



# CBPF

Centro Brasileiro  
de Pesquisas Físicas

UNIDADE DE PESQUISA DO MCTI

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Wesley Brito Jalil da Fonseca

## **Materiais magnéticos nanoestruturados via litografia coloidal**

Rio de Janeiro

2024

Wesley Brito Jalil da Fonseca

# **Materiais magnéticos nanoestruturados via litografia coloidal**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Física.

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Flávio Garcia

Rio de Janeiro

2024



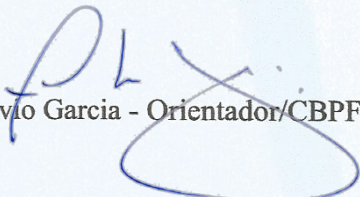
MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÃO



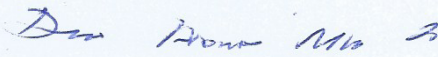
"MATERIAIS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS VIA LITOGRAFIA  
COLOIDAL"


**WESLEY BRITO JALIL DA FONSECA**

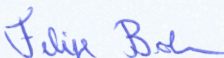
Tese de Doutorado em Física apresentada no  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do  
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.  
Fazendo parte da banca examinadora os seguintes  
professores:

  
Flavio Garcia - Orientador/CBPF

  
Ângela Burlamaqui Klautau Crispino - UFPA

  
Dante Homero Mosca Junior – UFPR

  
Marcio Medeiros Soares - UFPB

  
Felipe Bohn – UFRN

# Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionados à Leila Jalil, Vinicius Moura, Flávio Garcia, Clodoaldo, Danian Dugato e todos aqueles que contribuíram para que a produção desse trabalho fosse possível. Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro para a pesquisa desta tese.

*“Não te deixes vencer pelo mal, mas vence o mal com o bem”*

*(Bíblia, Romanos 12:21)*

# Resumo

Este trabalho consiste na investigação da estabilização e potenciais aplicações de texturas magnéticas e do potencial de aplicação em sistemas nanoestruturados de permalloy (Py -  $Ni_{19}Fe_{81}$ ) e multicamada Co/Pt obtidos por litografia coloidal. No primeiro caso, exploramos a ocorrência de vórtices magnéticos em nanoestruturas curvas auto-suportadas chamadas de calotas esféricas. A estabilização e a reversão da magnetização de vórtices em calotas foram estudadas por simulações micromagnéticas, usando o software *MUMAX*<sup>3</sup>, com resultados suportados experimentalmente através da fabricação e caracterização de calotas esféricas com diâmetro variado. Foram realizadas caracterizações morfológica e magnética via microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria de amostra vibrante e holografia de elétrons, onde o material apresentou propriedades características de vórtice. Com esses resultados, a utilização do material em estudo nas aplicações conhecidas como hipertermia magnética e spintrônica foi discutida. No segundo caso, investigamos o efeito da dinâmica de paredes de domínio em curvas  $I \times V$  (corrente em função da tensão) de arranjos padronizados de nanofios chamados de redes kagomé. Os dados foram úteis para a criação de um modelo efetivo para representar as descobertas experimentais que prevêm um dispositivo do tipo memristor, na faixa de frequência de gigahertz. Por último, exploramos o intrigante fenômeno de skyrmions isolados em uma matriz hexagonal curva multicamada Co/Pt. Através de uma combinação de simulações micromagnéticas e observações experimentais, investigamos detalhadamente a complexa interação entre parâmetros magnéticos, curvatura e interação Dzyaloshinskii-Moriya interfacial (iDMI), facilitando a formação dessas estruturas magnéticas topologicamente não triviais. Observamos a formação espontânea de skyrmions isolados ( $< 150$  nm) em uma matriz nanoscópica curva composta por camadas múltiplas simétricas de Pt/Co/Pt sem a necessidade de um campo magnético aplicado. Nossa pesquisa lança luz sobre o impacto profundo da curvatura geométrica na iDMI, oferecendo insights valiosos para a engenharia e controle de configurações skyrmionicas. Em suma, os estudos de ambos os casos podem ser úteis para futuras pesquisas que buscam entender melhor as propriedades magnéticas de nanoestruturas magnéticas e suas aplicações em diferentes áreas da tecnologia e medicina.

**Palavras-chave:** Textura magnética, parede de domínio, vórtice magnético, kagomé, memristor, skyrmion.

# Abstract

This work consists of investigating the stabilization and potential applications of magnetic textures and the potential application in nanoscale systems of permalloy (Py -  $Ni_{19}Fe_{81}$ ) and Co/Pt multilayers obtained by colloidal lithography. In the first case, we explore the occurrence of magnetic vortices in self-supporting curved nanostructures called spherical caps. The stabilization and reversal of the magnetization of vortices in caps were studied through micromagnetic simulations, using the software *MUMAX<sup>3</sup>*, with results supported experimentally through the fabrication and characterization of spherical caps with varied diameters. Morphological and magnetic characterizations were performed via scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, vibrating sample magnetometry, and electron holography, where the material exhibited characteristic vortex properties. With these results, the use of the studied material in applications known as magnetic hyperthermia and spintronics was discussed. In the second case, we investigated the effect of domain wall dynamics on IxV (current versus voltage) curves of patterned arrangements of nanowires called kagome lattices. The data were useful for creating an effective model to represent the experimental findings, predicting a memristor-type device in the gigahertz frequency range. Finally, we explored the intriguing phenomenon of isolated skyrmions in a curved hexagonal matrix of Co/Pt multilayers. Through a combination of micromagnetic simulations and experimental observations, we thoroughly investigated the complex interaction between magnetic parameters, curvature, and interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction (iDMI), facilitating the formation of these topologically non-trivial magnetic structures. We observed the spontaneous formation of isolated skyrmions (< 150 nm) in a curved nanoscale matrix composed of symmetric multilayers of Pt/Co/Pt without the need for an applied magnetic field. Our research sheds light on the profound impact of geometric curvature on iDMI, offering valuable insights for the engineering and control of skyrmionic configurations. In summary, studies of both cases may be useful for future research aiming to better understand the magnetic properties of magnetic nanostructures and their applications in various fields of technology and medicine.

**Keywords:** Magnetic texture, domain wall, magnetic vortex, kagomé, memristor, skyrmion.



# Lista de ilustrações

Figura 1.	Etapas de fabricação via litografia coloidal para materiais nanoestruturados. . . . .	2
Figura 2.	Resumo dos estudos de materiais nanoestruturados para diferentes texturas magnéticas. . . . .	3
Figura 3.	Curva de magnetização típica de material magnético massivo. . . . .	7
Figura 4.	Representação vetorial dos momentos magnéticos atômicos de dois átomos adjacentes. . . . .	8
Figura 5.	Representação vetorial do campo desmagnetizante de um ferromagneto na presença de um campo externo $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ nas direções (a) perpendicular, com alto custo energético e (b) longitudinal, energeticamente favorável. . . . .	10
Figura 6.	Curvas MxH em diferentes direções cristalográficas para (a) Fe e (b) Ni. . . . .	11
Figura 7.	Representação de filme fino magnético com magnetização $\mathbf{M}$ . . . . .	12
Figura 8.	Representação vetorial dos momentos magnéticos atômicos de dois átomos adjacentes a um terceiro átomo com grande acoplamento spin-órbita, resultando na interação Dzyaloshinskii-Moriya. . . . .	14
Figura 9.	Bicamada HM/FM (à esquerda) e representação vetorial da iDMI entre átomos vizinhos na interface. . . . .	14
Figura 10.	Intensidade do acoplamento de troca em função da espessura do espaçador de Ru em multicamadas Co/Ru. . . . .	15
Figura 11.	Curvas de magnetização características de SAFs planares (à esquerda) e perpendiculares (à direita) com indicação da orientação da magnetização das camadas em diferentes pontos. O campo de troca $H_{ex}$ é o valor de campo medido para no centro de um dos ciclos da curva de magnetização. . . . .	16
Figura 12.	Representação da transição sutil da orientação dos spins para uma parede de $180^\circ$ do tipo Bloch. . . . .	18
Figura 13.	Estados magnéticos possíveis para nanoobjetos magnéticos: (a) monodomínio; (b) multidomínio e (c) vórtice magnético. . . . .	20
Figura 14.	Diagrama de fase para nanoobjetos magnéticos (a) macios, $k = 0.1$ , e (b) duros, $k = 1$ . . . . .	21

Figura 15.	Representação de partícula elipsoidal do modelo de Stoner-Wolfarth. . . . .	22
Figura 16.	Curva de magnetização característica para partículas superparamagnéticas. . . . .	23
Figura 17.	(a) Configuração do vórtice magnético e (b) os quatro estados degenerados identificados pela combinação da polaridade $p = \pm 1$ , onde o sinal indica a direção do núcleo do vórtice, e da circularidade $c = \pm 1$ , onde o sinal indica a direção horária ou anti-horária para o padrão formado pelos momentos magnéticos no plano do vórtice. . . . .	25
Figura 18.	curva característica de magnetização para um vórtice magnético submetido a um campo externo. . . . .	26
Figura 19.	Representação de skyrmions: de Bloch (à esquerda) e Néel (à direita). . . . .	27
Figura 20.	Skyrmions de Néel e Bloch com diferentes quiralidades. . . . .	29
Figura 21.	Ilustração da estrutura microcópica e componentes da maquinaria celular da pele de um ser humano. . . . .	31
Figura 22.	Tipos de ações realizadas por partículas magnéticas em aplicações biomédicas. . . . .	32
Figura 23.	Descrição dos três mecanismos de perdas magnéticas. . . . .	34
Figura 24.	Curvas de magnetização características de partículas não remanentes. (a) SPIONs, (b) disco de vórtice magnético e (c) disco de SAF. . . . .	36
Figura 25.	(a) Desenho esquemático de medição da AMR. (b) AMR em filmes de Co em três espessuras diferentes. . . . .	40
Figura 26.	Processos de espalhamento de elétrons atravessando uma parede de domínio. . . . .	40
Figura 27.	Representação de configuração de spins em gelo de spin no padrão Kagomé (esquerda) e estados permitidos e não permitidos considerando a orientação dos spins vizinhos em cada vértice (direita). . . . .	42
Figura 28.	Esquema da relação entre os quatro elementos fundamentais de dois terminais em circuitos eletrônicos. . . . .	43
Figura 29.	(a) Desenho esquemático do dispositivo memristor apresentado por Strukov <i>et al.</i> e seus estados ligado e desligado. (b) Curvas histeréticas de $I \times V$ para diferentes frequências. . . . .	45

Figura 30.	(a) Desenho esquemático de modelo de circuitos de nanofios em padrão kagomé criada por Caravelli <i>et al.</i> (b) Curvas histeréticas de IxV obtidas via simulação. . . . .	48
Figura 31.	(a) Rede de skyrmions em monocamada de Fe crescida num substrato de Ir(111). A legenda de cores com setas indica a orientação da magnetização no plano, e a célula unitária quadrada tem um lado de 1 nm. (b) Skyrmions individuais em bicamada de PdFe sobre Ir(111). . . . .	49
Figura 32.	Geração experimental de skyrmions magnéticos. (A) Estruturas de domínio esparsas e irregulares são observadas em ambos os lados do dispositivo a um campo magnético perpendicular de $B = +0,5$ mT. (B) Ao passar uma corrente de $j_e = +5 \times 10^5$ A/cm <sup>2</sup> pelo dispositivo, o lado esquerdo do dispositivo desenvolve predominantemente domínios listrados alongados, enquanto o lado direito se converte em bolhas de skyrmion densas. . . . .	51
Figura 33.	(a) Diagrama de fase magnético para discos de Pt/Co/Ta em função da magnetização de saturação e DMI. (b) medições experimentais em comparação com estados do tipo listras (esquerda) e rede de skyrmions (direita). . . . .	52
Figura 34.	Representação vetorial de iDMI em interface planar (à direita) e interface curva (à esquerda). . . . .	53
Figura 35.	(a) Imagem de MFM e sua representação com indicação da rede dos skyrmions. (b) Representação esquemática da produção de estrutura curva (nanodomos) de multicamada Pt/Co/Ta sobre suportes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fabricados por anodização do alumínio. . . . .	54
Figura 36.	Painel comparativo entre técnicas de litografia. . . . .	56
Figura 37.	Exemplos de rotas de fabricação da litografia coloidal para produção de diferentes estruturas. . . . .	57
Figura 38.	Etapas do processo de spin coating para a auto-organização de esferas de poliestireno em monocamada cristalina. . . . .	58
Figura 39.	Esquemas ilustrativo dos processos de auto-organização desencadeados pela capilaridade do solvente. . . . .	59

Figura 40.	MEV das calotas de (a) 1000 nm e (b) 500 nm organizadas em substrato de silício. O inset mostra a foto do substrato de silício com as calotas auto-organizadas sobre a monocamada de esferas de poliestireno. . . .	60
Figura 41.	Auto-organização em interface líquida usando um substrato auxiliar. . .	60
Figura 42.	À esquerda, foto de monocamada de esferas de poliestireno completamente empacotadas em arranjo hexagonal compacto flutuando sobre interface ar-água. À direita, foto da monocamada transferida sobre substrato de silício seco. . . . .	61
Figura 43.	(a) Estapas do processo de desbaste iônico de esferas de poliestireno. (b) Imagens de MEV dos arranjos bidimensionais de esferas de PS, após exposição ao plasma de O <sub>2</sub> por diferentes tempos: 4, 6.5, 8, 12.5, 16 e 32 minutos. . . . .	62
Figura 44.	Desenho com detalhes de um canhão de <i>magnetron sputtering</i> . . . . .	63
Figura 45.	Ilustração do mecanismo de sputtering (à esquerda) e do processo de deposição de filme fino via magnetron sputtering (à direita). . . . .	63
Figura 46.	Os três sistemas físicos (calotas esféricas, redes kagomé e matrizes hexagonais) fabricados neste trabalho usando litografia coloidal e suas respectivas imagens de MEV de amostras reais. . . . .	64
Figura 47.	Esquema explicativo sobre como cada célula de simulação é associada a um índice de região que representa o tipo de material. Os parâmetros do material, como a magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) e constantes de anisotropia, são armazenados em tabelas. . . . .	67
Figura 48.	Representação em seção transversal de uma casca de hemisfério 3D correspondente ao modelo de calota. . . . .	74
Figura 49.	Diagrama de fase magnético mostra estados fundamentais para calotas sem campos externos. Os símbolos de estrela e diamante indicados na legenda representam as dimensões das calotas fabricadas e os modelos 3D utilizados para as simulações das curvas de magnetização, respectivamente. . . . .	75
Figura 50.	Configuração iniciais de spin impressas em modelos 3Ds em Py: (a) uniforme X, (b) uniforme Z, e (c) vórtice. . . . .	76
Figura 51.	Curvas de energia para mínimos locais ( $E_F$ ) a partir de 3 estados iniciais ( $E_i$ ) diferentes. . . . .	77

Figura 52.	Curva de magnetização de modelo 3D em Py apresentando estado não remanente. . . . .	79
Figura 53.	Curva de magnetização de modelo 3D em Py apresentando estado remanente. . . . .	79
Figura 54.	Curva de magnetização de modelo 3D em Py apresentando estado remanente. . . . .	80
Figura 55.	(a) Campos de aniquilação e (b) nucleação para os modelos 3D simulados.	81
Figura 56.	Rota de fabricação das calotas de Py via litografia coloidal. . . . .	82
Figura 57.	Imagens de MEV de (a) esferas Janus e (b) calotas autossuportadas. As partículas apresentam $d = 500$ nm. . . . .	82
Figura 58.	Informações de fase reconstruídas a partir dos dados de holografia de elétrons. (Superior) Desvio total de fase adquirido das calotas e (inferior) mapas de indução magnética revelando seus estados de domínio de vórtice. A escala indica 100 nm e a direção da indução magnética é indicada pelo círculo de cores ( <i>inset</i> ). . . . .	83
Figura 59.	Curvas de magnetização normalizadas para conjuntos orientados de calotas com (a, b) 500 nm e (c, d) 1000 nm de diâmetro e espessura variável. Os valores exatos de $B_a$ e $B_n$ foram determinados analisando a primeira derivada dessas curvas. . . . .	84
Figura 60.	(a) Campos de aniquilação ( $B_a$ ) e (b) campos de nucleação ( $B_n$ ) obtidos por meio da caracterização VSM das calotas produzidas. As linhas sólidas na figura são guias visuais. . . . .	85
Figura 61.	(a) Comparação entre curvas de histerese de amostras orientadas e em pó seco. (b) Curvas de histerese para modelos simulados de Py dobrado com diâmetro $d = 512$ nm e espessura $t_n = 64$ nm. O regime AC foi considerado em uma frequência de 300 kHz. (c) Estimativa de SAR a partir de dados experimentais (em preto) e dados de simulação (em azul) para calotas não remanentes de vórtices, que são boas candidatas para aplicações em hipertermia magnética. . . . .	87

Figura 62.	Litografia coloidal da amostra. Etapas de fabricação: (1) autoorganização de esferas de PS sobre o substrato, (2) o diâmetro das esferas diminui por desbaste iônico com plasma de oxigênio, (3) pulverização catódica de Py (20 nm)/Pt (3 nm) e (4) banho ultrassônico para eliminação da máscara de esferas de PS. . . . .	90
Figura 63.	Imagens de MEV das redes de kagomé Si/SiO <sub>2</sub> /Py (20 nm)/Pt (3 nm).	90
Figura 64.	Medidas de magnetorresistência. . . . .	91
Figura 65.	Magnetorresistência longitudinal realizada a T=20 k, mostrando alargamento do pico de magnetorresistência e uma melhor observação da assimetria da histerese na forma da curva em função da direção da corrente aplicada. . . . .	92
Figura 66.	Curvas $I \times V$ realizadas em temperatura ambiente e em T = 20 k para a rede kagomé e à temperatura ambiente para filme fino de PY. O inset mostra o centro do gráfico ampliado. . . . .	93
Figura 67.	(a) curvas $I \times V$ em T = 20 k com diferentes frequências e sob campo magnético externo de 1000 Oe. (b) visão de zoom da diferença para as curvas com e sem campo magnético. . . . .	94
Figura 68.	(a) Curvas obtidas a partir da diferença entre medições realizadas com e sem campo externo. (b) Diferença entre as medições realizadas em campos intermediários. . . . .	94
Figura 69.	Curva MR com indicação dos campos utilizados para as curvas memristência. . . . .	95
Figura 70.	Ajuste residual das curvas $I \times V$ realizado com diferentes tensões aplicadas em uma rede de kagomé de esferas de (a) 0,5 $\mu\text{m}$ e (b) 1 $\mu\text{m}$ .	96
Figura 71.	Curvas $I \times V$ foram obtidas a partir de simulações micromagnéticas realizadas por varredura de corrente polarizada por spin em uma amostra com magnetização no estado fundamental na ausência de campos magnéticos. . . . .	98
Figura 72.	Curvas $I \times V$ foram obtidas a partir de simulações micromagnéticas realizadas por varredura de corrente polarizada por spin em uma amostra com magnetização saturada. . . . .	99

Figura 73.	Diagrama de fase para diferentes constantes anisotrópicas magnéticas perpendiculares ( $K$ ) e $iDMI$ . As linhas tracejadas branca e preta indicam os valores de $K$ das amostras produzidas experimentalmente. . . . .	102
Figura 74.	Estados magnéticos simulados em campo nulo. . . . .	103
Figura 75.	Curva de magnetização da calota com skyrmion Néel, nos eixos planar e perpendicular. . . . .	104
Figura 76.	Rota de fabricação das matrizes hexagonais curvas de Co/Pt via litografia coloidal. . . . .	105
Figura 77.	Imagens de MEV de matrizes hexagonais curvas de Co/Pt orientadas sobre silício. . . . .	105
Figura 78.	Curva de magnetização da calota com skyrmion Néel, nas direções planar e perpendicular. . . . .	106
Figura 79.	Skyrmions magnéticos pontuais em matrizes hexagonais curvas observados experimentalmente em campo zero. (a) Imagem de MFM da multicamada de Co/Pt sobre monocamada de PS. . . . .	107
Figura 80.	Imagens de AFM e MFM de matrizes hexagonais curvas. (a) Imagem magnética e (b) topográfica da amostra com anisotropia magnética ( $K$ ) = $0,21 \text{ MJm}^3$ sobre esferas de 500 nm de PS. É possível observar tanto a presença de skyrmions quanto de domínios em forma de faixa. A barra de escala tem 500 nm. . . . .	109

# Lista de tabelas

Tabela 1.	Valores de susceptibilidade magnética para diferentes classes de materiais.	6
Tabela 2.	Resumo das aplicações biomédicas e suas respectivas finalidades. . . . .	32
Tabela 3.	Comparação entre diferentes efeitos de magnetorresistência. . . . .	39



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>NANOMAGNETISMO</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Magnetismo na matéria</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>Energia livre magnética</b>	<b>7</b>
2.2.1	Interação de troca	8
2.2.2	Energia Zeeman	9
2.2.3	Anisotropia de forma	9
2.2.4	Anisotropia magnetocristalina	10
2.2.5	Anisotropia perpendicular	12
2.2.6	Interação de Dzyaloshinskii-Moriya	13
2.2.7	Interação RKKY em multicamadas magnéticas	15
<b>2.3</b>	<b>Texturas magnéticas e nanomagnetismo</b>	<b>16</b>
2.3.1	Domínios magnéticos e paredes de domínio	17
2.3.2	Diâmetro crítico	19
2.3.3	Monodomínios magnéticos e superparamagnetismo	21
2.3.4	Vórtices magnéticos	24
2.3.5	Skyrmions	26
2.3.6	Proteção topológica em texturas magnéticas	27
<b>3</b>	<b>APLICAÇÕES EM MICRO- E NANOMAGNETISMO</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>Vórtices magnéticos em aplicações biomédicas</b>	<b>31</b>
3.1.1	Hipertermia magnética e taxa de absorção específica - SAR	33
3.1.2	Pré requisitos magnéticos para hipertermia magnética	35
3.1.3	Classes especiais de partículas magnéticas para Biomedicina	36
3.1.4	Vantagens de vórtices magnéticos na hipertermia magnética	37
<b>3.2</b>	<b>Gelos de spin artificiais em spintrônica</b>	<b>38</b>
3.2.1	Magnetorresistência anisotrópica e transferência de torque por spin (STT)	38
3.2.2	Gelo de spin e frustração	41
3.2.3	O memristor	43

3.2.4	Gelos de spin artificiais como memristores magnéticos . . . . .	46
<b>3.3</b>	<b>Skyrmions em spintrônica . . . . .</b>	<b>49</b>
3.3.1	Skyrmions como estados fundamentais . . . . .	51
3.3.2	Skyrmions em sistemas curvos . . . . .	52
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS . . . . .</b>	<b>55</b>
4.1	Técnicas de litografia . . . . .	55
4.2	Litografia coloidal . . . . .	56
4.3	<i>Spin coating</i> . . . . .	58
4.4	Desbaste iônico por plasma reativo - <i>Plasma etching</i> . . . . .	61
4.5	Pulverização catódica - <i>Magnetron sputtering</i> . . . . .	62
<b>5</b>	<b>TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS . . . . .</b>	<b>65</b>
5.1	Simulações micromagnéticas . . . . .	65
5.2	Reflectometria de raios X . . . . .	67
5.3	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	68
5.4	Microscopia eletrônica de transmissão e holografia de elétrons . . . . .	69
5.5	Magnetometria de amostra vibrante . . . . .	69
5.6	AFM/MFM . . . . .	70
5.7	Medidas de transporte . . . . .	71
<b>6</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>6.1</b>	<b>Vórtices magnéticos em calotas esféricas . . . . .</b>	<b>73</b>
6.1.1	Simulações micromagnéticas - vórtices como estados fundamentais . . . . .	73
6.1.1.1	Diagrama de fase . . . . .	74
6.1.1.2	Reversão da magnetização . . . . .	77
6.1.2	Fabricação de calotas esféricas . . . . .	81
6.1.3	Caracterização de calotas esféricas . . . . .	83
6.1.3.1	Holografia de elétrons de calotas autossuportadas . . . . .	83
6.1.3.2	Magnetometria de amostra vibrante de calotas orientadas . . . . .	83
6.1.4	Calotas como agentes de calor em hipertermia magnética . . . . .	86
6.1.5	Conclusões . . . . .	88

<b>6.2</b>	<b>Efeitos memristivos de gelo de spin em redes kagomé</b>	<b>89</b>
6.2.1	Fabricação de redes kagomé	89
6.2.2	Magnetoresistência hysterética	91
6.2.3	Memristência	92
6.2.4	Simulações micromagnéticas	96
6.2.5	Conclusões	100
<b>6.3</b>	<b>Skyrmions em matrizes hexagonais curvas</b>	<b>100</b>
6.3.1	Simulações micromagnéticas - Skyrmions como estados fundamentais	101
6.3.2	Fabricação de matrizes hexagonais curvas	104
6.3.3	Caracterização de matrizes hexagonais curvas magnéticas	105
6.3.3.1	Magnetometria	105
6.3.3.2	AFM/MFM	106
6.3.4	Conclusões	109
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>113</b>

# 1 Introdução

O fenômeno do magnetismo já era conhecido na Grécia antiga, quando o homem observou pequenas rochas com magnetização espontânea. Desde a descoberta dos primeiros magnetos naturais até a criação de ímãs artificiais, a humanidade tem se dedicado à compreensão e ao proveito do magnetismo. Iniciamos o século XX com a era do conhecimento, onde os esforços para a formulação da mecânica quântica e a teoria da relatividade foram essenciais na descrição dos materiais magnéticos em sua origem física. Na era seguinte, os progressos teóricos e tecnológicos passaram a ocorrer paralelamente.

O desenvolvimento de técnicas de caracterização cada vez mais poderosas levou ao melhor entendimento da estrutura eletrônica dos átomos. Por outro lado, avanços na química e na metalurgia permitiram a manipulação das estequiometrias e estruturas cristalinas, garantindo o controle das propriedades magnéticas dos materiais. Esse avanço nos permitiu a investigação do magnetismo em nível atômico, e então entender sua unidade fundamental: o spin. A disposição desses spins na matéria gera padrões distintos, e de grande importância para aplicações tecnológicas, devido aos seus efeitos coletivos na matéria condensada.

A importância da manufatura de materiais magnéticos em função da manipulação da configuração de spin em escalas micro- e nanoscópicas é evidenciada quando observamos paredes de domínio, vórtices magnéticos e skyrmions, que são classificados como texturas magnéticas. Estas são promissoras em diversas aplicações, onde podemos citar como exemplos os estudos de partículas de vórtice magnético voltados a aplicações na biomedicina, como na detecção e destruição de células tumorais, e a manipulação das paredes de domínio e skyrmions em circuitos lógicos inovadores com grande potencial para a computação.

Nos últimos anos, muitos estudos sobre texturas magnéticas foram realizados em dispositivos magnéticos de grande complexidade, contendo micro- e nanoestruturas produzidas por técnicas de litografia de alta resolução. As técnicas mais tradicionais, como a litografia óptica e a litografia por feixe de elétrons, baseiam-se na transferência de padrões pelo uso de máscaras pré-fabricadas ou através da escrita direta sobre uma

superfície, onde é possível ter controle sobre todos os parâmetros envolvidos na fabricação.

Apesar das vantagens oferecidas, as litografias tradicionais têm custo elevado e levam a longos tempos de produção. Como alternativa para superar esse cenário, a litografia coloidal surge como candidata na produção de estruturas em escala nanométrica unindo características vantajosas como precisão, baixo custo, versatilidade e, principalmente, escalabilidade. Nessa técnica utiliza-se materiais simples como o micro- e nanoesferas de poliestireno ou sílica como máscara de padronização. É possível transferir padrões em grandes áreas e diferentes substratos num curto período de tempo tornando-a uma técnica escalável.

Utilizando a litografia coloidal, fabricamos três tipos distintos de materiais nanoestruturados derivados de materiais ferromagnéticos (Figura 1). No primeiro caso, empregamos uma rota de fabricação de micropartículas denominadas calotas esféricas (ou calotas). No segundo caso, através de modificações nesta rota, obtivemos redes de nanofios reticulados, conhecidas como redes kagomé, devido ao padrão geométrico apresentado. Por fim, seguindo uma outra rota, conseguimos produzir filmes finos com texturas curvas, denominados matrizes hexagonais curvas. Apesar da proximidade nas rotas de fabricação e na técnica utilizada, a diferença geométrica entre esses objetos resulta em propriedades magnéticas completamente distintas.



Figura 1. Etapas de fabricação via litografia coloidal para materiais nanoestruturados.

A investigação dessas nanoestruturas possibilitou a observação de diferentes manifestações do magnetismo em modelos físicos reais, explorando a influência da geometria nos estados magnéticos fundamentais, conforme apresentado na Figura 2. Dessa forma, nosso trabalho propõe a investigação da viabilidade da litografia coloidal na produção de materiais magnéticos nanoestruturados e suas potenciais aplicações. As calotas foram preparadas para estudar a estabilização e os processos de reversão da magnetização de vórtices magnéticos. As redes Kagomé de nanofios foram destinadas ao estudo da dinâmica de propagação de paredes de domínio e sua aplicação como dispositivos memristivos. As matrizes hexagonais curvas foram concebidas para analisar a estabilização de skyrmions.



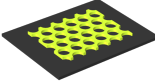
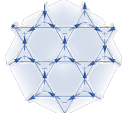
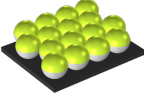
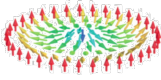
Nanoestrutura	Textura magnética	Estudos físicos	Aplicações tecnológicas	Energia livre magnética
 Calotas Esféricas autossuportadas	 Vórtices Magnéticos	Estabilização e processos de reversão da magnetização de vórtices magnéticos	Spintrônica, computação, Aplicações biomédicas	$E_{\text{tot}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{d}}$
 Redes Kagomé	 Gelo de spin artificial	Dinâmica de propagação de paredes de domínio	Circuitos lógicos, computação, memristores	$E_{\text{tot}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{d}}$
 Matriz hexagonal curva	 Skyrmions	Estabilização de skyrmions	spintrônica	$E_{\text{tot}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{d}} + E_{\text{K}} + E_{\text{u}} + E_{\text{dm}}$

Figura 2. Resumo dos estudos de materiais nanoestruturados para diferentes texturas magnéticas.

Nosso objetivo é evidenciar, por meio de simulações e resultados experimentais, o potencial de aplicação dessa abordagem em campos que vão desde a biomedicina até a spintrônica. Para isso, cada sistema foi produzido por uma rota de fabricação específica, sendo caracterizado por medidas de magnetometria e transporte. Os resultados experimentais foram corroborados por simulações micromagnéticas, visando contribuir para a física através do estudo das propriedades e da avaliação da viabilidade desses materiais em diferentes propostas de aplicação.

Esta tese está estruturada em uma sequência lógica de capítulos. No capítulo 2, serão apresentados alguns conceitos de magnetismo essenciais para a compreensão do conteúdo

deste documento. O capítulo 3 aborda a revisão de aplicações de texturas magnéticas na literatura, destacando os trabalhos mais importantes sobre os assuntos abordados. No capítulo 4, serão detalhados os processos de fabricação que foram utilizados no preparo das amostras estudadas, no capítulo 5 serão apresentadas as técnicas experimentais e os equipamentos utilizados, bem como as ferramentas de simulação empregadas nesse trabalho. No capítulo 6, apresentamos e discutimos os resultados, para finalmente, no capítulo 7 mostrarmos as conclusões.

## 2 Nanomagnetismo

Neste capítulo, estabelecemos os conceitos fundamentais do magnetismo na matéria começando com as definições de momento magnético, magnetização, susceptibilidade magnética e finalizando com a explicação da curva de magnetização de um ferromagneto. Em seguida, discutimos as contribuições da energia livre magnética em ferromagnetos abrangendo a formação das texturas magnéticas: paredes de domínio, vórtices magnéticos e skyrmions. Esses conceitos constituem um núcleo fundamental para toda a abordagem da física de materiais magnéticos discutida nos próximos capítulos.

### 2.1 Magnetismo na matéria

O magnetismo pode ser explicado a partir do modelo atômico usado na mecânica quântica [1, 2]. As propriedades magnéticas da matéria originam-se das contribuições do momento magnético orbital  $\mathbf{l}$  e do momento magnético de spin  $\mathbf{s}$  dos elétrons em um átomo. Portanto, cada átomo pode apresentar uma unidade elementar conhecida como momento magnético atômico  $\mathbf{m}_i$ . A soma dos momentos magnéticos atômicos em uma unidade de volume  $V$  é conhecida como magnetização  $\mathbf{M}$ :

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

A configuração eletrônica dita, através do vetor magnetização  $\mathbf{M}$ , a resposta magnética de um material. Isto é, o comportamento do material sob a influência de um campo magnético externo de intensidade  $\mathbf{H}$ . Para materiais magnéticos, a resposta é expressa pela susceptibilidade  $\chi$ :

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

Podemos classificar os materiais magnéticos de acordo com sua susceptibilidade, sendo os principais tipos: diamagnetos ( $\chi < 0$ ), paramagnetos ( $\chi > 0$ ) e ferromagnetos



( $\chi \gg 0$ ) [3]. A Tabela 1 mostra alguns elementos químicos e suas respectivas susceptibilidades. Devido à alta resposta magnética apresentada pelos ferromagnetos, estes apresentam os valores mais elevados de susceptibilidade. É importante destacar que toda a discussão feita a seguir refere-se a materiais ferromagnéticos (ou ferromagnetos).

Material	$\chi$	Ordenamento magnético
Au	$-34 \times 10^{-6}$	Diamagnético
Si	$-4.1 \times 10^{-6}$	Diamagnético
W	$78 \times 10^{-6}$	Paramagnético
Pt	$264 \times 10^{-6}$	Paramagnético
Ni	600	Ferromagnético
Fe	200 000	Ferromagnético

Tabela 1. Valores de susceptibilidade magnética para diferentes classes de materiais. Adaptada de [4].

Grande parte das propriedades magnéticas de um material pode ser estudada através da sua curva de magnetização (também chamada de ciclo de histerese), isto é, um gráfico da magnetização  $M$  em função do campo aplicado  $H$ . Uma curva de magnetização típica de um ferromagneto massivo, cuja configuração magnética pode ser entendida como um multidomínio magnético, é representada na Figura 3.

A curva de magnetização é obtida ao submetermos uma amostra a um campo magnético externo de intensidade maior que  $H_s$  (campo de saturação), tal que seja forte o suficiente para que todos os momentos magnéticos atômicos se orientem no sentido do campo (curva virgem - 1 a 2), fazendo com que a magnetização do material seja máxima (magnetização de saturação - 2). Em seguida, o campo é diminuído até ser anulado. A magnetização, quando o campo é nulo, é conhecida como magnetização remanente - 3, ou remanência,  $M_r$ . Ao invertermos o sentido do campo e aumentando sua intensidade até que a magnetização do sistema seja nula, neste campo obtemos o campo coercivo - 4, ou coercividade  $H_c$ . A medida é realizada até que o ciclo seja completado tomando os valores de campo aplicado abaixo e acima de  $-H_s$  e  $H_s$ , respectivamente.

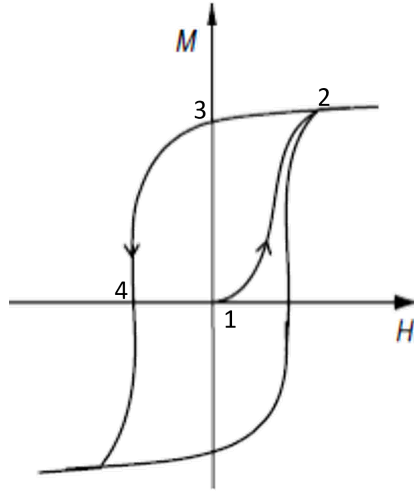


Figura 3. Curva de magnetização típica de material magnético massivo. Adaptado de [5].

Ao longo deste trabalho aparecerão curvas de magnetização de caráter peculiar características de seus respectivos estados magnéticos. Para cada caso, serão explicadas as diferenças que podem ser identificadas como verdadeiras assinaturas de estados magnéticos, sendo esta uma importante maneira de caracterizar configurações magnéticas em nanoestruturas.

## 2.2 Energia livre magnética

A compreensão do surgimento de um dado estado magnético pode ser alcançada através da análise da energia livre magnética  $E_F$ , que leva em consideração os efeitos coletivos dos momentos magnéticos atômicos por meio de várias contribuições ou termos (eq. 2.3). Como os sistemas tendem naturalmente a buscar estados de menor energia em equilíbrio, é por meio da minimização da energia livre que obtemos os estados energeticamente favoráveis de um material, ou seja, seus estados fundamentais [5, 6, 7, 8].

Algumas das contribuições intrínsecas à maioria dos sistemas magnéticos são: a interação de troca  $E_{tr}$ , a anisotropia de forma (ou energia magnetostática)  $E_d$  e a anisotropia magnetocristalina  $E_k$ . Outras contribuições originam-se de interações com campos e forças externas, tais como a energia Zeeman  $E_z$  e a energia magnetoelástica.

$$E_F = E_{tr} + E_d + E_z + E_k + \dots \quad (2.3)$$

A análise do processo de minimização da energia livre é fundamental no estudo de texturas magnéticas. A partir desse conhecimento pode-se discutir quais são os parâmetros e situações mais favoráveis para a ocorrência de certos estados magnéticos num dado material. As contribuições importantes para os sistemas nanoestruturados apresentados neste trabalho serão tratadas separadamente nas próximas seções.

### 2.2.1 Interação de troca

A interação de troca é um fenômeno fundamental para o ordenamento magnético nos materiais ferro- e antiferromagnéticos, e é caracterizada por uma forte interação eletromagnética de curto alcance entre os momentos magnéticos atômicos. Essa interação tem origem quântica e resulta da interação eletrostática entre elétrons de átomos vizinhos(Figura 4), juntamente com o princípio da exclusão de Pauli.

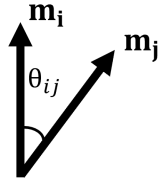


Figura 4. Representação vetorial dos momentos magnéticos atômicos de dois átomos adjacentes.

Essa interação é forte e de curto alcance, ocorrendo entre um átomo e seus vizinhos. É a interação de troca a responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos atômicos no ferromagneto. Como resultado, os estes materiais podem apresentar magnetização espontânea, na ausência de campos externos. O termo da densidade de energia de troca é dado pelo hamiltoniano [9]:

$$E_{tr} = -2\mathcal{J}\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j = -2\mathcal{J}m_i m_j \cos(\theta_{ij}), \quad (2.4)$$

onde  $\mathcal{J}$  é uma integral conhecida como integral de troca e  $\mathbf{m}_i$  e  $\mathbf{m}_j$  são os momentos magnéticos atômicos de dois átomos vizinhos. Para um ferromagneto ( $\mathcal{J} > 0$ ) o valor assumido para  $E_{tr}$  é mínimo quando  $\theta_{ij} = 0$ , resultando no alinhamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos. Para um antiferromagneto ( $\mathcal{J} < 0$ ) o valor assumido para  $E_{tr}$  é mínimo quando  $\theta_{ij} = \pi$ , tornando o alinhamento antiparalelo dos momentos

magnéticos atômicos energeticamente favorável. Expandindo este conceito para um cristal com muitos átomos, podemos escrever a energia de troca para um cristal usando a equação:

$$E_{tr} = - \sum_{i \neq j} \mathcal{J} m_i m_j \cos(\theta_{ij}), \quad (2.5)$$

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

## 2.2.2 Energia Zeeman

A energia Zeeman ( $E_z$ ) descreve a interação da magnetização do material com um campo magnético externo  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . A densidade local por unidade de volume da energia de Zeeman é dada por:

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

onde o termo de energia  $\varepsilon_z$  é proporcional ao produto escalar entre o vetor magnetização ( $\mathbf{M}$ ) e o vetor campo magnético externo. O sinal negativo ao lado direito da equação, onde temos um produto escalar, indica que a energia do sistema diminui quando  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  estão alinhados. Portanto, a minimização da energia é alcançada quando ( $\mathbf{M}$ ) se alinha com  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . O módulo da energia Zeeman é diretamente proporcional a  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . Portanto, um aumento na intensidade do campo magnético externo resulta no aumento da contribuição do termo da energia Zeeman na energia livre.

## 2.2.3 Anisotropia de forma

A energia associada à anisotropia de forma, também chamada de energia magnetostática, é uma interação de longo alcance que surge como efeito da própria magnetização de um material e da quebra de simetria que ocorre na descontinuação de um objeto de tamanho finito. Ao projetarmos um objeto com dimensões finitas, ao aplicarmos um campo magnético ao longo de um determinado eixo deste objeto, sobram polos magnéticos descompensados em suas extremidades opostas ao longo deste eixo. Essas formam linhas

de campo no interior do objeto, em sentido contrário à magnetização, dando origem a um campo magnético conhecido como campo desmagnetizante  $\mathbf{H}_d$ , como mostra a Figura 5.

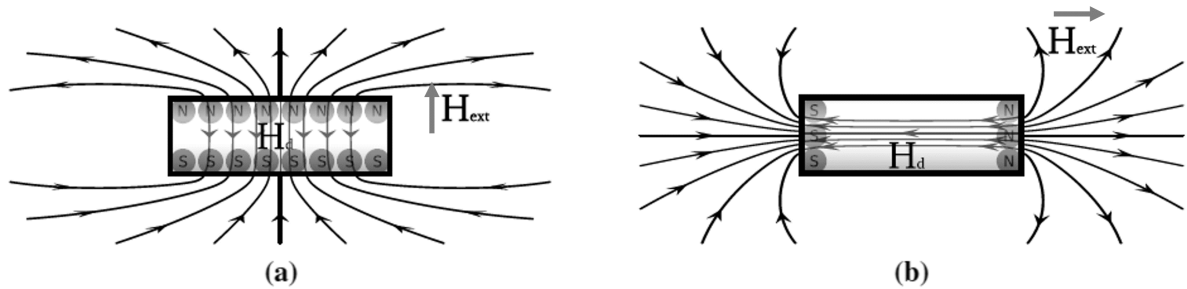


Figura 5. Representação vetorial do campo desmagnetizante de um ferromagneto, na presença de um campo externo  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , nas direções (a) perpendicular, com alto custo energético e (b) longitudinal, energeticamente favorável. Adaptado de [10].

A energia associada ao campo desmagnetizante é dada por:

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

onde  $V$  é o volume da amostra e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo.

Para um mesmo objeto, quanto maior a quantidade de polos descompensados, maior será a intensidade do campo  $\mathbf{H}_d$  e, conseqüentemente, maior será a energia magnetostática. É importante notar que, para a minimização da energia livre, a anisotropia de forma influenciará diretamente na direção da magnetização deste objeto a favor do menor valor possível do campo  $\mathbf{H}_d$ .

Além disso,  $E_d$  é diretamente proporcional a  $\mathbf{M}$ . Portanto, quanto maior o objeto, maior será a influência deste termo em relação aos outros. Quando estamos falando de materiais nanoestruturados, estamos diminuindo a influência desse termo em relação a possíveis outros termos que possam estar presentes nos materiais fabricados. Veremos situações assim em alguns casos mais a frente.

#### 2.2.4 Anisotropia magnetocristalina

A densidade de energia associada à anisotropia magnetocristalina descreve como a orientação da magnetização está relacionada com os eixos cristalográficos de um material.

Em um monocristal, é mais fácil magnetizar em algumas direções do que em outras, pois isso exige um menor custo energético, como mostram os gráficos das curvas de magnetização de monocristais de Fe e Ni em duas direções cristalinas diferentes (Figura 6). Essa propriedade surge devido ao acoplamento spin-órbita  $E_{SO} = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ , que expressa a relação entre o alinhamento do momento orbital com o momento de spin, tendo como consequência um alinhamento preferencial na orientação da magnetização.

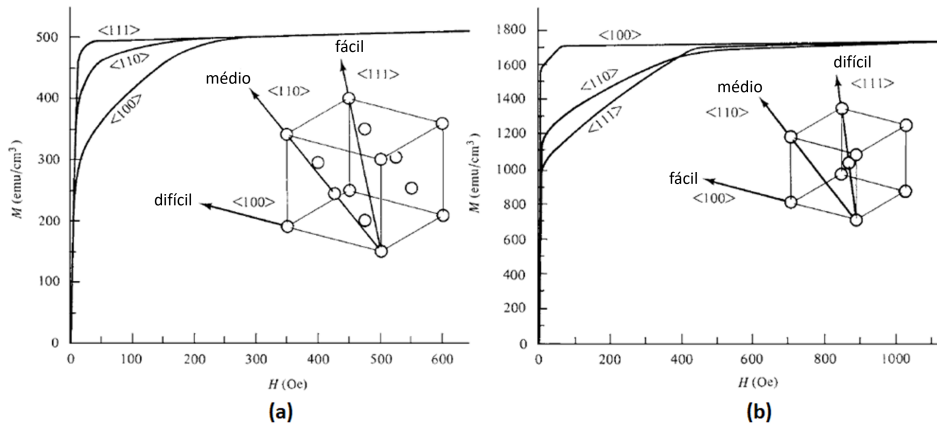


Figura 6. Curvas  $M \times H$  em diferentes direções cristalográficas para (a) Fe e (b) Ni. Adaptado de [7].

A anisotropia magnetocristalina é comumente representada por expressões fenomenológicas obtidas a partir de dados experimentais. Assim, as densidades volumétricas de anisotropia  $\varepsilon_{||}$  para as principais simetrias das redes cristalinas podem ser expressas em coordenadas esféricas, como:

$$\text{Hexagonal: } \varepsilon_k = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.8)$$

$$\text{Cúbica: } \varepsilon_k = K_1 \left( \frac{1}{4} \sin^2 \theta \sin^2 2\phi + \cos \theta \right) \sin^2 \theta + \frac{K_2}{16} \sin^2 2\phi \sin^2 2\theta \sin^2 \theta + \dots \quad (2.9)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia de um material,  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos entre  $\mathbf{M}$  e o eixo de anisotropia do cristal. Os termos  $K_1$  e  $K_2$  são densidades de energia.

A anisotropia magnetocristalina determina eixos de fácil e difícil magnetização dentro de um grão cristalino de um material. Dessa forma, este termo influencia diretamente na formação de texturas magnéticas. No caso de vórtices magnéticos, que exibem

configurações circulares dos momentos magnéticos, é interessante que sejam produzidos materiais com baixa anisotropia magnetocristalina, em prol de se obter materiais que permitam ser facilmente magnetizados em todas as direções.

### 2.2.5 Anisotropia perpendicular

Onde há quebra de simetria, como é o caso de interfaces entre dois materiais diferentes, podemos observar efeitos sobre a energia livre magnética. Um desses termos é relacionado à anisotropia perpendicular, que surge em filmes com interfaces do tipo NM/FM, onde NM e FM significam não magnético e ferromagnético, respectivamente.

Esse é o caso conhecido para alguns filmes multicamada de Co/Pt [11, 12]. Na interface entre os dois elementos, ocorre a hibridização dos orbitais 5d da Pt com os orbitais 3d do Co, que por intermédio do acoplamento spin-órbita, provoca o alinhamento dos momentos magnéticos do Co perpendicular ao plano da interface. Este efeito é observado apenas na interface dos filmes, porém pode ganhar importância e alterar as propriedades magnéticas do material, caso as camadas de Co sejam finas o suficiente para que os efeitos de superfície superem os efeitos volumétricos. Ou seja, o termo de anisotropia perpendicular domina a equação de energia livre em relação a anisotropia de forma, que como vimos na seção 2.2.3, tende a minimizar  $H_d$  evitando a orientação perpendicular da magnetização em filmes finos.

Para discutirmos a contribuição do termo de anisotropia perpendicular em sistemas como os descritos acima, podemos considerar um filme com anisotropia uniaxial (Figura 7). Neste caso, temos que a densidade de energia deste modelo pode ser escrita na forma da seguinte equação:

$$e = K_{\text{eff}} \sin^2 \phi, \quad (2.10)$$

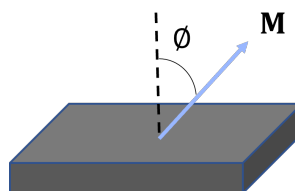


Figura 7. Representação de filme fino magnético com magnetização  $\mathbf{M}$ .

Onde  $\phi$  é o ângulo da magnetização com a normal à superfície do filme e  $K_{\text{eff}}$  é a anisotropia efetiva.  $K_{\text{eff}}$  pode ser reescrito como a contribuição de três termos [8]:

$$K_{\text{eff}} = 2K_s + K_v - \frac{1}{2}\mu_0 M^2, \quad (2.11)$$

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

O primeiro termo da equação 2.11 corresponde à densidade de energia de anisotropia superficial, onde o fator 2 é devido à contribuição das duas interfaces de cada camada ferromagnética. Esse termo é responsável pela anisotropia magnética perpendicular (PMA, do inglês *perpendicular magnetic anisotropy*). O segundo termo corresponde à anisotropia volumétrica, que considera tensões e anisotropias dentro do cristal.  $K_v$  dependendo da estrutura cristalográfica do filme FM, pode tanto favorecer uma anisotropia em alguma direção no plano do filme ou mesmo um termo perpendicular. Se o sinal de  $K_v$  for positivo, contribuirá para que a magnetização esteja fora do plano, se for negativo, a anisotropia será planar. O terceiro termo é a anisotropia de forma, isto é, a contribuição da densidade de energia magnetostática em filmes bem finos (equação 2.7). Como este termo depende somente de  $M_s$ , uma característica intrínseca do material magnético, em uma determinada multicamada, este termo será uma constante negativa, portanto contribuirá sempre para que a anisotropia seja planar.

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

### 2.2.6 Interação de Dzyaloshinskii-Moriya

A interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI, do inglês Dzyaloshinskii-Moriya *interaction*) determina a torção ou inclinação dos spins próximos a átomos com grande acoplamento spin-órbita, como mostra a Figura 8. Em materiais massivos, a DMI surge da falta inerente de simetria de inversão, geralmente atribuída à disposição espacial dos átomos dentro da estrutura cristalina. Esta interação é descrita pela equação:



$$E_{dmi} = -\mathcal{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j), \quad (2.12)$$

onde  $\mathcal{D}_{ij}$  é o vetor da DMI que depende do material,  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$  são os momentos atômicos vizinhos  $i$  e  $j$ . Isso, por sua vez, introduz arranjos magnéticos quirais ou helicoidais, afetando o comportamento magnético geral do material.

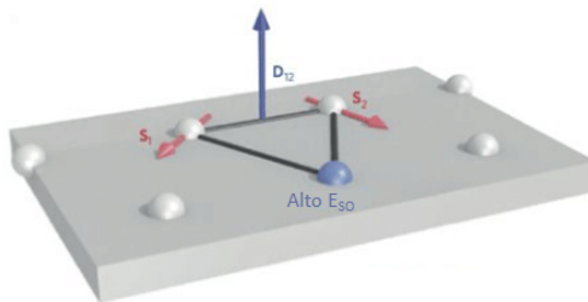


Figura 8. Representação vetorial dos momentos magnéticos atômicos de dois átomos adjacentes a um terceiro átomo com grande acomplamento spin-órbita, resultando na interação Dzyaloshinskii-Moriya. Adaptado de [13].

De forma parecida com o caso da seção anterior, em filmes finos onde ocorre quebra de simetria nas interfaces, a DMI pode assumir um caráter interfacial, conhecido como DMI interfacial (iDMI, do inglês *Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction*). Analogamente, ao caso de átomos adjacentes, a iDMI se manifesta em sistemas do tipo HM/FM, onde HM significa metal pesado (HM, do inglês *heavy metal*). A Figura 9 apresenta uma bicamada do tipo HM/FM onde os spins dos átomos da camada FM sofrem mediação pelos átomos de HM, induzindo uma inclinação em sua orientação ao longo de toda a interface. [14].

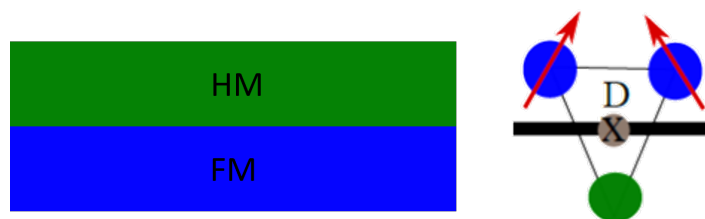


Figura 9. Bicamada HM/FM (à esquerda) e representação vetorial da iDMI entre átomos vizinhos na interface.

O estudo de multicamadas magnéticas de espessura nanométrica, compostas por camadas alternadas de HM e FM, como é o caso de multicamadas Co/Pt, destaca-se como uma área fértil dentro do domínio do magnetismo. Nessa escala, os efeitos interfaciais são

intensificados, e novos fenômenos emergem. Sendo assim, estes sistemas podem apresentar estados magnéticos interessantes, como os skyrmions (discutidos mais adiante na seção 2.3.5), advindos da combinação da anisotropia perpendicular discutida na seção anterior junto com a interação iDMI. Na Figura 9 é possível observar que embora a DMI seja presente nas interfaces, devido a simetria do sistema, as interações entre as duas interfaces se cancelam. Para um resultado líquido desta interação em multicamadas, é necessário produzirmos sistemas com alguma assimetria, como veremos mais adiante.

### 2.2.7 Interação RKKY em multicamadas magnéticas

A interação do tipo RKKY é dada pelo acoplamento entre duas camadas magnéticas separadas por um espaçador não magnético tal que a intensidade e o tipo do acoplamento oscilam em função da espessura do espaçador [15, 16, 17, 18]. A Figura 10 mostra um exemplo do comportamento oscilatório típico do RKKY em uma multicamada de cobalto e rutênio, Co/Ru. A intensidade do acoplamento varia em função da espessura do espaçador de Ru, onde o módulo e o sinal determinam a intensidade e o tipo do acoplamento (ferromagnético ou antiferromagnético), respectivamente [19, 20, 21].

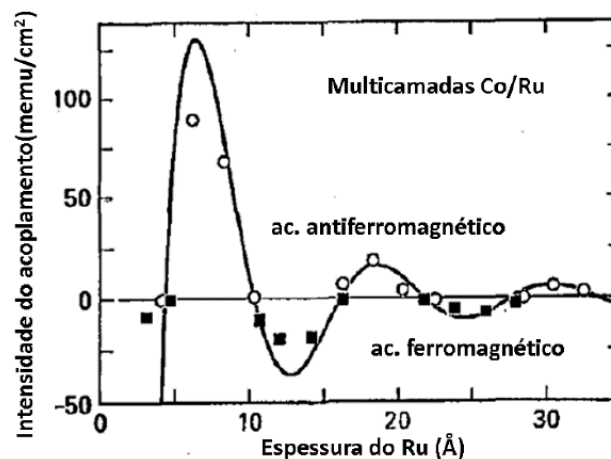


Figura 10. Intensidade do acoplamento de troca em função da espessura do espaçador de Ru em multicamadas Co/Ru. Adaptado de [16].

O modelo teórico proposto por Bruno [22], faz uso da aproximação de elétrons livres para explicar o comportamento oscilatório no acoplamento RKKY. Em tricamadas, as duas camadas ferromagnéticas funcionam como barreiras de potencial assimétricas para os elétrons itinerantes do espaçador. Nas interfaces desta camada, os elétrons com spin *up* e spin *down* são espalhados com coeficientes de transmissão e reflexão diferentes,

resultando numa diferença de densidade de spin diferente de zero. Isto é, a região do espaçador torna-se magneticamente polarizada promovendo a interação indireta entre as duas camadas ferromagnéticas.

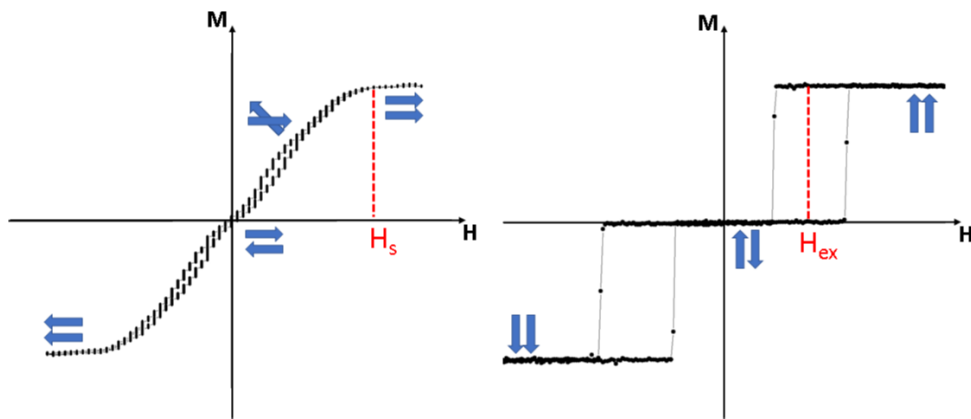


Figura 11. Curvas de magnetização características de SAFs planares (à esquerda) e perpendiculares (à direita) com indicação da orientação da magnetização das camadas em diferentes pontos. O campo de troca  $H_{ex}$  é o valor de campo medido para no centro de um dos ciclos da curva de magnetização.

A Figura 11 mostra as curvas características para antiferromagnetos sintéticos (SAFs, do inglês *Synthetic Antiferromagnets*). A intensidade do acoplamento pode ser verificada pelos valores do campo de saturação,  $H_s$ , e do chamado campo de troca  $H_{ex}$ , para SAFs planares e perpendiculares, respectivamente.

## 2.3 Texturas magnéticas e nanomagnetismo

Nesta sessão, detalharemos os conceitos atrelados a texturas magnéticas e elementos do nanomagnetismo. As texturas magnéticas são padrões de spin formados pela orientação dos momentos magnéticos atômicos num material, cuja ocorrência é estabelecida através do balanço energético discutido na seção 2.2. As texturas magnéticas mais comuns incluem: defeitos magnéticos, paredes de domínio, vórtices magnéticos e skyrmions. Estas ocorrem em diversos materiais e podem ser observadas desde a escala atômica até a escala macroscópica.

Algumas texturas magnéticas, bem como outros estados magnéticos de interesse, ocorrem por meio da manipulação da matéria em nanoescala. Quando trabalhamos com essa escala é comum usarmos o termo nanomagnetismo para englobar objetos com pelo menos uma dimensão nanoscópica que tem por efeito propriedades magnéticas diferenciadas.

Para um material ser considerado nanométrico ou nanoestruturado, pelo menos uma de suas dimensões deve se restringir ao tamanho máximo de cerca de 100 nm.

### 2.3.1 Domínios magnéticos e paredes de domínio

Domínios magnéticos são regiões do material onde todos os spins têm mesma orientação, resultando em uma magnetização uniforme em seu interior.

Devido ao custo energético associado à anisotropia de forma na seção 2.2.3, materiais massivos organizam-se em seu interior em domínios magnéticos com diferentes orientações de magnetização, diminuindo a energia dipolar magnética. Além disso, as implicações impostas pela interação de troca (seção 2.2.1) levam à formação característica das fronteiras entre dois domínios de orientações distintas. Isto significa que, ao longo da direção que corta dois domínios (direção perpendicular à magnetização dessa região), a orientação dos momentos magnéticos atômicos sofre pequenas variações em  $\theta$  formando uma transição suave da orientação entre os domínios vizinhos. Esta região de transição é conhecida como parede de domínio.

Para uma breve compreensão da ocorrência das paredes de domínio e dos parâmetros envolvidos em sua formação em um ferromagneto, podemos estudar a parede de Bloch (Figura 12). Esta é caracterizada por separar dois domínios magnéticos, com orientações opostas ( $180^\circ$ ), através da rotação da orientação dos momentos magnéticos atômicos na direção perpendicular ao plano da magnetização dos domínios.

Ao longo da direção perpendicular à uma parede com  $N + 1$  átomos, a orientação entre os momentos magnéticos atômicos adjacentes sofre um desvio infinitesimal  $\theta = \pi/N$ . Utilizando a equação 2.4, a energia de troca para dois momentos magnéticos atômicos adjacentes pertencentes à esta linha é dada por:

$$E_{tr} = -2\mathcal{J}S^2 \cos \theta \approx -2\mathcal{J}S^2 + \mathcal{J}S^2 \frac{\pi^2}{N^2}, \quad (2.13)$$

onde o primeiro termo é a energia para manter dois momentos magnéticos atômicos alinhados ( $\theta = 0$ ), ou seja, o valor mínimo assumido pela energia de troca em um ferromagneto. O custo adicional para se manter o ângulo  $\theta \neq 0$  entre os momentos

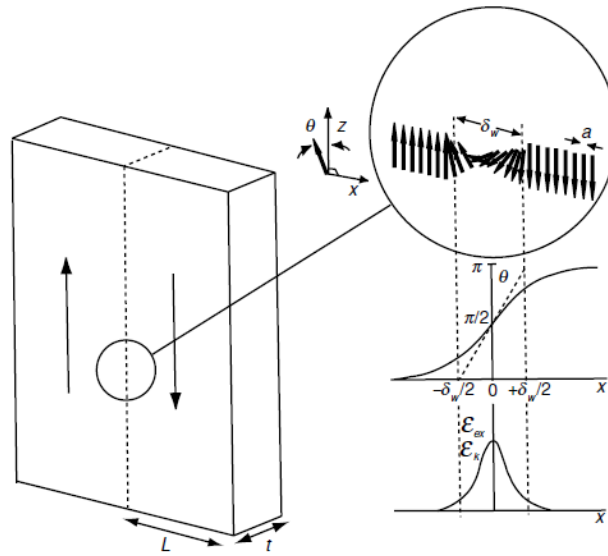


Figura 12. Representação da transição sutil da orientação dos spins para uma parede de  $180^\circ$  do tipo Bloch. Adaptado de [5].

magnéticos atômicos é dado pelo segundo termo. Portanto, a energia de troca por área para os  $N$  pares de momentos magnéticos atômicos será:

$$\sigma_{tr} = \frac{\mathcal{J}\pi^2 S^2}{Na^2}, \quad (2.14)$$

onde  $a$  é a distância entre dois átomos adjacentes da direção perpendicular à parede. Além da contribuição associada à energia de troca, podemos calcular um custo efetivo relacionado à anisotropia do material. Considerando uma anisotropia uniaxial,  $K \sin^2 \theta$ , e fazendo a aproximação para um sistema contínuo:

$$\sigma_k = \sum_{i=1}^N K \sin^2 \theta_i \approx \frac{N}{\theta} \int_0^\pi K \sin^2 \theta, d\theta = \frac{NK}{2} \quad (2.15)$$

A energia de anisotropia por unidade de área é:

$$\sigma_k = \frac{NKa}{2} \quad (2.16)$$

Com isso, a densidade de energia total  $\mathcal{E} = \sigma_{tr} + \sigma_k$  tem dois termos que competem pela sua minimização.  $\sigma_{tr}$  atinge valor mínimo para  $N$  infinito enquanto que  $\sigma_k$  é máximo.

Minimizando  $\mathcal{E}$  em função do número de átomos pertencentes à parede, temos:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} = -\frac{\pi^2 \mathcal{J} S^2}{N^2 a^2} + K a = 0 \quad (2.17)$$

O resultado da equação 2.17 é:

$$N = \frac{2\pi S}{a^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{K}} \quad (2.18)$$

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

$$\delta = Na = \frac{2\pi S}{a^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{K}} \quad (2.19)$$

Ou podemos reescrever a expressão em termos da grandeza conhecida como comprimento de troca  $l_{ex}$ :

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K}}, \quad (2.20)$$

onde  $l_{ex}$  expressa a competição entre os termos de interação de troca e anisotropia de forma. O resultado dessa competição revela a espessura mínima para a rotação dos momentos magnéticos afim de se minimizar o campo desmagnetizante. Ou seja, para a formação de uma parede de domínio. Enquanto  $A$  é a constante de rigidez de troca, que tem relação com o custo energético necessário para se deslocar de direção o sentido dos momentos magnéticos vizinhos. Com esse resultado, temos que a parede de Bloch será mais larga para valores mais altos de  $\mathcal{J}$  e mais baixos de  $K$ .

### 2.3.2 Diâmetro crítico

Conforme os materiais são miniaturizados até dimensões próximas dos valores típicos de  $l_{ex}$ , chegamos ao primeiro limite onde ainda é possível manter um estado de multidomínio magnético (Figura 13 (b)), com pelo menos uma parede separando dois domínios de orientações opostas. A partir desse ponto, ao reduzirmos ainda mais o sistema,

entramos em dimensões onde o custo energético associado a uma parede de domínio torna-se maior do que a configuração uniforme, na qual todos os momentos magnéticos estão orientados na mesma direção, levando assim à configuração conhecida como monodomínio magnético (Figura 13 (a)).

Entre a configuração de monodomínio e multidomínio magnético, pode-se observar um estado magnético intermediário, no qual os momentos magnéticos apresentam um padrão de direção em giros concêntricos chamado de vórtice magnético (Figura 13 (c)). Essa configuração (a ser discutida na seção 6.1) possui a vantagem de minimizar a energia magnetostática sem a divisão da partícula em domínios.

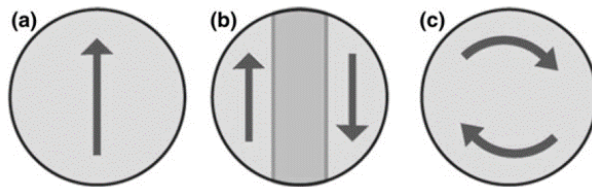


Figura 13. Estados magnéticos possíveis para nanoobjetos magnéticos: (a) monodomínio; (b) multidomínio e (c) vórtice magnético. Adaptado de [23].

É possível discutir analiticamente os limites para qual um estado transpassa o outro como estado fundamental de um nanoobjeto dadas as suas dimensões. Para um monodomínio magnético, a maior contribuição da energia livre está na energia magnetostática. Calculando a energia magnetostática desse estado, e normalizando pelo volume do nanoobjeto temos como resultado, uma grandeza adimensional  $g_a$ .

Para multidomínios, a energia magnetostática é zero, e portanto, temos apenas as contribuições de anisotropia e interação de troca no interior da parede de domínio. Calculando esses valores e normalizando novamente pelo volume, temos  $g_b$  como a energia de multidomínios.

Para vórtices magnéticos, temos como calcular sua contribuição  $g_c$  considerando todo o vórtice como uma parede de domínio. Essas demarcações podem ser adequadamente representadas por meio da plotagem de gráficos conhecidos como diagramas de fase.

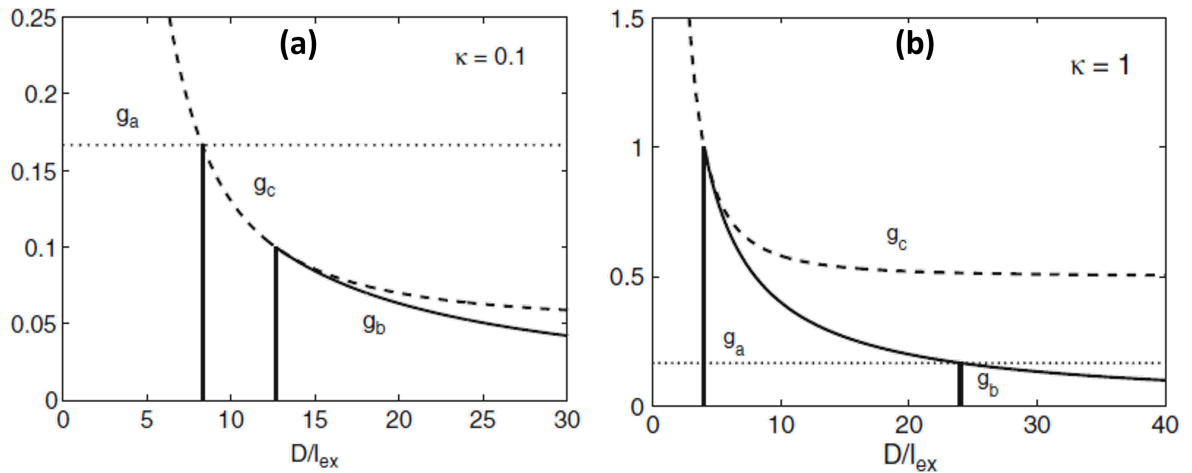


Figura 14. Diagrama de fase para nanoobjetos magnéticos (a) macios,  $k = 0.1$ , e (b) duros,  $k = 1$ . Adaptado de [23].

Na Figura 14 mostra dois diagramas de fase magnéticos onde no primeiro caso apresenta-se os resultados para um ferromagneto com baixa coercividade, também chamado de ferromagneto macio e, em outro caso, para um ferromagneto com alta coercividade, ou ferromagneto duro. É possível observar que num limite de materiais altamente coercivos, o estado de vórtice não é favorável, sendo mais facilmente encontrado em ferromagnetos macios.

### 2.3.3 Monodomínios magnéticos e superparamagnetismo

Quando monodomínios magnéticos são pequenos o suficiente para que haja a inversão da magnetização por flutuações térmicas tal que, o tempo de medida para a observação da magnetização desse sistema seja maior que o tempo de inversão da magnetização (período de relaxação), temos um monodomínio no regime desbloqueado. No regime desbloqueado, também chamado de estado superparamagnético, um conjunto de monodomínios, apesar de ser um material ferromagnético, não apresenta ordem entre diferentes partículas. As Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs, do inglês *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles*) são partículas de fases magnéticas de óxido de ferro como a magnetita e a maghemita (com diâmetro médio inferior a 30 nm) reconhecidas por fatores tais como baixo custo de produção, boa resposta magnética e baixa citotoxicidade.

O modelo de Stoner-Wohlfarth descreve a energia de um monodomínio magnético



elipsoidal, representado na Figura 15 num campo magnético por meio da equação 2.21.

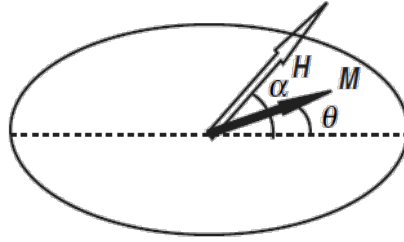


Figura 15. Representação de partícula elipsoidal do modelo de Stoner-Wolfarth. Adaptado de [5].

Esta equação representa a energia magnética  $\mathcal{E}$  em função dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ , onde  $K_{\text{eff}}$  é a constante de anisotropia efetiva,  $V$  é o volume da partícula magnética,  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo,  $M_s$  é a magnetização de saturação, e  $H$  é o campo magnético aplicado.

$$\mathcal{E}(\theta, \phi) = K_{\text{eff}}V \sin^2(\theta) - \mu_0 M_s H \cos(\theta - \phi) \quad (2.21)$$

Neste modelo, o primeiro termo, chamado de anisotropia efetiva, compreende as contribuições das diferentes anisotropias e o segundo termo, já conhecido como energia Zeeman, descreve a interação da magnetização do monodomínio com um campo  $H$  aplicado. A partícula de Stoner-Wohfarth tem um eixo de fácil magnetização com dois estados de equilíbrio quando  $H = 0$ . Neste caso, a magnetização da partícula pode assumir qualquer uma das duas orientações em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ . A inversão da magnetização ocorre quando a barreira de energia  $K_{\text{eff}}V$  entre os dois estados fundamentais é superada.

O aspecto relevante para esse estado é que, para partículas com um diâmetro de poucos nanômetros, a inversão da magnetização pode ocorrer em temperatura ambiente, através da ativação pela energia térmica  $k_B T$ , quando  $k_B T \geq K_{\text{eff}}V$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. A variação da magnetização no tempo através de flutuações térmicas tem a forma

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} \mathbf{M} e^{-\frac{KV}{k_B T}} = -\frac{\mathbf{M}}{\tau}, \quad (2.22)$$

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}, \quad (2.23)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação e  $\tau_0$  é um tempo de relaxação característico determinado experimentalmente (entre  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  s). Um conjunto de partículas assume o estado superparamagnético quando  $\tau$  for menor que o tempo de medição  $t_m$  da magnetização nesse sistema. Para  $\tau > t_m$ , é dito que as partículas estão no regime bloqueado. Para  $\tau < t_m$ , é dito que as partículas estão no regime superparamagnético. Neste regime, a contribuição das inversões espontâneas de cada partícula resulta em um material com magnetização nula.

Então, um sistema com partículas no regime superparamagnético, isto é, partículas superparamagnéticas, se comporta como um paramagneto, onde no lugar de átomos com momentos magnéticos da ordem de poucos magnétons de Bohr, há partículas da ordem de dezenas de nanômetros constituídas de milhares de átomos. Este comportamento é importante, pois é possível obter um conjunto de partículas com forte resposta magnética e baixa interação dipolar. Uma curva de magnetização representativa de um sistema de nanopartículas no estado superparamagnético é apresentado na figura 16.

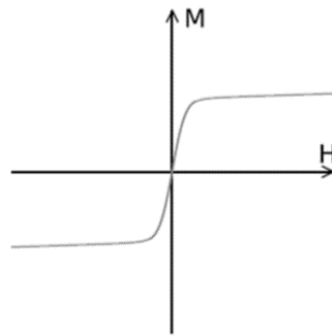


Figura 16. Curva de magnetização característica para partículas superparamagnéticas.

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

$$V_{\text{crspm}} \approx 25k_B T K \quad (2.24)$$

Logo, o diâmetro crítico  $D_{\text{crspm}}$  de uma partícula será dado por

$$D_{\text{crspm}} = \left( \frac{6\pi V_{\text{crspm}}}{13} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

### 2.3.4 Vórtices magnéticos

Vórtices magnéticos aparecem como estados fundamentais em ferromagnetos macios. Especificamente, em estruturas ferromagnéticas com baixa anisotropia magnetocristalina e numa faixa de razão de aspecto (largura/altura) onde da minimização da energia livre resulte na configuração de vórtice, conforme explicado na teoria micromagnética [24, 25]. Existem muitos trabalhos sobre a ocorrência destes estados em nanoestruturas discóides e curvas. Esse estado é resultado da competição entre as energias de troca e magnetostática,  $E_{\text{Total}} = E_{\text{tr}} + E_d$ , quando a energia magnetocristalina é baixa o suficiente para ser desprezada.

O estado de vórtice observado na Figura 17 (a) é caracterizado pela orientação dos momentos magnéticos atômicos magnéticos ao redor de um eixo central na estrutura, dispostos em círculos concêntricos de momentos magnéticos em um plano (considerando um disco planar) [13]. Para aqueles mais próximos ao centro, uma componente fora do plano dos momentos magnéticos, contribuindo para uma singularidade chamada núcleo do vórtice. Os momentos atômicos no plano se cancelam mutuamente, resultando em magnetização igual a zero no plano, enquanto apenas uma pequena e insignificante magnetização perpendicular no núcleo do vórtice permanece. Portanto, a magnetização em qualquer direção é zero, exceto na perpendicular próxima ao centro do vórtice, o que garante baixa interação dipolar entre as partículas vizinhas.

Em campo nulo,  $H = 0$ , os vórtices magnéticos apresentam 4 estados fundamentais degenerados que são caracterizados pela polaridade  $p$ , referente à direção da magnetização do núcleo do vórtice e pela circulação  $c$ , que descreve o sentido do fluxo do vórtice. Esses 4 estados estão apresentados na Figura 17 (b).

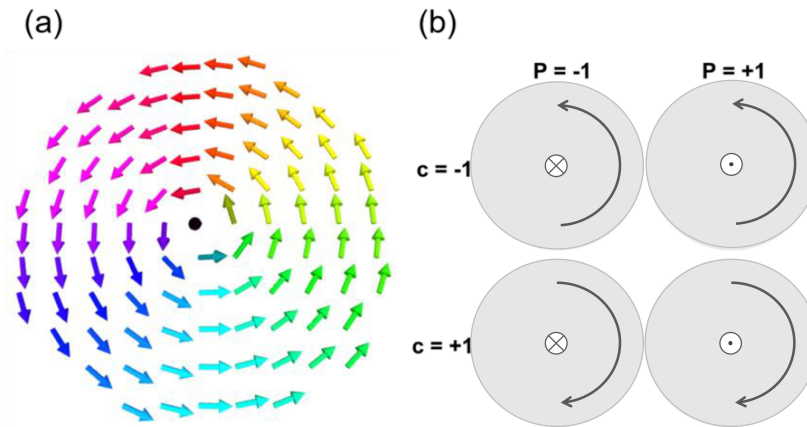


Figura 17. (a) Configuração do vórtice magnético e (b) os quatro estados degenerados identificados pela combinação da polaridade  $p = \pm 1$ , onde o sinal indica a direção do núcleo do vórtice, e da circularidade  $c = \pm 1$ , onde o sinal indica a direção horária ou anti-horária para o padrão formado pelos momentos magnéticos no plano do vórtice.

A curva de magnetização de um vórtice carrega a assinatura desta textura [24]. Na ausência de um campo externo, a magnetização é zero, mas quando um campo é aplicado, a magnetização começa a crescer à medida que os momentos atômicos se alinham com o campo. Conforme o campo aumenta, o núcleo do vórtice é deslocado ortogonalmente, de maneira que um domínio magnético cresce em direção à borda da partícula. Quando o campo atinge uma intensidade crítica chamada de campo de aniquilação  $B_a$ , o núcleo é expelido da partícula, resultando em um salto na curva de magnetização de magnetização. Por outro lado, quando o campo é diminuído, o núcleo do vórtice é criado novamente no campo de nucleação ( $B_n$ ), gerando outro salto na curva de magnetização.

A Figura 18 apresenta a curva característica de magnetização de vórtice em um campo aplicado na direção do plano do disco, demonstrando claramente os pontos de aniquilação e nucleação do vórtice.

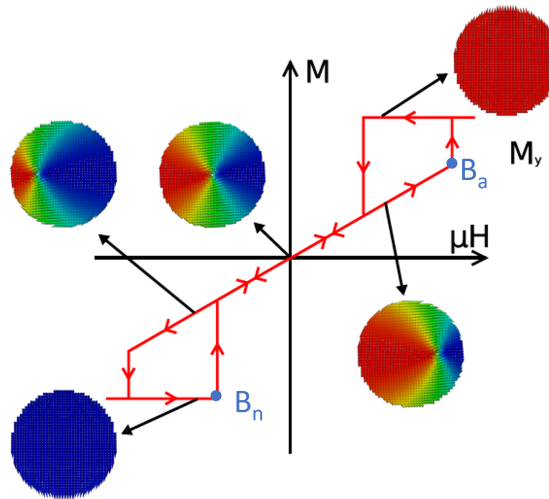


Figura 18. curva característica de magnetização para um vórtice magnético submetido a um campo externo. Adaptada de [10]

Quando um vórtice magnético é submetido a estímulos dependentes do tempo, como um campo magnético externo que é ligado e repentinamente desligado, o efeito será o deslocamento do núcleo do vórtice mediante o estímulo do campo seguido da relaxação da magnetização na ausência de campo. Na ausência do campo, o vórtice acaba por atingir um estado relaxado localizado no centro do disco. No entanto, o vórtice não atinge esse estado diretamente, mas desenvolve um movimento circular amortecido (espiral) em torno do centro do disco, chamada de movimento girotrópico.

O movimento girotrópico é inerente aos vórtices magnéticos e depende da polarização do núcleo do vórtice. O sentido do giro é horário para polarização negativa e anti-horário para polarização positiva. A frequência do movimento girotrópico depende dos parâmetros do material e da razão de aspecto do disco. Para microestruturas típicas, como discos de permalloy ( $\text{Py} - \text{Ni}_{19}\text{Fe}_{81}$ ) com um raio de  $1 \mu\text{m}$  e uma espessura de  $60 \text{ nm}$ , a frequência de ressonância do modo girotrópico é de cerca de  $250 \text{ MHz}$ .

### 2.3.5 Skyrmions

Skyrmions são estruturas magnéticas topologicamente não triviais que, assim como vórtices, se comportam como quasi-partículas estáveis contra perturbações externas (ex.: campos magnéticos e temperatura). A ocorrência dos skyrmions é atribuída à competição entre três termos de energia: magnetostática, PMA e DMI [26, 27], onde a DMI desempenha

um papel fundamental nesse processo.

A DMI em materiais massivos ocorre devido a uma quebra de inversão de simetria cristalina e à presença de átomos com alto acoplamento spin-órbita em uma liga ferromagnética. Em filmes finos, é possível estabilizar skyrmions em sistemas com configuração multicamada. Um exemplo de sistemas bastante estudados são as multicamadas Co/Pt. Nesses sistemas, pode-se produzir camadas bem finas que apresentam efeitos combinados da interação iDMI com a anisotropia perpendicular [28].

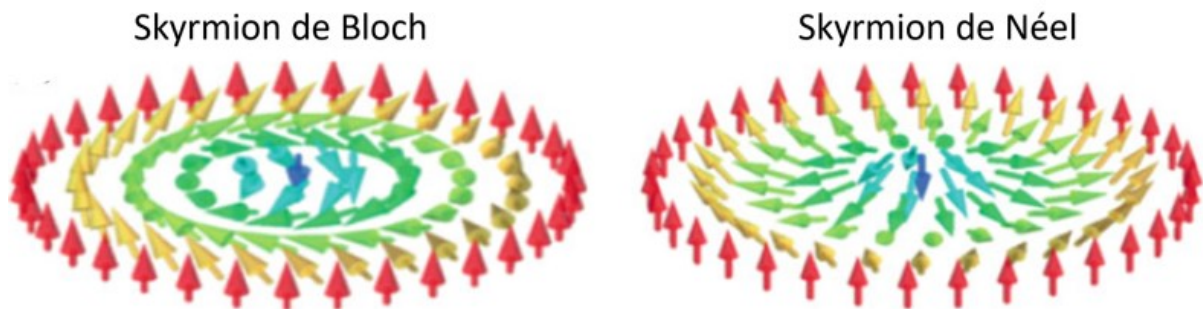


Figura 19. Representação de skyrmions: de Bloch (à esquerda) e Néel (à direita). Adaptado de [13].

A Figura 19 mostra os skyrmions do tipo Bloch e Néel, onde o primeiro é predominantemente encontrado em materiais massivos, e o último é característico para a iDM de multicamadas. Seu perfil espacial é caracterizado por dois domínios fora do plano separados por uma parede de domínio dentro do plano, que tem um enrolamento (no sentido horário ou anti-horário) em um skyrmion de Bloch, e um enrolamento radial (para dentro ou para fora) em um skyrmion de Néel.

### 2.3.6 Proteção topológica em texturas magnéticas

A topologia é um conceito matemático para classificar propriedades geométricas de estruturas contínuas, como campos vetoriais. Dois campos vetoriais são considerados equivalentes se existir um mapa contínuo de transformações de um para o outro. Dependendo dos sistemas físicos onde essas estruturas são observadas, alguns mapas contínuos representam transformações permitidas, enquanto outros são transformações proibidas.

No magnetismo, podemos classificar a topologia de estados magnéticos de acordo com o conceito de carga topológica, associada a um número de enrolamento, que é uma

propriedade intrínseca devido à configuração peculiar dos momentos magnéticos. O estado ferromagnético alinhado é caracterizado por um número de enrolamento zero e é considerado topologicamente trivial, enquanto que outras configurações têm número de enrolamento não nulo, como veremos abaixo, e por isso são chamadas de topologicamente não triviais. Vórtices magnéticos e skyrmions são considerados estados magnéticos topologicamente não triviais (topologicamente protegidos).

O número de enrolamento de um campo vetorial  $V(\mathbf{P})$  é o número de revoluções de  $V(\mathbf{P})$  calculado contando ao longo de uma trajetória no sentido anti-horário; se as revoluções forem no sentido horário, esse número é negativo; se no sentido anti-horário, positivo. Esses defeitos topológicos são caracterizados por uma quantidade chamada número de enrolamento, que é definida como o ângulo total que a magnetização gira, dividido por  $2\pi$ , enquanto um caminho é seguido no sentido anti-horário ao redor do defeito. Em nanoestruturas, conseguimos extinguir os vórtices deslocando-os para além das extremidades. A carga topológica é definida por  $Q = (np)/2$ , onde  $q$  é a carga topológica,  $n$  é o número de enrolamento e  $p$  é a polaridade. De maneira mais geral, temos que a carga topológica é definida como:

$$Q = \frac{1}{4\pi} \int_Z \vec{m} \cdot \frac{\partial \vec{m}}{\partial x} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial y} dx dy,$$

,

onde  $\vec{m}$  o vetor de magnetização reduzida,  $\vec{m}(\vec{r}) = \frac{\vec{M}(\vec{r})}{M_S}$ .

Mesmo quando essas texturas topológicas são sujeitas a perturbações externas, como campos magnéticos externos ou variações na temperatura, sua carga topológica permanece inalterada, garantindo sua estabilidade e proteção contra degradação. Ao aplicarmos campos externos, apenas deslocamos esses estados magnéticos de maneira que estes continuam a existir transladados no espaço. Assim, as últimas configurações não podem ser deformadas continuamente para o estado uniforme, o que as torna 'topologicamente estáveis'. Claro, tal estabilidade topológica implica a existência de mapeamentos suaves e, portanto, configurações de magnetização que variam lentamente em relação à rede.

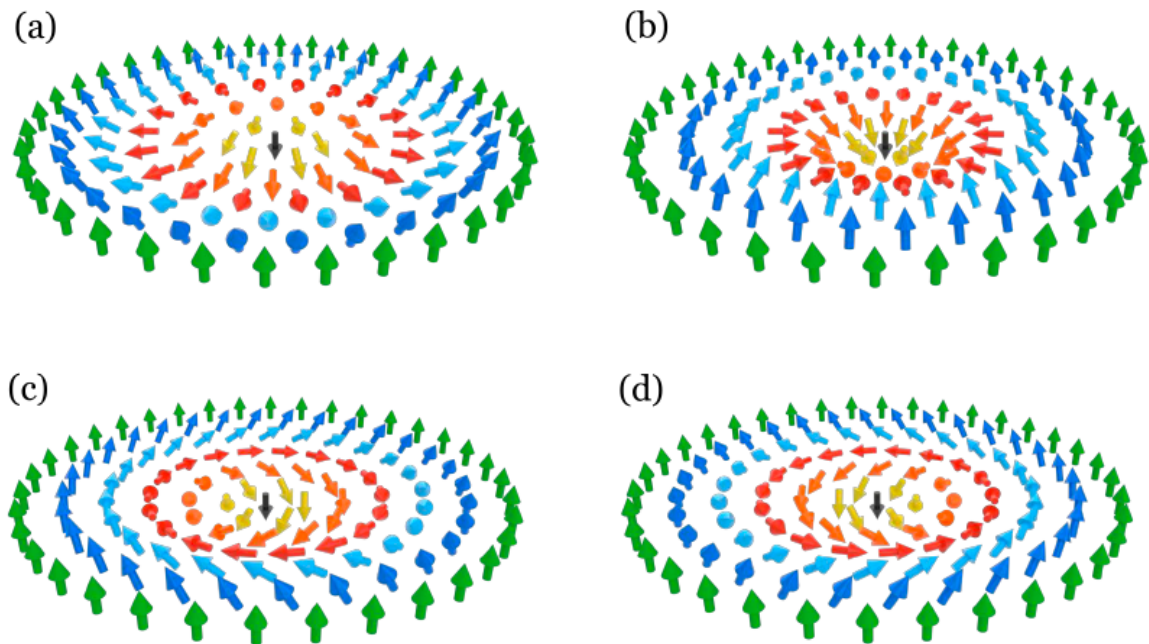


Figura 20. Skyrmions de Néel e Bloch com diferentes quiralidades. Skyrmion de Néel: (a)  $Q = -1, \nu = 1$  e (b)  $Q = -1, \nu = 1$  e  $\lambda = \pi$ . Skyrmion tipo Bloch: (c)  $Q = -1, \nu = 1$  e (d)  $Q = -1, \nu = 1$ . Adaptado de [29].

Na figura 20 estão exemplos de skyrmions e suas respectivas cargas topológicas. A demonstração detalha do cálculo das cargas topológicas para estes skyrmions pode ser encontrado no trabalho [29]. Similar a um nó em uma corda, eles não podem ser facilmente desenrolados para o estado ferromagnético uniforme. A estabilidade dessas texturas é, portanto, diretamente consequência de sua resistência contra deformações. Métodos matemáticos nos ajudam, assim, a decidir quais estruturas magnéticas podem ser deformadas continuamente uma na outra sem violar a continuidade do campo de magnetização.



## 3 Aplicações em micro- e nanomagnetismo

Este capítulo apresenta as revisões bibliográficas referentes ao estudo de: Vórtices magnéticos em aplicações biomédicas; Gelos de spin artificiais em spintrônica; Skyrmions em spintrônica. Esses temas apresentam trabalhos relevantes envolvendo o uso das texturas magnéticas e servem de motivação para o desenvolvimento desta tese.

A seção 3.1 trata da apresentação das aplicações biomédicas com uso de partículas magnéticas, com destaque para a hipertermia magnética. São listados os pré-requisitos físicos exigidos quanto à escolha das partículas e suas propriedades magnéticas. Seguindo esses critérios, apresentamos as propriedades magnéticas de três classes de partículas: as SPIONs, os SAFs e os vórtices magnéticos. Por fim, são discutidas as abordagens para o aumento da eficiência dos materiais em hipertermia magnética e a relevância de partículas de vórtice magnético nessa aplicação.

A seção 3.2 trata da busca por dispositivos memristivos - memristores. Iniciamos o tema explicando o surgimento da ideia de um memristor e sua prova de conceito em um sistema físico. Em seguida, são apresentadas as ideias de se obter um memristor magnético, começando com a explicação da interação de materiais magnéticos e correntes elétricas por meio da definição de conceitos como magnetoresistência e transferência de torque por spin. Por fim, discutimos a problemática associada aos estudos da memristividade em gelos de spin e a sua prova de conceito por meio da fabricação e caracterização de redes kagomé de Py.

Na seção 3.3, apresentamos os estudos sobre a nucleação e estabilização de skyrmions. Os termos de energia envolvidos e seus efeitos da quebra de simetria induzida pela curvatura quando se trabalha com sistemas curvos são discutidos. Portanto, discutimos a relevância de se estudar sistemas curvos como estruturas interessantes e boas candidatas no estudo de novas formas de estabilização espontânea de skyrmions.

### 3.1 Vórtices magnéticos em aplicações biomédicas

Partículas magnéticas com diâmetros entre  $10^{-9}$  e  $10^{-6}$  m são utilizadas em diferentes áreas como catálise, fotônica, spintrônica e, para o nosso caso de interesse, também são aproveitadas em aplicações biomédicas. A Figura 21 mostra como esses materiais estão na mesma faixa de tamanho dos componentes da maquinaria celular em organismos vivos como proteínas, RNAs e até mesmo as próprias células, o que facilita sua interação com componentes biológicos.

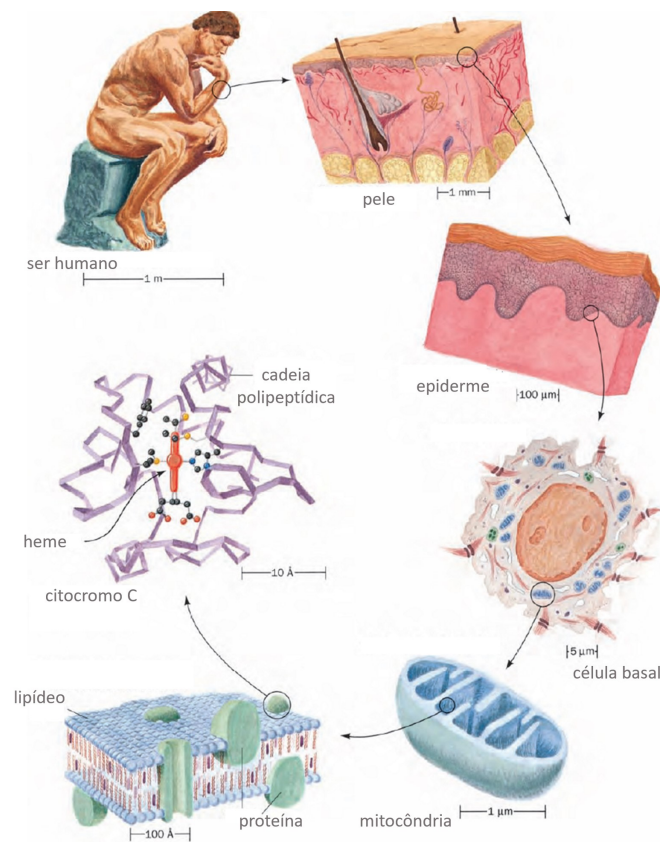


Figura 21. Ilustração da estrutura microcópica e componentes da maquinaria celular da pele de um ser humano. Adaptada de [30].

Quando consideramos partículas magnéticas, podemos controlá-las usando campos magnéticos externos. A união entre a compatibilidade de tamanho com componentes biológicos e sua manipulação à distância, torna estes materiais ferramentas versáteis e poderosas a serem exploradas em diferentes aplicações na Biomedicina.

Nesse contexto, temos alguns exemplos de uso das partículas magnéticas como: Transdutores de calor para terapias baseadas em hipertermia magnética [31, 32], agentes de contraste em imageamento por ressonância magnética [33, 34], separação magnética

Aplicação biomédica	Finalidade
Separação magnética	purificação de biomoléculas ou células por direcionamento magnético e separação de campo externo.
Hipertermia magnética	destruição seletiva de células cancerosas por conversão da energia do campo magnético AC em calor.
Drug-delivery de genes e drogas	entrega seletiva de drogas e genes pelo controle do campo magnético local.
Imageamento por ressonância magnética	aumento do contraste da imagem de ressonância magnética por modificação do tempo de relaxação para o tecido exposto a partículas magnéticas
Terapia magnetomecânica	dano à membrana celular intermediado pelo torque de partículas magnéticas controladas por campos magnéticos externos.

Tabela 2. Resumo das aplicações biomédicas e suas respectivas finalidades.

[35, 23], e *drug-delivery* [36]. Na Tabela 2, estão descritas as finalidades das aplicações biomédicas mais citadas.

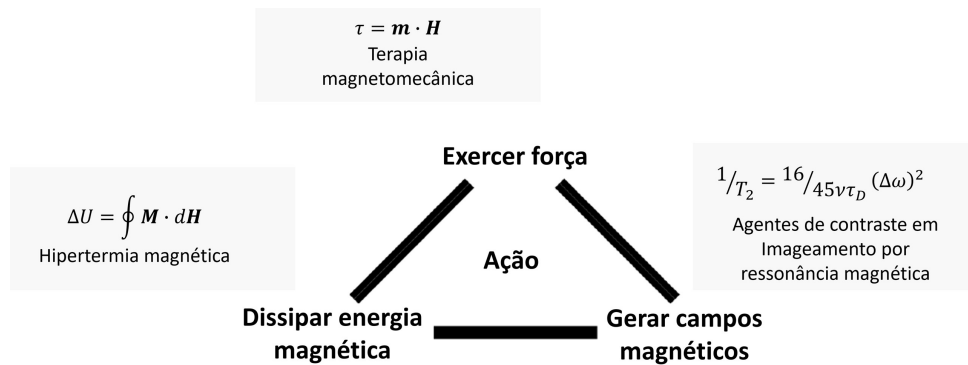


Figura 22. Tipos de ações realizadas por partículas magnéticas em aplicações biomédicas.

Apesar da diversidade utilidades, pode-se resumir o papel desempenhado pelas partículas magnéticas em apenas três ações distintas. A Figura 22 resume a ação das partículas em três diferentes ações: O emprego da força, seja arrastando biomoléculas como proteínas em um procedimento de separação magnética de uma mistura, ou exercendo torque sobre a membrana celular de uma célula cancerosa quando aplicamos a terapia magnetomecânica num organismo vivo; O fornecimento de campos magnéticos durante o procedimento de imageamento por ressonância magnética, quando é necessário causar um gradiente de campo local, em uma região próxima a um tecido específico para gerar

contraste entre diferentes tecidos captados na imagem de ressonância; A transdução, podendo ocorrer na conversão de energia magnética em energia interna na forma de calor para o aquecimento de tumores em pacientes acometidos por câncer durante uma sessão de hipertermia magnética.

### 3.1.1 Hipertermia magnética e taxa de absorção específica - SAR

A Hipertermia Magnética é uma abordagem terapêutica contra o câncer através do aquecimento local do tecido acometido, matando especificamente células cancerosas e preservando as células saudáveis. As diferenças no fluxo sanguíneo e pH causam maior dificuldade na dissipação de calor em tumores sólidos [31]. Assim, o aquecimento de uma região do corpo a temperaturas acima da temperatura normal fisiológica (cerca de 37° C em humanos), porém a temperaturas inferiores àquelas onde as proteínas são desnaturadas, e portanto àquelas que levam à morte das células saudáveis, destrói as células cancerosas, que se encontram em tecidos com maior dificuldade de dissipação de calor, preservando as células saudáveis.

As primeiras investigações neste tema datam da década de 1950, quando Gilchrist *et al.* propuseram o uso de nanopartículas superparamagnéticas submetidas a um campo magnético AC para o tratamento do câncer [37]. Esta técnica foi mais tarde chamada de hipertermia magnética. Até agora, esses materiais têm sido exaustivamente estudados neste âmbito devido aos seus métodos de síntese química baratos e sua baixa citotoxicidade.

A função das partículas magnéticas neste procedimento está na entrega de calor ao tecido doente através da conversão da energia de um campo magnético alternado (AC) de alta frequência da ordem de centenas de kHz. A conversão da energia magnética em energia interna sob a forma de calor pode ocorrer por diferentes processos de perda, que dependem das propriedades morfológicas e magnéticas das partículas. Estes processos são as perdas histeréticas e perdas por susceptibilidade (relaxação de Néel e relaxação de Brown) [32].

Para partículas grandes, cuja minimização da energia magnetostática impõe que sua configuração magnética seja dividida em domínios magnéticos. O deslocamento das paredes de domínio reflete o aumento de domínios paralelos à direção do campo externo e ao custo da aniquilação dos outros domínios (sessões 2.1 e 2.3.1). Este processo irreversível

dissipa parte da energia magnética por meio da propagação de energia sob a forma de calor no meio, sendo cohecido como perda por histerese, representada na Figura 23 (a). Para nanopartículas pequenas, como as superparamagnéticas usadas por Gilchrist *et al.*, o aquecimento ocorre devido à inversão coerente dos momentos magnéticos atômicos no interior da partícula (relaxação de Néel), representada na Figura 23 (b), ou pelo giro da nanopartícula como um todo (relaxação de Brown), representada na Figura 23 (c).

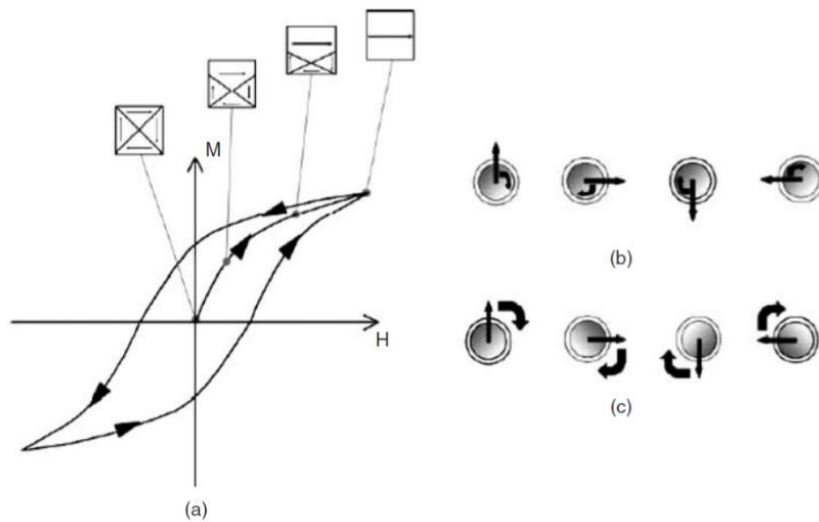


Figura 23. Descrição dos três mecanismos de perdas magnéticas [38]. (a) Histerese obtida através do crescimento e da aniquilação de domínios magnéticos em um ferromagneto. Ilustração dos mecanismos de relaxação de (b) Néel e (c) Brown. Adaptado de [38].

A eficiência de aquecimento das partículas é comumente medida através do SAR (do inglês, *Specific Absorption Rate*). Existem diferentes modelos para a adequada representação do SAR, sendo um dos mais simples representado na equação 3.1, onde  $\Delta T/\Delta t$  é a variação de temperatura em função do tempo,  $C$  é a capacidade térmica do fluido e  $m$  é a concentração ( $\text{g l}^{-1}$ ) de nanopartículas.

$$SAR = \frac{\Delta T}{\Delta t} \frac{C}{m} = \mu_0 \int M dH \quad (3.1)$$

Devido ao SAR ser consequência da dissipação de energia magnética, este pode ser calculado por meio da área da histerese da curva de magnetização do material magnético (lado direito da equação 3.1). Para alcançarmos maiores valores, geralmente utilizamos campos externos alternados em frequência alternada  $f$ , e portanto, o cálculo da histerese

leva em conta este parâmetro. Neste caso, para partículas com densidade de massa  $\rho$  estimamos o SAR usando a seguinte expressão:

$$SAR = \frac{M_s \cdot f \cdot A}{\rho} \quad (3.2)$$

### 3.1.2 Pré requisitos magnéticos para hipertermia magnética

O uso de partículas magnéticas em aplicações biomédicas como a hipertermia magnética exige alguns pré-requisitos que podem ser resumidos em:

- I - Biocompatibilidade e baixa citotoxicidade, evitando danos em organismos vivos;
- II - Baixa remanência magnética, para que a interação dipolar entre as partículas não cause aglomeração, evitando entupimento de veias e artérias ou o simples colapso e redução da eficiência do material;
- III - Baixo campo magnético de saturação, possibilitando o tratamento com campos magnéticos biocompatíveis;
- IV - Alto SAR, minimizando a dose de material magnético a ser ministrada para o tratamento.

O item I considera que o material não agrida o meio em que esteja sendo ministrado. Isso inclui a corrosão e liberação de íons, lise celular ou a ativação de vias de sinalização de morte celular programada. O item II tem a ver com a estabilidade coloidal das partículas, que se for boa o suficiente, previne aglomerados grandes que venham a precipitar e até mesmo entupir vasos sanguíneos causando danos maiores a um organismo vivo. Além disso, aglomerados grandes podem diminuir a mobilidade das partículas e sua distribuição espacial no tecido tumoral, impedindo o aquecimento de toda a região alvo, e assim, diminuindo a eficiência da aplicação. O item III permite a viabilidade da aplicação de campos externos seguindo os limites fisiológicos em seres humanos definidos pelo critério de Brezovitch ( $H \cdot f < 5 \times 10^9$  A/ms). O item IV indica os materiais que aquecem mais como os mais indicados para a hipertermia magnética. Assim, doses menores e de menor risco seriam usadas para um resultado de sucesso.

### 3.1.3 Classes especiais de partículas magnéticas para Biomedicina

Do ponto de vista magnético, o item II da seção 3.1.2 nos limita ao uso de partículas com baixa ou nenhuma remanência. As três classes de partículas magnéticas, representadas na Figura 24, que respeitam esse pré-requisito de maneira satisfatória são: Os superparamagnetos (ex.: SPIONs); Os SAFs; E os vórtices magnéticos (VMs).

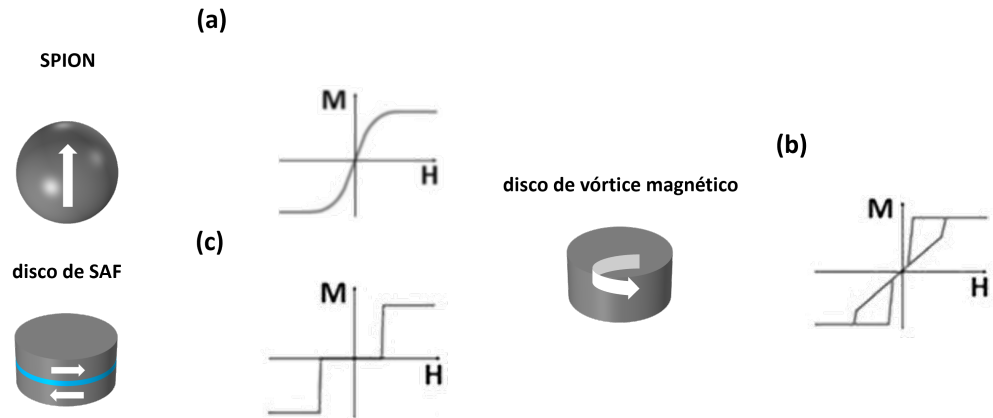


Figura 24. Curvas de magnetização características de partículas não remanentes. (a) SPIONs, (b) disco de vórtice magnético e (c) disco de SAF.

As SPIONs foram as primeiras a serem testadas em aplicações biomédicas e até hoje são estudadas. Mais recentemente, partículas com outras configurações magnéticas como os SAFs e os vórtices passaram a serem vislumbradas em aplicações biomédicas, sendo consideradas uma promessa devido à combinação de suas propriedades magnéticas. Estas classes mantêm a condição de remanência nula, essencial em aplicações biomédicas, ao mesmo tempo que apresentam dimensões maiores que as SPIONs, lhes garantindo um maior momento magnético e diferentes mecanismos de reversão da magnetização, podendo haver histerese.

Os SAFs utilizados em hipertermia são discos multicamada com interação do tipo RKKY. A estrutura básica desses discos consiste em uma tricamada formada por duas camadas ferromagnéticas separadas por um espaçador não magnético com poucos nanômetros de espessura. De acordo com a discussão na seção 2.2.7, a espessura do espaçador determina o alinhamento paralelo ou anti-paralelo entre as camadas ferromagnéticas, resultando nos acoplamentos ferromagnético e antiferromagnético, respectivamente. Portanto, o antiferromagnetismo sintético é resultado de um acoplamento de longo alcance e natureza oscilatória, típico do acoplamento conhecido como RKKY.

Para determinadas espessuras do espaçador, teremos o acoplamento antiferromagnético entre as duas camadas ferromagnéticas, caracterizando o sistema como um SAF. Quanto mais forte é este acoplamento, maior será a dificuldade para fazer com que a magnetização nas camadas magnéticas aponte para o mesmo sentido, refletindo na regulação do campo de saturação das partículas via escolha da espessura da camada espaçadora. A curva ideal característica de um disco de SAF planar é apresentada na Figura 24 (c).

O vórtice magnético surge como o estado magnético em micro- e nanodiscos com determinados valores de razão de aspecto (diâmetro/espessura) como resultado da competição entre as energias de troca e magnetostática em materiais de baixa anisotropia magnetocristalina. A configuração magnética de um estado de vórtice (discutido na seção 6.1) tem como assinatura uma curva de magnetização característica como a apresentada na Figura 24 (b).

### 3.1.4 Vantagens de vórtices magnéticos na hipertermia magnética

Partículas magnéticas mais complexas, como vórtices e SAFs, podem apresentar várias vantagens em relação aos SPIONs. Estes últimos são usados no estado superparamagnético, limitando seu tamanho e implicando severas limitações sobre o momento magnético por partícula. Além disso, vórtices e SAFs podem ser estabilizados em estruturas magnéticas maiores, mantendo o requisito de estado não-remanente. Outro aspecto é que, enquanto os SPIONs geram calor apenas por perdas de suscetibilidade, os vórtices e SAFs possuem um mecanismo adicional de perda de histerese. No caso do vórtice, isso se deve aos processos de aniquilação e nucleação do núcleo do vórtice magnético, que geram uma significativa área de histerese na curva de magnetização, mantendo o estado não-remanente (visto na seção 2.3.4). Essas características podem implicar em materiais mais eficientes na hipertermia magnética.

Em um trabalho publicado por Vallejo-Fernandez *et al.*, um experimento comparou isoladamente o efeito de cada processo de perda por meio do preparo de nanopartículas dispersas em meios com diferentes viscosidades e um meio sólido (cera) [39]. Eles mostraram que o SAR cai abruptamente nas amostras com cera. Esse resultado mostra que em meios onde as partículas não exibirão mobilidade, como é o caso de partículas administradas *in vivo*, os processos que não dependem da rotação das partículas são os únicos a contribuir



na entrega de calor, sobrando apenas as perdas por relaxação de Néel e perda histerética como processos dissipativos.

Por cálculos teóricos, Vallejo-Fernandez *et al.* mostram que as perdas histeréticas têm maior contribuição em comparação com a relaxação de Néel, e portanto, para se otimizar a eficiência em hipertermia magnética, deve-se produzir conjuntos de partículas com o máximo possível de perda por histerese. Nesse contexto, o estudo revela a importância na busca por partículas que apresentam perdas histeréticas como principal processo de dissipação de energia magnética, sendo assim, este é um dos grandes motivos que nos impulsiona no desenvolvimento de rotas de produção de partículas do tipo vórtice magnético.

## 3.2 Gelos de spin artificiais em spintrônica

Fenômenos interessantes ocorrem quando uma corrente elétrica flui por materiais magnéticos. Ao conectarmos um ferromagneto num circuito elétrico, é esperado que sua magnetização gere o espalhamento destes elétrons, influenciando no fluxo de corrente por meio de interações baseadas em spin. Esse espalhamento caracteriza o que chamamos de propriedades de magnetorresistência. Por conservação do momento, o fluxo de elétrons também causa deslocamentos na magnetização dos materiais. Esse espalhamento é chamado de transferência de torque por spin (STT do inglês, *spin transfer torque*).

A magnetorresistência e os processos de STT podem ser explorados no desenvolvimento de dispositivos lógicos magnéticos com potencial para revolucionar a computação ao combinar as propriedades magnéticas com a eletrônica convencional. Este é o caso de dispositivos magnéticos usados como memristores. No nosso caso de interesse veremos como materiais magnéticos como os gelos de spin artificiais podem servir para essa aplicação.

### 3.2.1 Magnetorresistência anisotrópica e transferência de torque por spin (STT)

Em ferromagnetos, a resistência longitudinal medida, ou resistividade, varia de acordo com o ângulo entre a direção da corrente aplicada e a direção da magnetização do material, devido à magnetorresistência. A tabela 3 mostra os diferentes fenômenos de

magnetorresistência descobertos até a presente data e suas diferenças em magnitude do efeito e origem física.

A magnetorresistência anisotrópica (AMR, do inglês *anisotropic magnetoresistance*) é a mais simples dentre os fenômenos de magnetorresistência conhecidos, e sua origem está relacionada ao acoplamento spin-órbita. A AMR estabelece uma conexão entre as propriedades de transporte dos elétrons itinerantes no material e o momento magnético dos elétrons localizados. Isso significa que a forma como os elétrons fluem através do material está intrinsecamente ligada à orientação da magnetização.

Magnetoresistência	Tipo de sistema	Taxa de MR típica	Origem
MR ordinária	NM	Dependente do campo	Força de Lorentz
MR anisotrópica (AMR)	FM	~ 1%	Interação spin-órbita
MR gigante (GMR)	FM/NM/FM	~ 50%	Transmissão dependente de spin
MR de tunelamento (TMR)	FM/I/FM	≥ 100%	Tunelamento dependente de spin
MR colossal (CMR)	Óxidos de perovskita baseados em Mn	~100 000%	Salto de troca dupla (transição metal-isolante)
MR de efeito Hall de spin (SMR)	NM/FMI	~0,001% até ~1%	Efeito Hall de spin
SMR unidirecional	NM/FM	~0,001%	Efeito Hall de spin

Tabela 3. Comparação entre diferentes efeitos de magnetorresistência. Adaptada de [4].

É possível medir a AMR através da observação da diferença da resistividade do material ferromagnético. Nesse material, a resistência longitudinal medida ou resistividade  $\rho$  varia com ângulo  $\phi$  entre a direção da corrente aplicada e a direção da magnetização, como mostra a Figura 25. Em casos gerais,  $\rho$  depende de  $\phi$  da seguinte forma:

$$\rho_{\phi} = \rho_{\perp} + \rho - \rho_{\perp} \cos(2\phi), \quad (3.3)$$

onde  $\rho_{\perp}$  e  $\rho$  representam as resistividades do material quando a magnetização está perpendicular e paralela à corrente, respectivamente. A relação típica de AMR para materiais ferromagnéticos comuns, que pode ser expressa como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_{\perp}}{R} = \frac{\rho - \rho_{\perp}}{\rho} \quad (3.4)$$

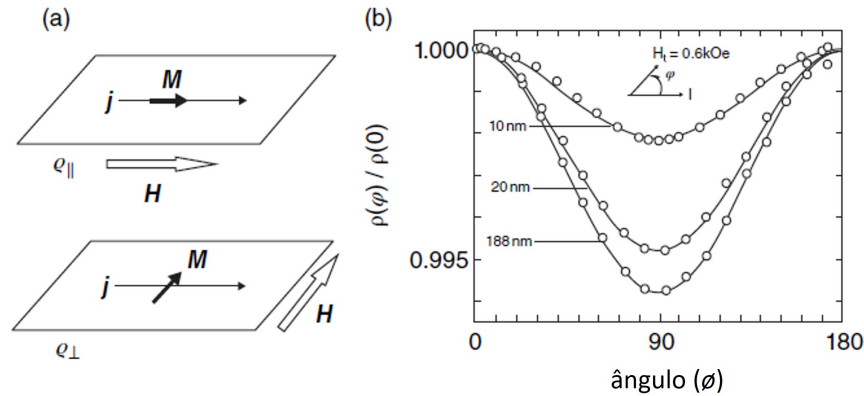


Figura 25. (a) Desenho esquemático de medição da AMR. (b) AMR em filmes de Co em três espessuras diferentes. Adaptada de [4].

Analogamente ao espalhamento sofrido pelos elétrons injetados no sistema descrito, os spins destes elétrons também podem causar desvios da magnetização, isto é, deslocamentos de paredes de domínios representados na figura 26. A este último efeito damos o nome de transferência de torque por spin - STT.

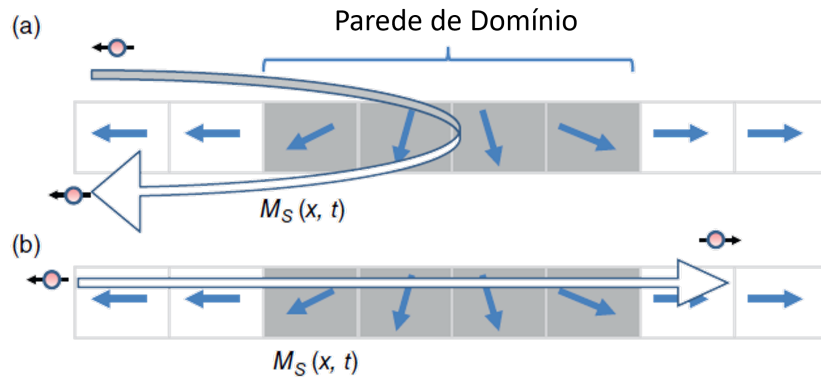


Figura 26. Processos de espalhamento de elétrons atravessando uma parede de domínio. (a) Processo não adiabático da reflexão de elétrons devido à transferência de momento linear para a parede de domínio. (b) Transmissão "adiabática" de elétrons por transferência de momento angular de spin. Adaptado de [4].

O STT pode ser descrito com um termo adicional na equação LLG:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{H}_{\text{eff}} \times \mathbf{M} + \frac{\alpha}{M_S} \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \Gamma_{\text{STT}} \quad (3.5)$$

Na Equação 3.6,  $b_j = \frac{JP\mu_B}{2eM_S}$ , onde  $J$  é a densidade de corrente,  $\mu_B$  é o momento magnético de Bohr,  $P$  é sua taxa de polarização, e  $c_j = \xi b_j$ , onde  $\xi$  é a razão entre o tempo de relaxação de troca e a constante de tempo de inversão do spin do elétron, uma constante adimensional com valor aproximadamente  $10^{-2}$ , que descreve o grau de não adiabaticidade entre o spin dos elétrons de condução fora do equilíbrio e a magnetização local. Os termos  $b_j$  e  $c_j$  são chamados de torque de spin adiabático (ou no plano) e não adiabático (ou fora do plano), respectivamente.

$$\Gamma_{\text{ST}} = -b_j \frac{M^2}{S} M \times M \times \frac{\partial M}{\partial x} - c_j \frac{M}{S} M \times \frac{\partial M}{\partial x} \quad (3.6)$$

No contexto do STT, os termos adiabático e não adiabático são fundamentais para compreender como a corrente de elétrons interage com as paredes de domínio magnético. O termo adiabático envolve uma troca de momento angular (torque) entre elétrons e a magnetização local durante a passagem pela parede de domínio. Isso resulta em uma mudança na orientação da parede, afetando sua posição. Em contraste, o termo não adiabático implica que elétrons condutores exercem uma força sobre a posição da parede de domínio devido a um gradiente espacial na magnetização.

O deslocamento de paredes de domínio só foi observado graças a evolução nas técnicas de nanofabricação, permitindo a criação de fios magnéticos estreitos, com larguras na ordem de 100 nm, capazes de induzir o movimento de paredes de domínio a correntes de alguns mA ou menos. Esse avanço gerou o interesse em dispositivos eletrônicos baseados em spin servindo a aplicações antigas e futuras [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49].

### 3.2.2 Gelo de spin e frustração

O gelo de spin é um sistema magnético com um padrão de ordenamento magnético interessante, onde os spins dos átomos vizinhos estão sujeitos a regras geométricas devido às fortes imposições feitas pela interação de troca. As configurações de spin permitidas e não permitidas em um gelo de spin estão relacionadas à regra de gelo. Podemos explicar essa regra por meio da demonstração da configuração de um gelo de spin em uma rede kagomé. Na Figura 27, a imagem da esquerda representa o gelo de spin numa rede kagomé, onde os átomos estão dispostos em uma malha triangular com cada vértice de um triângulo

compartilhando seus spins com os outros dois vértices.

A regra de gelo estabelece que, em cada triângulo da rede kagomé, dois dos spins devem apontar para dentro e um para fora, ou vice-versa. Essa configuração permite que cada vértice siga a configuração 2-1 (dois spins apontados para dentro, um para fora) ou 1-2 (um spin apontado para dentro, dois para fora). Essa disposição de spins respeita a conservação local de momentos magnéticos e resulta em uma configuração altamente degenerada.

As configurações fundamentais de spins são aquelas que seguem a regra de gelo, enquanto as configurações de maior energia são aquelas que violam essa regra. Quando, por algum motivo, não se pode atingir os estados fundamentais degenerados em algum vértice, ocorre o que chamamos de frustração, dando origem aos sistemas frustrados. Se nós imaginarmos redes pontuais onde cada posição só tenha um único spin, cada um irá apontar numa direção e, de maneira inevitável, haverá conflitos onde a minimização da energia de troca será desrespeitada. Ao invés de atingirmos sempre os estados mais favoráveis, passarão a existir estados com energia mais alta, seja numa rede quadrada ou hexagonal.

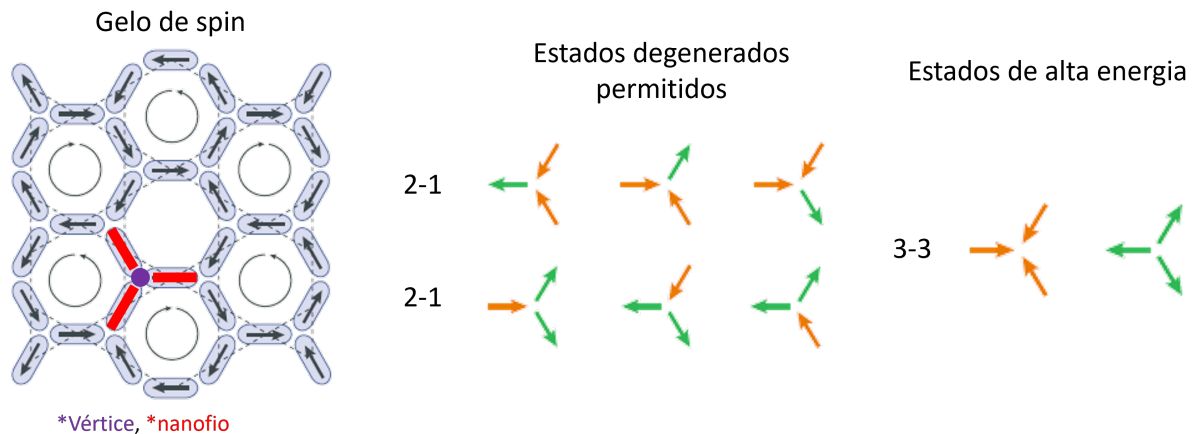


Figura 27. Representação de configuração de spins em gelo de spin no padrão Kagomé (esquerda) e estados permitidos e não permitidos considerando a orientação dos spins vizinhos em cada vértice (direita). Adaptado de [50]. As indicações em roxo e vermelho indicam o vértice e os nanofios da rede Kagomé.

### 3.2.3 O memristor

Em 1971, Leon Chua, ao considerar princípios de simetria, argumentou a existência de um novo elemento fundamental da eletrônica - o quarto elemento fundamental - nomeando-o memristor, uma abreviação para a palavra em inglês *memory resistor* [51]. Essa abstração vem da observação que Chua fez das relações conhecidas para os três elementos fundamentais da eletrônica: o resistor, o capacitor e o indutor. Chua destacou a presença de seis relações matemáticas distintas conectando pares das quatro variáveis fundamentais do circuito: corrente elétrica  $i$ , voltagem  $v$ , carga  $q$  e fluxo magnético  $\phi$ .

Duas dessas relações (a carga como a integral no tempo da corrente e o fluxo como a integral no tempo da força eletromotriz) derivam das definições de duas variáveis e da lei de Faraday, respectivamente. Consequentemente, quatro elementos de circuito básicos são descritos pelas relações restantes entre as variáveis (Figura 28). O elemento "ausente", o memristor, caracterizado pela memristância  $M$ , estabelece uma relação funcional entre carga e fluxo, expressa por  $d\phi = M dq$ .

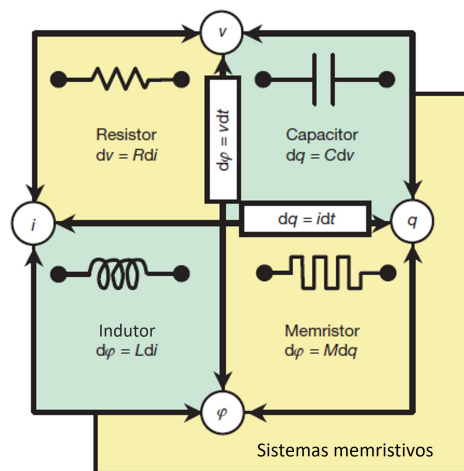


Figura 28. Esquema da relação entre os quatro elementos fundamentais de dois terminais em circuitos eletrônicos. Adaptado de [51].

Em cenários envolvendo elementos lineares, nos quais  $M$  é constante, a memristância coincide com a resistência  $e$ , portanto, carece de interesse particular. No entanto, se  $M$  é função de  $q$ , resulta em um elemento de circuito não linear. A característica das curvas  $I \times V$  da relação não linear entre  $q$  e  $\phi$  para uma entrada senoidal geralmente se manifesta como uma figura de Lissajous dependente da frequência. Nenhuma combinação de componentes resistivos, capacitivos e indutivos não lineares pode reproduzir as propriedades

de circuito de um memristor não linear, embora a inclusão de elementos de circuito ativos, como amplificadores, possa conseguir isso [52]. Os sistemas memristivos foram descritos matematicamente pelo próprio Chua por meio das equações:

$$v = R(w, i)i, \quad (3.7)$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, i), \quad (3.8)$$

onde  $v$  é a tensão,  $R(w, i)$  é a resistência,  $i$  é a corrente,  $w$  é um conjunto de variáveis de estado e  $f(w, i)$  é um funcional. Aqui,  $R(w, i)$  é uma função que depende do estado interno  $w$  do memristor e da corrente  $i$ . A relação entre a tensão  $v$  e a corrente  $i$  inclui essa dependência do estado interno, indicando que a resistência do memristor pode variar com o tempo ou com as condições de operação. A segunda equação descreve como o estado interno  $w$  do memristor muda ao longo do tempo, com  $f(w, i)$  dependendo do estado atual e da corrente.  $w$  leva em consideração as características internas do memristor que afetam sua resistência.

A presença de uma dependência do estado interno do sistema físico nas equações sugere a possibilidade de histerese, que é característica das curvas de Lissajous. A histerese ocorre quando o estado atual do sistema depende não apenas das condições atuais, mas também de seu histórico. Em outras palavras, o estado interno do memristor é influenciado não apenas pela condição presente, mas também pelas condições anteriores. Isso é típico de dispositivos que exibem comportamento histerético, como é muitas vezes observado em outro contexto em ferromagnetos.

De maneira menos abstrata, em 2008, Strukov *et al.* apresentaram um modelo físico para um dispositivo de dois terminais, com comportamento de memristor. Esse dispositivo representa um memristor perfeito para uma faixa específica de valores da variável de estado  $w$ . O dispositivo em questão é um filme semicondutor de óxido de titânio situado entre dois eletrodos metálicos de platina. Na figura 29 (a) podemos observar o filme conectado aos terminais metálicos e seu interior dividido em duas regiões: a região dopada, com altas concentrações de dopantes e resistência  $R_{ON}$  baixa, e a outra região não dopada, com ausência de dopantes e resistência  $R_{OFF} \gg R_{ON}$ .

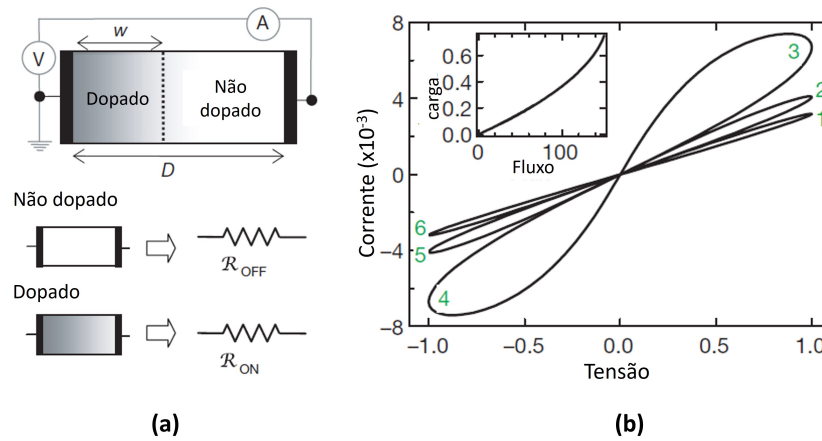


Figura 29. (a) Desenho esquemático do dispositivo memristor apresentado por Strukov *et al.* e seus estados ligado e desligado. (b) Curvas histeréticas de  $I \times V$  para diferentes frequências. Adaptado de [52].

O modelo proposto descreve a resistência total do dispositivo como determinada por dois resistores variáveis conectados em série. A variação dessas resistências  $R_{ON}$  e  $R_{OFF}$  é influenciada pelo comprimento de cada resistor, e a soma destes comprimentos permanece constante, igual à espessura  $D$  do filme de  $TiO_2$ . Portanto, a tensão nesse sistema é dada por:

$$v(t) = \left[ \frac{R_{ON} \cdot w(t)}{D} + R_{OFF} \cdot \left( 1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right] i(t) \quad (3.9)$$

Quando o dispositivo é alimentado com a tensão nos terminais, o campo elétrico gerado é suficiente para promover uma migração iônica dos dopantes, alterando o comprimento das regiões, e portanto, a variável de estado  $w$ . Strukov *et al.* modelaram a taxa de variação de  $w$  levando em conta uma mobilidade iônica média  $\mu_V$  dada por

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_V \frac{R_{ON}}{D} i(t) \quad (3.10)$$

Considerando  $w(t) = \mu_V R_{ON} \frac{q(t)}{D}$ , torna-se possível obter a memristância do sistema com a consideração de que  $R_{ON} \neq R_{OFF}$ :

$$M(q) = R_{OFF} \cdot \left( 1 - \frac{\mu_V R_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad (3.11)$$

Portanto, Strukov *et al.* mostraram pela primeira vez um modelo físico que apresenta



memristência. A equação 3.11 nos mostra que a dimensão do dispositivo é importante para que esse novo efeito seja observado. O que é razoável de se concluir que, devido às limitações tecnológicas do passado, era impraticável de se observar experimentalmente, visto que dispositivo em micro- e nanoescala com alto grau de controle de fabricação são inovações relativamente recentes.

### 3.2.4 Gelos de spin artificiais como memristores magnéticos

Na última década, testemunhamos um crescente interesse em sistemas físicos artificiais, obtidos por meio da padronização em micro-e nanoescala de materiais magnéticos, como é o caso do gelo de spin artificial [53, 54, 55, 56, 57]. Esse sistema magnético recebe este nome por se tratar de uma configuração magnética do tipo gelo de spin onde no lugar de dipolos atômicos, temos padrões litografados com regiões maiores representadas por monodomínios magnéticos.

Estes materiais podem ser diretamente utilizados para fins computacionais [58, 59, 60, 61]. Podemos unir os conceitos aproveitando os efeitos de memória em materiais resistivos que podem ser aplicados em diversas aplicações computacionais, incluindo portas lógicas [62, 63, 64, 65], computação não convencional [66, 67, 68, 69, 70, 71] ou aprendizado de máquina [72, 73, 74, 75]. Dessa forma, podemos propor a investigação da memristividade em gelos de spin artificiais.

Um possível caminho para a implementação de um memristor magnético é através do uso da AMR em simbiose com efeitos magnéticos de muitos corpos; essa possibilidade é respaldada tanto por estudos experimentais recentes [76, 77, 78] quanto por estudos teóricos [79, 80]. Em vez de usar nanoilhas magnéticas desconectadas, pode-se focar em nanofios magnéticos conectados, os quais assumimos ter uma resistência por unidade de comprimento  $\rho_0$ . Em um artigo recente [81], foi observado que a interação entre a magnetização do Py e a AMR pode levar a um efeito de memória semelhante ao de um memristor. Tal estudo também foi recentemente respaldado em uma análise específica de nanofios reticulados em rede kagomé [80]. Portanto, vale a pena explorar outros mecanismos que levem a efeitos semelhantes em dispositivos magnéticos padronizados.

Caravelli *et al.* propuseram um modelo de circuitos de nanofios reticulados em padrão kagomé, visto na Figura 30 (a) [80]. Neste estudo, foi desenvolvido um algoritmo

para simular o comportamento de uma versão estendida deste modelo, com 64 circuitos e 223 fios. Cada fio possui uma resistência de  $1\text{ k}\Omega$ , resultando em uma resistência efetiva de aproximadamente  $7\text{ k}\Omega$  como resultado das leis de Kirchoff. O sistema também incorpora um efeito AMR de cerca de 10% nos vértices. A voltagem externa aplicada segue uma variação senoidal.

Quando uma corrente percorre uma rede Kagomé feita de Py, podemos assumir que a resistência total é finamente controlada pela direção da magnetização dos fios [76, 77, 79]. Foi mostrado que o efeito da magnetorresistência é devido à presença dos vértices, onde as paredes de domínio se formam, e o sistema pode ser interpretado como um circuito elétrico com quedas de tensão nos vértices. Em [80], foi observado que tal construção pode ser mapeada para uma rede de resistores com geradores de tensão em série, podendo assim ser escrita de forma analítica e mapeada para um efeito memristivo efetivo.

A simulação da dinâmica da magnetização no algoritmo resume-se a dois estágios de cálculos no tempo: A cada passo de tempo, o modelo é iniciado com uma configuração de spins, e por meio do uso das leis de Kirchhoff nos nanofios resolve-se as equações do circuito obtendo assim as correntes instantâneas  $i(t)$  no material (portanto, uma para cada fio) correspondentes à voltagem externa instantânea  $V(t)$ . Uma vez que a distribuição de corrente é determinada, aplica-se a dinâmica de transferência de torque por spin para atualizar os spins e obter uma nova configuração de spins. Especificamente, se a corrente local de um determinado fio estiver acima do limite  $I_c$  e estiver na direção oposta à direção de magnetização, a magnetização deste fio é instantaneamente invertida.

As simulações foram realizadas de duas formas diferentes: i) respeitando as condições de minimização da energia de troca num sistema frustrado como o gelo de spin artificial (GSP), visto na seção 3.2.2, resultando em 3 estados degenerados possíveis ( $C = \pm 1$ ); ii) sem respeitar a condição de minimização da energia de troca, onde é possível obter configurações de spin locais com  $C = \pm 3$ . Este último caso representa de maneira simplificada o efeito de altas temperaturas no sistema.

Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 30 (b). Para valores pequenos de  $V_0$ , não há comportamento memristivo presente (*inset*), como esperado, devido ao fato de que a inversão magnética induzida por corrente depende de um limiar  $I_c$ . Tanto para

a rede de kagomé não interagente (vermelha) quanto para a interagente (azul), obtemos um laço de histerese com ponto de cruzamento zero, típico de dispositivos memristivos, sugerindo a presença de memória. Note que o comportamento memristivo já está presente mesmo na ausência de interações magnéticas coletivas, ou seja, quando nenhuma regra do gelo de spin é aplicada. Claro, mesmo na ausência de interações magnéticas, o problema permanece coletivo e não local, porque a distribuição de corrente é ditada pela alocação coletiva dos momentos magnéticos. Quando a regra do gelo de spin é aplicada, obtemos uma curva mais suave com uma área de histerese ainda mais ampla, como seria de esperar, uma vez que o aumento das correlações aumenta a memória.

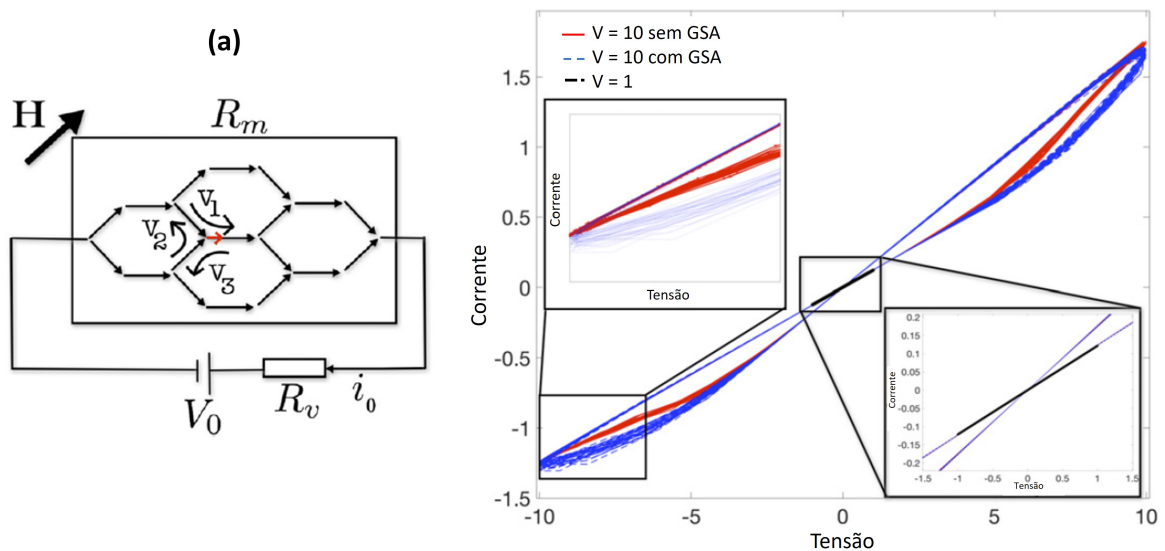


Figura 30. (a) Desenho esquemático de modelo de circuitos de nanofios em padrão kagomé criada por Caravelli *et al.* (b) Curvas histeréticas de  $I \times V$  obtidas via simulação. Adaptado de [80].

Em resumo, Caravelli *et al.* apresentaram uma proposta para a realização de efeito de memória semelhante a um memristor em uma rede de kagomé [80]. Neste estudo foi demonstrado que a corrente fluindo pelo sistema altera o conjunto magnético, que por sua vez controla a resistência geral, deixando assim uma memória da passagem de corrente no sistema. Isso introduz um efeito dependente da corrente para um estado resistivo dinâmico observando assim, um comportamento de memória elétrica com um laço de histerese I-V pinçado, típico de memristores.

O trabalho publicado por Caravelli *et al.* nos indica que materiais ferromagnéticos tipicamente macios como o Py podem ser utilizados como memristores quando são cui-

dadosamente projetados em geometrias e dimensões nanométricas específicas [80]. Esta informação nos motivou a desenvolver um sistema físico do tipo rede kagomé de Py e investigar seus efeitos memristivos.

### 3.3 Skyrmions em spintrônica

Os Skyrmions magnéticos, descritos na seção 2.3.5, são candidatos promissores para dispositivos inovadores em computação. Estes poderiam ser empregados em dispositivos de memória por meio da engenharia de nanoestruturas capazes de estabilizar e conduzir essas quasi-partículas. Por exemplo, em dispositivos de memória, a ausência de um skyrmion poderia representar o bit 0, enquanto sua presença poderia denotar o bit 1. Para isso, investigações contínuas sobre tamanho, estabilidade e dinâmica de movimento aprimorarão nossa compreensão de suas características, expandindo sua utilização nos campos da spintrônica e skyrmiônica.

As primeiras redes de skyrmions em escala atômica foram identificadas em uma única camada atômica de Fe crescida sobre um substrato de Ir(111), como mostrado na Figura 31 (a), onde a interação de troca entre os quatro spins adjacentes e a iDMI na interface Fe/Ir dominavam a configuração de spin. No entanto, a manipulação de skyrmions individuais em tal rede de skyrmions com período de 1 nm é desafiadora, e posteriormente descobriu-se que a presença de uma camada adicional de Pd suaviza a interação de troca no sistema, resultando em espirais de spin em campo zero e skyrmions em campo de 1,5 T com diâmetro de vários nanômetros, representado na Figura 31(b)[82].

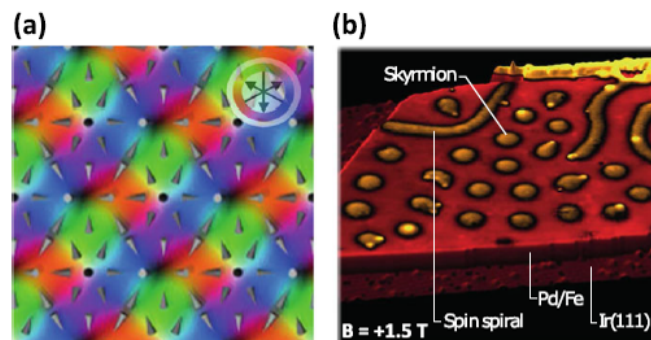


Figura 31. (a) Rede de skyrmions em monocamada de Fe crescida num substrato de Ir(111). A legenda de cores com setas indica a orientação da magnetização no plano, e a célula unitária quadrada tem um lado de 1 nm. (b) Skyrmions individuais em bicamada de PdFe sobre Ir(111). Adaptada de [13].

Inicialmente, a ocorrência de skyrmions em camadas magnéticas finas requeria baixas temperaturas ou campos magnéticos elevados. Portanto, do ponto de vista de aplicações, essas condições limitavam o emprego dos skyrmions em circuitos lógicos para computação. Recentemente, foram relatadas estabilizações de skyrmions à temperatura ambiente em filmes finos por vários grupos, o que desencadeou investigações sobre a criação e manipulação de skyrmions. De fato, esforços de pesquisa nessa direção foram demonstrados na estabilização do estado de skyrmion [83, 84, 85], sobre propriedades dinâmicas [86, 87, 88, 89] e características topológicas [83, 89, 90, 91].

Skyrmions à temperatura ambiente com tamanho variando de 700 nm a 2  $\mu\text{m}$  foram observados em uma tricamadas assimétricas dos tipos Pt/Co/Ta e Pt/CoFeB/TaO. A interface Pt/Co gera forte DMI enquanto as interfaces Co/Ta e CoFeB/MgO geram uma DMI fraca, de modo que é esperado um grande DMI resultante nesses empilhamentos assimétricos, favorecendo o ordenamento helicoidal que contribui para a formação de skyrmions [92, 93, 94].

Conforme previsto por Zhou *et al.* e demonstrado experimentalmente por Jiang *et al.* em filmes finos de Ta/CoFeB/TaO, skyrmions de Néel podem ser obtidos através da conversão de paredes de domínio impulsionadas em um fio projetado com uma constricção geométrica [95, 96]. Essa configuração produz uma distribuição não uniforme da corrente ao redor do estreitamento. Quando uma corrente é aplicada, os domínios passam pela constricção e são convertidos em skyrmions no final do estreitamento (Figura 32). Esse mecanismo se assemelha ao ato de produzir bolhas a partir de filmes de sabão soprando ar através de um canudo. Por esse motivo, o processo é conhecido como 'sopro de skyrmion'.

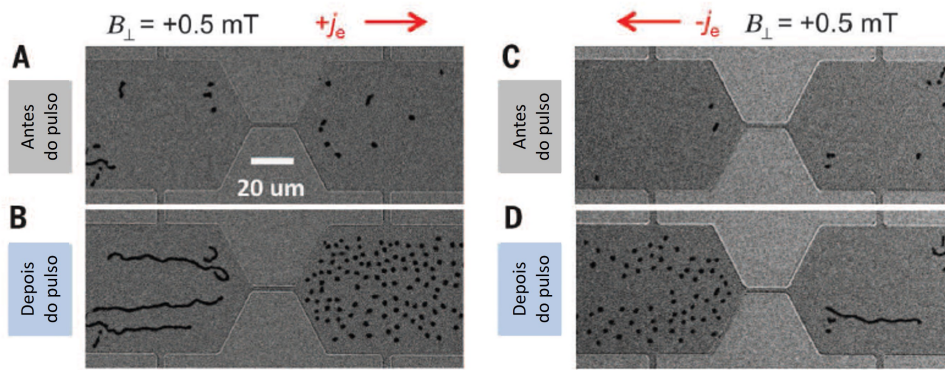


Figura 32. Geração experimental de skyrmions magnéticos. (a) Estruturas de domínio esparsas e irregulares são observadas em ambos os lados do dispositivo a um campo magnético perpendicular de  $B = +0,5$  mT. (b) Ao passar uma corrente de  $j_e = +5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> pelo dispositivo, o lado esquerdo do dispositivo desenvolve predominantemente domínios listrados alongados, enquanto o lado direito se converte em bolhas de skyrmion densas. O mesmo ocorre para a corrente no sentido contrário em (C) e (D). Adaptado de [96].

Em resumo, as estratégias para estabilizar skyrmions, abaixo de 100 nm à temperatura ambiente e campo zero, são altamente promissoras para futuros dispositivos skyrminônicos. Combinações possíveis dessas estratégias, incluindo ajuste da DMI, anisotropia magnética, interação de troca, bem como a resistência do acoplamento entre camadas como no caso da PMA, são ingredientes-chave para otimizar ainda mais a manipulação dessas configurações magnéticas.

### 3.3.1 Skyrmions como estados fundamentais

Para skyrmions como estado fundamental, a questão é até que ponto cada uma das interações citadas na seção anterior contribui. Woo *et al.* realizaram simulações micromagnéticas para a determinação dos estados fundamentais em discos de  $2 \mu\text{m}$  de diâmetro e empilhamento Pt/Co(t)/Ta [97]. Com base nos resultados de simulação, eles construíram diagrama de fase magnético  $D \times \tilde{M}_s$ , visto na Figura 33 (a), onde  $D$  é a constante de DMI,  $\tilde{M}_s = M_s t / \Lambda$  é a contribuição magnetostática, e  $\Lambda$  é o período da multicamada.

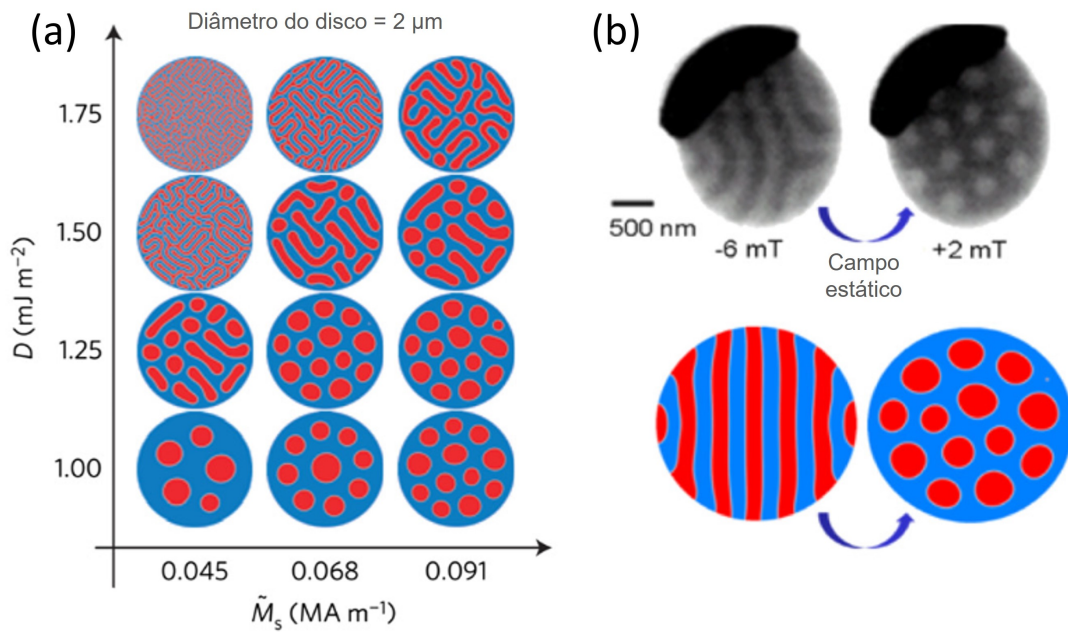


Figura 33. (a) Diagrama de fase magnético para discos de Pt/Co/Ta em função da magnetização de saturação e DMI. (b) medições experimentais em comparação com estados do tipo listras (esquerda) e rede de skyrmions (direita). Adaptado de [97].

Para valores grandes de  $\tilde{M}_s$ , a energia magnetostática domina, estabilizando skyrmions de bolha magnética que fazem a transição de skyrmions Bloch para skyrmions Néel à medida que  $D$  aumenta. Para  $\tilde{M}_s$  menores, na faixa correspondente aos valores experimentais de  $\tilde{M}_s$  de  $6,8 \times 10^4 \text{ Am}^{-1}$ , a energia magnetostática sozinha é insuficiente para gerar um estado não uniforme. Para valores pequenos de  $D$  nesse regime, apenas o estado uniformemente magnetizado pode ser estabilizado, indicando que os estados multidomínio observados experimentalmente são impulsionados pelo DMI. No regime onde  $\tilde{M}_s$  é bem reduzida, conforme  $D$  aumenta, o estado uniformemente magnetizado dá lugar a uma fase de rede de skyrmions Néel estabilizada pela DMI e, finalmente, a uma configuração do tipo listras quando  $D$  é grande. Os resultados foram corroborados experimentalmente (Figura 33 (b)).

### 3.3.2 Skyrmions em sistemas curvos

A necessidade de confinamento geométrico é crucial para a formação e manutenção dos skyrmions, levando ao desenvolvimento de estratégias que visam criar arranjos confinados por meio de técnicas de litografia, embora tais métodos sejam complexos e dispendiosos. Observa-se um interesse crescente em sistemas com curvaturas, como esferas, cilindros

e filmes finos, pois ao manipular suas características geométricas, como a curvatura, é possível conceber estruturas magnéticas com funcionalidades personalizadas, superando as limitações dos sistemas planares [98, 99].

Os sistemas curvos impõe restrições geométricas que levam a alterações no comportamento de materiais magnéticos. Esses efeitos abrangem um espectro de fenômenos, desde ajustes na ordenação magnética e configurações de spins até a geração de texturas magnéticas inteiramente novas e características topológicas [13]. Ao controlar a curvatura de filmes finos ou multicamadas, torna-se viável criar estruturas magnéticas com propriedades além do alcance de seus equivalentes planos. A anisotropia induzida pela curvatura leva a uma interação efetiva da iDMI em comparação a sistemas planares simétricos, como mostra a Figura 34, resultando em efeitos magnetoquirais e padrões de magnetização com origem topológica.

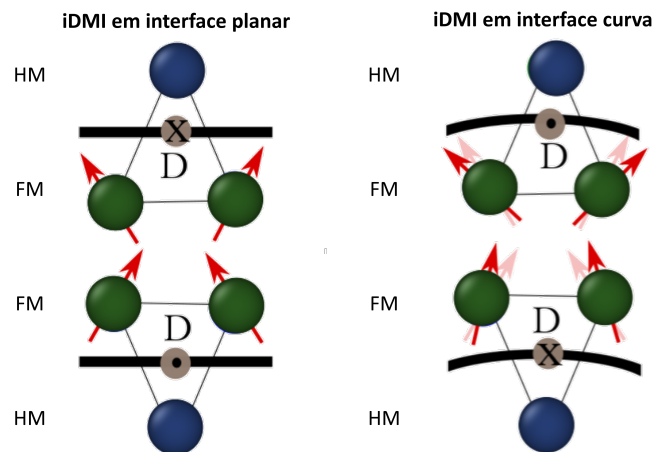


Figura 34. Representação vetorial de iDMI em interface planar (à direita) e interface curva (à esquerda).

Trabalhos recentes, demonstrados por meio de simulações, revelaram a estabilização de diversas texturas magnéticas resultantes da quebra de simetria induzida pela curvatura [100]. O artigo mencionado anteriormente analisou cascas esféricas isoladas caracterizadas por anisotropias magnéticas variáveis. Foi reportado o surgimento de estados de vórtice, monodomínio e skyrmions nessas estruturas onde, especificamente, é discutido que o skyrmion é estabilizado pela competição entre três termos da energia livre: magnetostática, de anisotropia e DMI.

Tejo *et al.* usaram uma rota peculiar de fabricação, por meio da produção de



matrizes porosas de alumina usadas como suporte para a deposição de filmes finos de Pt/Co/Ta. Os filmes são depositados sobre a base das matrizes reproduzindo seu padrão topográfico curvo, Figura 35 (a). Este sistema é capaz de estabilizar skyrmions de Néel, como observado nas imagens de MFM na Figura 35 (b).

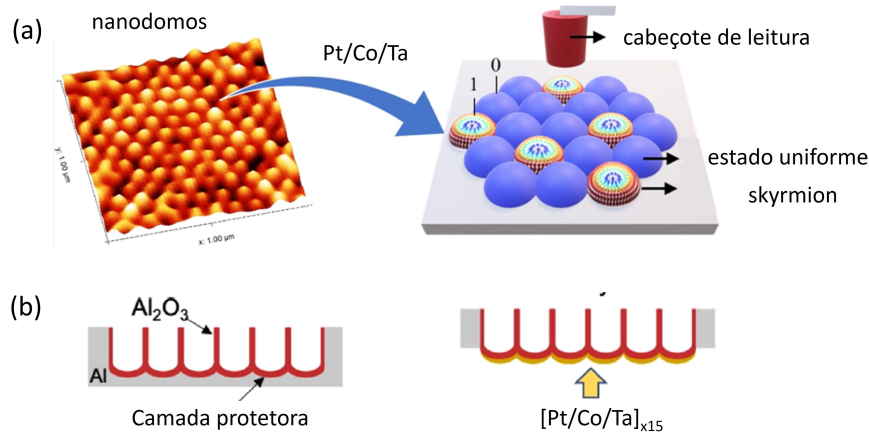


Figura 35. (a) Imagem de MFM e sua representação com indicação da rede dos skyrmions. (b) Representação esquemática da produção de estrutura curva (nanodomos) de multicamada Pt/Co/Ta sobre suportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricados por anodização do alumínio. Adaptado de [101].

Em resumo, multicamadas de HM/FM sobre sistemas curvos podem ser encaradas como sistemas modelos (arquétipos), visto que, alterando parâmetros simples, como, por exemplo, a curvatura do sistema e a espessura do material FM da multicamada, temos a oportunidade de ajustar esses três termos de energia, quase que individualmente. Sendo assim, dadas as circunstâncias físicas que estabilizam um skyrmion combinadas às vantagens apresentadas pela nossa rota de fabricação de modelos físicos, entendemos que podemos contribuir com estudos nessa área mostrando exatamente o efeito da curvatura sobre essas variáveis do magnetismo.

## 4 Técnicas de fabricação de Materiais nano-estruturados

A fabricação de sistemas físicos com geometrias complexas, como é o caso de redes kagomé e matrizes hexagonais curvas, torna o desenvolvimento de procedimentos de fabricação um tópico de grande relevância. A litografia coloidal é uma excelente alternativa aos métodos de litografia de *top-down* existentes, sendo barata, rápida e facilmente escalável [102]. Essa metodologia utiliza uma matriz de esferas coloidais auto-organizadas como máscaras de litografia [103, 104]. Com a litografia coloidal pode-se produzir diferentes estruturas como será apresentado nas próximas sessões.

### 4.1 Técnicas de litografia

Em geral, as abordagens *top-down* envolvem métodos litográficos para gerar padrões desejados em micro- e nanoscalas. Comparadas às abordagens *bottom-up*, as técnicas litográficas oferecem um alto controle no tamanho e na forma dos padrões, apesar de normalmente sofrem com os altos custos dos equipamentos e o acesso limitado às instalações de fabricação. Para escolher o método mais adequado para a fabricação de nanoestruturas com as propriedades desejadas, é crucial uma avaliação cuidadosa.

Vários parâmetros relacionados às técnicas de fabricação precisam ser considerados, tais como resolução de padronização, diversidade na seleção de materiais, custo de fabricação, complexidade, rendimento e capacidade de produção em grandes áreas. A Figura 36 mostra um painel comparativo entre as técnicas de litografia mais utilizadas, quanto aos aspectos mencionados.

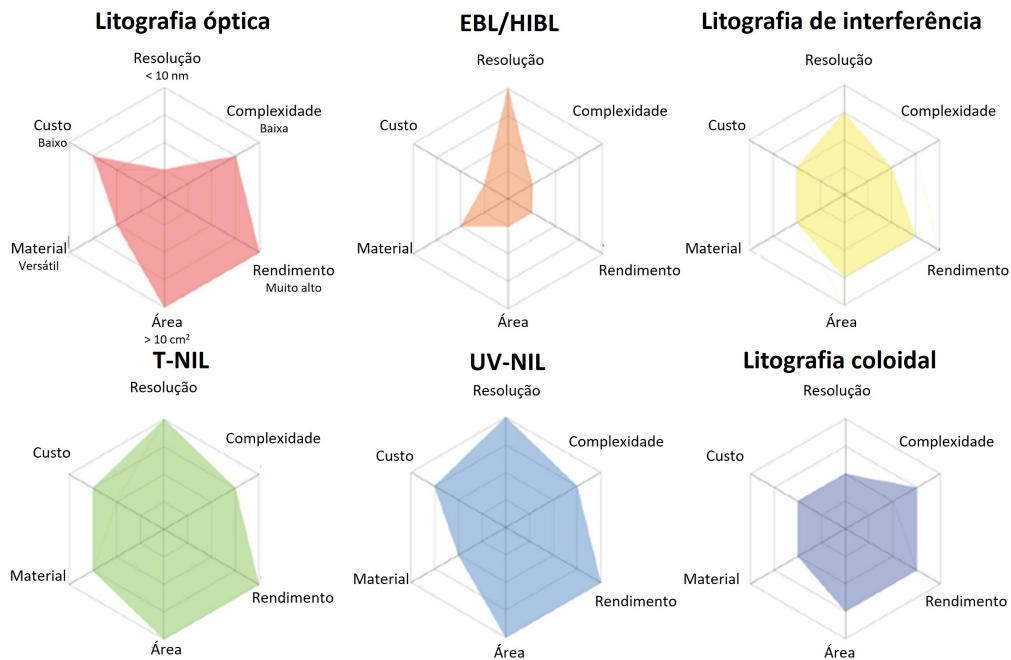


Figura 36. Painel comparativo entre técnicas de litografia. Reirado de [102]

Entre as litografias existentes, a litografia óptica foi bem desenvolvida e amplamente utilizada pela indústria de semicondutores convencional e outros campos que requerem padronização de superfícies em microescala. No entanto, a litografia óptica possui limitações, como limite de resolução e a necessidade de máscaras padronizadas caras, limitando sua versatilidade, quanto o tamanho e o formato das nanoestruturas produzidas. Outras soluções para contornar o limite de resolução na litografia óptica existem, porém, seus custos inviabilizam sua prática em escala laboratorial. Por outro lado, a litografia por feixe de elétrons (EBL, do inglês *Electron Beam Lithography*) pode produzir geometrias complexas com resolução nanométrica, mas dispendiosa em termos de consumo de tempo de produção dos sistemas de interesse, tornando-a inviável para a produção em larga escala. Seu emprego é mais relevante como prova de conceito.

## 4.2 Litografia coloidal

A litografia coloidal, também chamada de litografia de nanoesferas ou litografia natural, é uma das técnicas mais viáveis para a fabricação de nanoestruturas (Figura 37). Nesta técnica são empregadas partículas de tamanho coloidal (de 1 a 1000 nm) que se auto-organizam em arranjos, que servem como máscara para litografia em processos de ataque por plasma, ou em inglês – *plasma etching*. As partículas usadas geralmente são

esferas de poliestireno (PS) ou sílica. Devido ao material utilizado e a simplicidade das técnicas para a formação da máscara, esta técnica surge como uma solução viável, rápida e barata para a litografia em larga escala, ao contrário de técnicas mais difundidas como a litografia por feixe de elétrons.

A auto-organização das esferas é mais conhecida por seu nome em inglês *self-assembly*. Neste processo, as partículas minimizam sua energia livre através do ordenamento em estruturas cúbica de face centrada (FCC, do inglês *face-centered cubic*) ou hexagonal compacta (HCP, do inglês *hexagonal close-packed*), observadas, respectivamente, em multicamadas e monocamadas de esferas. Neste trabalho temos interesse em máscaras formadas por monocamadas, também chamadas de arranjos bidimensionais, logo, apenas trataremos dos assuntos relacionados à litografia coloidal apenas para estes arranjos.

A quantidade de diferentes estruturas que podem ser produzidas pela litografia coloidal aumenta a cada ano com o surgimento de novos processos, envolvendo diferentes etapas de fabricação. Na Figura 37, estão as etapas da fabricação das três estruturas mais simples obtidas por litografia coloidal. A variedade na geometria dessas estruturas se deve às diferenças na ordem e combinação de cada etapa executada. Basicamente, estas etapas envolvem a deposição de um filme, a deposição das esferas, a modificação química das esferas, o desbastamento iônico do filme e a remoção das esferas. Onde as etapas da deposição dos filmes, do desbastamento iônico e da remoção das esferas podem ser realizados por diferentes técnicas.

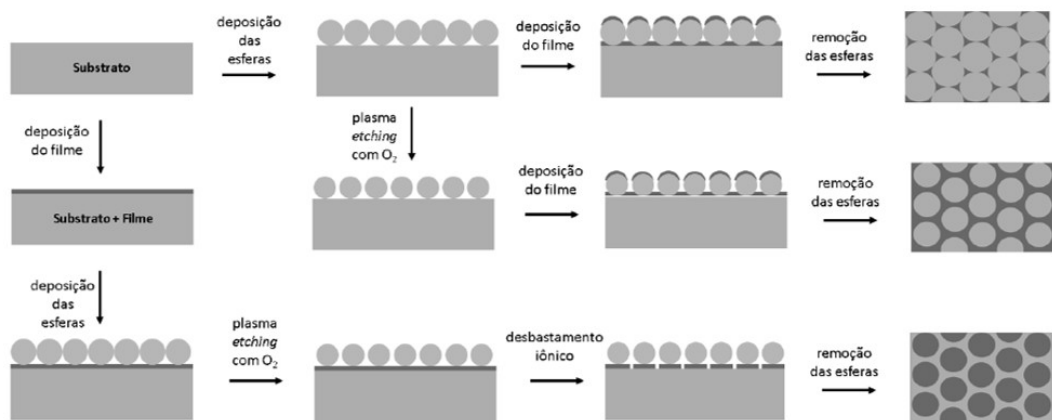


Figura 37. Exemplos de rotas de fabricação da litografia coloidal para produção de diferentes estruturas.

Na última década, alguns grupos aplicaram técnicas de litografia para produzir

partículas magnéticas, apresentando texturas topológicas como vórtices e skyrmions, ou SAFs para estudos fundamentais e aplicações [105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Esses autores afirmam que a abordagem *top-down* pode ser muito mais versátil, produzindo sistemas monodispersos que podem contribuir para melhores estudos fundamentais e maior eficiência nos resultados de aplicação. Os baixos custos e a facilidade associados à produção de máscaras coloidais tornando a litografia coloidal uma boa técnica para auxiliar no estudo investigativo de sistemas magnéticos (sistemas físicos apresentados na Figura 2).

### 4.3 Spin coating

Diante de várias técnicas de auto-organização de esferas, utilizamos a técnica de *spin coating* devido à sua rápida implementação. Mesmo sendo uma técnica de difícil otimização, esta ainda é capaz de produzir arranjos bidimensionais de esferas com alta reprodutibilidade, baixo custo, em alta densidade e em grandes áreas. O spin coating pode ser dividido em 4 etapas, representadas esquematicamente na Figura 38:

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

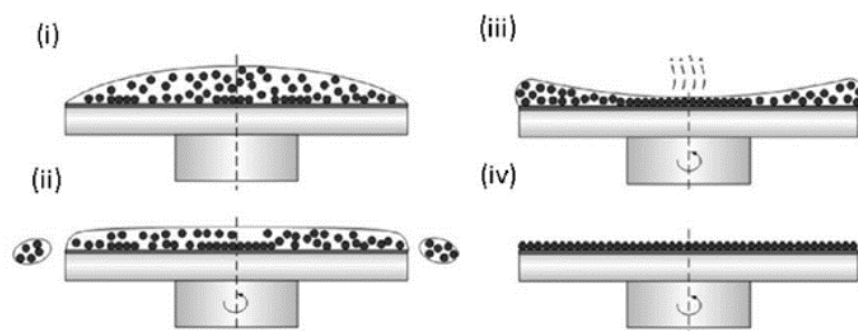


Figura 38. Etapas do processo de spin coating para a auto-organização de esferas de poliestireno em monocamada cristalina. Adaptado de [117].

Quando a suspensão coloidal é depositada sobre o substrato (Figura 38(i)), inicia-se

a etapa de aceleração (Figura 38(ii)). Durante a aceleração, o líquido é espalhado por todo o substrato, e sua evaporação ocorre até restar apenas uma fina camada (Figura 38(iii)). Neste estágio, a auto-organização das partículas em arranjos bidimensionais é causada, predominantemente, pelas forças capilares e pelo fluxo convectivo.

Quando a espessura do líquido é menor que o diâmetro das partículas, pequenas deformações chamadas de meniscos são formadas entre partículas adjacentes próximas (Figuras 38(iii) e 39(a)), gerando uma tensão superficial  $T$ . Devido à componente horizontal da tensão  $T$ , representada pela força  $F_r$ , as partículas próximas são atraídas entre si, formando pequenas ilhas com o ordenamento hexagonal compacto.

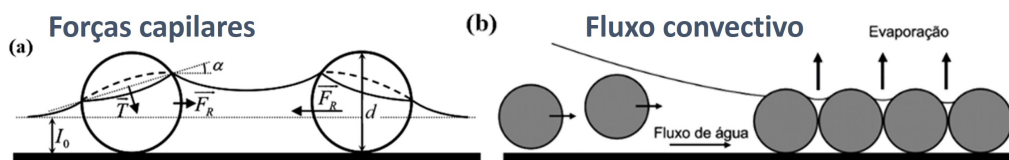


Figura 39. Esquemas ilustrativo dos processos de auto-organização desencadeados pela capilaridade do solvente. (a) Forças capilares entre esferas próximas e (b) Fluxo convectivo. Adaptado de [118].

Conforme o líquido evapora entre os meniscos que conectam pequenas ilhas formadas por grupos de esferas próximas (Figuras 38(iv) e 39(b)), a capilaridade do solvente contribui para um fluxo de regiões externas em direção às ilhas afim de repor o volume de líquido perdido, fazendo com que esferas mais distantes sejam arrastadas em direção às ilhas. Este processo é chamado de fluxo convectivo, que contribui para o crescimento dos arranjos bidimensionais. A Figura 40 mostra as imagens de MEV das monocamadas de poliestireno auto-organizadas sobre a superfície do substrato de silício.

Para a otimização dos arranjos bidimensionais, muitos fatores devem ser levados em consideração. Além dos parâmetros escolhidos no processo de rotação (velocidade de rotação e aceleração), outros fatores incluem propriedades relacionadas à suspensão, ao substrato e ao ambiente. A concentração da suspensão, as propriedades das esferas (tamanho e distribuição de tamanho), do solvente (viscosidade e volatilidade), do substrato (molhabilidade) e do ambiente (temperatura e umidade) têm influência no resultado final da máscara de esferas.

Além da otimização dos parâmetros, pode-se usar a técnica de transferência via

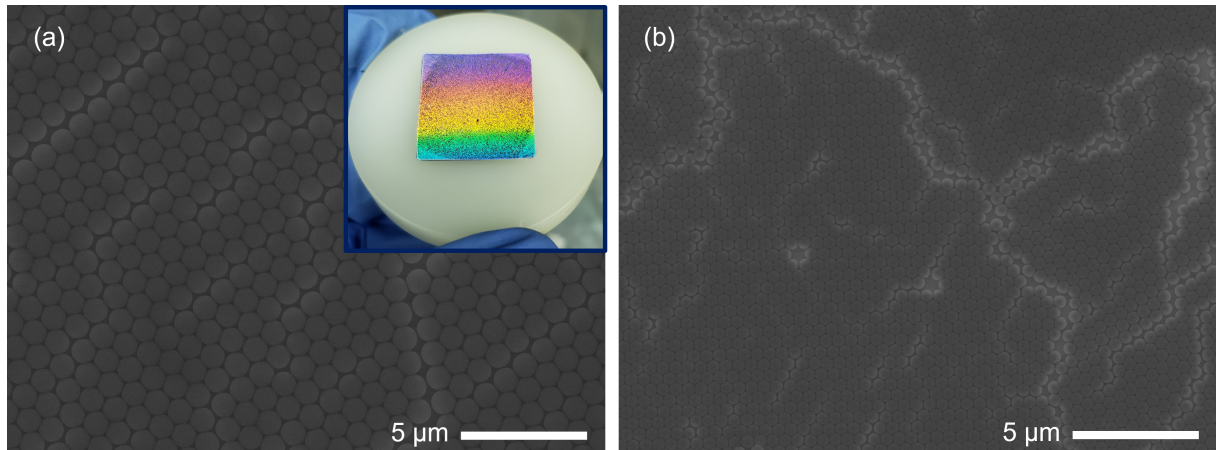


Figura 40. MEV das calotas de (a) 1000 nm e (b) 500 nm organizadas em substrato de silício. O inset mostra a foto do substrato de silício com as calotas auto-organizadas sobre a monocamada de esferas de poliestireno.

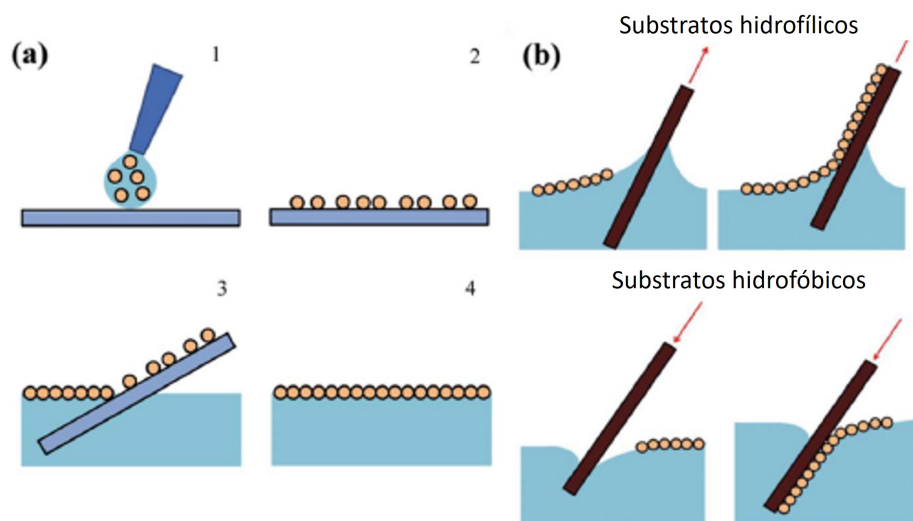


Figura 41. Auto-organização em interface líquida usando um substrato auxiliar. (a) Etapas do processo de spin coating (1) para obter uma monocamada de partículas esparsamente distribuídas no substrato auxiliar (2), que é posteriormente imerso em um banho de água para liberar as partículas (3) e permitir a relaxação das esferas sobre a interface ar/água (4); (b) transferência por retirada lenta do substrato alvo no caso de uma superfície hidrofílica ou por imersão lenta no caso de uma superfície hidrofóbica. Adaptado de [104].

interface água-ar descrita na Figura 41. Nesta etapa adicional, imediatamente após a etapa de *spin coating*, o substrato é mergulhado em água liberando as monocamadas de esferas flutuando na superfície. Nessa etapa, as esferas ganham um grau de liberdade a mais, podendo difundir livremente sobre a interface e, dessa forma, alcançar a minimização da energia de superfície das esferas por meio de um empacotamento mais denso. O resultado

final do processo de transferência na água é um conjunto de monocamadas de maior qualidade, sem muitos buracos ao longo da sua extensão.

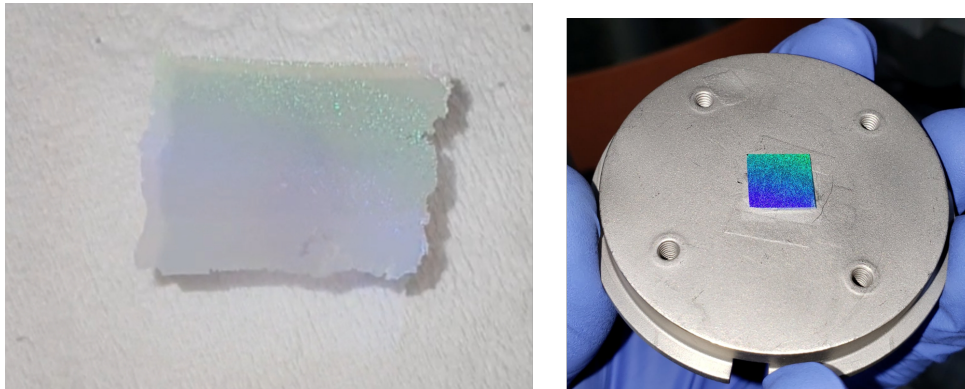


Figura 42. À esquerda, foto de monocamada de esferas de poliestireno completamente empacotadas em arranjo hexagonal compacto flutuando sobre interface ar-água. À direita, foto da monocamada transferida sobre substrato de silício seco.

Neste trabalho, a etapa de deposição das esferas sobre os filmes magnéticos ocorreu através do uso do spin coater da marca Laurell Technologies, modelo da serie 650, presente na sala limpa do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO), no CBPF. Antes das etapas de spin coating, nossas amostras passam por uma exposição a um plasma de Ar por 30 minutos, usando um plasma cleaner – Fischione Instruments modelo 1020, para remover hidrocarbonetos sobre a superfície dos filmes, aumentando sua hidrofiliçidade. Com isso, conseguimos melhores resultados no espalhamento da suspensão durante a etapa i, fazendo com que as etapas seguintes sejam melhor executadas.

#### 4.4 Desbaste iônico por plasma reativo - *Plasma etching*

Uma das vantagens do uso de esferas de PS para litografia, é que o diâmetro destas esferas pode ser modificado em função do tempo de exposição a um plasma de oxigênio [119]. Quando a máscara é submetida a espécies reativas de oxigênio, estes adsorvem em sua superfície, promovendo reações químicas que podem causar a quebra de suas cadeias poliméricas em pequenos hidrocarbonetos mais voláteis, levando à decomposição do polímero, em nosso caso, o PS. Por esse processo que são formados os espaços entre as esferas (Figura 43 (a)), cuja distância pode ser controlada através do diâmetro inicial das esferas escolhidas e do tempo de exposição ao plasma de oxigênio.



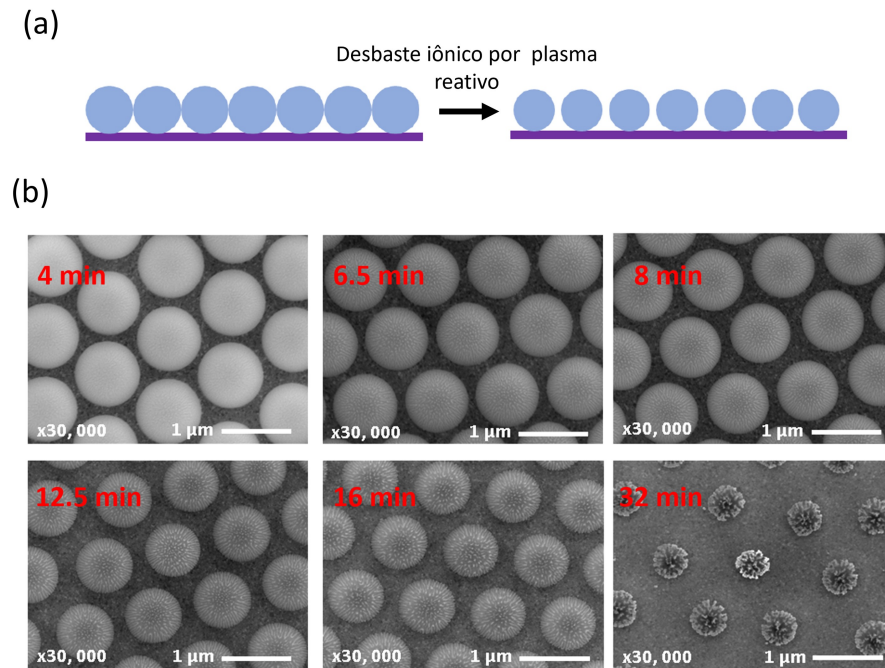


Figura 43. (a) Etapas do processo de desbaste iônico de esferas de poliestireno. (b) Imagens de MEV dos arranjos bidimensionais de esferas de PS, após exposição ao plasma de  $O_2$  por diferentes tempos: 4, 6.5, 8, 12.5, 16 e 32 minutos.

A taxa de redução das esferas é função da potência utilizada, da pressão do gás e do tempo. O resultado dos arranjos bidimensionais de esferas antes e depois da exposição ao plasma é mostrado na Figura 43 .

#### 4.5 Pulverização catódica - *Magnetron sputtering*

O *magnetron sputtering* é uma técnica de crescimento de filmes finos de alta qualidade pelo processo de *sputtering* [120]. Este processo consiste no bombardeamento de um material por íons de um plasma que arrancam átomos de sua superfície. Na Figura 44, está o esquema de um canhão de magnetron sputtering, onde estão componentes importantes do sistema, como os ímãs permanentes e o material de interesse usado para o crescimento do filme, conhecido como alvo.

No magnetron sputtering, um plasma é formado pela ionização de um gás, em atmosfera controlada (pressão de trabalho de 3 a 50 mTorr), através da diferença de potencial gerada entre dois eletrodos, onde o alvo é o catodo. Após a ionização, as linhas de campo dos ímãs permanentes, por ação da força de Lorentz, aceleram e confinam os elétrons na região próxima ao alvo, aumentando a densidade de ionização e, portanto, o

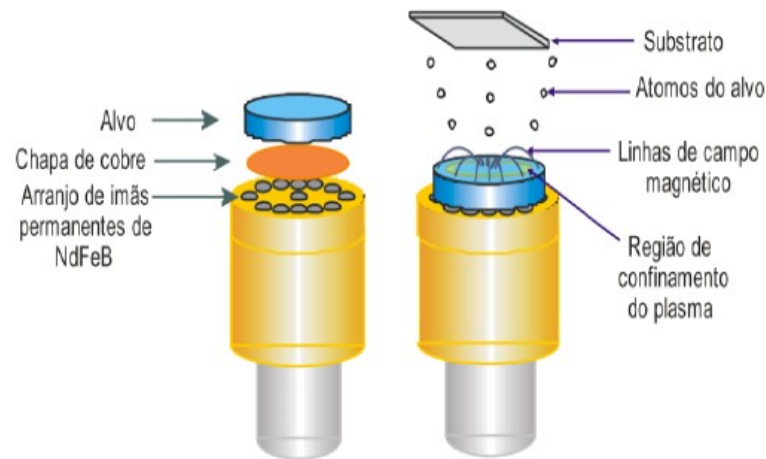


Figura 44. Desenho com detalhes de um canhão de *magnetron sputtering*. Adaptado de [121].

número de colisões dos íons contra o alvo. Os átomos que são arrancados da superfície do alvo, através dessas colisões, viajam pelo plasma até adsorverem na superfície de um substrato, onde se organizam em pequenas ilhas que, ao longo do processo, se estendem, formando um filme. O processo é ilustrado na Figura 45.

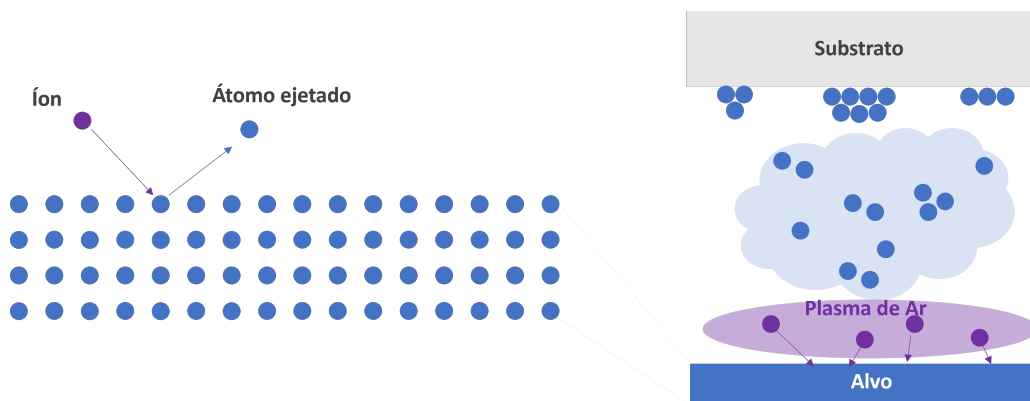


Figura 45. Ilustração do mecanismo de sputtering (à esquerda) e do processo de deposição de filme fino via magnetron sputtering (à direita).

O equipamento utilizado no CBPF trata-se de um modelo comercial, AJA, utilizado para o crescimento das amostras estudadas neste trabalho. O sistema é composto por duas câmaras com bombeamento de vácuo independente. A antecâmara é utilizada para transferir os substratos para a deposição das amostras para dentro da câmara principal. Ela atinge uma pressão mínima de até  $4 \times 10^{-8}$  Torr e tem a função de preservar a pressão da câmara principal, ou seja, faz com que não seja necessário subir a pressão da câmara

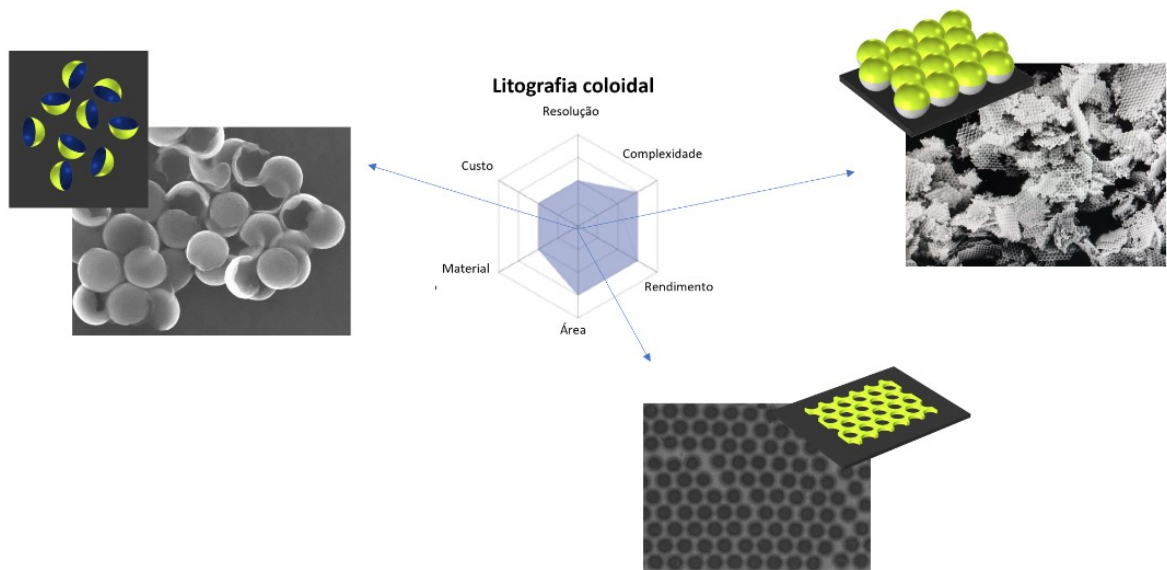


Figura 46. Os três sistemas físicos (calotas esféricas, redes kagomé e matrizes hexagonais) fabricados neste trabalho usando litografia coloidal e suas respectivas imagens de MEV de amostras reais.

principal até a ambiente cada vez que é colocado um novo substrato para preparação de uma nova amostra. No topo da câmara principal está uma base rotatória contendo cinco porta-substratos e, na parte inferior, estão distribuídos seis canhões. Cada canhão pode ser conectado a uma das três fontes de corrente contínua (DC) ou as duas fontes de radiofrequência (RF) disponíveis. A escolha das fontes depende do tipo do material dos alvos escolhidos. Para metais, que possuem boa condutividade, podemos usar fontes DC, porém, quando o alvo é composto por materiais dielétricos, as fontes são do tipo RF.

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

# 5 Técnicas de simulação e caracterização de materiais nanoestruturados

Neste capítulo são descritas as técnicas de simulações micromagnéticas e de caracterização utilizadas na investigação dos materiais nanoestruturados. As técnicas de simulação restringem-se à utilização do pacote de software MUMAX<sup>3</sup>. Dentre as técnicas de caracterização estão listadas: reflectometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria de amostra vibrante, microscopias de ponta de prova tais como microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) e microscopia de força magnética (MFM, do inglês *magnetic force microscopy*) e, em seguida, medidas de transporte em 4 pontas.

## 5.1 Simulações micromagnéticas

As simulações micromagnéticas são técnicas implementadas por meio da formulação de modelos matemáticos. Com elas, podemos testar hipóteses e validar projetos antes da realização de testes práticos e da fabricação das próprias amostras. Essas simulações produzem resultados mais rápidos fornecendo acesso a informações sobre aspectos fundamentais do magnetismo evitando o tempo gasto em processos de fabricação exploratórios.

O MUMAX<sup>3</sup> (disponível sob a licença GPLv3 em <http://mumax.github.io>) é um software de código aberto escrito nas linguagens de programação Go e CUDA para realizar simulações micromagnéticas aceleradas por GPUs NVIDIA pelo método de diferenças finitas [122]. O MUMAX<sup>3</sup> é capaz de simular a dinâmica da magnetização em ferromagnetos com geometrias diversas como filmes finos multicamada e nanofios. Ele permite a modelagem de vários fenômenos magnéticos, incluindo campos magnéticos externos, acoplamento magnético, interações entre spins, magnetização estática, magnetização dinâmica, anisotropia magnética, entre outros.

O software é baseado em uma abordagem de simulação de rede de spins, que divide o material em uma rede de pontos magnéticos (spins) que interagem entre si.

Essa abordagem permite simular sistemas magnéticos complexos em escalas de tempo realistas. Ele também oferece recursos avançados de visualização, permitindo que os usuários visualizem os resultados das simulações em 3D e em tempo real. Para representar graficamente os resultados das simulações, o MUMAX<sup>3</sup> permite a exportação dos dados em formato de tabela. Com esses dados, é possível criar gráficos que mostram a evolução da magnetização do material em função dos parâmetros estudados.

No método de diferenças finitas, um elemento único é dividido em células unitárias retangulares iguais. A Figura 47 exemplifica como cada uma dessas células armazena os parâmetros dos materiais e as variáveis a serem computados em paralelo por uma GPU NVIDIA. Para cada célula, são dados como valores de entrada os parâmetros magnéticos do material a ser simulado (constante de rigidez de troca,  $A$ , magnetização de saturação,  $M_s$  e anisotropias,  $K$ ). Após a definição da geometria e dos parâmetros magnéticos do modelo 3D, é possível calcular a evolução espacial e temporal da magnetização  $m(\mathbf{r}, t)$  resolvendo a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H} + \frac{\alpha}{M_s}\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}, \quad (5.1)$$

onde  $\mathbf{M}$  é a magnetização,  $\mathbf{H}$  é o campo aplicado,  $\gamma$  é o fator giromagnético,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\alpha$  é a constante de amortecimento de Gilbert, e  $M_s$  é a magnetização de saturação. Quanto maior o  $\alpha$ , menor é o período de relaxação dos spins, sendo este um parâmetro importante na simulação para quando nós desejamos atingir resultados no equilíbrio ( $\alpha$  maior para algoritmos de busca de estados fundamentais) ou fora do equilíbrio ( $\alpha$  menor para algoritmos de simulação de curvas de magnetização).

As simulações (resolvendo a equação LLG) nos dão os estados de magnetização de equilíbrio e histerese em diferentes regimes (DC ou AC) de campos externos de um sistema idealizado. Essa análise nos permite obter insights rápidos de microscopia sobre a influência de parâmetros geométricos e materiais das diferentes nanoestruturas, abrindo a oportunidade de escolher a configuração adequada para fabricar as amostras com propriedades magnéticas otimizadas.

No nosso caso, usamos as simulações micromagnéticas para construir os modelos

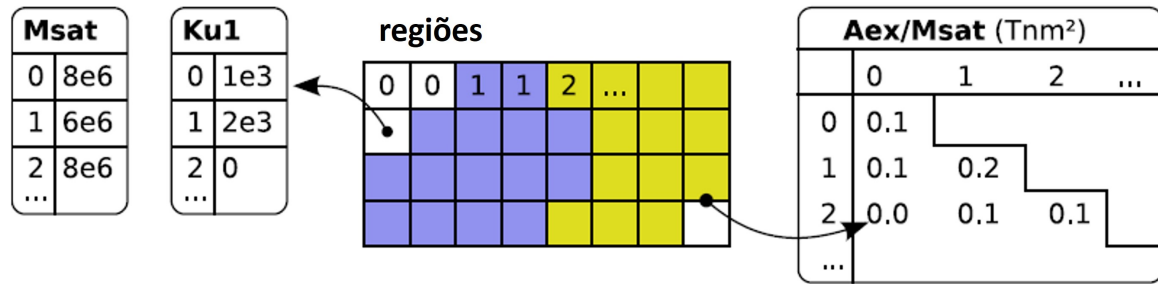


Figura 47. Esquema explicativo sobre como cada célula de simulação é associada a um índice de região que representa o tipo de material. Os parâmetros do material, como a magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) e constantes de anisotropia, são armazenados em tabelas. Adaptado de [122].

tridimensionaris dos três sistemas físicos apontados na Figura 46, com parâmetros magnéticos e geométricos arbitrários. As simulações foram executadas por códigos escritos para o cálculo adequado da magnetização durante processos de reversão em campos AC e DC, e relaxação na ausência de campos. Com os resultados das simulações, obtemos as curvas de magnetização e os estados magnéticos fundamentais desses modelos físicos, nos permitindo a construção de diagramas de fase magnéticos, que representam as condições de equilíbrio do material em função dos parâmetros de interesse.

## 5.2 Reflectometria de raios X

A calibração das taxas de deposição de cada alvo pulverizado por *sputtering* foi realizada por refletometria de raios X (RRX). As medidas de reflectometria foram obtidas usando um difratômetro X Pert PRO da marca Panalytical, pertencente ao laboratório de raios X do CBPF, com radiação Cu-K $\alpha$  de comprimento de onda  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ . A exemplo, para sabermos a taxa de deposição de um filme de platina, depositamos uma camada deste material sobre um substrato de silício por um tempo conhecido e, o submetemos à medida de RRX. Assim é possível determinar a espessura da camada depositada e, com o conhecimento do tempo de deposição, determinamos a taxa de deposição para este material.

Durante a medida de RRX, um feixe de raios X incide sobre a superfície do filme em ângulos  $\theta$  maiores que o ângulo crítico para a reflexão total. Assim, o feixe penetra o filme, formando raios transmitidos e refletidos a cada interface. A interferência entre as

ondas refletidas na superfície das interfaces ar/filme e filme/substrato resulta em franjas de interferência, conhecidas como franjas de Kiessig [123].

A espessura da monocamada de filme sobre o substrato está relacionada com o período de oscilação destas franjas. A relação entre as franjas e a espessura do filme pode ser obtida através da equação de Bragg modificada:

$$\sin^2 \theta = \left( \frac{\lambda}{2t} \right)^2 n^2 + 2m \left( \frac{\lambda}{2t} \right)^2 n + m^2 \left( \frac{\lambda}{2t} + 2\delta \right), \quad (5.2)$$

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

$$\sin^2 \theta = ax^2 + bx + c, \quad (5.3)$$

tal que  $x = n$ . Logo,

$$t = \frac{\lambda}{2a^{1/2}} \quad (5.4)$$

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de imageamento que utiliza um feixe de elétrons para obter imagens de alta resolução de superfícies de materiais. O feixe de elétrons é gerado e acelerado em direção a uma amostra mantida em uma câmara de vácuo. A interação dos elétrons com a superfície da amostra produz diferentes respostas, entre elas, a emissão de elétrons secundários. Esses elétrons são captados por detectores instalados no interior da câmara, e seu sinal é amplificado e processado para gerar uma imagem da respectiva região inspecionada da amostra. A técnica é particularmente útil para estudar nanomateriais, servindo como caracterização morfológica, estrutural, elementar e topográfica. As imagens de MEV das amostras caracterizadas neste trabalho foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo 7100FT.

## 5.4 Microscopia eletrônica de transmissão e holografia de elétrons

A holografia de elétrons por microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica avançada de imageamento que permite a obtenção de informações detalhadas sobre a distribuição de densidade de elétrons em materiais. Nesta técnica um feixe de elétrons altamente coerente é produzido e direcionado através de uma amostra ultrafina. O feixe de elétrons que passa através da amostra é registrado por um detector, que é colocado em uma posição específica para capturar os elétrons que passaram pela amostra. Ao mesmo tempo, um segundo feixe de elétrons de referência é direcionado para uma região livre da amostra, onde ele não interage com o material. O feixe de referência interfere com o feixe de elétrons que passa pela amostra, produzindo um padrão de interferência que é registrado pelo detector.

A partir do padrão de interferência registrado, obtemos mapas de indução que permitem a observação da distribuição de densidade de carga e spin dos elétrons em uma amostra, detalhando as configurações magnéticas nos materiais, como magnetos permanentes, filmes finos magnéticos e sistemas de spintrônica. Esses materiais apresentam propriedades magnéticas que dependem da distribuição de spin em sua estrutura.

Os mapas de indução apresentados neste trabalho foram obtidos através da colaboração com a Universidade de Grenoble. Para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo Titan da marca Thermo Fisher acoplado com uma câmera 4k OneView da marca Gatan.

## 5.5 Magnetometria de amostra vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*), tem como principal função a medida da magnetização de amostras magnéticas em diferentes condições de campo e temperatura. Nessa técnica, uma amostra presa a uma haste é submetida a vibrar na presença de um campo magnético DC com amplitude de oscilação da ordem de 10 mm e frequência entre 10 e 100 Hz. A vibração da haste se dá através de um motor ou auto-falante conectados à extremidade da haste. O movimento oscilatório da amostra magnetizada gera um sinal induzido nas bobinas de detecção instaladas ao redor da posição do porta amostra. A grande vantagem do VSM é o emprego



da detecção síncrona, quando usa-se o *lock-in* para filtrar o sinal integrado apenas na frequência de referência dada pelo módulo de vibração do equipamento. As amostras foram caracterizadas utilizando a plataforma comercial modelo DynaCool da marca Quantum Design no modo VSM.

## 5.6 AFM/MFM

O AFM utiliza uma ponteira (*tip*), fixa à extremidade de uma haste flexível (*cantilever*) a qual, através de um movimento de varredura da superfície da amostra, investiga características estruturais e mecânicas além de outras propriedades da amostra.

Durante a varredura, os deslocamentos lateral e vertical da amostra em relação à ponteira ocorrem por ativação de um sistema piezoelétrico, que permite manter a força de interação entre a ponteira e a superfície da amostra a um nível constante, através de um mecanismo feedback.

As forças fracas e de curto alcance, conhecidas como forças de Van der Waals, que atuam entre a superfície da amostra e a ponteira causam a deflexão da haste flexível, que é monitorada através de um sistema óptico de detecção. Este sistema de detecção consiste basicamente na incidência de um feixe de laser sobre a haste flexível, cuja reflexão é coletada por um fotodetector. O sinal coletado pelo fotodetector é usado para gerar a imagem topográfica da amostra, quando a ponteira percorre as direções X-Y, ou para produzir curvas de força, quando a ponteira é movida somente na direção Z.

A Microscopia de Força Magnética (MFM) é uma técnica utilizada para medir campos magnéticos residuais em materiais nanoestruturados. Nessa técnica, a força medida é a força dipolar magnética, que tem como características ser de muito maior alcance do que as forças de Van der Waals. As pontas usadas em MFM são basicamente as pontas de AFM revestidas com um filme magnético. Estas são utilizadas para mapearem o gradiente do campo na superfície de uma amostra.

Analogamente ao AFM, a ponta varre a superfície da amostra oscilando na sua frequência de ressonância mecânica. A variação do fluxo magnético pela superfície da amostra induz uma força magnética na ponta de MFM, resultando proporcionalmente na sua deflexão ou mudança na frequência de ressonância da mesma. Por sua vez, essa

mudança é registrada por um computador que retorna como resposta a intensidade da magnetização da amostra na região de varredura.

## 5.7 Medidas de transporte

Foi usada uma fonte de corrente Keithley 2400 para aplicar ciclos de correntes DC e um termopar tipo K. As medidas de transporte realizadas nas amostras das redes kagomé foram realizadas em parceria com a Universidade Federal de Viçosa.

## 6 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados sobre a investigação dos sistemas físicos propostos para o estudo dos temas abordados no capítulo 3. Os estudos realizados compreendem simulação, fabricação e caracterização dos materiais.

A seção 6.1 é dedicada à investigação sobre vórtices magnéticos em calotas e sua potencial aplicação em hipertermia magnética. Na primeira parte, apresentamos os resultados obtidos nas simulações micromagnéticas. Usando as informações obtidas, fabricamos as amostras adequadas para a estabilização de vórtices magnéticos como estado fundamental. Estas amostras foram fabricadas via litografia coloidal e caracterizadas por MEV, VSM e holografia de elétrons. Os resultados simulados foram confrontados com os dados experimentais. Por fim, foram discutidas as potenciais aplicações destas partículas em hipertermia magnética de acordo com os resultados apresentados.

A seção 6.2 é dedicada à investigação sobre gelos de spin e a manipulação de paredes de domínio para o surgimento de propriedades magnetorresistivas e efeitos de memória resistiva em redes kagomé de Py. Na primeira parte apresentamos os resultados referentes à etapa experimental em padrões de Py sobre silício fabricados via litografia coloidal. Foram realizadas medidas de transporte para a análise da magnetorresistência, memristividade e termistância das amostras. Os dados dessas análises foram confrontados com simulações micromagnéticas a fim de se determinar a contribuição das propriedades magnéticas do material na memristividade de maneira isolada. Por fim, o comportamento das diferentes contribuições e o regime em frequência para a predominância do efeito magnético memristivo são discutidos.

A seção 2.3.5 é dedicada à investigação sobre matrizes hexagonais curvas em multicamadas Co/Pt. Primeiro serão apresentados os dados de simulação micromagnéticas que revelam a intrincada interação entre parâmetros magnéticos, curvatura e  $iDMI$  na facilitação da formação de texturas magnéticas do tipo skyrmion das nanoestruturas na ausência de campos magnéticos. Por último, fabricamos os sistemas físicos e realizamos as caracterizações magnéticas, revelando a formação e estabilização de skyrmions conforme

previsto.

## 6.1 Vórtices magnéticos em calotas esféricas

Algumas características são altamente desejáveis em conjuntos de calotas autossuportadas para qualquer aplicação prática, incluindo aquelas discutidas na seção 3. A primeira é a configuração do vórtice como estado fundamental. Nesse caso, faz-se necessário um vórtice magnético que apresente uma curva de magnetização não remanente. É insuficiente para as calotas terem um estado fundamental de vórtice, que apenas renucleie o estado de vórtice após a estabilização do estado de *onion*, implicando  $B_n$  com valor positivo. Por último, mas não menos importante, para fins de aplicação, o  $B_a$  deve ser moderado, pois, em um dispositivo prático, a capacidade de gerar um campo magnético é geralmente limitada. Além disso, em aplicações biomédicas, altas intensidades de campos podem causar danos irreversíveis em tecidos vivos.

Portanto, essas três preocupações para obter calotas autossuportadas otimizadas para aplicações impõem limites no projeto das dimensões das calotas, sendo de interesse a investigação do comportamento magnético desses sistemas em relação às suas dimensões e o tipo de material usado. Para isso, escolhemos estudar calotas de vórtice magnético de Py devido, primeiramente, às propriedades magnéticas do Py como ferromagneto macio (com anisotropia magnetocristalina nula para o Py), facilitando o balanço energético que privilegia a estabilização dos estados de vórtice em calotas com razão de aspecto bem definidas, como discutido na seção 6.1.

### 6.1.1 Simulações micromagnéticas - vórtices como estados fundamentais

As simulações micromagnéticas foram executadas pelo pacote de software MUMAX<sup>3</sup> usando um modelo 3D como representação de uma partícula em forma de calota. Para cada tipo de simulação, um código de programação diferente foi escrito num total de três. O primeiro tem por objetivo a identificação dos estados fundamentais para calotas de acordo com o tamanho de partícula, resultando na construção de um diagrama de fase magnético. Por meio de outros dois códigos foram obtidas as simulações das curvas de magnetização das calotas, primeiro em regime quasi-estático e, por último, em regime dinâmico.

A Figura 48 mostra o modelo usado nas simulações. Os modelos 3D são representações de filmes curvos em forma de hemisfério com um gradiente de espessura, onde  $d$  é o diâmetro do hemisfério e  $t_n$  é a espessura nominal do filme de Py no polo do modelo 3D. O gradiente de espessura do filme de Py e sua curvatura são funções de  $t_n$  e  $d$ . Devido às propriedades magnéticas de calotas com estado de vórtice, estes são os sistemas mais desejáveis para este trabalho. Portanto, estas simulações têm por objetivo o auxílio no entendimento do comportamento magnético das calotas.

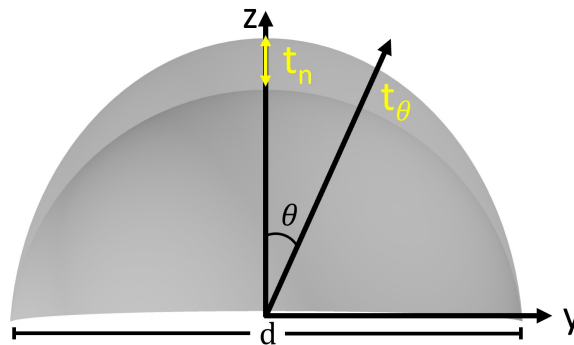


Figura 48. Representação em seção transversal de uma casca de hemisfério 3D correspondente ao modelo de calota.

De acordo com o método de diferenças finitas explicado na seção 5.1, os modelos 3D foram segmentados em uma matriz de células cúbicas, onde o diâmetro da calota determinou o tamanho das células. Para as menores, utilizamos células de  $1 \times 1 \times 1$  nm<sup>3</sup>, para as intermediárias  $1 \times 2 \times 2$  nm<sup>3</sup>, e para as maiores, células de  $1 \times 4 \times 4$  nm<sup>3</sup>. Para a simulação das propriedades magnéticas do Py foram utilizados os seguintes parâmetros físicos: magnetização de saturação  $M_s = 800$  kA/m, constante de rigidez de troca  $A = 13 \times 10^{-12}$  J/m e constante de anisotropia magnetocristalina  $K_c = 0$ .

#### 6.1.1.1 Diagrama de fase

A equação LLG foi resolvida para diferentes combinações de  $t_n$  e  $d$ . Os resultados revelam a configuração magnética mais estável para cada tamanho de partícula, ou seja, o estado fundamental das calotas com seus respectivos diâmetros  $d$  e espessura nominal  $t_n$ . Dessa forma, é possível construir um diagrama de fase (Figura 49)  $d \times t_n$  onde cada ponto representa o estado fundamental da partícula. Esse resultado foi usado para encontrar as dimensões – curvaturas – necessárias para a obtenção da textura magnética desejada: vórtice magnético.

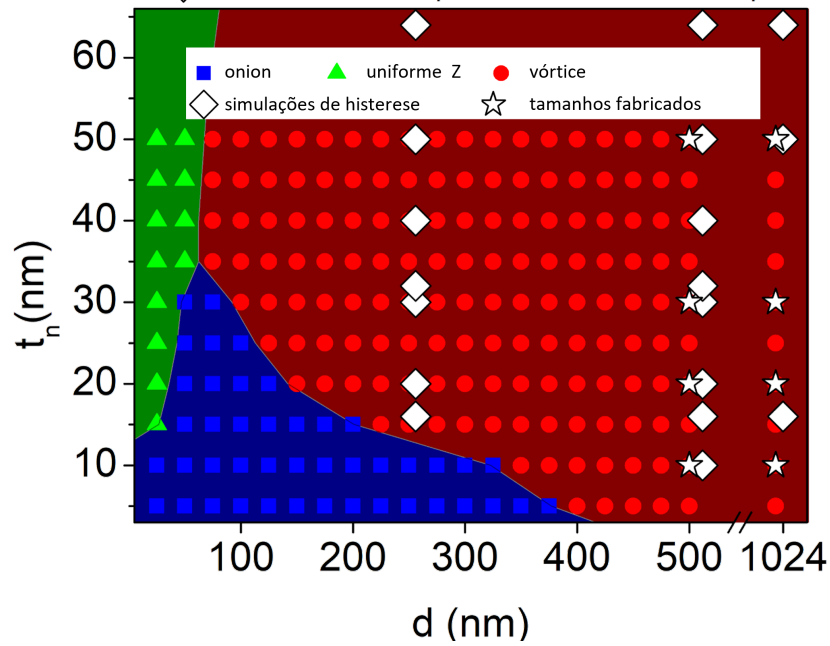


Figura 49. Diagrama de fase magnético mostra estados fundamentais para calotas sem campos externos. Os símbolos de estrela e diamante indicados na legenda representam as dimensões das calotas fabricadas e os modelos 3D utilizados para as simulações das curvas de magnetização, respectivamente.

As matrizes de células para cada condição inicial foram relaxadas (com  $\alpha$  igual a 0.5 para acelerar o processo) até que sua energia total atingisse um mínimo local. Cada tamanho de calota foi simulado três vezes com diferentes estados de magnetização inicial: estado uniforme X - monodomínio com orientação na direção x - [Figura 50(a)], uniforme Z - monodomínio com orientação na direção z - [Figura 50(b)], e o estado de vórtice [Figura 50(c)]. Estes são os estados fundamentais mais prováveis para a faixa de tamanho de interesse.

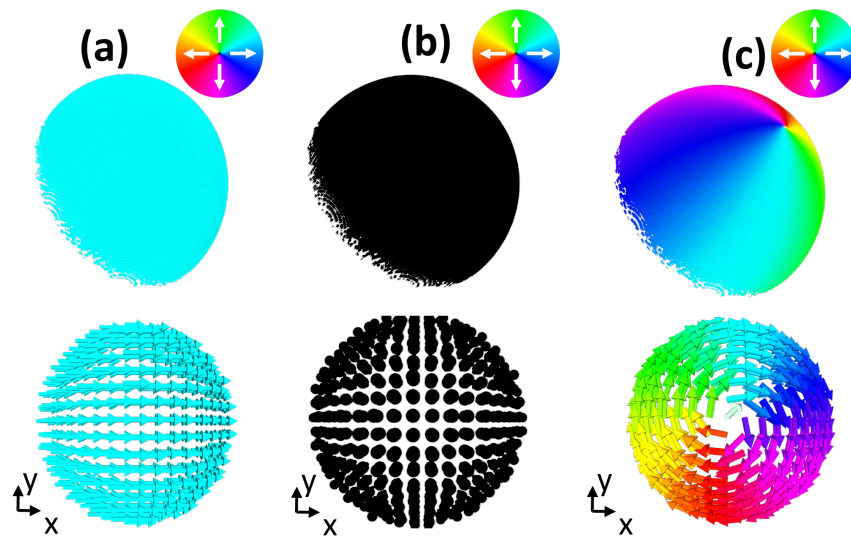


Figura 50. Configuração iniciais de spin impressas em modelos 3Ds em Py: (a) uniforme X, (b) uniforme Z, e (c) vórtice.

O menor dos três mínimos locais obtidos foi considerado o estado fundamental da partícula de uma calota específica. A fronteira entre as diferentes regiões do diagrama de fase foi estimada através da extrapolação das energias dos mínimos locais de cada configuração inicial ao final das simulações. A extrapolação é a determinação do ponto onde um estado de mínimo local novo passa a ter a menor energia dentre todos os outros, como indicado na Figura 51. Algumas outras configuração iniciais também foram consideradas, como multidomínios, skyrmions de Néel e Bloch, no entanto, nenhum deles foi encontrado como estado fundamental.

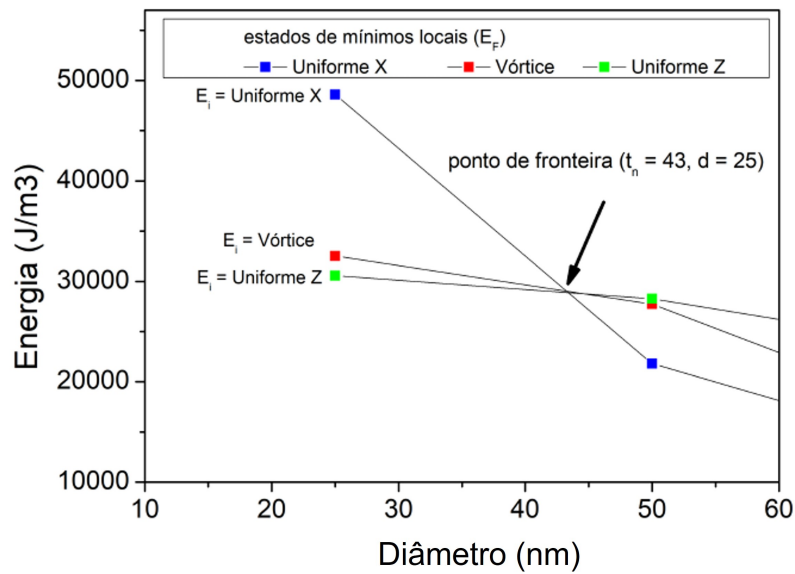


Figura 51. Curvas de energia para mínimos locais ( $E_F$ ) a partir de 3 estados iniciais ( $E_i$ ) diferentes.

O diagrama exhibe três diferentes regiões correspondentes aos três estados fundamentais distintos encontrados. Para calotas menores e mais finas, a configuração de spin mais provável é do estado de onion, com  $\mathbf{M}$  tangencial, demarcado pela região de cor azul. Este estado se assemelha com o estado inicial uniforme X, com uma leve diferença devido à presença da componente Y diferente de zero dos spins. Ao mantermos as calotas suficientemente pequenas e à medida que as fazemos mais espessas, estas apresentam o estado uniforme z como estado fundamental, demarcado pela região verde. Os vórtices magnéticos, marcados pela região de cor vermelha, são energeticamente favoráveis para calotas com  $d$  e  $t_n$  maiores que 50 e 35 nm, respectivamente. Além disso, para diâmetros superiores a 400 nm, são esperados estados de vórtice para quaisquer espessuras nominais.

#### 6.1.1.2 Reversão da magnetização

Além do interesse no estado fundamental, a forma da curva de magnetização dos modelos também é importante. Aspectos como a área de histerese, que potencialmente aumenta a energia (térmica ou eletromagnética) que uma partícula pode fornecer ao ambiente, ou a magnetização remanente para atender a requisitos essenciais para algumas aplicações, devem ser cuidadosamente analisados. Assim, além da simulação estática (sem campo), também foram executadas simulações em regime quasi-estático (campo DC) e regime dinâmico (campo AC) para a obtenção das curvas de magnetização das calotas.



Os modelos 3D foram submetidos a um campo magnético externo variável no plano (paralelo ao plano XY). A energia total foi relaxada em cada valor de campo magnético, considerando o critério de convergência. Como resultado, pudemos obter a curva de magnetização, a densidade de energia total e a configuração magnética convergente para cada valor de campo. Para investigar o poder de aquecimento do nosso modelo (para fins de hipertermia magnética), obtivemos algumas curvas de regime dinâmico (campo AC) simulando a exposição de uma calota a um campo magnético oscilante com amplitude máxima  $B = 100$  mT e frequência  $f = 300$  kHz.

Para atingir nossos objetivos em termos de aplicação, ter um vórtice impresso nas calotas não é suficiente. Também precisamos de uma curva de magnetização adequada, que não deve ter remanência, as maiores áreas de histerese possíveis (para aumentar a perda de energia, por exemplo) e um campo de saturação magnética moderado para ser compatível com o campo magnético gerado padrão ou com o limite de Atkinson-Brezovich [124].

Nas Figuras 52, 53 e 54, os três tipos representativos de curvas de histerese são exibidos, com alguns instantâneos da configuração de rotação 3D em valores de campo relevantes. Na Figura 52, é apresentada uma curva de  $d = 512$  nm e  $t_n = 64$  nm. Este gráfico mostra uma curva de magnetização de vórtice magnético típico. O núcleo do vórtice é deslocado ao longo do plano normal para a direção do campo aplicado externamente, em analogia aos discos, ou seja, se o campo magnético for aplicado na direção x, o núcleo do vórtice é deslocado ao longo do plano YZ.

Além disso, à semelhança dos sistemas em forma de disco, o vórtice apresenta dois lóbulos notáveis com campos característicos facilmente identificados, nomeadamente  $B_a$  e  $B_n$ . Nos ramos ascendentes da curva, os lóbulos são limitados por um campo de aniquilação ( $B_a$ ), onde o núcleo do vórtice atinge a borda da partícula e é expelido, dando origem a uma descontinuidade na curva, conforme indicado na Figura 52. Os lóbulos também são definidos pelo campo de nucleação ( $B_n$ ), que ocorre nos ramos descendentes da histerese. Nesse campo, o núcleo reaparece, geralmente próximo ao centro físico da partícula, onde se observa um segundo salto na curva, conforme indicado na Figura 52. Portanto, temos que procurar uma curva de magnetização de vórtice com um campo de aniquilação moderado e campo de nucleação positivo para ter uma curva sem remanência. Vale ressaltar que

este tipo de curva é o mais desejável para aplicações, pois possui uma área histerética significativa, ( $B_a$ ) compatível com campos padrão, e positiva ( $B_n$ ).

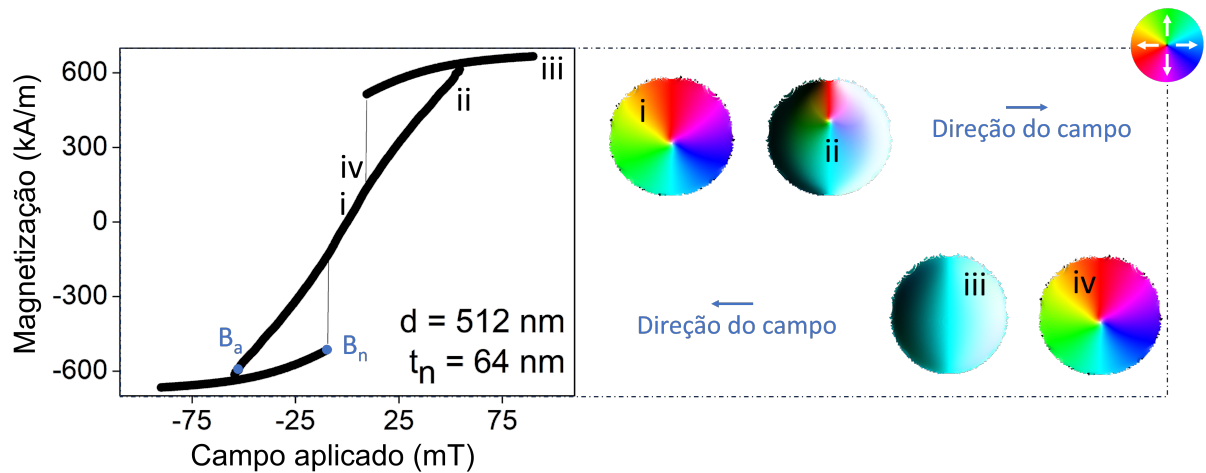


Figura 52. Curva de magnetização de modelo 3D em Py apresentando estado não remanente.

Embora para espessuras nominais mais finas, o vórtice é mantido como estado fundamental, como pode ser certificado no diagrama de fase (Figura 49 e mostrado na Figura 53 e Figura 54, onde curvas de histerese do modelo de simulação de calotas, com  $d = 512$  nm e  $t_n = 32$  nm Figura 53 e  $t_n = 16$  nm Figura 54, a curva de magnetização não pode mais ser identificado como pertencente a uma estrutura de vórtice clara. Para ambos os casos, as curvas iniciais de magnetização seguem a mesma tendência de um típico processo reversível de vórtice, ou seja, o núcleo é deslocado em um plano perpendicular à direção do campo externo, até ( $B_a$ ), quando o núcleo é expelido.

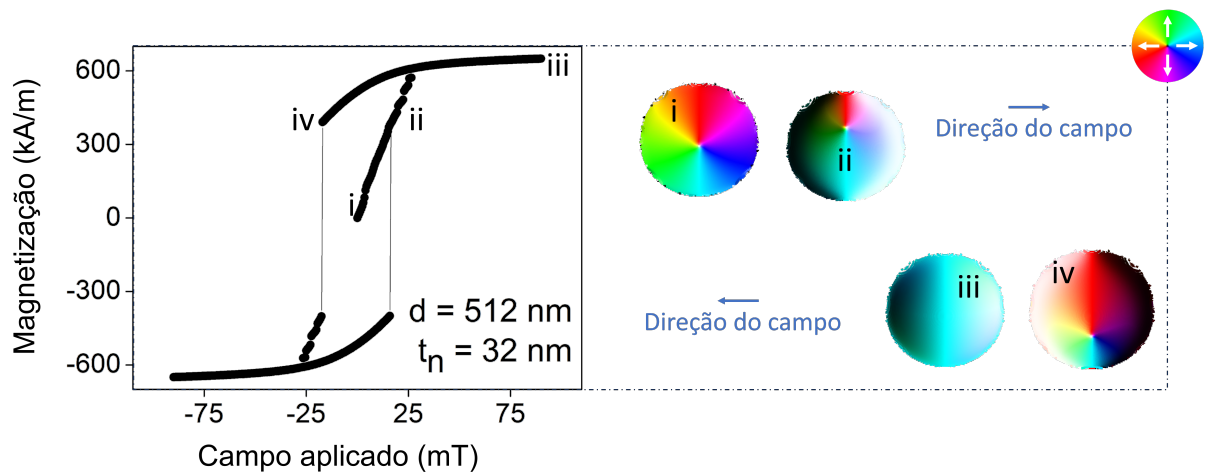


Figura 53. Curva de magnetização de modelo 3D em Py apresentando estado remanente.

No entanto, os seguintes comportamentos são claramente distintos daqueles das curvas de vórtice típicas. Especificamente para a simulação  $t_n = 32$  nm, a principal diferença é que o núcleo do vórtice é nucleado em valores negativos ( $B_n < 0$ ). Logo após a nucleação, o núcleo é novamente aniquilado, dando origem a uma curva de magnetização quadrada. Em contraste, para calotas mais finas,  $t_n = 16$  nm, o núcleo do vórtice não nucleia novamente. Este efeito é devido às diferenças de energia entre o estado fundamental do vórtice ( $\epsilon_{total} = 213,36$  J/m<sup>3</sup>) e o estado de domínio único no plano ( $\epsilon_{total} = 304,82$  J/m<sup>3</sup>) para ser pequeno.

Apesar do estado inicial ser de vórtice, e por isso a curva inicial possuir um campo de aniquilação, é provável que o processo de reversão da magnetização fora do equilíbrio passe por um estado metaestável intermediário, conforme mostrado nos instantâneos da configuração magnética (Figura 54) em vez de ir para o estado fundamental do vórtice. Assim, podemos dizer um estado metaestável intermediário à reversão da magnetização em vez de vórtice. Estas curvas magnéticas têm uma forma quadrada, com uma grande magnetização remanente. Portanto, as camadas mais finas de Py ( $t_n < 32$  nm) parecem inadequadas para aplicações.

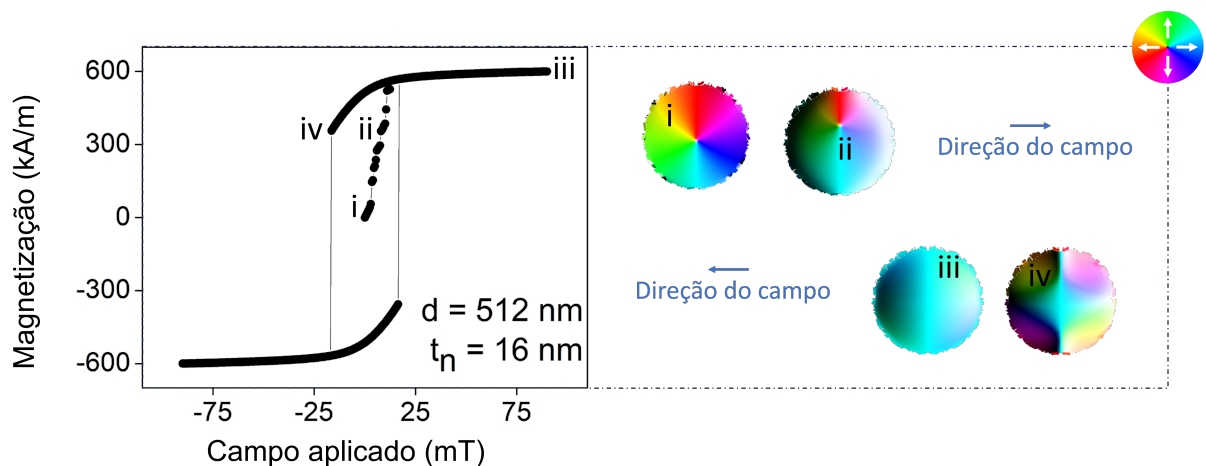


Figura 54. Curva de magnetização de modelo 3D em Py apresentando estado remanente.

Para todos os diâmetros simulados, observamos a mesma tendência na função  $t_n$ , ou seja, curvas típicas de vórtice sem magnetização remanente são mais prováveis para calotas mais espessas. Portanto, a melhor escolha de calotas (em relação às nossas aplicações propostas) pode ser mais facilmente verificada observando os campos de aniquilação e nucleação em função dos gráficos de espessura nominal de diferentes diâmetros. Como

podemos ver, a Figura 55(a) revela que campos maiores são necessários para calotas mais espessas atingirem o estado de *onion*. Em contraste, aumentar o diâmetro das calotas reduz o campo magnético necessário para aniquilar o núcleo do vórtice. Assim, um campo moderado é altamente desejado para não ultrapassar o limite de Atkinson-Brezovich nas aplicações propostas. Tendo isso em consideração, o que buscamos são calotas de maior diâmetro e espessura mais fina. Uma observação notável é feita na Figura 55(b), onde apenas partículas com  $t_n = 64$  nm apresentam valores positivos para campos de nucleação. Como já discutido, a resposta a campos magnéticos resulta em curvas com alta remanência para calotas mais finas. No entanto, curvas mais próximas do vórtice típico são esperadas ao aumentar a espessura nominal. A curva de magnetização característica dos vórtices é observada apenas para as calotas mais espessas.

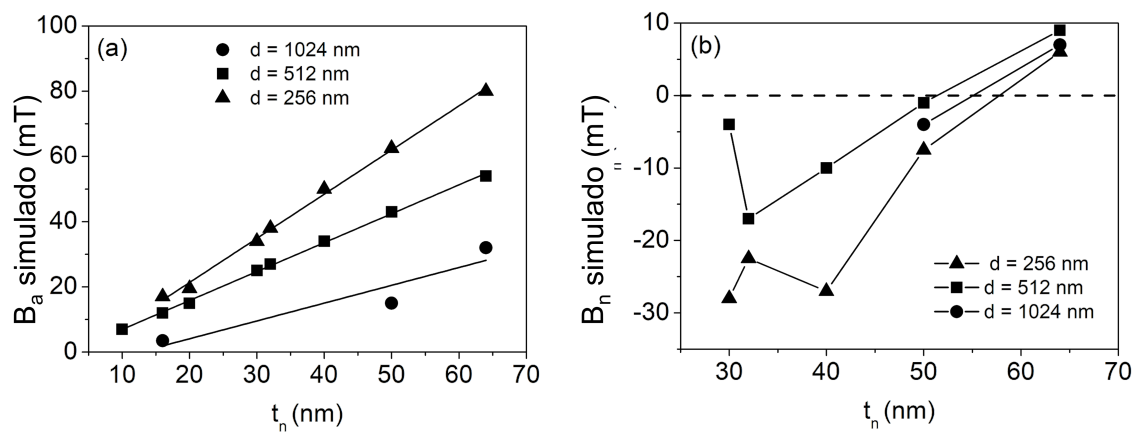


Figura 55. (a) Campos de aniquilação e (b) nucleação para os modelos 3D simulados.

### 6.1.2 Fabricação de calotas esféricas

Produzimos duas séries de amostras de calotas com diâmetros de 500 nm e 1000 nm seguindo a rota descrita pela Figura 56. Em cada uma,  $t_n$  foi variada de 10 a 50 nm. Os filmes finos foram depositados sobre as monocamadas de poliestireno autoorganizadas como mostrado na Figura 40. Após a deposição, pode-se submeter as amostras pela etapa 3 na Figura 56 e obter um conjunto de calotas autossuportadas, ou um conjunto de partículas dispersas não orientadas em fase líquida (em suspensão) ou em pó.

A Figura 57 mostra as imagens de MEV das partículas obtidas logo após a etapa de sonicação dos substratos de silício em água, é possível liberar a monocamada e recuperar as partículas em pó.



Figura 56. Rota de fabricação das calotas de Py via litografia coloidal.

Também pode-se parar a produção imediatamente após a etapa de *sputtering* dos metais sobre as esferas autoorganizadas em monocamadas. Dizemos que, quando as calotas são mantidas sobre os arranjos de esferas autoorganizadas, elas estão orientadas. Esse termo é importante para o entendimento do modo em que as amostras foram caracterizadas durante as medidas magnéticas. É possível transferir essas calotas orientadas para uma fita autocolante de Kapton. A partir desse estágio de preparo de amostra, as calotas podem ser caracterizadas sem as dificuldades impostas pelos sinais diamagnéticos do substrato de silício.

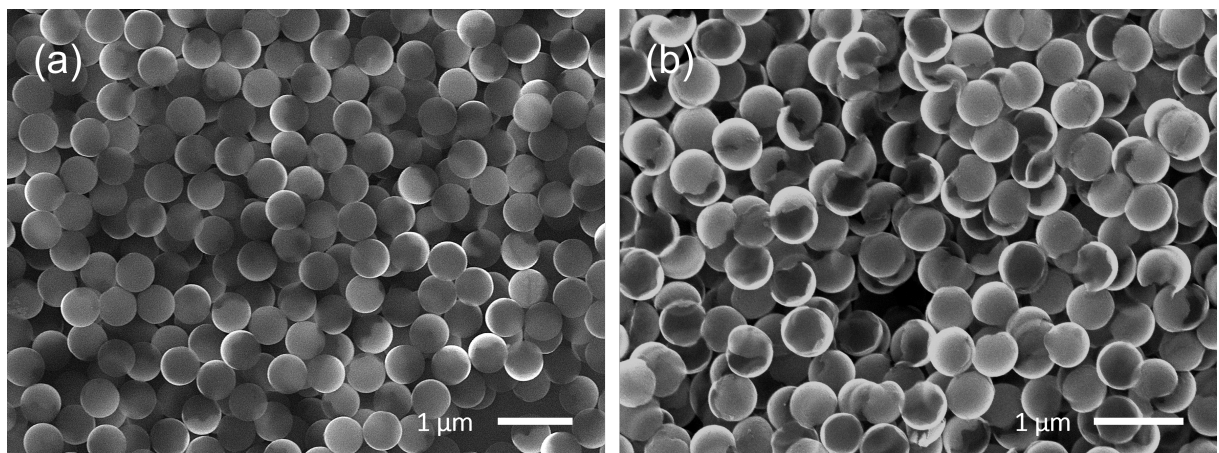


Figura 57. Imagens de MEV de (a) esferas Janus e (b) calotas autossuportadas. As partículas apresentam  $d = 500$  nm.

### 6.1.3 Caracterização de calotas esféricas

#### 6.1.3.1 Holografia de elétrons de calotas autossuportadas

Para confirmar o diagrama de fase obtido por simulação, as amostras foram caracterizadas pela técnica de holografia eletrônica, que permite a observação do fluxo magnético no interior das partículas. A Figura 58 mostra os resultados para calotas autossuportadas (com  $d = 500$  nm,  $t_n = 10, 30, 50$  nm). Os mapas de indução magnética construídos mostram um fluxo fechado de vórtice circular para todas as amostras analisadas, confirmando que essas calotas têm uma configuração magnética de vórtice como estado fundamental, se encontrando na região vermelha do diagrama de fase (Figura 49), assim como esperado.

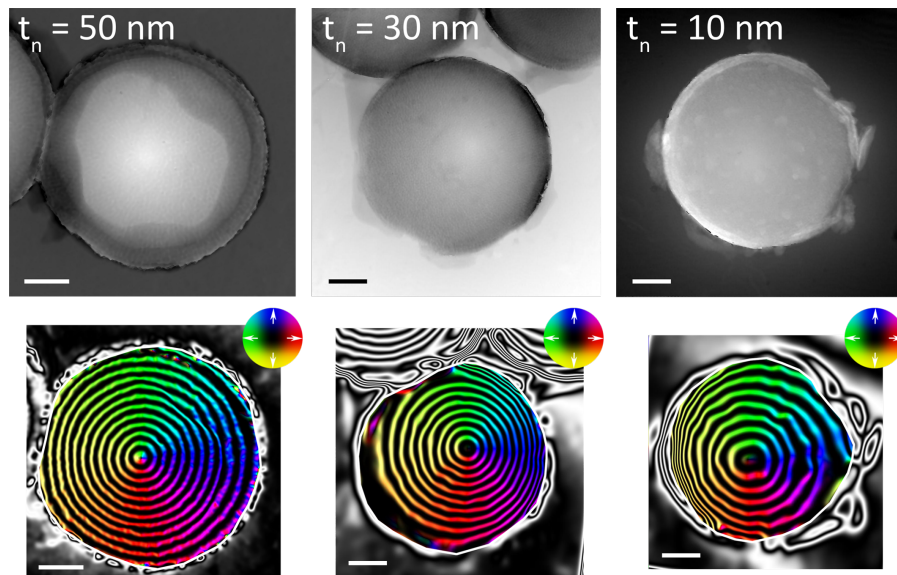


Figura 58. Informações de fase reconstruídas a partir dos dados de holografia de elétrons. (Superior) Desvio total de fase adquirido das calotas e (inferior) mapas de indução magnética revelando seus estados de domínio de vórtice. A escala indica 100 nm e a direção da indução magnética é indicada pelo círculo de cores (*inset*).

#### 6.1.3.2 Magnetometria de amostra vibrante de calotas orientadas

Após a fabricação, um conjunto de amostras foi mantido de forma a preservar a organização das monocamadas de esferas de poliestireno, sendo chamadas de amostras orientadas (mencionado na seção 6.1.2). Devido à organização encontrada nessas amostras, podemos pensar que o comportamento desses conjuntos se equivale ao de uma única calota,

sendo ideal para a comparação com os resultados obtidos por simulação do nosso modelo 3D.

As curvas de magnetização das calotas orientadas estão plotadas na Figura 59 para todo o conjunto de amostras fabricadas e exibidos de acordo com seus respectivos estados magnéticos: remanente [Figura 59(a) e Figura 59(b)], e não-remanente [Figura 59(c) e Figura 59(d)]. Conforme discutido a seguir, podemos identificar três padrões dessas curvas em perfeita analogia com as simuladas, conforme apresentado na seção 6.1.1.2.

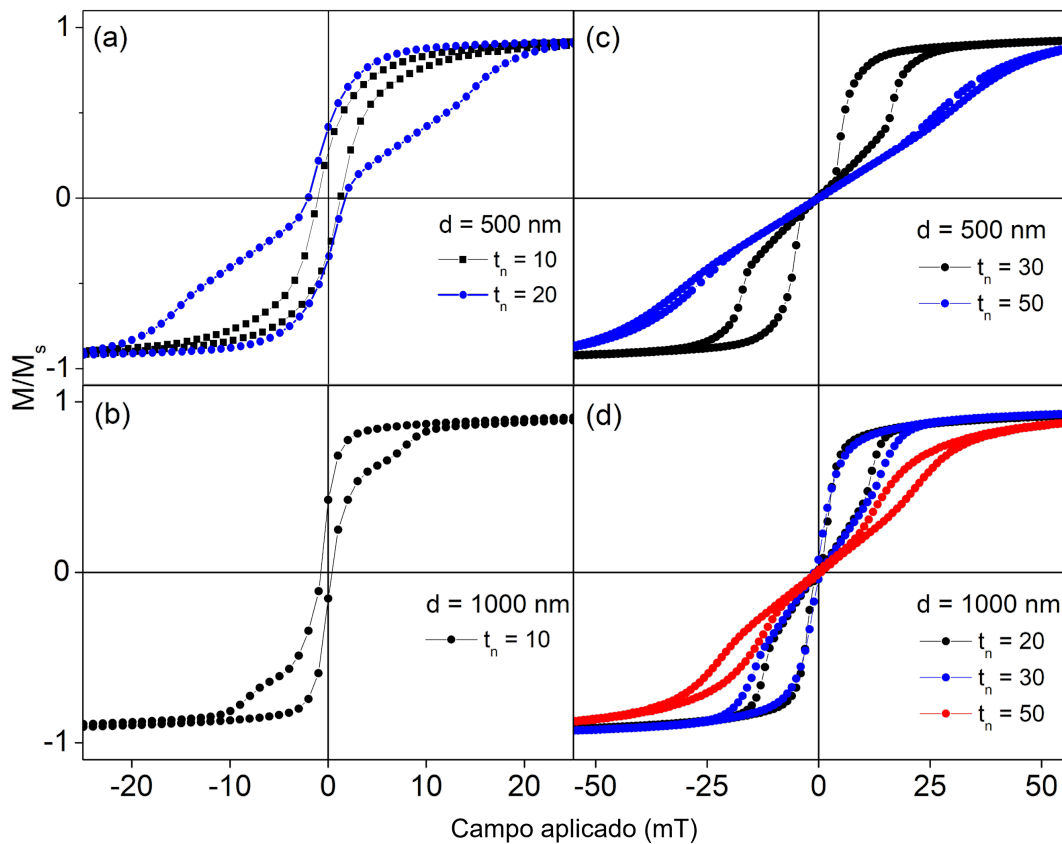


Figura 59. Curvas de magnetização normalizadas para conjuntos orientados de calotas com (a, b) 500 nm e (c, d) 1000 nm de diâmetro e espessura variável. Os valores exatos de  $B_a$  e  $B_n$  foram determinados analisando a primeira derivada dessas curvas.

A faixa mais espessa de calotas, ou seja,  $t_n \geq 30$  ( $t_n \geq 20$  nm) a  $d = 500$  nm ( $d = 1000$  nm), apresenta um padrão de curvas de magnetização típicas de vórtice não remanente, como mostrado nas Figuras 59(b) e 59(d). Fica claro a partir dessas curvas que os campos de aniquilação e nucleação são muito pronunciados, o que confirma que temos um arranjo muito bem organizado de vórtices magnéticos, de forma que, toda a matriz

possa ser modelada por uma única partícula com geometria de calota esférica, conforme feito nas simulações. Como também observado nas simulações [ver Figura 55], os campos de nucleação são sempre positivos para esta faixa de valores de  $t_n$  e; conseqüentemente, essas curvas não apresentam remanência, o que torna essas amostras adequadas para muitas aplicações.

Na Figura 60 é possível ver que conforme as calotas se tornam mais finas, os campos de nucleação e aniquilação diminuem. Embora com valores absolutos diferentes, ambos os campos ( $B_n$  e  $B_a$ ) seguem aproximadamente a mesma tendência observada na simulação. O campo de aniquilação segue a mesma dependência linear com  $t_n$  [ver Figura 60(a)] observado a partir de simulações [ver Figura 55(a)]. Além disso, à medida que o diâmetro ( $d$ ) aumenta, os valores de ambos os campos,  $B_a$  e  $B_n$ , diminuem sistematicamente, como também visto nas simulações. Em contraste,  $B_n$  apresenta uma diminuição monotônica com  $t_n$  [ver pontos pretos na Figura 60(b)].

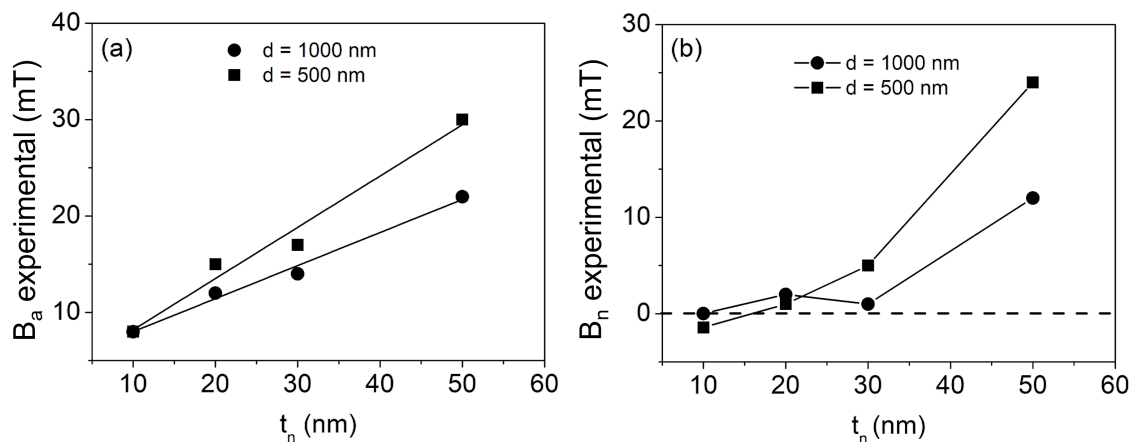


Figura 60. (a) Campos de aniquilação ( $B_a$ ) e (b) campos de nucleação ( $B_n$ ) obtidos por meio da caracterização VSM das calotas produzidas. As linhas sólidas na figura são guias visuais.

Para calotas mais finas que uma espessura crítica ( $t_n^c = 15$  nm para  $d = 500$  nm e  $t_n^c = 10$  nm para  $d = 1000$  nm),  $B_n$  torna-se negativo, implicando um campo de remanência para a curva de magnetização. As curvas pretas na Figura 59(a) e na Figura 59(c) mostram as curvas de histerese remanentes. Estas curvas são análogas às simuladas, conforme mostrado na Figura 53. Aqui, as calotas apresentam uma etapa clara de nucleação do



núcleo durante a reversão da magnetização; no entanto, a reversão ocorre em valores de campo negativos. Como já discutido, essas curvas não são passíveis de aplicação, pois, apesar do vórtice ainda ser o estado fundamental (como demonstrado pelas imagens de holografia eletrônica), após a saturação, a configuração magnética não é mais um vórtice.

Por outro lado, torna-se mais desafiador reconhecer os lóbulos do vórtice para as calotas menores ( $d = 500$  nm e  $t_n = 10$  nm), como visto na curva azul na Figura 59(a). Devido ao claro paralelismo entre os resultados experimentais e a simulação, podemos identificar esta curva como semelhante a uma mostrada na [Figura 54]. Esta simulação corresponde a uma calota modelada com dimensões ( $d = 512$  nm e  $t_n = 16$  nm) próximas ao experimental. Assim, usando esta simulação para interpretar o resultado, podemos argumentar que a reversão da magnetização é mediada por uma configuração magnética metaestável [Figura 54], conforme previsto pelas simulações.

Após a análise e discussão feitas com os resultados das curvas de magnetização encontradas para os conjuntos de calotas com estado de vórtice, podemos definir que, devido aos critérios impostos na seção 6.1, o sistema ideal deveria ser com  $t_n^c \geq 15$  nm e com o maior diâmetro possível de calotas.

#### 6.1.4 Calotas como agentes de calor em hipertermia magnética

Como passo inicial na investigação do conceito de calotas para aplicações biomédicas, analisamos o comportamento magnético de calotas em uma situação mais realista. Para a bioaplicação, muitas vezes são necessárias as calotas em suspensões líquidas. Portanto, é essencial não apenas caracterizar as amostras em arranjos organizados, mas também em orientação aleatória. Para isso, medimos um pó de calotas autossuportadas. A Figura 61(a) mostra as curvas de magnetização das calotas orientadas em kapton e autossuportadas (pó de partículas em orientação aleatória).

Como podemos ver, houve uma evidente suavização da curva nas regiões próximas aos processos de aniquilação e nucleação do núcleo do vórtice. Esse efeito se deve à diferença na energia necessária para aniquilar e nuclear o núcleo do vórtice em diferentes ângulos devido à orientação dandômica das partículas em suspensão na água. Ainda assim, a curva permanece com as características necessárias para aplicações biomédicas, como a remanência nula.

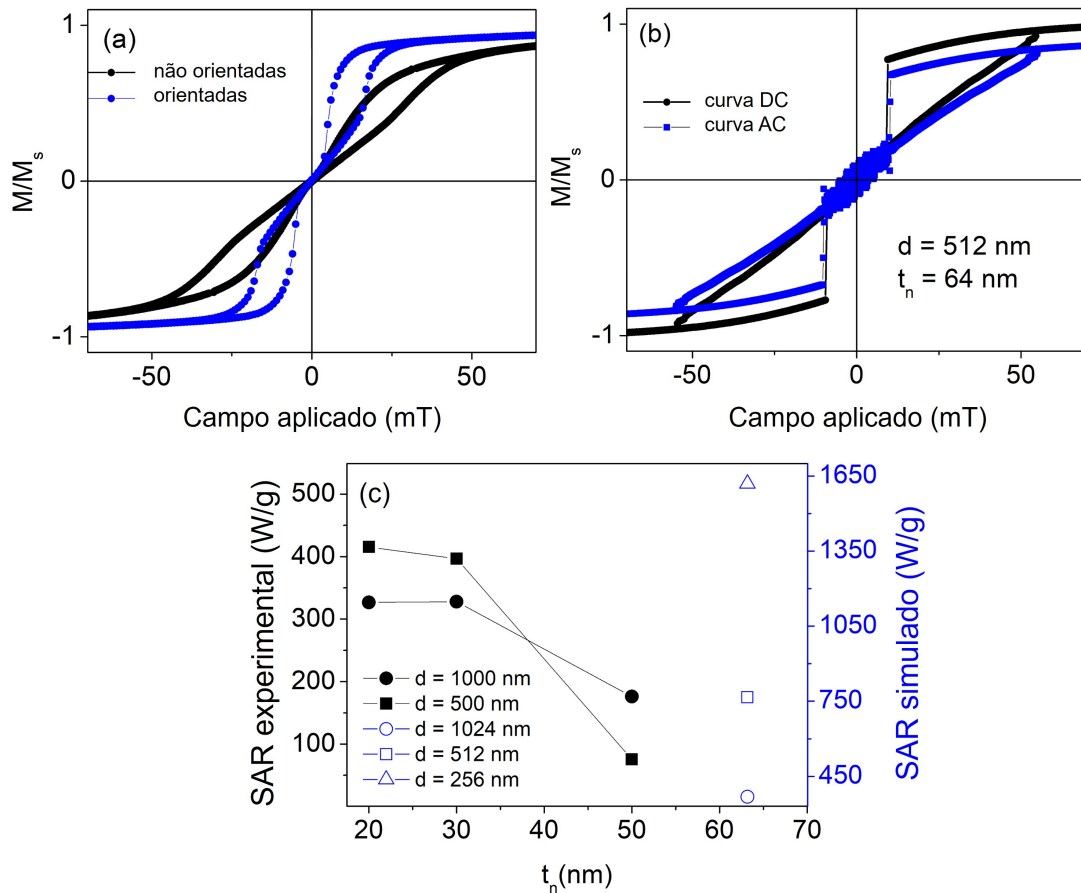


Figura 61. (a) Comparação entre curvas de histerese de amostras orientadas e em pó seco. (b) Curvas de histerese para modelos simulados de Py dobrado com diâmetro  $d = 512$  nm e espessura  $t_n = 64$  nm. O regime AC foi considerado em uma frequência de 300 kHz. (c) Estimativa de SAR a partir de dados experimentais (em preto) e dados de simulação (em azul) para calotas não remanentes de vórtices, que são boas candidatas para aplicações em hipertermia magnética.

Especificamente, a aplicação dessas calotas autossuportadas como mediadoras de aquecimento em hipertermia magnética é absolutamente necessária para determinar a resposta do sistema a um campo magnético alternado (AMF). Assim, também simulamos a resposta da curva de magnetização a um AMF, com característica semelhante àquelas tipicamente aplicadas em experimentos de hipertermia magnética, ou seja, com 100 mT de amplitude e 300 kHz de frequência. Basicamente, a forma e a área da histerese não mudaram sob um AMF ou um campo quase estático.

Na análise subsequente, consideraremos a curva de magnetização quase estático já mostrado na Figura (59). Para avaliar o potencial desse sistema de vórtice autossuportado para aplicações de hipertermia, calculamos a taxa de absorção específica (SAR). Estimamos

o SAR usando a expressão descrita na equação 3.2, considerando  $\rho = 8,72 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_s = 800 \text{ kA/m}$ ,  $f = 300 \text{ kHz}$  e  $A$  igual a área de histerese.

Na Figura 61(b) vemos uma tendência relacionada ao poder de aquecimento de calotas onde as partículas menores (menor  $d$  e  $t_n$ ) dissipam mais energia, com um máximo valor de  $\text{SAR} = 1619,44 \text{ W/g}$  para calotas simuladas ( $d = 256 \text{ nm}$ ,  $t_n = 64 \text{ nm}$ ). Os resultados experimentais seguem a mesma tendência observada nas simulações onde o SAR máximo =  $415.32 \text{ W/g}$  foi estimado para as menores calotas produzidas ( $d = 500 \text{ nm}$ ,  $t_n = 20 \text{ nm}$ ), o que é um valor plausível quando comparado com valores alcançados por outros sistemas na literatura [125, 126].

Outra possibilidade é usar calotas como transdutores para terapia magnetomecânica, como feito por Novosad *et al.*[107]. Esses autores usaram nanodiscos Py planares com vórtice magnético como estado fundamental, fabricados por litografia de feixe eletrônico. Os discos vibram quando acionados por campos magnéticos alternados de baixa frequência; então, por fricção, os discos danificam a membrana celular, levando à morte celular. A forma hemisférica das calotas de vórtice assimétrico, feitas por meio de litografia coloidal, apresenta algumas vantagens significativas: o processo de fabricação fácil, barato e escalável; e a morfologia curva altamente assimétrica pode causar danos ainda mais graves à membrana celular; aumento do torque magnético, originado pelo deslocamento do núcleo do vórtice do centro (pólo) das calotas.

### 6.1.5 Conclusões

Por meio de uma investigação sistemática, a estabilização e os processos de reversão da magnetização em microcalotas esféricas de vórtice magnético foram demonstrados numericamente e experimentalmente. O uso de simulações micromagnéticas possibilitou a construção de um diagrama de fase magnético para determinar as dimensões em que um calotas de estado fundamental de vórtice poderiam existir. A simulação das curvas de magnetização, mostra que calotas de diferentes espessuras nominais exibem diferentes processos de reversão, onde apenas calotas mais espessas apresentam as curvas de vórtice típicas esperadas com um estado não remanente. Foi ressaltado o cuidado na escolha com as amostras em aplicações dependentes de estados não remanentes, como no caso da hipertermia magnética.

Uma maneira rápida e barata de fabricar calotas foi mostrada através da execução de um processo assistido por litografia coloidal. A presença dos estados fundamentais do vórtice e suas diferenças no processo de nucleação durante a análise de simulação foram comprovadas por experimentos adicionais usando técnicas de VSM e holografia eletrônica. As partículas com propriedades adequadas para aplicações restritas a estados não remanentes foram indicadas. Estimamos o SAR de calotas com base em suas áreas de histerese para identificar os melhores candidatos para hipertermia magnética. As medições de VSM orientadas aleatoriamente mostraram que os ciclos de histerese de calotas dentro de um corpo podem ser muito semelhantes às condições artificiais simuladas, o que implica em maneiras mais simples de estudar esse material e uma maneira segura de prever o comportamento magnético dessas partículas em diferentes ambientes. Em resumo, a caracterização das propriedades magnéticas dos vórtices magnéticos nos mostrou um potencial material a ser explorado tecnologicamente.

## 6.2 Efeitos memristivos de gelo de spin em redes kagomé

Nesse trabalho, induzimos a formação de gelos de spin em redes Kagomé de Py devido a efeitos geométricos. A ausência de anisotropia magnetocristalina combinada às propriedades magnetorresistivas do Py permitem a produção de um sistema relativamente simples para a investigação de efeitos de memristência em dispositivos litografados.

### 6.2.1 Fabricação de redes kagomé

Uma nova rota de fabricação via litografia coloidal foi utilizada para a obtenção de redes de nanofios de Py reticulados em um padrão geométrico conhecido como rede Kagomé, como mostra a Figura 62. O processo consistiu em transferir as monocamadas autoorganizadas de esferas de PS para um substrato de silício térmicamente oxidado (superfície de 300 nm de óxido de Si). Após a secagem das monocamadas sobre o novo substrato, as amostras são submetidas a um plasma de oxigênio conforme descrito na seção 4.4. As monocamadas foram expostas a um desbaste iônico via plasma de oxigênio por 12,5 minutos.

Após estas etapas, iniciaram-se as deposições dos filmes finos por pulverização catódica de um filme fino de Py de 20 nm recoberto com 3 nm de Pt, sobre o conjunto de

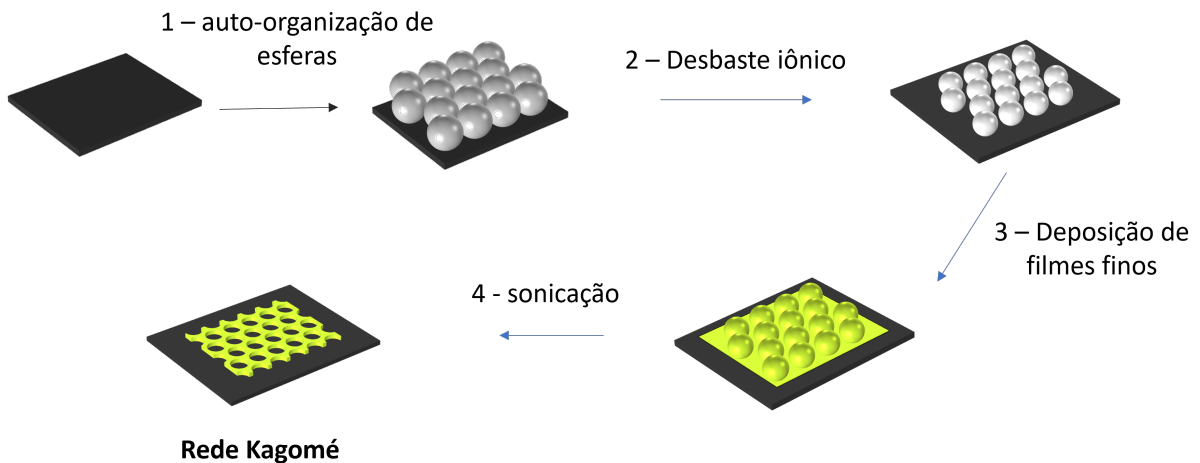


Figura 62. Litografia coloidal da amostra. Etapas de fabricação: (1) autoorganização de esferas de PS sobre o substrato, (2) o diâmetro das esferas diminui por desbaste iônico com plasma de oxigênio, (3) pulverização catódica de Py (20 nm)/Pt (3 nm) e (4) banho ultrassônico para eliminação da máscara de esferas de PS.

substrato e máscara de esferas de PS. Em seguida, as esferas de PS foram removidas por um banho de ultrassom em água deionizada deixando apenas o padrão formado pela rede kagomé. As Figuras 62 (b) e (c) mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura dos padrões Kagomé de Py (20 nm)/Pt (3 nm) obtidos, usando esferas com 1000 e 500 nm de diâmetro, respectivamente.

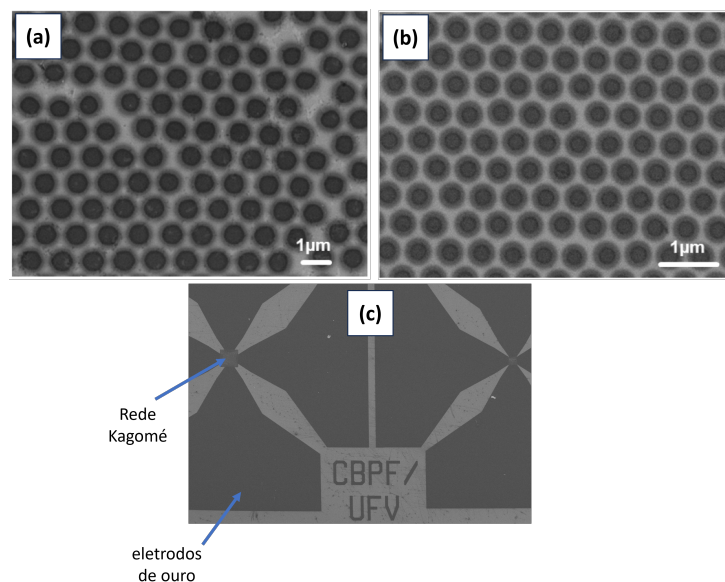


Figura 63. Imagens de MEV das redes de kagomé Si/SiO<sub>2</sub>/Py (20 nm)/Pt (3 nm). Diâmetro igual a: (a) 1000 e (b) 500 nm. (c) Imagem de baixa magnificação para a exibição dos eletrodos de Cr (3nm)/Au (50 nm).

Para realizar a caracterização elétrica e magnetorresistiva das amostras, foram depositados eletrodos de ouro com 50 nm de espessura, precedidos por 3 nm de cromo para melhor adesão, Cr(3 nm)/Au(50 nm) cuidadosamente posicionados sobre as redes kagomé apresentadas na 62 (c). Os eletrodos, assim como as iniciais CBPF e UFV, foram produzidos com o auxílio de uma *laser writer* modelo  $\mu$ PG101 por litografia óptica.

## 6.2.2 Magnetorresistência histerética

Para investigar o comportamento magnetorresistivo, realizamos medições na configuração longitudinal - Figura 64 (a) - com um ângulo  $\theta = 0^\circ$  entre a corrente aplicada e a direção do campo magnético externo, e na configuração transversal - Figura 64 (a) - com  $\theta = 90^\circ$ . Os resultados sobre o efeito de memristência estão de acordo com os presentes na literatura [76].

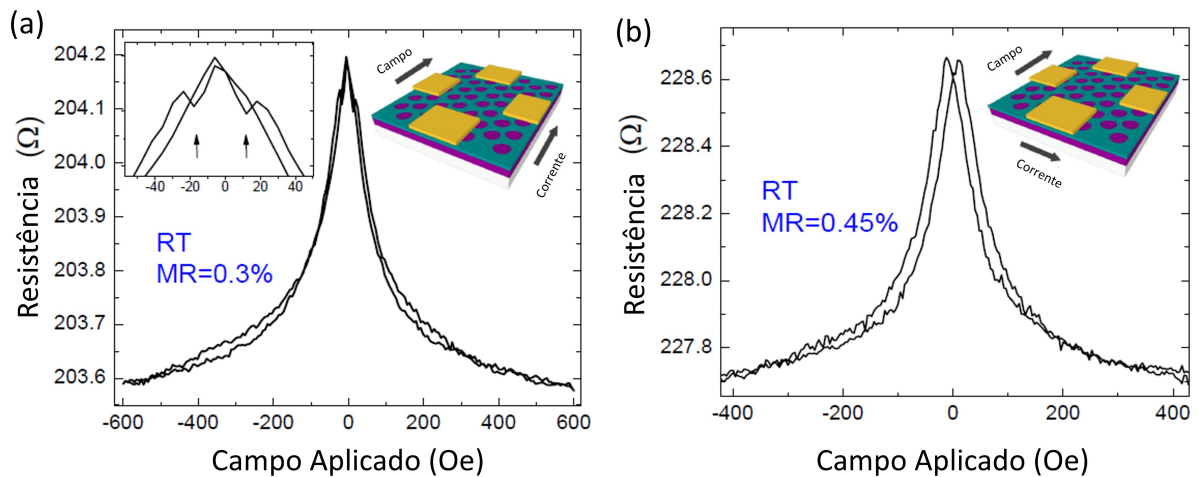


Figura 64. Medidas de magnetorresistência. (a) Magnetorresistência medida à temperatura ambiente em configuração longitudinal representada no esquema. O comportamento anisotrópico destacado na inserção é suprimido pelo efeito do vértice de magnetização, resultando em um sinal de magnetorresistência de 0,3%. (b) Magnetorresistência medida à temperatura ambiente em configuração transversal representada no esquema, com sinal de magnetorresistência de 0,45%.

É importante ressaltar que a rede kagomé produzida via litografia coloidal permitiu um aumento no tamanho dos vértices, em comparação com a largura dos nanofios de outros trabalhos. Como resultado, o efeito de memristência que medimos é aproximadamente duas ordens de grandeza maiores do que os observados em amostras de nanolitografia por feixe de elétrons de experimentos anteriores [76].

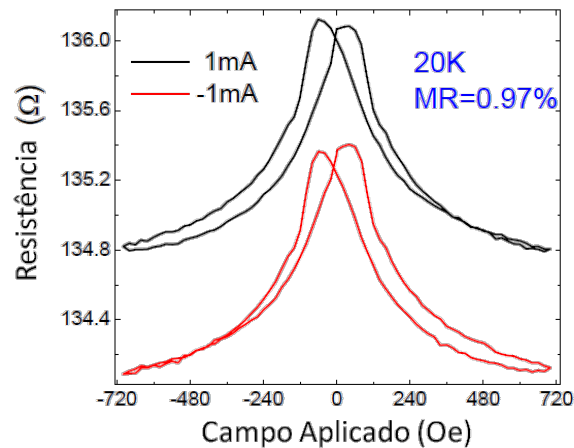


Figura 65. Magnetorresistência longitudinal realizada a  $T=20$  k, mostrando alargamento do pico de magnetorresistência e uma melhor observação da assimetria da histerese na forma da curva em função da direção da corrente aplicada.

Além disso, observamos nas curvas magnetorresistivas um sinal ainda mais pronunciado nas medições realizadas em baixas temperaturas ( $T = 20$  K), conforme apresentado na Figura 65. Foi observada assimetria na forma da histerese para campos externos positivos e negativos, dependendo do sinal da corrente, e na resistência para correntes aplicadas positivas e negativas. Isso sugere que existem o efeito AMR e uma histerese pinçada na resistividade, evidenciando um efeito de memória como previsto [76, 80].

### 6.2.3 Memristência

Para testar se a memória resistiva é de natureza memristiva, realizamos um experimento típico de memristor, no qual verificamos se, ao responder a uma entrada de tensão senoidal, observa-se uma histerese pinçada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 66. Especificamente, realizamos curvas  $I \times V$  para investigar o efeito de memristência em nossas amostras com correntes acima de 100 mA à temperatura ambiente e em  $T = 20$  K.

Os resultados apresentados na Figura 66, para um filme fino de Py e rede kagomé de buracos de  $1 \mu\text{m}$  de diâmetro realizadas em temperatura ambiente e  $T=20$  k, mostram claramente o fenômeno de memristência caracterizado pela típica forma de histerese pinçada das curvas  $I \times V$ . Tal efeito aumenta à medida que a temperatura diminui, seguindo o mesmo comportamento observado nas curvas magnetorresistivas. No filme fino contínuo de Py, pode-se ver que a resistência é muito baixa em comparação com a

amostra kagomé e apenas uma histerese muito estreita na medição  $I \times V$  é observada em comparação com as amostras kagomé.

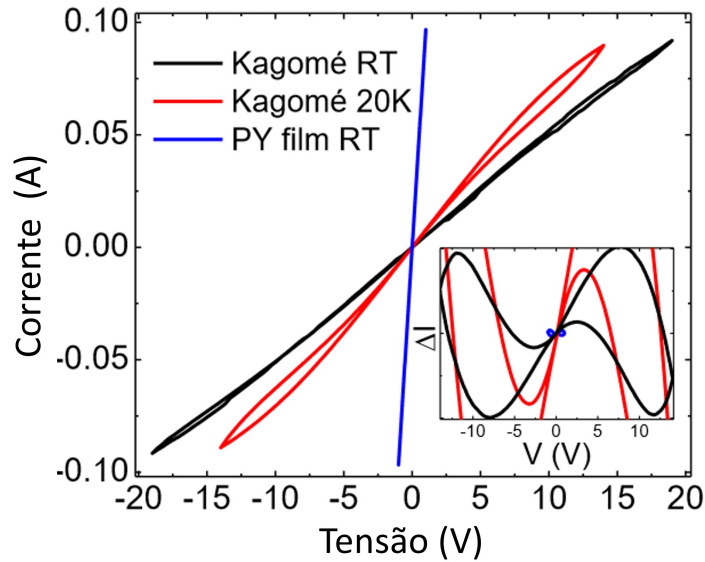


Figura 66. Curvas  $I \times V$  realizadas em temperatura ambiente e em  $T = 20$  k para a rede kagomé e à temperatura ambiente para filme fino de PY. O inset mostra o centro do gráfico ampliado.

Para verificar se a histerese memristiva é uma função da frequência e do campo magnético aplicado, realizamos curvas  $I \times V$  em diferentes frequências, em situações distintas, com e sem campo magnético externo. Como mostramos na Figura 67 (a), o efeito de memória é maior para frequências mais baixas, enquanto a pequena diferença como função do campo externo 67 (b) aumenta à medida que a frequência diminui. Isso é típico do comportamento de memristência.

Em todas as medições  $I \times V$  realizadas com e sem um campo externo, a histerese resistiva prevista estava presente. Notamos no entanto sinais de memristência até 13%, bem maior do que o esperado pela análise em [76], que considera apenas efeitos provenientes da inversão da magnetização de muitos corpos, que devem estar na mesma magnitude de 1% da AMR da amostra.

Na Figura 68, plotamos, em vez disso, a diferença entre as curvas de histerese, quando as amostras são submetidas a um campo forte o suficiente para saturar a magnetização dos nanofios e vértices, para as diferentes frequências medidas. Isso foi feito, de forma a retirar a parte do sinal provavelmente proveniente de efeitos térmicos, que também



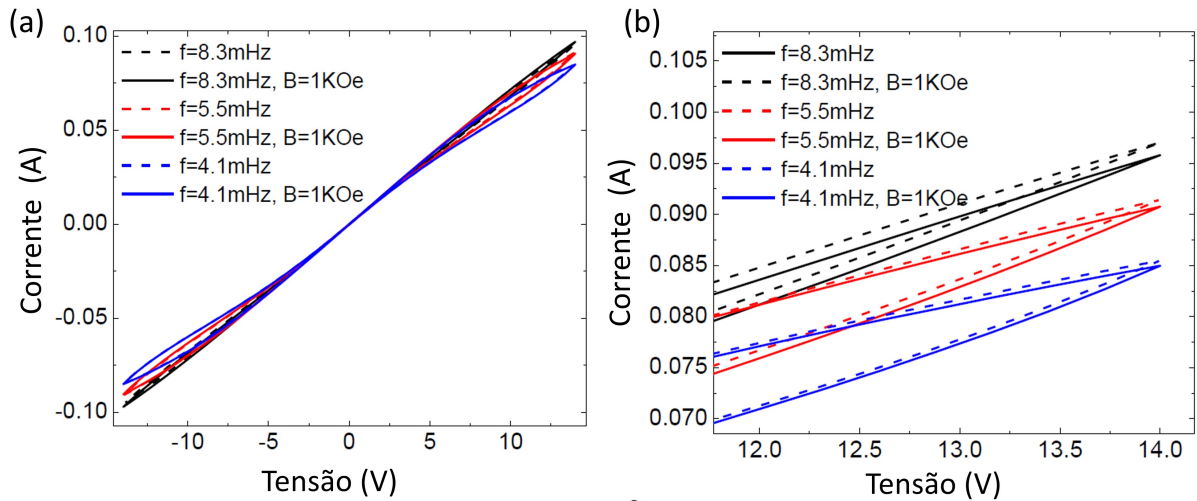


Figura 67. (a) curvas  $I \times V$  em  $T = 20$  k com diferentes frequências e sob campo magnético externo de 1000 Oe. (b) visão de zoom da diferença para as curvas com e sem campo magnético.

têm como possíveis contribuições vindas da dinâmica da magnetização, deixando apenas a contribuição de muitos corpos. Após a subtração das duas curvas obtidas mantida com e sem saturação de magnetização, as curvas características de histerese pinçada são observadas, agora com o mesmo sinal de 1%, como esperado.

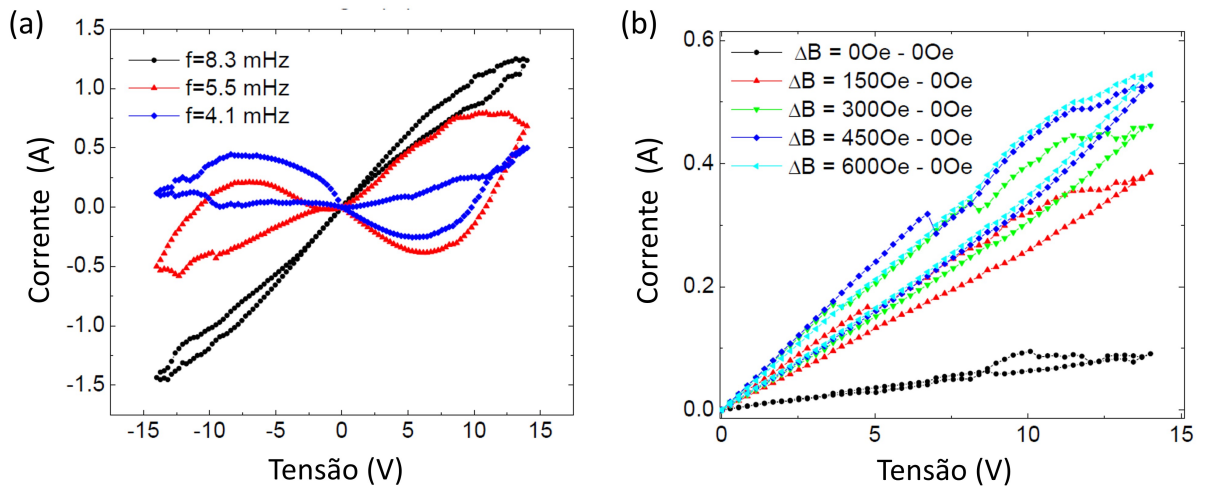


Figura 68. (a) Curvas obtidas a partir da diferença entre medições realizadas com e sem campo externo. (b) Diferença entre as medições realizadas em campos intermediários.

Na Figura 69 apresentamos curvas semelhantes das medidas realizadas com campos intermediários. Um ciclo muito pequeno- variação ao ciclo é observada (curva preta), enquanto sob efeito de memristência de campo aplicado sucessivo é aumentado à saturação

em torno de 600 Oe. A proporcionalidade do sinal de memristência com a mudança resistiva na presença de campos externos pode ser notado na curva de memristência apresentada em 69.

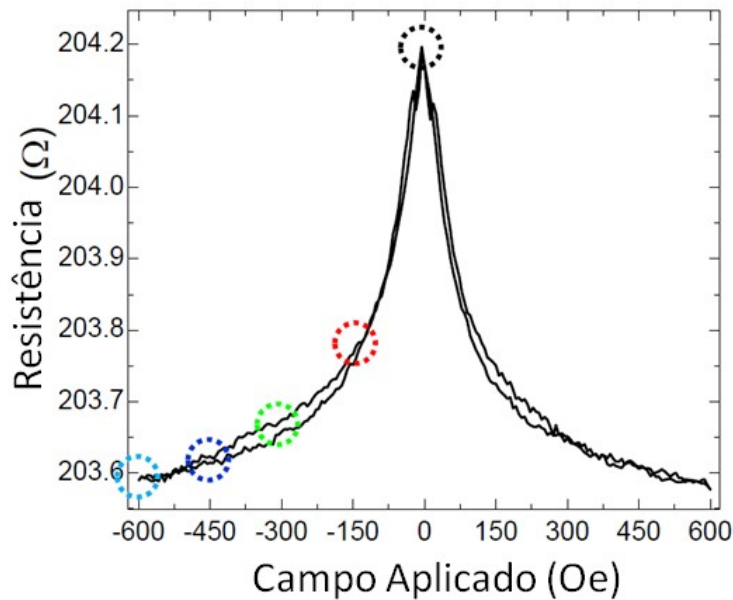


Figura 69. Curva MR com indicação dos campos utilizados para as curvas memristência.

Devido à disparidade entre a medição da AMR e a mudança observada na resistência, a maior parte do efeito memristivo precisa ser procurada em outro lugar. Já foi demonstrado na literatura que correntes persistentemente altas, necessárias para mover as paredes de domínio em nanofios de Py, da ordem de  $1 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$  utilizados no presente trabalho, podem aumentar a temperatura até 800 K em nanofios com geometrias semelhantes às utilizadas em nossas amostras [127]. Tais temperaturas podem ser suficientemente elevadas para estimular flutuações térmicas na magnetização.

Uma compreensão da relevância dos efeitos térmicos no sinal memristivo elevado medido pode ser obtida a partir das medições realizadas em amostras com diferentes comprimentos de nanofios, conforme apresentado na Figura 70. A resistência medida em uma amostra obtida com esferas de diâmetro de 500 nm - Figura 70 (a) - é a metade da resistência da amostra obtida com esferas de  $1 \mu\text{m}$  [70 (b)], que apresenta efeitos memristivos mais intensos com a mesma corrente aplicada de 100 mA.

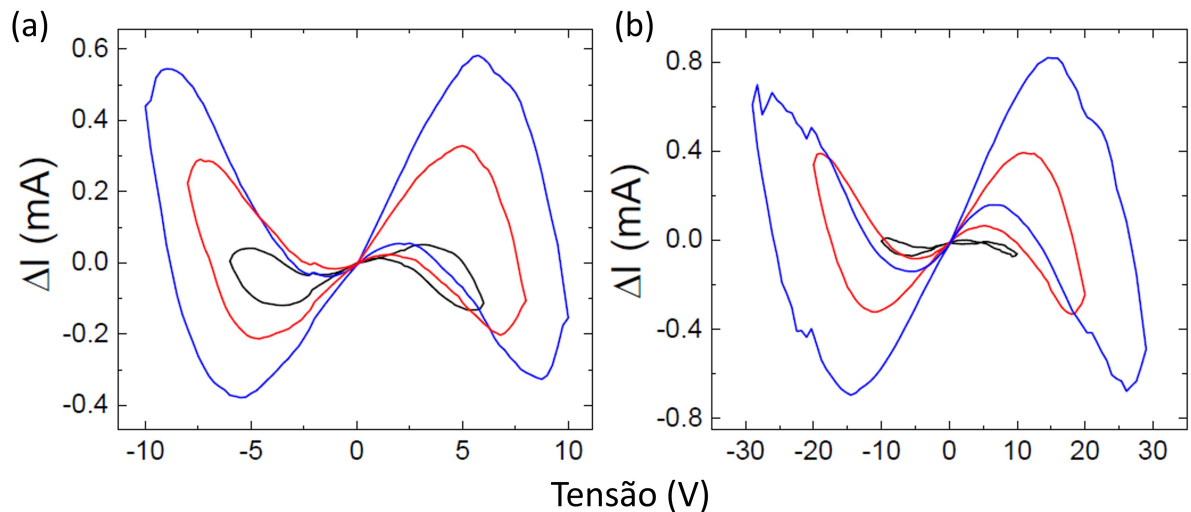


Figura 70. Ajuste residual das curvas  $I \times V$  realizado com diferentes tensões aplicadas em uma rede de kagomé de esferas de (a)  $0,5 \mu\text{m}$  e (b)  $1 \mu\text{m}$ .

#### 6.2.4 Simulações micromagnéticas

Conforme discutido em [80], para padrões litografados de Py como o modelo em padrão Kagomé, a interação entre a AMR e a magnetização local da estrutura pode afetar a resistividade do material. Aqui, vamos além da aproximação tipo spin usada em [80] e estudamos a reversão da magnetização em um modelo realista. Especificamente, os processos de reversão da magnetização em nanofios de Kagomé foram verificados por simulações micromagnéticas.

Para entender melhor o papel da dinâmica de magnetização no efeito memristivo nas medidas de  $I \times V$  realizadas em redes de Kagomé, foi criado um modelo 3D que representa um filme fino com uma rede organizada de buracos discretizada pelo método de diferenças finitas. A intuição para o comportamento das interações eletromagnéticas nesses sistemas pode ser obtida por meio de investigações numéricas. Para esse propósito, utilizamos simulações em regime dinâmico em situações com e sem campo magnético. A partir da minimização de energia, obtêm-se seqüências de instantâneos entre configurações de spins, baseadas na equação LLG com STT (3.2.1).

O modelo 3D das redes Kagomé foi criado usando o *software* MUMAX<sup>3</sup>. O modelo tem uma área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , discretizado em células unitárias cúbicas de  $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$ . Para a simulação das propriedades magnéticas do Py foram utilizados os seguintes parâmetros físicos: magnetização de saturação  $M_s = 860 \text{ kA/m}$ , constante de rigidez de

troca  $A = 13 \times 10^{-12}$  J/m, constante de anisotropia magnetocristalina  $K_c = 0$ , polarização  $P = 0.5$  e constante de amortecimento de Gilbert  $\alpha = 0.01$  para os resultados de dinâmica. Além disso, introduzimos uma densidade de corrente  $J_y = 2 \times 10^{13}$  A/m<sup>2</sup>, ciclando a uma frequência  $\omega$ .

As Figuras 71 (a) e 71 (b) apresentam, respectivamente, os resultados para a configuração magnética nos modelos 3D na ausência e na presença de um campo magnético constante de 0.3 T aplicado no eixo  $y$ . Nos quadros de distribuição de magnetização retirados nas posições 1-5 durante o ciclo de corrente, pode-se ver que na rede sem campo magnético externo dois processos estão presentes: o movimento de paredes de domínio pela corrente, que é aplicada na direção  $y$ , com a magnetização dos nanofios no sentido  $x$  (*insets* 1 e 2), além da criação periódica e aniquilação de paredes de domínio devido à geometria específica das bordas para correntes elevadas.

Apesar da contribuição do efeito de muitos corpos para o efeito memristivo, previsto analiticamente em trabalhos anteriores [76], a desordem assimétrica trazida pela criação periódica de paredes de domínio entre os regimes crescente (quadro 2) e decrescente (quadro 4) de corrente é principalmente responsável pelo efeito memristivo observado. No regime saturado sob um campo magnético externo, o efeito de muitos corpos não está presente, como esperado. No entanto, a anisotropia geométrica é suficientemente forte para deslocar a magnetização em relação à direção de polarização da corrente para alcançar a condição de criação periódica de paredes de domínio. Assim, mesmo no regime de saturação, a desordem assimétrica é observada (*insets* 3 e 4).

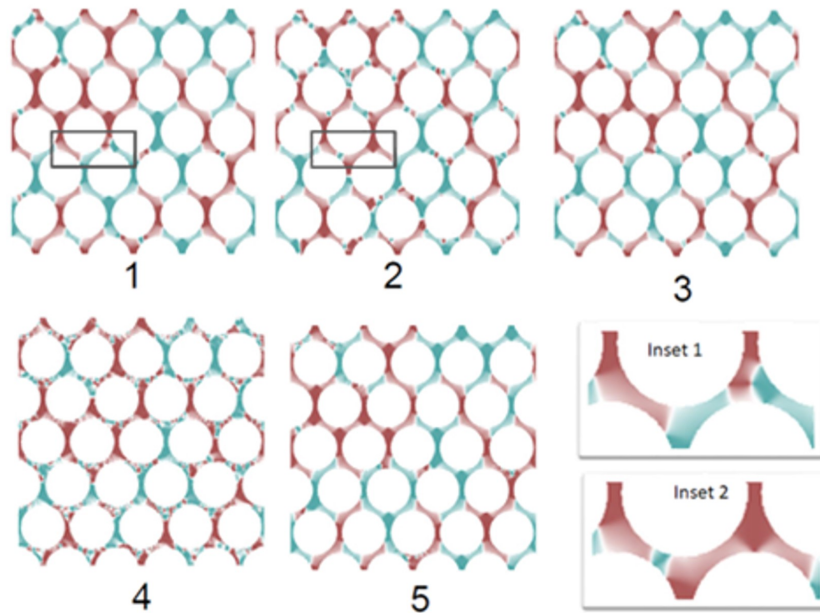
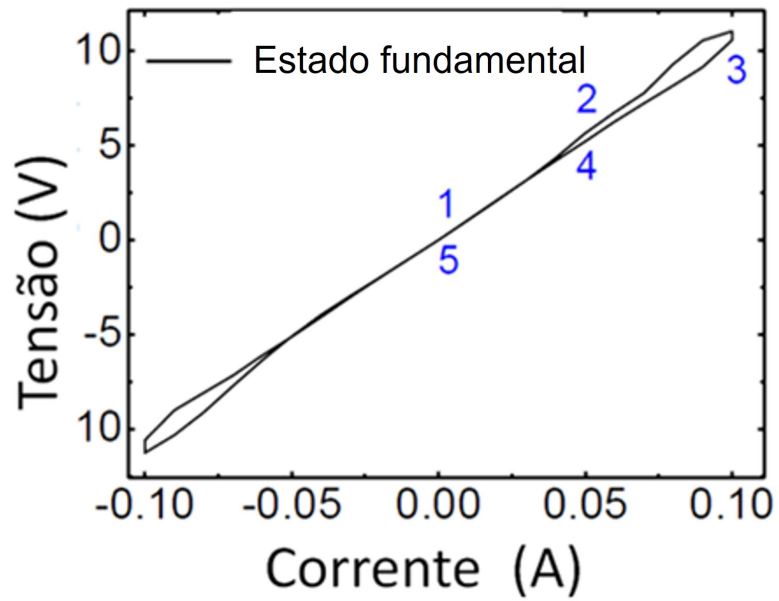


Figura 71. Curvas  $I \times V$  foram obtidas a partir de simulações micromagnéticas realizadas por varredura de corrente polarizada por spin em uma amostra com magnetização no estado fundamental. Quadros dos estados de magnetização nos pontos 1-5 do ciclo são apresentados com uma visão ampliada nos quadros inseridos 1 e 2.

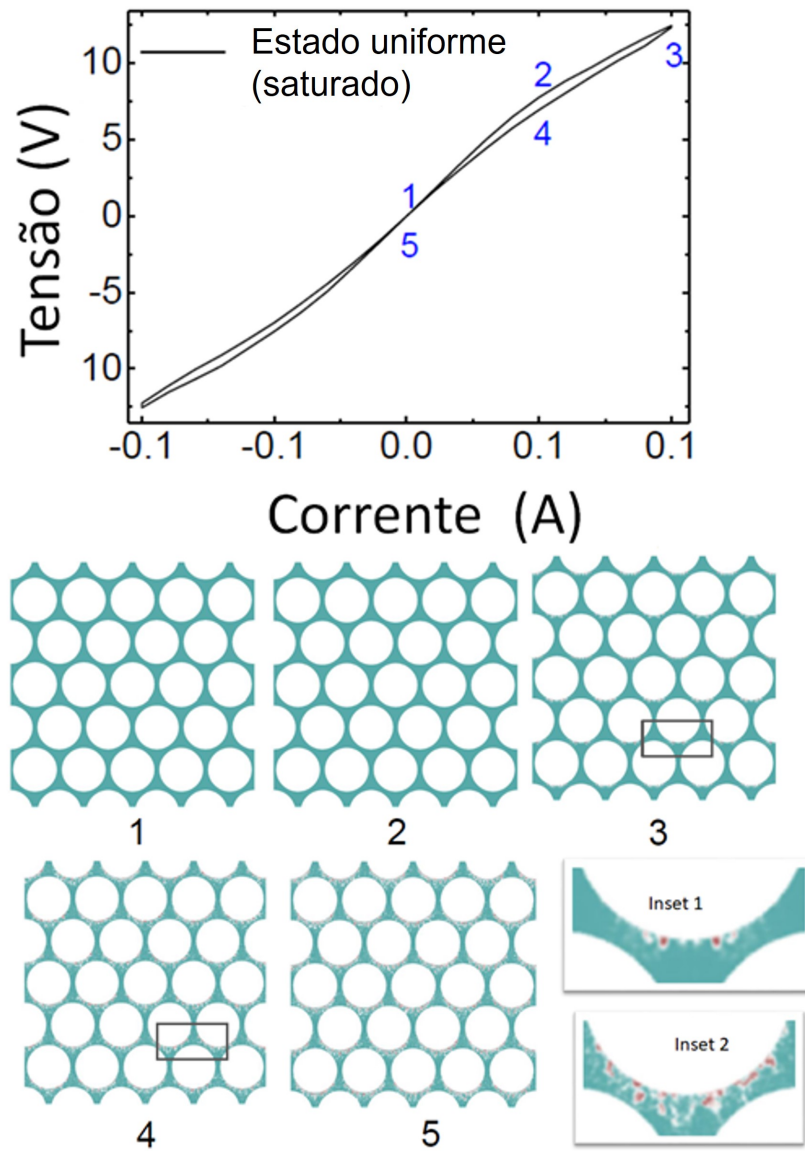


Figura 72. Curvas  $I \times V$  foram obtidas a partir de simulações micromagnéticas realizadas por varredura de corrente polarizada por spin em uma amostra com magnetização no estado fundamental. Quadros dos estados de magnetização nos pontos 1-5 do ciclo são apresentados com uma visão ampliada nos quadros inseridos 1 e 2. Amostra com magnetização saturada por um campo magnético de 0,3 T.

Mais recentemente, foi demonstrado que em nanorresistências magnéticas, a interação entre a AMR e o STT via acoplamento de Zhang-Li é suficiente para que a resistência apresente efeitos memristivos fortemente dependentes dos estados internos de magnetização [81]. Conforme visto neste trabalho, o filme de Py modelado como uma rede Kagomé mostra um efeito memristivo residual (além do efeito termistor em materiais massivos) de natureza magnética. Pretendemos mostrar aqui que tal efeito pode, em princípio, ser atribuído a um fenômeno de muitos corpos, que tentamos considerar qualitativamente nesta seção.

### 6.2.5 Conclusões

Ao produzirmos redes Kagomé de Py, realizamos a primeira investigação experimental do efeito memristivo induzido por AMR em campos magnéticos nesses materiais. A fenomenologia dos efeitos memristivos foi estudada em redes kagomé de nanofios de Py com dois comprimentos diferentes impressas por litografia coloidal e comparadas com o seu respectivo filme fino. O histórico da dependência da magnetização na corrente foi observado na análise da magnetorresistência anisotrópica, que apresenta um sinal mais forte em comparação com amostras litografadas por feixe de elétrons, devido à grande área de vértice obtida.

Descobrimos que 1% do efeito pode estar associado à histerese induzida pela AMR. Para caracterizar o fenômeno, estudamos via simulações micromagnéticas o efeito da corrente na amostra e descobrimos que paredes de domínio e ondas de spin podem ser encontradas. No entanto, efeitos térmicos e dinâmicos podem ser removidos ao analisar a diferença entre as curvas obtidas nos experimentos com e sem campos externos, e assim, a característica memristiva de muitos corpos pôde ser medida.

## 6.3 Skyrmions em matrizes hexagonais curvas

Nesse trabalho, investigamos a influência dos aspectos geométricos de matrizes hexagonais na estabilização de skyrmions. A estabilização dessas texturas magnéticas ocorre por meio do compromisso energético entre a constante anisotrópica magnética ( $K$ ), a energia magnetostática e a iDMI nas matrizes hexagonais, que consistem em uma rede de calotas multicamada Co/Pt interligadas - matrizes de calotas esféricas formadas por

multicamadas de Co/Pt depositadas sobre uma monocamada de esferas de poliestireno. O principal objetivo é identificar o conjunto ótimo para curvatura, iDMI e K, que possa estabilizar skyrmions magnéticos sem a necessidade de campos magnéticos.

No intuito de encontrarmos os parâmetros apropriados para estabilizar skyrmions em campos nulos, utilizamos simulações micromagnéticas. Nesse sentido, variamos K em torno dos valores típicos em multicamadas de Co/Pt, conforme indicado em [128], e o iDMI em torno dos valores esperados. Após isso, fabricamos as amostras, formando as estruturas chamadas de matrizes hexagonais curvas. O sistema físico foi caracterizado por VSM e MFM para avaliar a textura magnética.

### 6.3.1 Simulações micromagnéticas - Skyrmions como estados fundamentais

As simulações micromagnéticas foram realizadas no software MUMAX<sup>3</sup> (seção 5.1) utilizando o modelo 3D (modelo descrito na sessão 5.1) com um gradiente de espessura. Construímos um diagrama de fase de K em função da iDMI. O K efetivo representa as contribuições magnetostática e de PMA, enquanto que os valores de iDMI representam o aumento da iDMI de acordo com a quebra de simetria que ocorre quando curvamos o sistema (discutido na seção 3.3.2). Após a determinação da faixa de valores que estabiliza skyrmions em matrizes hexagonais com calotas de 500 nm de diâmetro, foram realizadas simulações em regime quasi-estático de curvas de magnetização de algumas configurações específicas.

O modelo 3D com um diâmetro de 500 nm foi discretizado em células cúbicas de  $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ . Os parâmetros magnéticos de entrada foram definidos a partir dos valores experimentais reportados para multicamadas de Co/Pt, como anisotropia efetiva (K) e magnetização de saturação ( $M_s = 550 \text{ kAm}^{-1}$ ) [129]. Modulamos K em uma ordem de grandeza, alinhando-a próximo aos valores experimentais estabelecidos para multicamadas de Co/Pt. Além disso, fixamos a constante de rigidez de troca  $A = 12 \times 10^{-12} \text{ Jm}^{-1}$  e a constante de amortecimento  $\alpha = 0,3$ . A Figura 73 mostra que as simulações micromagnéticas resultam em diferentes configurações magnéticas (estados fundamentais), representados na Figura 74, dependendo dos valores de K e iDMI.

Para valores pequenos de K, observamos que os estados fundamentais variam de vórtice (região verde e configuração de spin representada na Figura 74 (a)) a tiras radiais



(azul e Figura 74 (b)). Conforme aumentamos o valor de  $K$ , três estados fundamentais se estabilizam. Para a faixa de baixo  $iDMI$ , uma configuração monodomínio perpendicular é a mais estável (cinza e Figura 74 (c)). Para os valores mais altos de  $iDMI$ , as faixas radiais continuam a ser o estado fundamental. Enquanto isso, para valores intermediários de  $iDMI$ , o skyrmion é estabilizado sobre as regiões curvas do filme de calotas (região vermelha e Figura 74 (d)). Esses resultados são semelhantes aos apresentados em trabalhos anteriores como discutidos na seção 3.3. A Figura 74 (d) mostra uma visão superior e lateral, bem como uma ampliação (aumento) no topo da calota para destacar seu caráter quiral.

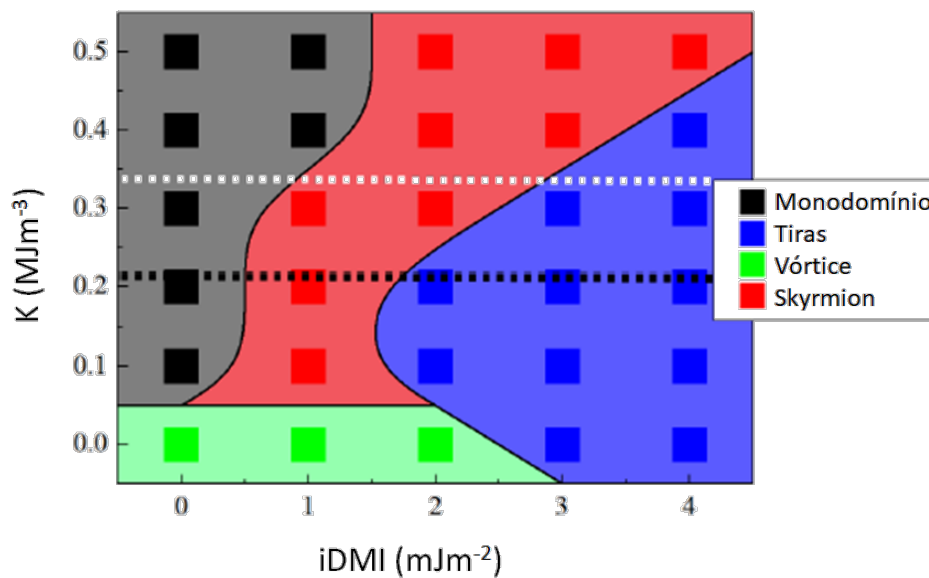


Figura 73. Diagrama de fase para diferentes constantes anisotrópicas magnéticas perpendiculares ( $K$ ) e  $iDMI$ . As linhas tracejadas branca e preta indicam os valores de  $K$  das amostras produzidas experimentalmente.

Através da manipulação controlada dos parâmetros  $K$  e  $iDMI$ , identificamos uma variedade de configurações magnéticas distintas. De particular interesse científico é a observação de que estruturas circulares dentro do sistema passam por transições de momento magnético que se assemelham ao comportamento normalmente atribuído aos skyrmions. Com uma  $iDMI$  efetiva variando de 1,0 a 4,0 mJm<sup>2</sup> e  $K$  de 0,1 a 0,5 MJm<sup>3</sup>, observamos uma probabilidade de aproximadamente 50% de domínios magnéticos tipo skyrmion nas calotas.

A calota com  $K = 0,3$  MJm<sup>3</sup> exibe uma boa probabilidade de estabilizar skyrmions sem a necessidade de valores excessivamente altos de  $iDMI$ . Portanto, nossa atenção será

direcionada para explorar esta região específica no diagrama. Além disso, para entender as características de um sistema curvado que abriga skyrmions, conduzimos simulações micromagnéticas da curva de magnetização magnética para este sistema ( $K = 0,3 \text{ MJ}^3$ ), considerando orientações de campo magnético tanto na direção do plano quanto fora do plano.

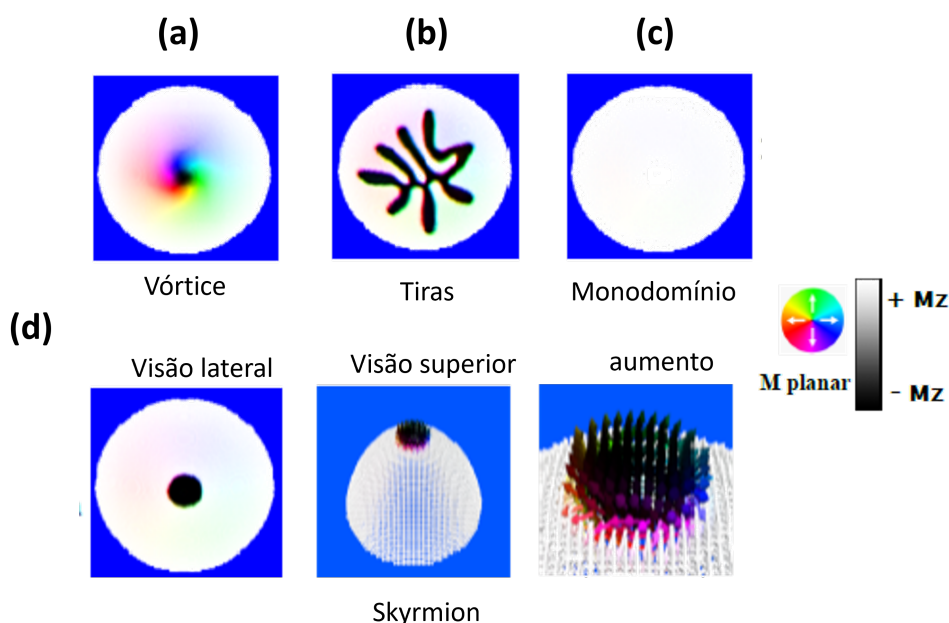


Figura 74. Estados magnéticos simulados em campo nulo. (a) Textura de vórtice. (b) Textura de tiras. (c) Estado monodomínio. (d) Skyrmion em calota de 500 nm, acompanhado das imagens da vista lateral, superior e ampliação para observação da textura quiral. Branco e preto representam orientações perpendiculares ao plano, enquanto as cores do arco-íris correspondem a várias orientações dentro do plano.

Na Figura 75, a simulação do ciclo de histerese de uma calota é apresentada com  $K = 0,3 \text{ MJm}^3$  e  $i\text{DMI} = 2 \text{ mJm}^2$ . Conforme mostrado no diagrama de fase, o estado fundamental dessa amostra é um skyrmion. Essa curva pode ser usada como referência para buscar skyrmions experimentalmente, ou seja, ao produzirmos a amostra, aquela que apresentar curvas de histerese similares a essas é onde esperamos obter skyrmions. É importante observar que, após a aplicação do campo, segundo nossas simulações, ao retirarmos o campo, um estado de monodomínio perpendicular persiste, indicando que a barreira de potencial entre as energias totais relativas aos estados de skyrmion e monodomínio perpendicular é considerável, impedindo que a amostra retorne ao estado fundamental (skyrmion nesse caso), mantendo-se em um estado metaestável.

Essas simulações confirmam que o eixo preferencial de magnetização está orientado perpendicularmente ao plano da amostra, com valores elevados de magnetização de remanência perpendicular. É crucial enfatizar a forma distinta das curvas de magnetização associadas à calota que exhibe uma estrutura semelhante a skyrmion, pois essas curvas servirão como uma referência, juntamente com os parâmetros, para identificar e localizar a amostra com skyrmions experimentalmente.

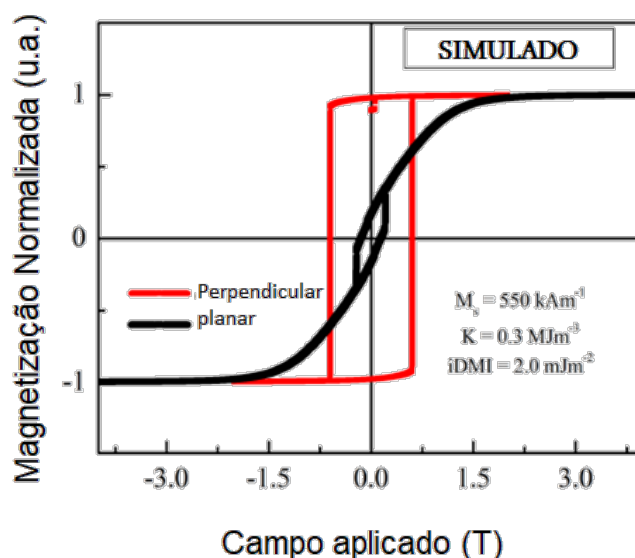


Figura 75. Curva de magnetização da calota com skyrmion Néel, nos eixos planar e perpendicular.

### 6.3.2 Fabricação de matrizes hexagonais curvas

Fabricamos as matrizes hexagonais curvas - multicamadas de Pt[Co/Pt]<sub>10</sub> depositadas sobre uma matriz de esferas de poliestireno com diâmetros de 500 nm - seguindo a rota descrita pela Figura 76. Um conjunto de amostras foi preparado variando a espessura de Co. O empilhamento das multicamadas é dado por [Pt(1 nm)/Co(*t* nm)/Pt(1 nm)]<sub>x10</sub>, onde *t* = 0, 8; 2, 0. Neste método, nosso sistema compreende um sistema potencialmente aditivo de iDMI, onde imperfeições resultantes da técnica de deposição contribuem para um valor de iDMI, aumentando o valor gerado pela quebra de simetria induzida pela curvatura.

A Figura 77 mostra as imagens de MEV das matrizes hexagonais de Co/Pt obtidas logo após deposição das camadas de Co/Pt.

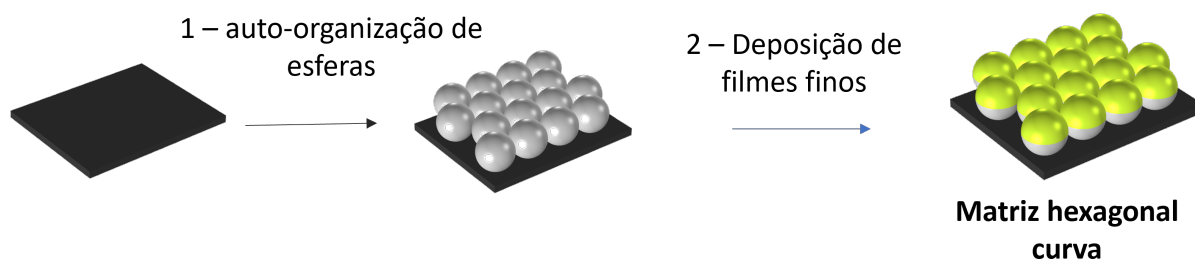


Figura 76. Rota de fabricação das matrizes hexagonais curvas de Co/Pt via litografia coloidal.

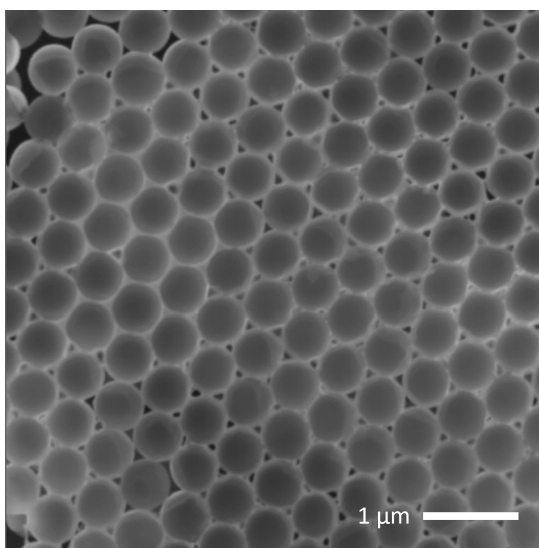


Figura 77. Imagens de MEV de matrizes hexagonais curvas de Co/Pt orientadas sobre silício.

### 6.3.3 Caracterização de matrizes hexagonais curvas magnéticas

#### 6.3.3.1 Magnetometria

Em conformidade com os resultados das simulações micromagnéticas (Figura 73), projetamos amostras de matrizes hexagonais exibindo um conjunto preciso de parâmetros magnéticos estrategicamente escolhidos para estabilizar skyrmions. Escolhemos uma amostra que exibisse curvas de histerese (paralelamente e perpendicularmente ao plano) que se assemelhassem às obtidas nas simulações micromagnéticas ( $K \approx 0,3 \text{ MJm}^3$  e  $i\text{DMI} \approx 2,0 \text{ MJm}^3$ ), apresentadas na Figura 75.

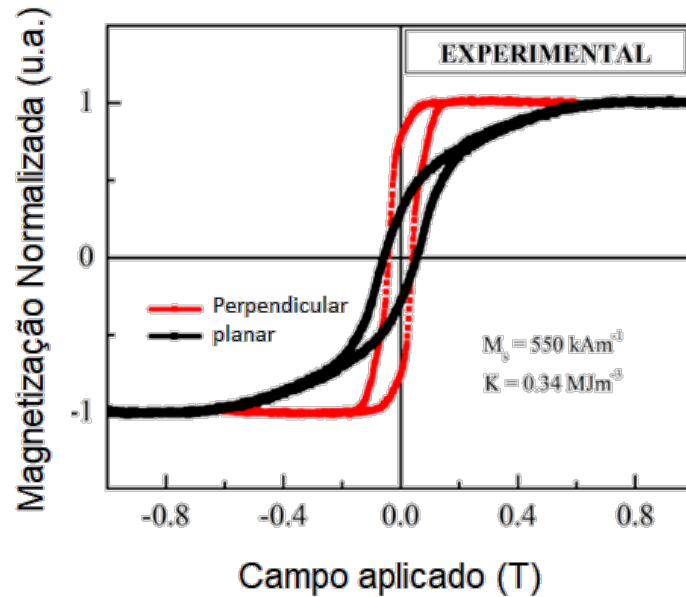


Figura 78. Curva de magnetização da calota com skyrmion Néel, nas direções planar e perpendicular.

Escolhemos uma amostra que exibe curvas de histerese (no plano e fora do plano) que se assemelham de perto às obtidas nas simulações micromagnéticas ( $K \approx 0.3 \text{ MJm}^{-3}$  e  $i\text{DMI} \approx 2.0 \text{ MJm}^{-3}$ ). Na Figura 78, apresentamos as curvas de histerese para uma matriz de nanocápsulas composta por  $[\text{Pt}(1 \text{ nm})/\text{Co}(2 \text{ nm})/\text{Pt}(1 \text{ nm})] \times 10$  multicamadas. As curvas foram medidas com o campo orientado no plano e fora do plano da matriz. O valor da constante de anisotropia ( $K$ ) calculado para esta amostra é de  $0,34 \text{ MJm}^{-3}$ , e está dentro da faixa para a nucleação de skyrmions, indicada por uma linha horizontal pontilhada branca na Figura 33.

Para determinar o tipo de domínio de uma amostra, a magnetização remanente ( $M_r$ ) pode ser usada como guia. Skyrmions pequenos e isolados em uma amostra tendem a ter um  $M_r$  mais alto ao longo do eixo perpendicular, como documentado anteriormente [130, 128]. A Figura 78 mostra que a curva fora do plano tem um  $M_r$  de  $0,77 \times M_s$ . Esse  $M_r$  perpendicular elevado observado é um bom indicador da presença de skyrmions.

### 6.3.3.2 AFM/MFM

Após identificar a amostra que apresenta propriedades magnéticas que estabilizam skyrmions nas matrizes hexagonais curvas, procedemos a examinar essas texturas mag-

néticas usando AFM e MFM. A Figura 79 (a) exibe a imagem magnética obtida para a multicamada Co/Pt crescida na matriz de hexagonal sem presença de campos magnéticos, cuja curva de magnetização foi mostrada na Figura 78. A predominância de domínios escuros (para baixo, por convenção) na região onde se esperam as calotas sugere a presença de domínios com a mesma orientação, indicando possivelmente monodomínios perpendiculares. Por outro lado, as calotas isoladas apresentam características contrastantes, exibindo um ponto brilhante. O que é particularmente intrigante é que as calotas com contraste não mantêm uniformemente essa característica em toda a sua região, não sugerindo um provável monodomínio invertido. Ao examinarmos mais de perto a Figura 79 (b), onde uma medição de uma área menor é realizada, torna-se evidente que o domínio brilhante é cercado por um domínio inversamente contrastante. Essa característica específica, onde a calota apresenta um contraste escuro em sua periferia e um contraste claro em seu centro, sugere fortemente a presença de uma estrutura do tipo skyrmion.

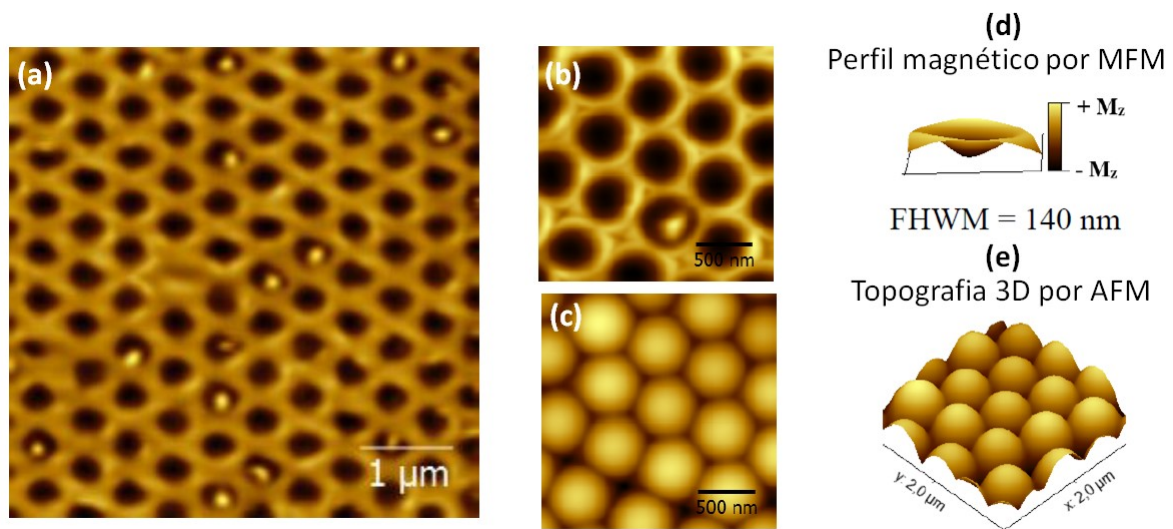


Figura 79. Skyrmions magnéticos pontuais em matrizes hexagonais curvas observados experimentalmente em campo zero. (a) Imagem de MFM da multicamada de Co/Pt sobre monocamada de PS. (b) Ampliação de uma região específica de uma área de  $2 \times 2 \mu m^2$ , destacando a presença de um domínio circular sobre as calotas. (c) Topografia obtida em sincronia com a imagem magnética anterior. (d) Perfil traçado na imagem magnética da calota com um domínio magnético distinto. (e) Projecção 3D da topografia, destacando o aspecto curvo do sistema.

De forma notável, o perfil magnético - Figura 79 (d) - se assemelha de perto ao que seria esperado para um skyrmion [100, 131]. Apresentamos uma imagem topográfica de AFM da mesma região para destacar que os contrastes observados não estão relacionados à topografia. Não encontramos contraste topográfico quando examinamos a mesma posição

apresentando um domínio brilhante - Figura 79 (d). Além disso, apresentamos uma projeção topográfica 3D das calotas, destacando o papel crítico da geometria do sistema na estabilização de skyrmions - Figura 79 (e). Considerando que a MFM não é uma técnica adequada para resolução de spin, somos motivados a revisitar as simulações para afirmar conclusivamente que essas texturas são realmente skyrmions - Figura 74.

Ampliamos nossa investigação para áreas maiores e distintas ( $\approx 1000$  calotas), para realizar análises estatísticas nesse tipo de estrutura. Ao analisar os dados, observamos que as calotas monodomínio (inteiramente escuras) são as mais prevalentes, com os skyrmions sendo menos frequentes. Descobrimos que aproximadamente 20% das calotas possuem uma configuração do tipo skyrmion. Além disso, determinamos que o tamanho médio do skyrmion, obtido pela metade do máximo da largura total (FWHM, do inglês *full-width half maximum*) do perfil, é de aproximadamente 140 nm. O tamanho médio do skyrmion experimental corresponde ao tamanho obtido por meio de simulação micromagnética na seção 6.3.1, o que enfatiza a eficácia da metodologia empregada para selecionar a amostra desejada.

A ocorrência de skyrmions em apenas 20% da amostra com um valor de  $K = 0,34$   $\text{MJm}^3$  (linha tracejada branca na Figura 33) pode ser explicada pelo fato de que a iDMI desta amostra é limítrofe. Nessa situação, a energia das fases monodomínio e skyrmion se torna quase igual, levando a um sistema quase degenerado onde as calotas podem estar em uma configuração magnética metaestável. Com base no diagrama de fase, podemos supor que a iDMI desta amostra é inferior a  $1,0$   $\text{mJm}^2$ .

Após revisar o diagrama de fases, na Figura 33, e explorar a possibilidade de ajustar termos energéticos individuais, concluímos que a redução da anisotropia poderia levar a um aumento na prevalência de skyrmions. Portanto, amostras com valores mais baixos de  $K$  poderiam ser mais adequadas para estudos posteriores. Para verificar essa previsão, examinamos uma amostra com  $K = 0,21$   $\text{MJm}^3$  (linha tracejada preta na Figura 33) usando as imagens de MFM, exibidas na Figura 80 (a). Nossas descobertas mostraram a presença de várias calotas contendo skyrmions, sem a presença de configurações do tipo monodomínio.

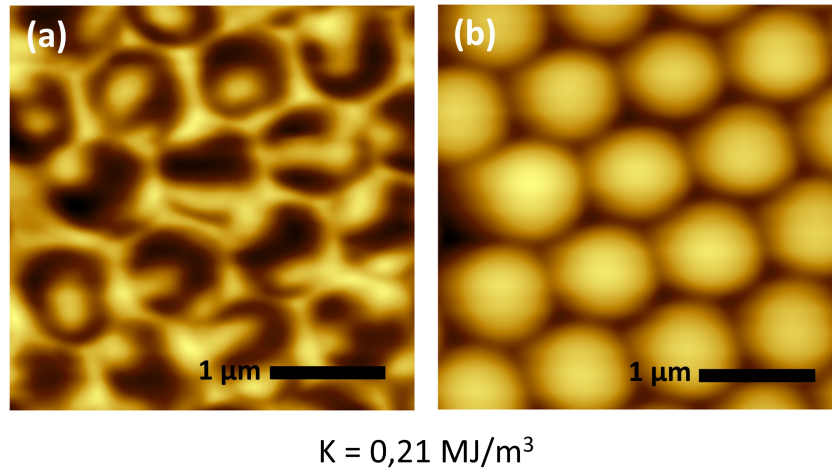


Figura 80. Imagens de AFM e MFM de matrizes hexagonais curvas. (a) Imagem magnética e (b) topográfica da amostra com anisotropia magnética ( $K$ ) =  $0,21 \text{ MJm}^3$  sobre esferas de 500 nm de PS. É possível observar tanto a presença de skyrmions quanto de domínios em forma de faixa. A barra de escala tem 500 nm.

Esses resultados são consistentes com o diagrama de fases obtido. Vale ressaltar que, devido aos valores mais baixos de  $K$ , o tamanho dos skyrmions observados era maior, com uma média de cerca de 250 nm. Algumas calotas demonstraram domínios alongados, como a formação de bimerons, correspondendo a dois skyrmions conectados por tiras. Estes resultados sugerem que uma diminuição no valor de  $K$  podem aumentar o tamanho e a densidade dos skyrmions, o que pode ser atribuído a uma mudança na amplitude da iDMI. No entanto, o comportamento geral está alinhado com as expectativas com base no diagrama de fases e na possibilidade de ajustar cada termo energético independentemente. Finalmente, a Figura 80 (b) apresenta uma imagem topográfica de AFM mostrando que as tiras e os skyrmions estão co-localizados nas calotas.

### 6.3.4 Conclusões

Demonstramos com sucesso que a multicamada curva de Co/Pt é um sistema físico apto à estabilização de skyrmions. Isso ocorre porque podemos manipular as principais energias envolvidas no problema: energia magnetostática, interação de troca, PMA e iDMI. Isso pode ser facilmente alcançado modificando os aspectos geométricos básicos das amostras, como curvatura e espessura do FM.

Realizamos simulações micromagnéticas para determinar os parâmetros críticos necessários para criar skyrmions sem estímulos externos. Essas informações nos ajudaram



a construir um diagrama de fase para mapear a combinação de parâmetros em matrizes hexagonais capaz de estabilizar skyrmions. Experimentalmente, crescemos um sistema multicamada magnético curvo com dimensões escolhidas com base nos resultados de simulação. Os testes com rotas de fabricação via litografia coloidal ajudaram a desenvolver um processo de fabricação eficaz.

Demonstramos com sucesso a estabilização de skyrmions em matrizes de multicamada curva de Co/Pt por meio da caracterização usando microscopias de ponta de prova (AFM e MFM), alcançada sem a necessidade de um campo magnético ou qualquer outro estímulo externo. Esse desenvolvimento destaca o potencial para a estabilização localizada de skyrmions, o que poderia ter aplicações importantes em dispositivos baseados em skyrmions.

## 7 Conclusão

Este trabalho revelou uma abordagem que combina simulações micromagnéticas e litografia coloidal para explorar aspectos fundamentais do magnetismo em sistemas físicos com potencial tecnológico significativo, fornecendo informações úteis para futuras pesquisas e aplicações tecnológicas inovadoras.

A caracterização das propriedades magnéticas de vórtices magnéticos destacou seu potencial tecnológico significativo. Esta pesquisa sistemática investigou a estabilização e os processos de reversão da magnetização em microcalotas esféricas de vórtice magnético. Tanto a análise numérica quanto os experimentos comprovaram esses fenômenos. As simulações micromagnéticas foram cruciais para a construção de um diagrama de fase magnético, determinando as dimensões em que as calotas de vórtice podem existir como estados fundamentais. Observou-se que diferentes espessuras de calotas exibem processos de reversão diferentes, implicando na importância da seleção cuidadosa de amostras para aplicações específicas, como na hipertermia magnética. Além disso, um método eficiente e econômico de fabricação de calotas foi apresentado, utilizando litografia coloidal assistida. Experimentos adicionais validaram os resultados das simulações, e a estimativa do coeficiente SAR permitiu a identificação das calotas mais adequadas para hipertermia magnética.

Num estudo pioneiro em redes Kagomé de Py, investigamos experimentalmente o efeito memristivo induzido por AMR em redes Kagomé de Py. Ao comparar redes Kagomé de nanofios de Py com dois comprimentos diferentes com seus filmes finos correspondentes, identificamos uma forte dependência do histórico da magnetização na corrente, especialmente notável em amostras litografadas por coloides devido à sua grande área de vértice. Descobrimos que parte desse fenômeno pode ser atribuída a um efeito termistivo, confirmado por análise termopar, enquanto aproximadamente 1% pode estar associado à histerese induzida pela AMR. Por meio de simulações micromagnéticas, observamos a presença de paredes de domínio e ondas de spin sob efeito da corrente, e ao remover efeitos térmicos e dinâmicos, conseguimos medir a característica memristiva de muitos corpos. Esses achados oferecem uma visão valiosa sobre os mecanismos subjacentes

aos efeitos memristivos em materiais magnéticos complexos.

No estudo de skyrmions em sistemas físicos, demonstramos com sucesso que a multicamada curva de Co/Pt é um sistema físico capaz de estabilizar essas texturas magnéticas. Isso foi alcançado através da manipulação das principais energias envolvidas no problema, como a energia magnetostática, interação de troca, PMA e iDMI, por meio de modificações geométricas básicas, como curvatura e espessura do filme magnético. Utilizando simulações micromagnéticas, determinamos os parâmetros críticos necessários para criar skyrmions sem estímulos externos, resultando na construção de um diagrama de fase para mapear a combinação de parâmetros capazes de estabilizar skyrmions em matrizes hexagonais. Experimentalmente, crescemos um sistema multicamada magnético curvo com dimensões selecionadas com base nos resultados de simulação, explorando rotas de fabricação via litografia coloidal para desenvolver um processo eficaz de fabricação. Além disso, demonstramos com sucesso a estabilização de skyrmions em matrizes de multicamada curva de Co/Pt por meio de caracterização utilizando microscopias de ponta de prova (AFM e MFM), sem a necessidade de um campo magnético ou qualquer outro estímulo externo. Esses resultados destacam o potencial para a estabilização localizada de skyrmions, com possíveis aplicações importantes em dispositivos baseados em skyrmions.

Em resumo, a partir de uma metodologia que combina simulações micromagnéticas e litografia coloidal, conseguimos apresentar resultados sobre aspectos fundamentais envolvendo o magnetismo de sistemas físicos com manifestação de estados magnéticos de interesse do ponto de vista tecnológico, desde a simples estabilização de estados magnéticos baseada em aspectos geométricos, no caso de vórtices magnéticos, até casos mais complexos envolvendo mais termos de energia, como os skyrmions, e o acoplamento de paredes de domínio e correntes elétricas em gelos de spin confinados em redes Kagomé.

## Referências

- [1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloe. Quantum mechanics, volume 1. *Quantum Mechanics*, 1:898, 1986.
- [2] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Cambridge University Press, 2023.
- [3] Alberto Passos Guimarães and Ivan S Oliveira. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. John Wiley & Sons, 1998.
- [4] Denny D Tang and Chi-Feng Pai. *MAGNETIC MEMORY TECHNOLOGY: Spin-transfer-torque Mram and Beyond*. John Wiley & Sons, 2020.
- [5] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [6] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*. OUP Oxford, 2001.
- [7] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [8] Alberto P Guimarães and Alberto Passos Guimaraes. *Principles of nanomagnetism*, volume 7. Springer, 2009.
- [9] Georgia C Papaefthymiou. Nanoparticle magnetism. *Nano Today*, 4(5):438–447, 2009.
- [10] Carlos Sato Baraldi Dias. *Estudo de vórtice magnético em nanopartículas para aplicações em hipertermia magnética*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- [11] S Bandiera, RC Sousa, B Rodmacq, and B Dieny. Enhancement of perpendicular magnetic anisotropy through reduction of co-pt interdiffusion in (co/pt) multilayers. *Applied physics letters*, 100(14), 2012.
- [12] F Zhang, FS Wen, L Li, N Wang, YF Lu, ZY Liu, B Xu, DL Yu, JL He, and YJ Tian. Investigations on the interlayer coupling in co/pt multilayers with perpendicular

- anisotropy via the extraordinary hall effect. *Thin Solid Films*, 519(6):1980–1984, 2011.
- [13] Jiadong Zang, Vincent Cros, and Axel Hoffmann. *Topology in magnetism*, volume 192. Springer, 2018.
- [14] V Cros, J Sampaio, et al. Skyrmions on the track. *Nat. Nanotech.*, 8(152), 2013.
- [15] Stuart SP Parkin. Systematic variation of the strength and oscillation period of indirect magnetic exchange coupling through the 3d, 4d, and 5d transition metals. *Physical Review Letters*, 67(25):3598, 1991.
- [16] SSP Parkin and D Mauri. Spin engineering: Direct determination of the ruderman-kittel-kasuya-yosida far-field range function in ruthenium. *Physical Review B*, 44(13):7131, 1991.
- [17] PJH Bloemen. Interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance in magnetic multilayers. In *conference; II Intern. School and Symposium on Physics in Materials Science Surface and Interface Engineering; 1995-09-17; 1995-09-23*, pages 277–299, 1996.
- [18] Mark D Stiles. Exchange coupling in magnetic heterostructures. *Physical Review B*, 48(10):7238, 1993.
- [19] Melvin A Ruderman and Charles Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, 96(1):99, 1954.
- [20] Tadao Kasuya. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on zener’s model. *Progress of theoretical physics*, 16(1):45–57, 1956.
- [21] Kei Yosida. Magnetic properties of cu-mn alloys. *Physical Review*, 106(5):893, 1957.
- [22] P Bruno. Interlayer exchange coupling: a unified physical picture. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 121(1-3):248–252, 1993.
- [23] Guilherme Ambrozio Albertoni, Carine Prisco Arnoni, Patricia Regina Barboza Araujo, Sheila Siqueira Andrade, Fabrício Oliveira Carvalho, Manoel João Batista Castello Girão, Nestor Schor, and José Augusto Barreto. Magnetic bead

- technology for viral rna extraction from serum in blood bank screening. *Brazilian Journal of Infectious Diseases*, 15:547–552, 2011.
- [24] Russell P Cowburn, DK Koltsov, AO Adeyeye, ME Welland, and DM Tricker. Single-domain circular nanomagnets. *Physical Review Letters*, 83(5):1042, 1999.
- [25] HF Ding, AK Schmid, Dongqi Li, K Yu Guslienko, and SD Bader. Magnetic bistability of co nanodots. *Physical review letters*, 94(15):157202, 2005.
- [26] CP Chui, Fusheng Ma, and Yan Zhou. Geometrical and physical conditions for skyrmion stability in a nanowire. *AIP Advances*, 5(4), 2015.
- [27] Nicolás Vidal-Silva, Alejandro Riveros, and Juan Escrig. Stability of neel skyrmions in ultra-thin nanodots considering dzyaloshinskii-moriya and dipolar interactions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 443:116–123, 2017.
- [28] D Toscano, SA Leonel, PZ Coura, and F Sato. Building traps for skyrmions by the incorporation of magnetic defects into nanomagnets: Pinning and scattering traps by magnetic properties engineering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 480:171–185, 2019.
- [29] Wanglêσιο Silveira de Farias. *Comportamento estático e dinâmico de skyrmions em nanofitas magnéticas curvadas via simulação micromagnética*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), 2023.
- [30] Donald Voet and Judith G Voet. *Biochemistry*. John Wiley & Sons, 2010.
- [31] Kimberley A Ward and Rakesh K Jain. Invited review: Response of tumours to hyperglycaemia: characterization, significance and role in hyperthermia. *International journal of hyperthermia*, 4(3):223–250, 1988.
- [32] Suriyanto, EYK Ng, and SD Kumar. Physical mechanism and modeling of heat generation and transfer in magnetic fluid hyperthermia through néelian and brownian relaxation: a review. *Biomedical engineering online*, 16:1–22, 2017.
- [33] Robert-Jan M Van Geuns, Piotr A Wielopolski, Hein G de Bruin, Benno J Rensing, Peter MA Van Ooijen, Marc Hulshoff, Matthijs Oudkerk, and Pim J de Feyter. Basic principles of magnetic resonance imaging. *Progress in cardiovascular diseases*, 42(2):149–156, 1999.

- [34] Joan Estelrich, María Jesús Sánchez-Martín, and Maria Antònia Busquets. Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents. *International journal of nanomedicine*, pages 1727–1741, 2015.
- [35] Ivo Safarik and Mirka Safarikova. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides. *Biomagnetic research and technology*, 2:1–17, 2004.
- [36] Mini Namdeo, Sutanjay Saxena, Rasika Tankhiwale, M Bajpai, Y áM Mohan, and SK Bajpai. Magnetic nanoparticles for drug delivery applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7):3247–3271, 2008.
- [37] RK Gilchrist, Richard Medal, William D Shorey, Russell C Hanselman, John C Parrott, and C Bruce Taylor. Selective inductive heating of lymph nodes. *Annals of surgery*, 146(4):596, 1957.
- [38] Vijay K Varadan, Linfeng Chen, and Jining Xie. *Nanomedicine: design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems*. John Wiley & Sons, 2008.
- [39] G Vallejo-Fernandez, O Whear, AG Roca, S Hussain, J Timmis, V Patel, and K O’grady. Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(31):312001, 2013.
- [40] Cristiano Nisoli, Roderich Moessner, and Peter Schiffer. Colloquium: Artificial spin ice: Designing and imaging magnetic frustration. *Reviews of Modern Physics*, 85(4):1473, 2013.
- [41] RF Wang, C Nisoli, Rafael Sá de Freitas, J Li, W McConville, BJ Cooley, MS Lund, N Samarth, C Leighton, VH Crespi, et al. Artificial ‘spin ice’ in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands. *Nature*, 446(7131):102–102, 2007.
- [42] Ian Gilbert, Yuyang Lao, Isaac Carrasquillo, Liam O’Brien, Justin D Watts, Michael Manno, Chris Leighton, Andreas Scholl, Cristiano Nisoli, and Peter Schiffer. Emergent reduced dimensionality by vertex frustration in artificial spin ice. *Nature Physics*, 12(2):162–165, 2016.

- [43] Laura J Heyderman and Robert L Stamps. Artificial ferroic systems: novel functionality from structure, interactions and dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(36):363201, 2013.
- [44] Benjamin Canals, Ioan-Augustin Chioar, Van-Dai Nguyen, Michel Hehn, Daniel Lacour, François Montaigne, Andrea Locatelli, Tevfik Onur Mentes, Benito Santos Burgos, and Nicolas Rougemaille. Fragmentation of magnetism in artificial kagome dipolar spin ice. *Nature communications*, 7(1):11446, 2016.
- [45] IA Chioar, N Rougemaille, and Benjamin Canals. Ground-state candidate for the classical dipolar kagome ising antiferromagnet. *Physical Review B*, 93(21):214410, 2016.
- [46] Cristiano Nisoli, Ruifang Wang, Jie Li, William F McConville, Paul E Lammert, Peter Schiffer, and Vincent H Crespi. Ground state lost but degeneracy found: The effective thermodynamics of artificial spin ice. *Physical review letters*, 98(21):217203, 2007.
- [47] Cristiano Nisoli, Jie Li, Xianglin Ke, D Garand, Peter Schiffer, and Vincent H Crespi. Effective temperature in an interacting vertex system: theory and experiment on artificial spin ice. *Physical review letters*, 105(4):047205, 2010.
- [48] Ian Gilbert, Gia-Wei Chern, Bryce Fore, Yuyang Lao, Sheng Zhang, Cristiano Nisoli, and Peter Schiffer. Direct visualization of memory effects in artificial spin ice. *Physical Review B*, 92(10):104417, 2015.
- [49] Paul E Lammert, Xianglin Ke, Jie Li, Cristiano Nisoli, David M Garand, Vincent H Crespi, and Peter Schiffer. Direct entropy determination and application to artificial spin ice. *Nature Physics*, 6(10):786–789, 2010.
- [50] Sandra H Skjærvø, Christopher H Marrows, Robert L Stamps, and Laura J Heyderman. Advances in artificial spin ice. *Nature Reviews Physics*, 2(1):13–28, 2020.
- [51] Leon Chua. Memristor-the missing circuit element. *IEEE Transactions on circuit theory*, 18(5):507–519, 1971.
- [52] Dmitri B Strukov, Gregory Snider, Duncan R Stewart, and R Stanley Williams. The missing memristor found. *Nature*, 453(7191):80, 2008.



- [53] C Castelnovo, R Moessner, and Shivaji Lal Sondhi. Spin ice, fractionalization, and topological order. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 3(1):35–55, 2012.
- [54] Elena Mengotti, Laura J Heyderman, Arantxa Fraile Rodríguez, Frithjof Nolting, Remo V Hügli, and Hans-Benjamin Braun. Real-space observation of emergent magnetic monopoles and associated dirac strings in artificial kagome spin ice. *Nature Physics*, 7(1):68–74, 2011.
- [55] Yuyang Lao, Francesco Caravelli, Mohammed Sheikh, Joseph Sklenar, Daniel Gardezabal, Justin D Watts, Alan M Albrecht, Andreas Scholl, Karin Dahmen, Cristiano Nisoli, et al. Classical topological order in the kinetics of artificial spin ice. *Nature Physics*, 14(7):723–727, 2018.
- [56] Paula Mellado Martin. Magnetic monopole polarons in artificial spin ices. 2023.
- [57] Sebastian Gliga, Attila Kákay, Riccardo Hertel, and Olle G Heinonen. Spectral analysis of topological defects in an artificial spin-ice lattice. *Physical review letters*, 110(11):117205, 2013.
- [58] Francesco Caravelli and Cristiano Nisoli. Logical gates embedding in artificial spin ice. *New Journal of Physics*, 22(10):103052, 2020.
- [59] Hanu Arava, Peter M Derlet, Jaianth Vijayakumar, Jizhai Cui, Nicholas S Bingham, Armin Kleibert, and Laura J Heyderman. Computational logic with square rings of nanomagnets. *Nanotechnology*, 29(26):265205, 2018.
- [60] Johannes H Jensen, Erik Folven, and Gunnar Tufte. Computation in artificial spin ice. In *Artificial Life Conference Proceedings*, pages 15–22. MIT Press One Rogers Street, Cambridge, MA 02142-1209, USA journals-info . . . , 2018.
- [61] H Dery, P Dalal, Ł Cywiński, and Lu J Sham. Spin-based logic in semiconductors for reconfigurable large-scale circuits. *Nature*, 447(7144):573–576, 2007.
- [62] SA Wolf, DD Awschalom, RA Buhrman, JM Daughton, von S von Molnár, ML Rourke, A Yu Chtchelkanova, and DM Treger. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *science*, 294(5546):1488–1495, 2001.
- [63] A Ney, C Pampuch, R Koch, and KH Ploog. Programmable computing with a single magnetoresistive element. *Nature*, 425(6957):485–487, 2003.

- [64] Moumita Patra and Santanu K Maiti. All-spin logic operations: Memory device and reconfigurable computing. *Europhysics Letters*, 121(3):38004, 2018.
- [65] Yue Zhang, Weisheng Zhao, Jacques-Olivier Klein, Wang Kang, Damien Querlioz, Youguang Zhang, Dafiné Ravelosona, and Claude Chappert. Spintronics for low-power computing. In *2014 Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition (DATE)*, pages 1–6. IEEE, 2014.
- [66] Fabio Lorenzo Traversa, Chiara Ramella, Fabrizio Bonani, and Massimiliano Di Ventra. Memcomputing np-complete problems in polynomial time using polynomial resources and collective states. *Science advances*, 1(6):e1500031, 2015.
- [67] Fabio L Traversa and Massimiliano Di Ventra. Polynomial-time solution of prime factorization and np-complete problems with digital memcomputing machines. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 27(2), 2017.
- [68] Haik Manukian, Fabio L Traversa, and Massimiliano Di Ventra. Memcomputing numerical inversion with self-organizing logic gates. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, 29(6):2645–2650, 2017.
- [69] Massimiliano Di Ventra and Fabio L Traversa. Perspective: Memcomputing: Leveraging memory and physics to compute efficiently. *Journal of Applied Physics*, 123(18), 2018.
- [70] Francesco Caravelli, Fabio Lorenzo Traversa, and Massimiliano Di Ventra. Complex dynamics of memristive circuits: Analytical results and universal slow relaxation. *Physical Review E*, 95(2):022140, 2017.
- [71] Francesco Caravelli. Asymptotic behavior of memristive circuits. *Entropy*, 21(8):789, 2019.
- [72] Francesco Caravelli and Juan Pablo Carbajal. Memristors for the curious outsiders. *Technologies*, 6(4):118, 2018.
- [73] Doo Seok Jeong, Kyung Min Kim, Sungho Kim, Byung Joon Choi, and Cheol Seong Hwang. Memristors for energy-efficient new computing paradigms. *Advanced Electronic Materials*, 2(9):1600090, 2016.

- [74] Teresa Serrano-Gotarredona, Timothée Masquelier, Themistoklis Prodromakis, Giacomo Indiveri, and Bernabe Linares-Barranco. Stdp and stdp variations with memristors for spiking neuromorphic learning systems. *Frontiers in neuroscience*, 7:2, 2013.
- [75] Jack C Gartside, Kilian D Stenning, Alex Vanstone, Holly H Holder, Daan M Arroo, Troy Dion, Francesco Caravelli, Hidekazu Kurebayashi, and Will R Branford. Reconfigurable training and reservoir computing in an artificial spin-vortex ice via spin-wave fingerprinting. *Nature Nanotechnology*, 17(5):460–469, 2022.
- [76] BL Le, Jungsik Park, Joseph Sklenar, G-W Chern, Cristiano Nisoli, JD Watts, Michael Manno, DW Rench, Nitin Samarth, Chris Leighton, et al. Understanding magnetotransport signatures in networks of connected permalloy nanowires. *Physical Review B*, 95(6):060405, 2017.
- [77] T McGuire and RL Potter. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*, 11(4):1018–1038, 1975.
- [78] WR Branford, Sam Ladak, Daniel E Read, K Zeissler, and LF Cohen. Emerging chirality in artificial spin ice. *Science*, 335(6076):1597–1600, 2012.
- [79] Gia-Wei Chern. Magnetotransport in artificial kagome spin ice. *Physical Review Applied*, 8(6):064006, 2017.
- [80] Francesco Caravelli, Gia-Wei Chern, and Cristiano Nisoli. Artificial spin ice phase-change memory resistors. *New Journal of Physics*, 24(2):023020, 2022.
- [81] Francesco Caravelli, Ezio Iacocca, Gia-Wei Chern, Cristiano Nisoli, and Cristiano I L de Araujo. Anisotropic magnetomemristance. *Communications Physics*, 5(1):166, 2022.
- [82] Stefan Heinze, Kirsten Von Bergmann, Matthias Menzel, Jens Brede, André Kubetzka, Roland Wiesendanger, Gustav Bihlmayer, and Stefan Blügel. Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions. *nature physics*, 7(9):713–718, 2011.

- [83] J. Li, A. Tan, K. W. Moon, A. Doran, M. A. Marcus, A. T. Young, E. Arenholz, S. Ma, R. F. Yang, C. Hwang, and Z. Q. Qiu. Tailoring the topology of an artificial magnetic skyrmion. *Nature Communications*, 5:4704, 2014.
- [84] B. F. Miao, L. Sun, Y. W. Wu, X. D. Tao, X. Xiong, Y. Wen, R. X. Cao, P. Wang, D. Wu, Q. F. Zhan, B. You, J. Du, R. W. Li, and H. F. Ding. Experimental realization of two-dimensional artificial skyrmion crystals at room temperature. *Physical Review B*, 90:174411, 2014.
- [85] D. A. Gilbert, B. B. Maranville, A. L. Balk, B. J. Kirby, P. Fischer, D. T. Pierce, J. Unguris, J. A. Borchers, and K. Liu. Realization of ground-state artificial skyrmion lattices at room temperature. *Nature Communications*, 6:8462, 2015.
- [86] B. F. Miao, Y. Wen, M. Yan, L. Sun, R. X. Cao, D. Wu, B. You, Z. S. Jiang, and H. F. Ding. Micromagnetic study of excitation modes of an artificial skyrmion crystal. *Applied Physics Letters*, 107:222402, 2015.
- [87] K. Y. Guslienko and Z. V. Gareeva. Gyrotropic skyrmion modes in ultrathin magnetic circular dots. *IEEE Magnetics Letters*, 8:2616333, 2017.
- [88] M. Charilaou and J. F. Loffler. Skyrmion oscillations in magnetic nanorods with chiral interactions. *Physical Review B*, 95:024409, 2017.
- [89] M. Y. Im, P. Fischer, H. S. Han, A. Vogel, M. S. Jung, W. Chao, Y. S. Yu, G. Meier, J. I. Hong, and K. S. Lee. Simultaneous control of magnetic topologies for reconfigurable vortex arrays. *NPG Asia Materials*, 9:199, 2017.
- [90] S. Zhang, A. K. Petford-Long, and C. Phatak. Creation of artificial skyrmions and antiskyrmions by anisotropy engineering. *Scientific Reports*, 6:31248, 2016.
- [91] A. Tan, J. Li, A. Scholl, E. Arenholz, A. T. Young, Q. Li, C. Hwang, and Z. Q. Qiu. Topology of spin meron pairs in coupled ni/fe/co/cu(001) disks. *Physical Review B*, 94:014433, 2016.
- [92] S Emori et al. Spin hall torque magnetometry of dzyaloshinskii domain walls. *Physical Review B*, 90:184427, 2014.
- [93] J Torrejon et al. Interface control of the magnetic chirality in cofeb/mgo heterostructures with heavy-metal underlayers. *Nature Communications*, 5:4655, 2014.

- [94] R Lo Conte et al. Role of b diffusion in the interfacial dzyaloshinskii-moriya interaction in ta/co20fe60b20/mgo nanowires. *Physical Review B*, 91:014433, 2015.
- [95] Yan Zhou and Motohiko Ezawa. A reversible conversion between a skyrmion and a domain-wall pair in a junction geometry. *Nature communications*, 5(1):4652, 2014.
- [96] Wanjun Jiang, Pramey Upadhyaya, Wei Zhang, Guoqiang Yu, M Benjamin Jungfleisch, Frank Y Fradin, John E Pearson, Yaroslav Tserkovnyak, Kang L Wang, Olle Heinonen, et al. Blowing magnetic skyrmion bubbles. *Science*, 349(6245):283–286, 2015.
- [97] Seonghoon Woo, Kai Litzius, Benjamin Krüger, Mi-Young Im, Lucas Caretta, Kornel Richter, Maxwell Mann, Andrea Krone, Robert M Reeve, Markus Weigand, et al. Observation of room-temperature magnetic skyrmions and their current-driven dynamics in ultrathin metallic ferromagnets. *Nature materials*, 15(5):501–506, 2016.
- [98] K. V. Yershov, V. P. Kravchuk, D. D. Sheka, and U. K. Rössler. Curvature effects on phase transitions in chiral magnets. *SciPost Physics*, 9:043, 2020.
- [99] X. Huo and Y. Liu. The stability of a skyrmion in a nanotube. *New Journal of Physics*, 21:093024, 2019.
- [100] J. et al. Yang. Robust formation of skyrmion and skyrmionium in magnetic hemispherical shells and their dynamic switching. *Physical Review B*, 104:134427, 2021.
- [101] Felipe Tejo, Denilson Toneto, Simón Oyarzún, José Herмосilla, Caroline S Danna, Juan L Palma, Ricardo B da Silva, Lucio S Dorneles, and Juliano C Denardin. Stabilization of magnetic skyrmions on arrays of self-assembled hexagonal nanodomes for magnetic recording applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(47):53454–53461, 2020.
- [102] Xinxin Fu, Jingxuan Cai, Xiang Zhang, Wen-Di Li, Haixiong Ge, and Yong Hu. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, 132:169–187, 2018.

- [103] Bin Ai, Helmuth Moehwald, Dayang Wang, and Gang Zhang. Advanced colloidal lithography beyond surface patterning. *Advanced Materials Interfaces*, 4(1):1600271, 2017.
- [104] Valeria Lotito and Tomaso Zambelli. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists. *Advances in colloid and interface science*, 246:217–274, 2017.
- [105] Flávio Garcia, H Westfahl, J Schoenmaker, EJ Carvalho, Antonio Domingues dos Santos, M Pojar, Antonio Carlos Seabra, R Belkhou, A Bendounan, ERP Novais, et al. Tailoring magnetic vortices in nanostructures. *Applied Physics Letters*, 97(2):022501, 2010.
- [106] Wei Hu, Robert J Wilson, AiLeen Koh, Aihua Fu, Anthony Z Faranesh, Christopher M Earhart, Sebastian J Osterfeld, Shu-Jen Han, Liang Xu, Samira Guccione, et al. High-moment antiferromagnetic nanoparticles with tunable magnetic properties. *Advanced Materials*, 20(8):1479–1483, 2008.
- [107] Dong-Hyun Kim, Elena A Rozhkova, Ilya V Ulasov, Samuel D Bader, Tijana Rajh, Maciej S Lesniak, and Valentyn Novosad. Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction. *Nature materials*, 9(2):165–171, 2010.
- [108] Wei Zhang and Kannan M Krishnan. Direct release of synthetic antiferromagnetic nanoparticles fabricated by defect-free thermal imprinting. *Journal of Applied Physics*, 111(7):07B509, 2012.
- [109] Selma Leulmi, Hélène Joisten, Thomas Dietsch, Cécile Iss, MéliSSa Morcrette, Stéphane Auffret, Philippe Sabon, and Bernard Dieny. Comparison of dispersion and actuation properties of vortex and synthetic antiferromagnetic particles for biotechnological applications. *Applied Physics Letters*, 103(13):132412, 2013.
- [110] Ruben Van Roosbroeck, Willem Van Roy, Tim Stakenborg, Jesse Trekker, Antoine D’Hollander, Tom Dresselaers, Uwe Himmelreich, Jeroen Lammertyn, and Liesbet Lagae. Synthetic antiferromagnetic nanoparticles as potential contrast agents in mri. *ACS nano*, 8(3):2269–2278, 2014.
- [111] Selma Leulmi, Xavier Chauchet, Melissa Morcrette, Guillermo Ortiz, Hélène Joisten, Philippe Sabon, Thierry Livache, Yanxia Hou, Marie Carrière, Stéphane Lequien,

- et al. Triggering the apoptosis of targeted human renal cancer cells by the vibration of anisotropic magnetic particles attached to the cell membrane. *Nanoscale*, 7(38):15904–15914, 2015.
- [112] Byung Seok Kwon, Wei Zhang, Zheng Li, and Kannan M Krishnan. Direct release of sombrero-shaped magnetite nanoparticles via nanoimprint lithography. *Advanced Materials Interfaces*, 2(3):1400511, 2015.
- [113] Aihua Fu, Wei Hu, Liang Xu, Robert J Wilson, Heng Yu, Sebastian J Osterfeld, Sanjiv S Gambhir, and Shan X Wang. Protein-functionalized synthetic antiferromagnetic nanoparticles for biomolecule detection and magnetic manipulation. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(9):1620–1624, 2009.
- [114] Tarun Vemulkar, Rhodri Mansell, DCMC Petit, RP Cowburn, and MS Lesniak. Highly tunable perpendicularly magnetized synthetic antiferromagnets for biotechnology applications. *Applied Physics Letters*, 107(1):012403, 2015.
- [115] Tarun Vemulkar, EN Welbourne, Rhodri Mansell, DCMC Petit, and RP Cowburn. The mechanical response in a fluid of synthetic antiferromagnetic and ferrimagnetic microdiscs with perpendicular magnetic anisotropy. *Applied Physics Letters*, 110(4):042402, 2017.
- [116] M Goirienea-Goikoetxea, KY Guslienko, M Rouco, I Orue, Eider Berganza, Miriam Jaafar, A Asenjo, ML Fernandez-Gubieda, L Fernandez Barquin, and A Garcia-Arribas. Magnetization reversal in circular vortex dots of small radius. *Nanoscale*, 9(31):11269–11278, 2017.
- [117] Jian Chen, Peitao Dong, Di Di, Chaoguang Wang, Haoxu Wang, Junfeng Wang, and Xuezhong Wu. Controllable fabrication of 2d colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating. *Applied Surface Science*, 270:6–15, 2013.
- [118] Márcio Medeiros Soares. *Observação de vórtices magnéticos em calotas tridimensionais submicrométricas*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

- [119] Wei-Guo Yan, Xiang-Tian Kong, Zu-Bin Li, and Jian-Guo Tian. Nanostructure fabricated by nanosphere lithography assisted with o<sub>2</sub> plasma treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6):4311–4315, 2013.
- [120] Milton Ohring. *Materials science of thin films: depositon and structure*. Elsevier, 2001.
- [121] Justiniano Quispe Marcatoma. Transporte eletrônico e propriedades magnéticas de multicamadas co/au na região de transição de reorientação de spin.
- [122] Arne Vansteenkiste, Jonathan Leliaert, Mykola Dvornik, Mathias Helsen, Felipe Garcia-Sanchez, and Bartel Van Waeyenberge. The design and verification of mumax3. *AIP advances*, 4(10):107133, 2014.
- [123] Arie van Der Lee. Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications. *Solid State Sciences*, 2(2):257–278, 2000.
- [124] William J Atkinson, Ivan A Brezovich, and Dev P Chakraborty. Usable frequencies in hyperthermia with thermal seeds. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, (1):70–75, 1984.
- [125] NA Usov, MS Nesmeyanov, and VP Tarasov. Magnetic vortices as efficient nano heaters in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Scientific reports*, 8(1):1–9, 2018.
- [126] Riccardo Ferrero, Alessandra Manzin, Gabriele Barrera, Federica Celegato, Marco Coisson, and Paola Tiberto. Influence of shape, size and magnetostatic interactions on the hyperthermia properties of permalloy nanostructures. *Scientific reports*, 9(1):1–12, 2019.
- [127] A Yamaguchi, S Nasu, H Tanigawa, T Ono, K Miyake, Ko Mibu, and T Shinjo. Effect of joule heating in current-driven domain wall motion. *Applied Physics Letters*, 86(1), 2005.
- [128] Danian A Dugato, Jeovani Brandão, Fanny Béron, Ricardo B da Silva, Samuel Flewett, David A Shapiro, Julio C Cezar, Lucio S Dorneles, and Thiago JA Mori. Proximity induced moment at pt/co interfaces and isolated skyrmion bubble stabilization at zero magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 566:170305, 2023.



- [129] Boyu Zhang, Anni Cao, Junfeng Qiao, Minghong Tang, Kaihua Cao, Xiaoxuan Zhao, Sylvain Eimer, Zhizhong Si, Na Lei, Zhaohao Wang, et al. Influence of heavy metal materials on magnetic properties of pt/co/heavy metal tri-layered structures. *Applied Physics Letters*, 110(1), 2017.
- [130] J Brandão, DA Dugato, RL Seeger, JC Denardin, TJA Mori, and JC Cezar. Observation of magnetic skyrmions in unpatterned symmetric multilayers at room temperature and zero magnetic field. *Scientific reports*, 9(1):4144, 2019.
- [131] Jaehak Yang, Claas Abert, Dieter Suess, and Sang-Koog Kim. Intrinsic dmi-free skyrmion formation and robust dynamic behaviors in magnetic hemispherical shells. *Scientific Reports*, 11(1):3886, 2021.