

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**



**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARRANJOS MAGNÉTICOS
EXTENSOS OBTIDOS POR LITOGRAFIA ÓPTICA DE ESCRITA
DIRETA**

CLAUDIO ABREU DE FRANÇA

Recife
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARRANJOS MAGNÉTICOS
EXTENSOS OBTIDOS POR LITOGRAFIA ÓPTICA DE ESCRITA
DIRETA**

Dissertação de mestrado apresentada por Claudio Abreu de França ao curso de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Eduardo Padrón Hernández

Co-Orientador: Prof. André Galembeck

Agência Financiadora: CNPq

Recife
2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno, CRB 4-1758

França, Claudio Abreu de.

Preparação e caracterização de arranjos magnéticos extensos obtidos por litografia óptica de escrita direta. / Claudio Abreu de França. – Recife: O Autor, 2013.
95f.: fig.; tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernandez
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais , 2013.
Inclui referências bibliográficas.

1. Magnetismo. 2. Materiais magnéticos. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Estrutura de domínio. I. Hernandez, Eduardo Padrón. (orientador). II. Título.

538

(22. ed.)

FQ 2013-38



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CLAUDIO ABREU DE FRANÇA

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARRANJOS MAGNÉTICOS EXTENSOS
OBTIDOS POR LITOGRAFIA ÓPTICA DE ESCRITA DIRETA”**

A Banca Examinadora composta foi composta pelos professores: EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ, do Departamento de Física da UFPE; ANTONIO AZEVEDO DA COSTA, do Departamento de Física da UFPE; e ERONIDES FELISBERTO DA SILVA JUNIOR, do Departamento de Física da UFPE; considera a Dissertação do candidato:

() APROVADA

() REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 18 de julho de 2013.

PROF. EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. ANTONIO AZEVEDO DA COSTA
2º EXAMINADOR

PROF. ERONIDES FELISBERTO DA SILVA JUNIOR
3º EXAMINADOR

À minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer verdadeiramente a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho chegasse a esta formulação final. Foram meses de trabalho intenso e de aprendizado inestimável. Começando pelos alicerces profissionais, devo este trabalho ao companheirismo e orientação intensa do professor Eduardo Padrón e demais professores que formam o Grupo de Magnetismo do Departamento de Física da UFPE: professores Alexandre Ricalde, Sérgio Rezende, Fernando Machado e em especial ao professor Antônio Azevedo que trabalhou na instalação da Sala Limpa onde foi desenvolvida a maior parte deste trabalho. Agradeço da mesma forma ao corpo de técnicos de laboratório que permitiram as caracterizações e análises de AFM e MEV, Sérgio e Tarsila. Agradeço ao apoio técnico recebido pelos colaboradores do CETENE e ao professor co-orientador André Galembeck pelos suportes prestados. Gostaria, agora, de agradecer aos meus familiares e amigos que me deram o suporte afetivo para encarar os desafios proporcionados por um trabalho de mestrado. Agradeço em especial à minha mãe, minha avó, meus irmãos, meus primos, meu tio e amigos. Uma menção especial eu dedico à minha namorada Janaina pela cumplicidade e pela paciência.

Agradeço às agências que deram apoio financeiro e que possibilitaram a realização deste trabalho. Ao CNPq, que me concedeu a bolsa de mestrado, e a todos os órgãos e instituições que possibilitaram a manutenção dos laboratórios e também à CAPES pelo reconhecimento e o apoio ao programa de Ciência de Materiais da UFPE.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

*"É melhor lançar-se à luta
em busca do triunfo, mesmo expondo-se ao insucesso, do que ficar na fila dos
pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, por viverem nessa
penumbra cinzenta de não conhecer vitória e nem derrota."*

Franklin D. Roosevelt

RESUMO

Este trabalho teve como principais objetivos a exploração e o controle da técnica de Litografia Óptica de Escrita Direta na preparação de arranjos magnéticos extensos e de boa qualidade. Foram preparadas microestruturas à base de Permalloy e realizamos a caracterização morfológica e magnética desses sistemas. Os objetos obtidos pela técnica de microlitografia foram círculos e elipsóides cujas dimensões se restringiram a alguns micrômetros e foram dispostos em uma matriz quadrada contendo milhares destes elementos. Além de utilizar o DWL66 da *HEIDELBERG instruments* para a fabricação das máscaras de fotoresina, também foi utilizado o *plasma etching* para a limpeza do substrato antes e depois do processo de escrita. A deposição do material magnético foi utilizando *magnetron sputtering DC*. Ainda na preparação, foi confeccionada uma câmara para iluminação das amostras, com o intuito de aperfeiçoar o processo de sensibilização da fotoresina e assim minimizar a presença de resíduos decorrentes da etapa de remoção pelo revelador. Para a caracterização estrutural das amostras foram feitas análises por microscopia óptica, microscopia de Força Atômica e microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas por essas técnicas revelaram arranjos extensos de boa qualidade e estruturas cujas dimensões e formas obedeciam à regularidade desejada, indicando a aplicabilidade da técnica e a confiabilidade em reproduzir estruturas. No que diz respeito à caracterização magnética, utilizou-se um Magnetômetro de Amostra Vibrante para obtenção de curvas de magnetização em função do campo aplicado.

Palavras-chave: Microlitografia, DWL, Arranjos magnéticos, VSM.

ABSTRACT

This work had as main objective the exploitation and control of technique Lithography Optics Direct Writing in the preparation of magnetic extensive arrangements, and of good quality, based on Permalloy microstructures as well as the subsequent morphology and magnetic characterization of these systems. The objects obtained by the technique of microlithography were circles and ellipsoids whose dimensions were restricted to a few micrometers and arranged in a square matrix containing thousands of elements. In addition to the equipment used to manufacture the masks, the DWL66 Heidelberg Instruments, was also used for the plasma etching cleaning the substrate and DC magnetron sputtering for the deposition of ferromagnetic material which consisted lithographic structures. Although the preparation, was fabricated a chamber illumination of samples, with the aim of improving the process of sensitization fotoresist and thus minimize the presence of residues from the step of removing the developer. For the structural characterization of the samples analyzes were performed by optical microscopy, atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The images obtained by these techniques revealed extensive good quality arrangements and structures whose dimensions and shapes obeyed the desired frequency, indicating the applicability of the technique and reliability in reproducing structures. With respect to the magnetic characterization, we used the vibrating sample magnetometer to obtain the magnetization curves as a function of applied field.

Keywords: Microlithography, DWL, magnetic arrays.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
μ_B	magnéton de Bohr
$\alpha_X, \alpha_Y, \alpha_Z$	Cosenos diretores
AFM	Antiferromagnético
AGM	<i>Alternating gradient magnetometer</i>
B	Constante de Bloch
D	Rigidez de ondas de spin
E-B	<i>Exchange-bias</i>
FAN	Energia de anisotropia
FC	<i>Field cooling</i>
FM	Ferromagnético
g	Fator de Landé
H_{AN}	Campo de anisotropia
H_C	Campo coercivo
H_{EB}	Campo de <i>exchange-bias</i>
J	Constante de troca
K_0, K_1, K_2	Constantes de anisotropia magnetocristalina
K_B	Constante de Boltzmann
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
M_R	Magnetização de remanência
M_S	Magnetização de saturação
MS	Mecano-síntese
ODS	<i>Oxide dispersion strengthened</i>
q	Vetor de ondas de spin
S	Spin total
T	Temperatura
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
XRD	Difração de raios-X
ZFD	<i>Zero field cooling</i>
A	Área
C	Constante de Curie
c	Velocidade da Luz
I	Corrente elétrica
h	Constante de Planck
G	Energia livre de Gibbs
e	Carga elétrica
J	Densidade de corrente
m_S	Momento angular de spin
m	Massa
V	Volume
V	Velocidade
λ	Comprimento de onda
p	Momento
R, r	Raio
s	Número quântico de spin

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 2.1 - No desenho (a) é representada a órbita de um elétron, no qual se suponha desprovido de spin, submetido à ação de um campo magnético H . Os momentos cinéticos e magnéticos são representados por vetores perpendiculares à órbita e com os sentidos opostos. No desenho (b) é representado um elétron sem movimento orbital, também com os momentos representados por vetores. Ambos precessionam o campo aplicado H com frequências ω_s e ω_l .

Figura 2.2 – Interação spin-órbita entre os momentos angulares orbital (L) e de Spin (S), resultando no momento angular total J . [Extraído de [12]]

Figura 2.3 – Curva da magnetização em função da temperatura de um material ferromagnético destacando-se o ponto de inflexão onde este elemento passa a se comportar como um material paramagnético, acima da Temperatura Curie, T_c .

Figura 2.4- Os Domínios Magnéticos são regiões de magnetização uniforme, dispostas aleatoriamente no interior de um material ferromagnético. Devido a esta configuração aleatória dos domínios o somatório dos momentos, do ponto de vista macroscópico, é nulo.

Figura 2.5- A parede de Domínio é uma região entre dois domínios distintos onde ocorre uma faixa de transição, da ordem de 10-5 cm, na qual há uma mudança relativamente abrupta da direção dos momentos magnéticos.

Figura 2.6 – Nas ilustrações acima, os momentos magnéticos, representados por setas, estão dispostos de maneira aleatória, (a), comportamento típico dos materiais paramagnéticos. Já nas figuras (b), (c) e (d), existe um ordenamento em relação a esses momentos, que define as características particulares dos materiais Ferromagnéticos, Antiferromagnéticos e Ferrimagnéticos, respectivamente.

Figura 2.7 – O ciclo de Histerese caracteriza um material ferromagnético e demonstra a dinâmica envolvida no movimento dos momentos magnéticos na medida em que um campo magnético externo é aplicado sobre o material, fornecendo várias informações a respeito da sua natureza e das suas características magnéticas.

Figura 2.8 – Na figura acima estão representadas as curvas características obtidas através da medida da magnetização em função do campo aplicado para cristais de ferro (a) e níquel (b). Em ambos os casos ficam claros as direções de fácil e difícil magnetização para estes elementos.

Figura 3.1 – Lei de Moore – curva obtida por Moore para demonstra a evolução na integração dos componentes em um chip em função dos anos de 59 e 75.

Figura 3.2- Principais etapas existentes na fabricação de microestruturas por Litografia. As palavras em negrito representam procedimentos opcionais. Extraída de [26].

Figura 3.3 – Fotoresiste (a) positivo e (b) negativo expostos à radiação luminosa em uma região determinada e removidos em seguida.

Figura 3.5 – Passo-a-passo do procedimento utilizado na fabricação das amostras obtidas neste trabalho. Extraído de [25*].

Figura 3.6 – Diagrama representando as diversas divisões referentes à técnica da Microlitografia. A Escrita Direta por laser foi a empregada neste trabalho e está destacada na figura acima.

Figura 3.7- Os dois tipos de microlitografia com o uso de máscaras (a) por contato, ou proximidade e (b) por projeção.

Figura 3.8 – Sistema óptico utilizado na técnica de microlitografia por ultravioleta extremo.

Figura 3.9 – ilustração esquemática da técnica de microlitografia com o uso de raios-x.

Figura 3.10 – Sistema representando a microlitografia por projeção de íons.

Figura 3.11 – Sistema de litografia Direta por feixe de elétrons

Figura 3.12- Figura esquemática representando o procedimento de Escrita direta por laser pelo equipamento DWL66.

*Figura 4.1 – Lamínulas utilizadas como substrato na preparação das amostras. Extraído de [**]*

Figura 4.2 – Cuba ultrassônica utilizada na limpeza das lamínulas.

Figura 4.3 – Formação de filme fino de fotoresina através de spin coating.

Figura 4.4 – Spin coater utilizado para a preparação dos filmes de fotoresina.

Tabela 4.1 – Lista de valores correspondentes aos parâmetros de velocidade e tempo possíveis para o equipamento de spin coating utilizado

Tabela 4.2 - Lista de valores correspondentes aos parâmetros de velocidade e tempo utilizados na preparação das amostras.

Figura 4.5 – cadeias representativas dos compostos (a) Diazoquinona e (b) Novolac.

Figura 4.6 – Curva obtida a partir de um perfilômetro relacionando a espessura do filme produzido pelo spin coating em função da velocidade angular de rotação.

Figura 4.7 – Chapa aquecedora utilizada para a etapa de soft bake.

Figura 4.8 – Figura esquemática demonstrando as etapas que antecedem a exposição da fotoresina ao laser.

Figura 4.9 – Capela contendo os equipamentos utilizados na etapa de preparação dos substratos.

Figura 4.10 – Foto do DWL66 instalado dentro da sala limpa do grupo de Magnetismo e Materiais magnéticos do DF-UFPE.

Figura 4.11 – Feixe de laser incidindo perpendicular ao plano do substrato.

Tabela 3 – Lista de cabeçotes de leituras utilizados pelo DWL66 e suas características

Tabela 4 – Parâmetros de escrita específicos para os diferentes tipos de cabeçote de leitura do DWL66.

Figura 4.12 – Sistema de interferometria que garante a precisão no funcionamento do DWL66.

Figura 4.13 – Sistema de movimentação e interferometria no equipamento DWL66 utilizado.

Figura 4.14 - Estrutura do projeto. Consiste em um mapa e um Job.

Figura 4.15 – O Mapa determina a localização dos padrões a serem transferidos para o substrato.

Figura 4.16- Diagrama representativo da relação entre os elementos que formam um projeto no DWL66. Extraído de [51]

Figura 4.17 - O software CONVERT transforma os arquivos .DXF, e outros, no formato .LIC que é aceito pelo DWL66.

Figura 4.18 – Interface gráfica do A9CAD

Figura 4.19 – Remoção da fotoresina exposta ao laser por meio de uma solução aquosa de Hidróxido de potássio.

Figura 4.20 – Distribuição da intensidade do feixe de laser sobre o fotoresiste. (a) em uma situação real e (b) em uma situação ideal.

Figura 4.21 – (a) Esquema representando o funcionamento do Plasma etch e (b) o equipamento utilizado durante a preparação das amostras.

Figura 4.22 – (a) o magnetron sputtering utiliza ímãs permanentes para o confinamento do plasma; (b) magnetron sputtering utilizado na deposição dos filmes de Permalloy.

Figura 4.23 – Câmara de iluminação projetada para etapa de lift-off.

Figura 4.24– Disposição dos círculos dentro do arranjo da amostra C1305132x2

Figura 4.25 – Imagem de microscopia óptica para a amostra C1305132x2. O aumento é de 100x.

Figura 4.26 – Imagem de microscopia óptica para a amostra C1305132x2. O aumento é de 50x.

Figura 4.27 – Imagem de microscopia óptica com a técnica de campo escuro para a amostra C1305132x2. O aumento é de 100x.

Figura 4.28- (a) Detector FM captando o sinal de elétrons secundários e retroespalhados da amostra. (b) Equipamento JEOL JSM-5900 utilizado na obtenção das imagens.

Figura 4.29 – Imagem de MEV com resolução de 1500x evidenciando a regularidade no formato e na disposição das estruturas que compõem o arranjo.

Figura 5.1 – VSM utilizado na obtenção das curvas de histerese das amostras obtidas.

Figura 5.2 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 90 graus

Figura 5.3 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 60 graus

Figura 5.4 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 30 graus

Figura 5.5 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 90 graus

SUMÁRIO

1. Introdução	13
Objetivos Específicos	16
2. Conceitos Básicos sobre Magnetismo	18
2.1 Introdução	18
2.2 Origens atômicas do Magnetismo dos Materiais	18
2.4 Tipos de magnetismo	22
2.4.1 Materiais Ferromagnéticos e Formação de Domínios Magnéticos	24
2.4.2 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	27
2.5 Curvas de Histerese	28
2.6 Energia de Zeeman e Anisotropias Magnéticas	30
2.6.1 Anisotropia Magnetocristalina.....	30
2.6.2 Anisotropia Magnetoelástica ou de Magnetostricção	32
2.6.3 Energia Zeeman e Anisotropia Magnetostática	32
2.6.4 Anisotropia de Superfície.	34
3. Preparação de arranjos magnéticos - Microlitografia	36
3.1 Introdução	36
3.2 Técnicas de Microlitografia	41
3.2.1 Microlitografia através de Máscaras	43
i. Litografia por ultravioleta (UV).....	43
ii. Litografia por raios-X.....	45
iii. Litografia por projeção de elétrons e projeção de íons	45
3.2.2 Microlitografia por Escrita Direta.....	46

i. Litografia de Escrita Direta por feixe de elétrons.....	46
ii. Litografia de Escrita Direta por laser	47
4. Otimização de parâmetros no DWL. Preparação e caracterização das amostras	50
4.1 Introdução	50
4.2 Preparação dos Substratos.....	50
i. Substrato e Limpeza.....	50
ii. <i>Spin coating</i> da Fotoresina	52
iii. Soft Bake	56
4.3 DWL66.....	58
4.4 Removedor ou <i>Development</i>	66
4.4.1 Plasma <i>Etch</i>	68
4.4.2 <i>Magnetron Sputtering</i>	70
4.5 Análises das amostras por Imagens de microscopia.	72
4.5.1 Círculos (C1305132x2).....	72
4.5.2 Elipsoides (R1305132x2)	78
Capítulo 5. Caracterização Magnética dos Arranjos	81
5.1 Caracterização Magnética dos Arranjos.....	82
Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros	90
Referências Bibliográficas.....	92

1. Introdução

O estudo do magnetismo e dos materiais magnéticos tornou-se de fundamental importância para físicos, cientistas de materiais e engenheiros, pois, além de propiciar embasamento seminal nas explicações de fenômenos intrínsecos ao magnetismo, está na base do desenvolvimento e fabricação de dispositivos eletrônicos que fomentam o progresso da indústria de tecnologia moderna. Atualmente um grande número de equipamentos, que vão de *mainframes*, computadores pessoais, *smartphones*, além de motores, atuadores, transformadores e demais componentes eletromagnéticos e magneticomecânicos usam, de alguma forma, materiais magnéticos “duros” ou “moles” em seu princípio de funcionamento. Por outro lado, o advento e aperfeiçoamento das diversas técnicas de fabricação de microestruturas magnéticas possibilitou a rápida expansão da capacidade de armazenamento de informações em discos rígidos e também na melhor *performance* de microcircuitos integrados (*chips*), que também têm seus princípios de funcionamento no magnetismo de materiais magnéticos e de semicondutores. O processo de miniaturização de circuitos eletrônicos só foi possível devido ao desenvolvimento de diversas técnicas de litografia que permitem uma alta eficiência de fabricação desses componentes, propiciando a reprodução de padrões com dimensões bastante reduzidas (na faixa de nanômetros) e com boa precisão. Além da aplicação comercial, a micro e nanolitografia permitiu um avanço considerável em Pesquisa e Desenvolvimento nos mais diversos campos do conhecimento. Tipicamente, a metodologia empregada nos vários tipos de micro/nano litografia consiste na exposição controlada de uma região de um substrato sensível a um determinado tipo de agente. Posteriormente veremos que este agente pode ser radiação luminosa, feixe de elétrons, feixe de íons, etc. A região sensibilizada pode então ser removida, seja através de solventes químicos ou por “ataque” com plasma. Em seguida o material desejado, para estudo ou fabricação, é depositado nos espaços que foram gerados pela remoção. Veremos também que esta deposição pode acontecer por processos químicos (Eletrólise, CVD, etc.) ou físicos (*sputtering*, etc.) e vai determinar parâmetros importantes como composição, dimensões e espessura das estruturas geradas.

Um dos objetivos principais deste trabalho consistiu na fabricação de arranjos de microestruturas magnéticas de Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) por meio da técnica de litografia

denominada *DWL – Laser Write*, que é a litografia feita por Escrita Direta através de laser, bem como a caracterização estrutural e magnética das amostras obtidas. A análise estrutural foi feita por imagens de microscopia óptica, de Microscópio Eletrônico de varredura e por AFM. Já a caracterização magnética foi feita através da análise de curvas de magnetização obtidas por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), além de medidas preliminares de magneto-resistência.

Na literatura, diversos trabalhos têm abordado a fabricação de arranjos de estruturas magnéticas de larga dimensão ^[1], em escalas submicro e nanométricas, com o objetivo de analisar e entender melhor a configuração de domínios magnéticos e o processo de reversão da magnetização nesse tipo de estrutura. O acoplamento magnético entre os elementos que formam o arranjo e as propriedades de magnetotransporte também têm sido intensamente pesquisados ^[2,3]. O potencial de aplicação desses arranjos em memórias de acesso randômico com grande densidade de armazenamento, bem como em sensores magnéticos têm despertado grande interesse de pesquisadores teóricos e experimentais. Em particular, arranjos de círculos compostos por materiais ferromagnéticos, tais como cobalto ^[3,4] e Permalloy ^[2, 5,6] têm sido fabricados e diversos métodos de investigação magnética têm sido empregados para melhor entender a dinâmica de magnetização dessas estruturas. Dentre esses métodos podemos citar o Espalhamento Brillouin ^[7], Microscopia de Lorentz ^[8], SQUID ^[9] e, como é o caso deste trabalho, por medidas de VSM ^[5].

Em geral, o comportamento magnético de um arranjo está condicionado pelas propriedades intrínsecas e extrínsecas dos componentes individuais, pela sua história magnética e pelas interações entre eles. À medida que as dimensões dos objetos diminuem os mecanismos de inversão da magnetização e, portanto, as propriedades magnéticas do sistema variam e tornam o magnetismo mais complicado. Apresentamos aqui arranjos de discos com 2 micrômetros de diâmetro e de elipsóides com dimensões de 1 e 4 micrômetros em seus eixos menores e maiores, respectivamente. Estas estruturas se encontram dispostas em uma rede quadrada e distanciadas em 2 micrômetros entre si. A deposição da liga de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ foi feita utilizando *magnetron sputtering* DC com parâmetros de crescimento bem controlados. A altura de 30 nm dos objetos em relação ao substrato foi medida através de um perfilômetro e por AFM comprovando a calibração do equipamento de deposição. As características magnéticas

dos nossos sistemas são dependentes, principalmente, da espessura e largura dos objetos, bem como do seu formato já que isto condiciona o papel das interações entre os momentos magnéticos do material.

Esta dissertação está dividida em um capítulo introdutório onde se apresenta uma vista geral desta pesquisa, Capítulo 1. Uma breve revisão teórica dos principais conceitos sobre materiais magnéticos que permeiam os fenômenos observados nos nossos resultados foi realizada no Capítulo 2. No Capítulo 3 são apresentadas as técnicas utilizadas na preparação de arranjos magnéticos com foco na técnica utilizada por nós para obtenção das amostras estudadas neste trabalho. Em seguida, no Capítulo 4, é detalhado o procedimento experimental que levou à obtenção das amostras utilizadas no trabalho, bem como os resultados das caracterizações estruturais. Por fim apresentamos e discutimos os resultados obtidos para cada tipo de amostra no Capítulo 5 e relatamos as conclusões oriundas das análises.

Objetivos Específicos

Com a finalidade de estabelecer uma rota clara do nosso trabalho, definimos objetivos no início da pesquisa que foram abordados durante o decorrer das experiências. Uma vez que foram atingidos, realizamos experiências paralelas que nos levaram a conhecer melhor os sistemas fabricados. Desta forma os objetivos específicos deste trabalho foram:

- 1) Conhecer o funcionamento do sistema DWL da Heidelberg com a finalidade de ser utilizada a técnica para fabricar objetos micrométricos.
- 2) Procurar parâmetros de fabricação dadas as nossas condições de operação no laboratório.
- 3) Fabricar máscaras de foto-resina com arranjos extensos de elipsoides a fim de verificar a qualidade das bordas e a regularidade dos arranjos.
- 4) Utilizar as máscaras fabricadas com o objetivo de obter elipsoides magnéticos arranjados em estruturas quadradas.
- 5) Realizar medidas por MEV e de magnetometria com a finalidade de caracterizar os objetos magnéticos obtidos.

Capítulo 2. Conceitos Básicos sobre Magnetismo

2. Conceitos Básicos sobre Magnetismo

Um dos nossos objetivos neste trabalho é estudar as estruturas magnéticas fabricadas. Desta forma, este capítulo tem por objetivo fazer uma breve revisão de alguns dos principais aspectos do magnetismo de pequenos objetos. Isto é de grande importância para o entendimento dos resultados presentes no trabalho. Conceitos como Momento magnético, tipos de magnetismo, Ciclos de Histerese, entre outros, são abordados.

2.1 Introdução

Acredita-se que foram os chineses os primeiros a utilizar de maneira prática um dos fenômenos associados aos materiais magnéticos. Com um pedaço de magnetita (Fe_3O_4) apoiado sobre um suporte flutuante na água, os chineses faziam deste aparato uma bússola rudimentar, projetando assim sua capacidade de navegação para locais cada vez mais distantes, abaixo da linha do equador. Os chineses se referiam à magnetita como *Shao shih* ou *tzhu shih*, significando “a pedra do amor” (daí o termo francês *l'aimant*, atração ou amizade, para o ímã). Isso tudo há mais de três mil anos. A palavra de origem inglesa *magnet* advém de *Magnesia*, nome de uma região no antigo oriente médio, onde hoje se localiza a Turquia, onde há relatos sobre os primeiros minérios com características magnéticas^[10]. Durante muito tempo o magnetismo ficou reduzido a aplicações pontuais até que Oersted descobrisse, em 1820, que uma corrente elétrica gera um campo magnético ao seu redor, dando um grande impulso e retomando as pesquisas nesta área. Apesar de um grande número de físicos famosos terem abordado o magnetismo do ponto de vista teórico (Gauss, Maxwell e Faraday) é principalmente no século 20, com o advento da mecânica quântica, que os cientistas conseguem uma descrição mais correta dos materiais magnéticos o que contribuiu para os fundamentos da tecnologia moderna. Qual é a origem microscópica do magnetismo nos materiais? O que é o momento magnético atômico? Estes e outros conceitos serão apresentados a seguir.

2.2 Origens atômicas do Magnetismo dos Materiais

A teoria dos fenômenos magnéticos tem por base a existência do momento magnético do átomo. A origem deste momento magnético é devida, por um lado, ao

movimento dos elétrons ao redor do núcleo atômico e, por outro, a uma propriedade do próprio elétron, o *spin*. A contribuição do movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo, sob diversos aspectos pode ser comparado a uma corrente circular. Em um átomo, o momento magnético associado ao elétron em órbita, μ_l , aponta na mesma direção que o momento angular, L , e é perpendicular ao plano da órbita. Ambos estão relacionados proporcionalmente pela seguinte equação;

$$\mu_l = \gamma_l L \quad (2.1)$$

onde γ_l é uma constante chamada de *razão giromagnética* (*gyromagnetic ratio*) a qual, de acordo com a teoria eletromagnética, é igual a $-e/2m_e$. Como o momento angular orbital é quantizado em unidades de $\hbar$, para a expressão (2.1) é possível expressar este momento magnético em unidades de;

$$\mu_B = -e\hbar/2m_e \quad (2.2)$$

Sendo μ_B o *magnéton de Bohr*, que é a unidade quântica elementar do momento magnético atômico.

A segunda contribuição do elétron para o momento magnético total do átomo advém do análogo de o mesmo "agir como uma esfera que gira sob o próprio eixo", resultando no aparecimento de um momento angular intrínseco. A grandeza, denominada *spin* do elétron, é quantizada e tem associado também a um momento magnético intrínseco, μ_s . Da mesma forma, o momento magnético de *spin* é relacionado com o momento angular, S , através da seguinte expressão;

$$\mu_s = \gamma_s S = 2s^* \mu_B \quad (2.3)$$

Onde $s = \pm 1/2$ e γ_s é a constante giromagnética de *spin* cujo valor é, $-2\frac{e}{2m_e}$, o dobro da correspondente ao movimento orbital. A soma desses dois tipos de momentos é que dá origem ao momento magnético total de um átomo, μ :

$$\mu = \mu_l + \mu_s = \frac{\mu_B}{\hbar} (L + 2S) \quad (2.4)$$

Os dois tipos de momentos magnéticos estão representados na Figura 2.1 num diagrama vetorial.

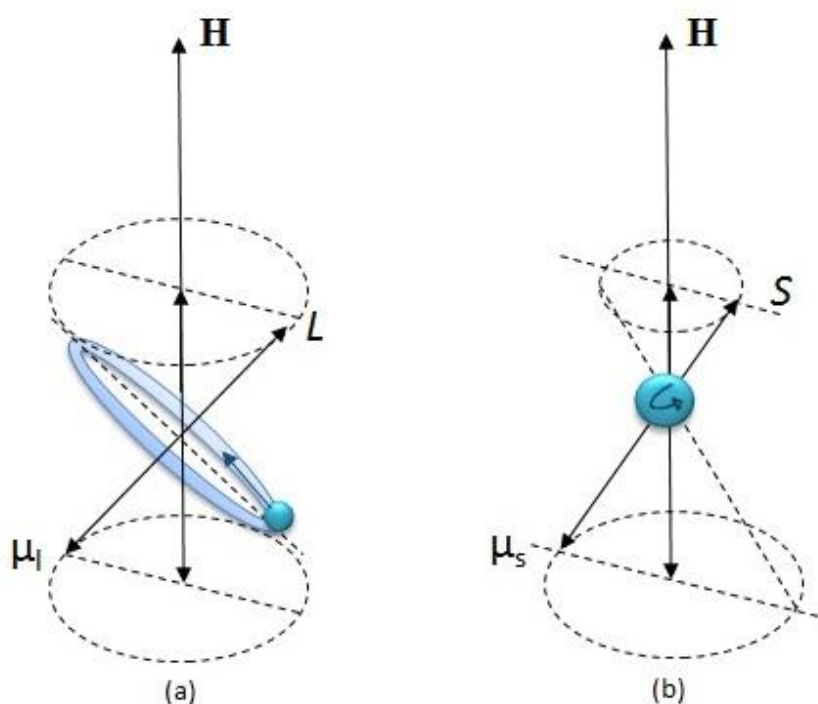


Figura 2.1 - No desenho (a) é representada a órbita de um elétron, no qual se suponha desprovido de spin, submetido à ação de um campo magnético H . Os momentos angulares e magnéticos são representados por vetores perpendiculares à órbita e com os sentidos opostos. No desenho (b) é representado um elétron sem movimento orbital, também com os momentos representados por vetores. Ambos precessionam o campo aplicado H com frequências ω_s e ω_l .

Ambos os momentos podem realizar um movimento de precessão ao redor de um campo aplicado H com frequências $\omega_l = \gamma_l \cdot H$ e $\omega_s = \gamma_s \cdot H$, respectivamente, como demonstrado por Larmor. Como o elétron possui os dois "movimentos", de forma simultânea, o que ocorre é um *acoplamento spin-órbita* (Figura 2.2), fazendo com que ambos os momentos realizem uma precessão, de mesma velocidade e sentido, ao redor do vetor resultante dos momentos cinéticos ^[10-15].

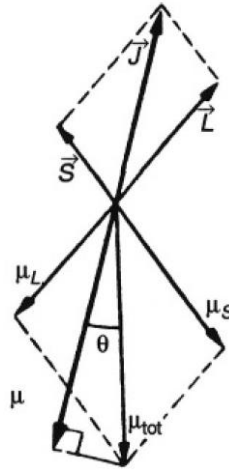


Figura 2.2 – Interação spin-órbita entre os momentos angular orbital (L) e de Spin (S), resultando no momento angular total J . [Extraído de [12]]

2.3. Magnetização

Vamos considerar um volume V , finito, de um material magnetizado. Cada elemento de volume dV contém um momento dipolar magnético médio, $d\vec{\mu}$;

$$\vec{\mu} = \vec{M} dV \quad (2.3)$$

Onde M é o momento magnético por unidade de volume ou a *Magnetização*, cuja unidade é weber por metro cúbico (MKS) ou, no CGS, emu por centímetro cúbico. Se tivermos um sólido que contenha moléculas com momentos magnéticos μ_i , então a magnetização média deste objeto será dada por;

$$\vec{M}(r) = \sum_i N_i \langle \vec{\mu}_i \rangle \quad (2.4)$$

Sendo N_i é o número médio de moléculas por unidade de volume e $\langle \mu_i \rangle$ é o valor médio dos momentos de dipolo de cada molécula.

Sabe-se, da observação experimental, que todo material submetido a um campo magnético externo H , adquire um momento magnético. Na maioria dos materiais M é diretamente proporcional ao campo aplicado, ou seja;

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.5)$$

Sendo o coeficiente de proporcionalidade χ chamado de susceptibilidade magnética do material. As equações de Maxwell em meios materiais são usualmente escritas para o vetor *indução magnética*, B , como;

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \gamma_B \vec{M}) \quad (2.6)$$

Onde γ_B é um fator de notação introduzido por Brown¹ para incluir diferentes sistemas de unidade. Em particular, $\gamma_B = 1$ no SI, enquanto o mesmo vale 4π no CGS. Fazendo as devidas substituições nas equações acima se obtém o seguinte resultado para $\vec{B}$:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.7)$$

e,

$$\mu = \mu_0 (1 + \gamma_B \chi) = \mu_0 \mu_r \quad (2.8)$$

é conhecida como permeabilidade magnética do meio. Um material é classificado como “paramagnético” se $\chi > 0$, isto é, $\mu_r > 1$ e será “diamagnético” se $\chi < 0$, ou seja, $\mu_r < 1$. O diamagnetismo não é o resultado de nenhum alinhamento pré-existente dos momentos magnéticos, e sim uma resposta dos elétrons para um campo magnético aplicado (explicados pela Lei de Faraday e de Lei de Lenz) e é uma característica presente em todos os materiais ^[15-19].

2.4 Tipos de magnetismo

A maneira como os momentos magnéticos atômicos estão acoplados entre si determina uma das formas de classificação dos materiais no magnetismo. Em um dos

¹ William Fuller Brown, Jr. (21 de Outubro 1904-1983) foi um físico americano que desenvolveu as bases da teoria do micromagnetismo, que teve inúmeras aplicações em física e engenharia. Ele publicou três livros: *Magnetostatic Principles in Ferromagnetism*, *Micromagnetics*, e *Magnetoelastic Interactions*.

casos, estes momentos podem estar dispostos aleatoriamente no caso em que não podem interagir entre eles. Neste caso a soma vetorial de todos os momentos é zero, resultando em uma magnetização total nula quando não há campo aplicado. Existe o caso em que os momentos podem estar parcialmente alinhados quando o material é submetido a um campo magnético externo H . Este comportamento produz uma fraca magnetização, caracterizando o material como “paramagnético”. Existem materiais nos quais os momentos interagem fortemente, devido a interações de troca, condicionando um autoalinhamento dos dipolos atômicos mesmo sem existir um campo magnético externo. Este comportamento define materiais que possuem certo ordenamento, os mais conhecidos na literatura são os **ferromagnéticos**, os **antiferromagnéticos** e os **ferrimagnéticos**. No tópico seguinte falaremos brevemente acerca de cada um deles.

2.4.1 Materiais Ferromagnéticos e Formação de Domínios Magnéticos

Materiais ferromagnéticos são caracterizados por terem um extenso ordenamento dos seus momentos atômicos, inclusive na ausência de campo magnético externo. Esse ordenamento espontâneo pode desaparecer quando o material ferromagnético é submetido a uma temperatura acima de um valor determinado, a *Temperatura de Curie* (T_c), a partir da qual passa a se comportar como um material paramagnético (Figura 2.3).

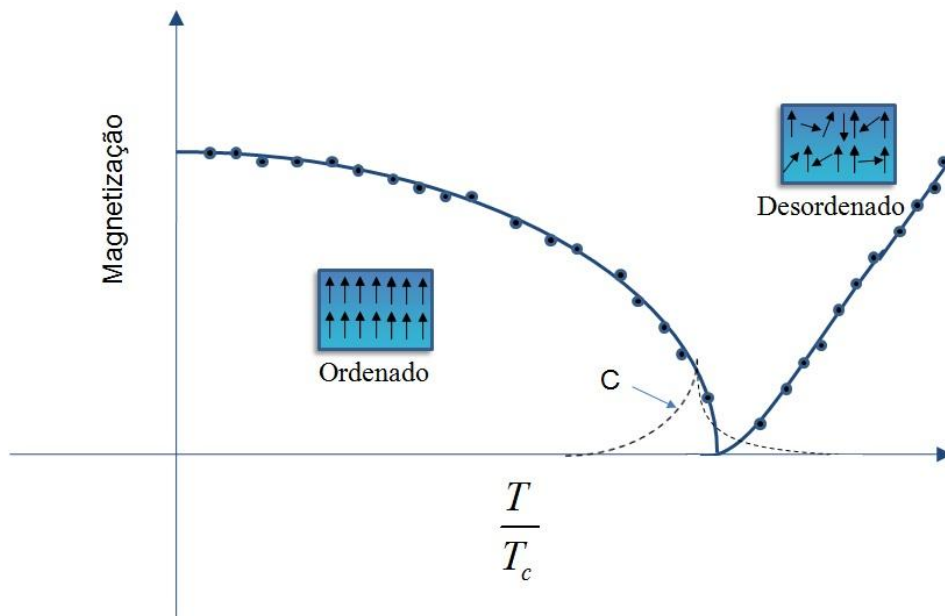


Figura 2.3 – Curva da magnetização em função da temperatura de um material ferromagnético destacando-se o ponto onde este elemento passa a se comportar como um material paramagnético, acima da Temperatura Curie, T_c .

Num gráfico como o mostrado acima é possível se obter também a Temperatura de Curie, T_c . A constante de Curie, C , se relaciona com a susceptibilidade magnética e pode ser obtida a partir da equação conhecida como *Lei de Curie-Weiss*:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.9)$$

Mas, de onde vem a energia que mantém os momentos magnéticos alinhados nos materiais ferromagnéticos? Por que o efeito térmico não é forte o suficiente a ponto de

causar um desordenamento dos dipolos nesses materiais? Pierre Weiss² trabalhou durante um bom tempo no intuito de resolver estes questionamentos e por fim, em 1907, sugeriu que nos materiais ferromagnéticos deveria existir um “campo molecular” interno, H_{molec} , forte o bastante para manter o alinhamento dos dipolos magnéticos, sobrepondo inclusive à agitação térmica^[20]. A origem deste forte campo que permite a coesão entre os dipolos permaneceu um mistério até que Heisenberg³ introduziu, em 1928, o conceito de *interação de troca* ($S_i \cdot S_j$)^[21]. Neste trabalho, Heisenberg demonstrou como este campo interno pode crescer como resultado da interação quântica existente entre os *spins* atômicos. O termo de troca de Heisenberg, como ficou conhecido, é representado por um componente no Hamiltoniano com as características a seguir:

$$H_{exch} = -\sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

Na equação 2.10, o somatório se estende por todos os pares de spins na rede cristalina e a constante J depende de vários fatores, entre eles a distância entre os átomos i e j . Este tipo de interação depende fortemente da distância e para cálculos se tomam normalmente os primeiros vizinhos. A energia de troca será mínima em materiais cujos momentos se dispõem paralela (Ferromagnéticos) ou antiparalelamente (Antiferromagnéticos) e é a responsável pelo alinhamento.

A principal pergunta que surgiu logo após a *Teoria do campo molecular*, como ficou conhecida a hipótese de Weiss, foi a de como os materiais ferromagnéticos, mesmo tendo um campo interno tão forte, nem sempre se atraem – ou se repelem – entre si, como acontece com os ímãs permanentes. Foi o próprio Weiss quem formulou uma hipótese adicional para este fato, postulando a existência de *Domínios Magnéticos* (Figura 2.4). Esses domínios seriam regiões de aproximadamente 0,1 μm nos quais todos os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente. Estas direções de

² Pierre-Ernest Weiss (25 de março de 1865 - 24 de outubro de 1940) foi um físico francês que desenvolveu a teoria dos Domínios magnéticos do ferromagnetismo em 1907, além de outras contribuições nesta área.

³ Werner Karl Heisenberg (05 de dezembro de 1901 - 1 de Fevereiro de 1976) foi um físico teórico alemão que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1932 pela sua contribuição na formulação da mecânica quântica.

alinhamento dentro de um determinado Domínio são determinadas pela energia de anisotropia do material. Os diferentes tipos de anisotropia serão vistos posteriormente.

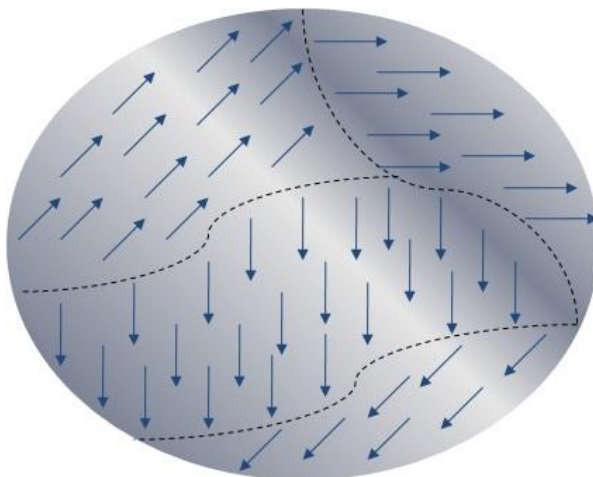


Figura 2.4- Os Domínios Magnéticos são regiões de magnetização uniforme, dispostas aleatoriamente no interior de um material ferromagnético. Devido a esta configuração aleatória dos domínios o somatório dos momentos, do ponto de vista macroscópico, é nulo.

Para sustentar a teoria, os domínios ainda estariam separados um dos outros por estruturas conhecidas como *Paredes de domínios*, dentro das quais a orientação dos momentos muda de maneira relativamente abrupta dentro de uma faixa que varia de 10 a 100 nm (Figura 2.5). Este fato foi descrito pela primeira vez por F. Bloch^[22] em artigo publicado em 1932 onde demonstrou que a estrutura da parede de domínio tem o intuito de minimizar a energia livre magnética do sistema. Quando um campo magnético externo é aplicado sobre um material ferromagnético, aqueles Domínios cujas orientações se aproximam da direção deste campo tendem a crescer. Isto é devido a um movimento das paredes de Domínio cuja dinâmica é bastante complexa. As Paredes de Domínio adjacentes com orientações antiparalelas podem ser classificadas em dois tipos distintos: Paredes de Bloch ou Paredes de Néel, de acordo com a direção do vetor magnetização e o plano da Parede durante a movimentação^[23,24,25]. Num material que tenha sido aquecido acima da temperatura de Néel sem a presença de campo magnético, e depois resfriado até se tornar ferromagnético, as magnetizações de cada domínio apresentam diferentes orientações, de forma que, quando analisados a soma total dessas magnetizações parciais se anula. Com isso, Weiss mais uma vez dava uma resposta qualitativa para o comportamento observado nos materiais ferromagnéticos.

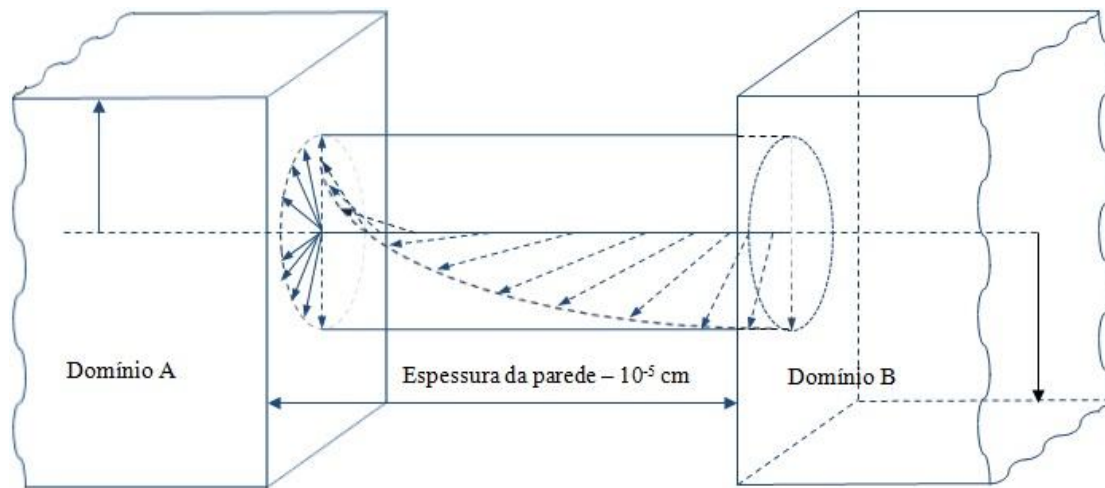


Figura 2.5- A parede de Domínio é uma região entre dois domínios distintos onde ocorre uma faixa de transição, da ordem de 10^{-5} cm, na qual há uma mudança relativamente abrupta da direção dos momentos magnéticos.

Os conceitos de Domínios magnéticos e Paredes de domínios são essenciais para o bom entendimento, ao menos qualitativo, da curva obtida quando fazemos $B \times H$ em materiais ferromagnéticos. Antes de analisarmos o comportamento desta curva, fecharemos a classificação dos materiais magnéticos com uma breve explicação sobre materiais Antiferromagnéticos e Ferrimagnéticos.

2.4.2 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Em alguns materiais com ordenamento espontâneo os momentos magnéticos se alinham em arranjos cujas orientações são antiparalelas, resultando em um somatório nulo do momento total. Estes materiais são conhecidos como Antiferromagnéticos. Quando duas redes antiferromagneticamente acopladas em um material, têm momentos magnéticos cujas naturezas são diferentes – usualmente porque diferentes espécies são encontradas em sítios diferentes – a somatória dos momentos não é nula, resultado em uma magnetização diferente de zero. Tais materiais são chamados de Ferrimagnéticos [26,27]. A Figura 2.6 ilustra um esquema unidimensional da disposição dos momentos nos materiais paramagnéticos (a), quando não há ordenamento, bem como nos três tipos citados anteriormente, onde há ordenamento magnético preexistente ((b), (c) e (d)).

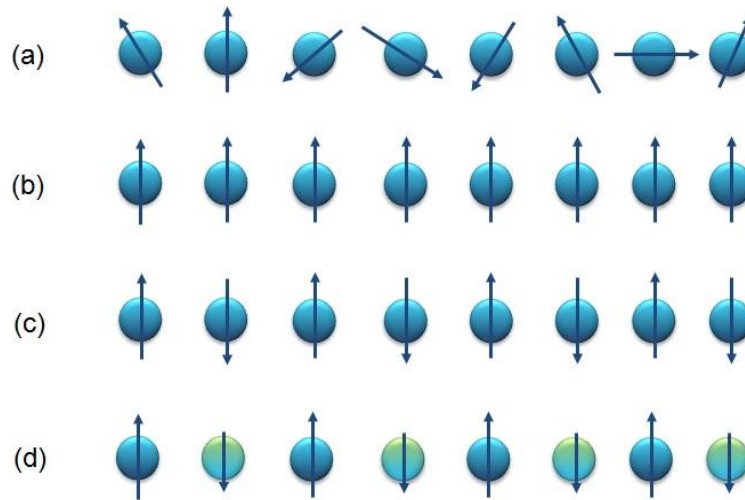


Figura 2.6 – Nas ilustrações acima, os momentos magnéticos, representados por setas, estão dispostos de maneira aleatória, (a), comportamento típico dos materiais paramagnéticos. Já nas figuras (b), (c) e (d), existe um ordenamento em relação a esses momentos, que define as características particulares dos materiais Ferromagnéticos, Antiferromagnéticos e Ferrimagnéticos, respectivamente.

2.5 Curvas de Histerese

Considere um material ferromagnético em seu estado desmagnetizado ($B = 0$ e $H = 0$). A aplicação de um campo magnético fraco produz o movimento das paredes de domínio e expande o volume daqueles domínios que têm a componente de magnetização mais alinhada com a direção do campo H aplicado. O campo de indução inicial B produzido em resposta à H define a permeabilidade magnética inicial, $\mu_i = (B/H)_{H \rightarrow 0}$. Em campos muito altos B aumenta abruptamente e a permeabilidade atinge o seu valor máximo $\mu_{máx}$. Com o progressivo aumento do campo externo aplicado, como resposta, acontece uma movimentação nas paredes de domínio do material com o intuito de alinhar os momentos magnéticos dos diferentes domínios na direção de H . Este comportamento é decorrente da tentativa de minimizar a energia potencial $-M.B$. Quando o campo atinge um valor suficientemente alto, o movimento das paredes e a rotação dos momentos cessam. Neste momento atinge-se a *Saturação magnética*, B_s :

$$B_s = \mu_0(H + M_s) \quad (2.11)$$

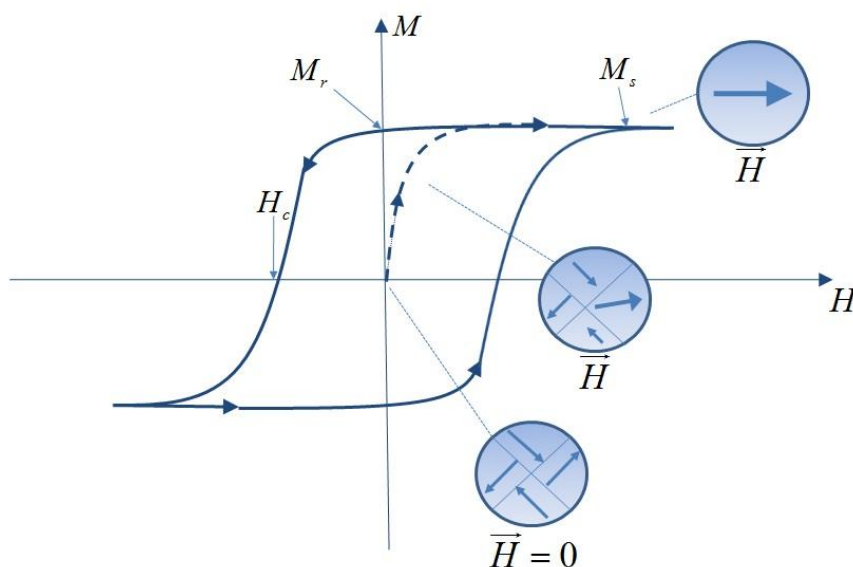


Figura 2.7 – O ciclo de Histerese caracteriza um material ferromagnético e demonstra a dinâmica envolvida no movimento dos momentos magnéticos na medida em que um campo magnético externo é aplicado sobre o material, fornecendo várias informações a respeito da sua natureza e das suas características magnéticas.

Diminuindo a magnitude do campo externo aplicado, a magnetização começa a girar de volta ao sentido de sua direção de fácil magnetização. Inicialmente esse movimento ocorre de modo reversível e com poucas perdas energéticas. À medida que o campo H continua a diminuir as paredes de domínio começam a se mover "para trás em toda a amostra". Este deslocamento das paredes de domínio, provocado tanto pela diminuição ou pelo aumento do campo H , provoca uma perda energética (*Barkhausen jumps*) tornando o processo irreversível e tendo por consequência o fenômeno conhecido por *Histerese*. Para processo repetitivo de aumento e diminuição do campo externo, mesmo em estado de equilíbrio termodinâmico do sistema, o resultado da curva $B \times H$ é conhecido como ciclo de Histerese como mostrado na Figura 2.7. A indução e a magnetização existentes na amostra após o campo aplicado ser reduzido a zero são chamadas de Indução residual, B_r , e *Magnetização remanente*, M_r , respectivamente. O campo contrário necessário para zerar o valor de B_r é conhecido como *Campo coercivo ou coercitivo*, H_c . Esta medida é um ótimo parâmetro para distinguir materiais magnéticos que são de fácil magnetização (*soft magnetic materials*) daqueles cuja magnetização se dá de maneira mais difícil (*hard magnetic materials*)^[28,29].

2.6 Energia de Zeeman e Anisotropias Magnéticas

Na seção 2.4.1 foi dito que a estrutura de Paredes de Domínio surge como forma de minimizar a energia magnética. Esta energia, na verdade, é composta por várias contribuições que diferem de acordo com sua origem. Uma delas é a energia de troca, existente entre momentos magnéticos vizinhos e que já foi apresentada naquela mesma seção. Um segundo termo energético é originado pelo campo externo aplicado e é conhecido como *Energia de Zeeman*. Podemos ter também outros termos, por exemplo, *Magnetocristalina*, *Magnetoelástica* e *Magnetostática*. A competição destas energias determina o formato da curva de Histerese num material ^[30].

Nem todos os materiais apresentam na sua estrutura interna o mesmo comportamento em todas as direções. Este fato é conhecido na Física como anisotropia, que no caso das interações magnéticas são denominadas de anisotropias magnéticas. Estas anisotropias podem ser divididas em duas categorias, de acordo com a sua origem física: Anisotropias causadas pelo acoplamento *Spin – órbita*, casos da *Anisotropia Magnetocristalina* e da *Anisotropia Magnetoelástica*. A outra fonte de anisotropias é devido ao acoplamento dipolar e é responsável pela *Anisotropia de Forma* e pela *Anisotropia de Superfície*. Faremos uma breve descrição de cada uma delas a seguir.

2.6.1 Anisotropia Magnetocristalina

O termo *Anisotropia*, quando associado a fenômenos físicos, é devido ao fato de termos grandezas que mudam seu comportamento quando verificamos diferentes direções, isto é, dependem fortemente de ângulos ou direções. No caso específico de materiais magnéticos é comum se observar uma direção preferencial na qual o objeto é mais facilmente magnetizado quando da aplicação de um campo magnético. Este comportamento é chamado *Anisotropia magnética*. Em outras palavras, a energia de um sólido magnético é dependente da orientação da magnetização. Desse modo, é conveniente escrever a magnetização M em função de sua orientação medida desde um referencial dado, digamos o campo magnético como

$$M = M_s [\sin(\theta) \cos(\varphi) e_x + \sin(\theta) \sin(\varphi) e_y + \cos(\theta) e_z] \quad (2.12)$$

Deixando clara a dependência de M com respeito às direções do campo aplicado.

A energia Magnetocristalina, E_A , tem sua origem na interação spin-órbita, cujo resultado é o acoplamento entre os momentos magnéticos e o campo que surge devido à estrutura do cristal. Geralmente a equação que rege o comportamento desta energia é escrita como uma série de potências dos cossenos diretores ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) da magnetização em relação aos eixos cristalinis (x, y, z) (eq. 2.13)^[31,32] ;

$$E_A = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\substack{m,n \\ m+n \leq N}} K(N, m, n) \alpha_1^m \alpha_2^n \alpha_3^{N-m-n} \quad (2.13)$$

Onde $K(N, m, n)$ são as constantes de anisotropia e usualmente se utilizam somente os dois primeiros termos não nulos. O que acontece é que o forte campo molecular, como já foi visto, origina uma interação de troca direta entre spins de átomos vizinhos que os orientam de acordo com as direções do cristal. Esta interação compete com as outras formas de energia mencionadas anteriormente. A simetria da estrutura da rede cristalina, entretanto, afeta os processos de troca, fazendo que existam determinados eixos preferenciais de magnetização. Esta preferência na orientação dos momentos magnéticos é chamada de anisotropia magnetocristalina, que é mínima quando os momentos magnéticos estão orientados ao longo desses eixos preferenciais no cristal. A Energia Magnetocristalina pode apresentar vários mínimos dependendo da simetria cristalina, mas a uniaxial e a cúbica cobrem a maioria dos casos.

Como exemplo de anisotropia magnetocristalina pode-se citar àquela presente em um cristal de Níquel (Cúbica de Face Centrada - *FCC*), onde o eixo [111] define o eixo de fácil magnetização, enquanto o eixo [100] determina o de difícil magnetização ou eixo duro. Da mesma forma para um cristal de ferro, os eixos de fácil e difícil magnetização são os [100] e [111], respectivamente. A figura 2.8 ilustra os gráficos da magnetização em função do campo aplicado, para os diferentes eixos, nos cristais de níquel (a) e ferro (b), mostrando os efeitos da anisotropia magnetocristalina nestes dois casos.

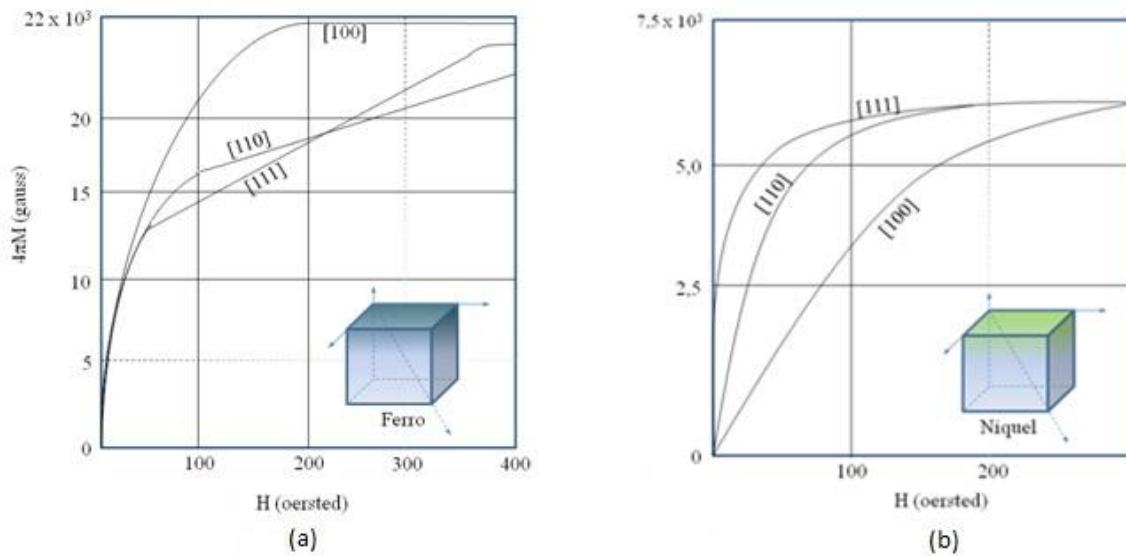


Figura 2.8 – Nas figuras acima estão representadas as curvas características obtidas através da medida da magnetização em função do campo aplicado para cristais de ferro (a) e níquel (b). Em ambos os casos ficam claros as direções de fácil e difícil magnetização para estes elementos.

2.6.2 Anisotropia Magnetoelástica ou de Magnetostricção

Este tipo de anisotropia foi observado, pela primeira vez, pelo físico britânico James Prescott Joule, em 1842^[36] e tem origem na interação dos *spins* do sistema com a rede, o que configura a dependência com as dimensões do material magnético e da direção de magnetização. Joule percebeu em seu estudo que uma barra de ferro sofria distensão em seu comprimento, quando colocado na presença de um campo magnético externo. Também é observado em determinados materiais o efeito inverso, ou seja, o aparecimento de momento magnético devido a uma deformação física. Os materiais que apresentam esse comportamento são denominados de *piezomagnéticos* e são utilizados principalmente em transdutores e atuadores magnéticos.

2.6.3 Energia Zeeman e Anisotropia Magnetostática

A energia Zeeman, E_z é oriunda da interação entre os momentos no material e o campo magnético H , e pode ser escrita de acordo com a relação da equação 2.14;

$$E_z = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{B} \quad (2.14)$$

Quando magnetizado um objeto, podemos ver, desde um ponto de vista muito clássico, a existência de momentos descompensados na superfície. Esta é a causa

principal do aparecimento de um campo oposto ao aplicado. Dessa forma os momentos do material experimentam um campo adicional que é proporcional ao número de momentos descompensados por unidade de área e à distância entre as faces opostas da amostra. Pela sua natureza é denominado *campo desmagnetizante*, H_d (ou somente *desmagnetizante*), que tende a diminuir os efeitos do campo aplicado (Figura 2.9). Quando a amostra se encontra saturada, a energia oriunda da interação deste campo com os momentos do material, E_d , é determinada pela equação (2.15);

$$E_d = -\frac{1}{2} \mu_0 M \cdot H_d \quad (2.15)$$

Sendo magnetostática a origem desta energia. Por isso pode ser encontrado na literatura como energia magnetostática.

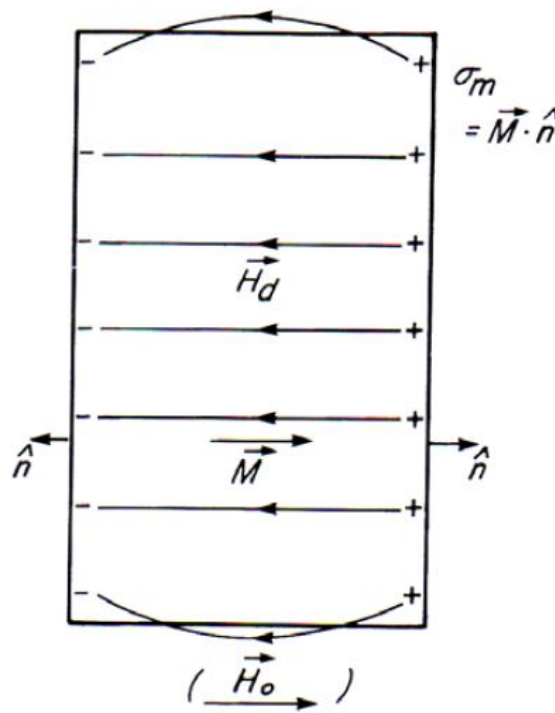


Figura 2.9- Campo desmagnetizante em um material polarizado magneticamente. Extraído de [29]

Dependendo do formato da amostra poderemos ter diferentes efeitos. Para uma partícula de magnetização finita e formato não esférico a energia magnetostática será maior em determinadas direções, devido ao alinhamento dos momentos magnéticos. Portanto, a forma determina a magnitude da energia magnetostática como função da

orientação dos dipolos magnéticos. Por este motivo, este tipo de anisotropia é também conhecido como *Anisotropia de Forma* ^[30-35].

2.6.4 Anisotropia de Superfície.

Um último tipo de anisotropia a ser apresentada nesta seção é a Anisotropia de superfície. Esta anisotropia é devida ao fato de que, átomos na superfície das partículas percebem uma simetria diferente daquela percebida por átomos localizados no interior do objeto. Observemos que esta é semelhante àquela forma de energia discutida anteriormente. A grande diferença está em que a anisotropia de superfície relatada aqui é oriunda dos átomos que na superfície se encontram fora do arranjo ordenado dos átomos do cristal. Defeitos superficiais, impurezas na interfase, segregados e outras causas podem originar a existência deste tipo de anisotropia. Normalmente o que ocorre é que a magnetização do material é levada na direção normal à superfície ^[30-35].

Nanomateriais apresentam grande quantidade de desordem nas fronteiras de grãos, por isso é que nesse limite de tamanhos, a magnitude da energia de superfície pode ser dependente do tamanho da partícula e geralmente será tanto maior quanto menor for o objeto em estudo. Durante seus estudos, Néel demonstrou que somente para partículas menores que 10 nm, aproximadamente, esta contribuição energética torna-se relevante ^[37].

Todas as formas de energia aqui relatadas são utilizadas em análises de materiais magnéticos. Uma das formas de estimar o comportamento de um material é escrever a energia explicitamente e resolver o problema de mínimos de energia dependendo do estado inicial. Uma vez encontrado o estado termodinâmico mais favorável a evoluir o sistema, se determina o momento magnético da amostra e conseqüentemente são calculadas curvas de magnetização do sistema. Outra forma de atacar o problema de entender o comportamento estático de um sistema magnético é resolvendo as equações de Brown. Esta tarefa pode ser tão difícil quanto se imaginar. Isto porque se refere a determinar um campo vetorial autoconsistente e na maioria das vezes em resolver numericamente com uso de computadores. Para estudar dinâmica de momentos num material é usual estudar a equação de Landau-Lifshitz em conjunto com todas as formas de energia previstas no material e assim obter a resposta dos momentos a variações de condições externas.

Capítulo 3. Preparação de arranjos magnéticos - Microlitografia

3. Preparação de arranjos magnéticos - Microlitografia

3.1 Introdução

No ano de 1965 o então presidente da Intel, Gordon Moore, publicou um artigo ^[38] em que apresentava sua idéia de que a capacidade computacional dos circuitos integrados deveria dobrar a cada 2 anos. Essa previsão passou para a história com o nome de Lei de Moore e, apesar de não ser totalmente correta, encontra forte respaldo com os dados de integração dos circuitos atuais ^[39]. A figura 3.1 abaixo mostra a curva original do artigo de Moore, que relaciona a evolução no número de componentes em um circuito integrado (*chip*) entre os anos de 1959 e 1975.

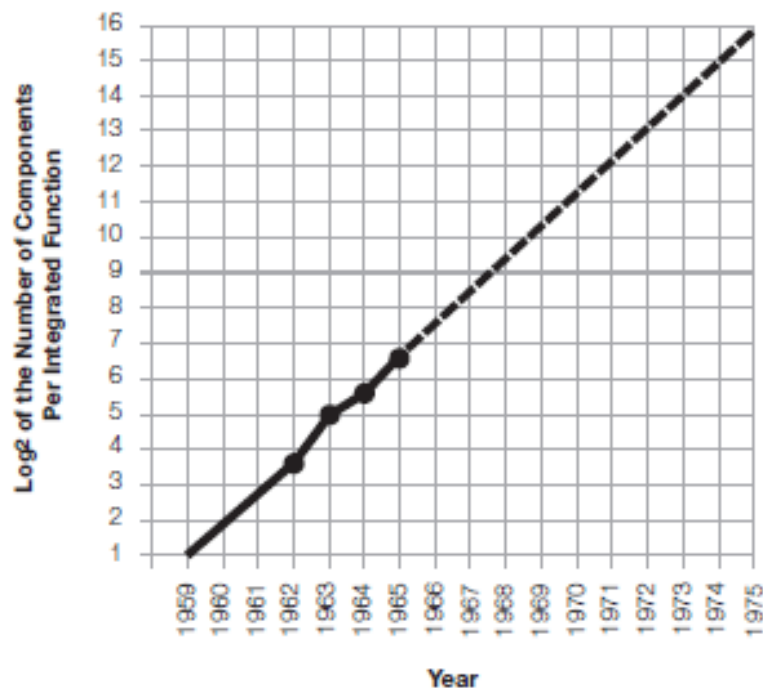


Figura 3.1 – Lei de Moore – curva obtida por Moore para demonstrar a evolução na integração dos componentes em um *chip* em função dos anos de 59 e 75. Extraído de [38]

Para que a evolução na capacidade de integração dos *chips* pudesse ocorrer de maneira tão intensa foi necessária a adaptação de uma técnica de transferência de padrões, conhecida como Litografia, para a fabricação em pequenas escalas. Daí o surgimento da Micro/nanolitografia, que permitiu que um único *chip* pudesse conter

milhões de transistores. A abordagem feita por esta técnica é denominada *top-down*, que significa partir de estruturas maiores, como filmes finos, para se chegar a elementos menores. O procedimento inverso, ou seja, partir de elementos menores, como os átomos, até se chegar a microestruturas, é denominado abordagem *bottom-up*. A litografia utilizada na microeletrônica foi desenvolvida inicialmente por um inventor francês chamado Joseph Nicéphore Niépce (1765-1833) no início do século XIX e somente no final da década de 50 e início da de 60, os primeiros microcircuitos foram obtidos em pastilhas de silício com uma resolução de cerca de 5 μm . Quando as estruturas litografadas têm dimensões que não excedem 100 nm fala-se de nanolitografia. Para objetos de até 100 μm , como é o caso das estruturas obtidas neste trabalho, o termo utilizado é microlitografia ^[38].

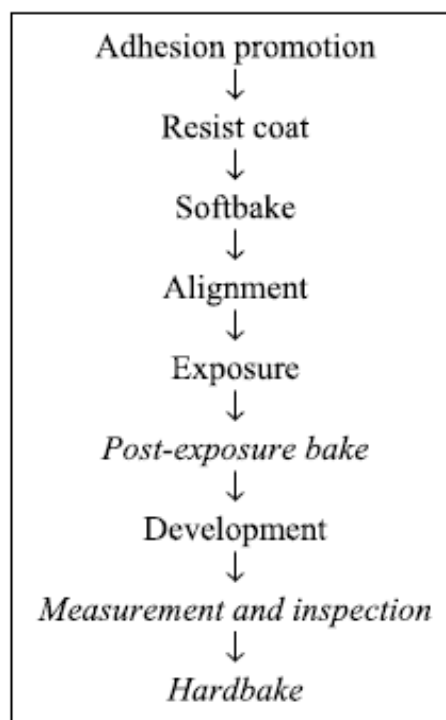


Figura 3.2- Principais etapas existentes na fabricação de microestruturas por Litografia. As palavras em **negrito** representam procedimentos opcionais. [40]

O surgimento das diversas técnicas de microlitografia foi fundamental para o desenvolvimento e aperfeiçoamento da indústria de microcircuitos eletrônicos, sendo estes componentes essenciais na produção de inúmeros dispositivos dos quais depende a sociedade moderna. Apesar das particularidades que caracterizam as diversas técnicas que permitem a transferência de padrões, as etapas que culminam na produção de

objetos microlitografados permanecem praticamente inalteradas de uma técnica para a outra^[38]. A figura 3.2 esquematiza essas etapas, que serão detalhadas ao longo da seção. As palavras em negrito indicam procedimentos que são opcionais, portanto não serão detalhados neste trabalho.

- a) **Promoção da adesão:** a microlitografia cria padrões de circuitos integrados em filmes de materiais especializados chamados resists, os quais são revestidos sobre placas (*wafers*) nas quais os circuitos são projetados. Tipicamente os resists não aderem satisfatoriamente às superfícies não tratadas de materiais de Silício ou que contenham silício, tais como dióxido de silício e nitrato de silício. Para assegurar uma adesão adequada, estas superfícies são tratadas de forma a garantir o revestimento.
- b) **Deposição de fotoresina:** Resists são tipicamente compostos de polímeros orgânicos, aplicados na forma de solução. Para revestir as placas, um pequeno volume deste polímero é disperso sobre a superfície do substrato e, em seguida, o mesmo é submetido a um processo de rotação (*spin coating*). O resultado consiste em um filme fino cuja espessura varia de 0,1 a 2 μm e consistência mais sólida, devido à evaporação do excesso de resiste.
- c) **Aquecimento moderado:** Após a deposição do filme fino, a densidade do resiste ainda é insuficiente para suportar procedimentos futuros (Escrita, revelação, etc.). Para sanar este problema um aquecimento moderado é efetuado a fim de aumentar a densidade do polímero e também eliminar o solvente residual.
- d) **Alinhamento:** Este passo envolve o processo de alinhamento de uma camada sobre outra que já foi submetida à litografia. Essa superposição de camadas é comum na fabricação de microcircuitos e é executada por equipamentos especiais.
- e) **Exposição:** Resists fotossensíveis são materiais que experimentam reações fotoquímicas quando expostos à radiação luminosa. Existem dois tipos de fotoresists: positivos e negativos. Resists positivos são normalmente insolúveis a certos produtos químicos até serem submetidos à exposição luminosa. Já os resists negativos, ao contrário, tornam-se insolúveis somente após a exposição (Figura 3.3). No entanto, quando se trata de outras formas de Litografia, o resiste pode ser

sensível a feixe de elétrons, UV, feixe de íons etc. Neste trabalho, as estruturas litografadas foram obtidas a partir de fotoresiste positivo. Através da exposição seletiva de determinadas regiões do resiste o microcircuito é projetado.

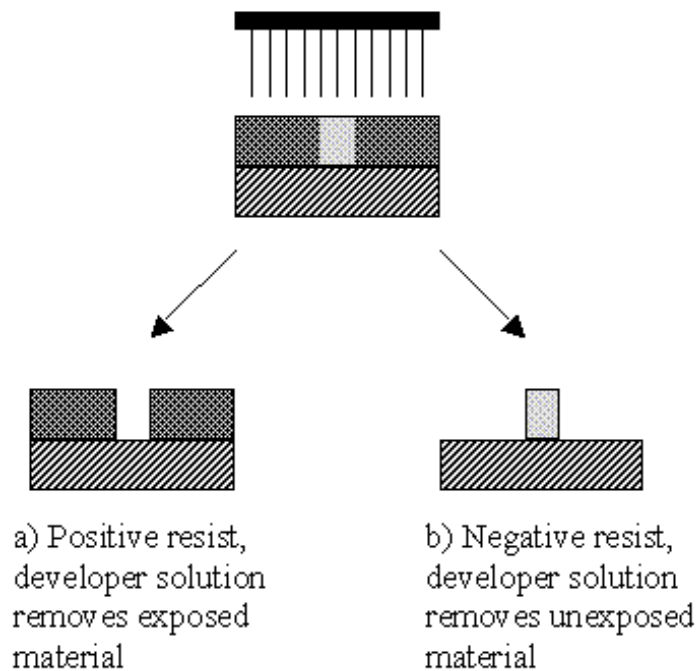


Figura 3.3 – Fotoresiste (a) positivo e (b) negativo expostos à radiação luminosa em uma região determinada e removidos em seguida.[40]

- f) **Desenvolvimento:** Consiste na remoção do resiste sensibilizado através de um reagente químico. Nesta etapa é comum a divisão em dois tipos de “ataque” à área sensibilizada do resiste. A mais utilizada é a remoção “molhada” ou *wet-etching*, que consiste na remoção por soluções químicas. A segunda é menos utilizada e é conhecida por *dry-etching*, ou remoção a “seco”, e consiste em remover o resiste sensibilizado por meio de plasma ou reação química. Há também métodos de desenvolvimento conhecidos como *Lift-off* e *Etching* (figura 3.4). O primeiro é dito um processo aditivo, pois ocorre uma etapa de deposição do material desejado. Já o segundo é retirado uma parte deste material para a transferência de padrões.

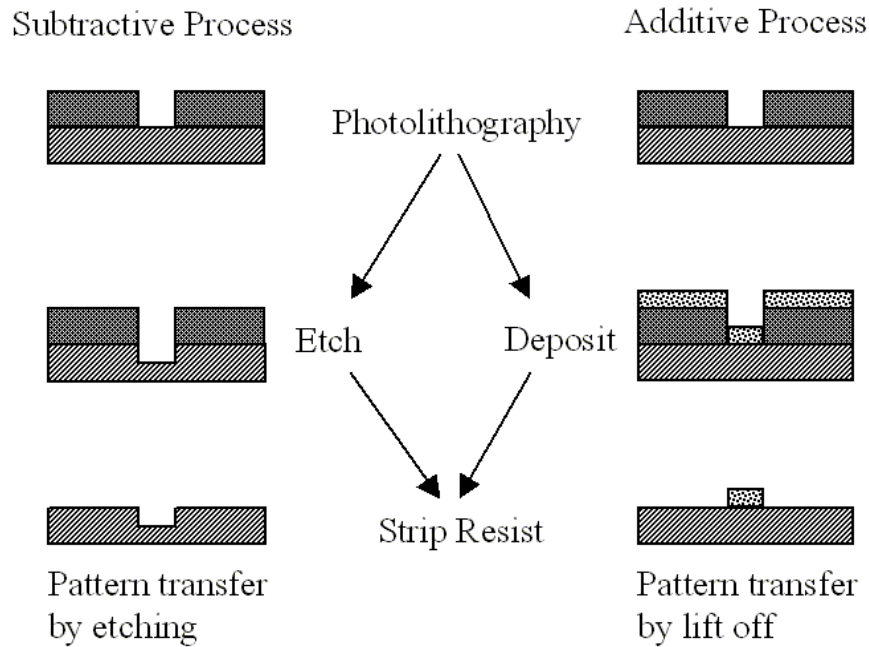


Figura 3.4 – Processos de transferência de padrões para o substrato por meio de processo (a) subtrativo – *etching* e (b) aditivo – *lift-off*. [40]

Para a confecção das amostras utilizadas no nosso trabalho foi utilizada a técnica de *lift-off*. Em resumo, este procedimento consiste em inicialmente se ter um substrato limpo onde é depositado, por *spin coating*, um filme do resiste sensível. Após a exposição durante o processo de litografia, ocorre a remoção, por agentes químicos, da região sensibilizada, e em seguida a camada do material magnético que se deseja estudar é depositada por técnicas de deposição de filmes finos. (ex: deposição por *sputtering*, deposição química de vapor, etc.). Por fim, toda a amostra é exposta à radiação luminosa de modo que, ao passar novamente por um processo de remoção química, apenas as estruturas pretendidas para estudo permaneçam sobre o substrato. Estas etapas estão representadas abaixo (figura 3.5):

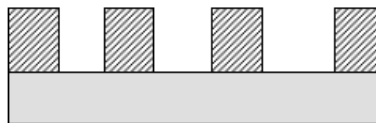
1) Clean wafer.



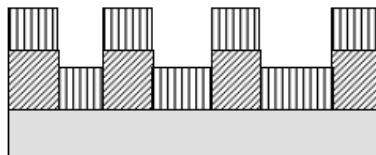
2) Resist deposition.



3) Lithography : resist exposure and development.



4) Metal deposition.



5) Lift off resist.

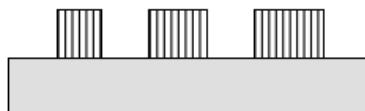


Figura 3.5 – Passo-a-passo do procedimento utilizado na fabricação das amostras obtidas neste trabalho.[42]

3.2 Técnicas de Microlitografia

Os métodos pelos quais se obtém transferências de padrões pela microlitografia, basicamente podem ser divididos em dois tipos: Litografia com o uso de Máscaras e a

Litografia de Escrita Direta (DWL – *Direct Write Litography*). Na indústria de dispositivos eletrônicos usualmente se utiliza da Litografia por máscaras devido à rapidez deste processo em relação à Escrita Direta. Já o segundo tipo, apesar de mais lento, permite uma resolução maior, e por isso é geralmente utilizado na produção das máscaras e em pesquisas científicas. Dentre as técnicas de Litografia com o uso de máscaras podemos citar a Litografia através de UV, de raios-X, por projeção de feixe íons e de elétrons. Já na Escrita Direta as mais conhecidas são as por Feixe de Elétrons e por Laser. A figura 3.6 abaixo apresenta um diagrama onde estão representadas as divisões e subtipos da técnica de Microlitografia:

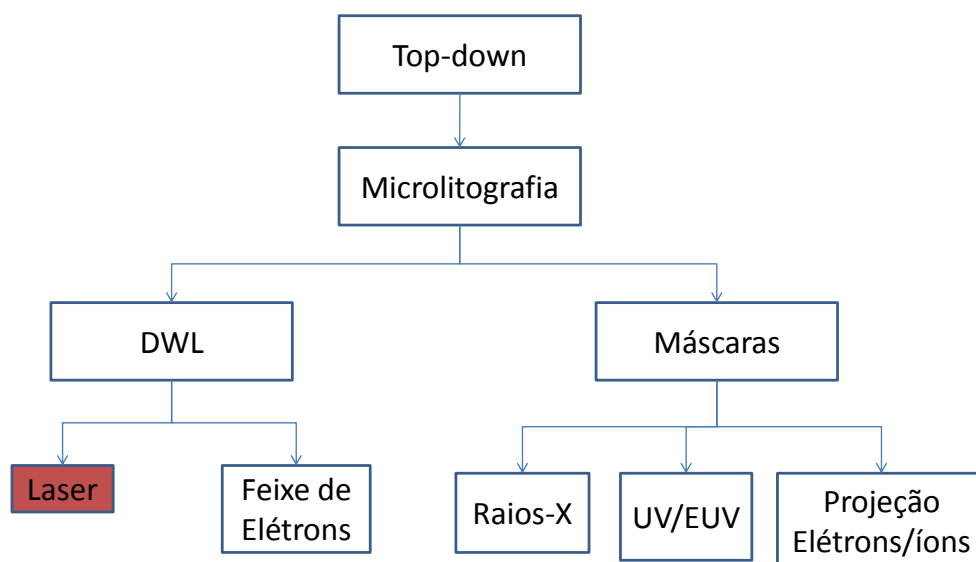


Figura 3.6 – Diagrama representando as diversas divisões referentes à técnica da Microlitografia. A Escrita Direta por laser foi a utilizada neste trabalho e está destacada na figura acima.

Neste trabalho, a Escrita Direta por Laser foi a utilizada e será vista com mais detalhes adiante. Antes, veremos brevemente o que distingue esses dois tipos, bem como apresentar as técnicas de litografia já citadas. No capítulo seguinte iremos abordar com mais detalhe as particularidades do equipamento DWL66, através do qual foram fabricadas as amostras desse trabalho.

3.2.1 Microlitografia através de Máscaras

A litografia feita com o uso de máscaras é a técnica mais antiga e tradicional. É geralmente feita com fontes de luz cujo comprimento de onda da radiação incidente entre $0,436\ \mu\text{m}$ e $0,157\ \mu\text{m}$ para radiação UV. No caso da litografia por raios-X o comprimento de onda utilizado é da ordem de $1\ \text{nm}$. O uso de determinada fonte de radiação irá determinar a resolução da técnica, criando padrões tão pequenos quanto permitam os comprimentos de onda sem causar efeitos de difração.

Este tipo de técnica ainda é possível fazê-la com a máscara tão próxima quanto possível – Litografia de contato – ou através de um sistema óptico que permite a redução da máscara sobre o substrato – Litografia de projeção.

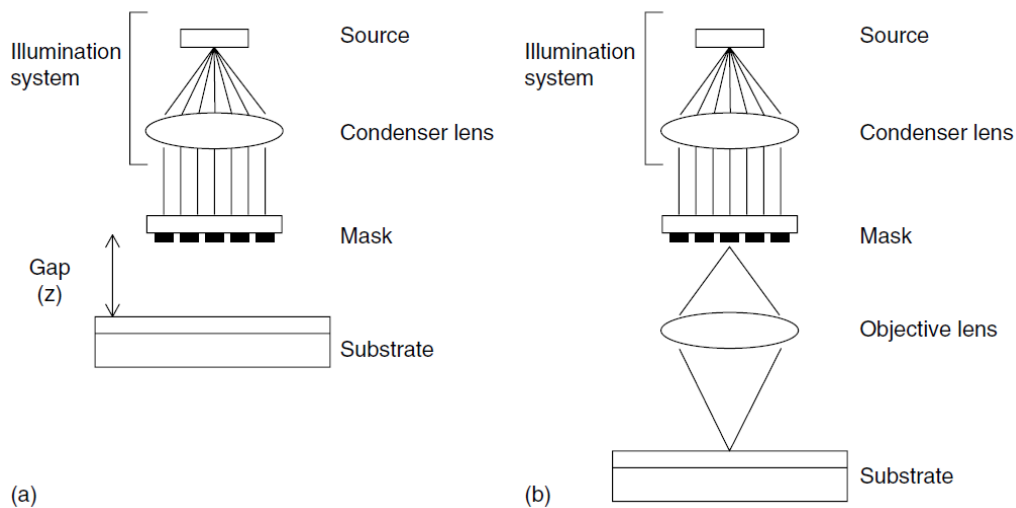


Figura 3.7- Os dois tipos de microlitografia com o uso de máscaras (a) por contato, ou proximidade e (b) por projeção.[40]

i. Litografia por ultravioleta (UV)

A litografia por ultravioleta é a mais fácil e mais barata das técnicas utilizadas para a produção de grandes quantidades de sistemas micromagnéticos. Os melhores sistemas de litografia deste tipo fornecem uma resolução que varia de $0,25\ \mu\text{m}$ a $0,18\ \mu\text{m}$. Últimos relatos têm reportado que estruturas de até $0,1\ \mu\text{m}$ foram obtidas com o uso desta técnica. A resolução fica limitada pelos efeitos de difração devido à distância entre a máscara (geralmente feita de cromo sobre vidro) e a amostra ^[48].

Uma vez que a capacidade de resolução de litografia pode ser estendida utilizando comprimentos de onda mais curtos, ao menos em tese, uma série de conceitos envolvendo luz com comprimentos de onda muito menores do que 193 nm têm sido propostos. Considerável esforço tem sido realizado para o aperfeiçoamento de uma dessas abordagens, referida como Litografia de Ultravioleta Extrema (*Extreme Ultraviolet Lithography*). A configuração básica de um sistema de litografia EUV é mostrada na figura 3.2 abaixo:

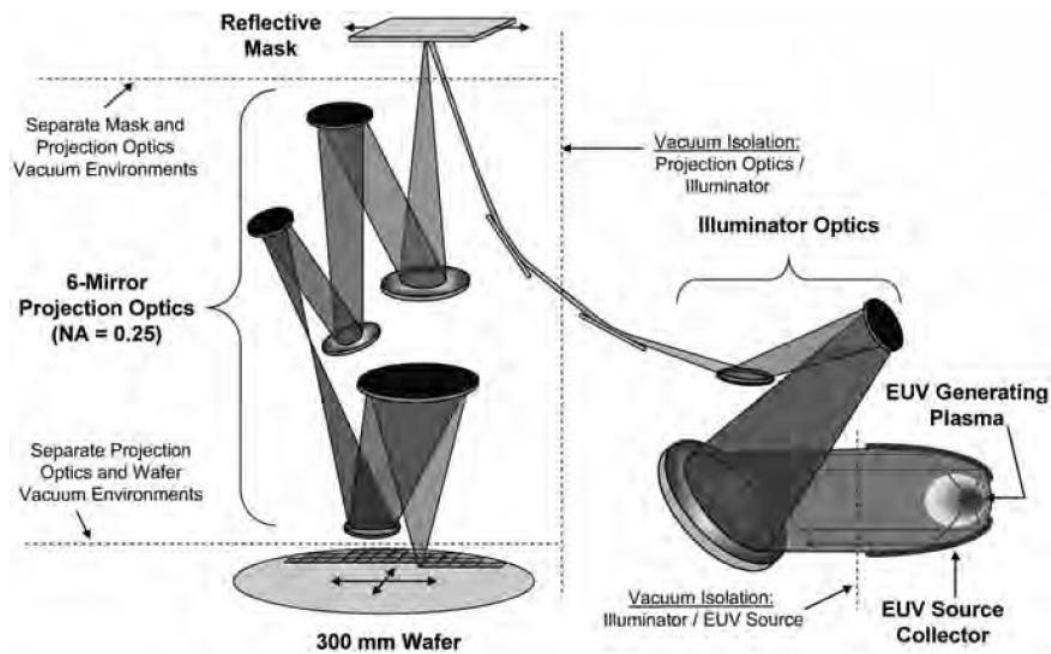


Figura 3.8 – Sistema óptico utilizado na técnica de microlitografia por ultravioleta extremo. [40]

Neste sistema, a radiação de fonte EUV é coletada por espelhos condensadores. O condensador pode também conter um filtro espectral para remover comprimentos de onda indesejáveis. O feixe de luz vindo do condensador óptico ilumina uma máscara reflexiva cuja área também possui regiões com alta ou baixa refletividade, dependendo do padrão a ser transmitido, assim como a máscara convencional da litografia óptica tem áreas com maior ou menor transmissão de luz. O padrão resultante é criado por uma imagem óptica de uma lente formada por vários espelhos. Em adição à litografia EUV um número grande de outras formas, alternativas à litografia óptica, existem ou estão sendo propostos a cada dia. Essas outras técnicas alternativas são às vezes chamadas de

next-generation lithographies, litografias da próxima geração, e referenciados pelo acrônimo NGL. Dentre estas veremos nas seguintes seções: Litografia por raios-X, Litografia por projeção de elétrons e projeção de íons.

ii. Litografia por raios-X

A Litografia óptica é limitada pelo fenômeno da difração, o qual é mais significativo quando as dimensões das estruturas litografadas são comparáveis em tamanho ao comprimento de onda da luz incidente. Este fato físico tem levado ao uso de comprimentos de onda cada vez menores a fim de aumentar a capacidade de resolução dos equipamentos e sistemas utilizados na litografia de nanoestruturas. Conseqüentemente, o uso da porção dos raios-X no espectro eletromagnético adveio da idéia de que efeitos de difração poderiam ser efetivamente neutralizados com a utilização de fótons cujos comprimentos de onda fossem extremamente pequenos. Contudo, para o comprimento de onda dos raios-X não há material conhecido com a capacidade de formar imagens a partir de espelhos ou lentes. Conseqüentemente, a litografia por raios-X envolve o uso de impressão por proximidade, onde uma máscara feita por um material que absorva os raios-X é aproximada a poucos micrometros do substrato (*gap*) e os raios-X passam diretamente por ela, transferindo o padrão desejado.

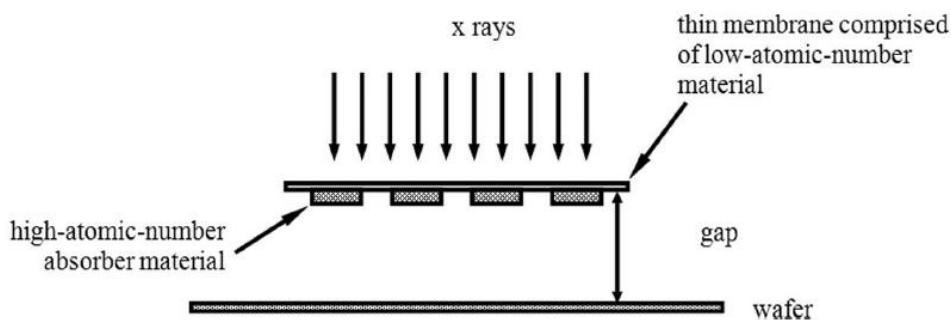


Figura 3.9 – ilustração esquemática da técnica de microlitografia com o uso de raios-x.[40]

iii. Litografia por projeção de elétrons e projeção de íons

A litografia por projeção de íons e elétrons é uma tecnologia emergente e umas das maiores candidatas, das NGL's, para complementar e mesmo suplementar o uso das

técnicas de litografia ópticas mais usuais na fabricação de *chips*. Com o uso de uma fonte de elétrons ou íons, é possível realizar a transferência de padrões abaixo das dimensões de 100 nm. A figura 3.10 abaixo ilustra um sistema utilizado na microlitografia por projeção de íons.

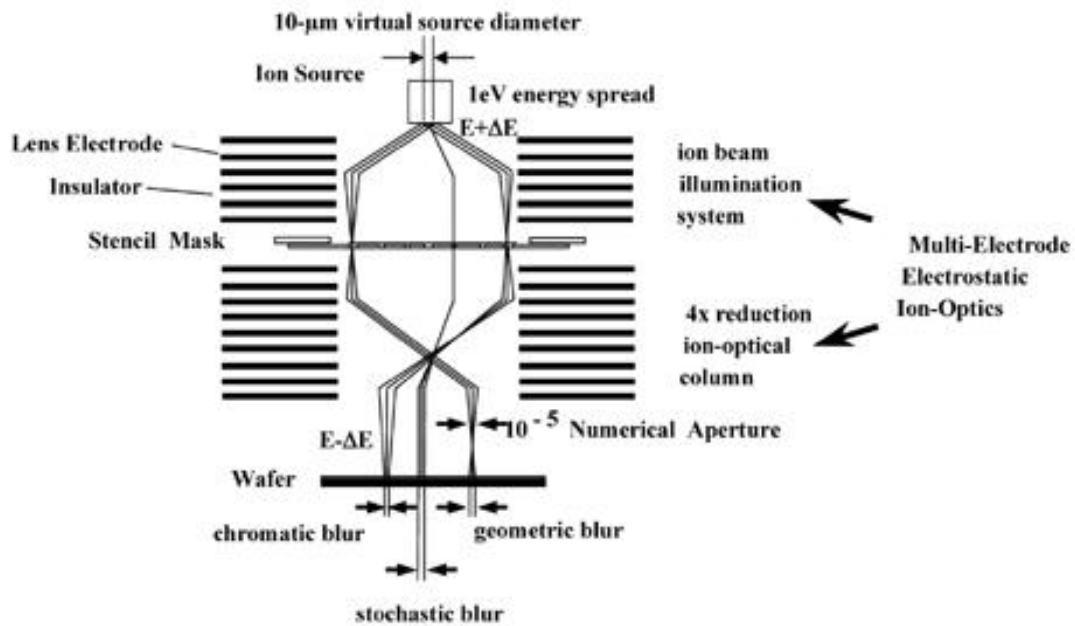


Figura 3.10 – Sistema representando a microlitografia por projeção de íons.[41]

3.2.2 Microlitografia por Escrita Direta

Esta técnica de microlitografia utiliza um feixe colimado para a sensibilização direta do fotoresiste. Se comparada com as técnicas que usam máscaras, a litografia por escrita direta é muito mais lenta. No entanto, é bastante utilizada por permitir a produção de padrões, bem como a fabricação das próprias máscaras a um preço relativamente reduzido. A escrita direta pode ser feita com radiação a laser, com comprimento de onda relativamente baixo, ou por feixe de elétrons.

i. Litografia de Escrita Direta por feixe de elétrons

Como já foi dito, as técnicas de litografia que se utilizam da escrita direta são caracterizadas pela transferência de padrões para um substrato sem a utilização de máscaras. Essa transferência é feita, portanto, com o uso de um complexo sistema de espelhos e lentes que compõem a estrutura que realiza a transferência de padrões, como

pode ser visto na figura 3.11. Elétrons, por serem partículas que possuem massa, têm comprimento de onda extremamente curto para energias tipicamente utilizadas neste processo (5 – 100 keV), dificultando a ocorrência de difração. Portanto a litografia por feixe de elétrons tem um enorme potencial para se atingir uma altíssima resolução nos sistema litografados, produzindo estruturas menores que 10 nm.

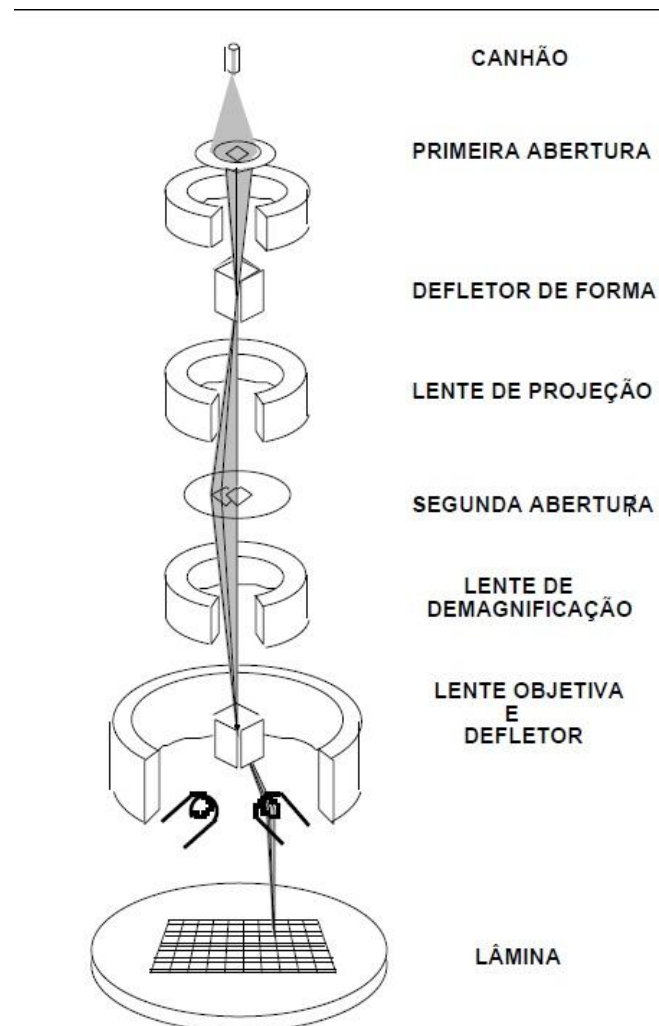


Figura 3.11 – Sistema de litografia Direta por feixe de elétrons. [41]

ii. Litografia de Escrita Direta por laser

O conceito de transferência de padrões e estruturas sem o uso da máscara é mantido neste tipo de técnica e, ao contrário do método anterior que o fazia com a utilização de elétrons, esta técnica faz uso de fontes de laser como ferramenta de escrita. A litografia de escrita direta por laser (*DWL*) foi a técnica empregada para a confecção

das amostras utilizadas neste trabalho. O maquinário utilizado foi o DWL66 da *Heidelberg Instruments*. A fonte de laser deste equipamento utiliza a radiação de He-Cd (Figura 3.12). As principais características e funcionalidades do DW66 serão explicitadas no próximo capítulo.

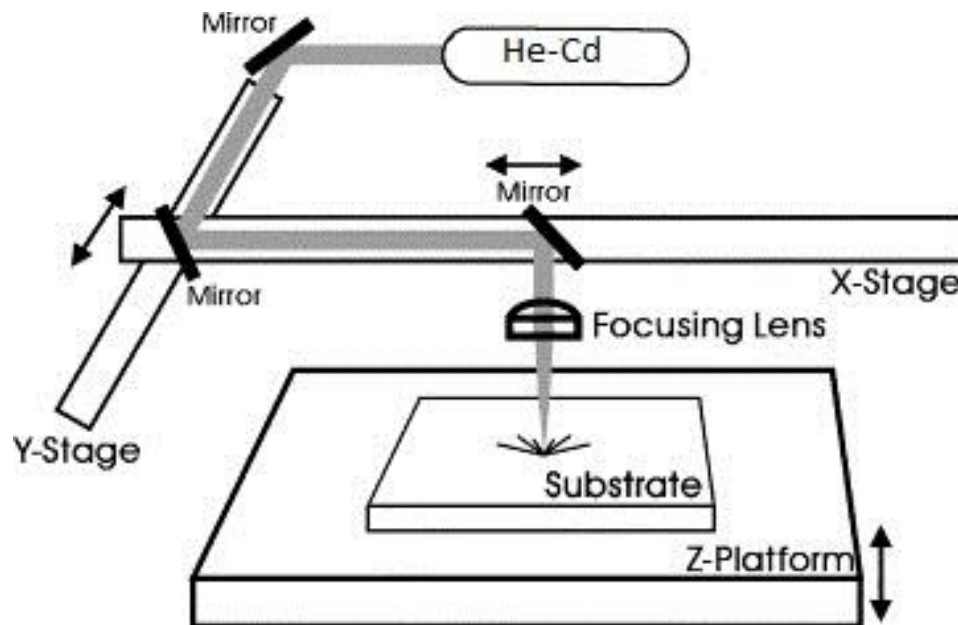


Figura 3.12- Figura esquemática representando o procedimento de Escrita direta por laser pelo equipamento DWL66.[41]

Técnicas alternativas às vistas neste capítulo incluem o contato mecânico, por meio de um AFM, para a produção de padrões que alcançam resoluções da ordem de até 20 nm. O uso de pulsos elétricos em resinas sensíveis às correntes elétricas também têm sido utilizadas na fabricação de estruturas que exigem grande precisão ^[26]. No próximo capítulo, serão abordados os métodos e as técnicas experimentais utilizadas na preparação das amostras.

Capítulo 4. Otimização de parâmetros no DWL.

Preparação e caracterização das amostras

4. Otimização de parâmetros no DWL. Preparação e caracterização das amostras

4.1 Introdução

Neste capítulo iremos abordar a metodologia utilizada na preparação das nossas amostras através da Litografia óptica de Escrita Direta por Laser. Falaremos nas caracterizações morfológicas e estruturais estudadas por meio de Microscopia óptica, Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, por fim, nas técnicas de caracterização magnética e magnetoresistência empregadas nas amostras. A preparação dos substratos, incluindo a limpeza da superfície e o *spin coating*, e a litografia óptica foram feitas na sala limpa do Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da UFPE (DF-UFPE). O equipamento de Litografia óptica de Escrita Direta por Laser utilizado na fabricação das máscaras foi o DWL66 da *Heidelberg Instruments*. Após a etapa de *lift-off*, uma limpeza por *plasma etching* foi feita nas máscaras antes da deposição do Permalloy por *Magnetron sputtering*. As imagens de AFM e MEV, bem como as imagens de microscopia ópticas foram obtidas por equipamentos pertencentes ao DF – UFPE. Após as etapas de fabricação e caracterizações morfológico-estruturais das amostras foram realizadas as medidas magnéticas do material. Para isso foi utilizado um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*) também instalado no DF-UFPE. As curvas de magnetização, assim como as conclusões advindas de suas análises serão apresentadas no Capítulo 5.

4.2 Preparação dos Substratos

i. Substrato e Limpeza

Para darmos início à fabricação das amostras, o primeiro passo foi definir qual seria o substrato sobre o qual seria depositada a fotoresina. O material escolhido para esse propósito foram lamínulas para microscopia, de vidro, *Glasscyto*, 18 x 18 mm, cuja espessura é de 0,13mm. Apesar da fragilidade deste material, devido à sua composição e às suas dimensões reduzidas, optamos por este substrato por ser barato, ter uma

superfície regular e ser um material isolante. Normalmente é comercializado em grandes quantidades, Figura 4.1 mostra uma imagem das lamínulas utilizadas.



Figura 4.1 – Lamínulas *Glasscyto* utilizadas como substrato na preparação das amostras.



Figura 4.2 – Cuba ultrassônica utilizada na limpeza das lamínulas.

O procedimento de limpeza realizado nas lamínulas foi feito utilizando um banho ultrassônico com a lamínula imersa inicialmente em Acetona e, logo em seguida, em Álcool isopropílico, ambas as etapas por um período de 5 minutos à temperatura ambiente. Por fim a lamínula foi enxaguada com água deionizada, secada com jato de ar e guardada em ambiente seco. A cuba ultrassônica utilizada foi do fabricante *UNIQUE* modelo *Ultracleaner 1400°*, com aquecimento, localizada dentro da sala limpa do

Grupo de Magnetismo do DF-UFPE. O objetivo da limpeza é a remoção de possíveis resíduos orgânicos que poderiam diminuir a aderência da fotoresina à superfície do substrato durante o processo de *spin coating*. A figura 4.2 mostra uma fotografia da cuba ultrassônica utilizada.

ii. *Spin coating* da Fotoresina

A técnica de *Spin coating* tem sido utilizada por muitas décadas para aplicações em filmes finos. Um típico processo envolve a deposição de uma pequena quantidade de resina fluida no centro do substrato e, em seguida, o mesmo é rotacionado a altas velocidades (tipicamente em torno de 3000 rpm). O giro do substrato irá causar um espalhamento da resina deixando somente uma fina camada desta sobre o substrato. A espessura final do filme e outras propriedades irão depender da natureza da resina (viscosidade, volatilidade, tensão superficial, etc.) além dos parâmetros escolhidos durante o processo. Fatores tais como velocidade final de rotação, aceleração e tempo contribuem para as propriedades dos filmes produzidos. A figura 4.3 mostra os passos típicos para a obtenção de filmes finos através da técnica de *Spin coating*:

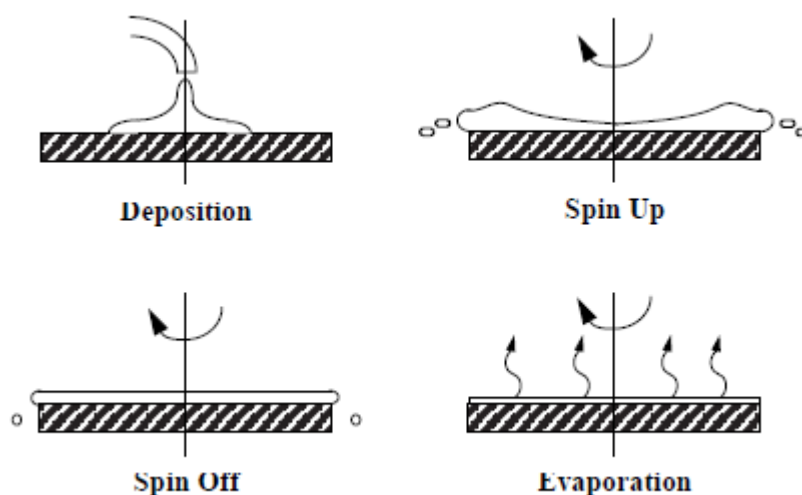


Figura 4.3 – Formação de filme fino de fotoresina através de *spin coating*. [43]

Para a obtenção das nossas amostras foi utilizado o *spin coater* KW-4A da *CHEMAT TECHNOLOGY* localizado dentro da sala limpa do Grupo de Magnetismo do DF-UFPE (Figura 4.4).



Figura 4.4 – Spin coater utilizado para a preparação dos filmes de fotoresina.

Neste equipamento existem dois níveis de velocidade, chamados de *Speed I* e *Speed II*, que são pré-configurados para uma velocidade e tempo de rotação determinados. Os parâmetros Speed I e Tempo I correspondem à etapa de aceleração da rotação. Na tabela 4.1 são mostrados os parâmetros para cada momento e seus respectivos valores máximos e mínimos possíveis no equipamento utilizado.

Tabela 4.1 – Lista de valores correspondentes aos parâmetros de velocidade e tempo possíveis para o equipamento de *spin coating* utilizado

Propriedade	Mínimo	Máximo
Speed I (rpm)	500	2500
Speed II (rpm)	1000	8000
Tempo I (s)	2	18
Tempo II (s)	3	60

Em nosso estudo utilizamos substratos quadrados. Isto pode ser uma fonte de problemas muito grande quando desejamos obter filmes de fotoresina cobrindo todo o substrato e com boa uniformidade em sua espessura. Para encontrar a forma mais

adequada de obtenção dos nossos filmes procuramos na literatura as formas de ataque deste problema até que determinamos uma metodologia de trabalho que nos permitiria aperfeiçoar uma faixa de trabalho no qual seria realizado nossos testes. Após uma bateria de tentativas bastante extensa, para encontrarmos os valores mais adequados para utilizar em nossas amostras, os valores fixados para cada parâmetro no spin coater foram os mostrados na Tabela 4.2;

Tabela 4.2 - Lista de valores correspondentes aos parâmetros de velocidade e tempo utilizados na preparação das amostras.

Speed I (rpm)	Tempo I (s)	Speed II (rpm)	Tempo II (s)
600	3	2000	60

Os parâmetros utilizados, de velocidade e tempo, para o *Spin coater* foram obtidos a partir da definição de qual fotoresina seria utilizada na fabricação das máscaras. Neste trabalho foi utilizado o fotoresiste positivo da série AZ 1500, AZ 1518. Trata-se de um polímero sensível a todo o espectro ultravioleta (310 – 440 nm) composto basicamente de uma resina, um composto fotoativo (PAC – *Photoactive Compound*) e um solvente. Geralmente o PAC utilizado é a Diazoquinona e a resina é a Novolac (Figura 4.5) ^[44]. O solvente é adicionado para dar mais viscosidade à fotoresina e a maior parte dela evapora durante o processo de *spin coating*.

Durante o processo de exposição ao laser, o composto fotossensível, positivo, é despolimerizado e a região torna-se solúvel a um determinado agente químico. O gráfico abaixo (Figura 4.6), obtido através de um perfilômetro, mostra a relação velocidade de rotação vs espessura do filme de fotoresina após o aquecimento brando. A partir do gráfico é possível observar que a espessura dos filmes de fotoresina utilizada na fabricação de nossas máscaras foi de 150 nm, levando-se em consideração os parâmetros de velocidade e tempo de *spin coating* aplicados.

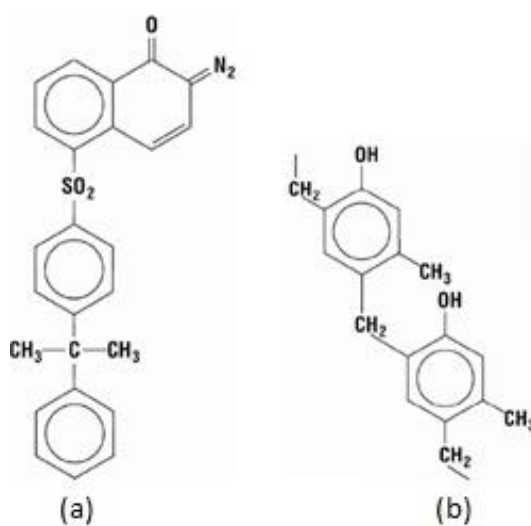


Figura 4.5 – Cadeias representativas dos compostos (a) Diazoquinona e (b) Novolac.[44]

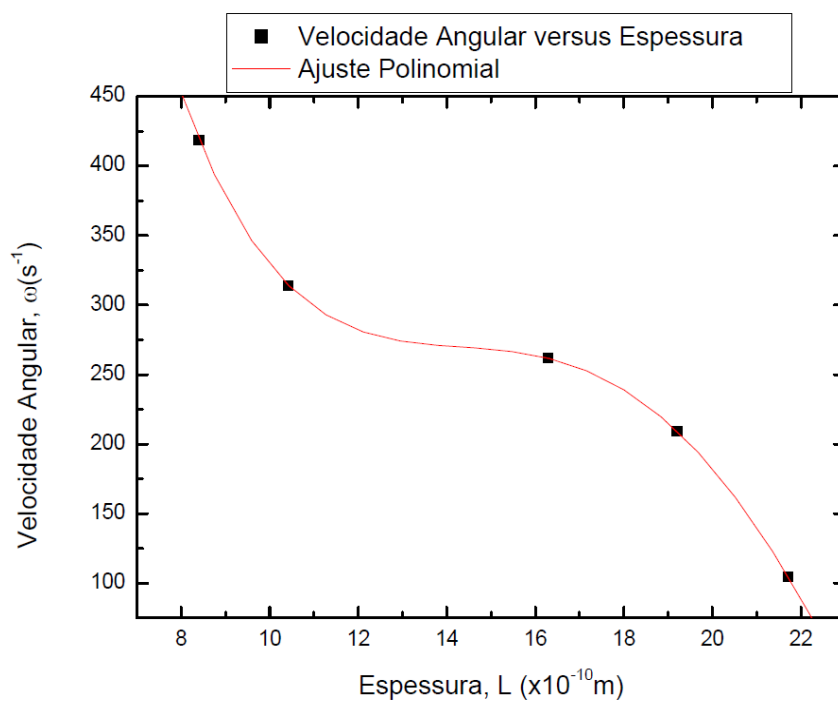


Figura 4.6 – Curva obtida a partir de um perfilômetro relacionando a espessura do filme produzido pelo *spin coating* em função da velocidade angular de rotação.

iii. Soft Bake

Ao término da etapa de deposição da fotoresina e do *spin coating* o substrato é submetido a um aquecimento brando (*soft bake*) de 90° C durante um período de 10 minutos, de acordo com especificações do fabricante da foto resina. Esta etapa está relacionada à evaporação do excesso de solvente presente na fotoresina, bem como a uma melhor fixação desta no substrato utilizado. Temperaturas acima de 90° C provocam uma aderência muito forte do resiste ao substrato, o que dificulta a sua remoção permitindo que seja de fato um bom material para ser utilizado em qualidade de máscara em etapas posteriores. O aquecimento foi feito sobre a chapa aquecedora CIMAREC do fabricante *BORNSTEAD|THERMOLYNE* da qual mostramos uma fotografia na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Chapa aquecedora utilizada para a etapa de *soft bake*.

A partir desta etapa o fotoresiste está apto a ser submetido ao processo de escrita, ou transferência de padrões, por Litografia Ótica de escrita Direta por laser. Na próxima seção descreveremos o maquinário utilizado para este procedimento (*DWL66*), bem como suas funcionalidades e características principais. A Figura 4.8 ilustra de forma esquemática os passos descritos nesta etapa de preparação do substrato. A figura 4.9 trás a imagem da capela localizada dentro da sala limpa, onde foram realizadas as etapas descritas acima.

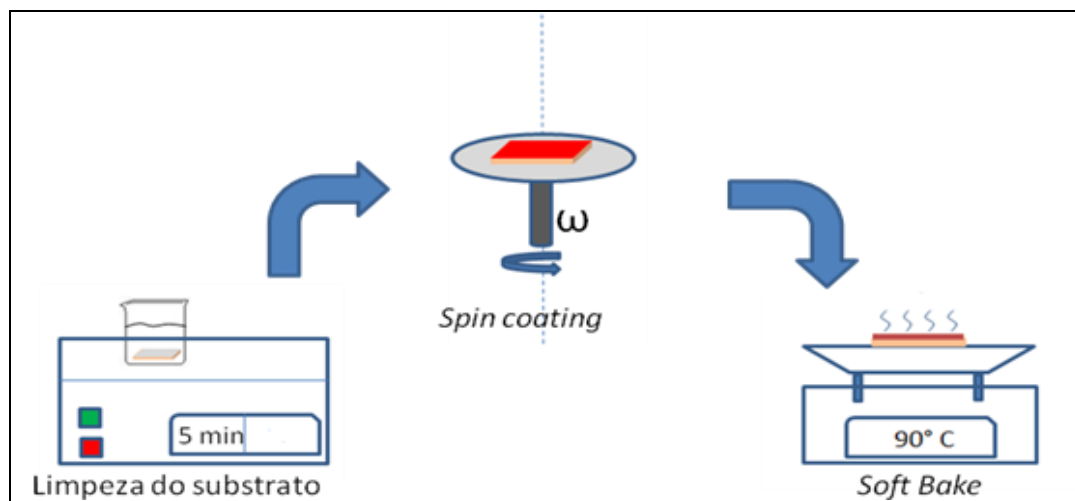


Figura 4.8 – Figura esquemática demonstrando as etapas que antecedem a exposição da fotoresina ao laser.

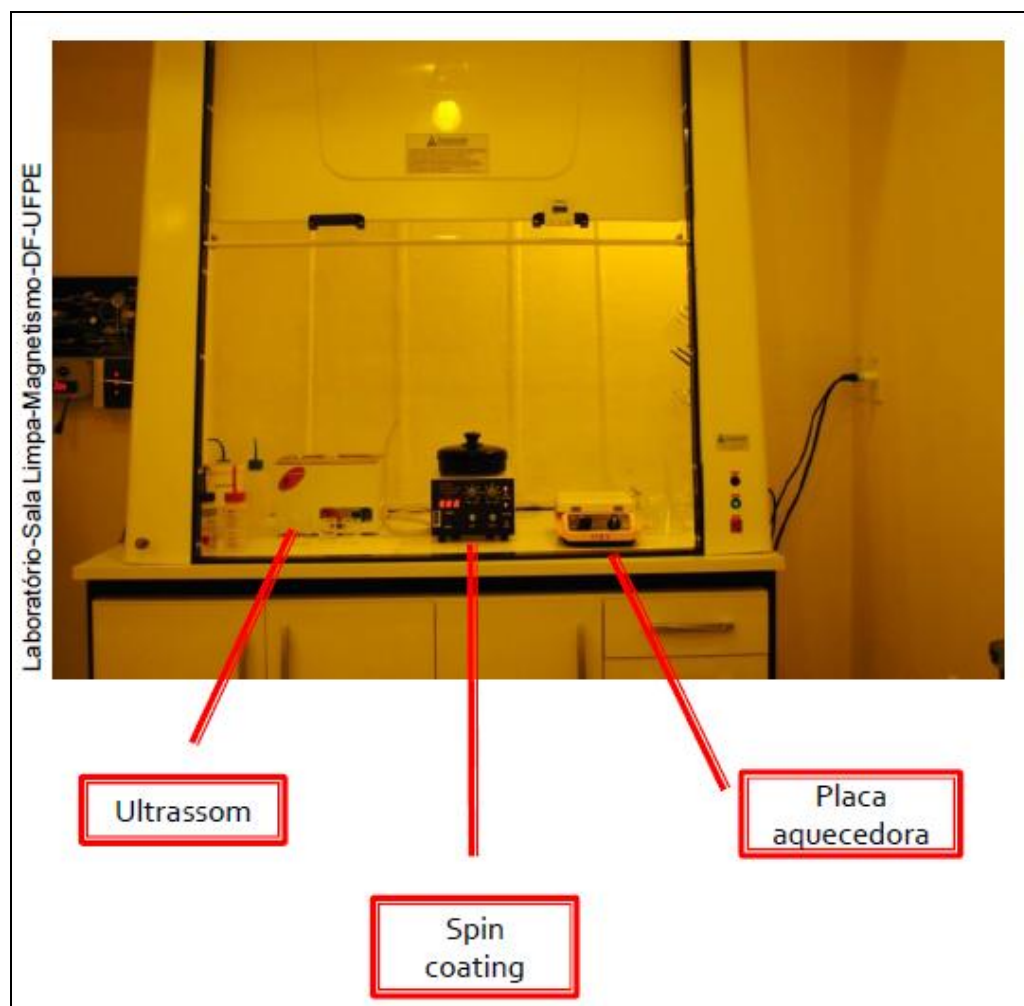


Figura 4.9 – Capela contendo os equipamentos utilizados na etapa de preparação dos substratos.

4.3 DWL66

O DWL66, equipamento fornecido pela *HEIDELBERG INSTRUMENTS*, é um sistema que permite a transferência de padrões, em alta resolução, através da Litografia Óptica de Escrita Direta (Figura 4.10). Bastante utilizado na fabricação das máscaras utilizadas por outras técnicas de microlitografia óptica, o DWL66 utiliza uma fonte de laser He-Cd ($\lambda = 442 \text{ nm}$). O processo de escrita e suas capacidades e flexibilidades têm feito deste equipamento uma ferramenta bastante utilizada em pesquisas que envolvem a fabricação de microestruturas.



Figura 4.10 – Foto do DWL66 instalado dentro da sala limpa do grupo de Magnetismo e Materiais magnéticos do DF-UFPE.

O sistema como um todo é constituído basicamente de seis subunidades. São elas:

1. Suporte de Granito
2. Flowbox ou capela de fluxo laminar.
3. Sistema óptico
4. Unidades de controle eletrônico
5. PC do usuário
6. Estação de trabalho do CONVERT

O suporte do DWL66 é todo construído em granito devido às características desse material, tais como densidade e estabilidade. Além disso, sua efetiva capacidade de isolar o sistema de vibrações externas, juntamente com um sistema de ar e seu baixo coeficiente de dilatação térmica, habilita o granito para compor a maior parte da base de sustentação do equipamento. Acima deste suporte, outro elemento importante é o Plano óptico do sistema. Neste local estão localizados todos os elementos que controlam o feixe do laser, tais como lentes, filtros e espelhos. A lente de escrita também se encontra no plano óptico e está voltada diretamente para o substrato. O substrato é colocado sobre uma mesa móvel que é controlada por um interferômetro com a finalidade de movimentar o feixe em relação ao substrato.

A segunda subunidade, denominada Flowbox, é o elemento que fornece ao equipamento uma estabilidade em termos de temperatura, fluxo e qualidade do ar que envolve o substrato. Com isso fica garantido o controle e a qualidade das condições externas e a variação mínima dos parâmetros de exposição. Mesmo dentro de uma sala limpa, o sistema é fabricado de forma tal que o ambiente onde se encontra a amostra durante o processo de escrita, seja o mais adequado em termos de limpeza e temperatura.

O sistema óptico está formado por quatro outros elementos fundamentais: o laser, o modulador, o defletor e a lente de escrita. Como já foi dito, o DWL66 faz uso do laser HeCd (442 nm) para sensibilizar a fotoresina. O dispositivo defletor óptico-acústico gera uma varredura a laser de alta velocidade, cuja frequência tem um valor aproximado de 40 kHz. O ângulo de leitura é fotografado no plano focal posterior da lente de escrita, fazendo com que o feixe de laser seja sempre perpendicular ao substrato (Figura 4.11).

A lente de escrita é um dos dispositivos mais importantes do sistema óptico. São vários os tipos de lentes que podem ser utilizadas dependendo da resolução desejada e do tamanho dos objetos a serem desenhados. Na Tabela 3 mostramos uma relação das lentes fornecidas pelo fabricante. Em nosso laboratório contamos com as lentes de 2 mm e 10 mm.

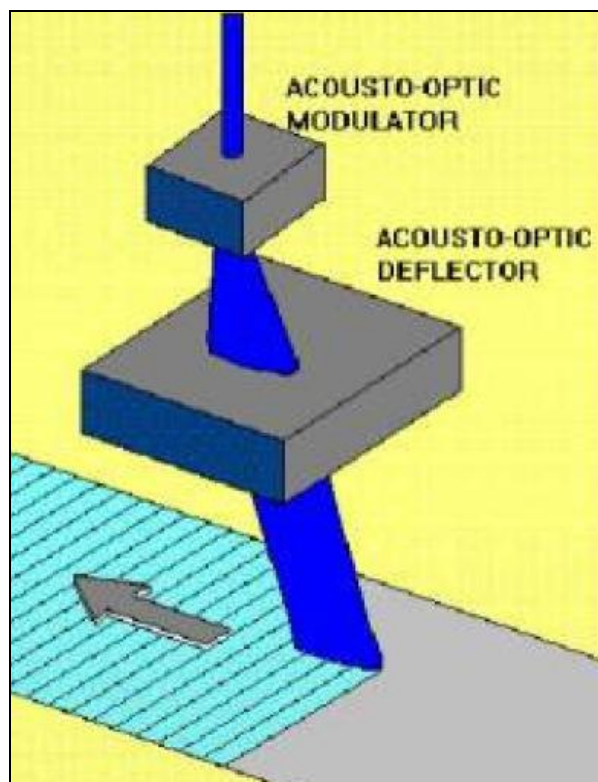


Figura 4.11 – Feixe de laser incidindo perpendicular ao plano do substrato. [51]

Tabela 3 – Lista de cabeçotes de leituras utilizados pelo DWL66 e suas características

Write Head	Descrição
2 mm	Usada para altas resoluções em substratos de cromo.
4 mm	Usada para altas resoluções em substratos de cromo.
10 mm	Usada para baixas resoluções em substratos de cromo.
20 mm	Usada para altas resoluções em filmes e substratos de emulsões
40 mm	Usada para baixas resoluções em filmes e substratos de emulsões

Para cada tipo de lente existe uma resolução máxima específica e, portanto, mais apropriada para determinada linha de pesquisa. Durante a pesquisa dessa dissertação os cabeçotes de leitura utilizados foram tanto o de 10 mm e o de 2 mm. As amostras obtidas com a lente de 10 mm ficaram melhores devido a problemas de alinhamento na lente de 2 mm, isto porque os arranjos de elipsoides fabricados em nosso trabalho têm extensão de 10 mm, fator crítico na reprodutibilidade quando utilizada uma lente de alta

resolução. Portanto para a obtenção das amostras definitivas foi utilizado o cabeçote com a lente de 10 mm. Além da resolução, outros parâmetros, tais como tempo de escrita, distância focal, etc., são específicos de cada uma dessas lentes citadas ^[51]. Na Tabela 4, são mostrados alguns desses elementos que variam conforme a lente utilizada.

Tabela 4 – Parâmetros de escrita específicos para os diferentes tipos de cabeçote de leitura do DWL66.

Write Head	Tamanho mínimo da estrutura/ Distância mínima entre as estruturas	Distância focal	Velocidade de escrita em relação à velocidade do cabeçote de 10 mm
2 mm	$\pm 0,6 \mu\text{m}$	$\pm 1,0 \mu\text{m}$	20 vezes mais lento
4 mm	$0,8 \mu\text{m}$	$\pm 1,8 \mu\text{m}$	7 vezes mais lento
10 mm	$2 \mu\text{m}$	$\pm 8,0 \mu\text{m}$	
20mm	$4 \mu\text{m}$	$\pm 50 \mu\text{m}$	2 vezes mais rápido
40mm	$8 \mu\text{m}$	$\pm 200 \mu\text{m}$	> 2 vezes mais rápido

Junto com o cabeçote de escrita o sistema óptico ainda suporta a instalação de uma unidade de Câmera (micro e macro), que conectada com um sistema de imagem pode ser utilizada para inspeção do substrato, alinhamento e vários tipos de medidas. A outra parte que compõe o sistema óptico é um dos itens mais importantes, o Interferômetro (Figura 4.12). O interferômetro é um dispositivo que genericamente é utilizado para efetuar medidas de ângulos e distâncias através da interferência de ondas eletromagnéticas. Inserido no contexto do DWL66 é o responsável por fornecer a este sistema a precisão necessária para a realização da escrita com o mínimo de erro possível. Na figura 4.13 tem-se a imagem deste sistema no equipamento DWL66 utilizado;

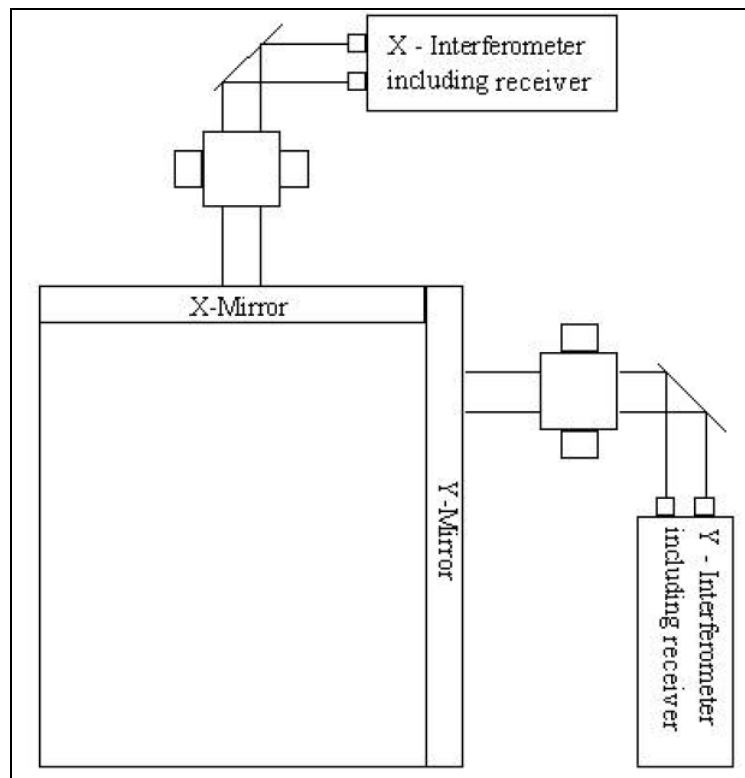


Figura 4.12 – Sistema de interferometria que garante a precisão no funcionamento do DWL66. [51]

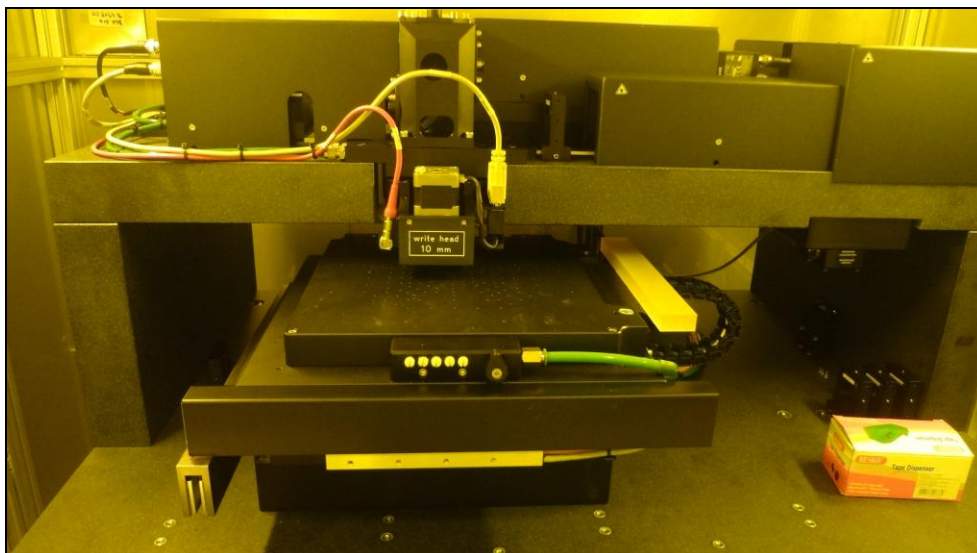


Figura 4.13 – Sistema de movimentação e interferometria no equipamento DWL66 utilizado.

A unidade de controle eletrônico consiste basicamente de um conjunto de processadores, cabos de rede, memórias, etc. contidas em um gabinete, que gerencia e garante o funcionamento de todo o sistema DWL66. Na sala limpa, local de trabalho

onde está montado o DWL66, existem duas estações de trabalho que contêm respectivamente, o PC com Interface do usuário (Windows) e o PC com o software CONVERT (Linux). No PC do usuário está instalado o User Interface. Com uma interface gráfica bastante amigável e de fácil navegação, o User interface fornece as ferramentas que permitem a criação dos projetos, bem como a execução da litografia direta. Este ambiente permite que o operador se comunique com o sistema de controle, suportado com sistema operacional (OS). A estrutura de cada projeto a ser escrito, dentro do diretório do sistema DWL66, é organizada de tal forma que cada um contenha um Mapa e um Job ^[51] (Figura 4.14).

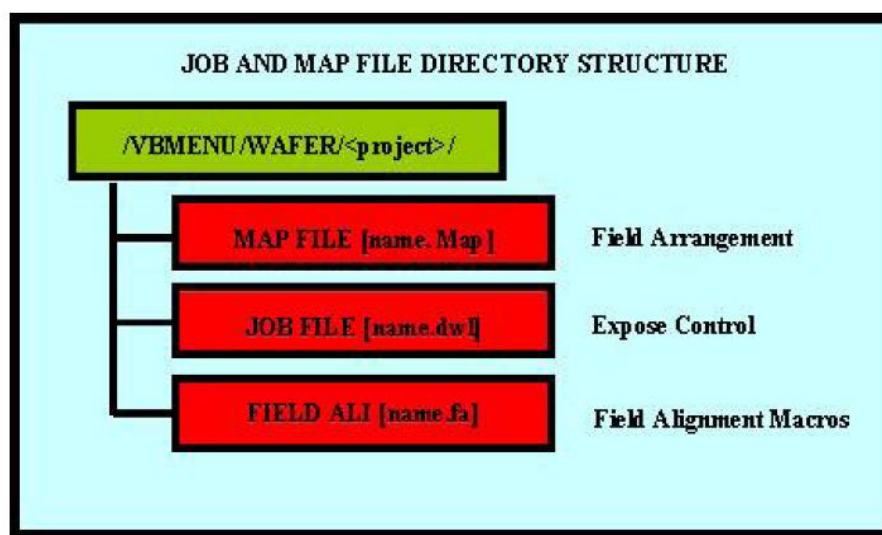


Figura 4.14 - Estrutura do projeto. Consiste em um mapa e um Job. [51]

O Mapa é a configuração virtual (.map) que determina a forma de projeção do Job sobre o substrato. O Mapa é dividido em campos e determina a localização dos padrões a serem transferidos para o substrato (Figura 4.15). O trabalho padrão no DWL66 é a criação de mapas conformados por campos e dentro de cada campo pode ser desenhado um conjunto de figuras dependendo da finalidade do trabalho. Isto abre a possibilidade de gerar uma numero de amostras semelhantes de uma só vez, permite gerar amostras com parâmetros variáveis de um campo a outro, etc. Em nosso caso esta possibilidade foi de vital importância pois na hora de procurar os parâmetros de exposição da fotoresina, foi preciso mudar a distancia focal de iluminação numa faixa muito larga, ate encontrar as condições adequadas a nosso filme de fotoresina.

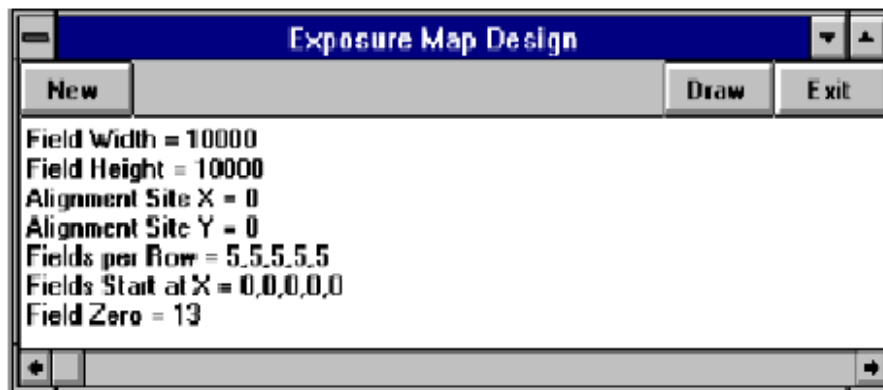
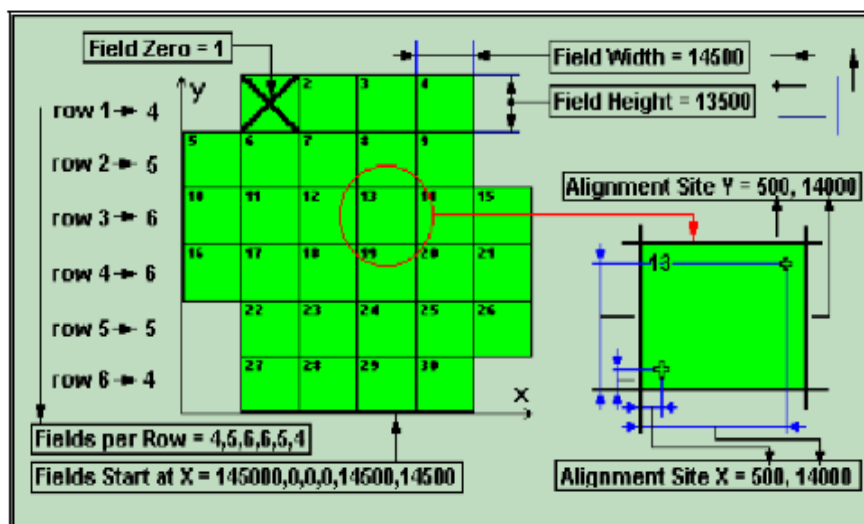


Figura 4.15 – O Mapa determina a localização dos padrões a serem transferidos para o substrato.[51]

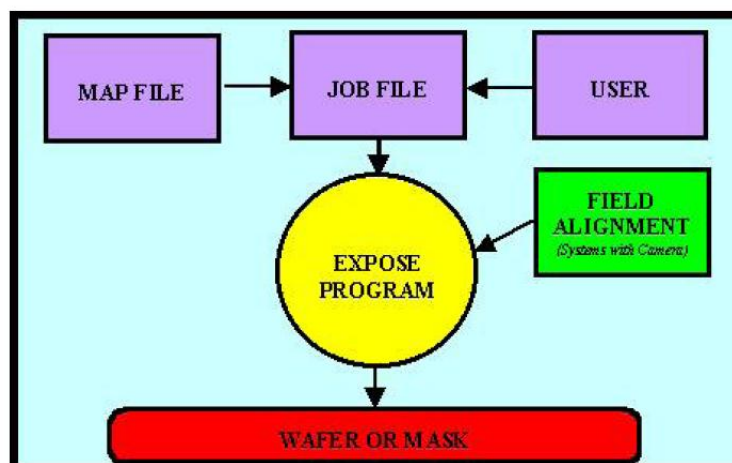


Figura 4.16 – Diagrama representativo da relação entre os elementos que formam um projeto no DWL66. [51]

O *Job* consiste no arquivo (.job) que será lido para a exposição. Nele estão contidos os parâmetros definidos no Mapa e outros, tais como regiões a serem expostas, energia do laser, etc. O diagrama da Figura 4.16 mostra como se dá a relação entre esses elementos.

Por fim, tem-se o terminal onde está instalado o software CONVERT. Este programa tem como principal finalidade converter o formato de determinados arquivos para o formatado lido pelo DWL66 (.LIC) (Figura 4.17). O desenho que será transferido para o substrato é criado em um programa de software específico do tipo CAD que normalmente gera arquivos no formato .DXF, .CIF, etc. No CONVERT além de converter para .LIC o desenho inicial é transformado em uma estrutura matricial, com número de elementos, de linhas e de colunas bem especificados. Nesta etapa são determinados os tamanhos dos objetos e são realizadas operações lógicas entre as camadas dentro do desenho original. Permite o Convert, realizar mudanças de escala, repetir objetos, definir tipo de exposição fora ou dentro dos desenhos, etc. Esta facilidade foi de vital importância em nosso trabalho, já que no desenho inicial temos um elipsoide apenas. Junto ao Convert executamos a operação de repetir milhares de vezes este objeto e criamos assim os arranjos extensos de elipsoides mencionados nos objetivos deste trabalho. ^[51].

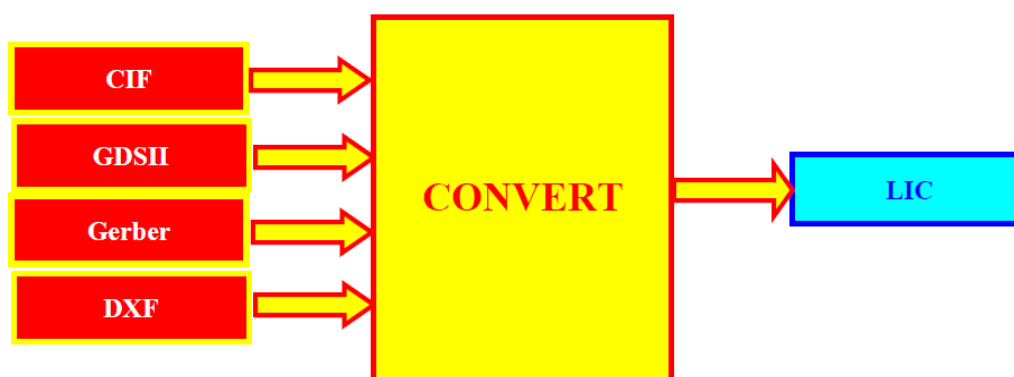


Figura 4.17- O software CONVERT transforma os arquivos .DXF, e outros, no formato .LIC que é aceito pelo DWL66. [51]

No caso específico deste trabalho, o programa utilizado para a criação do desenho original foi o software A9CAD (Figura 4.18), cuja instalação pode ser acessada livremente na internet. A partir dele, foram geradas as estruturas trabalhadas posteriormente no CONVERT – círculos e elipsóides - e escritas pelo DWL66. Existem

outros software que permitem este objetivo como o AutoCad, por exemplo. Em nosso caso a facilidade de ser obtidos os objetos e a forma simples de trabalho com o A9CAD não deixaram escolha. Quando gerada uma figura neste tipo de programa, já é definido o tamanho real dos objetos. Desta forma geramos desenhos com dimensões milimétricas e no trabalho com o Convert aplicamos um fator de ampliação menor do que um, no caso de 0,001 para desenhar objetos micrométricos.

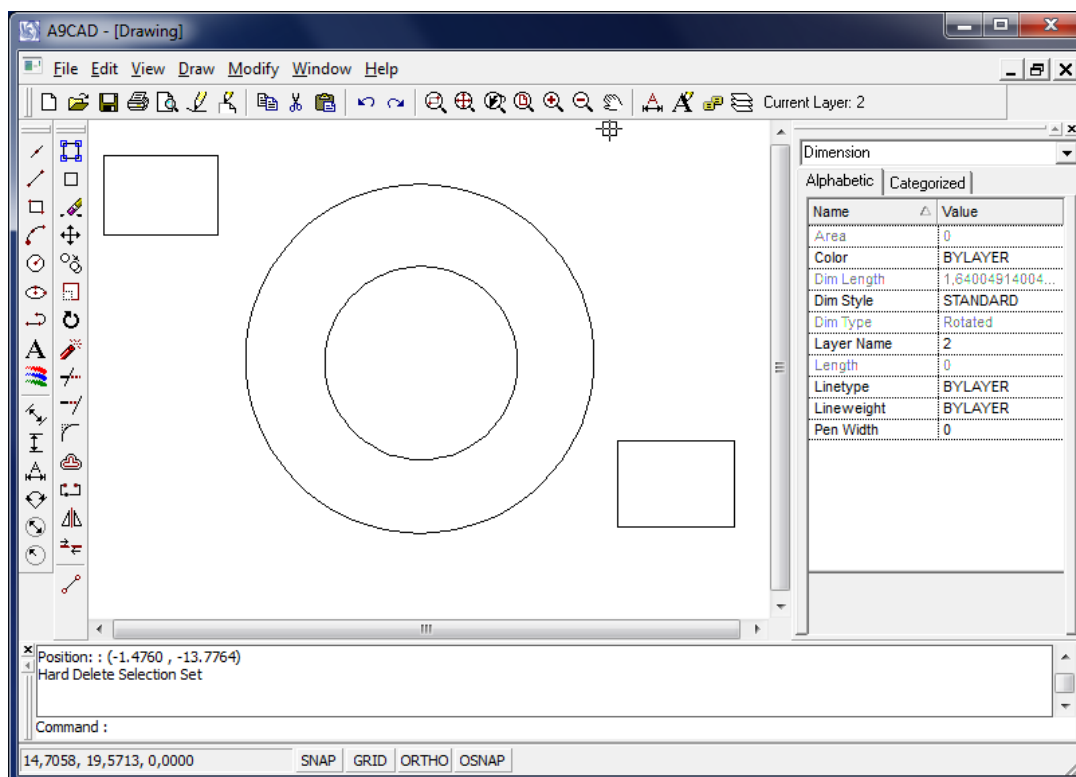


Figura 4.18 – Interface gráfica do A9CAD

4.4 Removedor ou *Development*

A máscara é a estrutura que se obtém após a remoção da região do resiste exposta ao *laser*. Como mencionado ainda no Capítulo 2, as regiões expostas nos tamanhos e formatos determinados, sofrem uma despolimerização e podem ser removidas com o uso de uma solução química. No caso específico de nossas amostras este agente foi o *GFARSU*, composto basicamente de Hidróxido de Potássio. O processo é feito colocando o substrato em imersão naquela solução durante um período de 30 segundos. Este período de tempo foi uma dos parâmetros que procuramos durante

o trabalho, já que dependendo da fotorresina utilizada, do tamanho e formato dos objetos, assim será o tempo de remoção máximo. Durante esta etapa é possível que ocorra a total remoção do filme de resina, sendo indesejável. O resultado, quando encontramos o tempo necessário é a eliminação da fotorresina nos pontos expostos ao laser e a formação de regiões vazias onde será depositada a liga de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ por *magnetron sputtering*. O procedimento de remoção da fotorresina pela solução química é mostrado na Figura 4.19;

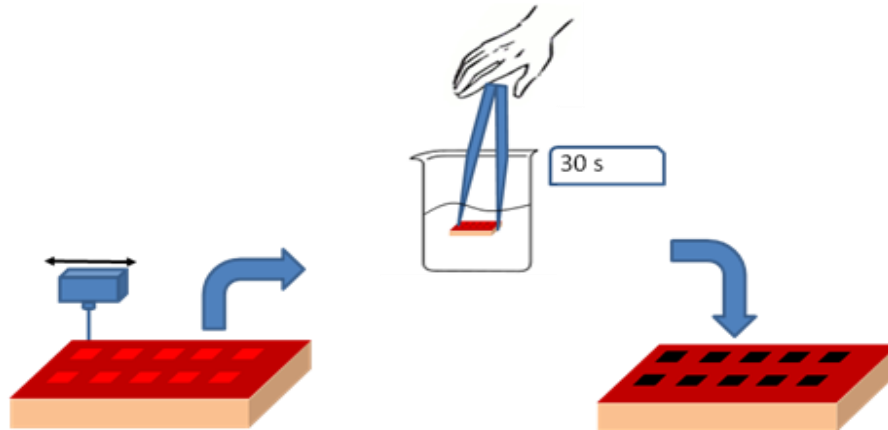


Figura 4.19 – Remoção da fotorresina exposta ao laser por meio de uma solução aquosa de Hidróxido de potássio e formação da máscara.

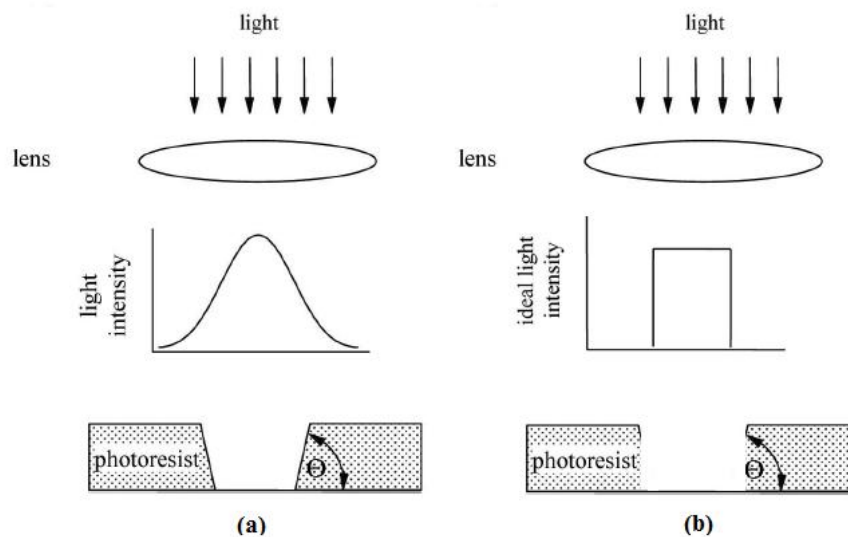


Figura 4.20 – Distribuição da intensidade do feixe de laser sobre o fotorresiste. (a) em uma situação real e (b) em uma situação ideal. [41]

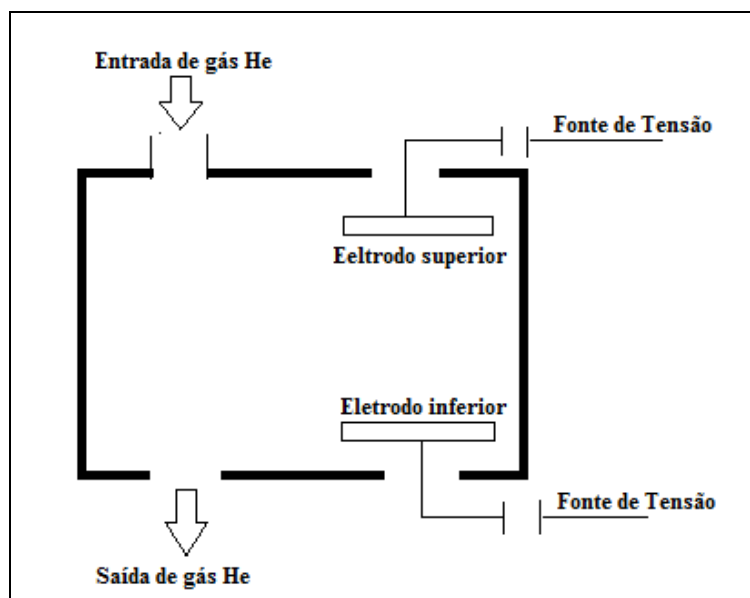
Durante o desenvolvimento da pesquisa foram inúmeras as vezes em que esta etapa de remoção resultava na eliminação parcial ou completa da fotoresina depositada. Ambas as situações são indesejadas na medida em que o objetivo é remover apenas a região exposta. Este tipo de problema é conhecido e recorrente entre os pesquisadores da área e é devido principalmente à natureza ondulatória dos feixes de luz e dos fenômenos de difração. Isso faz com que a distribuição da intensidade do feixe sobre o resiste não seja uniforme ocasionando diferentes geometrias de sensibilização (Figura 4.20).

Para minimizar este problema e obter a melhor transferência de padrão para o resiste é necessário, entre outros, que se ajustem os parâmetros de energia do laser, bem como a distância focal da lente em relação ao substrato (*defocus*). Ou seja, a “dose” certa para cada tipo de aplicação. Para as amostras obtidas neste trabalho foi feito uma tabela com várias combinações entre os parâmetros de energia e *defocus* e testadas cada uma em amostras distintas. Nesta tabela foram feitas combinações onde a energia admitia os valores de 10, 20 e 30. Enquanto se mantinha a energia fixa para um daqueles valores, o *defocus* variava de 600 à 1350, de 50 em 50. Deste modo foi obtida a melhor combinação que determinou a energia do laser no nível 30 e o *defocus* em 750 mm. O processo aqui mencionado foi motivo de muitas horas de trabalho até chegarmos ao produto desejado.

4.4.1 Plasma Etch

Após a etapa de remoção da fotoresina exposta, é normal que se encontrem resíduos no fundo da região removida, em contato com o substrato. Esse fato pode comprometer a aderência do material magnético que será depositado por deposição física em etapa posterior. A fim de eliminar esta problemática foi utilizado um equipamento chamado *Plasma etch*. Trata-se de uma técnica relativamente nova e utilizada principalmente na fabricação de microcircuitos. Introduzida inicialmente nos anos 70, somente na década seguinte tornou-se um procedimento maduro para limpeza de camadas e passou a integrar uma das etapas de produção de circuitos integrados. O funcionamento do *Plasma etch* consiste no bombardeio da superfície de determinada amostra pelos átomos de um gás ionizado (plasma), geralmente o Argônio ou o Oxigênio. Esse ataque do plasma acaba por ocasionar uma “corrosão seca” (*etch*) na

superfície do substrato o que, entre outros fatores, funciona como um agente de limpeza. A Figura 4.21 (a) mostra o esquema de um típico aparelho de *Plasma etch*. No caso específico deste trabalho foi utilizado o *Plasma Etch 386* da *CARSON CITY* e o gás ionizado utilizado foi o Argônio. A Figura 4.21 (b) mostra o equipamento citado. As condições para atingir a limpeza desejada também foram motivo de muitas horas de teste em nosso trabalho.



(a)



(b)

Figura 4.21 – (a) Esquema representando o funcionamento do *Plasma etch* e (b) o equipamento utilizado durante a preparação das amostras.

4.4.2 Magnetron Sputtering

Relatado pela primeira vez no ano de 1877 a técnica de deposição de filmes finos denominada *Sputtering* é uma das mais utilizadas para a obtenção de filmes metálicos. O termo “Sputtering”, que em tradução livre seria “arrancamento”, define o procedimento utilizado por este método que consiste em arrancar, por meio de um bombardeamento de íons de um gás inerte, átomos do material a ser depositado e a posterior deposição destes num substrato, formando assim o filme desenhado. Para que isso aconteça o alvo é conectado a uma fonte de tensão negativa, o cátodo, e uma referência (que pode ser o substrato) é conectada ao anodo. A eficiência do processo de pulverização catódica, como também é chamada a técnica de *sputtering*, é aumentada colocando o alvo sobre um conjunto de ímãs (*magnetron*) com geometria adequada, descoberto por Penning em 1940. Inicialmente um plasma de alta densidade é formado próximo à superfície do catodo devido à ionização do gás por elétrons que, próximos a esta superfície, são submetidos ao campo magnético dos ímãs. Estes íons produzidos são em seguida acelerados em direção ao anodo, onde está localizado o substrato, gerando os elétrons secundários que vão contribuir para a manutenção da descarga (plasma). A presença do ímã permanente faz surgir linhas de campo que formam um percurso fechado sobre a superfície do alvo, obrigando os elétrons secundários a percorrerem trajetórias helicoidais próximas ao alvo, aumentando o percurso e aumentando a probabilidade da ocorrência de choques com os átomos do gás inerte. O confinamento do plasma pelo campo magnético conduz a taxas de deposição mais elevadas, permite que o sistema opere a pressões de gás mais baixas e reduz a tensão necessária para o processo ^[45]. A Figura 4.22 (a) mostra o esquema do *magnetron sputtering*.

Para a deposição do Permalloy nas amostras utilizadas neste trabalho foi utilizado o *magnetron sputtering PLS-500* da *BALZERS-PFEIFFER* localizado no DF-UFPE. A Figura 4.22 (b) mostra uma fotografia do equipamento citado. A espessura dos filmes obtidos é determinada por parâmetros bem controlados de calibração da máquina e foi medida em 30 nm. Feita a deposição do filme de Permalloy, a amostra foi submetida a uma exposição intensiva de luz branca durante um período de 12 horas em uma câmara de iluminação projetada para esse fim (Figura 4.23). Passado este período o substrato foi novamente imerso em acetona e o processo de *lift-off* é finalizado com a

eliminação de toda a fotoresina restante, deixando como resultado somente as estruturas de Permalloy. Depois de obtidas as amostras, realizamos uma serie de análises que permitem definir se a qualidade das amostras é a desejada para os estudos posteriores. Este tipo de análise foi determinante para definir a rota definitiva de trabalho.

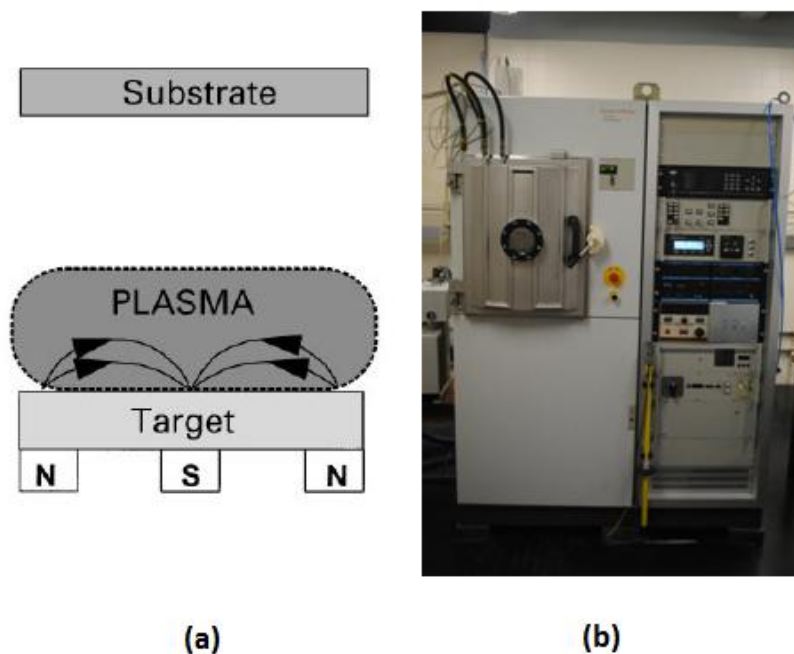


Figura 4.22 – (a) o magnetron sputtering utiliza ímãs permanentes para o confinamento do plasma. [45]; (b) magnetron sputtering utilizado na deposição dos filmes de Permalloy.



Figura 4.23 – Câmara de iluminação projetada para etapa de *lift-off*

4.5 Análises das amostras por Imagens de microscopia.

As amostras fabricadas para objeto de estudo nesta pesquisa são divididas em dois tipos: Círculos e Elipsoides. Apresentaremos em detalhes o resultado de cada uma das amostras, com suas características e especificidades. Imagens de microscopia óptica, AFM e MEV de cada uma também serão mostradas no decorrer desta seção.

4.5.1 Círculos (C1305132x2)

Estas amostras são caracterizadas por um arranjo quadrado de círculos cujos diâmetros são de 2 μm . Cada círculo se encontra espaçado um do outro de 2 μm na horizontal e 2 μm na vertical. A espessura de cada círculo é de 30 nm e o mesmo é composto unicamente de Permalloy. Todo o arranjo possui uma dimensão de 25 mm², o que corresponde a uma matriz de 1250 x 1250 círculos. O esquema abaixo da Figura 4.24 representa a disposição dos círculos no arranjo citado:

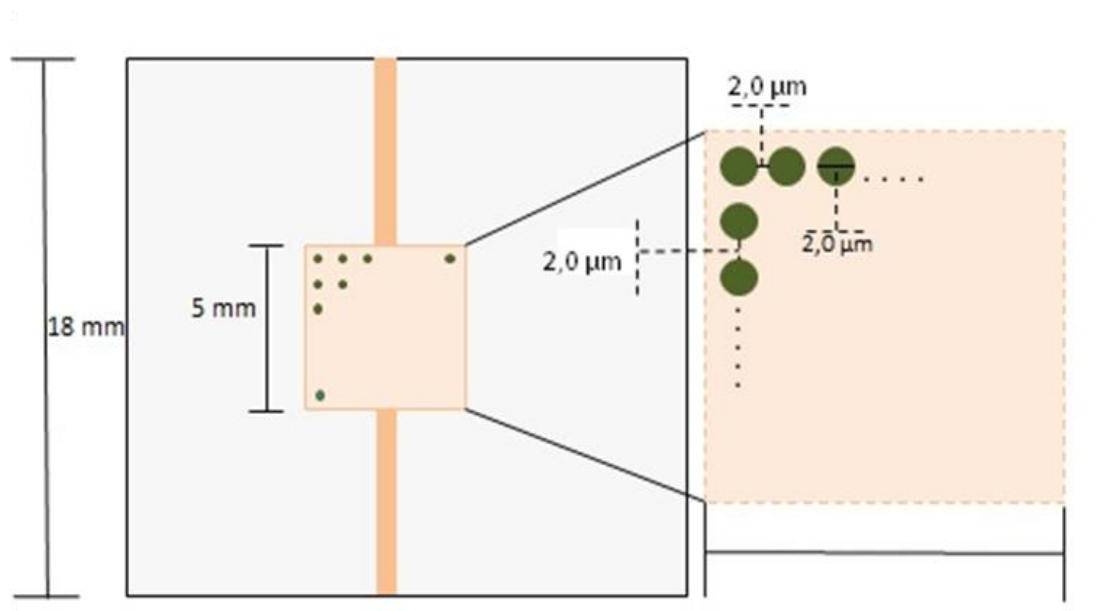


Figura 4.24 – Disposição dos círculos dentro do arranjo da amostra C1305132x2

Todas as amostras foram caracterizadas morfológicamente por meio de microscopia óptica, por MEV e por AFM. A seguir veremos brevemente os princípios de funcionamento de cada uma dessas técnicas juntamente com as imagens correspondentes da amostra C1305132x2.

I. Microscopia óptica

O princípio de funcionamento da microscopia óptica é bastante simples e pode ser utilizada a refletividade da luz ao incidir sobre uma amostra. O sistema que compõe um microscópio óptico é geralmente composto por uma fonte de luz, um conjunto de lentes condensadoras, objetivas e um sistema ocular. Esse tipo de microscópio alcança nos melhores modelos um aumento da ordem de 2000x e uma resolução de até 0,2 μm . Este poder de resolução é, em sua maior parte, restringida pelos efeitos de difração da luz. As Figuras 4.25 e 4.26 mostram as imagens da amostra C1305132x2 em modo normal de imagem de campo claro, com aumento de 100x e 50x, respectivamente. A Figura 4.26 é a imagem de microscopia óptica em modo de campo escuro para a mesma amostra com aumento de 100x.

Nas imagens de campo claro podemos observar principalmente que fabricamos objetos circulares com boa taxa de repetição e que a amostra é relativamente limpa. Esta

imagem caracteriza uma pequena área representativa da amostra, a qual foi explorada por toda sua extensão para verificar efeitos de bordas e desalinhamento do equipamento, assim como de remoção indesejada no processo de revelado final.

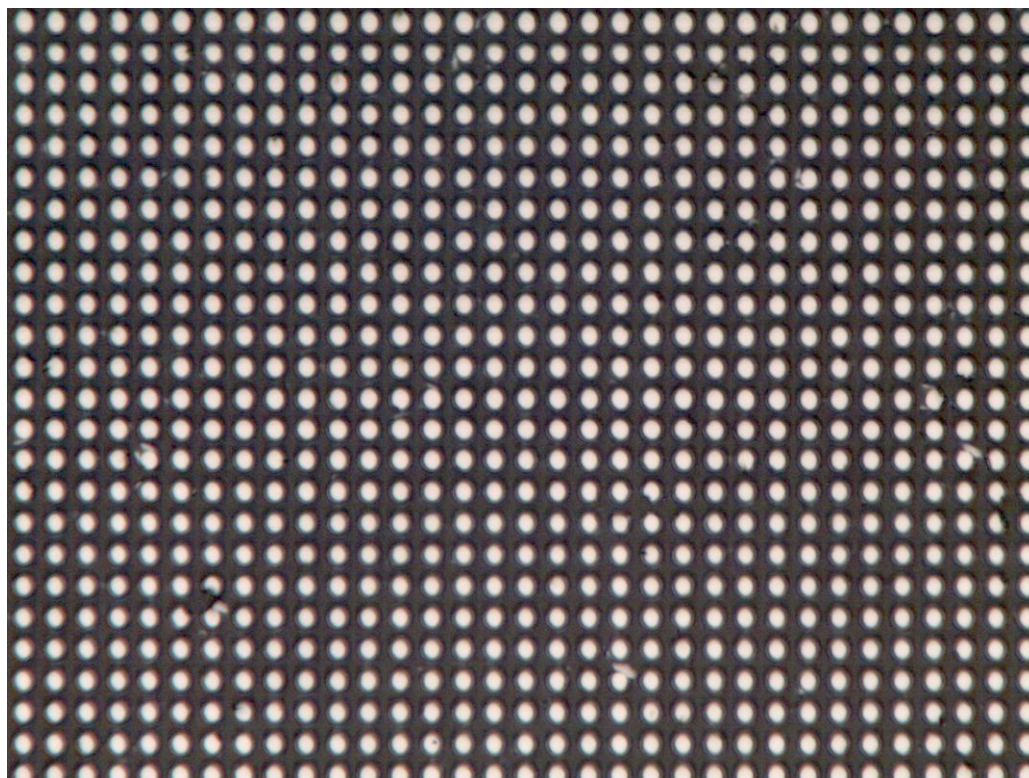


Figura 4.25 – Imagem de microscopia óptica para a amostra C1305132x2. O aumento é de 100x.

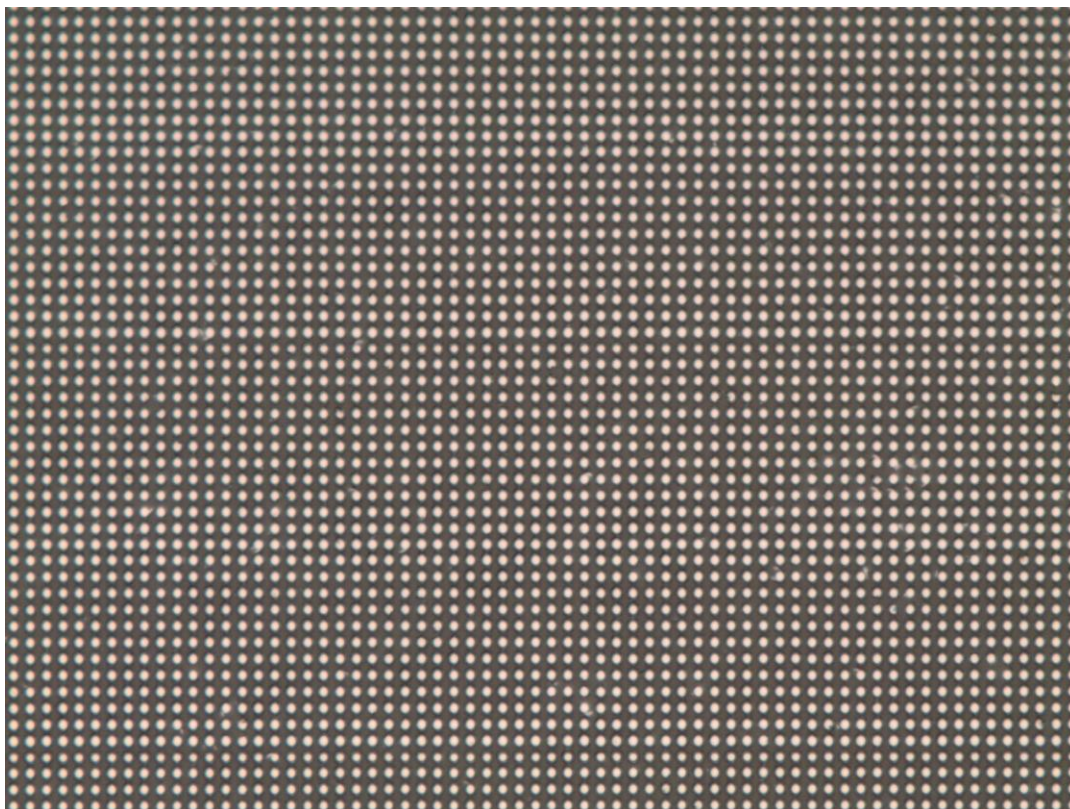


Figura 4.26 – Imagem de microscopia óptica para a amostra C1305132x2. O aumento é de 50x.

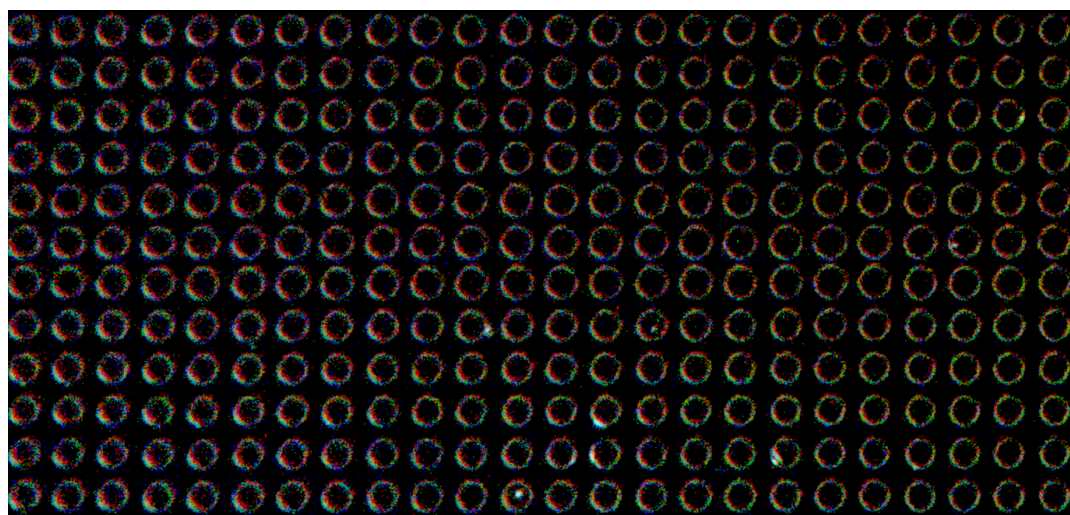


Figura 4.27 – Imagem de microscopia óptica com a técnica de campo escuro para a amostra C1305132x2. O aumento é de 100x.

Através das imagens de microscopia óptica é possível identificar a regularidade na distribuição das estruturas magnéticas em larga escala. Seja no aumento de 50x e

100x, é identificada a reprodução em grandes dimensões dos círculos de Permalloy dentro das regiões observadas. A técnica de campo escuro permite visualizar detalhes como formato das bordas das estruturas com mais precisão. Na Figura 4.27, utilizando esta técnica é observado o formato circular bem determinado nas estruturas que compõem a amostra. Detalhes relacionados à morfologia dessas estruturas ficam bastante comprometidos devido à capacidade limitada de resolução do microscópio óptico, como já foi discutido. A fim de visualizar mais a fundo estes detalhes, foram feitas imagens de MEV.

II. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura, MEV, se baseia na incidência de um fino feixe de elétrons ao invés da radiação luminosa. Este feixe de elétrons, tendo como fonte geralmente um filamento de Tungstênio, interage com elementos da amostra e resulta na emissão de uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, fótons, entre outros. Um detector específico coleta essas informações e o resultado é a formação de imagens que trazem uma série de informações acerca da topografia, composição, cristalografia e outras características da amostra (Figura 4.28 (a)). Este tipo de técnica permite aumentos da ordem de 900 000x. O termo varredura se utiliza porque neste caso o feixe varre uma área da amostra e cada ponto varrido é associado a um ponto na tela do computador onde se observa a imagem ^[46]. Neste trabalho foram realizadas imagens por MEV no equipamento *JEOL JSM-5900* localizado no DF-UFPE (Figura 4.28 (b)).

A amostra C1305132x2 foi analisada em aumentos de 1500x e nos trouxe a informação acerca da presença de resina residual nas bordas das estruturas circulares. Esta informação já foi prevista nas imagens de microscopia óptica mas ficava a dúvida de ser efeitos de difração de Fresnel. Esse tipo de problema é conhecido e provém da etapa de remoção do material por *lift-off*. Muitas vezes está associado à remoção de resina residual no processo de limpeza por plasma. Porém, a regularidade, tanto das estruturas individuais, como do arranjo ficaram evidenciadas e comprovadas a partir das imagens obtidas (Figura 4.28). Nas imagens por MEV observamos também algumas deformações nas bordas dos círculos que podem ser associadas a efeitos do feixe sobre a amostra. É sabido de análises por MEV que o feixe pode interagir com vidro a ponto de danificar a

amostra, isto devido ao fato de ser altamente isolante. A dúvida resta para análises por AFM nestas amostras.

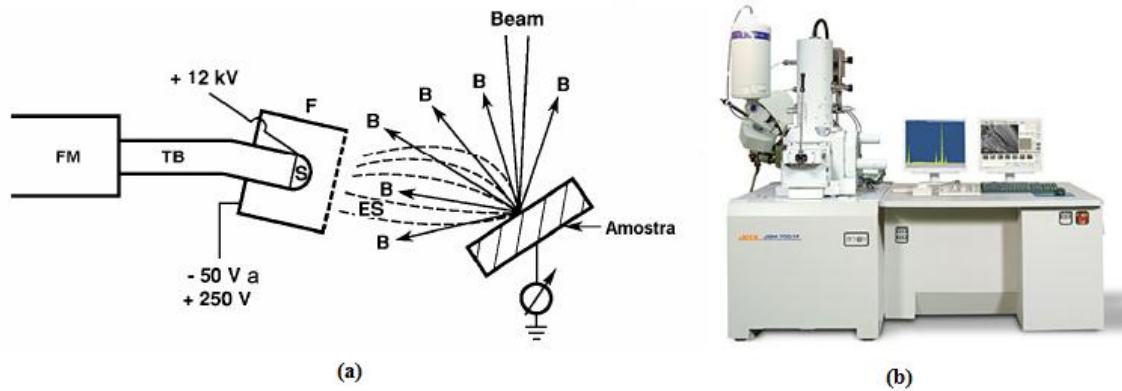


Figura 4.28- (a) Detector FM captando o sinal de elétrons secundários e retroespalhados da amostra. (b) Equipamento JEOL JSM-5900 utilizado na obtenção das imagens.

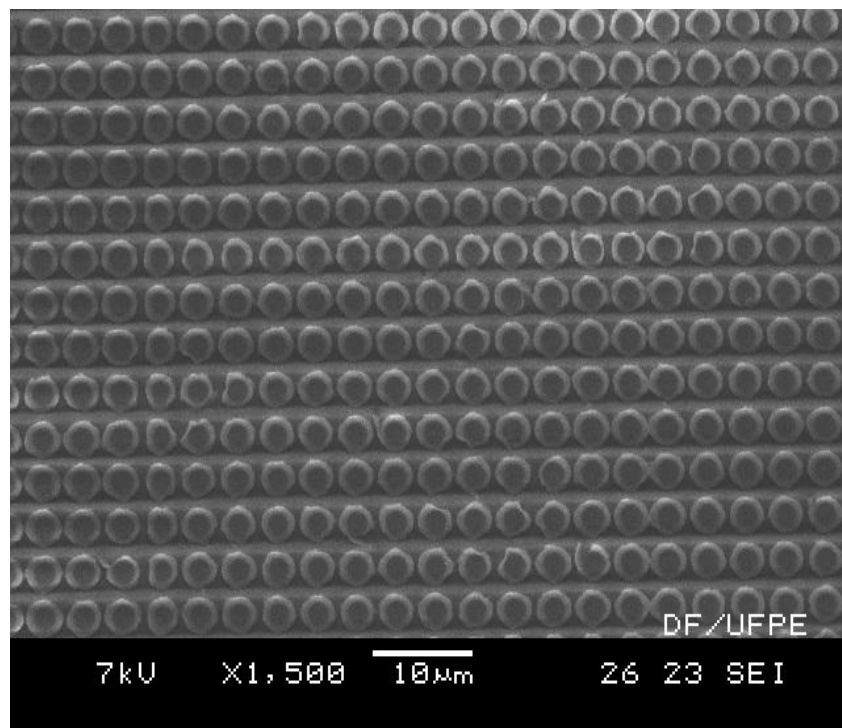


Figura 4.29 – Imagem de MEV com resolução de 1500x evidenciando a regularidade no formato e na disposição das estruturas que compõem o arranjo da amostra C1305132x2.

4.5.2 Elipsoides (R1305132x2)

Com a finalidade de estudar efeitos de anisotropia magnética devido ao formato dos objetos, fabricamos elipsoides arranjados em disposição quadrada da mesma forma que os círculos antes descritos. Estas amostras são formadas por um arranjo quadrado de elipsóides cujas dimensões são de 1 μm para o eixo menor e 4 μm para o eixo maior. Cada elipsóide se encontra espaçado um do outro de 2 μm na horizontal e 2 μm na vertical. A espessura da camada é de 30 nm sendo composta unicamente de Permalloy. Todo o arranjo possui uma extensão de 25 mm^2 , o que corresponde a uma matriz de 1660 x 833 elipsoides, ou seja, arranjo de 5 mm x 5 mm. Da mesma forma que para as amostras conformadas por círculos, realizamos análises por microscopias ópticas e eletrônicas. As Figuras 4.30, 4.31 e 4.32 mostram as imagens feitas por microscopia óptica e por MEV, respectivamente.

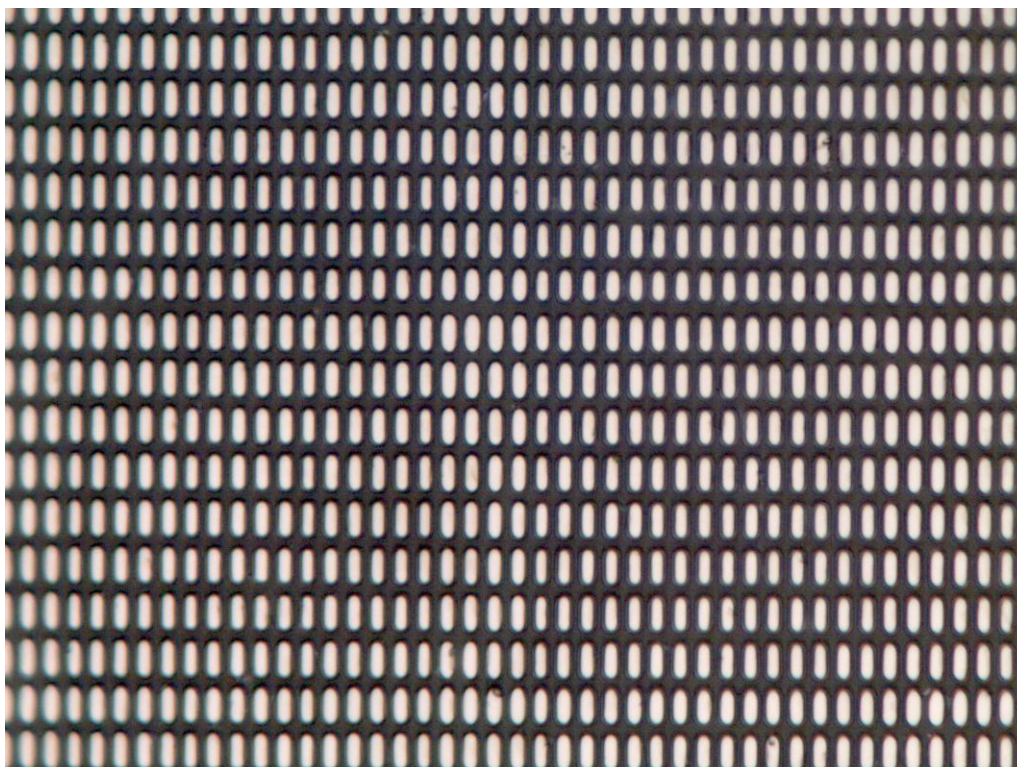


Figura 4.30 – Imagem de microscopia óptica para a amostra R1305132x2. O aumento é de 100x.

Das imagens de microscopia óptica podemos concluir que foram obtidas amostras de qualidade desejada para os nossos estudos. Vemos que as amostras estão compostas de elipsóides com as dimensões desejadas e espaçados periodicamente. Da imagem de baixo aumento podemos ver que temos um arranjo limpo que nos permite

afirmar que temos Permalloy apenas nas regiões onde se encontram os objetos dos arranjos. Esta última afirmação é de grande importância, pois na hora de realizar estudos magnéticos é desejável que as conclusões sejam sobre aqueles aspectos que realmente existem no material e para isso é preciso amostras de boa qualidade.

Um detalhe que não pode passar é que a cada 25 filas de elipsoides, uma delas surge deformada. Este é um resultado de ajustes no alinhamento do sistema óptico do equipamento. Certamente há detalhes técnicos que ainda podemos aprimorar para obter amostras com qualidade mais elevada. Por outra parte é importante destacar que o resultado aqui mostrado é produto de uma pesquisa de parâmetros que nos levou por vários meses a encontrar as condições ótimas de operação da máquina.

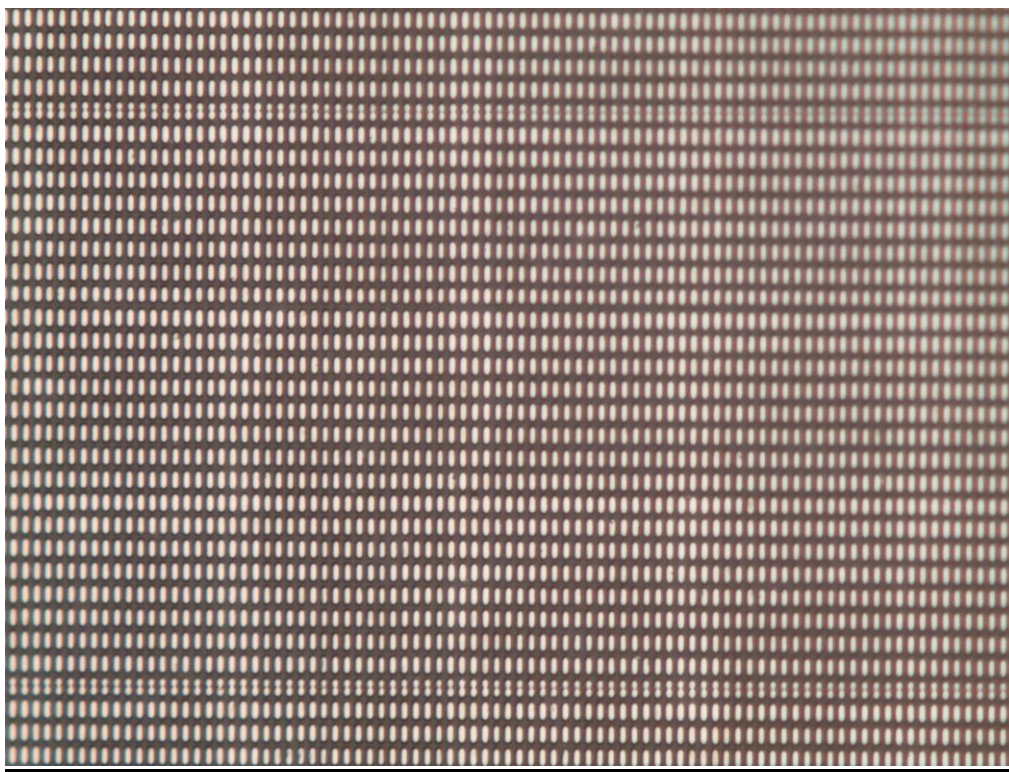


Figura 4.31 – Imagem de microscopia óptica para a amostra R1305132x2. O aumento é de 50x.

Na Figura 4.32, onde temos a análise por MEV podemos destacar que temos os elipsoides desejados e ainda temos os problemas de bordas apresentados nos círculos. Observando a barra de escala podemos observar que os tamanhos são justamente os desejados e as bordas se apresentam deformadas. Esta imagem foi obtida com 10kV com a ideia de carregar o mínimo possível a amostra. Mesmo assim podemos ver que na

parte superior da imagem há uma região mais clara que pode ser devido à carga acumulada.

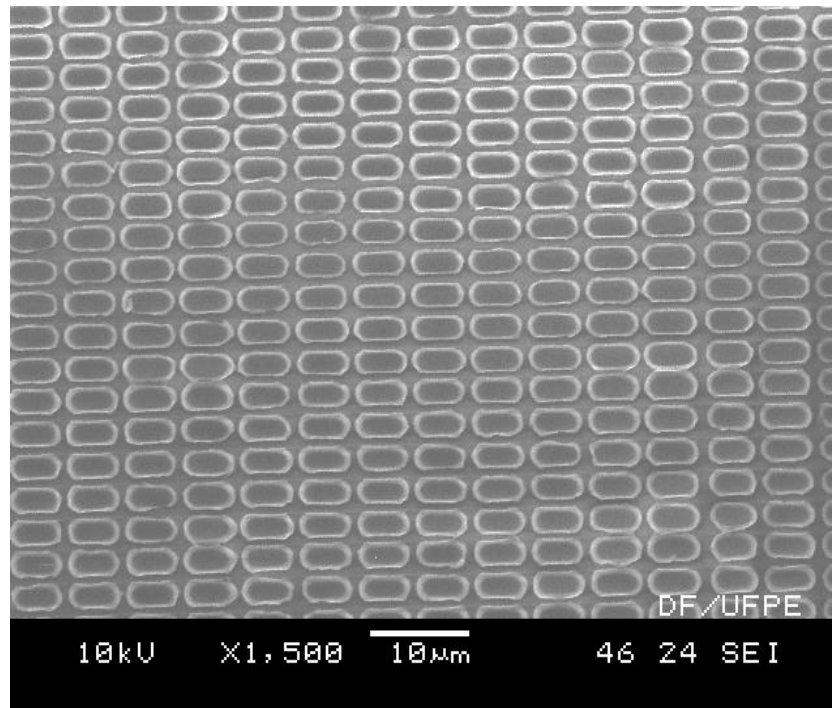


Figura 4.32 - Imagem de MEV com resolução de 1500x evidenciando a regularidade no formato e na disposição das estruturas que compõem o arranjo R1305132x2

Assim como para os círculos, a amostra R1305132x2, que contém elipsóides, também evidenciou uma disposição regular das microestruturas, bem como um formato condizente com o projeto para o elipsoide. Também foram observados possíveis resíduos da fotoresina, porém em menor quantidade quando comparada à primeira amostra. Claramente poderemos trabalhar em busca de melhorar as amostras, mas é importante também ter um ponto de partida para as análises magnéticas que mostraremos no Capítulo seguinte.

Capítulo 5. Caracterização Magnética dos Arranjos

5.1 Caracterização Magnética dos Arranjos

Uma vez obtidas as amostras realizamos uma caracterização magnética por meio de curvas de magnetização. Quando aplicamos o campo magnético no plano do substrato podemos observar o comportamento típico de um material magneticamente mole. Justamente nesse sentido foi escolhido o Permalloy. Um estudo prévio e mantendo o campo ainda no plano da amostra foi realizado, neste caso girando o campo no mencionado plano para estudar os efeitos do arranjo em cada amostra. Isto é, tentamos observar por meio de curvas de magnetização a existência de interações dipolares entre os objetos no arranjo. Para a obtenção das curvas de magnetização foi utilizado o VSM localizado no DF-UFPE e sob a supervisão do professor Alexandre Ricalde, do mesmo departamento. O princípio de funcionamento do VSM consiste na medição da variação do fluxo magnético num conjunto de bobinas quando uma amostra magnetizada realiza movimento oscilatório em suas extremidades. A figura 5.1 abaixo o aparelho *VSM Microsense 3482-70 Electromanet* (GMW) utilizado em nossas medições;



Figura 5.1 – VSM utilizado na obtenção das curvas de histerese das amostras obtidas.

O resultado tanto para círculos como para elipsoides foi o mesmo. Não foi observada uma mudança "evidente" que revelasse a existência de interações entre os objetos. Isto se encontra em concordância com os dados da literatura, que reporta interações para objetos dispostos abaixo de 100 nm de distancia. Esta conclusão foi satisfatória no arranjo de círculos onde não existe anisotropia de forma quando olhamos a amostra no plano dos círculos.

No caso dos elipsoides podíamos esperar uma mudança nos ciclos de Histerese mesmo com o campo aplicado no plano e mesmo estando a 2 micrometros de distancia um elipsoide do outro. Isto poderia ser atribuível ao formato alongado dos objetos, esperando uma curva menos pronunciada quando aplicado o campo perpendicular ao eixo maior do elipsoide. Nas medidas com campo no plano, não foram observadas mudanças aparentes e pode ser atribuído a dois aspectos: o primeiro que a relação entre os dois eixos é muito pequena e a outra que as curvas de Histerese não sejam sensíveis suficiente para esta situação.

O estudo aqui apresentado se relata em vista a procurar os efeitos do formato da amostra nas propriedades magnéticas dos arranjos. Na verdade o estudo seria equivalente ao de um objeto só, mas sinal magnético seria muito baixo em caso de procurar num único elipsoide, por isso a importância de termos o arranjo. Para continuar a nossa análise iniciamos um estudo da dependência das propriedades magnéticas quando mudamos a direção do campo, desta vez para direções fora do plano. Para isso fomos mudando o ângulo de aplicação desde zero (no plano da amostra) até 90 graus (perpendicular à amostra).

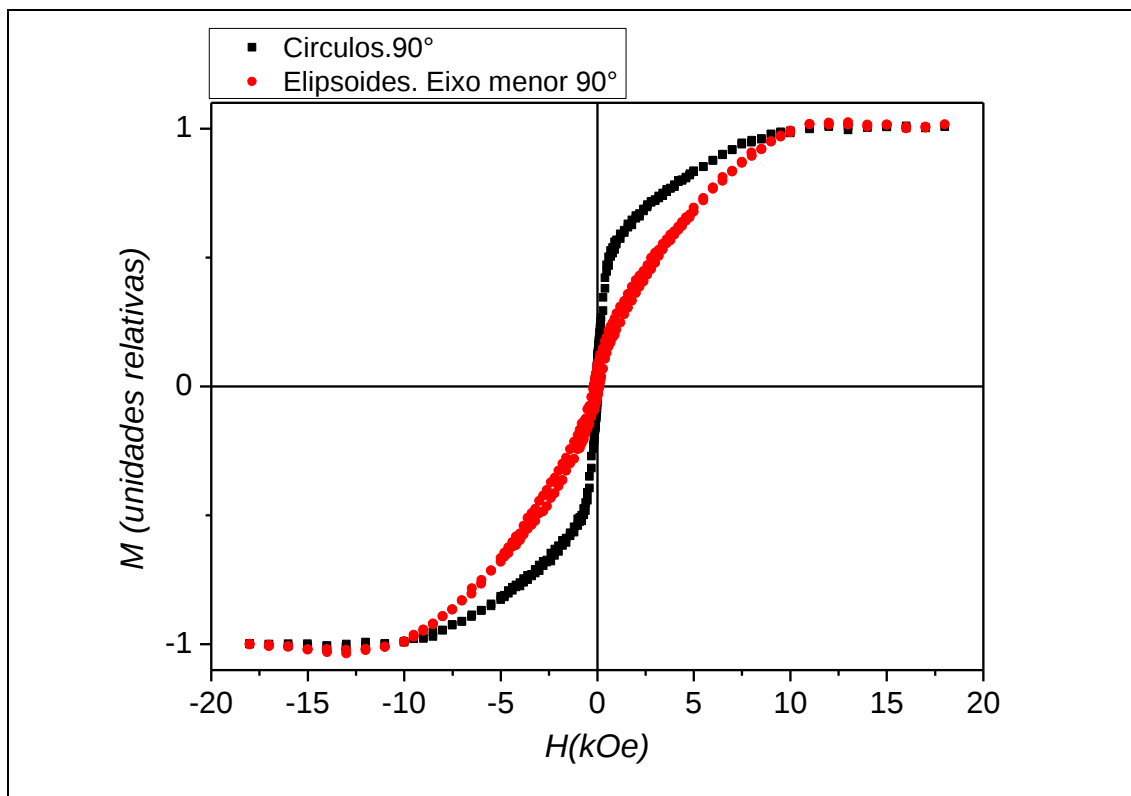


Figura 5.2 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 90 graus

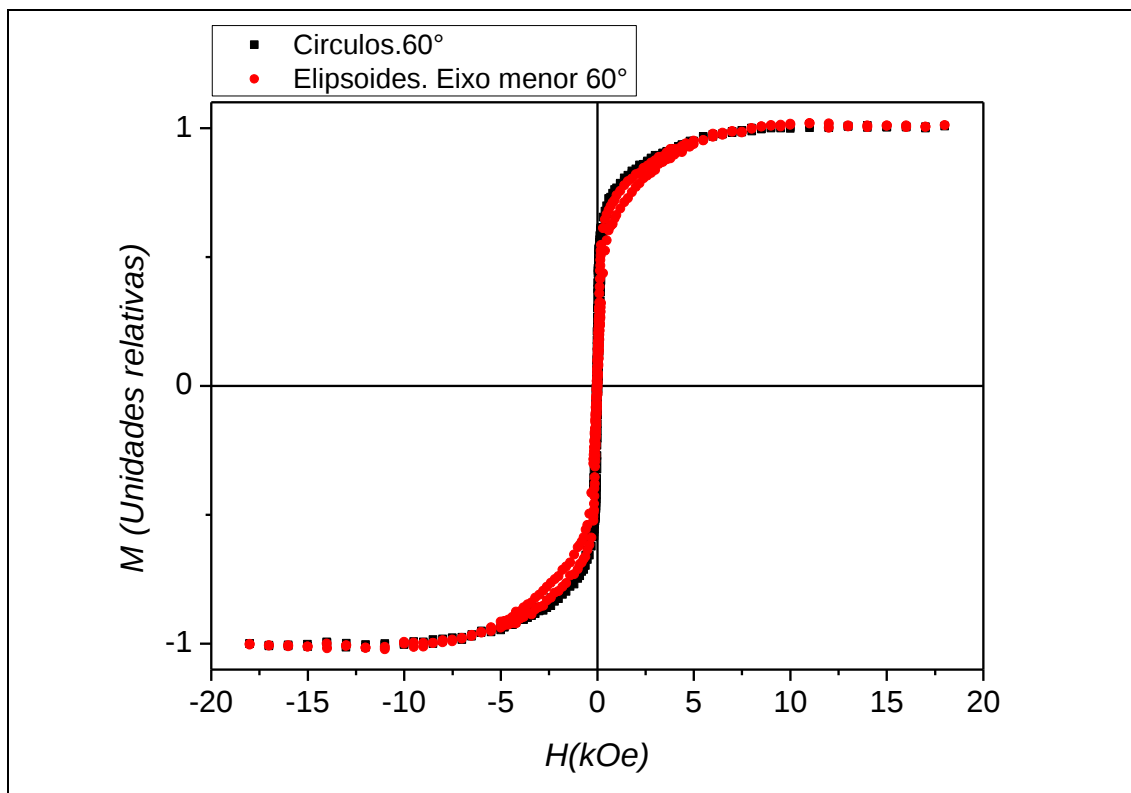


Figura 5.3 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 60 graus

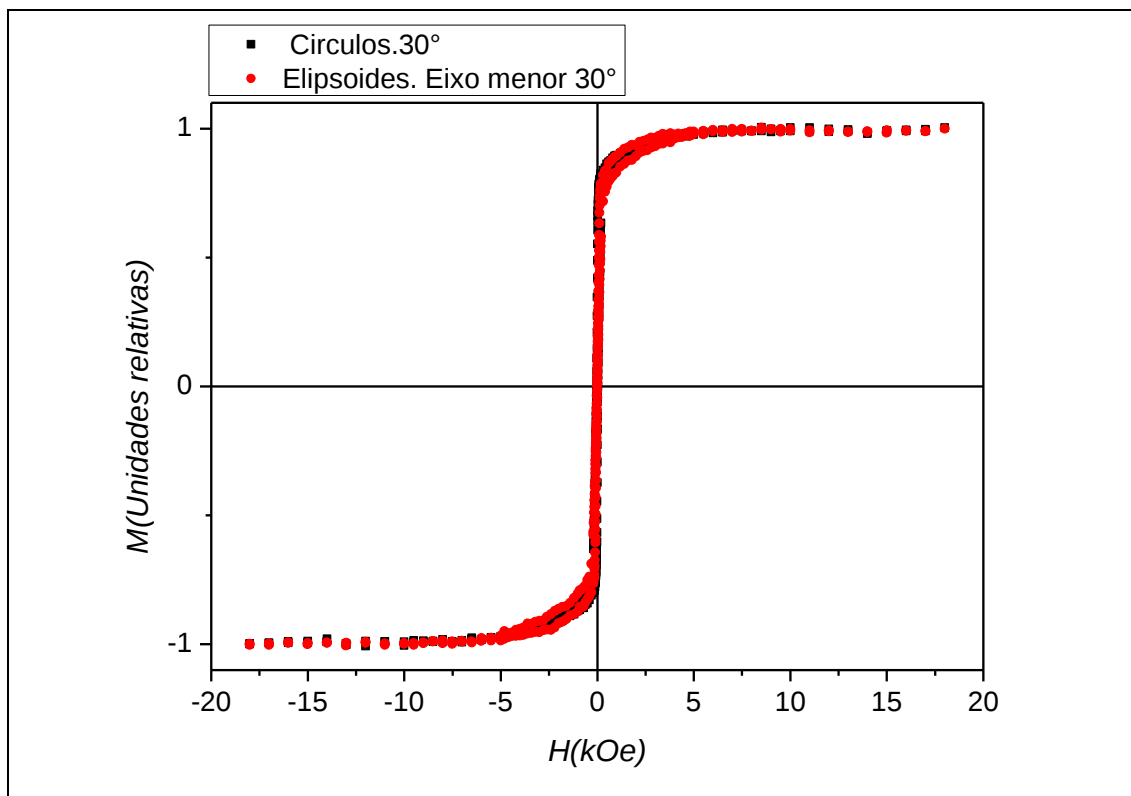


Figura 5.4 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 30 graus

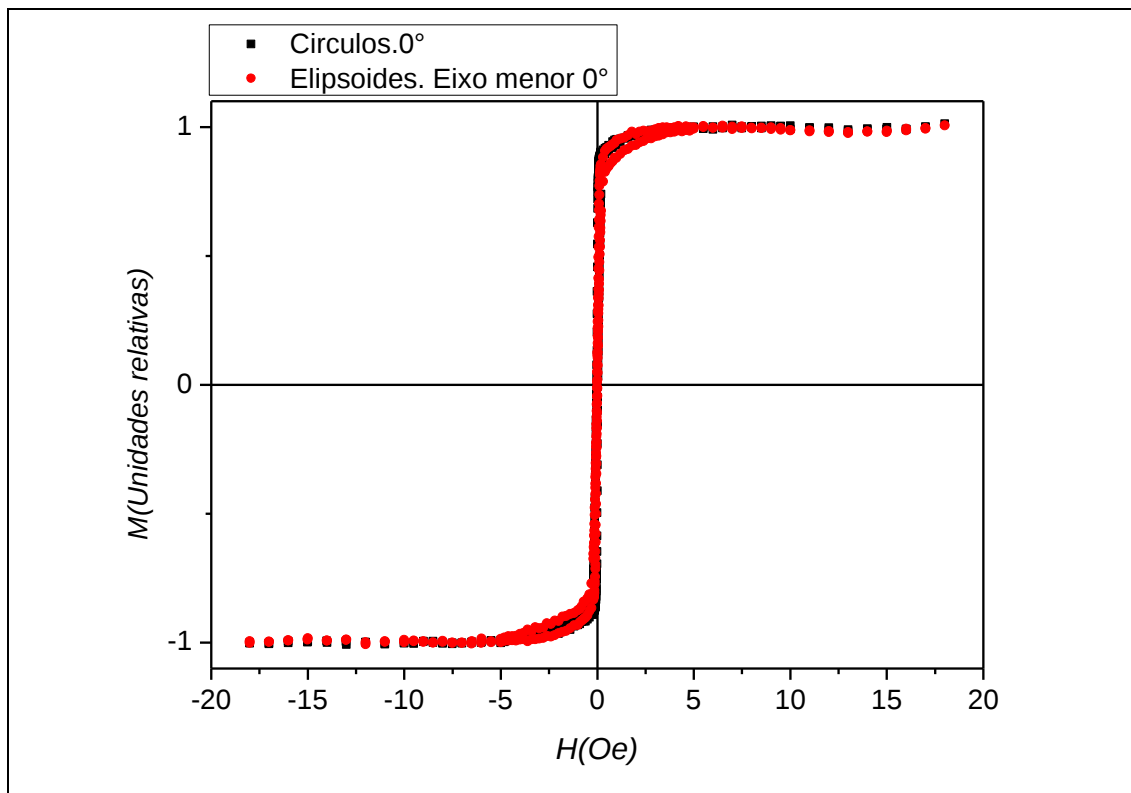


Figura 5.5 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsóides em 90 graus

As Figuras 5.2 à 5.5 mostram um comparativo entre as curvas de magnetização realizadas em arranjos de Círculos e de Elipsoides mudando o ângulo de aplicação do campo magnético externo em relação ao plano da amostra. Neste caso, 0° graus significa que o campo foi aplicado no plano. Primeiramente olhando as curvas em preto, que se referem aos círculos observamos um comportamento esperado, pois à medida que o campo está mais perpendicular ao plano da amostra é mais difícil saturar a amostra. Isto devido aos efeitos do campo autodesmagnetizante. Dessa forma observando as curvas sequencialmente vemos que a curvatura vai sendo mais brusca e ocorre uma mudança cada vez mais brusca na derivada da curva para campos intermediários. Na curva para 90° graus vemos uma mudança de regime de reversão da magnetização próximo a 1 kOe e outra que ocorre perto de 10 kOe.

Quando comparadas estas medidas em Círculos às realizadas em Elipsoides fica claro que o comportamento é bem diferente nos dois casos. No caso da análise em Elipsoides aplicamos o campo magnético perpendicular ao eixo maior. Posteriormente veremos a diferença quando aplicamos o campo paralelo a este eixo. A diferença entre as curvas mostradas nas figuras já mencionadas se manifesta mais evidente quando o campo é aplicado perpendicular ao plano da amostra. Observe que nesta direção ocorre a mesma mudança de regime de reversão da magnetização que em círculos. Desta vez há maior dificuldade em saturar a amostra do que em caso dos círculos. Um dos motivos para que isto ocorra pode ser justamente a anisotropia de forma que não podemos detectar quando aplicado o campo paralelo ao eixo da amostra.

Uma medida que foi importante para observar os efeitos mencionados, foi justamente com campo formando 60° graus em relação superfície da amostra, mas direcionado ao longo do eixo maior e do menor respectivamente. Nesta medida se revela uma leve diferença entre as duas curvas, que mostra claramente que o formato da amostra tem um papel fundamental na reversão dos momentos quando aplicados campos fora do plano. Neste caso temos um regime de desequilíbrio que tenta deixar os momentos no plano da amostra e ao mesmo tempo ao longo do eixo maior do elipsoide. Na Figura 5.6 se observa claramente como a curva preta, na qual o campo tem uma componente perpendicular ao eixo maior, esta por baixo da vermelha, onde há uma componente do campo ao longo do eixo maior dos elipsoides.

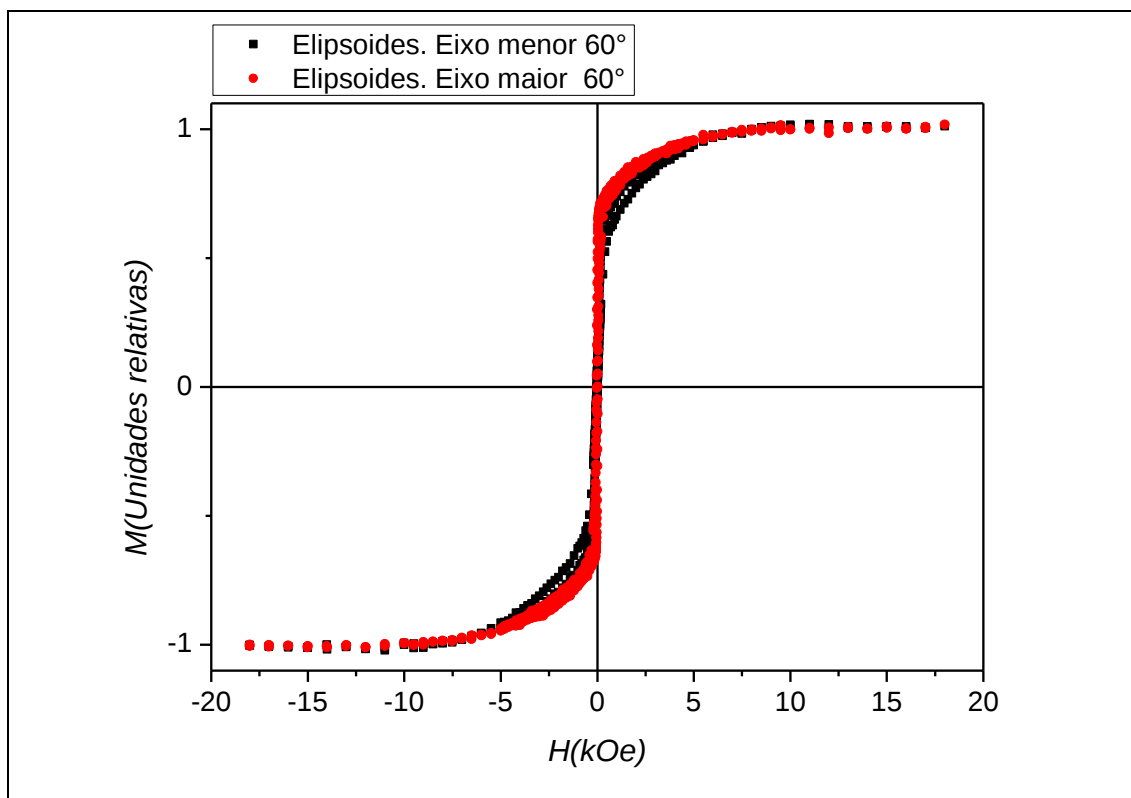


Figura 5.6 - Curvas de magnetização para Círculos e Elipsoides em 90 graus

Um estudo por meio de magneto-resistência foi iniciado nas amostras aqui fabricadas, com a ideia de estudar mais a fundo o modo de reversão dos momentos. Para isto montamos um equipamento que permite realizar este tipo de análise. A Figura 5.7 mostra uma fotografia da montagem experimental realizada por nós que permitiria este tipo de estudo e a 5.8 mostra o esquema de sua composição;

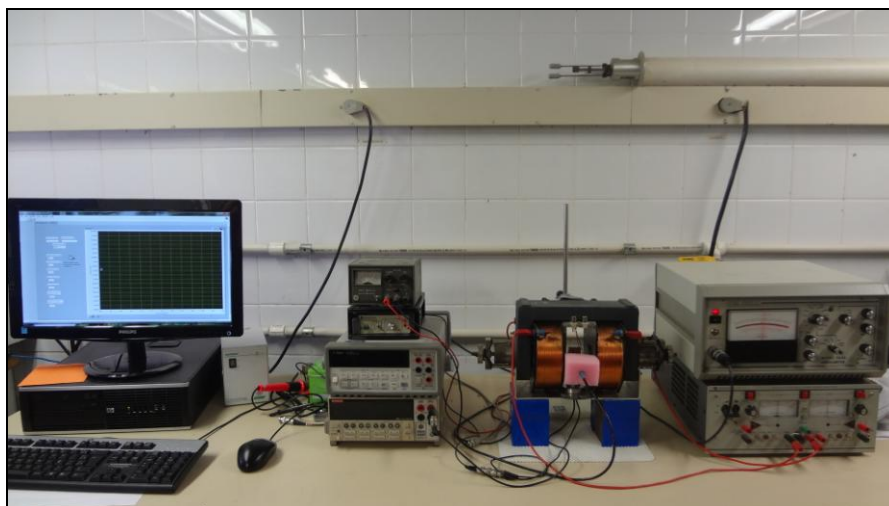


Figura 5.7 – Aparato experimental montado no laboratório para medidas de magneto-resistência

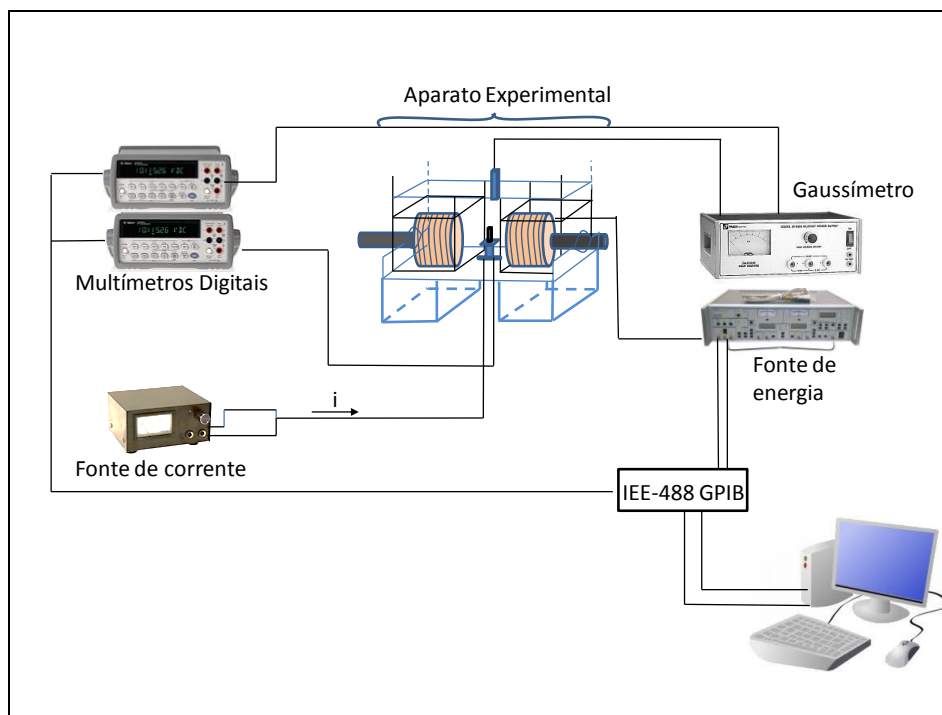


Figura 5.8 – esquema do aparato experimental concebido para a realização de medidas de magneto-resistência

Para isto depositamos uma camada de Cobre por cima dos objetos dos arranjos. A camada com formato de fita é conectada a uma fonte de corrente e mais dois contactos foram colocados com a finalidade de medir a tensão na medida em que o campo magnético muda ^[47-50]. A interação com os elétrons de condução e os momentos do Permalloy certamente poderiam brindar informação de como se encontra polarizada a amostra a cada instante. A Figura 5.9 mostra uma curva típica deste estudo;

Figura 5.9 - Curvas mostrando uma medida de magneto-resistência realizada em arranjo de círculos com filme de platina depositado.

Muitos testes foram realizados para correlacionar as curvas de magneto-resistência com a reversão dos modos, mas não foram totalmente conclusivos. Por este motivo, não foram mostrados neste trabalho. Uma das alternativas foi depositar Platina ao invés de Cobre, isto devido à hipótese de uma possível oxidação do Cu. De qualquer forma não encontramos resultados satisfatórios.

Uma forma de analisar os comportamentos acima relatados seria utilizar a energia livre referente ao campo autodesmagnetizante, ou seja;

$$F_{Des} = -\frac{VM_s^2}{2} \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\phi) & \sin(\theta)\sin(\phi) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & N_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & N_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

Em nosso caso as componentes N_{xx} e N_{yy} seriam muito pequenas se chamamos x e y aos eixos paralelos ao plano da amostra. Assim N_{zz} seria muito maior do que as duas componentes mencionadas e assim prevaleceria o campo autodesmagnetizante na direção perpendicular à amostra. Por outra parte para elipsoides não podemos afirmar que as componentes paralelas sejam idênticas. Então isto levaria a uma leve diferença nas curvas mencionadas. Quanto maior seja a relação entre os eixos dos elipsoides, maior seria a anisotropia de forma no plano e poderíamos ver curvas bem diferentes para ângulos diferentes, mesmo com campo no plano da amostra. A origem deste tipo de interações é puramente magnetostático e como afirmamos anteriormente podem ser mais evidentes em amostras com tamanhos abaixo de 0,5 micrometros.

Certamente a equação acima mostrada não satisfaz a nossa situação, pois para estes tamanhos de objetos temos formação de domínios magnéticos e apenas em campos muito altos podemos escrever a energia autodesmagnetizante da forma mencionada. Para realizar um estudo mais detalhado seria em princípio necessária uma simulação micromagnética do sistema, por outra parte este tipo de análise consome muito tempo e não foi possível durante este curto período.

Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros

Uma vez concluído este período de trabalho no laboratório, realizamos uma análise de todas as atividades levadas em prática. Primeiramente podemos ver que os nossos objetivos iniciais foram todos cumpridos. Dessa forma **concluimos** que:

1- Depois de conhecer o funcionamento do sistema DWL da Heidelberg, vimos que é muito eficiente para fabricar objetos micrométricos organizados em arranjos extensos. Cabe resaltar que arranjos extensos não sempre são fáceis de serem obtidos em todas as técnicas.

2- Fabricar boas máscaras de foto-resina com arranjos extensos depende fortemente do tipo de fotoreína utilizada e das condições de limpeza aplicadas ao conjunto depois de ser realizado o processo de revelado.

3- É possível utilizar as máscaras fabricadas com o objetivo de obter elipsoides magnéticos arranjos em estruturas quadradas. Certamente com outro tipo de arranjo poderia ser utilizado o método para fabricar sistemas magnéticos.

4- Medidas de MEV são de fundamental importância para revelar detalhes nas bordas dos objetos fabricados por litografia óptica. Utilizando microscopia eletrônica nem sempre é evidente um excesso de resina.

5- As medidas magnéticas com campo fora do plano podem ser uma fonte de informação para investigar os modos de reversão dos momentos em arranjos de objetos como os fabricados neste trabalho.

Para **trabalhos futuros** é importante destacar a importância de atividades específicas que podem enriquecer este trabalho. Principalmente quando se trata de análises magnéticas utilizando simulação micromagnética. Realizar medidas de MFM para detectar a componente do momento perpendicular ao plano da amostra em cada ponto dos elipsoides ou círculos. Utilizar formas diferentes de limpeza para eliminar restos de fotoreína em contato com o substrato depois do processo de revelado. Fabricar outros objetos e elipsoides com dimensões diferentes com a finalidade de adquirir mais dados experimentais sobre este tipo de sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] A. O. Adeyeye and N Singh, Large area patterned magnetic Nanostructures, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 153001.
- [2] Chien-Tu Chao, Cheng-Yi Kuo, Yu-Ching Tsai, C K Chang, J F Wang, Lance Horng, and Jong-Ching Wu, Study of inter-dot coupling in nano-patterned permalloy dots array, Journal of Physics: Conference Series 266 (2011) 012005
- [3] C. C. Wang and A. O. Adeyeye, Magnetoresistance behavior of nanoscale antidot arrays, Physical review B 72, 174426 _2005.
- [4] M Kleiber, F Kümmerlen, M Löhndorf, A Wadas, Dieter Weiss, R Wiesendanger, Magnetization switching of submicrometer Co dots induced by a magnetic force microscope tip, Physical Review B 58 – 1998
- [5] M. Schneider and Horst Hoffmann, Magnetization loops of submicron ferromagnetic permalloy dot arrays, J. Appl. Phys. 86, 4539 (1999);
- [6] J.I. MartmHn, J.L. Vicent, J.V. Anguita, F. Briones, Fabrication of ordered arrays of permalloy submicrometric dots, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 203 (1999).
- [7] B. Hillebrands, C. Mathieu, M. Bauer, S. O. Demkритov, B. Bartenlian, C. Chappert, D. Decanini, F. Rousseaux, and F. Carcenac, Brillouin light scattering investigations of structured permalloy films, J. Appl. Phys. 81, 4993 (1997)
- [8] Josef Zweck and Thomas Uhlig, Lorentz Microscopy of Thin-film Systems
- [9] A. Libála, M. Grimsditch, V. Metlushko, P. Vavassor, B. Jankó, Control of magnetic vortex chirality in square ring micromagnets, journal of applied physics 98, 083904 2005
- [10] Robert C. O'Handley (2000). Modern magnetic materials: principles and applications.

- [11] Victor Sanchez-Giron, Materiales Magneticos- teoria aleaciones ferritas aplicaciones.
- [12] Buschow, k. h. j.; boer, f. r. de. Physics of magnetism and magnetic materials. 1^a . ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [13] Amikam Aharoni. Introduction to the Theory of Ferromagnetism. Oxford University Press, New York, second edition, 2000.
- [14] R. Lawrence Comstock, Introduction to Magnetism and Magnetic Recording, J. Wiley, 1999.
- [15] Derek Craik, Magnetism Principles And Applications, 1 Ed Books, John Wiley & Sons Ltd, 1995.
- [16] Hubert, A., Schäfer, R., Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures.
- [17] Chikazumi, S (1997). Physics of Ferromagnetism.
- [18] Chikazumi, S. Physics of magnetism. New York : Krieger, 1978.
- [19] cullity, a. d. Introduction to magnetic materials, 1972.
- [20] P. Weiss, J. Phys. 6, 667 (1907).
- [21] W. Heisenberg, Z. Physik 49, 619 (1928)
- [22] F. Bloch, Z. Phys. 74 (1932)
- [23] Hubert, a. schäfer, rudoulf. Magnetic Domains – The Analysis of Magnetic Microstructures, 1938.
- [24] Craik, D. J.; Tebble, R. S. Magnetic domains. Rep.Prog.Phys., London, p. 6-66, 1961.
- [25] de Leeuw, F, H., van de Doel, R; Enz, U. Dynamic proprieties of magnetic domain walls and magnetic bubbles. 1980.
- [26] John C. Mallinson, The Foundations of Magnetic Recording, 2nd Ed.
- [27] Morrish, A. H. The physical principles of Magnetism. 1^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1966
- [28] Edward Della Torre, Magnetic Hysteresis.

- [29] Giorgio Bertotti, Hysteresis in Magnetism – For Physicists, Materials Scientists and Engineers.
- [30] Vleck, J. H. van. On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals. Phys. Rev., Woodbury, v 52, n.1, p. 1178-1198, December 1937.
- [31] Bozorth, R. M. Directional ferromagnetic properties of metals. J. Appl. Phys., Melville, v. 8, p. 575 – 588, September 1937
- [32] Hansen, P. Magnetic anisotropy and magnetostriction in garnets, 1978
- [33] Bozorth, R. M. Directional ferromagnetic properties of metals. J. Appl. Phys., Melville, v. 8, p. 575 – 588, September 1937
- [34] Bozorth, R. M.; Williams, H. J. Effect of small stresses on magnetism properties . Rev. Mod. Phys., Woodbury, v. 17, n. 1, p. 72-80, January 1945.
- [35] David J. Dunlop, Ozden Ozdemir – Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers, Cambridge University Press, 1997.
- [36] Joule, J.P. (1847). "On the Effects of Magnetism upon the Dimensions of Iron and Steel Bars"
- [37] Néel, L. L'Approche a la saturation de la magnétostriction. Journal de Physique et la Radium, Paris , v. 15, n. 5, p. 376-378, May. 1954.
- [38] Gordon E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, Volume 38, Number 8, April 19, 1965
- [39] Kazuaki Suzuki, Bruce W. Smith, Microlithography – Science and Technology, second edition.
- [40] Harry J. Levinson, Principles of Lithography – third edition
- [41] Nalwa Hari Singh, Magnetic Nanostructures, 2nd Ed. (2009)
- [42] C.Fermon. Micro-and nanofabrication techniques.
- [43] Gregory A.Luurtsema – spin coating for rectangular substrates, July 11, 1997.
- [44] Luis Fernando de Avila - Estudo de Materiais fotossensíveis utilizando exposições holográficas – 12 de julho, 2010

- [45] Anabela G. Rolo e Maria J. M. Gomes - Pulverização Catódica em Magnetrão por Radiofrequência.
- [46] Ana Maria Maliska, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE.
- [47] John C. Mallinson, Magneto-Resistive and Spin Valve-Heads – Fundamentals and Applications.
- [48] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; NGUYEN van DAU, F.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. Phys. Rev. Lett., Woodbury, v.61, n.21, p. 2472-2475, Nov. 1988.
- [49] THOMSON, W. On the electro-dynamic qualities of Metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron . Proc. R. Soc. London, London, v. 8, p.546-550, June 1857.
- [50] John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, and C. L. Chien. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. Phys. Rev. Lett. 68, 3749–3752 (1992).
- [51] HEIDELBERG INSTRUMENTS User Guide I: Part I