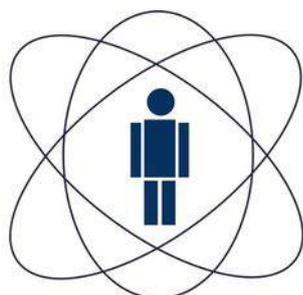


Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Fabricação e Caracterização de
Nanoestruturas Magnéticas



CBPF

**Centro Brasileiro de
Pesquisas Físicas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Estudante: Rodrigo dos Santos Rodrigues
Orientador: Prof. Dr. João Paulo Sinnecker
Rio de Janeiro, Junho de 2015

DEDICATÓRIA

*A minha mãe, a única pessoa que eu me
importo nessa vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida.

A minha mãe Lucia Helena Maria da Conceição dos Santos.

A minha madrinha Liliana Luz de Almeida.

Aos meus poucos mas bons amigos: Wesley Nascimento, Saulo Ramalho, Gabriel Güntensperger.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao meu orientador João Paulo Sinnecker, pelo tema de pesquisa ,pelos cinco anos de convivência somados iniciação científica e mestrado, e principalmente pela paciência.

Ao meu “co-orientador” Flávio Garcia, pelos diálogos, conselhos, críticas e paciência.

Ao professor Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo por sua grande ajuda e que sem ele este trabalho não seria possível.

Aos pesquisadores do CBPF com quem aprendi muito: Alexandre Mello, Fernando Nobre, Sebastião Dias, André Rossi, Fernando Stavale.

A pesquisadora do CBPF Elizabeth Lima Moreira (Beth).

Aos meus colegas de graduação em Física da UERJ, um grande abraço a todos.

Aos demais funcionários do CBPF (em especial a Gil e a Dona Noemi) obrigado e um grande abraço a todos.

Aos meus colegas da pós-graduação em Física do CBPF, um grande abraço a todos.

Em especial aos colegas de CBPF gostaria de destacar: Cinthya Blois, Rogélio Ospina, Sérgio Mello, Paulo Soledade, Roberta Dutra, Martin Silva.

Aos meus professores da UERJ que me mostraram e me motivaram a seguir o caminho complicadíssimo porém apaixonante, a vida de Cientista: James (Jim) Ewan Faskin Skea, Vitor Oguri, Armando Dias Tavares Junior, Luiz Martins Mundim Filho, Francisco Caruso Neto.

O sol nascente, tingem o céu, e aquece a Terra com seu calor!
KEEP ON SHINING SHINING quero ver brilhar
KEEP ON SHINING seus olhos
SHURATO - Tema da abertura brasileira

Resumo

Nanoestruturas magnéticas, compostas de nano-objetos magnéticos interagentes, constituem um componente essencial para muitos dispositivos de spintrônica tais como nano-osciladores de microondas e elementos de memória magnética. Este trabalho foi baseado no estudos de nanomateriais magnéticos, mais especificamente as nanoestruturas magnéticas metálicas tais como matrizes de discos e nanoilhas. Estas nanoestruturas são compostas de ligas metálicas magnéticas, Permalloy em nosso caso. Os principais objetivos foram, primeiro, fabricar nanodiscos e nanoilhas. Segundo, estudar o comportamento magnético destas nanoestruturas. As nanoestruturas foram fabricadas através de litografia de feixe de elétrons (*e-Beam lithography*) e pulverização catódica (*sputtering*) no LABNANO e no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF. A caracterização estrutural e magnética das amostras foi realizada usando técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Magnetometria Óptica por Efeito Kerr (*Magneto Optical Kerr Effect* ou MOKE).

Palavras-chave: Nanomagnetismo, Nanofabricação, Processos de Magnetização, Nanodiscos, Gelos de Spin Artificiais.

Abstract

Magnetic nanostructures composed by nano-objects who interact with themselves, are essential component for many spintronic devices like microwaves nano oscillators and magnetic storage elements. This work is based on the study of magnetic nanomaterials, more specific metallic magnetic nanostructures, like disk arrays and nanoislands, both composed by metallic alloys (Permalloy). The objectives were, first, to fabricate the nanostructures. Second, to study the magnetic behavior of the nanostructures. The nanostructures studied were fabricated through electron beam lithography and sputtering at the LABNANO and the Surfaces and Nanostructures Laboratory, both at CBPF. The structural and magnetic characterization of the samples were performed by means of Atomic and Magnetic Force Microscopy (AFM and MFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Magneto Optical Kerr Effect (MOKE).

Keywords: Nanomagnetism, Nanofabrication, Magnetization Processes, Nanodisks, Artificial Spin Ice.

Sumário

1	Introdução	15
2	Aspectos Teóricos	17
2.1	Conceitos de Magnetismo	17
2.1.1	Tipos de Magnetismo	19
2.1.2	Histerese Magnética	21
2.1.3	Interações em Materias Magnéticos	22
2.1.4	Anisotropia Magnética	22
2.1.5	Domínios Magnéticos	23
3	Magnetismo em dimensões reduzidas	25
3.1	Nanodiscos Magnéticos	26
3.1.1	Curva de Histerese de Vórtices Magnéticos	28
3.2	Sistemas magneticamente frustrados	29
3.2.1	Frustração magnética	29
3.2.2	Gelo da Água	30
3.3	Gelos de Spin	31
3.3.1	Gelos de Spin Artificiais	33
3.3.2	Monopólos magnéticos em gelos de spin	35
4	Fabricação das amostras	39
4.1	Procedimentos de Fabricação	39
4.1.1	Substratos	41
4.1.2	Resiste	42
4.1.3	Clivagem	43
4.1.4	Exposição ao feixe de elétrons	43
4.1.5	Revelação	46
4.1.6	Sputtering ou Pulverização catódica	47
4.1.7	<i>Lift-off</i>	49
4.1.8	Resultados das Amostras Fabricadas	51
4.1.9	Amostras Fabricadas e Caracterizadas - Imagens	56

5	Resultados	63
5.1	Caracterização das amostras	63
5.1.1	Magnetômetro MOKE (Efeito Magneto-Ótico)	63
5.1.2	Medidas no MOKE	67
5.1.3	Microscopia de Força Atômica e Magnética - AFM e MFM	71
5.1.4	Resultados de caracterização por AFM e MFm	74
5.2	Interpretação dos Resultados	83
5.2.1	Medidas no MOKE	83
5.2.2	Imagens de MFm	83
6	Conclusões e Perspectivas	87
A	Datasheet do PMMA	93

Lista de Figuras

2.1	Representação qualitativa de quatro dos ordenamentos magnéticos citados anteriormente; a) Paramagnetismo, b) Ferromagnetismo, c) Antiferromagnetismo, d) Ferrimagnetismo	20
2.2	Curva de histerese magnética os pontos destacados são o campo coercivo H_c , magnetização remanente M_r e magnetização de saturação M_s	21
2.3	Redução da energia magnetostática pela formação de domínios magnéticos em um material ferromagnético [3]	24
2.4	Exemplo de parede de domínio [3]	24
3.1	Configurações possíveis para o ordenamento magnético do nanodisco: a) é um ordenamento chamado de monodomínio, b) a magnetização aponta para fora do plano da amostra e c) o ordenamento de vórtice magnético [10]	26
3.2	Exemplo de vórtice magnético e núcleo com magnetização para fora do nanodisco (up) [2]	27
3.3	Exemplo de curva de histerese de vórtice magnético [11]	28
3.4	Exemplo canônico de frustração magnética	29
3.5	Comportamento do gelo da água	30
3.6	Comportamento do titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ [4]	31
3.7	Esquema do titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ [13]	32
3.8	Monopolos emergindo devido a violações da regra do gelo no titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ [16]	32
3.9	Exemplo de gelo de spin artificial em rede quadrada (com respeito a célula unitária) e rede do tipo kagomé \mathbf{a} é o parâmetro de rede [14]	33
3.10	Figura ilustrando o comportamento magnético de um conjunto de nanoilhas [15]	34

3.11	As dezesseis possíveis configurações para o conjunto de quatro nanoilhas magnéticas em um vértice : a) e b) configuração de mínima energia com dois spins apontando para dentro e dois apontando para fora ("two-in two-out"), c) uma configuração que viola a regra do gelo ("three-in one-out" e "three-out one-in"), d) estados mais energéticos ("4-in" e "4-out") [15]	34
3.12	Figura representativa do funcionamento da regra do gelo para gelos de spin artificiais a) e b) são estados não excitados em b) e d) são violações da regra de gelo proporcionando uma excitação na rede do sistema [14]	35
3.13	Figura representativa do funcionamento da regra do gelo a) e c) são estados não excitados em b) e d) temos uma violação da regra de gelo ocasionando um estado excitado e conseqüente mente um polo de monopólos magnéticos saturados em senti-dos opostos ("cargas" magnéticas de sentido contrário [12]	36
3.14	Figura ilustrando a inversão de um dipolo e conseqüentemente a criação dos pares de monopólos em uma rede quadrada	36
4.1	Fluxograma do processo de fabricação das amostras.	39
4.2	Raith eLine - Sistema de nanolitografia por feixe de elétrons.	40
4.3	Placa Aquecedora do LABNANO - CBPF.	41
4.4	<i>Spin Coater</i> do LABNANO - CBPF.	42
4.5	Ponto de referência feito na amostra devido a parada do feixe sobre um ponto especificado "dot".	44
4.6	Exemplo de dose ruim, as nanoestruturas não ficaram na forma desejada devido a dose utilizada.	45
4.7	<i>Sputtering</i> AJA do Laboratório de Superfícies e Nanoestrutu-ras do CBPF.	47
4.8	Diagrama ilustrativo do funcionamento do <i>sputtering</i>	48
4.9	Foto de um processo de <i>Lift-Off</i>	49
4.10	Esquema do processo de fabricação das amostras.	50
4.11	Primeira amostra fabricada a ter o resultado próximo ao de-sejado obtida em 14/09/2014.	51
4.12	Design GDSII dos padrões topográficos pré definidos e usados para exposição no sistema de litografia.	52
4.13	Design GDSII dos padrões topográficos pré definidos variando a razão de aspecto.	52
4.14	Detalhes da amostra exibida anteriormente mostrando a distância entre as ilhas além do comprimento e a largura das mesmas.	53
4.15	Amostra do tipo spin ice com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).	54

4.16	Amostra do tipo spin ice com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3).	54
4.17	Amostra do tipo spin ice com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4).	55
4.18	Amostra definitiva com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).	56
4.19	Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.18.	56
4.20	Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.18.	57
4.21	Amostra definitiva com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3).	58
4.22	Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.21.	58
4.23	Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.21.	59
4.24	Amostra definitiva com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4).	60
4.25	Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.24.	61
4.26	Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.24.	61
4.27	Figura de um Nanodisco.	62
4.28	Figura de um arranjo matricial de nanodiscos.	62
5.1	MOKE do laboratório de magneto-ótica do CBPF.	64
5.2	Representação esquemática do magnetômetro MOKE no modo polar.	66
5.3	Curva de Histerese da estrutura tipo gelo de spin em forma retangular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).	67
5.4	Curva de Histerese da estrutura tipo gelo de spin em forma retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3).	67
5.5	Curva de Histerese da estrutura tipo gelo de spin em forma retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4).	68
5.6	Curva de histerese combinada para três estruturas com diferentes razões de aspecto.	68
5.7	Curva de histerese combinada das três estruturas - com os respectivos fatores de normalização	69
5.8	Curva de histerese de uma nanoestrutura contendo nanodiscos	70
5.9	AFM/MFM fabricado pela NT-MDT do CBPF - Laboratório de Nanoscopia	71
5.10	Esquema representativo do funcionamento do microscópio de força magnética - [8]	72
5.11	Exemplo de imagem de MFM em discos de Permalloy de 800 nm de diâmetro e 50 nm de espessura [18].	73

5.12	Imagem de AFM - Conjunto de nanoilhas magnéticas - Imagem de topografia - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).	74
5.13	Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.	75
5.14	Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.	75
5.15	Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.	76
5.16	Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.	76
5.17	Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) - com campo de 50 Oe aplicado perpendicular ao plano da amostra	77
5.18	Imagem de AFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Imagem de topografia . .	77
5.19	Imagem de MFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Sem campo aplicado. . . .	78
5.20	Imagem de AFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Imagem de topografia. . .	78
5.21	Imagem de MFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Sem campo aplicado. . . .	79
5.22	Imagem de AFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4) - Imagem de topografia. . .	79
5.23	Imagem de MFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4) - Sem campo aplicado. . . .	80
5.24	Imagem de mfm - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - com campo de 50 Oe aplicado perpendicular ao plano da amostra.	80
5.25	Imagem de MFM - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - com campo de -50 Oe aplicado perpendicular ao plano da amostra.	81
5.26	Imagem de MFM - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - Na parte superior da imagem foi aplicado um campo de 50 Oe no plano da amostra. Na parte inferior da amostra não há campo aplicado.	81
5.27	Imagem de MFM - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - Na parte superior da imagem foi aplicado um campo de 50 Oe no plano da amostra. Na parte inferior da amostra foi aplicado um campo de -50 Oe no plano da amostra.	82
5.28	Imagem de AFM e MFM - nanoilhas magnéticas em uma rede quadrada - [15] - a) representa a topografia da amostra e b) representa a fase magnética	84

Lista de Abreviaturas

CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

LABNANO - Laboratório Multiusuário de Nanociências e Nanotecnologia

EHT - Voltagem de Aceleração

PMMA - Polimetilmetacrilato

MOKE - Efeito Kerr Magneto-Óptico

AFM - Microscópio de Força Atômica

MFM - Microscópio de Força Magnética

Capítulo 1

Introdução

Nanoestruturas magnéticas, compostas de nano-objetos magnéticos interagentes, constituem um componente essencial para muitos dispositivos de spintrônica tais como nano osciladores de microondas e elementos de memória magnética. Por esse motivo, o mecanismo desta interação dipolar magnética e a sua dependência com distância entre os nano-objetos tem sido o foco de alguns estudos recentes.

Este trabalho teve como objetivo o estudos focados em nanomateriais magnéticos mais especificamente as nanoestruturas magnéticas metálicas, tais como matrizes de discos e nanoilhas baseadas em ligas de metais magnéticos.

Havia interesse em abordar, dentre diversas questões:

- 1) Como o material deve ser fabricado ?
- 2) Qual ordenamento magnético do material resultante do processo de fabricação ?
- 3) Quais os comportamentos magnéticos do material ?

Foram desenvolvidos estudos que ajudaram no aprimoramento da produção e da caracterização de nanomateriais no CBPF.

O estudo de propriedades de nanoestruturas magnéticas metálicas foi realizado usando estruturas em forma de uma matriz de objetos essencialmente bidimensionais depositados sobre um substrato não magnético. Ao se estudar um conjunto destas nanoestruturas, por exemplo de nanodiscos, está sempre presente a interação entre os elementos, especialmente através da interação dipolar magnética, de maior alcance. Em nanodiscos, nos quais a configuração dos momento magnéticos surge na forma de um vórtices central, cada nandisco interage pouco com os discos vizinhos. As nanoilhas magnéticas foram fabricadas com a finalidade de produzir gelos de spin artificiais.

Gelos de spin ilustram muitos assuntos de perspectivas científicas distintas, porém correlacionadas nestes materiais, como: frustração magnética, estados excitados, diferentes topologias, degenerescências e quasipartículas.

As nanoestruturas estudadas foram fabricadas através de litografia por feixe de elétrons e pulverização catódica (*sputtering*) no LABNANO e no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas.

Foi fundamental para este projeto o uso de técnicas experimentais de caracterização estrutural e magnética já disponíveis no CBPF, a saber a microscopia eletrônica de varredura, a magnetometria de efeito Kerr (*Magneto Optical Kerr Effect* ou MOKE) e a Microscopia de Força Atômica e Magnética (AFM e MFM).

Com a implementação do LABNANO, que tem permitido acesso a técnicas de nanofabricação, iniciamos a construção de redes de nanodiscos em substrato de Si para estudo da magnetização.

O projeto teve como principais objetivos:

- 1) Fabricação de nanoestruturas magnéticas por litografia de feixe de elétrons.
- 2) A caracterização estrutural destas nanoestruturas quanto à suas dimensões, topografia e morfologia.
- 3) Caracterização estática dos processos de magnetização em nanoestruturas magnéticas.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma.

O capítulo 2 apresenta uma introdução de propriedades magnéticas básicas, incluindo tipos de magnetismo, histerese magnética e domínios magnéticos.

No capítulo 3 é mostrada uma introdução aos princípios de nanomagnetismo apresentando os ordenamentos magnéticos possíveis para nanodiscos. Relacionado às nanoilhas, é introduzindo o conceito de frustração magnética e apresentados os conceitos relacionados a gelos de spin artificiais.

No capítulo 4 é descrito o processo de fabricação das amostras. Mostramos, passo a passo, como é realizada a fabricação destas nanoestruturas por litografia de feixe de elétrons.

No capítulo 5 é descrita a caracterização magnética das amostras e posteriormente os resultados desta caracterização.

No capítulo 6 são expostas as conclusões do trabalho e algumas perspectivas futuras, de novas medidas e técnicas de caracterização que podem ser realizadas e da possibilidade de realização de simulações micromagnéticas destas nanoestruturas.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2.1 Conceitos de Magnetismo

O magnetismo é o fenômeno físico associado a propriedade de certos materiais exercerem forças sobre outros. O campo magnético é o responsável pela interação destes materiais. O campo magnético é um conceito fundamental do magnetismo: é um campo de forças que descreve uma propriedade do espaço na vizinhança de cargas em movimentos ou de ímãs. As três quantidades físicas de maior importância no estudo de materiais magnéticos são os vetores: \vec{H} , \vec{B} , \vec{M} denominados campo magnético externo, indução magnética e magnetização respectivamente. O campo magnético externo \vec{H} e o vetor indução magnética \vec{B} no vácuo são relacionados da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.1)$$

onde a quantidade μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo que possui como valor no S.I $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} T \cdot m \cdot A^{-1}$.

A magnetização do material \vec{M} é definida como sendo momento de dipolo magnético \vec{m} dividido pelo volume da amostra denotado por V . A magnetização é uma propriedade do material e depende de cada um dos momentos magnéticos individuais de cada elemento constituinte da amostra, íons, átomos, moléculas e como esses momentos de dipolo magnético interagem entre si. [1]

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2.2)$$

Na presença de um material magnético devemos incluir o termo que representa a magnetização do material \vec{M} .

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

Dividindo a equação (2.3) por H obtemos a seguinte relação entre as intensidades dos vetores \vec{H} , \vec{B} , \vec{M} :

$$\frac{B}{H} = \mu_0 \left(1 + \frac{M}{H} \right) \quad (2.4)$$

A permeabilidade magnética do material μ é definida como:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.5)$$

A medida da resposta magnética de um material sob ação de um campo magnético é calculada através da sua **susceptibilidade magnética** definida como:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.6)$$

A susceptibilidade magnética também pode ser definida como:

$$\chi = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 \quad (2.7)$$

Os materiais exibem diferentes comportamentos na presença de campo magnético, de acordo com suas respostas os materiais recebem uma classificação. Embora a classificação dos materiais magnéticos seja muito complexa e extensa ([9]), essencialmente utilizamos a susceptibilidade magnética para classificar os materiais em cinco formas mais conhecidas diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

Utilizando a equação (2.5), (2.6) e (2.7), podemos obter a relação entre as quantidades χ , μ_0 , \vec{B} , \vec{H} :

$$\vec{B} = \mu_0(\chi + 1)\vec{H} \quad (2.8)$$

2.1.1 Tipos de Magnetismo

As propriedades magnéticas da matéria originam-se essencialmente dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas no átomos, e de elétrons desemparelhados na banda de condução. A camada incompleta pode ser, por exemplo, a camada 3d (no caso dos elementos do grupo do ferro), ou a camada 4f (nas terras raras). Existem muitos tipos de materiais e ordenamentos magnéticos [9]. Os materiais magnéticos são aqueles que apresentam momentos magnéticos permanentes, com ordenamento espontâneo e de longo alcance. Este ordenamento se deve a uma interação de origem eletrostática e de natureza quântica, chamada interação de troca [2].

Diamagnéticos

Tipo de magnetismo caracterizado por uma susceptibilidade pequena e negativa ($\chi < 0$), independente da temperatura. Em todas as substâncias a susceptibilidade apresenta uma componente diamagnética, sua origem está no efeito de blindagem devido ao movimento dos elétrons atômicos.

Paramagnéticos

Tipo de magnetismo caracterizado por uma susceptibilidade magnética positiva ($\chi > 0$) cujo inverso varia linearmente com a temperatura. Nos materiais paramagnéticos, esse tipo de dependência com a temperatura (a chamada lei de Curie) é encontrada em qualquer temperatura. A queda da susceptibilidade com a temperatura é devida ao aumento da razão energia térmica sobre energia dos momentos magnéticos atômicos em presença de campo magnético externo exibido na Figura 2.1 letra a).

Ferromagnéticos

Tipo de magnetismo caracterizado por um alinhamento paralelo e espontâneo dos momentos magnéticos atômicos ($\chi \gg 0$), com ordenamento de longo alcance e conseqüentemente com caracterizado por uma susceptibilidade magnética muito maior do que zero, representado na Figura 2.1 b). Esse ordenamento magnético desaparece acima de uma certa temperatura chamada *Temperatura de Curie* em que o material se torna paramagnético.

Antiferromagnéticos

Tipo de magnetismo no qual os momentos atômicos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante nula. Acima da temperatura de

ordenamento (Temperatura de Néel) o inverso da susceptibilidade magnética segue uma dependência linear com a temperatura, Figura 2.1 c).

Ferrimagnéticos

Tipo de magnetismo no qual existem duas ou mais espécies diferentes (átomos ou íons) com momentos magnéticos colineares. Em geral, alguns momentos se acomplam antiparalelamente. A magnetização resultante é não nula, Figura 2.1 d).

Tipos de ordenamento magnético

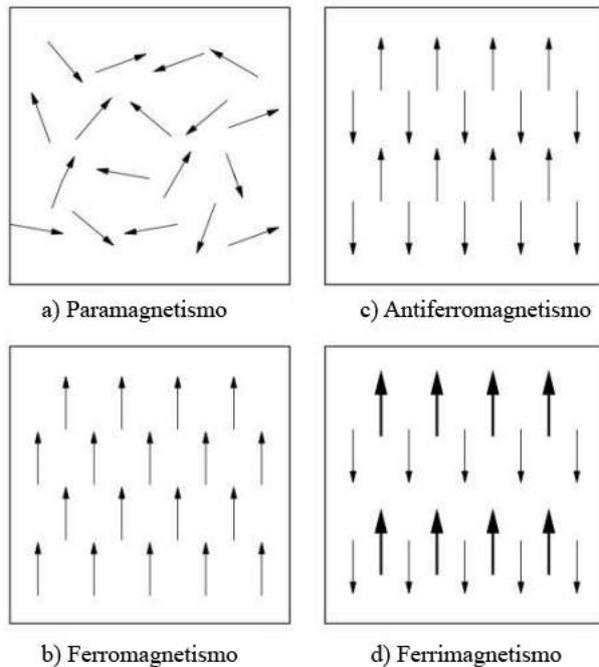


Figura 2.1: Representação qualitativa de quatro dos ordenamentos magnéticos citados anteriormente; a) Paramagnetismo, b) Ferromagnetismo, c) Antiferromagnetismo, d) Ferrimagnetismo

2.1.2 Histerese Magnética

Quando um campo magnético externo é aplicado a um ferromagneto como ferro por exemplo, os dipolos magnéticos atômicos tendem a se alinhar na mesma direção do campo magnético externo. Mesmo quando o campo é removido, parte do alinhamento será conservado. Para desmagnetizar é necessário calor ou um campo magnético na direção oposta. Este é o efeito que fornece o elemento de memória em uma unidade de disco rígido. A relação entre os campos H e M magnetização não é linear em ferromagnetos e é representada na Figura 2. Esta curva aumenta rapidamente no início e depois possui um comportamento assintótico a um valor chamado de **magnetização de saturação** (M_s). Quando a intensidade de campo igual a zero, a magnetização possui um valor residual denominado **remanência** (M_r). Para anular o efeito desta magnetização residual é necessário aplicar um campo magnético externo de determinada intensidade e sentido oposto a magnetização remanente do material tal campo é denominado campo coercivo ou também conhecido como **coercividade** (H_c) do material.

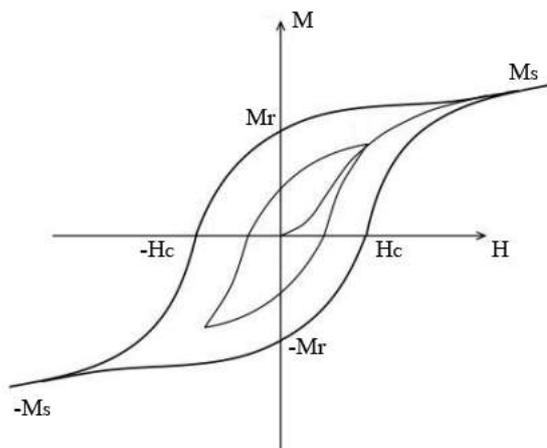


Figura 2.2: Curva de histerese magnética os pontos destacados são o campo coercivo H_c , magnetização remanente M_r e magnetização de saturação M_s

2.1.3 Interações em Materias Magnéticos

A energia livre de Gibbs de um ferromagneto é dada por

$$\phi = \int_V (U - TS - \sigma \cdot \epsilon - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}) dV \quad (2.9)$$

Onde U é a energia interna, T é a temperatura, S a entropia, σ e ϵ são tensores de deformação e de stress e o termo \vec{H} é o campo magnético externo aplicado ao material. Na energia interna U estão incluídos os termos de energia relacionados com a interação de troca, energia magnetostática (ou interação dipolar), anisotropia magnética e os termos elásticos.

Interação de Troca

A interação de troca é a interação responsável pelo estabelecimento do ordenamento magnético nos materiais magnéticos. A interação de troca entre dois elétrons de spins \vec{S}_i e \vec{S}_j pode ser descrita pelo hamiltoniano abaixo:

$$H = -2J(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (2.10)$$

Onde J é a constante de troca, que é a medida da intensidade da interação. Esse hamiltoniano é conhecido como hamiltoniano de Heisenberg. [1]

Interação Dipolar Magnética

Dados dois dipolos magnéticos designados por $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância r temos que a energia do sistema é dada por:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.11)$$

Que portanto depende da posição e o alinhamento entre os dipolos. Fazendo uma rápida estimativa para ter uma idéia qualitativa desta energia tomando $r = 1\text{\AA}$, $\mu_1 = \mu_B = \mu_2$ e por simplicidade supomosos três vetores paralelos entre si, temos que o valor da energia fica em torno de $-1,6210^{-23} J$

2.1.4 Anisotropia Magnética

A energia de uma amostra magneticamente ordenada depende da direção relativa da magnetização com respeito aos seus eixos estruturais por exemplo, no caso mais simples, o sólido tem um eixo ao longo do qual a energia é mínima. A anisotropia magnética pode ser originária de várias fatores como: estrutura cristalina (anisotropia magnetocristalina), ou devido à forma da amostra (anisotropia de forma).

A forma da curva da magnetização pela intensidade do campo aplicado \vec{H} em monocristais ferromagnéticos depende da direção de aplicação de \vec{H} . A origem desse fato tem como explicação que os momentos magnéticos no interior do material magnético não apotam de forma indiferente para direções aleatoriamente em relação aos eixos cristalinos. Existe para cada cristal uma direção de fácil magnetização.

A forma de uma amostra afeta sua energia de anisotropia magnética. A direção de maior dimensão é um eixo de fácil magnetização, nos casos em que esse eixo fácil é definido pela anisotropia de forma [1].

2.1.5 Domínios Magnéticos

Por qual motivo nem toda amostra de um material ferromagnético é necessariamente um ímã ou seja possui a propriedade de atrair outros materiais ferromagnéticos e até mesmo os paramagnéticos ?

Foi previsto e logo depois proposto por Weiss em meados de 1907, que uma amostra ferromagnética teria um número de pequenas regiões denominadas **domínios magnéticos**. Cada uma dessas regiões possui uma magnetização local que atinge o valor da magnetização de saturação, regiões onde os momentos magnéticos atômicos apontam aproximadamente na mesma direção, mas em direções diferentes de domínio para domínio. A presença de domínios magnéticos com diferentes direções proporciona o cancelamento do momento magnético total da amostra, ou em um valor médio de magnetização bem próximo de zero. A divisão de uma amostra em domínios magnéticos é resultante do equilíbrio entre as contribuições das contribuições energéticas das interações envolvidas no sistema.

Por que os domínios magnéticos ocorrem ?

Partindo do fato que existe um custo energético para criação uma parede de domínio, existe o questionamento de qual o motivo para criação de mais de um domínio. O motivo é que a formação de domínios preserva a energia associada ao campo gerado pelos dipolos magnéticos da amostra.

A energia dos dipolos pode ser preservada particionando a amostras em domínios mas cada domínio criado implica um custo energético devido a parede do domínio. Portanto da mesma forma que o tamanho da parede de domínio é um balanço das energias associadas a anisotropia magnética e a interação de troca então temos que a formação dos domínios é um balanço entre o custo energético do campo desmagnetizante do material e o custo energético da parede de domínio representado na Figura 2.3.

Domínios magnéticos são separados por regiões denominadas **paredes de domínio**. Paredes de domínio são interfaces entre as regiões em que a magnetização possuem diferentes direções e estas paredes podem ser classificadas

de acordo com o ângulo entre as magnetizações dos respectivos adjacentes domínios como exibindo na Figura 2.4.

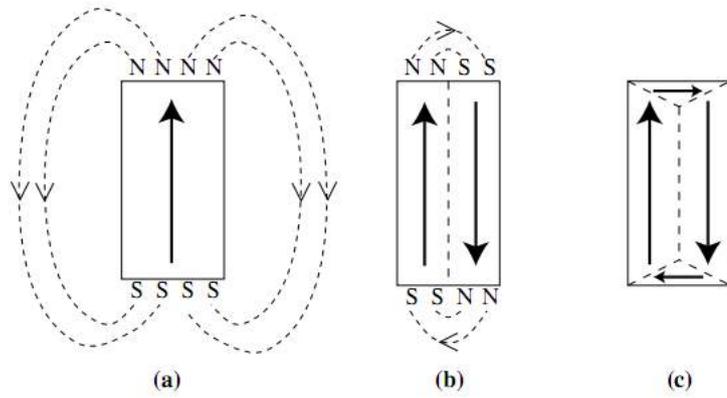


Figura 2.3: Redução da energia magnetostática pela formação de domínios magnéticos em um material ferromagnético [3]

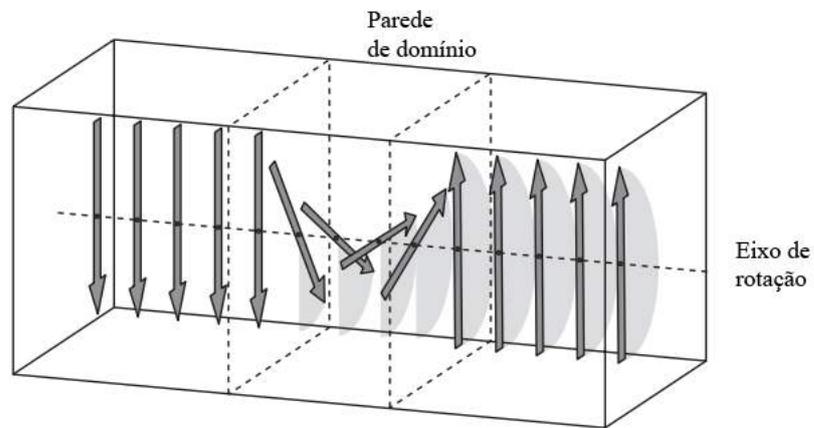


Figura 2.4: Exemplo de parede de domínio [3]

Capítulo 3

Magnetismo em dimensões reduzidas

As pesquisas em materiais magnéticos nanoestruturados se intensificou de forma notória nos últimos anos. O aperfeiçoamento e a crescente evolução dos processos de fabricação e caracterização de materiais nanoestruturados tornou possível o surgimento de um mundo de informações para pesquisa até então desconhecido. Esta evolução tem levado a incontáveis benefícios, desde a área tecnológica, inovações na área biomédica e ao entendimento de fenômenos em escala nanoscópica que aumenta com o nível de controle da estrutura atômica matéria.

Nanomagnetismo é uma área de pesquisa em Física que estuda as propriedades magnéticas de objetos que possuem ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. O Nanomagnetismo inclui o estudo de propriedades e aplicações do magnetismo isolado de nanopartículas, nanopontos, nanofios, filmes finos e multicamadas e também de amostras macroscópicas que possuem nanopartículas. Materiais que possuem partículas, filmes e outras estruturas em escalas nanométricas são frequentemente descritos como materiais nanoestruturados. Outro fator que modifica as propriedades magnéticas dos materiais nanoestruturados é que geralmente eles estão em contato com outros sistemas físicos, por exemplo, com o substrato, com uma camada de aderência, no caso de muitos filmes finos e multicamadas. Em adição a tudo isto existe o fato de que em escala nanométrica, em conjuntos de nanopartículas, a presença de imperfeições e defeitos é mais relevante, tornando a obtenção de conjuntos idênticos de objetos nanométricos mais difícil [2].

Outro motivo muito importante para o estudo de materiais magnéticos nanoestruturados se encontra nas importantes diferenças destes quando comparados a amostras em tamanhos macroscópicos.

Uma forma simples de explicar essas diferenças parte do fato que os

sistemas magnéticos nanoestruturados apresentam: dimensões comparáveis aos comprimentos característicos, como o tamanho limitado dos domínios magnéticos, quebra da simetria translacional entre outras. [2]

O mais simples exemplo do efeito dos comprimentos característicos nas propriedades dos materiais magnéticos é o caso de partículas magnéticas que possuem dimensões menores que o diâmetro crítico do monodomínio. Estas partículas, portanto possuem o monodomínio como o estado mais baixo de energia.

3.1 Nanodiscos Magnéticos

Alguns sistemas nanoestruturados podem ser preparados com técnicas experimentais similares a de fabricação de filmes finos: amostras de nanodiscos e nano-anéis são frequentemente estruturas finas provenientes de um filme fino magnético depositado em um substrato não magnético, a descrição desse procedimento será realizada no próximo capítulo.

Nanodiscos

Conjuntos de discos com dimensões nanoscópicas depositados em substratos não magnéticos apresentam propriedades físicas interessantes e sido objeto de estudo extensivo. Em nanodiscos circulares o estado de energia mínima para o ordenamento magnético é o estado de vórtice magnético (ou estrutura de vórtice de spin).

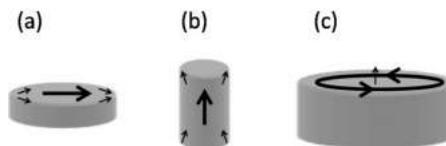


Figura 3.1: Configurações possíveis para o ordenamento magnético do nanodisco: a) é um ordenamento chamado de monodomínio, b) a magnetização aponta para fora do plano da amostra e c) o ordenamento de vórtice magnético [10]

Em nanodiscos magnéticos de espessura da ordem de 5nm a 40 nm, estes exibem uma estrutura de vórtice de spin com a magnetização quase inteiramente confinada ao plano do disco. Próximo do centro do disco, onde o centro do vórtice é localizado, entretanto, a configuração de equilíbrio para os momentos magnéticos é tal que os momentos magnéticos se movem para fora do plano, e conseqüentemente existe uma componente da magnetização perpendicular ao plano do disco que alcança sua amplitude máxima no centro do disco representado na Figura 3.1.

A existência desta componente é devido ao custo energético em termos da energia de troca, para manter os momentos magnéticos circulando em pequenos círculos no plano próximo do centro do disco é extremamente alto, a única forma de diminuir este custo energético é manter os momentos magnéticos apontando para fora o plano. A componente z da magnetização do núcleo do vórtice pode apontar para cima ou para baixo representado na Figura 3.2, por este motivo, definimos a polaridade do vórtice \mathbf{p} , um parâmetro que pode assumir os valores $+1$ e -1 seguindo a seguinte correspondência: Polaridade $p = +1$ apontado para cima (up) Polaridade $p = -1$ apontado para baixo (down) O senso de rotação dos vórtices também pode ser classificado

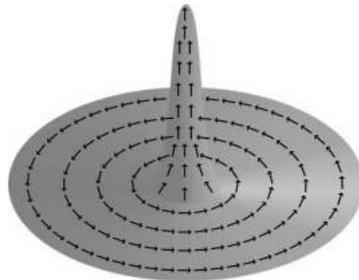


Figura 3.2: Exemplo de vórtice magnético e núcleo com magnetização para fora do nanodisco (up) [2]

de duas formas no sentido horário (CW) ou no sentido anti-horário (CCW). Isto define a circulação c , ou vorticidade do vórtice. Assim, $c = -1$ para a circulação do vórtice no sentido horário, e $c = +1$ para a circulação no sentido anti-horário.

3.1.1 Curva de Histerese de Vórtices Magnéticos

Vamos a considerar um disco de material magnético macio que tem um diâmetro suficientemente grande para que sua configuração de spin sem campo magnético externo seja um estado de vórtice magnético. A sua curva de histerese, traçada sob um campo magnético aplicado paralelo ao plano do disco, tem zero de magnetização para $H = 0$, com o aumento da magnetização o núcleo do vórtice é deslocado até ser finalmente expelido do disco ao atingir a magnetização de saturação correspondente a um estado magnético de monodomínio na direção paralela a do campo aplicado. À medida que a intensidade do campo magnético H é reduzida, uma acentuada queda de magnetização do nanodisco é observada até o ponto em que a curva de histerese corresponde ao reaparecimento do estado de vórtice magnético, e continuando, dependendo das dimensões do disco, a curva pode passar pelo ponto $(H = 0, M = 0)$, ausência de conectividade, como apresentado na Figura 3.3.

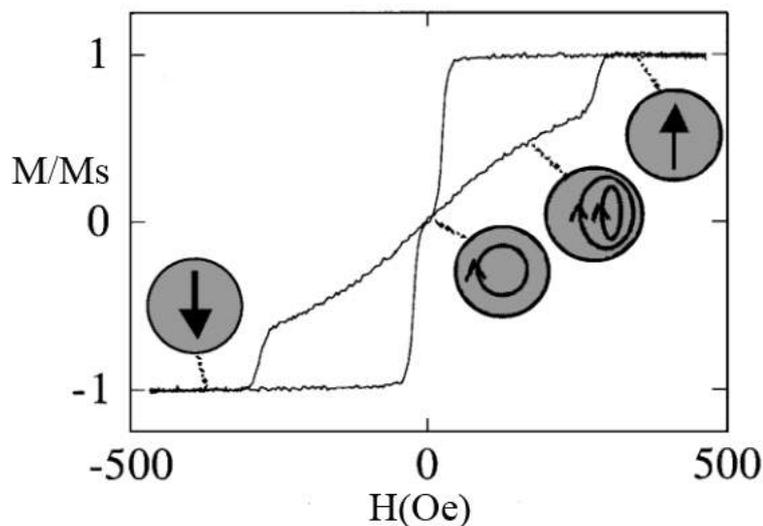


Figura 3.3: Exemplo de curva de histerese de vórtice magnético [11]

Após o exposto sobre os nanodiscos, faremos a descrição dos outros sistemas de interesse, conjunto de nanoilhas magnéticas, que tem propriedades interessantes como a frustração magnética por exemplo.

3.2 Sistemas magneticamente frustrados

Momentos magnéticos em um ferromagneto tendem a alinhar-se paralelamente e assim somar a um momento magnético macroscópico facilmente mensurável e perceptível como já foi mencionado. A ausência de tal momento mesmo em antiferromagnetos ordenados e sua razão é uma descoberta relativamente recente. Ela teve de aguardar o desenvolvimento da teoria microscópica da Louis Néel na década de 1930 e a medição de difração de nêutrons de MnO em 1949 por Clifford Shull e Stuart Smart [4]. Existem materiais magnéticos, entretanto, que hoje em dia apresentam maiores desafios teóricos e experimentais do que os colocados como antiferromagneto simples na década de 1930. A origem seu comportamento é complexo e variado e podem ser percebidos sobre uma estrutura triangular.

3.2.1 Frustração magnética

O triângulo antiferromagnético é o caso mais simples em que surge um conflito entre a geometria do material e suas interações resultando na frustração magnética. Uma vez que dois dos spins em um material antiferromagnético na forma de um triângulo elementar são antiparalelos para satisfazer suas interações o terceiro não o pode fazer como ilustrado na Figura 3.4.

Desta forma, nem todas as interações podem ser minimizados simultaneamente. Em outras palavras, interações antiferromagnéticas são incompatíveis com a simetria de uma rede triangular este fenômeno é conhecido como frustração magnética e é induzida pela geometria do material e por suas interações.

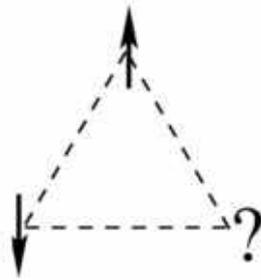


Figura 3.4: Exemplo canônico de frustração magnética

3.2.2 Gelo da Água

Embora a água seja um composto diamagnético, o primeiro sistema em que foi identificada frustração foi o gelo da água em 1933. Na estrutura cristalina do gelo temos que cada átomo de oxigênio se conecta aos quatro átomos de oxigênio mais próximos e entre cada par de oxigênios se encontra um íons de hidrogênio esquematizado na Figura 3.5.

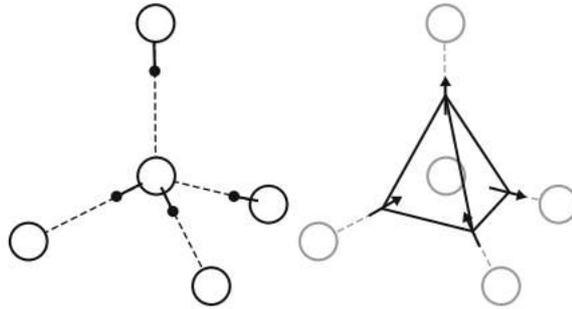


Figura 3.5: Comportamento do gelo da água

O comprimento entre as ligações dos oxigênios é de $2,76 \text{ \AA}$ e o comprimento das ligações entre oxigênio e hidrogênio é de $0,96 \text{ \AA}$. Como consequência, o próton não se posiciona no centro da ligação entre os dois oxigênios, e necessariamente se posiciona mais próximo de um dos oxigênios. Outro ponto é que a ligação entre os oxigênios passam pelos vértices de um tetraedro centrado no oxigênio, e como resultado de uma rede mais extensa se observa a rede de tetraedros interligados ilustrado na Figura 3.5.

Note que as posições dos íons de hidrogênio ilustrados na Figura 3.5 obedecem a uma regra local onde cada oxigênio tem dois íons de hidrogênio mais próximos e dois íons de hidrogênio mais distantes. Essa ordem na estrutura cristalina do gelo ficou conhecida como regra do gelo [4].

3.3 Gelos de Spin

A analogia entre o gelo da água e o gelo de spin foi firmada com a condição de dois hidrogênios por perto e dois hidrogênios mais afastados que assumem para satisfazer a regra do gelo, pode ser estendida para a condição de dois spins apontando para o centro e dois spins apontando para fora do centro de cada tetraedro. Por isso, com a finalidade de enfatizar essa analogia, os materiais magnéticos que respeitam a regra do gelo como estados de energia mais baixo são apropriadamente chamados de gelos de spin.

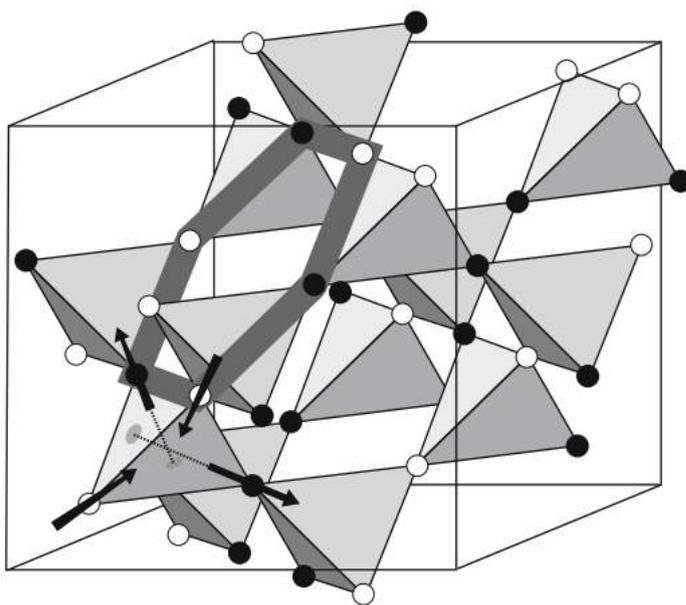


Figura 3.6: Comportamento do titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ [4]

O primeiro material magnético comprovado experimentalmente que respeita a característica do gelo de spin é o titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ exibido nas Figura 3.6 e 3.7. A evidência experimental foi a medida de uma entropia residual aproximadamente igual à de Pauling [4].

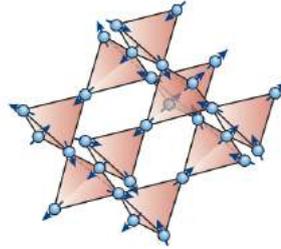


Figura 3.7: Esquema do titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ [13]

Frustração magnética no gelo de spin leva à desintegração aparente de momentos de dipolo locais em "monopolos magnéticos" quasipartículas móveis que transportam carga magnética livremente pela rede do material [16].

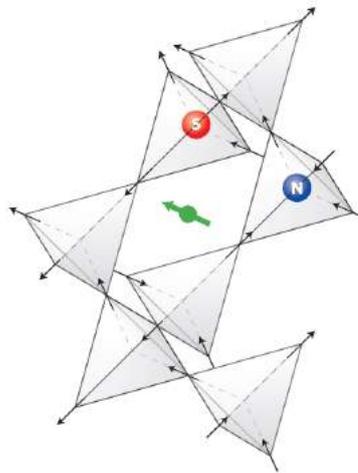


Figura 3.8: Monopolos emergindo devido a violações da regra do gelo no titanato de disprósio $Dy_2Ti_2O_7$ [16]

3.3.1 Gelos de Spin Artificiais

Gelos de spin artificiais são redes bidimensionais de nanoilhas ferromagnéticas fabricadas por litografia de feixe de elétrons e arranjadas geometricamente de tal forma a proporcionar frustração magnética, exemplos são encontrados na Figura 3.9.

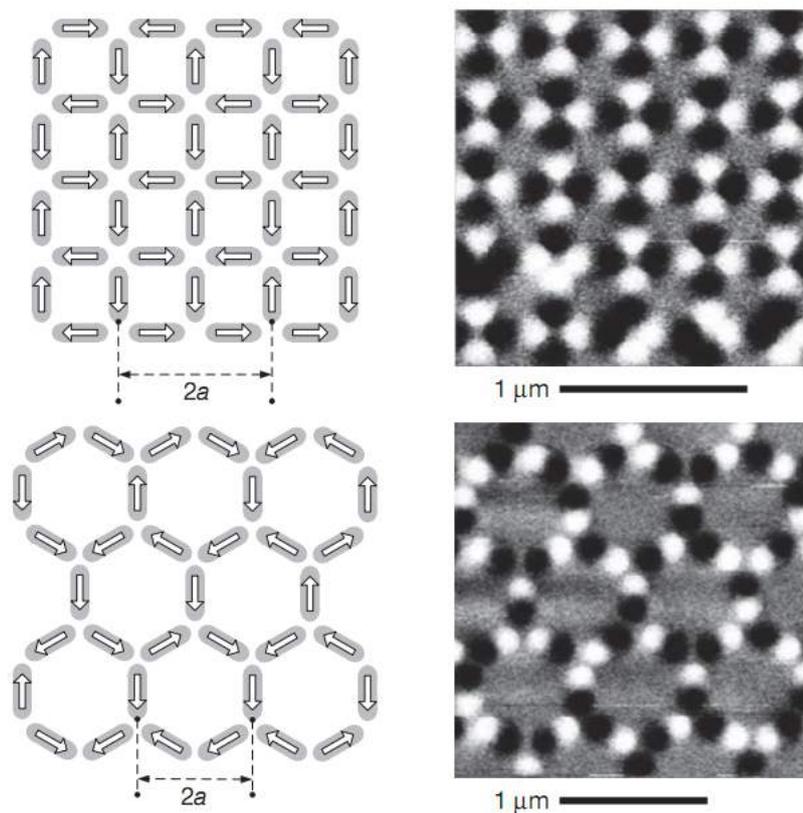


Figura 3.9: Exemplo de gelo de spin artificial em rede quadrada (com respeito a célula unitária) e rede do tipo kagomé a é o parâmetro de rede [14]

As nanoilhas são peças fundamentais na fabricação dos materiais de gelos de spin artificiais como apresentado na Figura 3.10. Embora a forma e o tamanho das ilhas possam variar de maneira extremamente significativa, boa parte da literatura especializada no assunto as dimensões das nanoilhas são em torno de 300nm 100nm por 25nm . Geralmente são constituídas de Permalloy (no caso $Ni_{80}Fe_{20}$). A grande vantagem de se usar Permalloy na fabricação das nanoilhas é que ele possui uma anisotropia cristalina extremamente baixa que pode ser tratada como efetivamente zero.

O importante neste estudo é a anisotropia de forma de cada ilha pois esta obriga os momentos magnéticos constituintes a se alinhar de forma ferromagnética resultando em macro-spins tipo Ising (monodomínios magnéticos) cuja interação entre eles é essencialmente dipolar.

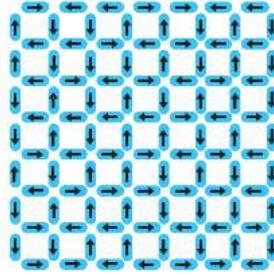


Figura 3.10: Figura ilustrando o comportamento magnético de um conjunto de nanoilhas [15]

Apesar da liberdade de arranjar as nanoilhas em quaisquer geometrias possíveis, o gelo de spin em rede quadrada é considerado o análogo artificial mais próximo dos gelo de spin naturais. As configurações de mais baixa energia são as que satisfazem a regra do gelo (3.11). Fez-se a distinção das possíveis geometrias com respeito ao aumento da energia magnetoestática sendo na figura (3.11) as geometrias apresentadas na letra a) a de menor energia magnetostática e as apresentadas em d) as de maior energia (ordem crescente de energia magnetostática).

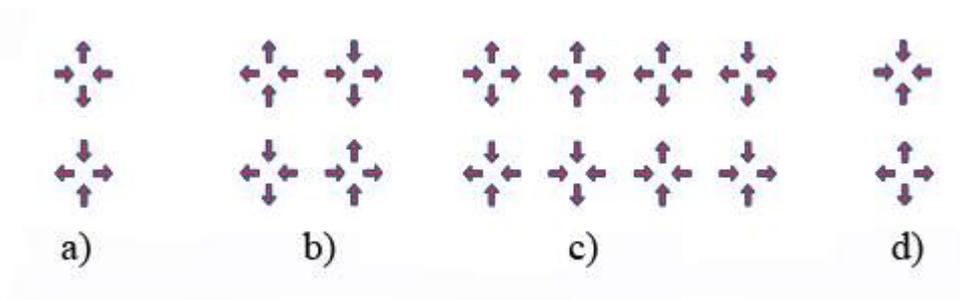


Figura 3.11: As dezesseis possíveis configurações para o conjunto de quatro nanoilhas magnéticas em um vértice : a) e b) configuração de mínima energia com dois spins apontando para dentro e dois apontando para fora ("two-in two-out"), c) uma configuração que viola a regra do gelo ("three-in one-out" e "three-out one-in"), d) estados mais energéticos ("4-in" e "4-out") [15]

Cada vértice possui 4 ilhas e cada uma com dois estados magnéticos possíveis (se tratando de monodomínio) isso dá um total de 16 configurações possíveis para cada vértice. A Figura 3.12 representa as possíveis topologias de um ponto de vista energético um pouco mais preciso e atentando ao fato de que embora nos gelos artificiais quando a regra do gelo é satisfeita as geometrias que seguem esta regra não são energeticamente equivalentes **diferente** dos gelos de spin naturais [21].

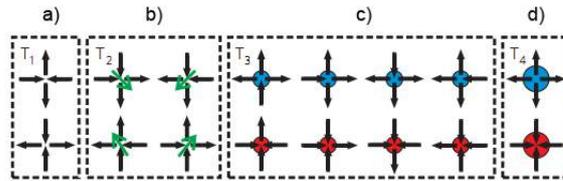


Figura 3.12: Figura representativa do funcionamento da regra do gelo para gelos de spin artificiais a) e b) são estados não excitados em b) e d) são violações da regra de gelo proporcionando uma excitação na rede do sistema [14]

3.3.2 Monopólos magnéticos em gelos de spin

Gelos de Spin foram identificados como um ordenamento magnético muito peculiar quando foi observado que este não sofria uma transição de fase para temperaturas muito baixas ($T \rightarrow 0K$) como nos vidros de spin. De fato verificou-se que gelos de spin possuíam uma **entropia residual** a baixa Temperatura [4], que tem um valor bem próximo da entropia Pauling para gelo de água, $S \approx S_P = (1/2)\log(3/2)$ por Spin. Entropia de Pauling mede a enorme degenerescência do estado fundamental do gelo da água decorrente das chamadas "regras do gelo" exibidas nas Figuras 3.11 e 3.12. No contexto de gelo de spin, a sua observação implica uma degeneração de ordem macroscópica em seu estado fundamental, para obedecer a "regra de gelo" em que dois spins apontam para dentro de cada vértice da estrutura de diamante, e dois para fora. As excitações do estado fundamental da rede são ocasionadas por possíveis violações da regra do gelo que tem como consequência a criação de monopólos magnéticos de perspectiva da física aparentemente local do ordenamento magnético de gelo de spin, o aparecimento de monopólos à primeira vista é um fato extremamente surpreendente representado na Figura 3.13.

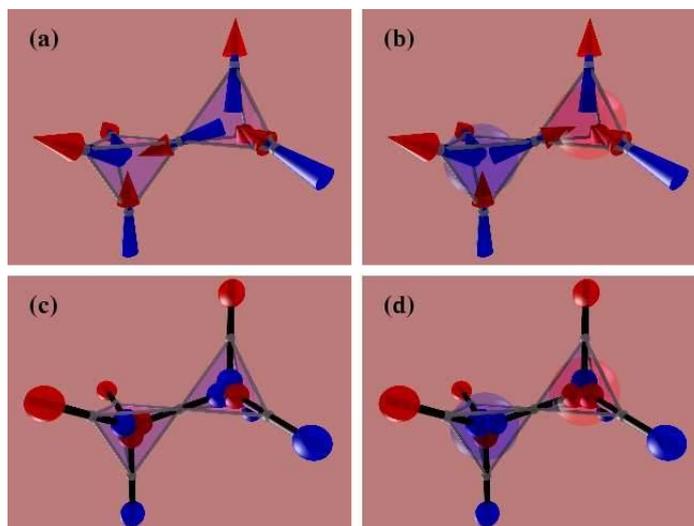


Figura 3.13: Figura representativa do funcionamento da regra do gelo a) e c) são estados não excitados em b) e d) temos uma violação da regra de gelo ocasionando um estado excitado e consequente mente um polo de monopólos magnéticos saturados em sentidos opostos ("cargas" magnéticas de sentido contrário [12]

A inversão de um único dipolo sobre o estado fundamental cria uma violação da regra do gelo e consequentemente a criação de um par de monopólos magnéticos representado na Figura 3.14. A inversão de mais dipolos criam cadeias de spins ("corda") apontando da "carga" positiva para a "carga" negativa.

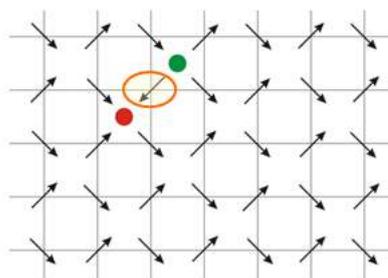


Figura 3.14: Figura ilustrando a inversão de um dipolo e consequentemente a criação dos pares de monopólos em uma rede quadrada

Nos gelos de spin artificiais, a corda que liga os pares de monopólos é energética, em contraste ao gelo de spin natural onde os monopólos são ligados por cordas não energéticas.

Essa é a diferença fundamental entre os monopólos de Dirac e o de Nambu: os monopólos de Dirac são ligados por uma corda não energética, enquanto no de Nambu a corda é energética.

obs: o termo "carga" aqui se refere ao par energético de monopólos magnéticos que se encontram saturados em sentidos opostos o termo carga positiva seria para o monopólo saturado no estado "up" e o termo carga negativa seria para o monopólo saturado no estado "down", estes tem liberdade para se propagar pela rede, e quando ocorrem o encontro entre os dois estes realizam um processo parecido com os buracos e elétrons de condução em semicondutores, aniquilando-se e caracterizando um processo de relaxação do sistema [REF]. Um vídeo com uma descrição qualitativa de grande qualidade sobre os monopólos magnéticos em gelos de spin se encontra neste endereço: <https://www.youtube.com/watch?v=bLRQsp8b2C4>

Os objetivos deste projeto de pesquisa foram essencialmente três:

- 1) Aprender os métodos de nanofabricação por litografia de feixe de elétrons para produção de nanoestruturas metálicas magnéticas.
- 2) Caracterizar estas nanoestruturas litografadas estruturalmente quanto à morfologia e topografia afim de dominar aperfeiçoar os procedimentos de fabricação para obtenção de nanoestruturas com tamanho e arranjo controlados.
- 3) Realizar caracterizações magnéticas por meio de magnetometria Kerr e magnetometria de força magnética para observar os comportamentos magnéticos das nanoestruturas fabricadas.

Capítulo 4

Fabricação das amostras

Neste capítulo da dissertação será descrito o processo de fabricação e caracterização das amostras de forma detalhada atentando para cada etapa dos processos envolvidos. As instalações do CBPF utilizadas na fabricação foram respectivamente a Sala Limpa, o sistema de litografia por feixe de elétrons e o sputtering no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas.

4.1 Procedimentos de Fabricação

A litografia se resume em um conjunto de técnicas que tem por objetivo a criação e aperfeiçoamento de padrões topográficos em materiais de interesse o proceso de fabricação está esquematizado no fluxograma na Figura 4.1.

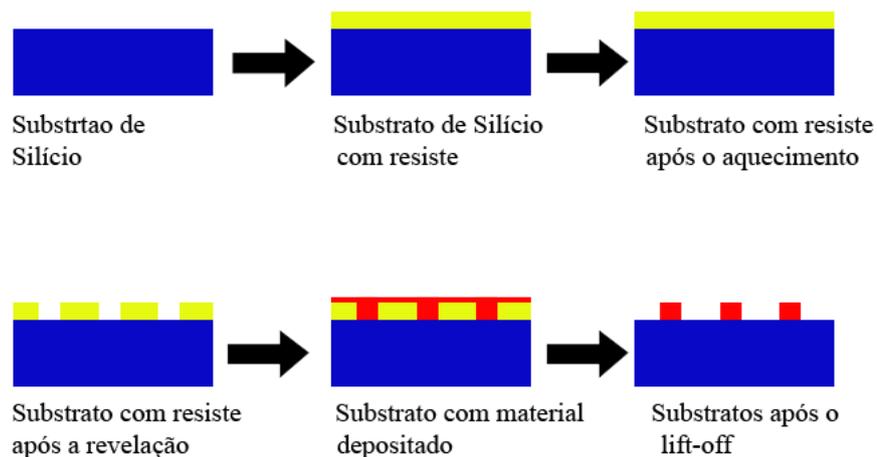


Figura 4.1: Fluxograma do processo de fabricação das amostras.

A litografia por feixe de elétrons é uma técnica especializada para criação de padrões extremamente pequenos, requisitado, por exemplo, na pesquisa de novos dispositivos e materiais nanoestruturados, a foto do equipamento de litografia por feixe de elétrons se encontra na Figura 4.2. Derivada dos microscópios eletrônicos de varredura, a técnica pode ser resumida em expor uma superfície a um feixe de elétrons com o microscópio devidamente configurado (foco, distância de trabalho, corrente do feixe, parâmetros de área, linha e curva) sobre um material depositado previamente no substrato [5]. O material depositado (resiste) possui a propriedade de ser sensível ao feixe de elétrons o que proporciona na etapa posterior (revelação) a retirada (ou a permanência) de partes do mesmo sobre o substrato.

Após a exposição e revelação realiza-se a deposição do material a ser estudado. Neste trabalho foram depositados Titânio e Permalloy. O titânio foi depositado primeiro, pois o Permalloy não possui uma aderência excelente quando depositado diretamente sobre o substrato de Si. Depositando uma camada muito fina de Ti sobre o Si e em seguida realizando o depósito de Permalloy a adesão é eficaz e o material não se solta no processos de fabricação.

Feito isto retiramos a parte restante do resiste para que permaneça apenas o material a ser estudado, no formato dos padrões topográficos definidos anteriormente na etapa de exposição. Primeiramente é necessário selecionar um substrato.

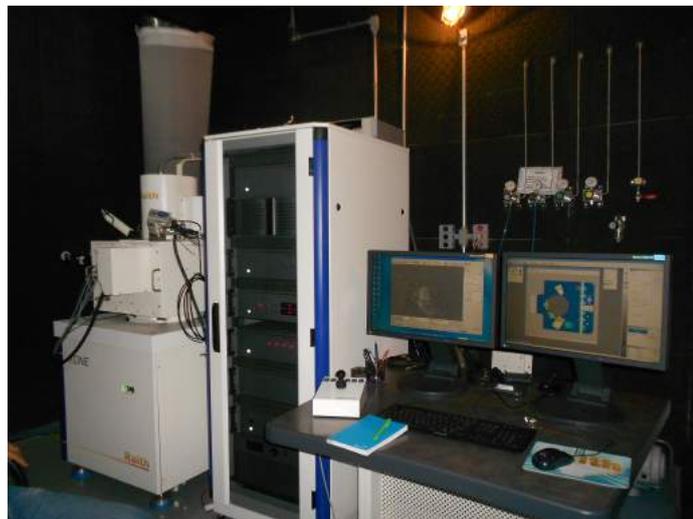


Figura 4.2: Raith eLine - Sistema de nanolitografia por feixe de elétrons.

4.1.1 Substratos

O substrato será a base para todo o processo da fabricação da amostra. A descrição de cada substrato disponível para utilização na fabricação das amostras é realizada abaixo:

a) substrato de silício tipo n (**Si - n**) consiste em um filme de silício com heteroátomos em sua rede (um dopante com um número superior de elétrons na camada de valência que a do silício) no caso o elemento dopante é o Fósforo.

b) substrato de silício tipo p (**Si - p**) consiste em um filme de silício com heteroátomos em sua rede (um dopante com deficiência de elétrons na camada de valência com respeito ao silício) no caso o elemento dopante Boro.

c) substrato de óxido de silício (**SiO₂**) consiste em um filme de silício com uma camada de óxido de silício (200 *nm*).

Experimentalmente em termos de aderência do material a ser depositado, a deposição tem aderência mais eficiente quando se utiliza o substrato com a camada de óxido de silício, motivo que levou a escolha da utilização do mesmo. Após a escolha do substrato é realizada a deposição do resiste.

Antes de depositar o resiste no substrato é feito um tratamento térmico no mesmo em uma placa térmica aquecida previamente a temperatura de 180 graus célsius. Este tratamento tem o intuito de retirar umidade e demais impurezas voláteis existentes no substrato, o processo de contato térmico entre o substrato e a placa tem duração de cinco minutos. A placa térmica é mostrada na Figura 4.3.



Figura 4.3: Placa Aquecedora do LABNANO - CBPF.

4.1.2 Resiste

O resiste utilizado neste trabalho foi o Polimetilmetacrilato (PMMA). O PMMA foi um dos primeiros materiais desenvolvidos para a litografia por feixe de elétrons. O PMMA é utilizado para e-beam positivo padrão e é um dos resistes de mais alta resolução disponível.

Os resistes são classificados de acordo com o seu funcionamento como **positivo** quando a parte sensibilizada pelo feixe de elétrons deixa o substrato após o processo de revelação, ou **negativo**, quando a parte sensibilizada pelo feixe de elétrons permanece no substrato após o processo de revelação.

A próxima etapa do processo é retirar substrato da placa e esperar este esfriar. O processo de deposição do resiste no substrato é relativamente simples, após a realização dos procedimentos anteriores coloca-se o substrato no *spin coater* (ou *spinner*), mostrado na Figura 4.4.



Figura 4.4: *Spin Coater* do LABNANO - CBPF.

Esta máquina tem como função rotacionar o substrato com velocidade de rotação (RPM) e tempo (em segundos) definidos previamente pelo usuário tornando possível depositar uma camada de resiste sobre o substrato com certa espessura de acordo com a necessidade do usuário. Após a definição dos parâmetros velocidade de rotação e tempo de duração no spinner despeja-se o resiste sobre o substrato e a máquina tem seu funcionamento iniciado. A espessura da camada de resiste utilizada nos experimentos a serem descritos nesta dissertação foi de 120nm, obtida com os seguintes parâmetros definidos no spinner: tempo 1 minuto, velocidade de rotação 10000 RPM.

Após depositar o resiste no substrato é feito novamente um tratamento térmico no substrato na placa térmica, a temperatura de 180 graus célsius. Este tratamento tem por finalidade fixar o resiste aumentar a homogeneidade da camada depositada e também para não causar danos ao equipamento de nanolitografia.

Quando esse procedimento não é realizado pode ocorrer à separação de partículas do resiste durante o processo de carregamento da amostra e conseqüentemente a contaminação da câmara e do canhão do microscópio causando sua degradação. Este procedimento é aconselhado pelos fabricantes do equipamento e também por outros grupos de pesquisa que fazem utilização do mesmo microscópio, com a finalidade de preservar o equipamento e obter os melhores resultados possíveis durante a litografia. O processo de contato entre o substrato e a placa térmica agora tem duração de dez minutos.

4.1.3 Clivagem

Próxima etapa é o processo de **clivagem** do substrato para separá-lo em partes menores e em seguida inserir no sistema de nanolitografia. O processo de clivagem consiste em separar o substrato com o resiste devidamente depositado em partes menores, utiliza-se de uma caneta com uma ponta de diamante e com a ponta atritamos a parte trás do substrato, depois se aplica uma pequena pressão ao substrato na parte de frente (coincidindo com a parte atritada).

4.1.4 Exposição ao feixe de elétrons

Agora é realizado o processo de carregamento da amostra no sistema de nanolitografia é fundamental a utilização de luvas para não contaminar o porta amostra com umidade e gordura proveniente das mãos do usuário. Carregada amostra é preciso ajustar alguns parâmetros do sistema de nanolitografia como a voltagem de aceleração, abertura da lente objetiva e distância de trabalho.

A configuração utilizada neste trabalho foi de 20kv-10 μ m-10mm. Posteriormente, é preciso medir a corrente do feixe de elétrons do microscópio, para isto utiliza-se um coletor de corrente conhecido por copo de faraday (*faraday cup*) que está presente no microscópio, ajusta-se o foco, brilho, contraste e astigmatismo depois se mede o valor da corrente do feixe de elétrons, a corrente média utilizada neste trabalho é de 45 pA.

Realizados estes ajustes seleciona-se um dos substratos carregados no microscópio, é feito um ajuste de origem e de ângulo depois disso procura-se por alguma possível partícula que possa servir como referência para fazer ajuste de foco, brilho, contraste e astigmatismo no substrato (mais precisamente no resiste) depois de ajustado utiliza-se da técnica de criar um ponto ("dot") exibido na Figura 4.5.

A criação de um "dot" consiste em fixar o feixe sobre um certo ponto da amostra e conseqüentemente depositar carbono no ponto especificado, a

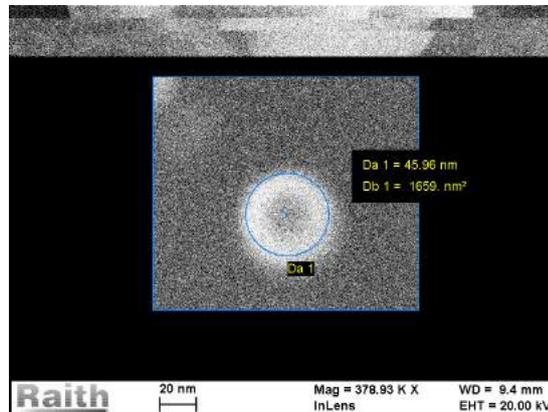


Figura 4.5: Ponto de referência feito na amostra devido a parada do feixe sobre um ponto especificado "dot".

finalidade deste ponto é servir como referência da qualidade dos parâmetros ajustados anteriormente e também serve para realizar outros possíveis ajustes tomando o próprio dot como referência.

obs: em adição ao "dot" existe outra técnica extremamente eficiente para a fabricação das amostras, o teste dos três pontos que consiste na criação de três dots na amostra em posições específicas para garantir a qualidade do processo de nanolitografia, depois disso se alinha o campo de escrita do microscópio (write field).

Realizados os processos descritos é feito um teste de dose, com o objetivo a obtenção da dose adequada a ser utilizada durante a litografia. O teste de dose consiste em utilizar um pequeno padrão topográfico e fazer repetições deste padrão com fatores de dose distintos.

A dose é definida como unidade de carga por unidade de área, consistindo de um ponto de vista qualitativo na quantidade de elétrons incidindo em uma determinada área. Depois da avaliação visual dos padrões topográficos existentes após a exposição, é realizada uma escolha da dose adequada com base na qualidade das nanoestruturas visualizadas. Esta dose será utilizada na exposição de outro substrato com o resiste depositado sob as mesmas condições para fabricação de amostras futuras.

Teste de dose

Ao realizar uma exposição utilizando sistema de nanolitografia é definida uma dose de referência, no caso a dose configurada como referência é de 250 (micro Coulomb por cm^2) cada uma das repetições do padrão terá um fator de dose diferente iniciando de 1 até 0.5 com intervalos de 0.05 para cada fator. Exemplificado se fizermos um teste de dose com o fator de dose variando de 1 até 0.7 com intervalo de 0.05 teremos sete padrões topográficos com doses sete doses distintas com valores de $250 \mu C/cm^2$, $237.5 \mu C/cm^2$, $225 \mu C/cm^2$, $212.5 \mu C/cm^2$, $200 \mu C/cm^2$, $187.5 \mu C/cm^2$, $175 \mu C/cm^2$. Quando a dose utilizada não é adequada pode acontecer como na Figura 4.6.

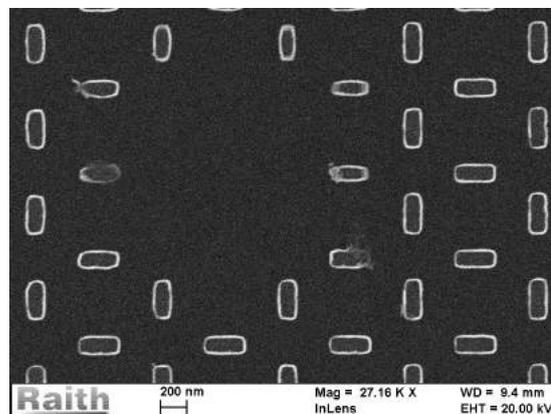


Figura 4.6: Exemplo de dose ruim, as nanoestruturas não ficaram na forma desejada devido a dose utilizada.

O feixe de elétrons incide no PMMA, os elétrons interagem com o material e como consequência dessa interação as cadeias poliméricas do PMMA são decompostas em partes menores (diz-se que a região do resiste que foi exposta ao feixe foi sensibilizada por este) que deixarão o substrato após o processo de revelação. Realizado o processo de exposição sobre resiste pelo feixe de elétrons com os padrões topográficos pré-definidos, com a respectiva dose é feito o processo de revelação.

4.1.5 Revelação

O processo de revelação consiste em depois de retirar a amostra devidamente sensibilizada pelo feixe de elétrons, inserir esta em uma solução para que a parte sensibilizada seja removida, o revelador utilizado foi o revelador do fabricante do microscópio. Coloca-se uma quantidade de revelador em um recipiente e depois se coloca a amostra neste, feito isso é deixada a amostra em contato com o revelador por em média 30 segundos. Depois de deixar a amostra em contato com o revelador é necessário parar o processo de revelação, isto é feito colocando a amostra em uma solução também fornecida pelo fabricante conhecida como "stopper". Em outro recipiente coloca-se uma quantidade dessa solução e depois se coloca a amostra por em média 15 segundos. Após os processos descritos anteriormente retiramos a amostra do recipiente, coloca-se a amostra em contato com um jato de nitrogênio para retirar possível umidade devido o contato com revelador e com o *stopper*. Existe uma etapa de inspeção do substrato no microscópio para ter certeza de que os padrões foram devidamente expostos. A inspeção consiste em carregar a amostra novamente no microscópio, visualizar o resultado da revelação e comprovar ou não se a exposição e a revelação tiveram os resultados esperados.

Recomenda-se a mudança do valor do EHT (5kV) no microscópio para a inspeção para não causar uma nova exposição e como consequência retirada de resiste em locais do substrato não desejados. Após a inspeção é realizado o processo de deposição do material desejado no substrato, nesta etapa utilizou-se a técnica de *sputtering*.

4.1.6 Sputtering ou Pulverização catódica

A deposição por *Sputtering* é um processo pelo qual átomos são ejetados de um material, um alvo sólido, devido ao bombardeio do alvo por partículas energéticas, no caso íons de Argônio, arrancando as partículas do alvo e as depositando sobre o substrato, basicamente um processo de difusão de partículas. Os íons positivos que se chocam com o cátodo (parte negativa) geram dois efeitos: *Sputtering*, Elétrons secundários. Elétrons secundários mantém o gás ionizado (plasma) [20]. O Sputtering utilizado foi o do laboratório de nanoestruturas do CBPF exibido na Figura 4.7.



Figura 4.7: *Sputtering* AJA do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do CBPF.

A pressão utilizada na câmara de deposição é um parâmetro de extrema importância para impedir que o filme apresente rugosidades e outros defeitos de formação indesejados. Utilizamos a pressão de base com o valor médio de $6 \cdot 10^{-8}$ torr. Outro parâmetro que também é de extrema importância é a taxa de deposição que em conjunto com o tempo de duração do processo do sputtering determinam a espessura do material depositado sobre o substrato.

Os materiais que foram depositados nas amostras apresentadas neste trabalho foram: Titânio e Permalloy. O conjunto dos elementos constituintes da amostra fica da seguinte forma: substrato, camada de PMMA, camada de Titânio, camada de Permalloy. As espessuras da camada de Titânio e Permalloy são respectivamente de 5 nm e 25 nm. O Sputtering pode ter o seu funcionamento esquematizado pelo diagrama na Figura 4.8.

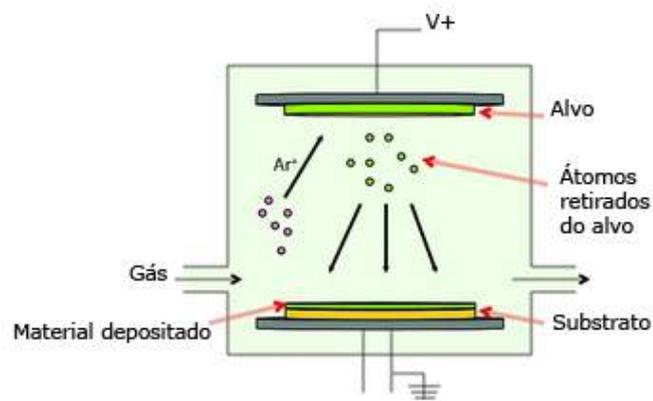


Figura 4.8: Diagrama ilustrativo do funcionamento do *sputtering*.

4.1.7 *Lift-off*

Realizados todos os processos descritos acima é necessário agora retirar o PMMA restante na amostra e deixar apenas o substrato e as nanoestruturas, este é o processo de *Lift-off*. O processo de *Lift-off* consiste em introduzir a nossa amostra após a deposição em um recipiente contendo uma solução ultra pura (P.A) de acetona. A acetona irá reagir com o PMMA fazendo com que este seja removido da amostra deixando no substrato apenas o que é desejado ou seja as nanoestruturas, este processo tem duração média de 30 minutos representado na Figura 4.9.



Figura 4.9: Foto de um processo de *Lift-Off*.

Outra forma de fazer o *Lift-off* é colocar a amostra em um recipiente com acetona por 25 minutos, depois em outro recipiente com acetona por 5 minutos e depois em um recipiente com álcool isopropílico por mais 5 minutos, este último tem como objetivo retirar a acetona da amostra. Esta forma alternativa se mostrou mais eficiente do que a descrita anteriormente na retirada de materiais indesejados (vestígios de metal em locais indesejados e também vestígios de PMMA).

Toda esta descrição do processo de fabricação das amostras pode ser resumida na Figura abaixo (4.10).

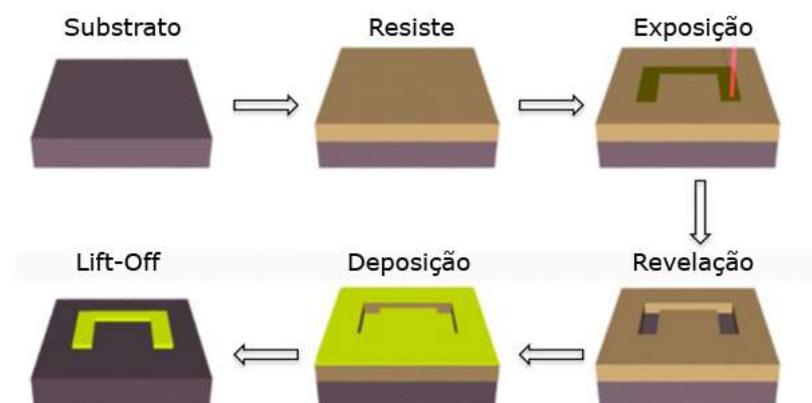


Figura 4.10: Esquema do processo de fabricação das amostras.

4.1.8 Resultados das Amostras Fabricadas

Nesta parte da dissertação serão apresentados resultados de testes realizados para a fabricação de amostras e posteriormente os resultados das amostras definitivas. A nanofabricação é um processo extremamente complexo e delicado que demanda muitos testes e muitas horas de uso do equipamento para encontrar as condições adequadas à serem usadas para fabricação das amostras definitivas. Nesta dissertação quando é dito que a amostra é do tipo gelo de spin significa que esta é composta por um conjunto de nanoilhas magnéticas que podem ser decomposta em dois conjuntos de nanoilhas, um com ilhas na direção vertical e outro na direção horizontal, como exibido na Figura 4.11.

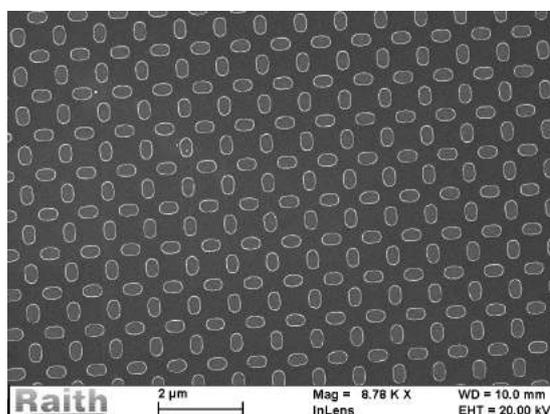


Figura 4.11: Primeira amostra fabricada a ter o resultado próximo ao desejado obtida em 14/09/2014.

Esta amostra foi produzida usando um padrão topográfico desenhado no sistema GDSII do eLine.

A Figura 4.12 mostra um esquema do design feito em GDSII, com ilhas verticais e horizontais. Cada ilha tem dimensões de 300 nm x 100 nm. Neste padrão a separação vertical e horizontal entre as ilhas é a mesma, ou seja, a razão de aspecto, a razão entre a distância horizontal e vertical de separação entre as ilhas, é unitária.

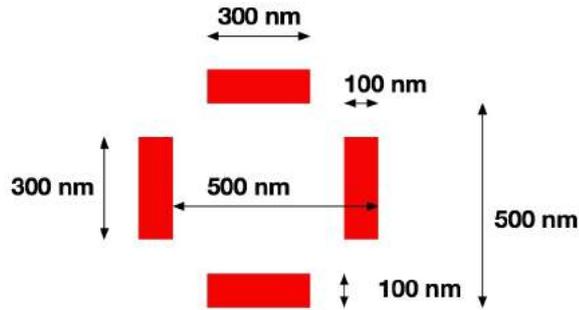


Figura 4.12: Design GDSII dos padrões topográficos pré definidos e usados para exposição no sistema de litografia.

Foram feitas também amostras com diferentes razões de aspecto. A Figura 4.13 ilustra o padrão topográfico destas novas geometrias onde as razões de aspecto são iguais a $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$. Chamaremos estas amostras de RAIZ 2, RAIZ 3 e RAIZ 4 respectivamente.

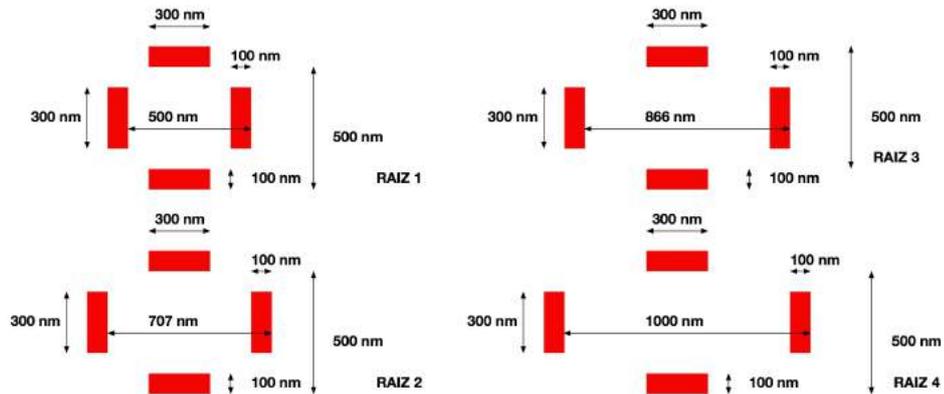


Figura 4.13: Design GDSII dos padrões topográficos pré definidos variando a razão de aspecto.

A Figura 4.14 mostra uma ampliação de uma região da mesma amostra mostrada anteriormente (Figura 4.11), com as dimensões verticais e horizontais de algumas das nanoilhas. Como podemos observar, as ilhas possuem

aproximadamente 268 nm x 451 nm, e a separação entre elas é de 959 nm na direção vertical e 952 nm na horizontal. Estas dimensões diferem das dimensões utilizadas no design inicial. Isso indica que a dose utilizada na fabricação não foi adequada.

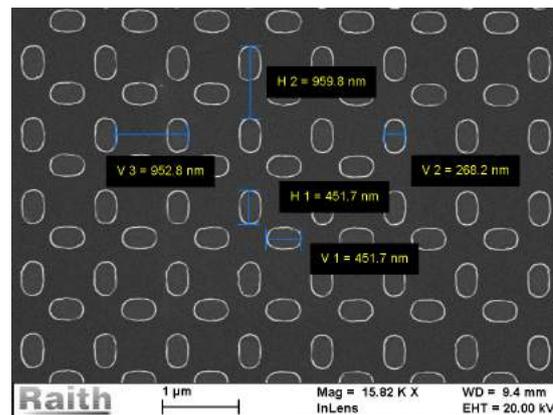


Figura 4.14: Detalhes da amostra exibida anteriormente mostrando a distância entre as ilhas além do comprimento e a largura das mesmas.

A dose do processo de fabricação teve que ser ajustada através de um teste de um novo teste de dose. Após a otimização da dose foram fabricadas novas amostras.

A Figura 4.15 mostra o resultado de um conjunto de nanoilhas com célula unitária com razão de aspecto $\sqrt{2}$, após o novo ajuste de dose. Como podemos observar, as dimensões verticais e horizontais de algumas das nanoilhas são de aproximadamente 300 nm x 130 nm, a separação entre elas agora é de aproximadamente 468 nm na direção vertical e 688 nm na horizontal. Estas dimensões ainda diferem das dimensões utilizadas no design inicial mas estão muito mais próximas. Além disso, nota-se claramente que as ilhas tem um aspecto mais próximo ao do design inicial, ou seja ilhas com cantos menos arredondados. O mesmo pode ser observado nas Figuras 4.16 e 4.17, para outro conjunto de nanoilhas com razão de aspecto $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$ respectivamente.

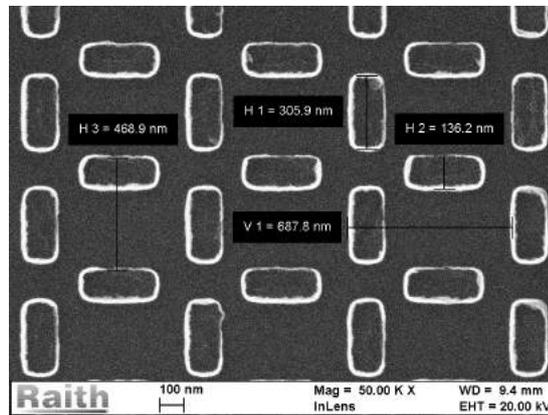


Figura 4.15: Amostra do tipo spin ice com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).

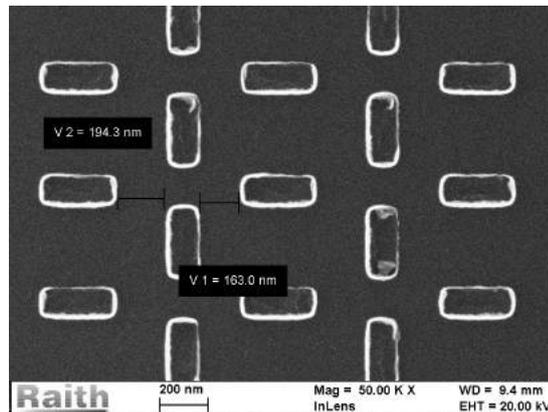


Figura 4.16: Amostra do tipo spin ice com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3).

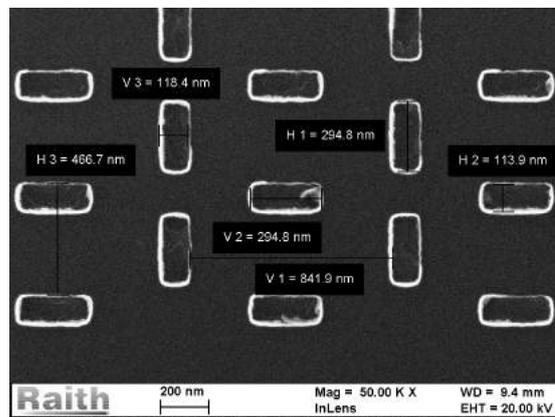


Figura 4.17: Amostra do tipo spin ice com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4).

4.1.9 Amostras Fabricadas e Caracterizadas - Imagens

Com base nos ajustes de dose realizados, foram fabricadas amostras tipo spin ice com três razões de aspecto diferentes,

A Figura 4.18 mostra o conjunto de nanoilhas com célula unitária em formato retangular e razão de aspecto $\sqrt{2}$. Podemos observar as dimensões verticais e horizontais de algumas das nanoilhas, muito próximas do design inicial. Informações sobre as dimensões das ilhas são encontradas nas figuras 4.19 e 4.20.

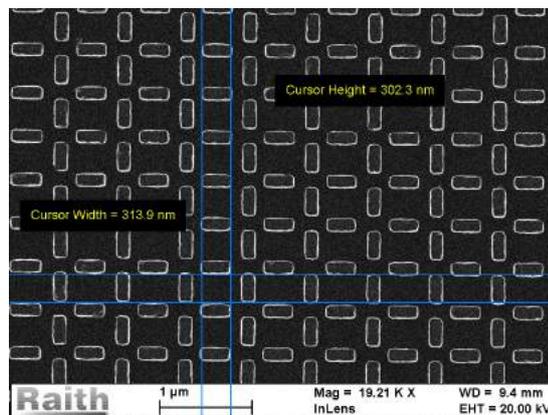


Figura 4.18: Amostra definitiva com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).

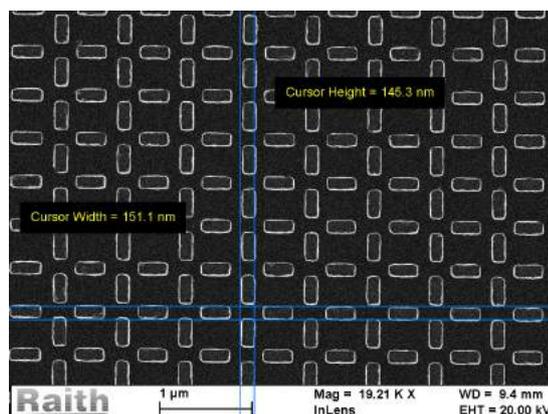


Figura 4.19: Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.18.

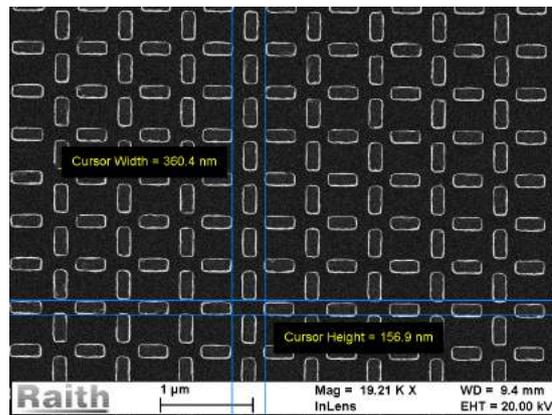


Figura 4.20: Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.18.

A Figura 4.21 mostra o conjunto de nanoilhas com célula unitária em formato retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ indicando as dimensões verticais e horizontais de algumas das nanoilhas. Outras informações com respeito as dimensões das ilhas são encontradas nas figuras 4.22 e 4.23

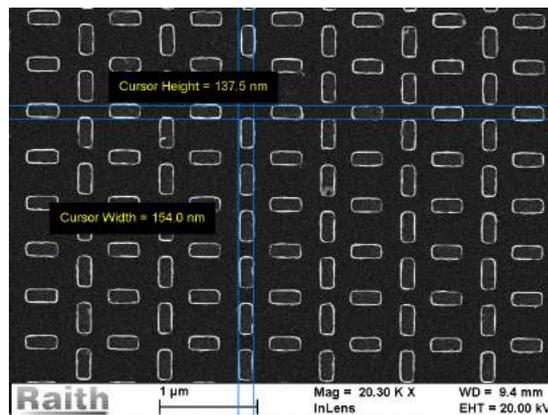


Figura 4.21: Amostra definitiva com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3).

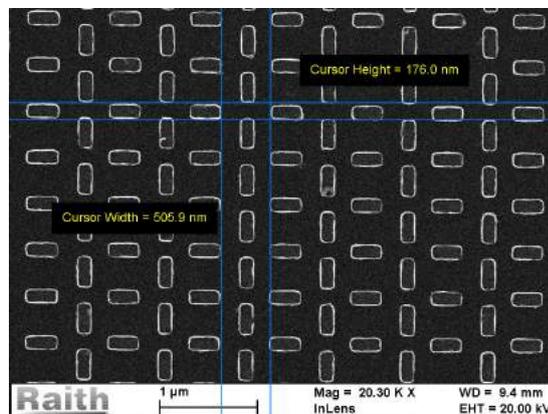


Figura 4.22: Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.21.

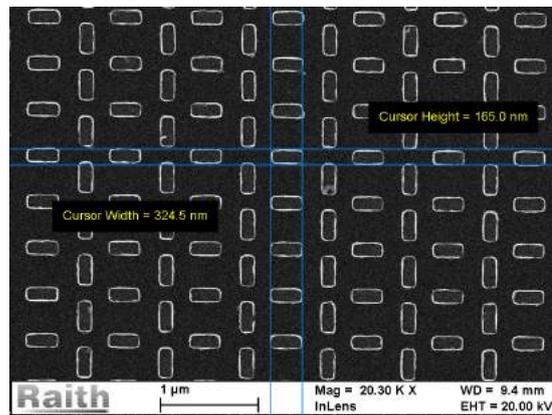


Figura 4.23: Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.21.

A Figura 4.24 mostra o conjunto de nanoilhas com célula unitária em formato retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$, indicando as dimensões verticais e horizontais de algumas das nanoilhas. Outras informações com respeito as dimensões das ilhas são encontradas nas figuras 4.25 e 4.26

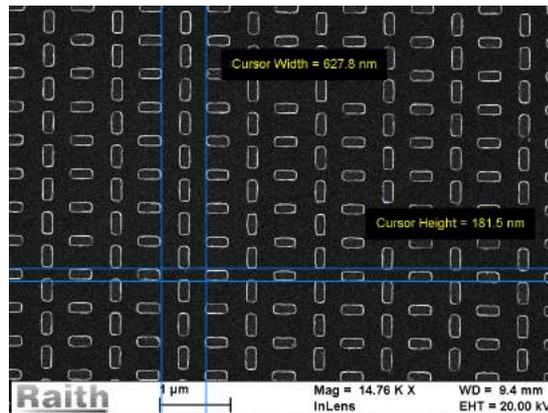


Figura 4.24: Amostra definitiva com célula unitária retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4).

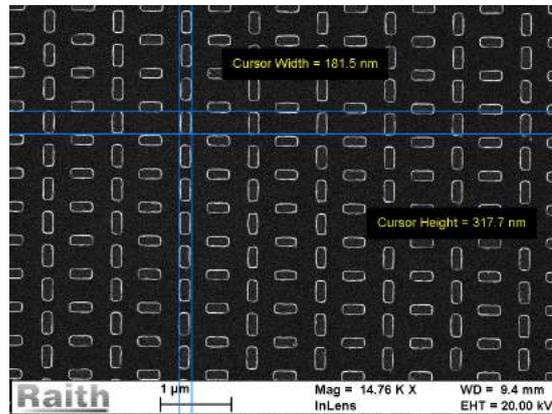


Figura 4.25: Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.24.

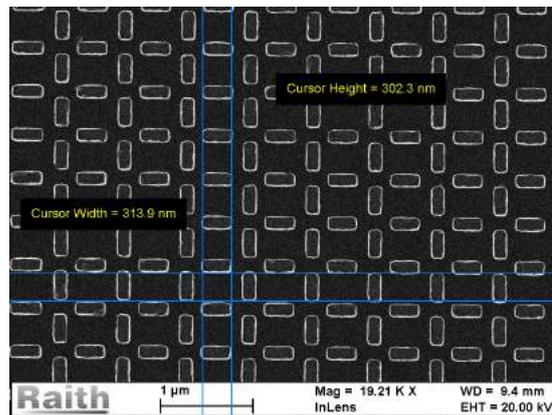


Figura 4.26: Detalhes da mesma amostra exibida na Figura 4.24.

Além das amostras contendo nanoilhas, fabricamos amostras contendo conjuntos de discos arrançados em forma de matriz. Cada nanodisco foi projetado para ter diâmetro de $1\ \mu\text{m}$, conforme mostra a Figura 4.27.

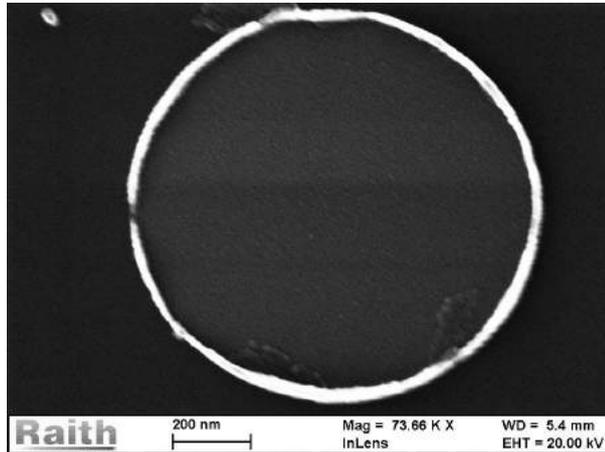


Figura 4.27: Figura de um Nanodisco.

Estes discos estão arrançados em forma de matriz cujo espaçamento é de $1\ \mu\text{m}$ também, conforme mostra a Figura 4.28.

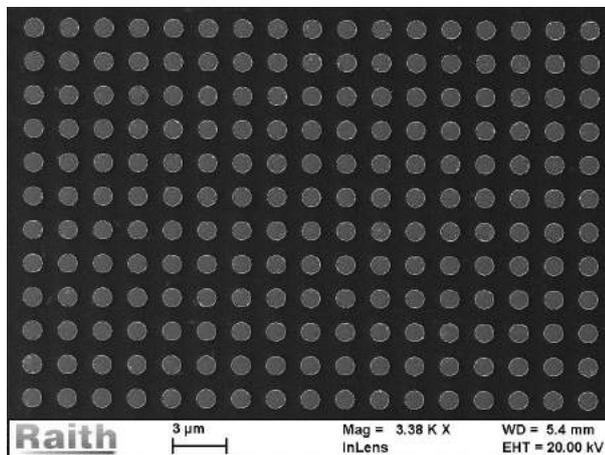


Figura 4.28: Figura de um arranjo matricial de nanodiscos.

Este conjunto final de amostras foi utilizado para a realização de medidas de microscopia de força atômica e magnética, e para medidas de magnetometria óptica de efeito Kerr. No próximo capítulo iremos exibir os principais resultados destas caracterizações.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas nas amostras deste trabalho e também serão apresentados os resultados obtidos. Para cada técnica de caracterização utilizada, será feita uma descrição da mesma seguida da apresentação de resultados obtidos. A interpretação dos resultados será feita no final do capítulo.

5.1 Caracterização das amostras

As técnicas utilizadas foram: magnetometria óptica de efeito Kerr, mas conhecida como MOKE, e a microscopia de força atômica e magnética.

5.1.1 Magnetômetro MOKE (Efeito Magneto-Ótico)

Os efeitos magneto-óticos são conhecidos há mais de um século através de trabalhos de Michael Faraday e do reverendo John Kerr. Faraday observou que um feixe de luz polarizada linearmente muda a polarização quando se propaga em um meio na presença de um campo magnético. O efeito equivalente na reflexão é chamado de efeito Kerr. Estas foram às primeiras pesquisas envolvendo os efeitos de um meio magnetizado na polarização da luz transmitida e refletida. O efeito Kerr é muito útil para estudar o magnetismo de materiais nanoestruturados e filmes finos devido à luz possui profundidade de penetração de 20 nm. Entretanto o *MOKE* fornece apenas resultados qualitativos devido à dificuldade do cálculo do volume da amostra seja ela um material nanoestruturando, ou seja, ela um filme fino. [6]

O efeito magneto-ótico é caracterizado pela mudança de polarização da luz na reflexão em um meio magnético. Desta forma, a luz plano-polarizada refletida em uma superfície magnética torna-se elipticamente polarizada, com

seu eixo maior ligeiramente girado em relação à direção inicial da polarização.

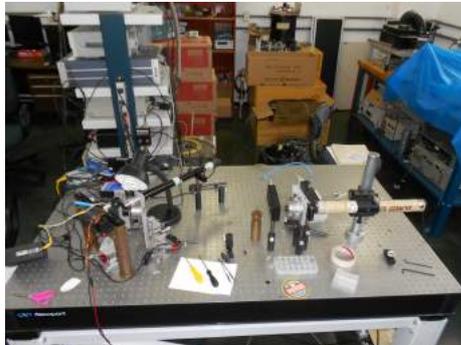


Figura 5.1: MOKE do laboratório de magneto-ótica do CBPF.

A montagem experimental do magnetômetro MOKE é classificada de acordo com a componente da magnetização a qual é sensível em relação ao plano de incidência da luz. A divisão mais comum são três configurações distintas, a saber: longitudinal, transversal, polar. A orientação relativa à superfície da amostra e o plano de incidência caracterizam a configuração do magnetômetro. O magnetômetro que foi utilizado nas medidas deste trabalho foi montado na configuração **polar**. A montagem experimental é mostrada na Figura 5.1.

Modo Longitudinal

No modo longitudinal a magnetização está no plano da amostra e perpendicular ao plano incidente. Neste modo de operação a luz experimenta a rotação Kerr sobre a reflexão da superfície magnética, mas o efeito Kerr depende do ângulo de incidência.[6]

Modo Transversal

No modo transversal, a magnetização está no plano da amostra e perpendicular ao plano de incidência. Neste modo de operação não há mudança no plano de polarização da luz refletida em relação à luz incidente. Ela não produz nenhuma rotação Kerr, mas apenas uma mudança na intensidade da luz incidente que pode ser usada para estudar o comportamento magnético da amostra. [6]

Modo Polar

A magnetização é perpendicular ao plano da amostra e paralela ao plano de incidência.

Um diodo laser é usualmente utilizado como fonte de luz incidente. A área medida é determinada pelo tamanho do "spot", que é da ordem de 10 nm. Um ímã é utilizado como provedor de campo magnético externo. A luz do diodo passar por um polarizador que polariza linearmente a luz. A luz polarizada é então guiada de encontro a amostra utilizando-se espelhos refletores. A luz refletida da amostra é guiada para um prisma Wollaston, no qual é decomposta em duas componentes polarizadas linearmente e ortogonais, esquematizado na Figura 5.2. [6]

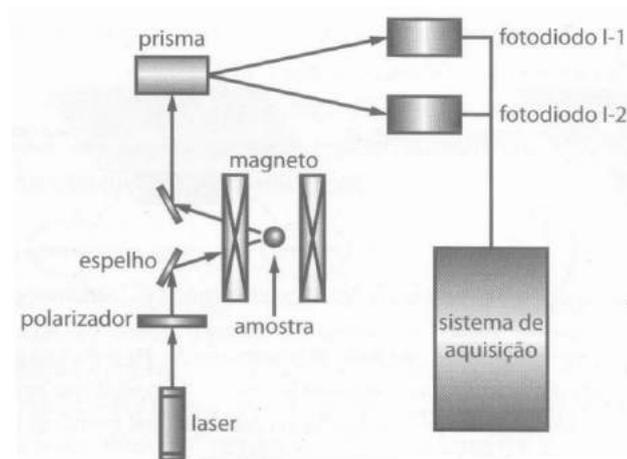


Figura 5.2: Representação esquemática do magnetômetro MOKE no modo polar.

5.1.2 Medidas no MOKE

Nesta parte da dissertação são exibidas as curvas de histerese de algumas das amostras produzidas. Primeiro exibimos as curvas medidas para as nanoestruturas em forma de spin ice, ou seja, as nanoilhas. As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram estas curvas de histerese medidas para as amostras com razões de aspecto $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$ respectivamente.

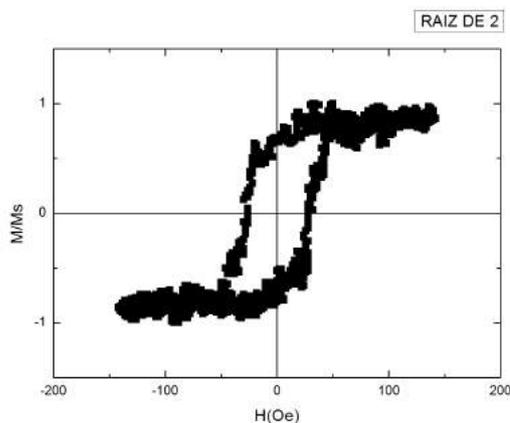


Figura 5.3: Curva de Histerese da estrutura tipo gelo de spin em forma retangular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).

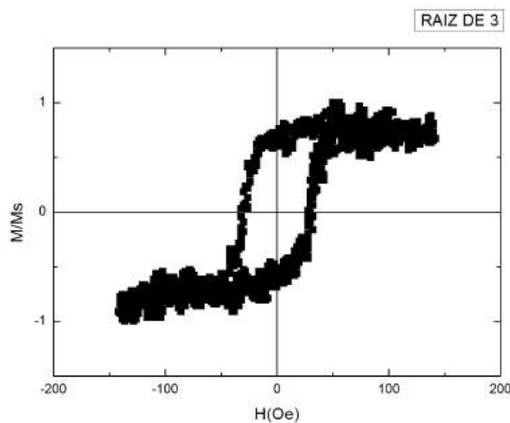


Figura 5.4: Curva de Histerese da estrutura tipo gelo de spin em forma retangular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3).

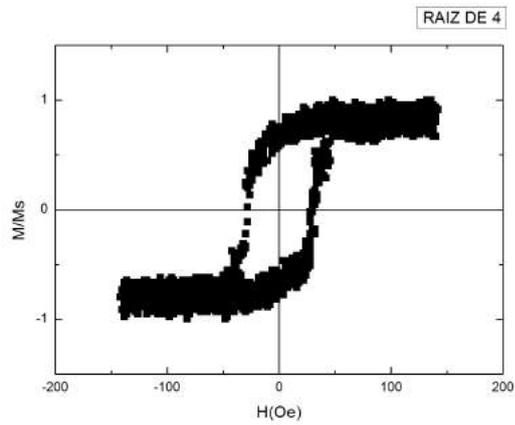


Figura 5.5: Curva de Histerese da estrutura tipo gelo de spin em forma retangular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4).

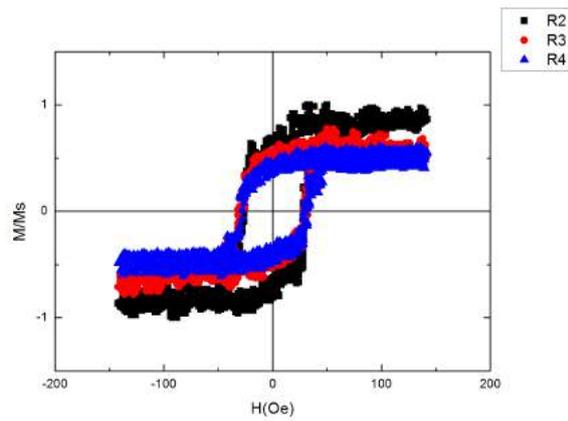


Figura 5.6: Curva de histerese combinada para três estruturas com diferentes razões de aspecto.

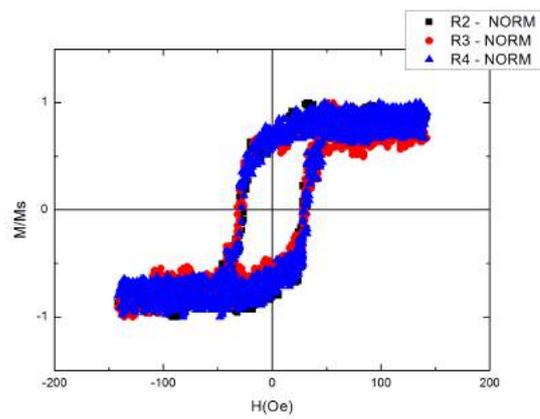


Figura 5.7: Curva de histerese combinada das três estruturas - com os respectivos fatores de normalização

Foram medidos também os nanodiscos. A Figura 5.8 mostra a curva de histerese característica destes nanodiscos.

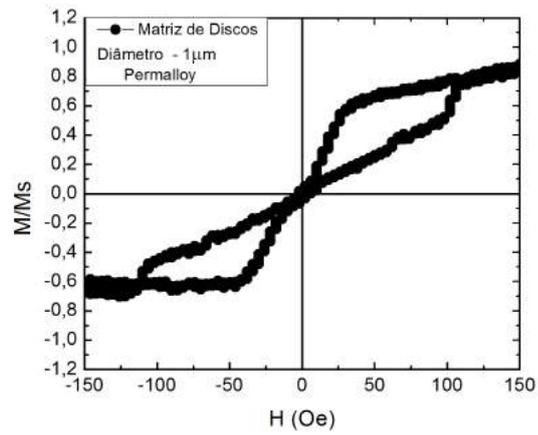


Figura 5.8: Curva de histerese de uma nanoestrutura contendo nanodiscos

5.1.3 Microscopia de Força Atômica e Magnética - AFM e MFM

Neste trabalho, as medidas de Microscopia de Força Atômica e Magnética (AFM e MFM) foram realizadas em um microscópio da marca russa NT-MDT, ilustrado na Figura 5.9. Este modelo permite aplicação de campo magnético perpendicular e paralelo ao plano da amostra sendo caracterizada.

O AFM, ou microscópio de força atômica, pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um braço ou suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda.

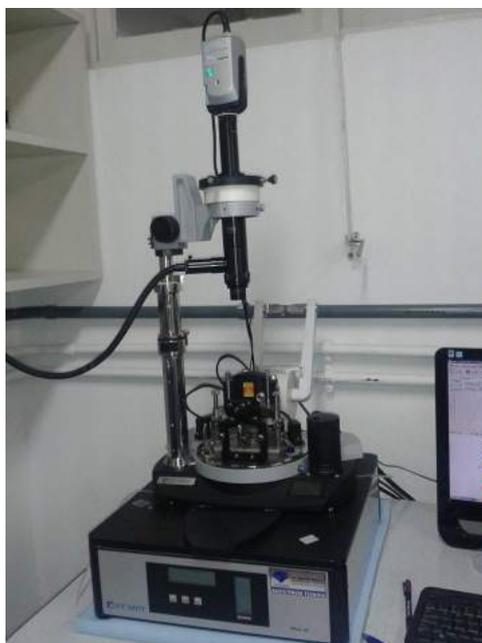


Figura 5.9: AFM/MFM fabricado pela NT-MDT do CBPF - Laboratório de Nanoscopia

Estas deflexões são causadas pelas forças existentes entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar um grande conjunto de informações. Os modos de fazer imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (que usualmente é chamada de ponta ou ponteira) e a amostra no momento da varredura.

O AFM como dito anteriormente opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, da

distância entre estas, geometria da ponteira e qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. A técnica de detecção de força magnética realiza-se com outra variante do microscópio de força atômica. A microscopia de força magnética se desenvolveu rapidamente nestes últimos anos para estudar a topografia de amostras magnetizadas nas quais se vê a sua rugosidade e, simultaneamente, a sua magnetização.

Para amostras e ponteiras magnéticas, quando a ponteira se aproxima da superfície da amostra dentro de uma distância de 10 a 500 nm, é possível perceber a interação magnética da ponteira com o campo magnético proveniente da amostra. A interação dipolar magnética é de longo alcance e detecta-se usando o método de corrente alternada, ou seja, mede-se o gradiente de força. [7]

A Figura 5.10 mostra um esquema representativo do funcionamento do microscópio de força magnética.

Devido à natureza de longo alcance das forças dipolares magnéticas, uma característica clara do contraste magnético é o seu aumento com o aumento da separação entre a ponteira e a amostra.

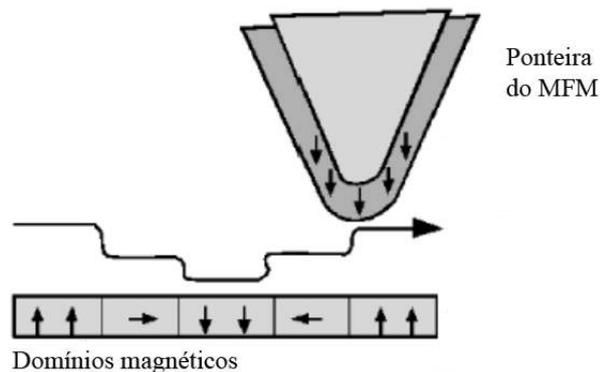


Figura 5.10: Esquema representativo do funcionamento do microscópio de força magnética - [8]

A Figura 5.11 mostra um exemplo de imagem de MFM em discos de Permalloy de 800 nm de diâmetro e 50 nm de espessura.

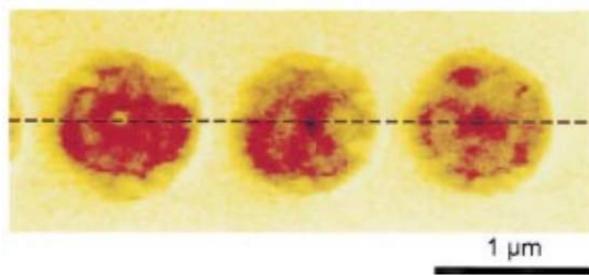


Figura 5.11: Exemplo de imagem de MFM em discos de Permalloy de 800 nm de diâmetro e 50 nm de espessura [18].

5.1.4 Resultados de caracterização por AFM e MFM

A seguir apresentamos os resultados de AFM e MFM de amostras tipo spin ice.

As Figuras 5.27 a 5.23 mostram os resultados obtidos de medidas topológicas, obtidas por AFM e medidas magnéticas obtidas por MFM das amostras tipo spin ice, com razões de aspecto 2, 3 e 4. Algumas medidas foram realizadas sem campo aplicado, com intuito de observar o estado remanente da amostra, e outras com campo aplicado para observar o estado magnetizado.

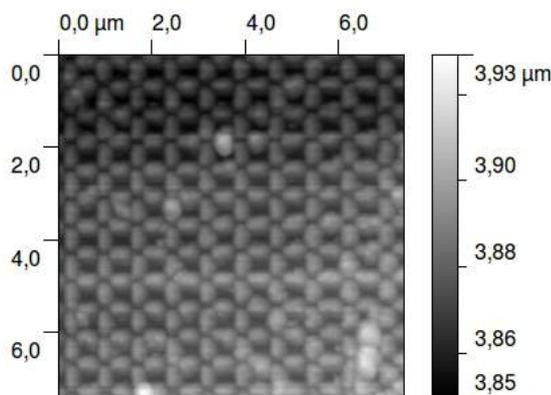


Figura 5.12: Imagem de AFM - Conjunto de nanoilhas magnéticas - Imagem de topografia - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2).

As amostras contendo nanodiscos também foram medidas por AFM/MFM no mesmo microscópio. As Figuras 5.24 a 5.27 mostram os resultados destas medidas. Como nas amostras tipo spin ice, os discos foram medidas com e sem campo aplicado, no plano e perpendicular ao plano da amostra.

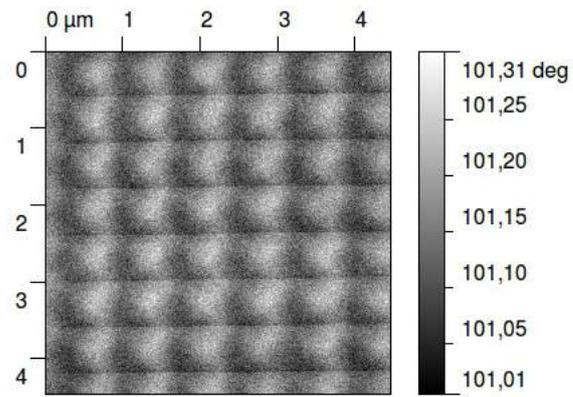


Figura 5.13: Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.

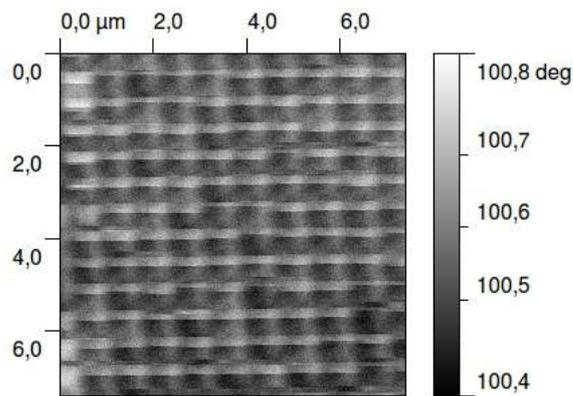


Figura 5.14: Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.

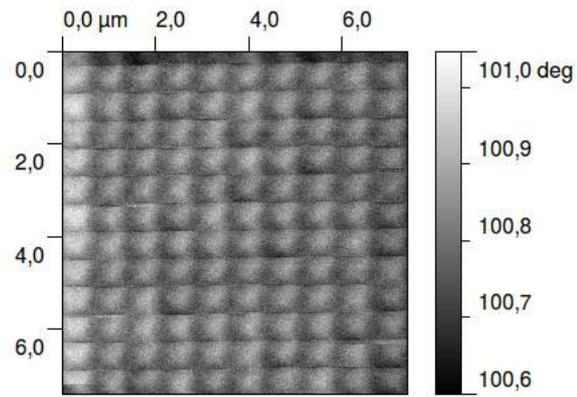


Figura 5.15: Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.

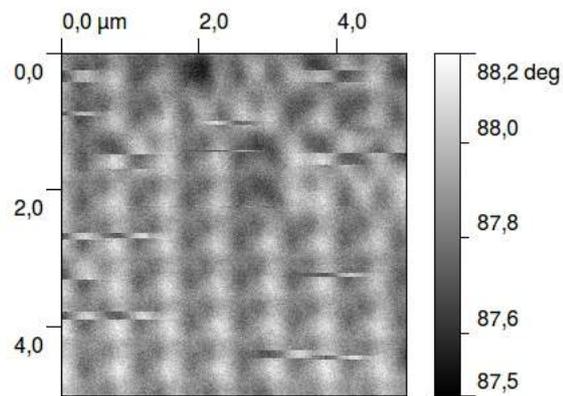


Figura 5.16: Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) sem campo aplicado.

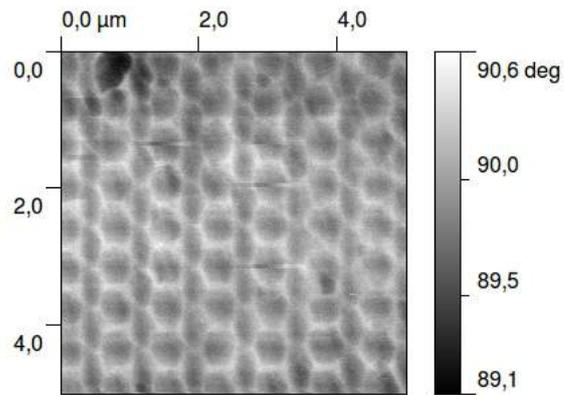


Figura 5.17: Imagem de MFM - gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{2}$ (RAIZ DE 2) - com campo de 50 Oe aplicado perpendicular ao plano da amostra

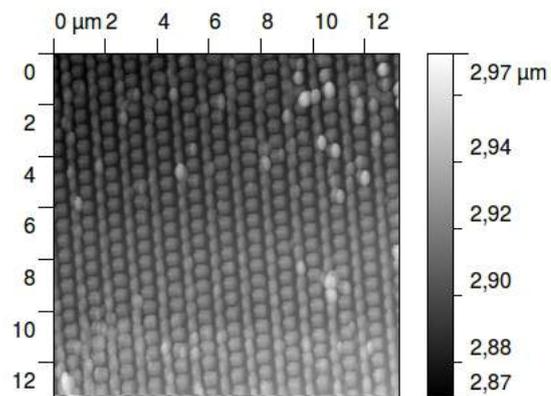


Figura 5.18: Imagem de AFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Imagem de topografia

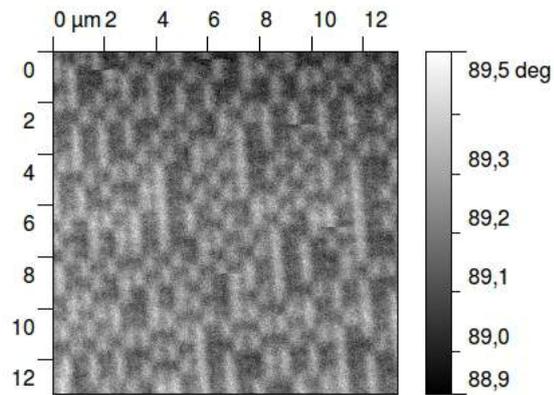


Figura 5.19: Imagem de MFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Sem campo aplicado.

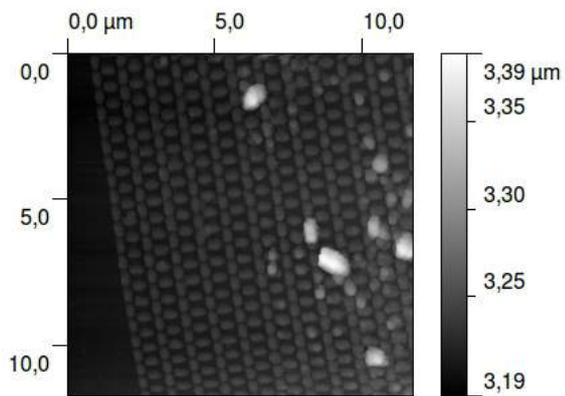


Figura 5.20: Imagem de AFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Imagem de topografia.

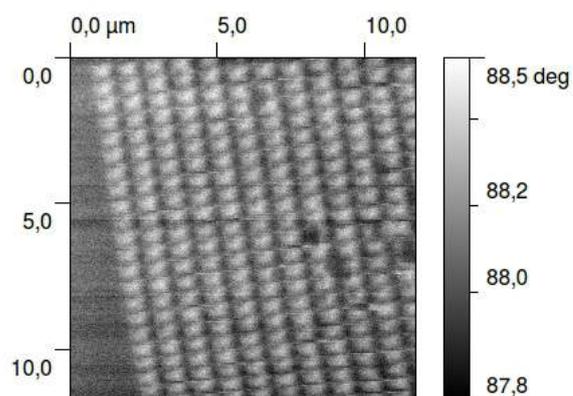


Figura 5.21: Imagem de MFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{3}$ (RAIZ DE 3) - Sem campo aplicado.

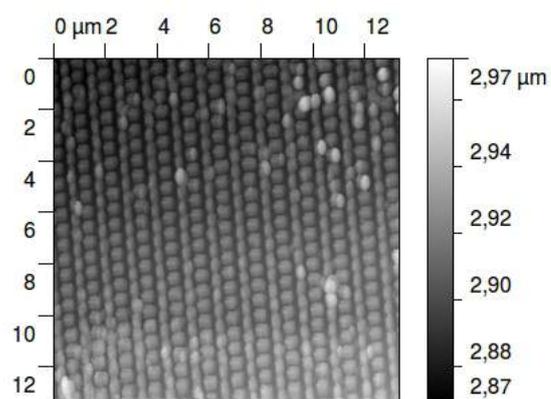


Figura 5.22: Imagem de AFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4) - Imagem de topografia.

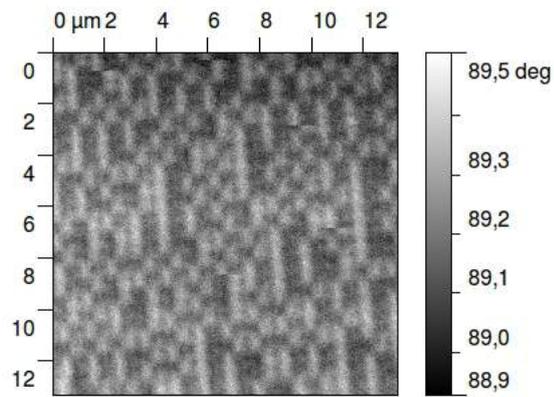


Figura 5.23: Imagem de MFM - Gelo de spin em forma retângular com razão de aspecto $\sqrt{4}$ (RAIZ DE 4) - Sem campo aplicado.

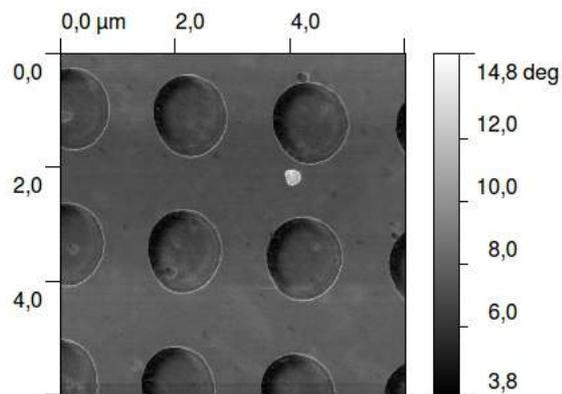


Figura 5.24: Imagem de mfm - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - com campo de 50 Oe aplicado perpendicular ao plano da amostra.

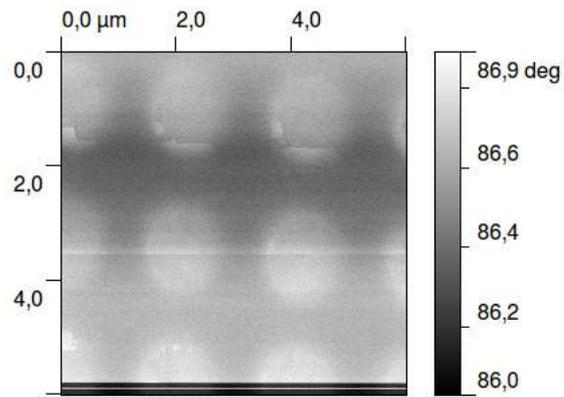


Figura 5.25: Imagem de MFM - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - com campo de -50 Oe aplicado perpendicular ao plano da amostra.

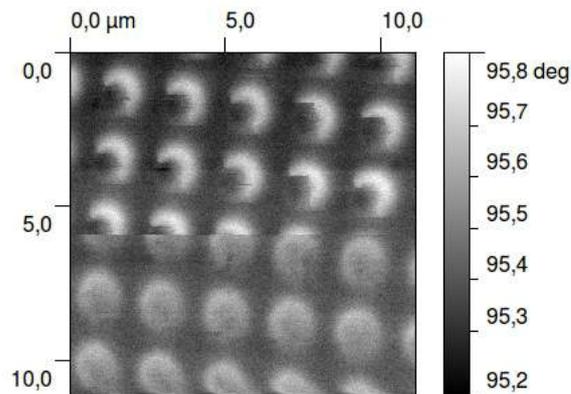


Figura 5.26: Imagem de MFM - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - Na parte superior da imagem foi aplicado um campo de 50 Oe no plano da amostra. Na parte inferior da amostra não há campo aplicado.

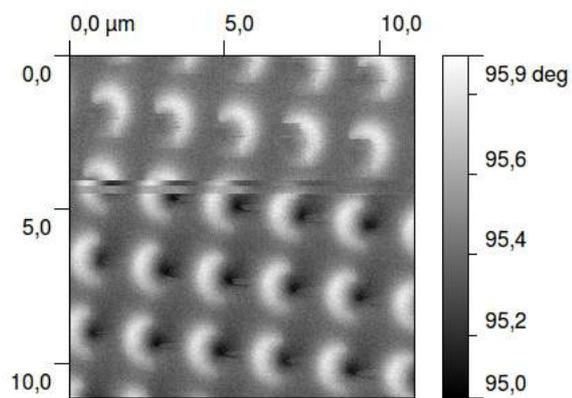


Figura 5.27: Imagem de MFM - disco de $1\mu\text{m}$ de diâmetro - Na parte superior da imagem foi aplicado um campo de 50 Oe no plano da amostra. Na parte inferior da amostra foi aplicado um campo de -50 Oe no plano da amostra.

5.2 Interpretação dos Resultados

5.2.1 Medidas no MOKE

A curva de histerese combinada representada na Figura 5.6 mostra diferentes magnetizações de saturação, diferentes remanências e mesma coercividade para as três amostras caracterizadas. A diferença nas magnetizações de saturação e nas remanências se deve ao fato de que quando realiza-se a medida no *MOKE* o *spot* de luz incidente na amostra tem um certo tamanho definido, o laser irá incidir sobre uma área e a magnetização daquela área será medida, como o tamanho do *spot* não muda quando realiza-se a medida em nanoestruturas mais espaçadas a contribuição ferromagnética medida no *MOKE* é inferior pelo fato de que quanto mais espaçadas estiverem as estruturas menos material ferromagnético se encontrará na região de incidência do laser. Desta forma é esperado que a magnetização total das amostras com maior espaçamento seja menor que as de menor espaçamento.

A forma da curva de histerese é praticamente a mesma em todos os casos, como pode ser verificado na Figura 5.6, indicando que os processos de magnetização são similares, mesmo variando o espaçamento entre ilhas. Também não foi possível detectar diferenças na coercividade das amostras medidas.

O resultado obtido para as medidas de histerese por MOKE (Figura 5.8) nos discos mostram uma curva de magnetização típica para um estado de vórtice. Curvas deste tipo já foram reportadas na literatura por outros autores [2].

5.2.2 Imagens de MFM

As medidas de MFM realizadas neste trabalho tinham como objetivo verificar os estados magnéticos das nanoilhas quando colocadas próximas umas as outras. O artigo publicado por R.F. Wang e coautores [15] mostra que, no estado desmagnetizado, amostras do tipo spin ice apresentam nanoilhas que são monodomínios magnéticos. Cada ilha aparece na imagem de MFM como uma barra com uma extremidade branca oposta a uma extremidade preta, caracterizando uma magnetização no plano da amostra. A região branca indica um pólo (N ou S) enquanto que a preta o pólo oposto (S ou N). Isso é ilustrado na Figura 5.28 retirada do artigo de R.F. Wang.

As imagens de MFM obtidas para nanodiscos com campo perpendicular ao plano mostram um comportamento similar ao obtido por Wang.

Nas Figuras 5.24 e 5.25 o campo foi aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra e o resultado é um contraste escuro (Figura 5.24) e claro (Figuras 5.25) correspondente aos estados saturados fora do plano.

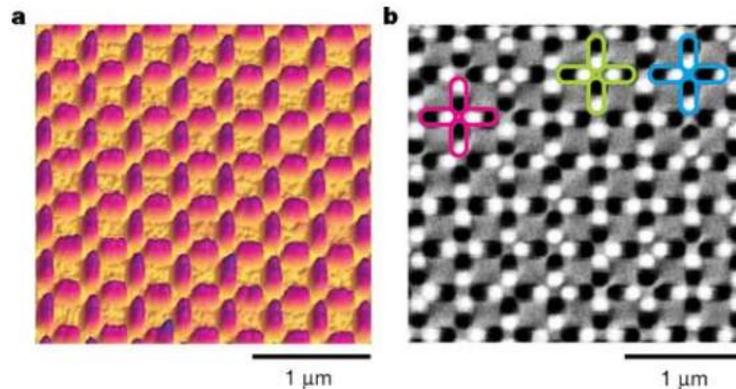


Figura 5.28: Imagem de AFM e MFM - nanoilhas magnéticas em uma rede quadrada - [15] - a) representa a topografia da amostra e b) representa a fase magnética

Na Figura 5.26 vemos, na parte superior, um contraste claro escuro no plano, o que corresponde a uma saturação dos discos no plano da amostra. Na parte inferior da Figura 5.26, não há campo aplicado e não se observa o mesmo contraste no plano. Entretanto, não há como afirmar desta medida se há um vórtice claro no centro de cada disco pois não se observa um contraste óbvio no centro do disco que indicaria a presença do núcleo do vortice, conforme reportado em outros trabalhos na literatura [2, 18].

As medidas de MFM nas nanoilhas tinham como intuito reproduzir os resultados obtidos por R.F. Wang [15], e permitir a análise dos estados de spin ice. No artigo de Wang, as amostras passaram por um processo de desmagnetização realizado da seguinte forma: A amostra é colocada em um suporte para girar com velocidade de rotação 1000 rpm e é submetida, durante a rotação, a um campo de intensidade 1300 Oe que vai sendo progressivamente reduzido até 0 Oe. A duração temporal do processo não foi informada. Este processo tem o intuito de desmagnetizar a amostra. A Figura 5.28 mostra a medida do estado desmagnetizado.

Neste trabalho realizamos um processo de desmagnetização similar. As amostras foram colocadas em rotação de aproximadamente 1000 RPM em um campo magnético de 1500 Oe que também foi progressivamente reduzido até 0 Oe. O processo teve duração temporal de 10 segundos.

Os resultados das medidas de MFM para as nanoilhas mostrados nas Figuras 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.19, 5.21 e 5.23 foram feitas sem campo aplicado e com amostras desmagnetizadas.

Não é possível a visualização do contraste característico de monodomínios

em cada ilha, como observado por Wang [15], e portanto não é possível observar qualquer evidência da regra do gelo e violações da regra como na Figura 5.28.

As condições de fabricação das amostras foram diferentes. O Permalloy utilizado na fabricação da amostra do artigo foi $Ni_{81}Fe_{19}$, enquanto que no nosso caso, o Permalloy obtido no processo de deposição foi $Ni_{80}Fe_{20}$. Além disso, não utilizamos nenhuma camada protetora para evitar oxidação do Permalloy depois de pronto. Embora as amostras tenham permanecido em vácuo depois de produzidas, o intervalo de tempo entre a produção e a medida de MFM foi relativamente longo e pode ter havido alguma oxidação.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

A proposta inicial deste trabalho era um estudo inicial de fabricação, caracterização e simulação micromagnética voltada para o estudo de gelos de spin e outras nanoestruturas. Foram realizadas as etapas de fabricação, caracterização magnética, e caracterização por AFM e MFM. Embora o estudo da dinâmica de magnetização e a realização de simulações micromagnéticas fizessem parte da proposta inicial desse trabalho, por questões técnicas operacionais, como o tempo de utilização da litografia e problemas de manutenção da mesma, elas não puderam ser realizadas e ficam como propostas futuras.

Pudemos produzir discos e nanoilhas de materiais magnéticos e caracterizar as mesmas por MOKE e AFM/MFM. As caracterizações de MOKE indicam que os discos tem estado de vórtice, embora as medidas de MFM não tenham confirmado esta presença.

O processo de fabricação de nanoilhas foi progressivamente otimizado até que foi possível obter nanoilhas com dimensões e separações controladas. As medidas de MOKE nestas ilhas indicam processos de magnetização similares e as caracterizações por AFM e MFM não foram conclusivas no que diz respeito ao comportamentos de gelo de spin esperados para estas geometrias.

Embora os resultados de caracterização magnética não tenham convergido para a observação dos estados magnéticos de gelos de spin, o aprendizado das técnicas de fabricação e de caracterização foi bastante útil para realização de projetos no futuro e a continuidade deste projeto.

Como exibido, o estudo de gelos de spin é bastante rico do ponto de vista da Física básica, e com muitas perspectivas para a Física aplicada.

O estudo de Gelos de spin ainda apresentam diversos aspectos a serem estudados do ponto de vista experimental, como por exemplo o estudo de dinâmica de magnetização, medidas em baixa temperatura, etc.

A questão da possível violação da terceira lei da termodinâmica também atrai atenção para muitos pesquisadores [19].

Referências

- [1] Alberto P. Guimarães.
Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos
Primeira Edição, São Paulo: Editora Edusp, 2009.
- [2] Alberto P. Guimarães.
Principles of Nanomagnetism
Springer, Berlin, First Edition, 2009
- [3] Nicola A. Spaldin.
Magnetic Materials: Fundamentals and Applications
Second Edition, Cambridge University Press, 2010.
- [4] Claudine Lacroix, Philippe Mendels, Frédéric Mila.
Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory
First Edition, Springer, January 13 2011
- [5] Zheng Cui.
Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits
Springer; 2008 First edition (January 1, 2009)
- [6] Armando Yoshihaki Takeuchi.
TÉCNICAS DE MEDIDAS MAGNÉTICAS
Primeira Edição, Livraria da Física, 2010
- [7] Susana Isabel Zanette de Caride.
INTRODUÇÃO À MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA
Primeira Edição, Livraria da Física, 2010
- [8] Walter Mannheimer
Microscopia dos Materiais: Uma Introdução
Primeira edição, E-papers, 2002.

-
- [9] C. M. Hurd
Varieties of Magnetic Order in Solids
Contemporary Physics 13 September 2006
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00107518208237096>
- [10] S.-H. Chung, R. D. McMichael, D. T. Pierce, and J. Unguris.
Phase diagram of magnetic nanodisks measured by scanning electron microscopy with polarization analysis
Physical Review B 81, 024410 – Published 20 January 2010
<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.81.024410>
- [11] R. P. Cowburn, D. K. Koltsov, A. O. Adeyeye, and M. E. Welland, D. M. Tricker.
Single-Domain Circular Nanomagnets
PHYSICAL REVIEW LETTERS VOLUME 83, NUMBER 5, 2 August 1999
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.83.1042>
- [12] C. Castelnovo , R. Moessner S. L. Sondhi .
Magnetic monopoles in spin ice
NATURE Vol 451 3 January 2008
<http://www.nature.com/nature/journal/v451/n7174/abs/nature06433.html>
- [13] Leon Balents.
Spin liquids in frustrated magnets
NATURE Vol 464 11 March 2010
<http://www.nature.com/nature/journal/v464/n7286/abs/nature08917.html>
- [14] Sheng Zhang , Ian Gilbert , Cristiano Nisoli, Gia-Wei Chern, Michael J. Erickson, Liam O'Brien, Chris Leighton, Paul E. Lammert, Vincent H. Crespi Peter Schiffer.
Crystallites of magnetic charges in artificial spin ice
29 August 2013 VOL 500 NATURE
<http://www.nature.com/nature/journal/v500/n7464/full/nature12399.html>
- [15] R. F. Wang , C. Nisoli , R. S. Freitas , J. Li , W. McConville , B. J. Cooley , M. S. Lund , N. Samarth , C. Leighton , V. H. Crespi P. Schiffer.
Artificial 'spin ice' in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands
NATURE Vol 439 19 January 2006
<http://www.nature.com/nature/journal/v439/n7074/full/nature04447.html>

-
- [16] Jason P. Morgan , Aaron Stein , Sean Langridge and Christopher H. Marrows.
Thermal ground-state ordering and elementary excitations in artificial magnetic square ice
NATURE PHYSICS VOL 7 January 2011
<http://www.nature.com/nphys/journal/v7/n1/full/nphys1853.html>
- [17] Peter Holdsworth.
Spin Ice: Flaws curb the flow
NATURE PHYSICS VOL 9 January 2013
<http://www.nature.com/nphys/journal/v9/n1/full/nphys2495.html>
- [18] J. Raabe, R. Pulwey, R. Sattler, T. Schweinböck, J. Zweck
Magnetization pattern of ferromagnetic nanodisks
Journal of Applied Physics 88, 4437 (2000)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1289216>
- [19] L. Bovo, X. Moya, D. Prabhakaran, Yeong-Ah Soh, A.T. Boothroyd, N.D.Mathur, G. Aeppli and S.T. Bramwell
Restoration of the third law in spin ice thin films
Nature Communications 5, Article number: 3439,
Received 18 October 2013, Accepted 12 February 2014, Published 12 March 2014
<http://www.nature.com/ncomms/2014/140312/ncomms4439/full/ncomms4439.html>
- [20] Alexandre Mello de Paula Silva - FILMES FINOS CRISTALINOS DE HIDROXIAPATITA: UMA ABORDAGEM ORIGINAL COM MAGNETRON SPUTTERING DE ALVOS OPOSTOS. - Tese de Doutorado - INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA - IME, 2007
- [21] Fábio Santos Nascimento - ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MAGNÉTICAS DE GELOS DE SPIN RETANGULARES. - Tese de Doutorado - UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - UFV, 2014

Apêndice A

Datasheet do PMMA

Nesta parte da dissertação foi anexado o datasheet do resiste utilizado (PMMA) com a finalidade de exibir a sua cadeia polimérica, fórmula química e a relação da velocidade de rotação da spinner com o tamanho da espessura da camada de resiste depositada sobre o substrato.

Positive E-Beam Resists AR-P 610 series

AR-P 617 e-beam resists for nanometer lithography

Copolymer resist series for the production of integrated circuits and masks

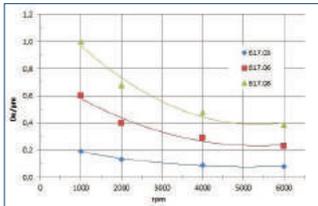
Characterisation

- e-beam, deep UV (248 nm)
- highest resolution, high contrast
- strong adhesion to glass, silicon and metals
- 3-4 times more sensitive than PMMA
- sensitivity can be adjusted via the softbake
- for planarization and multi-layer processes
- temperature-stable up to 240 °C
- copolymer on the basis of methyl methacrylate and methacrylic acid, safer solvent 1-methoxy-2-propanol

Properties I

Parameter / AR-P	617.03	617.06	617.08
Solids content (%)	3.0	6.0	8.0
Viscosity 25 °C (mPas)	7	20	36
Film thickness/4000 rpm (nm)	90	290	480
Resolution best value (nm)	10		
Contrast	6.0		
Flash point (°C)	38		
Storage 6 month (°C)	10 - 18		

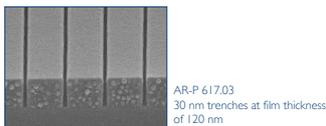
Spin curve



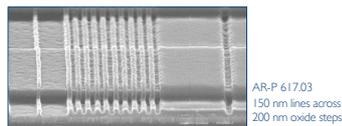
Properties II

Glass trans. temperature (°C)	150	
Dielectric constant	2.6	
Cauchy coefficients	N_0	1.488
	N_1	44.0
	N_2	1.1
Plasma etching rates (nm/min) (5 Pa, 240-250 V Bias)	Ar-sputtering:	16
	O ₂	291
	CF ₄	56
	80 CF ₄ + 16 O ₂	151

Structure resolution



Resist structures



Process parameters

Substrate	Si 4" waver
Tempering	200 °C, 2 min, hot plate
Exposure	ZBA 21, 20 kV
Development	AR 600-50, 2 min, 21 °C

Process chemicals

Adhesion promoter	AR 300-80
Developer	AR 600-50, AR 600-55
Thinner	AR 600-07
Stopper	AR 600-60
Remover	AR 600-71, AR 300-76

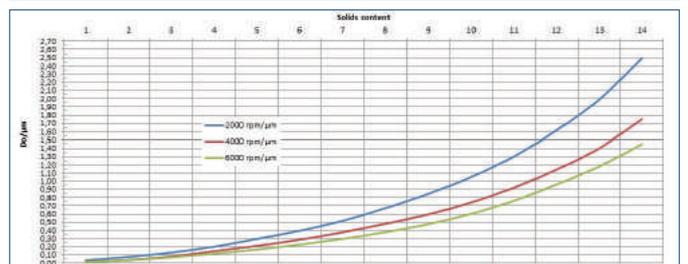
Positive E-Beam Resists AR-P 610 series

Process conditions

This diagram shows exemplary process steps for resists of the AR-P 610 series. All specifications are guideline values which have to be adapted to own specific conditions. For further information on processing, ☞ "Detailed instructions for optimum processing of e-beam resists". For recommendations on waste water treatment and general safety instructions, ☞ "General product information on Allresist e-beam resists".

Coating		AR-P 617.06 4000 rpm, 60 s, 290 nm
Tempering (± 1 °C)		200 °C, 10 min hot plate or 200 °C, 60 min convection oven
E-beam exposure		ZBA 21, 20 kV Exposure dose (E ₀): 30 μC/cm ² , 500 nm space & lines
Development (21-23 °C ± 1 °C) puddle		AR 600-50, 60 s
Stopping		AR 600-60, 30 s
Post-bake (optional)		130 °C, 1 min hot plate or 130 °C, 25 min convection oven for slightly enhanced plasma etching resistance
Customer-specific technologies		Generation of semiconductor properties
Removal		AR 300-76 or O ₂ plasma ashing

Film thickness of AR-P 617 vs. solids content and spin number



Positive E-Beam Resists AR-P 610 series

Processing instructions

The sensitivity of the resist increases with increasing softbake temperature due to the more intense formation of anhydrides of the methacrylic acid under separation of water (\rightleftharpoons diagram dose vs. softbake temperature). AR-P 617 tempered at 200 °C is therefore about 20 % more sensitive as compared to a tempering at 180 °C. The dose can be adjusted accordingly, which is of major importance for two-layer systems with two layers of AR-P 617. In this case, at first the bottom layer is dried at 200 °C and then tempered at 180 °C together with the upper film.

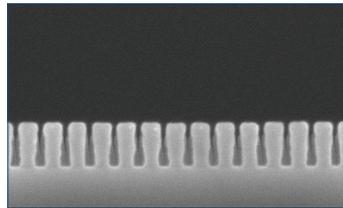
Due to differentiation processes, the lower layer is attacked faster by the developer and pronounced undercut structures are formed (lift-off). These lift-off structures can also be produced with the two-layer system PMMA/ copolymer. At first AR-P 617 is coated and tempered at 190 °C, then the PMMA resist AR-P 679.03 is applied by spin-coating and dried at 150 °C. After exposure, both layers are developed in one step e.g. with AR 600-56, treated with stopper AR 600-60 and rinsed.

Lift-off structure with two layers of AR-P 617



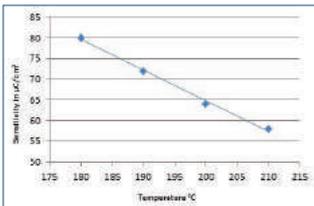
After development with AR 600-50
 Bottom: AR-P 617.06, 400 nm thick, tempered at 200 °C
 Top: AR-P 617.06, 500 nm thick, tempered at 180 °C

Undercut structure with PMMA/Copolymer



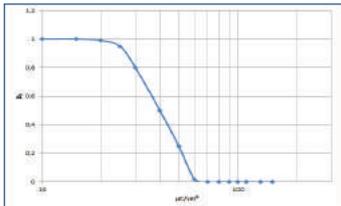
Two-layer system PMMA/copolymer after development
 Bottom: AR-P 617.06, 400 nm thick, tempered at 190 °C
 Top: AR-P 679.06, 180 nm thick, tempered at 150 °C

Dose vs. softbake temperature for AR-P 617



With increasing temperature, the sensitivity of AR-P 617.08 (film thickness 680 nm) increases linearly.

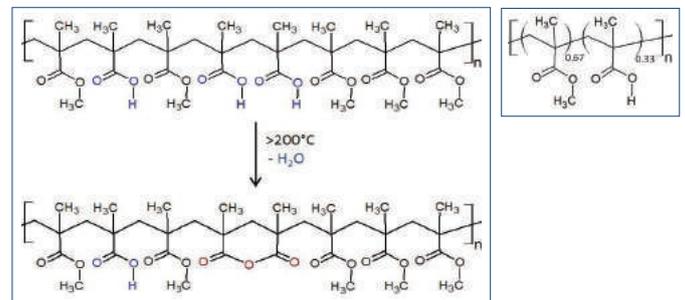
Gradation curve of AR-P 617



At a film thickness of 350 nm, a contrast of 5.0 was determined (30 kV, developer AR 600-50)

Positive E-Beam Resists AR-P 610 series

Sensitivity-enhancing reaction during tempering

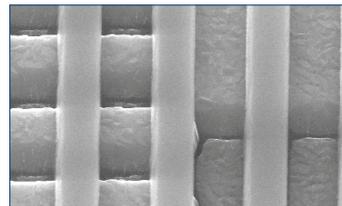


The copolymer composed of methyl methacrylate and methacrylic acid is, in contrast to pure PMMA products, able to form a 6-ring during thermal loading. In this case, 2 methacrylic acid groups have to be arranged adjacent to each other in the polymer chain (see large structural formula left), which statistically occurs with sufficiently high frequency at a mixing ratio of 2 : 1 (see molecular formula top right).

The reaction is possible at this temperature, since the water which is produced during the reaction is a very good leaving group.

The 6-ring which is formed breaks apart more easily during irradiation with electrons than the aliphatic chain remainder which causes the higher sensitivity of the copolymer. Once adjusted, the sensitivity will remain unchanged. The reverse ring-opening reaction is impossible.

Planarization with AR-P 617



AR-P 617.12 Structures across topologies

Due to the excellent coating properties it is possible to level out topologies which are present on the wafer before development. In this example, 200 nm high oxide structures were coated with AR-P 617.08. The film thickness was 780 nm. After exposure (20 kV) and development (AR 600-50, 2 min), the structured wafer is covered with entirely planar resist lines.

Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series

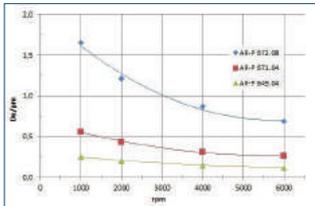
AR-P 631-679 e-beam resists for nanometer lithography

PMMA resist series 50K – 950K for the production of integrated circuits and masks

Characterisation

- e-beam, deep UV (248 nm)
- very good adhesion to glass, silicon and metals
- 50K 20 % more sensitive than 950K
- for planarization and multi-layer processes
- highest resolution, high contrast
- poly(methyl methacrylate) with diff. molecular weights
- AR-P 631-671 solvent chlorobenzene, flash p. 28 °C
- AR-P 632-672 safer solvent anisole, flash p. 43 °C
- AR-P 639-679 safer solvent ethyl lactate, flash p. 36 °C

Spin curve



Structure resolution



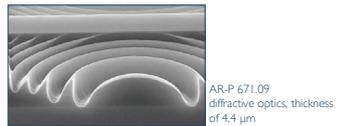
Properties I

Parameter / AR-P	631-639	641-649	661-669	671-679
PMMA type	50K	200K	600K	950K
Film thickness/ 4000 rpm (nm) according to solids content	0.02-0.31	0.02-0.78	0.02-1.04	0.03-1.87
Solids content (%)	1-12	1-12	1-11	1-11
Resolution best value (nm)	6			
Contrast	7.0			
Storage 6 month (°C)	10 - 22			

Properties II

Glass trans. temperature (°C)	105	
Dielectric constant	2.6	
Cauchy coefficients	N_0	1.478
	N_1	47.3
	N_2	0
Plasma etching rates (nm/min) (5 Pa, 240-250 V Bias)	Ar-sputtering:	21
	O ₂	344
	CF ₄	59
	80 CF ₄ + 16 O ₂	164

Resist structures



Process parameters

Substrate	Si 4" waver
Tempering	150 °C, 3 min, hot plate
Exposure	Raith Pioneer, 30 kV
Development	AR 600-56, 60 s, 21 °C
Stopper	AR 600-60, 30 s, 21 °C

Process chemicals

Adhesion promoter	AR 300-80
Developer	AR 600-55, AR 600-56
Thinner	AR 600-01, -02, -09
Stopper	AR 600-60
Remover	AR 600-71, AR 300-76

Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series

Process conditions

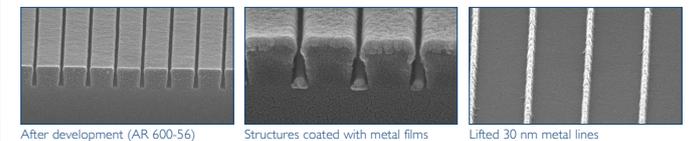
This diagram shows exemplary process steps for resists of the series AR-P 630 - 670. All specifications are guideline values which have to be adapted to own specific conditions. For further information on processing, see "Detailed instructions for optimum processing of e-beam resists". For recommendations on waste water treatment and general safety instructions, see "General product information on Allresist e-beam resists".

Coating		AR-P 632.06 4000 rpm, 60 s, 110 nm	AR-P 671.05 2000 rpm, 60 s, 690 nm
Tempering (± 1 °C)		150 °C, 3 min hot plate or 150 °C, 60 min convection oven	
E-beam exposure		ZBA 21, 20 kV	Raith Pioneer, 30 kV
		Exposure dose (E ₀): 95 μC/cm ²	770 μC/cm ²
Development (21-23 °C ± 1 °C) puddle		AR 600-55 1 min	AR 600-56 3 min
Stopping		AR 600-60, 30 s	
Post-bake (optional)		130 °C, 1 min hot plate or 130 °C, 25 min convection oven for slightly enhanced plasma etching resistance	
Customer-specific technologies		Generation of semiconductor properties	
Removal		AR 300-76 or O ₂ plasma ashing	

Processing instructions for coating

Large undercut structures (lift-off) are obtained if PMMA resists with different molecular weight are chosen for a two component system. As upper layer, an ethyl lactate PMMA is recommended since ethyl lactate does not, in contrast to other solvents, attack the second layer. For the lower layer, a chlorobenzene, anisole or ethyl lactate PMMA is suitable. Both tempering steps are performed at 150 °C.

Recommendation: large undercut (low resolution): bottom layer 50K, upper layer 200K, 600K or 950K. High resolution (smaller undercut): bottom layer 600K, upper layer 950K.



After development (AR 600-56)

Structures coated with metal films

Lifted 30 nm metal lines

Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series

Investigations of 2-layer PMMA lift-off structures

AR-P 649.04 145 nm	AR-P 679.03 150 nm
AR-P 639.04 80 nm	AR-P 669.04 200 nm
p-Si	p-Si

For these tests, the 2-layer systems were coated as shown to the left and tempered at 180 °C, 60 s, followed by irradiation with different doses (30 kV) and development (AR 600-60, IPA).

Layer structure of the two-layer system 50K/200K

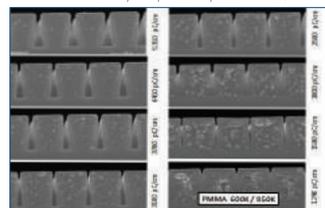
Layer structure of the two-layer system 600K/950K

The system 50K/200K is more sensitive, the double layer is completely developed at 1500 pC/cm². The variant 600K/950K in contrast requires the higher dose of 2200 pC/cm². With increasing dose, also a larger undercut is generated if the 50K/200K system is used, which is thus predestined for complicated lift-off procedures. Variant 600K/950K may be utilised for higher total film thicknesses (> 500 nm) and is a reliable lift-off system for simple applications. For these investigations, always AR 600-60 (IPA) was used as developer which explains both the comparably high doses and the good process stability.

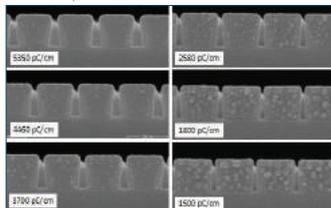
Dose sequence of the 600K/950K system

Definition: The sensitivity is expressed in pC/cm for lines, while the unit for areas is μC/cm².

Dosisstapel des 50K/200K-Systems

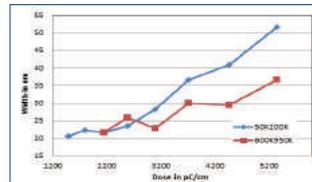


Not yet completely developed at 1800 pC/cm



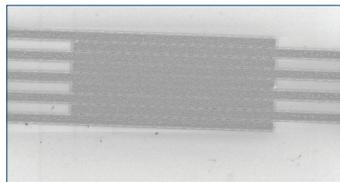
Constantly increasing undercut

Formation of undercut vs. exposure dose



Trench width top: 20 nm, measured values in the diagram: width of trenches at the bottom

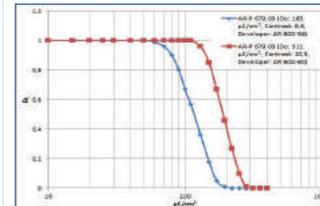
Application example



"Finger structures" produced with the special system PMMA 90K/200K, trench width 30 nm

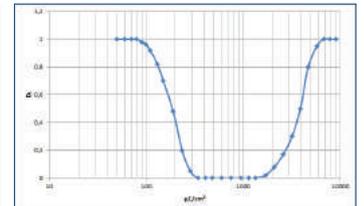
Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series

Sensitivity of a PMMA resist



Comparison of developer AR 600-55 and AR 600-60

Gradation curve PMMA



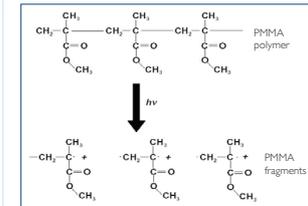
Gradation curve up to maximum dose

The left diagram shows a comparison of the sensitivity of AR-P 679.03 in two different developers. Under otherwise identical conditions (30 kV, 165 nm film thickness), the sensitivity is almost twice as high if the standard developer AR 600-55 is used as compared to AR 600-60 (IPA). A development with IPA however results in a considerably higher contrast (10.5 : 6.6). This developer is thus predestined for higher resolutions. Experience furthermore shows that the process window is significantly larger as compared to faster developers.

Dose deviations of e.g. 10 % are tolerated without any quality loss.

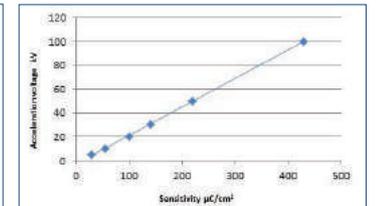
Upon electron irradiation of PMMA resists, the main chain is cleaved and the molecular mass drops from initially 950 000 g/mol (950K) to 5.000 – 10.000 g/mol. This main chain scission is primarily due to radical processes (see figure below). At an optimal dose, radicals recombine and form molecules with a molecular mass of about 5 000 g/mol. If however the dose is drastically increased, a large number of radicals are produced and undergo crosslinking so that molecules with higher molecular masses are obtained. The PMMA is turned into a negative resist. This effect is depicted in the diagram on the right which shows the gradation curve of a standard process (AR-P 671.05, 490 nm film thickness, 30 kV, developer AR 600-56). High exposure doses convert the resist into a negative resist.

Depolymerisation upon exposure



The main chain of the PMMA is cleaved into many radical fragments

Dose versus acceleration voltage



The sensitivity of a PMMA resist (AR-P 671.05) strongly depends on the acceleration voltage. At 100 kV a major part of the energy passes the resist without any interaction and the resist is consequently less sensitive. At 5 kV however, all electrons are absorbed.

Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series

Specifications of 50K, 200K, 600K and 950 K in chlorobenzene, anisole and ethyl lactate

PMMA	E-beam resist AR-P	Solids content [%]	Viscosity [mPa·s] 25°C	Film thickness 1000 rpm [µm]	Film thickness 2000 rpm [µm]	Film thickness 4000 rpm [µm]	Film thickness 6000 rpm [µm]	Density [g/cm ³] 20°C
50K	631.01	1.0	0.9		0.02	0.02	0.01	1.104
	631.04	4.0	1.3	0.02	0.13	0.09	0.08	1.107
	631.06	6.0	1.9		0.23	0.17	0.14	1.110
	631.09	9.0	3.1	0.57	0.41	0.30	0.25	1.112
	632.01	1.0	1.2	0.20	0.02	0.02	0.01	0.992
	632.04	4.0	1.8	0.11	0.08	0.06	0.05	0.995
	632.06	6.0	2.3	0.21	0.16	0.11	0.09	0.997
	632.09	9.0	3.5	0.38	0.27	0.20	0.17	0.999
	632.12	12.0	5.1	0.60	0.42	0.31	0.25	1.001
	639.01	1.0	1.4	0.02	0.02	0.02	0.01	0.964
	639.04	4.0	2.2	0.16	0.12	0.08	0.07	0.970
	641.01	1.0	1.4		0.04	0.02	0.01	1.104
641.04	4.0	4.4	0.33	0.23	0.16	0.13	1.108	
641.06	6.0	7.9		0.38	0.28	0.26	1.110	
641.07	7.0	11.0	0.71	0.52	0.37	0.31	1.110	
641.09	9.0	17.4	1.13	0.83	0.59	0.48	1.112	
642.01	1.0	1.9	0.03	0.02	0.02	0.01	0.992	
642.03	3.0	4.8	0.13	0.09	0.07	0.05	0.994	
642.04	4.0	6.8	0.21	0.15	0.11	0.08	0.996	
642.06	6.0	12.8	0.41	0.29	0.21	0.17	0.997	
642.07	7.0	16.5	0.53	0.37	0.27	0.22	0.998	
642.09	9.0	30.3	0.85	0.59	0.41	0.35	0.999	
642.12	12.0	62.3	1.51	1.08	0.78	0.63	1.002	
649.01	1.0	1.9		0.03	0.02	0.01	0.964	
649.04	4.0	5.8	0.25	0.20	0.15	0.12	0.970	
661.01	1.0	2.2		0.04	0.03	0.02	1.104	
661.04	4.0	13.7	0.43	0.32	0.23	0.19	1.108	
661.06	6.0	28.2		0.67	0.48	0.39	1.110	
661.08	8.0	76.0		1.29	0.93	0.74	1.120	
661.09	9.0	105	2.58	1.75	1.25	1.00	1.113	
662.01	1.0	2.6	0.03	0.02	0.02	0.01	0.991	
662.04	4.0	12.2	0.28	0.22	0.14	0.09	0.995	
662.06	6.0	31.2	0.59	0.41	0.29	0.25	0.998	
662.09	9.0	82.5	1.27	0.91	0.62	0.54	1.003	
662.11	11.0	158.8	2.14	1.47	1.04	0.88	1.005	
669.01	1.0	2.5		0.03	0.02	0.02	0.965	
669.04	4.0	15.6	0.46	0.31	0.22	0.18	0.970	
669.06	6.0	68.0	0.99	0.74	0.52	0.42	0.975	
669.07	7.0	128	1.66	1.07	0.74	0.60	0.978	

Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series

Specifications of 50K, 200K, 600K and 950 K in chlorobenzene, anisole and ethyl lactate

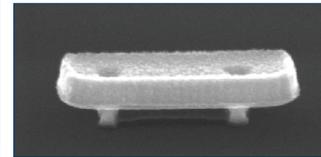
PMMA	E-beam resist AR-P	Solids content [%]	Viscosity [mPa·s] 25°C	Film thickness 1000 rpm [µm]	Film thickness 2000 rpm [µm]	Film thickness 4000 rpm [µm]	Film thickness 6000 rpm [µm]	Density [g/cm ³] 20°C
50K	671.01	1.0	3.2	0.05	0.04	0.03	0.02	1.105
	671.02	2.0	7.3	0.19	0.13	0.09	0.07	1.106
	671.04	4.0	23.2	0.56	0.43	0.31	0.26	1.108
	671.05	5.0	57.0	0.95	0.69	0.49	0.39	1.109
	671.06	6.0	86.0		0.97	0.68	0.54	1.110
	671.07	7.0	135		1.37	0.97	0.78	1.111
	671.09	9.0	285	3.70	2.40	1.70	1.34	1.113
	672.01	1.0	3.8	0.05	0.04	0.03	0.02	0.998
	672.02	2.0	8.8	0.12	0.09	0.07	0.06	0.991
	672.03	3.0	15.5	0.22	0.17	0.13	0.10	0.994
	672.045	4.5	46.2	0.41	0.32	0.23	0.19	0.998
	672.05	5.0	63.1	0.65	0.45	0.32	0.26	1.000
672.06	6.0	76.2	0.83	0.63	0.45	0.36	1.001	
672.08	8.0	211	1.65	1.21	0.87	0.69	1.005	
672.11	11.0	503	3.94	2.82	1.87	1.42	1.007	
679.01	1.0	3.4	0.05	0.04	0.03	0.02	0.965	
679.02	2.0	7.8	0.12	0.10	0.07	0.06	0.967	
679.03	3.0	16.4	0.31	0.23	0.16	0.12	0.968	
679.04	4.0	43.4	0.63	0.40	0.27	0.22	0.970	

chlorobenzene anisole ethyl lactate

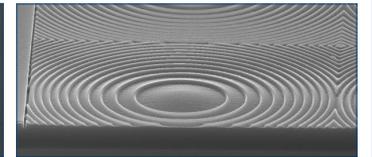
Resist printed in bold are standard variants whose prices are listed in the price list. Further solids contents are possible in amounts from ¼ l onwards and are charged with a surcharge of 10 % in relation to the next higher solids content.

Allresist has significantly extended its anisole and ethyl lactate product range and aims to gradually reduce chlorobenzene resists as of 2014 in agreement with our customers due to health and environmental concerns.

Applications for PMMA resists



Fabrication of a PMMA bridge with AR-P 679.04 by exploiting the limited penetration depth at low acceleration voltage



Fresnel lenses with AR-P 671.09