

figura 1.1(c)), tem propriedades de interesse para este trabalho. Portanto, a observação de vórtices através da caracterização magnética dos discos de Py serve também como prova de que a litografia coloidal foi realizada com sucesso.

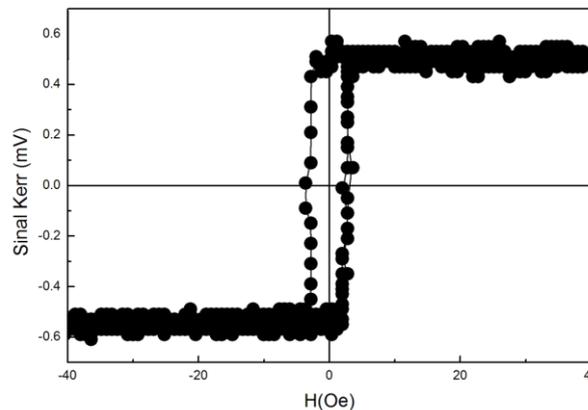


Figura 4.20: Curva de magnetização para filme de Py (50 nm). Cortesia de Paulo Soledade (CBPF).

Com a litografia de dois sistemas diferentes de SAF, podemos fazer a comparação dos efeitos da redução das dimensões dos filmes, quando estes passam a ser discos com diâmetros abaixo de  $1 \mu\text{m}$ . Portanto, esperamos não encontrar diferenças significativas nos sistemas planares, porém, nos sistemas perpendiculares, a razão de aspecto pode mudar consideravelmente o comportamento magnéticos dos discos em relação a seus filmes antes da litografia. Por isso, escolhemos dois filmes com espessuras diferentes para o espaçador Ru, pois podemos comparar os efeitos da intensidade do acoplamento antiferromagnético nos discos planares e perpendiculares, quando estes têm acoplamento antiferromagnético fraco ( $21 \text{ \AA}$  para planar e  $19 \text{ \AA}$  para perpendicular) e forte ( $5 \text{ \AA}$  em ambos os sistemas).

Com base no ajuste linear obtido na seção anterior, com tempos de 10 e 20 minutos para a etapa de redução das esferas por exposição ao plasma de oxigênio, podemos nos servir de duas máscaras de PS diferentes durante a fabricação dos

microdiscos magnéticos. Assim, pode-se litografar dois diâmetros diferentes de discos para cada sistemas e comparar o comportamento magnético destes.

Após o *etching* com plasma de  $O_2$ , as amostras foram submetidas a um plasma de Ar, com 100 W de potência, 50 mTorr de pressão e 50 sccm de fluxo de argônio, por um período de 50 minutos. Este tempo foi determinado por calibrações prévias, para assegurar que todo o filme seja desbastado. O resultado foi um arranjo de discos do material previamente depositado. Na figura 4.21 as imagens dos discos foram obtidas ainda com as esferas de PS, onde é possível observar o estado final das esferas após os processos de plasma *etching* de  $O_2$  e Ar. As imagens 4.21(a) e 4.21(b) foram obtidas com a amostra inclinada em  $75^\circ$  em relação ao plano perpendicular ao feixe de elétrons, e as imagens 4.21(c) e 4.21(d) foram obtidas sem inclinação. A figura 4.21(b) mostra as esferas com estrutura bastante atacada, perdendo seu formato esférico. Neste caso foi utilizada uma máscara de PS obtida a partir de um arranjo de esferas atacada por plasma de  $O_2$  por um longo período de tempo, mais especificamente por 20 minutos. Para as amostras com menos tempo de exposição ao plasma de  $O_2$  (10 minutos), como a apresentada na figura 4.21(a), é possível ver o início do processo de deformação causado pelo plasma de Ar.

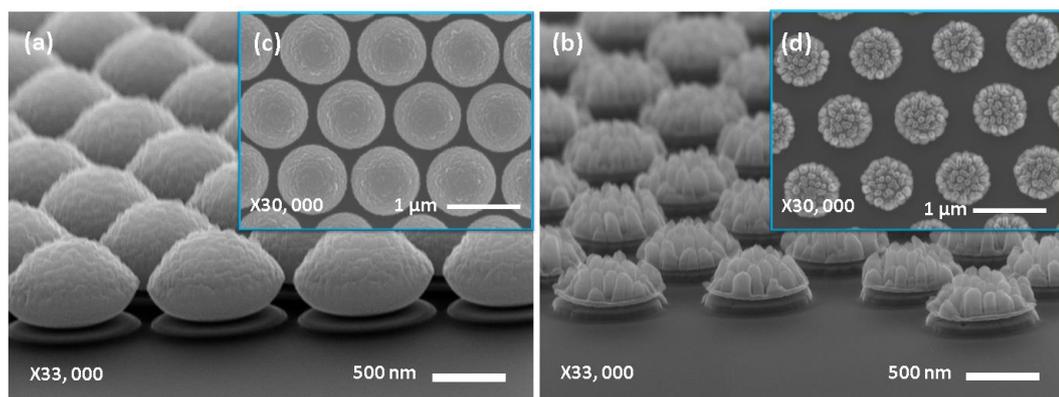


Figura 4.21: Imagens obtidas por MEV para arranjos de discos SAFPE-{05} com inclinação de  $75^\circ$  em (a) e (b) e sem inclinação para (c) e (d).

Em seguida, as esferas foram removidas da superfície dos discos através de um banho ultrassônico em água com duração de 1 minuto. Após a remoção das esferas, as amostras foram inspecionadas novamente por microscopia eletrônica de varredura para a obtenção de imagens, visando a medição do diâmetro dos discos pelo software ImageJ. Com isso, encontramos os valores de  $(885 \pm 5)$  nm e  $(720 \pm 4)$  nm de diâmetro para os dois tamanhos de discos produzidos. As imagens da figura 4.22 mostram os arranjos dos discos de 885 nm (figuras 4.22(a) e 4.22(c)) e 720 nm (figuras 4.22(b) e 4.22(d)). O tempo de exposição ao plasma de  $O_2$  por um período de 20 minutos foi suficiente para danificar as esferas e, após o plasma de Ar, resultar em discos com bordas irregulares, mas que ainda assim, estes arranjos são monodispersos. Além disso, ainda podem ser observados resíduos de esferas nos centros dos discos. Uma possível explicação para este resultado é uma diferença entre as forças de adesão na interface poliestireno/Pt e as forças coesivas dentro das esferas [53].

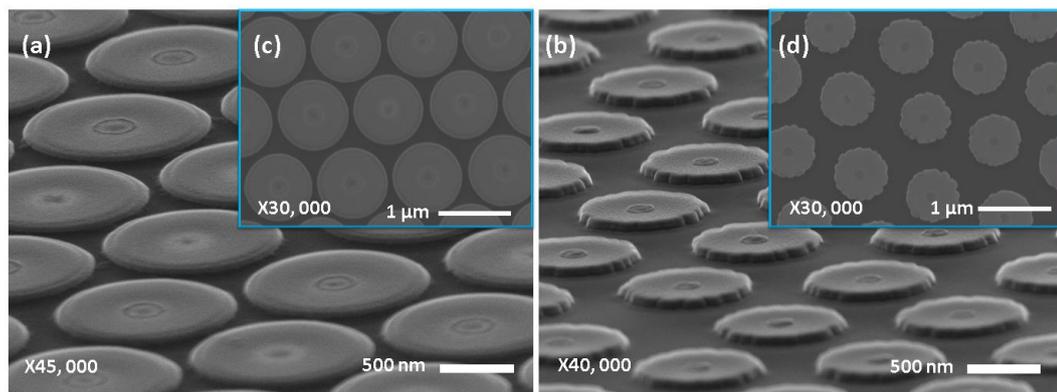


Figura 4.22: Imagem obtida por MEV para arranjos de discos SAFPE-{05} com diâmetro de 885nm, em (a) e (c), e 720nm, em (b) e (d).

#### 4.3.4 Caracterização magnética dos microdiscos

Para a caracterização magnética dos arranjos de discos, utilizamos o magnetômetro descrito na seção 3.4.1 para realizar medidas de MOKE no modo longitudinal, para os discos de vórtice e SAF planar. Foi utilizado o modo polar, para os discos de SAF perpendicular. Porém, devido à problemas na configuração do modo polar, as curvas para os discos de SAF perpendicular não foram obtidas.

- **Curvas de histerese para discos de vórtice magnético**

Na figura 4.23, está a curva obtida para os discos de Py no estado de vórtice magnético com 885 nm de diâmetro. A remanência observada, se deve à interação entre discos vizinhos durante o processo de reversão da magnetização, ou seja, quando o núcleo está deslocado do centro, resultando em uma magnetização diferente de zero no plano dos discos. Dessa forma, há um acoplamento entre discos vizinhos por interações dipolares, visto que a distância entre estes é de cerca de 125 nm.

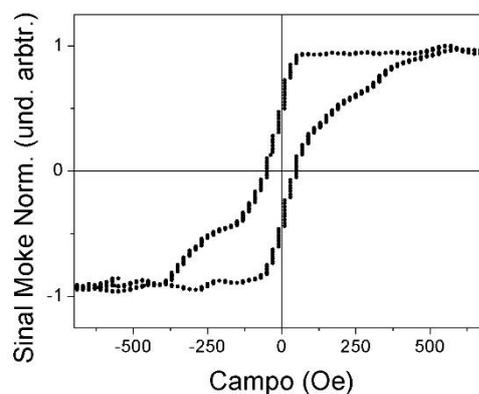


Figura 4.23: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado obtida para a amostra composta por discos de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (885 nm).

- **Curvas de histerese para discos de SAF planar**

Nas figuras 4.24 e 4.25 estão as curvas de magnetização para os discos de SAF planar, junto com as curvas dos seus respectivos filmes, antes da litografia. As legendas SAF-PLM{x}, SAF-PLM{x}-10 e SAF-PLM{x}-20 indicam, respectivamente o filme e os discos para os diâmetros de 885 e 720 nm.

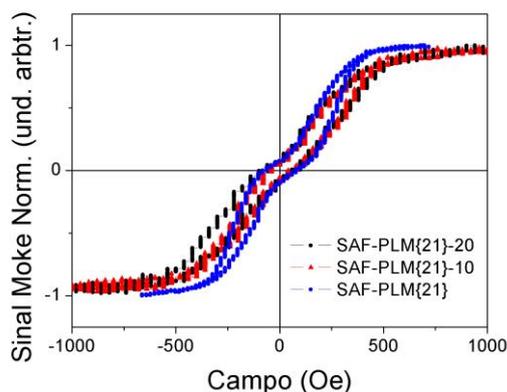


Figura 4.24: curvas de magnetização das amostras SAF-PLM {21}: Pt(50)/[Co(5)/Pt(10)]<sub>3</sub>/Co(5)/Ru(5)/Co(5)/[Pt(10)/Co(5)]<sub>3</sub>/Pt(50) {Å} em forma de filme contínuo e discos.

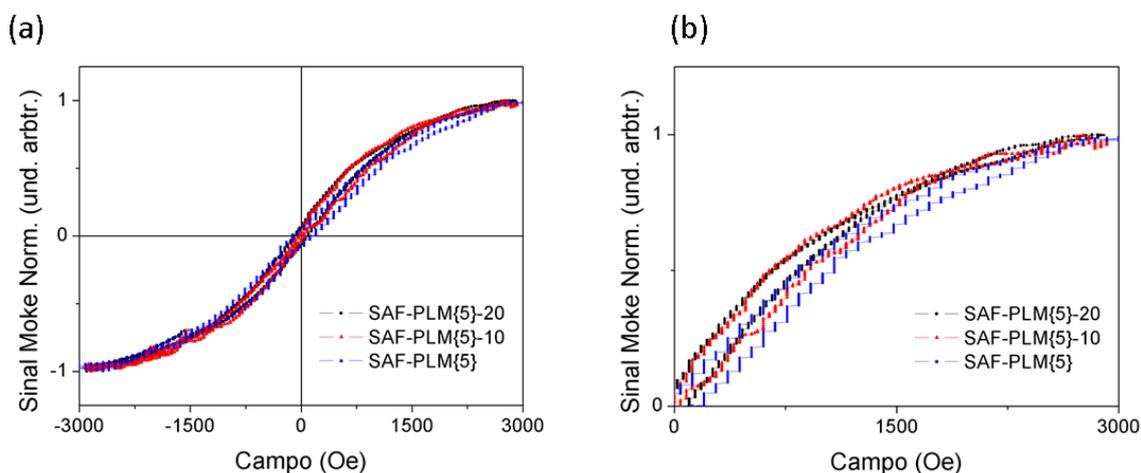


Figura 4.25: curvas de magnetização das amostras SAF-PLM {5}: Pt(50)/[Co(5)/Pt(10)]<sub>3</sub>/Co(5)/Ru(21)/Co(5)/[Pt(10)/Co(5)]<sub>3</sub>/Pt(50) {Å} em forma de filme contínuo e discos em (a) e ampliação para o primeiro quadrante em (b).

Podemos concluir, a partir das curvas de histerese, que ambos os discos têm mesmo comportamento. A diferença de menos de 200 nm não foi suficiente para causar uma diferença significativa nos aspectos do comportamento magnético destes sistemas, tais como, coercividade, campo de saturação e acoplamento entre as camadas magnéticas. Estes discos ainda apresentam o acoplamento verificado para seus respectivos filmes finos, antes da litografia, com diferenças sutis na susceptibilidade dos discos em relação aos filmes.

Estes efeitos surgem, possivelmente, da diferença na dinâmica de domínios magnéticos durante o processo de reversão da magnetização. Na figura 4.24, nota-se uma diminuição da susceptibilidade, que conseqüentemente causa um aumento do campo de saturação para os discos SAF-PLM{21}. Esta diminuição da susceptibilidade pode ser causada pela redução da dimensão do filme quando este é litografado. Em um disco, com dimensões planares muito menores que um filme contínuo, há menor número de pontos de nucleação (regiões onde o processo de reversão da magnetização se dá de forma mais fácil) de domínios magnéticos, e portanto, a energia magnética imposta pelo campo aplicado deve ser maior para causar a propagação das paredes de domínio no processo de reversão da magnetização. Para os discos SAF-PLM{5} (figura 4.25), o mesmo efeito não é observado devido à intensidade do forte acoplamento antiferromagnético. Neste caso, a energia necessária para vencer o acoplamento antiferromagnético entre os domínios das camadas magnéticas do empilhamento é maior do que a energia de nucleação e propagação de paredes de domínio.

---

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusões

Analisando os resultados obtidos na execução e no estudo das diversas etapas propostas neste trabalho, pode-se afirmar que obtivemos filmes de Co/Ru/Co e  $[\text{Pt/Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co/Pt}]_n$ , correspondentes a sistemas com anisotropia planar e perpendicular, onde pudemos verificar o comportamento oscilatório, condizente com o acoplamento do tipo RKKY entre as camadas magnéticas separadas pelo espaçador Ru. Dentre as amostras das séries Co/Ru/Co e  $[\text{Pt/Co}]_n/\text{Ru}/[\text{Co/Pt}]_n$ , que foram chamadas de SAF-PLM e SAF-PE, obtivemos com êxito empilhamentos com o acoplamento antiferromagnético forte o suficiente para apresentarem remanência e coercividade nulas, que são, primeiramente, características de um bom antiferromagnético sintético, e um dos pré-requisitos imprescindíveis aos nanomateriais com aplicações biomédicas.

Nestas séries produzidas, observamos diferenças no aspecto das curvas dos dois sistemas. Na série perpendicular há grande irreversibilidade na curva de magnetização em função do campo, o, que indica grande potencial destas amostras, no que tange aplicações em biomedicina, mais especificamente, em hipertermia magnética. Isso em virtude da entrega de calor gerada por perdas histeréticas (discutido na seção 1.1.2.2) ser potencialmente maior que em sistemas superparamagnéticos, os quais apresentam curvas de magnetização reversível.

Além disso, os SAFs apresentam campos de saturação que podem ser facilmente e finamente ajustados para que sejam otimizados para aplicações biomédicas específicas. Isso atesta a grande versatilidade destes materiais para aplicações biomédicas, pois podem ser empregados, tanto em aplicações cujo campo magnético usado tem que ser baixo, como o caso da hipertermia magnética, ou em outras onde o campo é necessariamente mais intenso.

Mostramos, ainda, que a intensidade do acoplamento de um SAF pode ser potencialmente alterada, quando alteramos o espaçador ao adicionarmos uma fina camada de Pt nas SAFs planares, resultando na série que batizamos de SAF-PLM.

---

Portanto, com esses resultados pudemos prosseguir para o estudo das ferramentas de litografia coloidal.

Os parâmetros da deposição das esferas de PS por *spin-coating* foram estudados a fim de se conseguir máscaras de esferas com poucos defeitos, isto é, apenas com arranjos bidimensionais, o que permite a alta qualidade na litografia dos discos. Porém, estas máscaras apresentaram baixo rendimento, ou seja, muitos espaços vazios na superfície dos filmes, sem a presença dos arranjos bidimensionais.

Nas etapas seguintes, o comportamento de redução das esferas ocorreu como era esperado, porém o desbastamento dos filmes através do plasma de Ar se mostrou diferente para filmes com ausência de esferas em sua superfície e filmes com os arranjos bidimensionais. Pudemos concluir deste resultado que isto pode ser um efeito de blindagem causada pelo acúmulo de cargas pelas esferas de PS, devido à sua característica dielétrica. Para um tempo de exposição maior, conseguimos desbastar todas as multicamadas, o que foi atestado pela verificação da continuidade elétrica na superfície das amostras litografadas. As amostras apresentaram resíduos de polímero, causados pela remoção parcial das esferas. Porém, este resíduo é considerado baixo, não sendo um fator limitante para a caracterização das microestruturas.

O comportamento magnético dos discos foi verificado através de medidas de MOKE, onde constatamos microdiscos com as propriedades magnéticas de interesse para as curvas de magnetização para os discos de Py e SAF planar.

## 5.2 Perspectivas

É esperado que alguns estudos iniciados neste trabalho, como: as medidas dos discos para o sistema  $[Pt/Co]_n/Ru/[Co/Pt]_n$  e a coleta de microdiscos em solução, sejam concluídos.

No futuro, espera-se da continuação deste trabalho, a otimização das técnicas de deposição de esferas para maior rendimento do número de discos por litografia,

---

mostrando a escalonabilidade da técnica, ou seja, a possibilidade de produção em larga escala. Com isso, espera-se fabricar quantidades suficientes para garantir a fácil coleta em solução destes materiais, permitindo o início do estudo de novas etapas de funcionalização e testes em aplicações biomédicas.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. W. Jun, J. W. Seo, J. Cheon, e J. C. Y. W. Jun J. W. Seo, “Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences”, *Acc. chem. Res.*, vol. 41, nº 2, pp. 179–189, 2008.
  - [2] C. Blanco-Andujar *et al.*, “Design of iron oxide-based nanoparticles for MRI and magnetic hyperthermia”, *Nanomedicine*, vol. 11, nº 14, pp. 1889–1910, 2016.
  - [3] M. Mohapatra e S. Anand, “Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides – a review”, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, nº 8, pp. 127–146, 2010.
  - [4] W. B. F. Jalil *et al.*, “Low toxicity superparamagnetic magnetite nanoparticles: One-pot facile green synthesis for biological applications”, *Materials Science and Engineering C*, vol. 78, pp. 457-466, 2017.
  - [5] M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, e V. G. Harris, “Chemically prepared magnetic nanoparticles”, *International Materials Reviews*, vol. 49, nº 3–4, pp. 125–170, 2004.
  - [6] R. Van Roosbroeck *et al.*, “Synthetic antiferromagnetic nanoparticles as potential contrast agents in MRI”, *ACS Nano*, vol. 8, nº 3, pp. 2269–2278, 2014.
  - [7] B. S. Kwon, “Multilayered magnetic nanoparticles fabricated by nanoimprint lithography for magnetomechanical treatment of cancer”, University of Washington, 2017.
  - [8] T. Vemulkar, R. Mansell, D. C. M. C. Petit, R. P. Cowburn, e M. S. Lesniak, “Highly tunable perpendicularly magnetized synthetic antiferromagnets for biotechnology applications”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 012403 2015.
  - [9] D. H. Kim *et al.*, “Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction”, *Nature Materials*, vol. 9, nº 2, pp. 165–171, 2010.
  - [10] I. Safarik e M. Safarikova, “Magnetic techniques for the isolation and
-

- purification of proteins and peptides”, *BioMagnetic Research and Technology*, vol. 2, pp. 1–17, 2004.
- [11] G. A. Albertoni *et al.*, “Magnetic bead technology for viral RNA extraction from serum in blood bank screening”, *The Brazilian Journal of Infectious Diseases*, vol. 15, n° 6, pp. 547–552, 2011.
- [12] V. K. Varadan, L. Chen, e J. Xie, *NanoMedicine-design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystem*, Wiley, 2008.
- [13] E. Katz, L. Sheeney-Haj-Ichia, e I. Willner, “Magneto-switchable electrocatalytic and bioelectrocatalytic transformations”, *Chemistry - A European Journal*, vol. 8, n° 18, pp. 4138–4148, 2002.
- [14] R.-J. M. van Geuns *et al.*, “Basic Principles of Magnetic Resonance Imaging”, *Progress in Cardiovascular Diseases*, vol. 42, n° 2, pp. 149–156, 1999.
- [15] J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín, e M. A. Busquets, “Nanoparticles in magnetic resonance imaging: From simple to dual contrast agents”, *International Journal of Nanomedicine*, vol. 10, pp. 1727–1741, 2015.
- [16] K. A. Ward e R. K. Jains, “Response of tumours to hyperglycaemia: characterization, significance and role in hyperthermia”, *International Journal of Hyperthermia* vol. 4, n° 3, pp. 223–250, 1988.
- [17] Suriyanto, E. Y. K. Ng, e S. D. Kumar, “Physical mechanism and modeling of heat generation and transfer in magnetic fluid hyperthermia through Néelian and Brownian relaxation: a review”, *Biomedical engineering online*, vol. 16, n° 1, p. 36, 2017.
- [18] G. Vallejo-Fernandez *et al.*, “Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 31, p. 312001, 2013.
- [19] S. Leulmi *et al.*, “Comparison of dispersion and actuation properties of vortex and synthetic antiferromagnetic particles for biotechnological applications”, *Applied Physics Letters*, vol 103, p. 132412, 2013.
-

- 
- [20] D. J. Griffiths e C. Inglefield, *Introduction to Electrodynamics*, Pearson Education, 2012.
- [21] B. D. Cullity, *Introduction To Magnetic Materials*, 2nd edition. Wiley, 2009.
- [22] J. M. D. Coey, “Magnetism and Magnetic Materials”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 46, n° 1–2, pp. 151–156, 1984.
- [23] S. Blundell e D. Thouless, “Magnetism in Condensed Matter”, *American Journal of Physics*, vol. 71, n° 1, p. 94, 2003.
- [24] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*, Rio de Janeiro, 2009.
- [25] C. Sato e B. Dias, “Estudo de vórtice magnético em nanopartículas para aplicações em hipertermia magnética”, UNICAMP - tese de doutorado, 2014.
- [26] S. Bandiera, R. C. Sousa, B. Rodmacq, e B. Dieny, “Enhancement of perpendicular magnetic anisotropy through reduction of Co-Pt interdiffusion in (Co/Pt) multilayers”, *Applied Physics Letters*, 2012.
- [27] F. Zhang *et al.*, “Investigations on the interlayer coupling in Co/Pt multilayers with perpendicular anisotropy via the extraordinary Hall effect”, *Thin Solid Films*, 519 (6), pp. 1980-1984, 2011.
- [28] B. E. C. Stoner, “A Mechanism Of Magnetic Hysteresis In Heterogeneous Alloys”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240 (826), 1948.
- [29] S. Bohlens, B. Krüger, A. Drews, M. Bolte, G. Meier, e D. Pfannkuche, “Current controlled random-access memory based on magnetic vortex handedness”, *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 14, p. 142508, 2008.
- [30] P. J. H. Bloemen, “Interlayer Exchange Coupling and Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 89, n° 3, pp. 277-299, 1996.
- [31] M. D. Stiles, “Exchange coupling in magnetic heterostructures”, *Physical Review B*, vol. 48, n° 10, p. 7238, 1993.
-

- [32] S. S. P. Parkin, "Systematic Variation of the Strength and Oscillation Period of Indirect Magnetic Exchange Coupling through the 3d, 4d, and 5d Transition Metals", vol. 67, n° 25, pp. 3598–3601, 1991.
- [33] Z. Y. Liu, F. Zhang, B. Xu, D. L. Yu, J. L. He, e Y. J. Tian, "Thermally induced antiferromagnetic interlayer coupling and its oscillatory dependence on repetition number in spin-valve Co/Pt multilayers", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol 42, 2009.
- [34] M. A. Ruderman e C. Kittel, "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons", *Physical Review*, vol. 96, n° 1, pp. 99–102, 1954.
- [35] T. Kasuya. "A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model", *Prog. Theor. Phys*, vol. 16, no 1, p. 45, 1956".
- [36] K. Yosida, "Magnetic properties of Cu-Mn alloys", *Physical Review*, vol. 106, n° 5, pp. 893–898, 1957.
- [37] S. S. P. Parkin e D. Mauri, "Spin engineering: Direct determination of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida far-field range function in ruthenium", *Physical Review B*, vol. 44, n° 13, pp. 7131–7134, 1991.
- [38] P. Bruno, "Interlayer exchange coupling: a unified physical picture", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 121, n° 1–3, pp. 248–252, 1993.
- [39] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press, 2002.
- [40] J. Q. Marcatoma e R. De Janeiro, "Transporte eletrônico e propriedades magnéticas de multicamadas Co/Au na região de transição de reorientação de spin", CBPF - tese de doutorado, 2014.
- [41] A. Van Der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications", *Solid State Sciences*, vol. 2, pp. 257–278, 2000.
- [42] M. A. Wood, "Colloidal lithography and current fabrication techniques producing in-plane nanotopography for biological applications", *Journal of the Royal*
-

- Society Interface*, vol. 4, nº 12, pp. 1–17, 2007.
- [43] F. Lora Gonzalez et al, “Simple colloidal lithography method to fabricate large-area moth-eye antireflective structures on Si, Ge, and GaAs for IR applications”, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 32, nº 5, p. 051213, 2014.
- [44] A. Iovan, M. Fischer, R. Lo Conte, e V. Korenivski, “Sub-10 nm colloidal lithography for circuit-integrated spin-photo-electronic devices”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 3, pp. 884-892, 2012.
- [45] S. M. Yang, S. G. Jang, D. G. Choi, S. Kim, e H. K. Yu, “Nanomachining by colloidal lithography”, *Small*, vol. 2, nº 4, pp. 458-475, 2006.
- [46] B. Ai, H. Möhwald, D. Wang, e G. Zhang, “Advanced Colloidal Lithography Beyond Surface Patterning”, *Advanced Materials Interfaces*, 4(1), 2016.
- [47] J. Chen *et al.*, “Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating”, *Applied Surface Science*, vol. 270, pp. 6-15, 2013.
- [48] M. M. Soares, “Observação de vórtices magnéticos em calotas tridimensionais submicrométricas”, UNICAMP - dissertação de mestrado, 2008.
- [49] S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, e W. D. Westwood, “Handbook of Plasma Processing Technology”. Noyes Publication, p. 523, 1990.
- [50] W.-G. Yan, X.-T. Kong, Z.-B. Li, e J.-G. Tian, “Nanostructure Fabricated by Nanosphere Lithography Assisted with O<sub>2</sub> Plasma Treatment”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, nº 6, pp. 4311–4315, 2013.
- [51] J. L. J. Pimentel, “Efeito hall extraordinário no supercondutor magnético”, UFRGS - dissertação de mestrado, 2007.
- [52] A. P. A. Mendonça, “Comportamento Magnético e Magnetotransporte eletrônico de Filmes de MnGa Sobre Substratos de GaAs”, UFPR - tese de
-

doutorado, 2017.

- [53] M. J. Skaug, B. M. Coffey, e D. K. Schwartz, “Colloidal transfer printing”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, nº 24, pp. 12854–12859, 2013.