



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
DE SmCo**

SÉRGIO ANTONIO ROMERO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Dr. Paulo Iris Ferreira**

**São Paulo
2001**

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SmCo



Sérgio Antonio Romero

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Dr. Paulo Iris Ferreira

SÃO PAULO

2001

Dedicatório

Gostaria de dedicar este trabalho a duas pessoas muito especiais: à Denise e ao pequeno Thiago cuja chegada nos deu muita alegria.

Agradecimentos

Elaborar uma dissertação normalmente exige um esforço considerável. Essa tarefa torna-se menos árdua quando contamos com a colaboração de várias pessoas, a quem gostaria de agradecer sinceramente.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr Paulo I. Ferreira pela confiança, pela amizade e pelas sugetões dadas ao texto.

Ao Prof. Dr. Frank P. Missell, pela seriedade e competência, pelo incentivo e dedicação, além de disponibilizar o LMM-IFUSP e proporcionar todo o apoio logístico necessário à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Augusto C. Neiva pela colaboração na interpretação dos difratogramas de raios X e análise pelo método Rietveld.

Ao Prof. Dr. Antonio D. dos Santos pelo programa de aquisição de dados do MAV.

Ao Marcelo Lancarotte pela ajuda com os problemas eletrônicos e ao Renato Cohen por compartilhar dúvidas e pela colaboração com problemas de informática.

Ao Fernando M. Rhen F^o. pelo trabalho conjunto e pela ajuda com análise de RBS.

À Val pelo apoio e amizade e pela troca de experiências com recém-nascidos.

Ao pessoal do laboratório e adjacências pela convivência Iran, Enza, Taeko, Cezar, Regina, Angela, Eneida, Daniel, Adriana, Carlos, Suelene, Simone, Marília, Márcia, Ivanine, Jeroen, Tata, Shintaro, Alessandro.

Aos professores do FMT pelo incentivo Hercílio; Renato, Carmen, Ivete e o recém-chegado Gerardo.

Ao pessoal da oficina Marcão, Paulo, Valtao, Carlinhos, Zé, Wagner.

Ao pessoal do LAMFI Marcos, Rodrigo, Cristina e Manfredo.

Aos meus pais Luiza Tereza (Teka) e Diego pela oportunidade e estímulo e aos meus irmãos(ãs) Nilza; Marisa; João e Divaldo por entenderem que nem sempre era possível estar nas reuniões familiares.

Sérgio Antonio Romero

RESUMO

Neste estudo, buscou-se produzir filmes finos de SmCo, com elevada coercividade no plano do filme, a partir de alvos comerciais da liga SmCo₅. Os filmes foram depositados utilizando-se a técnica de "magnetron sputtering". Oito séries de filmes foram produzidas, totalizando mais de 200 amostras.

Os filmes foram caracterizados magneticamente por magnetometria de amostra vibrante (MAV) e magnetometria de alta sensibilidade "SQUID" - Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica. A caracterização estrutural foi feita por difração de raios X e retroespalhamento de Rutherford.

Os filmes de SmCo foram depositados em substratos de silício ou carbono, com uma subcamada e sobrecamada de Cr, da temperatura ambiente até a temperatura nominal de 650°C. A coercividade máxima obtida foi de 17 kOe.

Uma caracterização mais detalhada foi feita na série 19. A análise pelo método de Rietveld, a partir dos difratogramas de raios X para dois filmes desta série, revelou a presença de uma fase de SmCo com estrutura TbCu₇. A simulação também revelou uma acentuada textura [110] para o filme cuja subcamada de Cr foi depositada à temperatura ambiente. Por outro lado, para a subcamada de Cr depositada a 350°C, não foi observada nenhuma textura.

A caracterização magnética através das curvas de remanência magnetizante (IRM) e remanência desmagnetizante (DCD) permitiu determinar a distribuição dos campos de inversão (SFD) e, com isso, avaliar a interação entre os grãos nestes filmes. Para os filmes que foram depositados com subcamadas de Cr mais espessas (3000 Å), as medidas indicaram ausência de interação (via troca) entre os grãos.

As curvas de δm foram obtidas também para os filmes da série 19. Os resultados mostraram um acoplamento de troca reduzido para todos os filmes. As espessuras das subcamadas de Cr na faixa de 750 a 3000 Å parecem não afetar as propriedades magnéticas, porém elas parecem mais sensíveis à textura do filme.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SmCo THIN FILMS

Sérgio Antonio Romero

ABSTRACT

In this work, thin films of SmCo were produced, with high coercivity on the film plane, from commodity targets of the SmCo₅ alloy. The films were grown by the magnetron sputtering technique. Eight series of these films were produced, resulting in more than 200 samples.

The films were magnetically characterized by using a vibrating sample magnetometer (VSM) and a high sensibility magnetometer SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). The structural characterization was made by X-ray diffraction and Rutherford Backscattering Spectroscopy.

The SmCo films were grown on either Silicon or Carbon substrates, with Cr under- and upperlayers, from room temperature to the nominal temperature of 650°C. The maximum obtained coercivity was 17 kOe.

A more detailed characterization was made on the series numbered 19. The analysis made by the Rietveld method, from the X-ray diffractograms of some films of this series, has shown the presence of a SmCo phase with TbCu₇ structure. The simulation has also pointed out an outstanding texture [110] of the film which underlayer was grown at room temperature. On the other hand, it was not observed texturization of the film for the Cr underlayer grown at 350°C.

A magnetic characterization through the Isothermal Remanence Magnetization (IRM) and DC Demagnetization Remanence (DCD) curves has allowed to determine the Switching Field Distribution (SFD) and then, evaluate the grain interaction on these films. The measures have indicated the absence of interaction (via exchange) among the grains on the films with thicker Cr underlayers (3000 Å).

δm plots were also obtained for the 19 series. These results have shown a reduced exchange coupling in all films. The magnetic properties seem not to be affected by the Cr underlayers thickness in the range of 750 to 3000 Å, but they seem to be more sensitive to the film texture.

SUMÁRIO

	Página
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
 PARTE – 2A	
2.1. Mídias de gravação magnética baseadas em ligas de cobalto	4
2.2. Modelo de bolha de Bauer-Mee	6
2.3. Modelo de Williams-Comstock	7
2.4. Interações magnéticas	
2.4.1. A relação de Wohlfarth	9
2.4.2. Distribuição de campos de inversão – <i>Switching Field Distributions (SFD)</i>	11
2.4.3. Gráficos de Henkel	13
2.4.4. Delta - M	14
 PARTE – 2B	
2.1. A fase SmCo_5 e a sua utilização em ímãs permanentes	
2.1.1 Histórico	16
2.1.2. Descrição do processo	17
2.1.3. Alguns aspectos do desenvolvimento da pesquisa no Brasil	18
2.2. Filmes finos de ímãs permanentes à base da liga SmCo_5	21
2.2.1. Introdução	21
2.2.2. Propriedades importantes dos filmes de ímãs permanentes	22
2.2.3. Filmes finos baseados no sistema SmCo	24
2.2.4. Filmes finos amorfos	25
2.2.5. Filmes finos cristalinos	27
2.3. Filmes finos de SmCo para aplicações especiais	29

3. Técnicas experimentais de produção e caracterização	30
3.1. A técnica de “Sputtering” (pulverização catódica)	30
3.2. Magnetômetro de amostra vibrante (MAV)	34
3.3. Magnetômetro de alta sensibilidade “SQUID”	36
3.4. Difração de raios X	38
3.5. Sistema de medida por RBS	39
4. Resultados e Discussão	43
4.1. Introdução	43
4.2. Aspectos do processo de produção dos filmes	43
4.3. Principais características dos filmes finos processados	46
4.4. Série 14	47
4.5. Série 15	49
4.6. Série 16	51
4.7. Série 17	51
4.8. Série 18	53
4.9. Série 19	54
4.10. Magnetometria “SQUID”	61
4.11. Série 20	63
4.12. Série 21	64
5. Conclusões	66
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	67
6. Referências Bibliográficas	68

Lista de símbolos

Símbolo	Definição
$BH_{m\acute{a}x}$	Produto energético máximo
d	Espaçamento cabeça-mídia
e	Espessura da subcamada de cromo
f	Frequência do sinal; função ou (parâmetro) arcotangente
H	Campo magnético
H_A	Campo de anisotropia
H_C, H_{C_i}, iH_C	Campo coercivo intrínseco
H_d	Campo desmagnetizante
H_h	Campo da cabeça de gravação
H_r	Campo coercivo remanente
H_r'	Ponto médio da magnetização de saturação
H_i	Campo magnético aplicado
I	Corrente da cabeça de gravação
I_o	Corrente de pico
M	Magnetização
M_o	Magnetização de pico
$M_d(H_i)$	Remanência de desmagnetização
$M_r(H_i)$	Remanência isotérmica
$M_r, M_R, 4\pi M_R$	Magnetização remanente, remanência
$M_r/M_s, 4\pi M_r/4\pi M_s$	Grau de alinhamento de um ímã ou do filme
$M_s, 4\pi M_s$	Magnetização de saturação
$M_x(x)$	Variação da magnetização na direção x
t	Tempo (s)
t_o	Tempo no instante inicial
T_c	Temperatura de Curie
δ	Espessura da mídia
λ	Comprimento de onda da variação espacial
ρ_r, ρ_d	Distribuição dos campos de inversão
ω	Frequência angular

Lista de figuras

Figura.....	Página
2.1. Representação esquemática das camadas que compõem um disco rígido [12]..	5
2.2. Evolução na densidade de armazenamento dos discos rígidos [16].....	5
2.3. Esquema do processo de gravação e reprodução de uma fita magnética [18]....	6
2.4. Campo magnético criado por uma magnetização que varia senoidalmente ao longo da fita [18].....	7
2.5. Descrição da inversão da magnetização usando a função arcotangente [19]	8
2.6. Processo de obtenção das remanências M_d e M_r [24]	10
2.7. Remanência isotérmica (IRM) e remanência desmagnetizante (DCD), H_r' é o ponto médio da magnetização de saturação, curva IRM e H_r é a coercividade remanente [12]	11
2.8. Distribuição dos campos de inversão de um filme fino de CoNiCr [23].....	13
2.9. Gráfico de Henkel característico [27]	14
2.10. Gráficos de $\delta M (H_i)$ de filmes finos da liga CoNiCr [23]	15
2.11. Curva de histerese característica de um ímã permanente [31]	17
2.12. Ciclo de sinterização e tratamento térmico de um ímã de SmCo_5 [2]	18
2.13. Curva de histerese paralela e perpendicular ao eixo de fácil magnetização e a indicação do campo de anisotropia H_A [9].....	23
2.14. Célula unitária da estrutura estequiométrica tipo CaCu_5 (a); célula unitária do RCo_{5+x} da estrutura tipo CaCu_5 (b), mostrando a possível substituição dos átomos de Co por R; célula unitária do RCo_{5+x} da estrutura desordenada tipo	

TbCu ₇ (c); 1/3 da célula unitária da estrutura Th ₂ Ni ₁₇ (d), com substituição ordenada dos pares de átomos de Co (R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd e Ho) [45].....	25
2.15. Curva de histerese medida no plano paralelo e perpendicular ao plano de deposição do filme, para um filme de SmCo ₅ depositado sob campo de 1.75kOe.....	28
3.1. Sistema de sputtering ATC-2000 AJA International Inc.	30
3.2. Detalhe do canhão “ <i>magnetron sputtering</i> ” à esquerda sem o alvo e à direita com o alvo montado [61]	31
3.3. Processo de “ <i>sputtering</i> ” e desenho dos principais componentes do “ <i>gun</i> ”.....	32
3.4. Porta-substrato utilizado para a deposição dos filmes	33
3.5. Conjunto utilizado para a caracterização magnética por (MAV) dos filmes de SmCo	35
3.6. Difração de raios X dos filmes SmCo-539 (Cr depositado a 25°C) e SmCo-542 (Cr depositado a 350°C), mostrando pontos experimentais e a diferença entre o espectro experimental e calculado (curva inferior). A fase SmCo foi indexada com estrutura hexagonal TbCu ₇ [65]	39
3.7. Arranjo esquemático dos principais componentes do sistema de RBS do Lamfi.	40
3.8. Geometria utilizada na obtenção dos espectros de RBS	40
3.9. Simulação do espectro de RBS de um filme de Cr/SmCo/Cr//Si	42
4.1. Ensaio magnético dos alvos de SmCo ₅ utilizados na produção de filmes	45
4.2. Curva de calibração para deposição de filme de SmCo ₅	45
4.3. Representação esquemática dos filmes finos produzidos	46
4.4. Espectro de RBS da amostra SmCo-313 sobre substrato de carbono	47
4.5. Ensaio magnético das amostras SmCo-314 e SmCo-329 da série 14	49
4.6. Ensaio magnético de duas amostras da série 15.....	50

4.7.	Caracterização magnética dos filmes SmCo-450 (1500 Å), SmCo-451 (500 Å), SmCo-452 (1000 Å) e SmCo-453 (2000 Å) com distintas espessuras da camada magnética	53
4.8.	Momentos (m_r e M_d) correspondentes à remanência isotérmica (IRM) M_r e remanência desmagnetizante (DCD) M_d vs. campo magnético aplicado para o filme (SmCo-538). Dentro do gráfico, curva menor, temos as derivadas das curvas dos momentos vs. campo aplicado H [65]	55
4.9.	Determinação gráfica da quadratura da coercividade (S^*)	57
4.10.	Distribuição dos campos de inversão normalizados (SFD) vs. campo aplicado para as amostras SmCo-537, SmCo-538 e SmCo-542 [65]	58
4.11.	Delta m vs. campo magnético aplicado H para os filmes da série 19 [65]	59
4.12.	Espectros de raios X dos filmes SmCo-539 (Cr depositado a 25°C) e SmCo-542 (Cr depositado a 350°C) mostrando pontos experimentais e a diferença entre o espectro experimental e o calculado (curva inferior). A fase SmCo foi indexada com estrutura hexagonal $TbCu_7$ [65]	60
4.13.	Curvas de magnetização obtidas por "SQUID" para os filmes SmCo-537, SmCo-538 e SmCo-539	61
4.14.	Curva de recuo do filme fino SmCo-537	62
4.15.	Curva de recuo do filme fino de SmCo-539	62
4.16.	Curva de recuo do filme fino de SmCo-542	63
4.17.	Caracterização magnética das amostras SmCo-631 e SmCo-632	65

Lista de tabelas

Tabela	Página
3.1. Simulação do espectro de RBS do filme SmCo-537.....	42
4.1. Dados obtidos com a simulação de RBS para o filme SmCo-313	48
4.2. Resultados dos ensaios magnéticos dos filmes de Cr/SmCo/Cr//Si ou C da série 14	48
4.3. Resultados dos ensaios magnéticos das amostras da série 15.....	50
4.4. Dados experimentais da série 16.....	51
4.5. Dados dos ensaios magnéticos e estruturais da série 17	52
4.6. Resultados da caracterização magnética e de RBS dos filmes da série 18	54
4.7. Características estruturais e magnéticas dos filmes de SmCo estudados nesta série, H_c , M_s , M_R , S^* e FWHM que são: campo coercivo, magnetização de saturação, magnetização remanente, quadratura da coercividade e largura total a meia altura, respectivamente. $(d\delta M/dH)_m$ é o valor máximo derivado do gráfico de δM	56
4.8. Caracterização magnética e de RBS das amostras da série 20	64
4.9. Resultados da caracterização estrutural e magnética dos filmes da série 21	65

INTRODUÇÃO

O Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da USP tem uma longa tradição no estudo e desenvolvimento de materiais magnéticos tanto em materiais magnéticos moles quanto em ímãs permanentes de terras-raras, os chamados magnetos duros. A pesquisa sobre ímãs permanentes de terras-raras no LMM data de 1985, com o desenvolvimento de ligas à base de NdFeB. Para que estes ímãs apresentem altas densidades de energia magnética são necessárias várias etapas de processamento. As técnicas utilizadas no processamento foram as convencionais da metalurgia do pó, uma vez que os processos industriais utilizados para a produção de ferrites eram os mesmos. A partir de 1988, face à experiência acumulada e também devido a um interesse maior da indústria nacional, iniciou-se o estudo em ímãs permanentes da fase SmCo_5 . A pesquisa nessa linha deu origem a diversos trabalhos que foram publicados em revistas nacionais e internacionais [1,2,3,4,5]. Com a técnica de produção e caracterização dos ímãs de SmCo_5 dominadas, em 1993 foi assinado um convênio envolvendo o IFUSP, o IPT, a FINEP e a Eriez Ltda., visando a transferência dessa tecnologia para o setor produtivo.

Até aqui, a pesquisa no LMM tem sido intensa, na caracterização magnética e microestrutural destes sistemas que envolvem terras-raras e metal de transição enquanto materiais potenciais para utilização em ímãs permanentes. Estes estudos tiveram o objetivo de entender a relação entre as várias propriedades envolvidas, dentre elas, o tamanho de grão e a coercividade, a composição química da liga e a remanência, para citarmos apenas algumas. Seria interessante, portanto, utilizar estes conhecimentos na área de filmes finos, embora os métodos de obtenção de filmes e os de obtenção de ímãs convencionais sejam completamente distintos.

A partir de 1997, tornou-se possível a sintetização de filmes finos no LMM com a instalação de um sistema de “*Magnetron Sputtering*”, modelo ATC-2000 fabricado pela AJA International Inc., adquirido com recursos do Programa de Infra-estrutura-II da FAPESP, Processo nº 95/5662-1.

O método de “*sputtering*” (ou *pulverização catódica*, em português) é muito utilizado na obtenção de filmes magnéticos, diferentemente dos métodos térmicos, como evaporadora, devido a sua grande facilidade no controle do processo, uma vez

que é possível obter filmes finos com composições controladas, utilizando alvos de elementos puros ou com uma composição específica e de maneira reprodutiva.

Uma das principais aplicações dos filmes magnéticos permanentes tem sido a armazenagem de informação, como ocorreu inicialmente com as fitas magnéticas “*tapes*”; em seguida, com os discos rígidos e com os discos removíveis “*floppy disks*” [6,7]. A tecnologia de gravação magnética tem crescido continuamente, e nas duas últimas décadas, por exemplo, as densidades de gravação dos discos rígidos de computadores cresceram pelo menos duas ordens de grandeza. Isto ocorreu, dentre outros motivos, devido aos novos materiais para mídia e cabeça de gravação magnética [8].

As mídias de gravação magnética de alta densidade mais usadas são produzidas principalmente por pulverização catódica, através de combinações de ligas de Fe, Ni, Co, Cr, Pt, etc., porém a coercividade e a anisotropia destes sistemas são relativamente baixas. Por outro lado, algumas ligas do sistema terra-rara metal de transição, mais especificamente o SmCo, apresentam campos de anisotropia e coercividades mais elevados, o que pode ser um bom indicativo para a sua utilização em mídias de gravação.

Os filmes à base de SmCo mostram-se atrativos por apresentarem altos valores de magnetização de saturação, uma magnetização remanente razoavelmente alta e uma boa coercividade intrínseca, além de elevada temperatura de Curie [9], que são algumas das propriedades desejadas para se obter um bom magneto permanente. Estes fatores motivaram a escolha deste tema, uma vez que tinha-se uma boa vivência com ímãs produzidos por métodos tradicionais. Seria, então, a oportunidade de desenvolver um trabalho em filmes finos da liga SmCo em torno da fase SmCo₅, utilizando alvos comerciais.

No capítulo 2 deste trabalho, apresenta-se uma revisão da literatura, onde, na *parte A*, são apresentadas algumas ligas ferromagnéticas utilizadas em mídia de gravação magnética e, de forma sucinta, os modelos analíticos de Bauer-Mee e Williams-Comstock, que tratam o processo de gravação magnética de maneira bastante simplificada. Em seguida, são abordadas as interações magnéticas [10] em materiais cristalinos usando gráficos de Henkel “*Henkel plots*”, a distribuição de campos de inversão (“SFD – Switching Field Distribution”) e o parâmetro Delta M (δM).

Na *parte B*, aborda-se a utilização da liga de SmCo_5 em ímãs permanentes produzidos por técnicas tradicionais e, também ou principalmente, discute-se a utilização de alvos comerciais da liga de SmCo_5 na sintetização de filmes finos por pulverização catódica para uma possível utilização em mídia de gravação magnética longitudinal de alta densidade, além de outras aplicações.

No capítulo 3, são descritas as técnicas de produção e as várias técnicas de caracterização dos filmes finos utilizadas neste trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados e a discussão dos filmes obtidos. Finalizando, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

Parte A

2.1. Mídias de gravação magnética baseadas em ligas de cobalto

A tecnologia envolvida nos sistemas de armazenamento de informação, como os discos rígidos de computadores, tem apresentado um crescimento extremamente grande, principalmente nas duas últimas décadas. Muitos fatores têm contribuído para tal desempenho, dentre eles, o contínuo desenvolvimento da mídia de gravação magnética [11]. A taxa de crescimento na densidade ou capacidade de armazenamento de dados nos últimos anos tem sido de aproximadamente 60% ao ano e, mais recentemente, com o advento das cabeças de gravação que utilizam magnetoresistência gigante (MRG), esta taxa ultrapassou 100% ao ano em demonstrações de laboratório [12]. A base dos sistemas de armazenamento de informação de alta densidade hoje é a mídia de gravação magnética longitudinal. Ela se caracteriza como o meio mais econômico de armazenamento de dados.

O desenvolvimento de filmes finos para mídia de gravação magnética para discos rígidos começou com filmes de Co e ligas de Co-Ni depositadas por pulverização catódica sobre subcamadas de Cr [13]. Investigações também foram feitas utilizando processos de deposição química em filmes de Co - P e Co-Ni-P [14].

O processo de pulverização catódica, no entanto, revelou-se como o mais adequado para o processamento das várias camadas, magnética e não-magnética, dos filmes que constituem os discos rígidos como mostra a figura 2.1. Ele oferece o controle e a reprodutibilidade necessária para os parâmetros de processo, tais como espessura, composição química e microestrutura. Ligas ternárias poderiam então ser melhor obtidas por este processo físico. Ligas como Co-Cr-Pt e Co-Cr-Ta são depositadas sobre Cr ou subcamadas de ligas de Cr e possuem altas coercividades e ótimas propriedades de gravação [15]. A maioria dos discos rígidos comercializados em meados da década de 90 eram produzidos com ligas ternárias [11]. Atualmente, estas ligas ainda continuam sendo importantes, porém a tecnologia associada à mídia de ultra-alta-densidade procura otimizar também a combinação de outros fatores como alta coercividade, uma boa combinação cristalográfica entre a

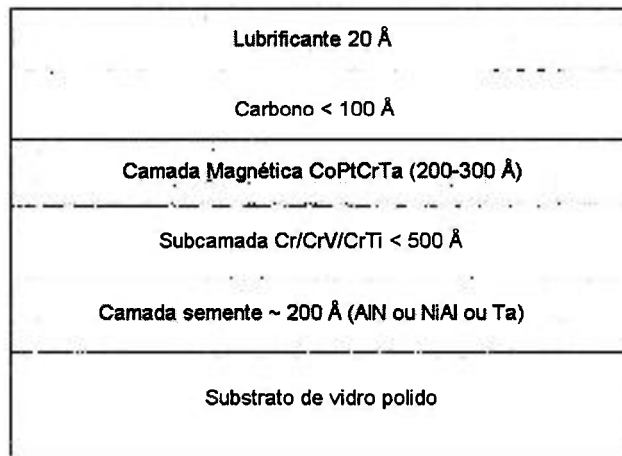


Fig.2.1 - Representação esquemática das camadas que compõem um disco rígido [12].

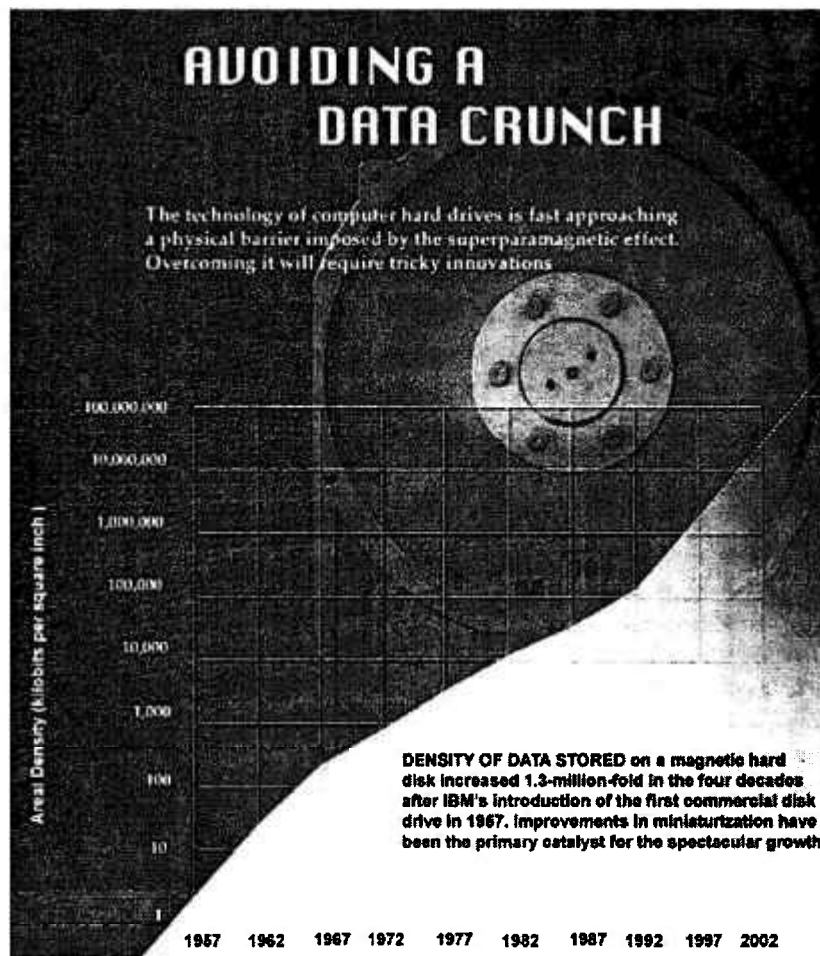


Fig.2.2 – Evolução na densidade de armazenamento dos discos rígidos [16].

subcamada e a camada magnética, tamanho de grão, etc. [12]. O gráfico da figura 2.2 ilustra o desenvolvimento da capacidade de armazenamento dos discos rígidos nas últimas quatro décadas [16].

2.2. Modelo de bolha de Bauer-Mee

Vamos considerar um modelo simples de gravação apresentado por Bauer e Mee [17]. No processo de gravação magnética de uma fita, ilustrado na figura 2.3, a corrente da bobina da cabeça de gravação e o campo magnético na borda do entreferro da cabeça de gravação variam no tempo enquanto a mídia de gravação passa próxima à cabeça. Este campo magnético cria uma magnetização que varia ao longo da fita, reproduzindo o sinal de entrada [18]. Este processo não é totalmente entendido, apesar de décadas de estudo, e isto se deve talvez à ausência de um bom modelo de histerese bidimensional [19].

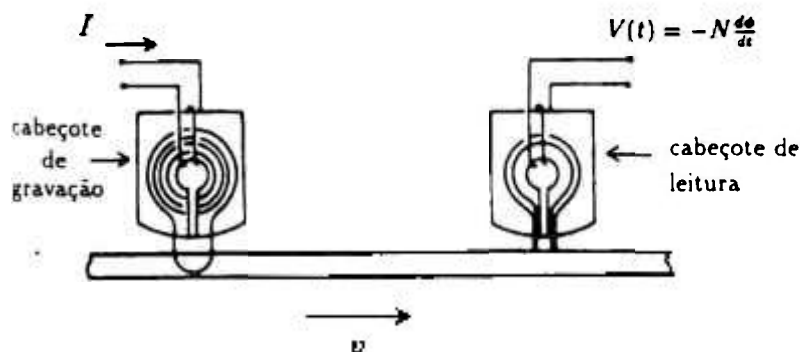


Fig.2.3 – Esquema do processo de gravação e reprodução de uma fita magnética [18].

O modelo de Bauer-Mee supõe um processo de gravação bastante simplificado. Ele é válido considerando algumas condições de contorno: são considerados somente campos magnéticos na direção longitudinal; o campo desmagnetizante não é levado em conta; a abertura do entreferro da cabeça de gravação é quase nula; o espaço cabeça-mídia é zero; a espessura da mídia é mais fina que a profundidade de gravação e, finalmente, a curva de magnetização remanente é idealmente quadrada [18].

Considerando que a corrente I da cabeça de gravação é uma senóide perfeita, com frequência angular ω (rad/seg),

$$I = I_0 \text{sen} \omega t, \quad (2.1)$$

pode-se mostrar [18] que a magnetização da fita é, aproximadamente,

$$M = M_0 \text{sen}kx, \quad (2.2)$$

onde x é a coordenada ao longo da fita e $k = \omega/v$, sendo v a velocidade da fita. Com esta relação, podemos definir o comprimento de onda da variação espacial,

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2\pi \frac{v}{\omega} = \frac{v}{f}, \quad (2.3)$$

onde f é a frequência do sinal. A análise quantitativa dos processos de gravação e reprodução pode ser feita com base nas equações (2.1) e (2.2). O processo de magnetização é relativamente complexo, porém a equação 2.2 dá uma boa aproximação para a variação da magnetização M . A variação da magnetização cria um campo interno desmagnetizante e um campo externo na fita. As linhas

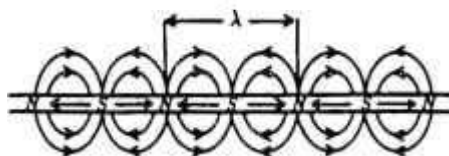


Fig.2.4 – Campo magnético criado por uma magnetização que varia senoidalmente ao longo da fita [18].

de indução do campo externo são mostradas na figura 2.4. O processo acima descrito é utilizado nos três tipos de gravação magnética: analógico vídeo e audio e sinais digitais [18]. Este modelo pode ser utilizado para estudar o processo de leitura. O leitor deve consultar o livro do SMR [18].

2.3. O Modelo de Williams–Comstock

Em 1971, Williams e Comstock apresentaram um modelo analítico do processo de gravação em mídia digital [20]. Este modelo permite tratar a região de transição entre dois bits. Assim, podemos chegar em características que a mídia deve ter para permitir uma alta densidade de gravação. Em muitas aplicações,

particularmente na análise de periféricos flexíveis de computador e discos rígidos, onde o filme é extremamente fino em comparação com a fita, o modelo de Williams-Comstock é aplicável. Neste modelo, são utilizadas as seguintes simplificações: considerando somente campos longitudinais na cabeça de gravação; supõe-se que a magnetização é uniforme ao longo da camada magnética e orientada longitudinalmente; o campo desmagnetizante longitudinal é tratado de maneira aproximada [19]. A idéia básica neste modelo é que a forma específica

$$M_x(x) = \frac{2M_r}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{x}{f} \right) \quad (2.4)$$

é assumida para a variação da magnetização na direção x em resposta a uma mudança na corrente de gravação. A função arcotangente apresenta a vantagem de ser especificada por um único fator, f , chamado de parâmetro arcotangente. Na figura 2.5, a inclinação máxima da função arcotangente ocorre quando ela passa pelo zero e é proporcional a f^{-1} .

A segunda idéia básica do modelo é que a inclinação dM_x/dx , será de fato calculada somente quando passar pelo zero, e é dada por:

$$\frac{dM_x}{dx} = \chi \left[\frac{dH_h}{dx} + \frac{dH_d}{dx} \right] \quad (2.5)$$

onde χ é a susceptibilidade remanente (medida em H_c na curva de magnetização principal), H_h é o campo da cabeça, e H_d é campo desmagnetizante (negativo).

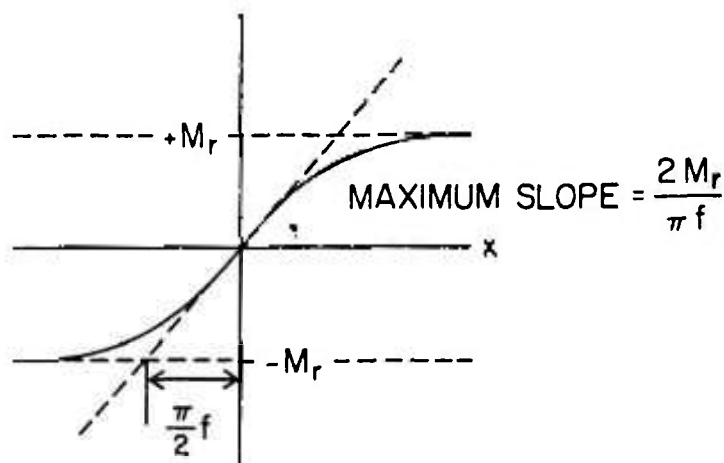


Fig.2.5 – Descrição da inversão da magnetização usando a função arcotangente [19].

Quando a susceptibilidade da mídia de gravação é muito alta, em boa aproximação, o gradiente do campo da cabeça de gravação e o gradiente do campo desmagnetizante devem ser iguais e opostos. Neste caso, um resultado analítico mais simples resulta a seguir. O parâmetro arcotangente é

$$f = 2 \times \sqrt{\frac{M_r}{r H_c}} \times \delta \times \left(d + \frac{\delta}{2} \right), \quad (2.6)$$

onde δ é a espessura da mídia e d é o espaçamento cabeça-mídia. Este resultado mostra como obter valores baixos de f , ou seja, transições estreitas, com o objetivo de reduzir o produto $M_r \delta$ e aumentar $r H_c$. Estes são os critérios utilizados para se obter uma mídia de alta densidade. Outros fatores também irão determinar a qualidade da mídia, por exemplo, a presença de ruído que, por sua vez, está associado ao tamanho de grão, a orientação cristalográfica e o acoplamento magnetostático dos filmes [21].

O modelo de Williams-Comstock é útil, não somente porque ele permite uma análise matemática simples, mas também devido aos dados de gravação experimentais, mais especificamente, a reprodução do espectro da voltagem que pode ser entendido de maneira particularmente simples [19].

2.4. Interações Magnéticas

2.4.1 A Relação de Wohlfarth

A inversão da magnetização em mídia depende de muitos fatores, sendo um dos mais importantes, o conjunto de barreiras de energia que mantém a orientação dos momentos. A presença deste conjunto de barreiras é responsável pela histerese magnética e pelo decaimento logarítmico da magnetização com o tempo devido à ativação térmica, que é observada em ferromagnetos [22].

$$M(t) = M(0) \pm S \ln(t/t_0) \quad (2.7)$$

A ativação térmica sobre barreiras de energia resulta em variações irreversíveis na magnetização. As transições irreversíveis podem ser estudadas utilizando-se curvas de remanência como foi proposto por Wohlfarth [10].

Em 1958, Wohlfarth mostrou que para um sistema ideal de monodomínios uniaxiais não-interagentes, existe uma relação entre as remanências, que é expressa pela seguinte equação:

$$M_d(-H_i) = M_R - 2M_r(H_i) \quad (2.8)$$

Muitos trabalhos em filmes finos para mídia de gravação [22,23] ou mesmo em sistemas nanocristalinos [24,25] têm utilizado as curvas de remanência para caracterizar a natureza das interações entre partículas. A figura 2.6 ilustra como são obtidas as remanências M_d e M_r .

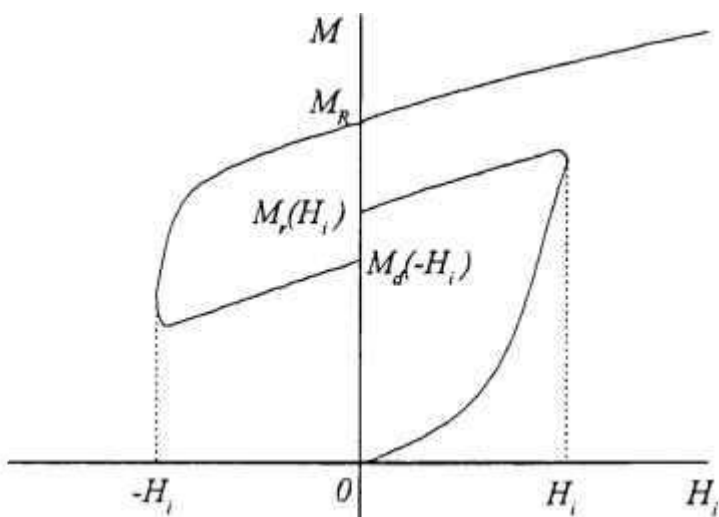


Fig.2.6 - Processo de obtenção das remanências M_d e M_r [24].

A remanência isotérmica M_r é normalmente obtida a partir de uma amostra desmagnetizada por campo magnético ac ou desmagnetizada termicamente [24]. Para gerar a curva, campos magnéticos pequenos (H_i) são, então, aplicados na amostra e, depois, removidos e mede-se a remanência M_r , seguindo-se de maneira progressiva até a saturação. A remanência determinada por este processo é

conhecida na literatura como “(IRM) Isothermal Remanence Magnetization”. A remanência M_d é obtida saturando-se a amostra com um campo positivo e, em seguida, aplicando-se um campo negativo pequeno ($-H_i$). Como no caso anterior, remove-se o campo e mede-se M_d , seguindo-se novamente até a saturação, porém no sentido negativo. A remanência determinada por este processo é denominada “(DCD) Demagnetization remanence”. Um exemplo das curvas obtidas é mostrado na figura 2.7, na qual também é apresentado H_r , que é o campo coercivo mais apropriado para caracterização em média do que H_c , e H_r' que representa o ponto médio da saturação na curva IRM [12].

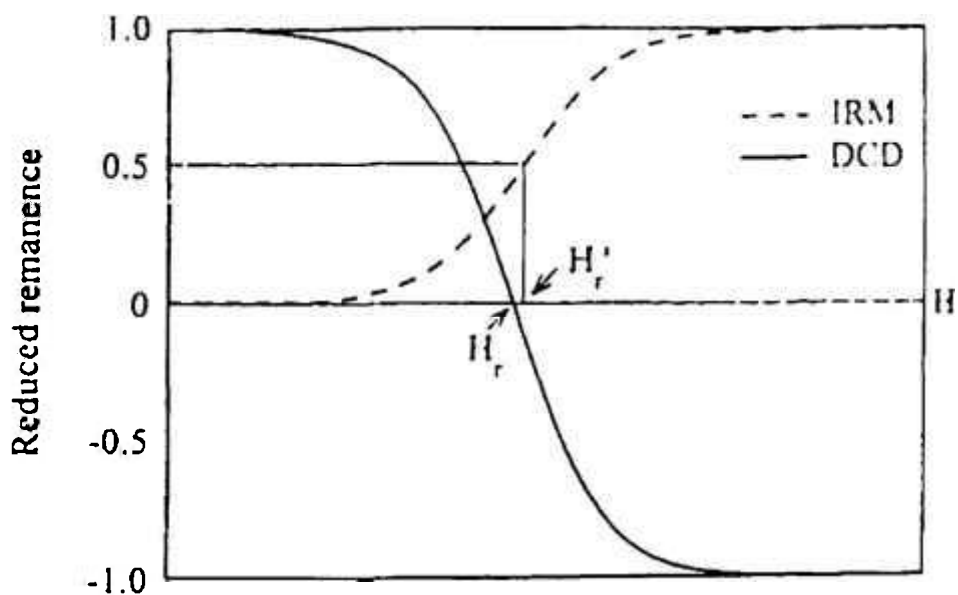


Fig.2.7 - Remanência isotérmica (IRM) e remanência desmagnetizante (DCD), H_r' é o ponto médio da magnetização de saturação, curva IRM e H_r é a coercividade remanente [12].

2.4.2 Distribuição dos Campos de Inversão - *Switching Field Distribution (SFD)*

Para o caso ideal de um sistema de partículas não-interagentes, os valores da remanência $M_d(H_i)$ e $M_r(H_i)$ estão relacionados com o número de partículas que invertem a magnetização na presença de um campo H_i . Desta forma, poderiam ser

relacionados com a distribuição de campos coercivos do material. Nesta distribuição, o número $dM_r = \rho(h_c)dh_c$ representa a contribuição para a magnetização remanente das partículas do sistema com coercividades entre h_c e $h_c + dh_c$ [25]. Temos, portanto,

$$M_r(H_i) = \int_0^{H_i} \rho(h_c) dh_c \quad (2.9)$$

Então, a distribuição de campos de inversão pode ser obtida derivando-se a curva de $M_r(H_i)$.

$$\rho_r(h_c) = \frac{dM_r}{dH_i} \quad (2.10)$$

Para um sistema de partículas não-interagentes, a derivada da relação de Wohlfarth mostra que a distribuição de campos coercivos pode ser também determinada pela curva $M_d(H_i)$:

$$\rho_r(h_c) = \frac{dM_r}{dH_i} = -\frac{1}{2} \frac{dM_d}{dH_i} = \rho_d \quad (2.11)$$

Portanto, com a determinação de ρ_r e ρ_d , espera-se obter os mesmos valores de pico para o campo H_i , com larguras semelhantes e intensidades que diferem de um fator 2. A figura 2.8 mostra a distribuição dos campos de inversão para uma amostra de CoNiCr com uma subcamada de Cr de 100 Å de espessura. Com essa subcamada de Cr, ρ_r e ρ_d são deslocados em relação ao campo e ρ_d apresenta largura menor que ρ_r . Estes fatos são tomados como indícios de que há interações fortes entre os grãos neste filme de CoNiCr [23].

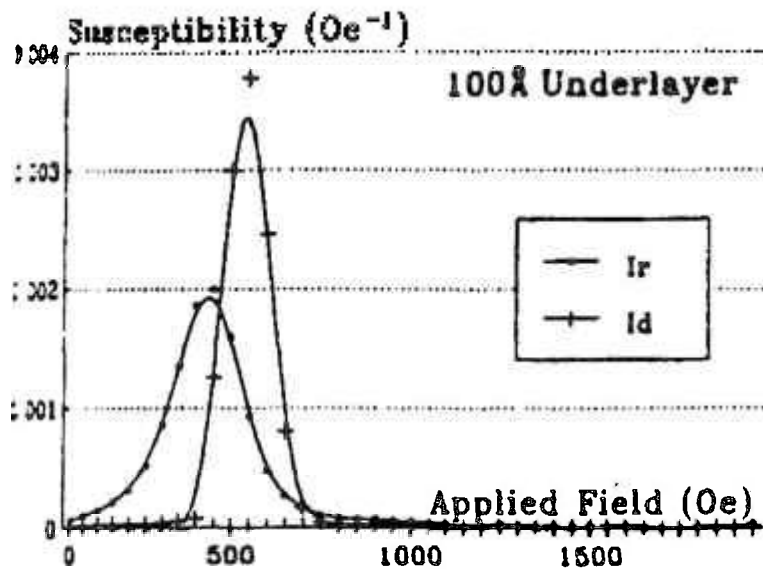


Fig.2.8 - Distribuição dos campos de inversão de um filme fino de CoNiCr [23].

2.4.3 Gráficos de Henkel

Os gráficos de Henkel ou “Henkel Plots” [26] são utilizados para observar desvios da relação linear de Wohlfarth. Como esta relação linear corresponde à ausência de interações, os desvios da linha de Wohlfarth indicam a presença de interações. Pontos acima da linha indicam predominância de interações magnetizantes e pontos abaixo indicam interações de caráter desmagnetizante. Na obtenção do gráfico de Henkel $M_d(H_i)$ é traçado em função de $M_r(H_i)$, porém os valores são normalizados em relação à remanência M_R . Em um sistema de partículas não-interagentes, o gráfico de Henkel corresponde a uma reta denominada de linha de Wohlfarth [25]. A figura 2.9 ilustra um gráfico de Henkel para três amostras nanocristalinas da liga NdFeB, na forma de fita, produzidas por “melt-spinner” com diferentes concentrações de neodímio. Estas amostras sofreram desmagnetização ac [27].

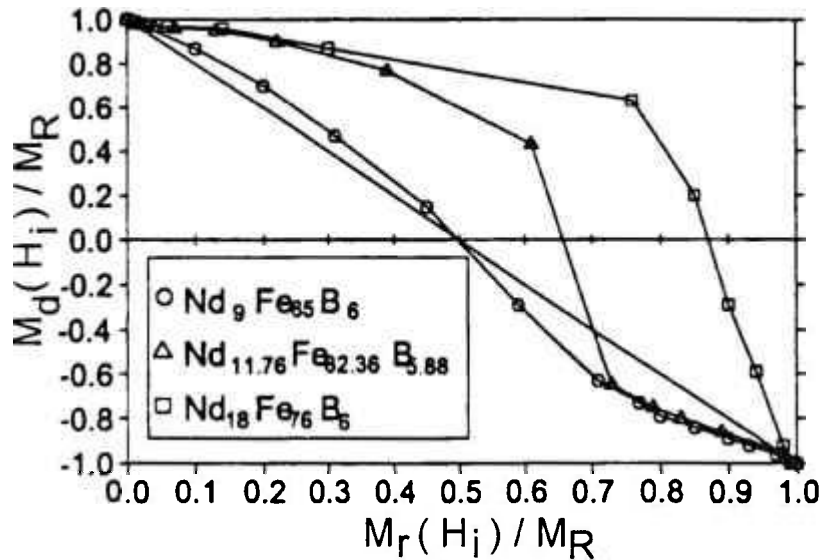


Fig.2.9 - Gráfico de Henkel característico [27].

2.4.4 Delta M (δM)

O parâmetro delta M (δM), proposto por Kelly e colaboradores [22], é resultado de mudanças na equação (2.8) de Wohlfarth. Delta M é dado por:

$$\delta M(H_i) = M_d(H_i) - (1 - 2M_r(H_i)), \quad (2.12)$$

e mostra desvios da equação (2.8).

Este parâmetro tem sido utilizado particularmente em filmes finos para mídia de gravação na caracterização dos efeitos de interação.

Os gráficos de (δM) apresentam basicamente as mesmas informações que Henkel, isto é, servem para mostrar os desvios de $M_d(H_i)$ e $M_r(H_i)$ em relação à linha de Wohlfarth em função do campo H_i . Para um sistema de partículas não-interagentes, (δM) corresponde a uma linha passando pelo zero. Para ($\delta M > 0$), as interações são do tipo magnetizantes e para ($\delta M < 0$), as interações desmagnetizantes são predominantes [24].

O'Grady e Laidler [12] afirmam que o valor máximo de δM também está correlacionado com o ruído da mídia, dando uma medida quantitativa do ruído durante o processo de reprodução. A figura 2.10 mostra um gráfico típico de δM para filmes finos de CoNiCr, com subcamadas de Cr de espessuras (e) diferentes. Para $e=100 \text{ \AA}$, as partículas são acopladas por troca e δM assume valores altos. Enquanto que para $e = 2000 \text{ \AA}$, as partículas são desacopladas e δM é negativo. Os autores concluem que uma subcamada espessa de Cr é desejável para desacoplar magneticamente os grãos.

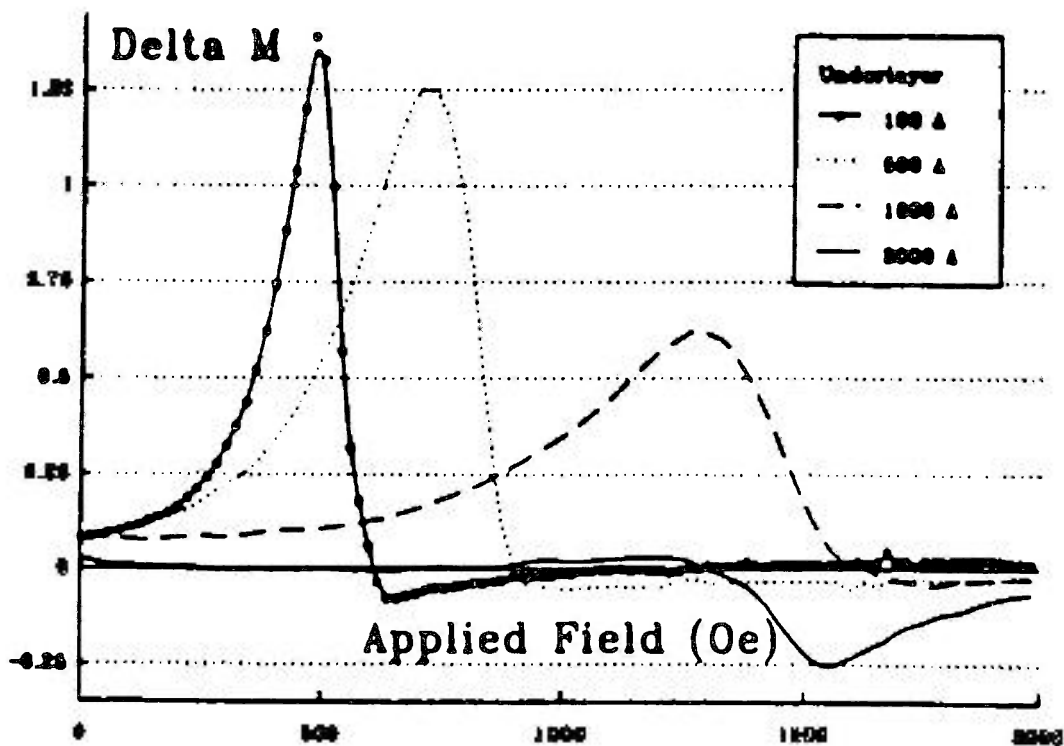


Fig.2.10 - Gráficos de $\delta M(H)$ de filmes finos da liga CoNiCr com diferentes subcamadas de Cr [23].

Parte B

2.1. A fase SmCo_5 e a sua utilização em ímãs permanentes

2.1.1. Histórico

Um ímã permanente, como o próprio nome sugere, tem a propriedade de gerar um campo magnético permanente num dado espaço, que vai além do próprio corpo. É um material capaz de atrair um material ferromagnético.

Os ímãs permanentes, de um modo geral, são indispensáveis no mundo atual e o seu papel na tecnologia ainda está em crescente expansão. Normalmente, eles fazem parte de dispositivos eletromecânicos e eletrônicos, como motores, geradores, sensores, alto-falantes, etc., além de sua utilização em instrumentação. Em uma residência de padrão médio, por exemplo, eles estão presentes em mais de uma dezena de produtos ou dispositivos “*standards*”, dos quais pelo menos 10 são componentes de um automóvel [28].

Os ímãs da família TRCo_5 (TR=terra-rara), com altos valores de magnetização de saturação (M_s), foram descobertos por Strnat e colaboradores em 1967 [29]. Eles observaram que compostos do tipo YCo_5 e TRCo_5 poderiam apresentar altos valores de $(BH_{\text{máx.}})$, que é o produto energético máximo que um material magnético duro pode apresentar. O $(BH_{\text{máx.}})$ é definido como sendo o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva $B \times H$ [30] e é uma figura de mérito para um material magnético duro. A figura 2.11 mostra uma curva de histerese onde são apresentados os principais parâmetros que caracterizam um ímã permanente [31]. O SmCo_5 rapidamente mostrou-se interessante devido à sua alta coercividade que resulta de uma anisotropia magnetocristalina enorme. Ainda nesse mesmo ano, os ímãs de SmCo_5 já eram produzidos na forma aglomerada com resina, os chamados “*polymer bonded magnets*” [32].

Os avanços com esse composto não tardaram a surgir. Em 1969, Das [33] obteve um ímã sinterizado de SmCo_5 . Com o desenvolvimento da redução calcio-térmica a partir de 1974, os ímãs da liga SmCo_5 passaram a ser disponíveis comercialmente.

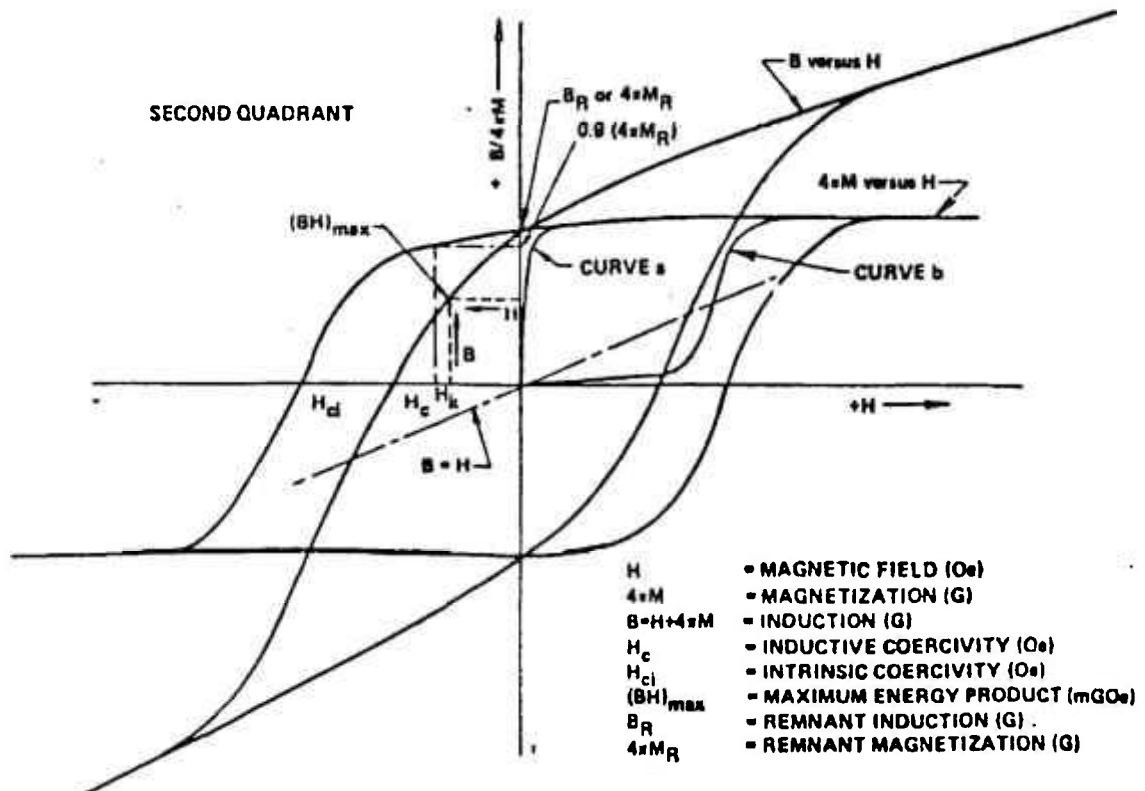


Fig.2.11 – Curva de histerese característica de um ímã permanente [31].

2.1.2. Descrição do processo de produção de ímãs sinterizados

No processo de fabricação de ímãs de SmCo_5 utilizam-se as técnicas convencionais da metalurgia do pó. Normalmente, este processo envolve a mistura de dois pós, um principal (SmCo_5) e outro aditivo (Sm_2Co_7), que é mais rico em terra-rara. O aditivo tem a função de compensar o samário perdido através da oxidação. Estes pós são então moídos, imersos em um solvente, em moinho atritor até a granulometria desejada (3 – 4 μm). O pó é evacuado para a secagem, orientado sob campo pulsado de 80 kOe e, em seguida, prensado isostaticamente. O compactado a verde é então sinterizado em atmosfera de argônio em alta temperatura para uma maior densificação. Em seguida, a amostra é resfriada até 880°C e tratada por 4 horas. Após o tratamento térmico, a amostra é resfriada

rapidamente até a temperatura ambiente [2]. Na figura 2.12, apresenta-se um ciclo de sinterização típico utilizado em ímãs do tipo SmCo_5 .

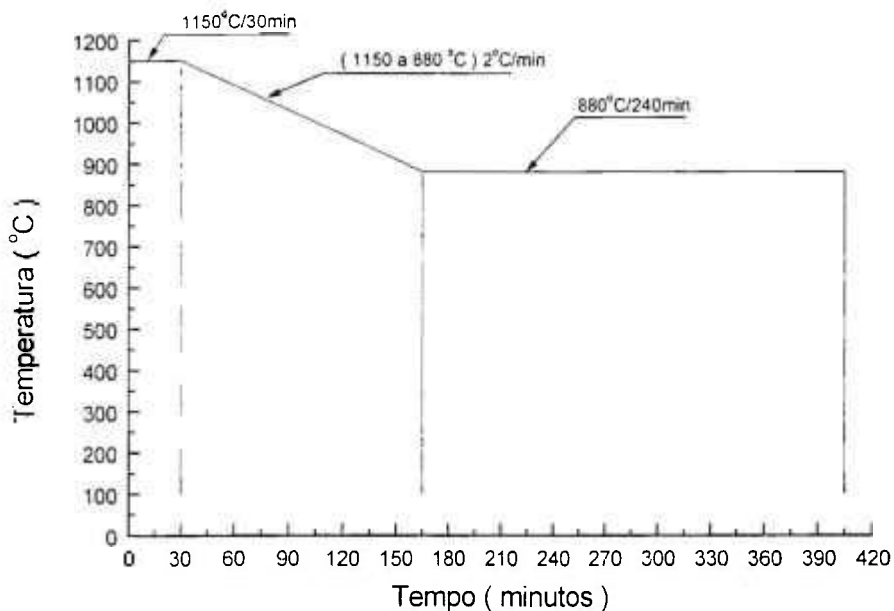


Fig.2.12 – Ciclo de sinterização e tratamento térmico de um ímã de SmCo_5 [2].

2.1.3. Alguns aspectos do desenvolvimento da pesquisa no Brasil

Em 1983, foi descoberta a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ com propriedades magnéticas interessantes para ímãs permanentes ($M_s \cong 16 \text{ kG}$ e $T_c = 312^\circ\text{C}$). O SmCo_5 é o concorrente direto do NdFeB . Seus componentes (Sm , Co) são relativamente raros ou mesmo de difícil separação, como é o caso do Sm [34]. No entanto, o SmCo_5 é muito utilizado na aviação civil e militar em alternadores e em grandes motores de corrente contínua [35], devido à sua alta temperatura de Curie (T_c), que torna as suas propriedades magnéticas insensíveis à temperatura.

O desenvolvimento da pesquisa em ímãs permanentes de terras-raras e metal de transição no Brasil se deu a partir de 1984 no IFUSP. Em 1985, a equipe passou a trabalhar em conjunto com o IPT. Muitos estudos foram elaborados desde então, visando esclarecer aspectos interessantes do material SmCo_5 . Por exemplo, um estudo analisando os efeitos do ciclo térmico na remanência e textura de ímãs sinterizados de SmCo_5 [1] mostrou que a velocidade de aquecimento da amostra da temperatura ambiente até a sinterização é importante. Uma taxa de aquecimento mais lenta $10^\circ\text{C}/\text{min}$ mostrou ser mais adequada que uma taxa de $75^\circ\text{C}/\text{min}$, pois, com o aquecimento lento, a razão M_r/M_s aumenta de 0.86 para 0.91. A razão M_r/M_s determina o grau de alinhamento de um ímã. A remanência (M_r) passa de 9.1 para 9.4 kG. Uma possível explicação para isso é que taxas menores favorecem o aumento no mecanismo de alinhamento para uma densificação gradual. Outra vantagem seria utilizar velocidades de aquecimento menores ao invés de altas temperaturas de sinterização, obtendo com isso elevada remanência e evitando um acentuado crescimento no tamanho de grão.

Como apresentado anteriormente, a coercividade e a remanência são propriedades muito importantes para um ímã. A remanência de um ímã permanente depende fundamentalmente da fração volumétrica e da magnetização de saturação da fase ferromagnética presente na microestrutura e também do seu grau de alinhamento [5]. A coercividade e a remanência determinam o $BH_{\text{máx}}$ nos ímãs do tipo SmCo_5 , $BH_{\text{máx}} \cong B_r^2/4$. Portanto, quanto maior o produto energético, menor será o volume de material a ser empregado em um determinado dispositivo. O aumento da remanência tem sido uma crescente preocupação no desenvolvimento de ímãs de terras-raras. Campos e colaboradores [5] revêem a questão da remanência em ímãs sinterizados de SmCo_5 , dando atenção especial para a influência da microestrutura. Em ímãs de SmCo_5 , os constituintes microestruturais são a fase matriz SmCo_5 , outra fase ferromagnética (Sm_2Co_7), óxidos (Sm_2O_3), o recentemente descoberto carbeto (SmCoC_2) e poros. Um método é proposto para estimar o alinhamento através da razão M_r/M_s das medidas de remanência e análise microestrutural. Os resultados concordam muito bem com o grau de alinhamento calculado das figuras de pólo de Schulz. Durante a sinterização, foi observado que a nucleação do SmCo_5 na fase Sm_2Co_7 é epitaxial. O Sm_2Co_7 hexagonal está presente em nossos ímãs sinterizados, mas o romboédrico Sm_2Co_7 também pode estar presente. Foi avaliado o efeito da composição química (quantidade de Sm e

oxigênio) na remanência, como também o foi na razão M_r/M_s . No ciclo de sinterização, a densificação ocorre mais lentamente para composições com maiores quantidade de Sm (ou maior fração volumétrica de Sm_2Co_7). Um modelo capaz de calcular a melhor composição química para maximizar a coercividade e remanência foi apresentado e discutido.

Outro aspecto importante no processamento de ímãs de SmCo_5 é a coercividade (H_c). Ela é definida como sendo o campo necessário para levar a magnetização a zero. Campos e colaboradores [4] investigaram os efeitos da composição da liga e o tratamento térmico na coercividade intrínseca do ímã de SmCo_5 . Ligas tendo 6 composições químicas próximas da estequiométrica foram utilizadas para produzir ímãs. Estes foram sinterizados a 1150°C ou sinterizados (1150°C) e tratados a 850°C . Foi observado um significativo aumento na coercividade devido ao tratamento térmico a 850°C de forma reversível e com uma mudança desprezível no parâmetro de rede, temperatura de Curie T_c e no campo de anisotropia H_A . A análise metalográfica quantitativa e a análise termomagnética mostraram que os constituintes microestruturais presentes, além da fase SmCo_5 na liga hiperestequiométrica, são as fases Sm_2Co_7 e $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$. Medidas da magnetização em campos magnéticos dc até 33T sugerem que o campo de anisotropia (H_A) para o ímã de SmCo_5 está em torno de 53 T, consideravelmente maior que os valores reportados na literatura. A coercividade dos ímãs foi discutida em termos do equilíbrio térmico das populações de defeitos da rede.

2.2. Filmes finos de ímãs permanentes à base da liga SmCo_5

2.2.1. Introdução

A sintetização de ímãs permanentes com campos coercivos altos na forma de filme fino somente tornou-se possível há pouco mais de uma década. É, portanto, uma técnica relativamente recente. A indução magnética, que pode ser apresentada por tais filmes, é comparável àquela disponível nos magnetos produzidos por técnicas tradicionais. Esta nova tecnologia tem permitido que estes filmes sejam incorporados a novos projetos de dispositivos semicondutores, eletromagnéticos e magnetoópticos. Exemplos de possíveis aplicações seriam nos componentes e circuladores de microondas [9] ou sensores de objetos magnéticos [36].

Os ímãs permanentes de terra-rara metal de transição convencionais exibem alto produto energético, dentre outros motivos, porque são processados a partir de um material anisotrópico, que é alinhado durante as várias etapas de processamento. Tal orientação confere ao ímã uma magnetização uniaxial, onde os cristais são orientados ao longo de um eixo de fácil magnetização. Os sistemas uniaxiais geralmente apresentam estruturas tetragonais, hexagonais ou romboédricas. Como mencionado anteriormente, para esses sistemas exibirem alto produto energético, eles devem apresentar simultaneamente um alto campo de anisotropia, uma alta magnetização remanente, bem como alta temperatura de Curie. Os materiais que apresentam essas características são as ligas ricas em metal de transição com as terras-raras leves, como o Sm, Pr e Nd e algumas combinações entre os próprios metais de transição, por exemplo as ligas de CoCrTa e CoCrPt, amplamente utilizadas em armazenamento de informação. O campo de anisotropia do SmCo_5 está em torno de 400 kOe, e é o maior valor de campo de anisotropia conhecido dentre os materiais. A sua coercividade pode chegar a ser da ordem de 40 kOe. A magnetização remanente está entre 10 e 12 kG e o produto energético está na faixa de 20 a 25 MGOe. Os momentos magnéticos do metal de transição se acoplam ferromagneticamente às terras-raras, e isso é responsável pelo alto valor da magnetização de saturação [37]. As ligas formadas entre os próprios metais de transição apresentam altos valores de magnetização de saturação, porém a coercividade não é tão elevada, por volta de 2 kOe. O aumento da densidade de

gravação, no entanto, depende também do aumento da coercividade do filme. Lambeth e colaboradores [38] sugerem que para se atingir densidades de gravação de 10 Gb/in^2 , a coercividade deve atingir valores próximos de 3 kOe.

A obtenção de filmes de ímãs permanentes com as mesmas propriedades de um ímã sinterizado não é uma tarefa fácil. A cristalização do filme deve ser feita de maneira que o eixo de fácil magnetização esteja alinhado preferencialmente numa determinada direção. Para tanto, é importante um rígido controle dos parâmetros de deposição. A técnica de deposição por "*sputtering*" tem permitido o crescimento de filmes finos com uma textura preferencial de maneira bastante precisa via controle dos parâmetros de processo.

O professor Fred J. Cadieu da Queens College da City University of New York (CUNY) é, talvez, um dos pesquisadores que mais tenha se dedicado à pesquisa de filmes à base de SmCo_5 . Ele tem inúmeros trabalhos publicados em congressos e revistas importantes, além de extensa colaboração com vários grupos de pesquisa. Muitas das suas observações experimentais serão úteis aqui, bem como alguns trabalhos de outros grupos de pesquisa sobre o tema.

2.2.2. Propriedades importantes dos filmes de ímãs permanentes

Uma das formas de descrever as propriedades magnéticas de um filme fino magnético permanente é através da sua curva de histerese. Na seção sobre ímãs, figura 2.11, são apresentadas as principais grandezas que definem um magneto permanente. Em unidades cgs, a magnetização de saturação é dada por $4\pi M_s$ ($\text{emu/cm}^3 \equiv \text{G}$); a magnetização remanente, $4\pi M_r$ (emu/cm^3); a coercividade, H_c (kOe); e a razão da quadratura da curva, $4\pi M_r/4\pi M_s$. A razão da quadratura define o grau de alinhamento dos grãos dentro do filme [9].

Na determinação da magnetização de saturação ou remanente de um filme, alguns cuidados são necessários. Os filmes são geralmente finos e suas espessuras podem ser determinadas, de pelo menos, três maneiras distintas. A maneira mais simples é através da pesagem do substrato antes e depois da deposição do filme. Neste caso, é conveniente que o filme seja relativamente espesso, da ordem de algumas micras, para minimizar possíveis erros de pesagem. Uma segunda maneira

é medir diretamente a seção transversal do filme através de microscopia eletrônica de varredura. Também neste caso, os filmes precisam ser relativamente massivos. Uma terceira possibilidade é medir a espessura utilizando a técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Todas essas técnicas apresentam alguma imprecisão em maior ou menor grau. As duas últimas técnicas são as mais disseminadas e o RBS é o mais utilizado no IFUSP.

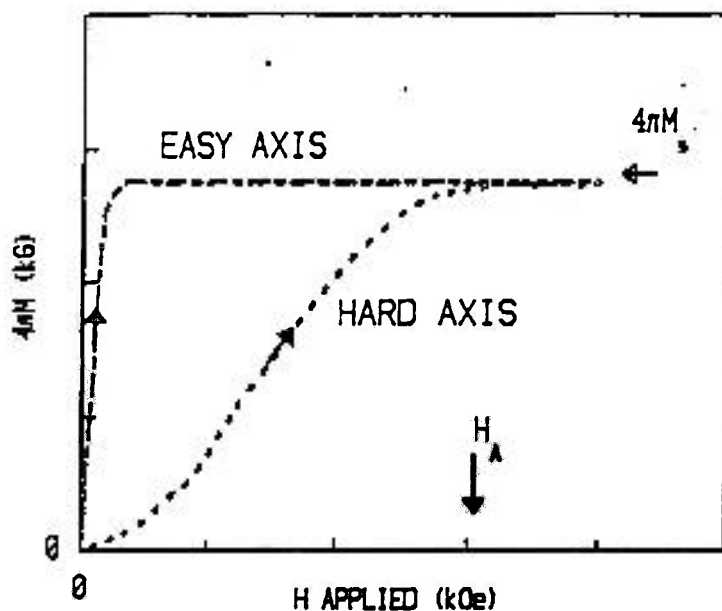


Fig. 2.13 – Curva de histerese paralela e perpendicular ao eixo de fácil magnetização e a indicação do campo de anisotropia H_A [9].

A curva de histerese também pode fornecer dados sobre a orientação da magnetização do material. Um material isotrópico ou aleatoriamente orientado deve apresentar uma curva de histerese idêntica quando medido em um determinado eixo e a 90° deste mesmo eixo. No caso de um ímã permanente, cujos grãos são orientados uniaxialmente, as curvas são muito diferentes quando a medida é feita no eixo de fácil magnetização e a 90° deste. A figura 2.13 mostra o primeiro quadrante de uma curva de magnetização versus campo aplicado, para um material magnético duro, medido na direção paralela e perpendicular ao eixo de fácil magnetização. Um dado importante, que também pode ser fornecido por este ensaio, é o campo de

anisotropia (H_A) do material. O campo H_A é definido como o campo necessário para saturar uma amostra desmagnetizada, quando ela é medida na direção perpendicular ao eixo de fácil magnetização [30].

2.2.3. Filmes baseados no sistema Sm-Co

Os filmes finos de ímãs permanentes baseados no sistema SmCo têm despertado grande interesse dos pesquisadores e são os mais amplamente estudados. Três tipos de estruturas podem ser formadas para os filmes ricos em cobalto. São fases com as estruturas CaCu_5 , TbCu_7 [9,37,39,40,41] e $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ [9,42,43,44]. A fase com estrutura TbCu_7 é muito parecida com a fase com estrutura CaCu_5 , porém com menor grau de ordenamento, e a fase com estrutura $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ é romboédrica ordenada. Na figura 2.14, são apresentadas as células unitárias das três estruturas mencionadas [45]. Os filmes que normalmente são sintetizados estão na faixa de composição entre 12 e 16 at.% de Sm. Nesta faixa, duas fases são encontradas: SmCo_5 , que é do tipo CaCu_5 , e SmCo_7 , que é do tipo TbCu_7 . Ambas as estruturas são hexagonais, com parâmetros de rede $a \approx 5 \text{ \AA}$ e $c \approx 4 \text{ \AA}$. Em um estudo que relaciona microestrutura e propriedades magnéticas, Neu e Shaheen [46] apresentam a relação c/a da estrutura 1:5 ≈ 0.80 e para a estrutura 1:7, $c/a \approx 0.84$. Essas relações variam ligeiramente dependendo da concentração de Sm na liga. A estrutura 1:5 e a estrutura 1:7 diferem um pouco, porque 1:7 permite uma certa quantidade de substituição desordenada dos sítios do terra-rara Sm por pares de metal de transição Co-Co acima e abaixo do plano do Sm. Quando se faz um estudo variando a composição da fase 1:5 para 1:7, é possível observar uma pequena contração do parâmetro de rede a [45], que permite que estas fases sejam diferenciadas com medidas precisas de raios X [46,47]. Estas fases apresentam alta temperatura de Curie. O SmCo_5 apresenta uma temperatura de Curie de 680°C [4] e o SmCo_7 em torno de 900°C [9]. Os filmes cristalizados durante a deposição são normalmente sintetizados em um estado magnético abaixo da temperatura de Curie. Os campos de anisotropia para estes sistemas variam, de valores de até 400 kOe para o SmCo_5 e da ordem de 100 kOe para a estrutura 1:7 rica em Co.

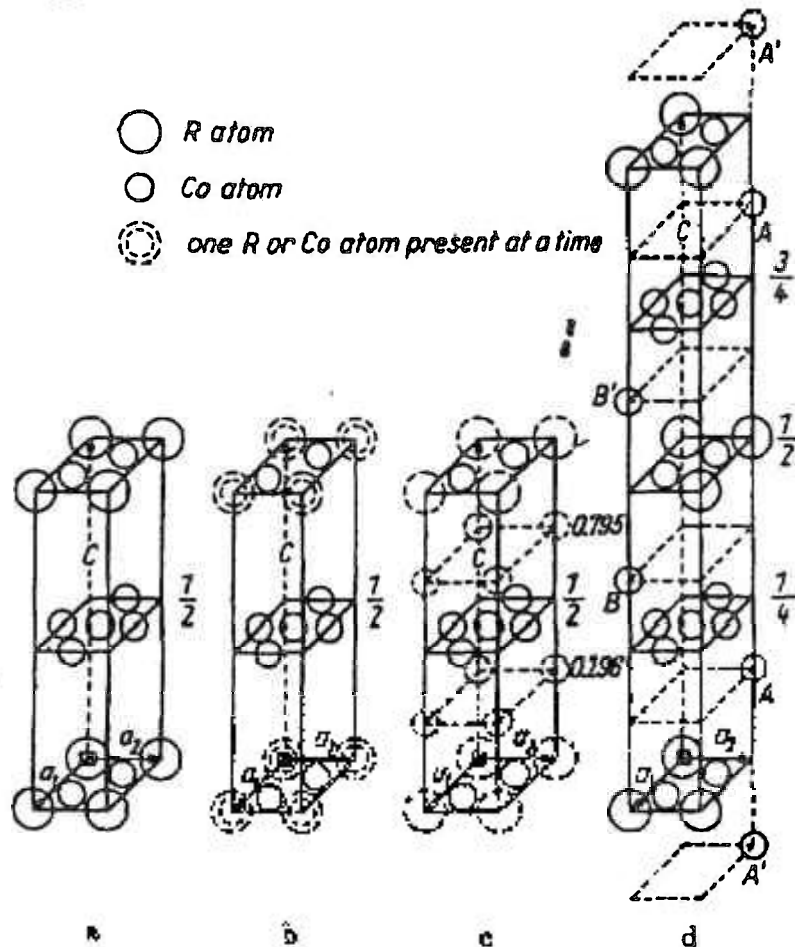


Fig. 2.14 – a) Célula unitária da estrutura estequiométrica tipo CaCu_5 ; b) célula unitária do RCo_{5+x} de estrutura tipo CaCu_5 , mostrando a possível substituição dos átomos de Co por R; c) célula unitária do RCo_{5+x} da estrutura desordenada tipo TbCu_7 ; d) $1/3$ da célula unitária da estrutura tipo $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, com substituição ordenada dos pares de átomos de Co (R= Y, Pr, Nd, Sm, Gd e Ho) [45].

2.2.4. Filmes finos amorfos

A deposição do SmCo em temperaturas inferiores a 350°C resulta em um filme amorfo ou microcristalino [9]. Velu e Lambeth [48], em um estudo sistemático das variáveis de processo, obtiveram filmes finos de SmCo com alta coercividade, para um material vítreo, maior que 2.4 kOe. A análise metalográfica dos filmes revelou grãos muito pequenos ou amorfos. Ainda, com o objetivo de produzir filmes de SmCo/Cr, para gravação magnética de alta densidade, no formato de discos rígidos para computador com diâmetros de 133,35mm (5.25") e 88.9mm (3.5"), Velu e Lambeth [49], novamente, obtiveram coercividade de até 3 kOe. Além da boa

coercividade, eles observaram que a subcamada espessa de Cr (110) reduziu significativamente a interação de troca e conseqüentemente o nível de ruído nos filmes de SmCo.

Taquei e colaboradores [50] também produziram filmes de SmCo/Cr, nanocristalinos, com coercividades de até 1,94 kOe. O tamanho de grão da camada magnética era da ordem de 30 nm, na forma de um grão de arroz, com uma rugosidade superficial de 1nm. Estes filmes foram sintetizados pela técnica de "*magnetron sputtering*". A subcamada de cromo foi depositada em pressões de argônio que variaram de 1 a 8 mTorr. Os autores afirmam que as propriedades magnéticas do SmCo podem ser controladas e melhoradas pelas condições de preparação da subcamada de Cr. Mais adiante, em um novo estudo, variando a espessura do SmCo de 1 a 400 nm [51], eles obtiveram coercividades de até 3.3 kOe. A análise de superfície da subcamada de Cr e do SmCo/Cr, feita por microscopia de força atômica (AFM), revelou que é importante ter uma superfície lisa, com pouca rugosidade, e com tamanho de grão pequeno para a deposição do SmCo.

Outros autores [9,40,52,53] obtiveram coercividades elevadas, aproximadamente 40 kOe, com a cristalização por tratamento térmico de filmes amorfos. A coercividade depende em grande medida do campo de anisotropia do material, do tamanho de grão e da quantidade da(s) fase(s) magneticamente dura(s) presentes na microestrutura. O tamanho de grão desses filmes é muito pequeno, da ordem de 600 Å [54,9]. Este tamanho está muito abaixo do diâmetro mínimo de um monodomínio para o SmCo₅ (1,6 μm) [55,9]. Embora as coercividades sejam elevadas, esses filmes normalmente não exibem orientação preferencial. Cadieu e colaboradores [41,56,57] conseguiram alinhar filmes com a aplicação de um campo magnético durante o tratamento térmico de cristalização.

Não é por acaso, que para a maioria das aplicações seja fundamental a obtenção do filme com um alinhamento dos eixos de fácil magnetização, o que, no caso de SmCo₅, corresponde ao eixo c.

2.2.5. Filmes finos cristalinos

Os filmes amorfos, quando cristalizados, não exibem forte textura. Essa limitação levou ao crescimento de filmes com textura, desenvolvida diretamente, já durante o processo de deposição. Muitos trabalhos têm mostrado que é possível um controle da textura através da variação das condições de deposição [43,56,9]. Os três tipos de texturas possíveis são: 1) eixo c perpendicular ao plano de deposição do filme; 2) eixo c paralelo ao plano de deposição do filme, mas sem direção preferencial; 3) eixo c paralelo ao plano de deposição do filme, com uma direção preferencial.

A cristalização direta tem sido a forma mais utilizada na obtenção de filmes anisotrópicos. Para se obter uma orientação preferencial durante a deposição, a primeira condição a ser satisfeita é obter um depósito cristalino. Para isso, é necessário aquecer o substrato a uma temperatura em torno de 350°C ou superior. Se a fase formada nessa temperatura for ferromagnética, como é o caso do SmCo_5 , a própria energia desmagnetizante, que corresponde à magnetização fora do plano, favorece o crescimento de cristais com eixo de fácil magnetização no plano de deposição do filme. O controle da textura via parâmetros de processo, porém, é muito sensível às variáveis de deposição. Isto exige um controle da velocidade dos átomos que atingem o substrato. Eles não devem ter velocidade excessiva, pois isso tenderia a quebrar a estrutura e orientação dos grãos. Uma maneira de controlar a velocidade consiste em utilizar uma atmosfera com pressão suficientemente elevada (60 - 100 mTorr no processo utilizado por Cadieu) para diminuir a energia dos átomos que estão chegando ao substrato. Para a obtenção de uma direção preferencial no próprio plano ou uma orientação preferencial perpendicular ao plano, uma possibilidade seria aplicar um campo magnético durante a deposição. A figura 2.15 ilustra uma curva de histerese, medida no plano paralelo e perpendicular, ao plano de deposição do filme, para um filme de SmCo_5 depositado na presença de um campo magnético de 1.75 kOe aplicado no plano paralelo ao plano de deposição do filme [58].

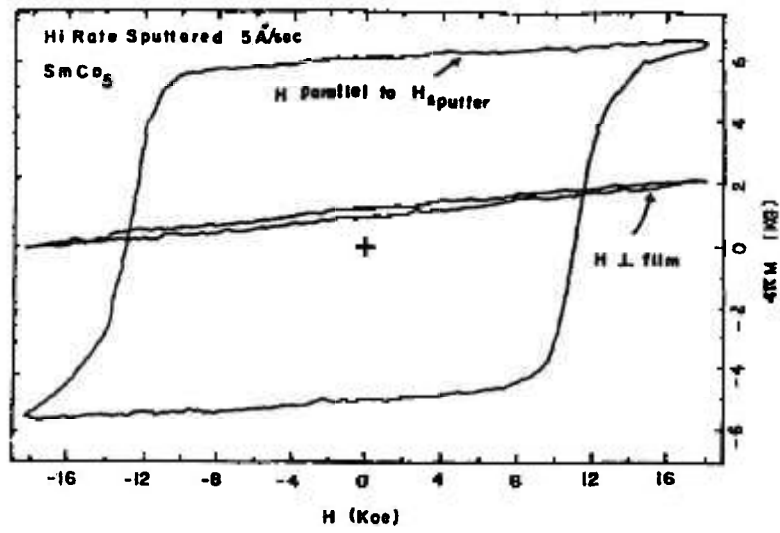


Fig.2.15 - Curva de histerese medida no plano paralelo e perpendicular ao plano de deposição do filme, para um filme de SmCo₅ depositado sob campo de 1.75 kOe [58].

Para o caso 2, que se aplica aos filmes presentes neste trabalho, o eixo c pertence ao plano do filme, mas não apresenta uma orientação preferencial. Isto é, o filme é composto por grãos monodomínios uniaxiais com o eixo-c no plano do substrato. Uma questão importante a saber é qual o valor esperado para a magnetização remanente nestas condições?

$$\frac{4\pi M_r}{4\pi M_s} = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(\psi) d\psi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} 1 d\psi} = \frac{2}{\pi} = 0.637. \quad (2.13)$$

Portanto, a magnetização remanente esperada para este caso deve ser $2/\pi=0.637$ do valor da magnetização de saturação [9].

A deposição de filmes com textura tem evoluído. Fullerton e colaboradores [59] obtiveram crescimento epitaxial de filmes de SmCo nos planos (1100) e (1120) sobre uma subcamada de Cr (211) e (100), respectivamente. Essas subcamadas de cromo com textura foram usadas para suavizar a superfície do substrato e manter a anisotropia no plano dos filmes à base de Co, além de promover altas coercividades

no plano. Os autores afirmam que os filmes de SmCo(11̄00), em especial, exibem anisotropias no plano da ordem de 200 a 250 kOe, com uma inclinação de $\pm 5^\circ$ em relação ao plano (0001) e campos coercivos de até 41 kOe. Os filmes foram cristalizados durante a deposição em temperatura de 600°C.

2.3. Filmes de SmCo para aplicações especiais

A deposição por pulverização catódica tem permitido fazer arranjos contendo multicamadas de filmes magnéticos duros com coercividades muito diferentes. É possível produzir uma camada de filme com coercividade alta (15 kOe) e a outra camada com a coercividade três vezes menor que a anterior (5 kOe) [9,60], alternadamente em camadas sucessivas. Este conjunto pode ser magnetizado facilmente de maneira que a magnetização esteja em sentidos opostos em cada conjunto de camadas. Tais arranjos podem ser usados em estruturas ondulatoras, onde o campo magnético alternado das camadas sucessivas é utilizado para defletir um feixe de elétrons. Arranjos semelhantes utilizando, porém, ímãs tradicionais maciços, têm sido usados na confecção de *free-electron lasers* ou fontes síncrotron para a geração de radiação coerente. Uma outra possível aplicação para os filmes de SmCo, proposta por Neu e colaboradores [36], seria em um sanduíche contendo um filme de ímã permanente com um material que apresenta magnetoresistência colossal envolto em ferro. Esse conjunto pode ser usado como sensor de material magnético.

3. Técnicas experimentais utilizadas na produção e caracterização dos filmes finos de SmCo

3.1. A técnica de “Sputtering” – Pulverização catódica

O equipamento utilizado para a deposição de filmes, instalado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP, foi fabricado pela *AJA International Inc.*, modelo *ATC-2000 Sputtering System*, (figura 3.1). Este sistema inclui uma câmara de vácuo de 431,8mm (17”) de altura por 508mm (20”) de diâmetro. No interior da câmara existem quatro fontes “*magnetron sputtering*” (figura 3.2), localizadas na parte inferior, que permitem a deposição simultânea a partir de quatro alvos diferentes. Existem dois módulos ou cabeçotes removíveis, os quais

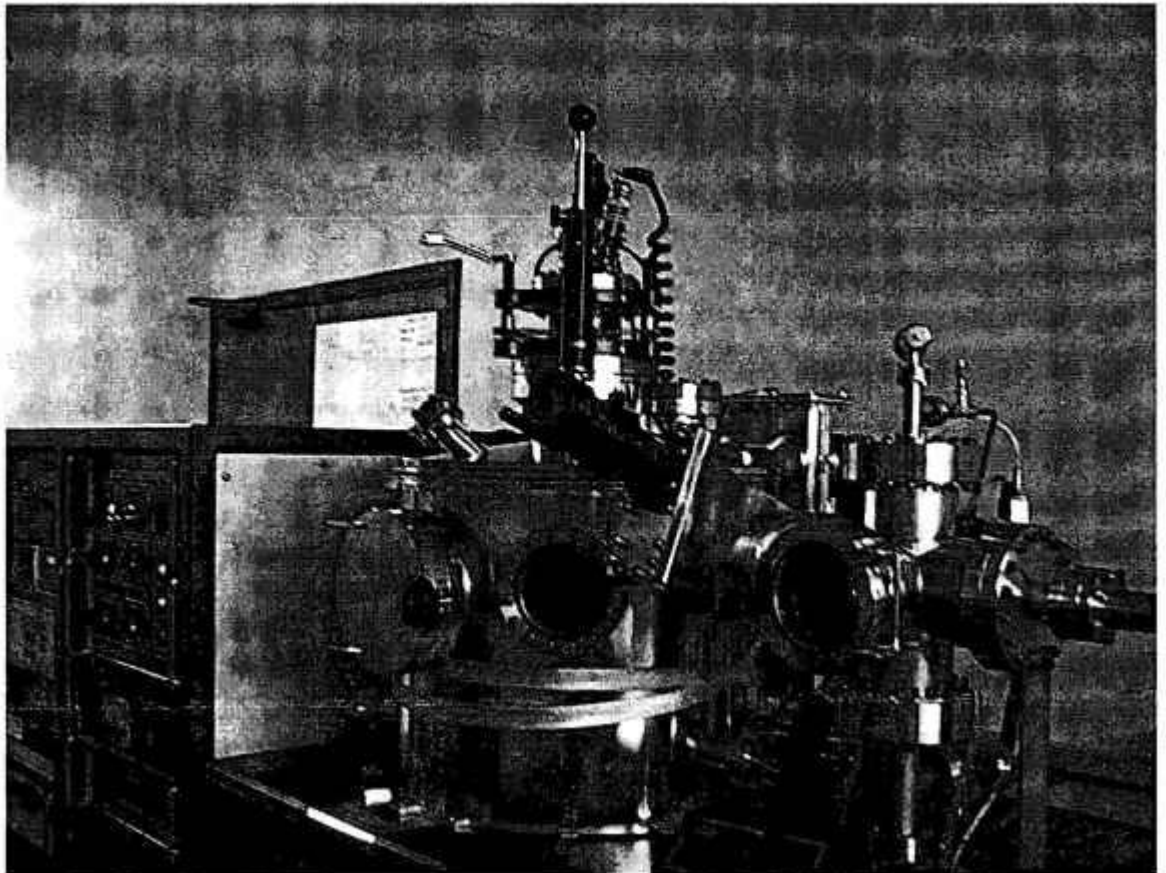


Fig.3.1 - Sistema de Sputtering ATC-2000 AJA International Inc.

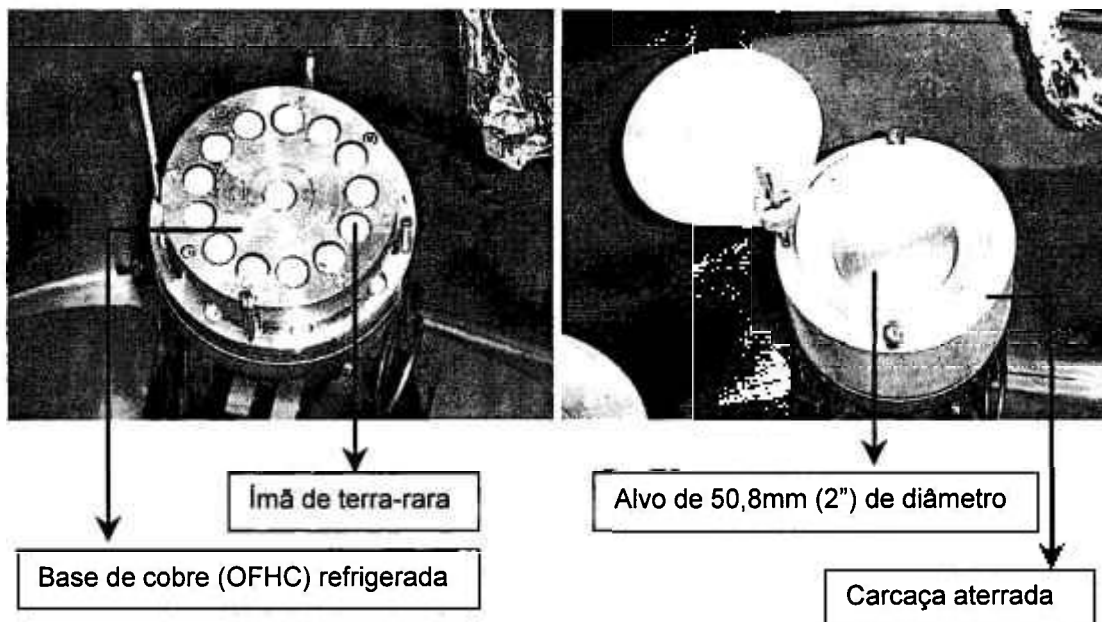


Fig.3.2 - Detalhe do canhão "magnetron sputtering" à esquerda sem o alvo, e à direita com o alvo montado [61].

são montados individualmente sobre a tampa da câmara principal, onde é fixado o porta-substrato. Um dos módulos usado na deposição de filmes amorfos, permite o resfriamento do substrato com nitrogênio líquido $\sim 77\text{K}$ (-196°C). O outro módulo, utilizado para a confecção de filmes cristalinos, permite o aquecimento do substrato durante a deposição. Esse aquecimento é feito por 2 lâmpadas halógenas com potência de 1000 W, cada uma, que permitem atingir temperaturas superiores a 873K (600°C). A separação entre os alvos é de aproximadamente 20 cm e é comparável à distância entre os alvos e o substrato, de forma que a rotação do porta-substrato (20 rpm), durante a deposição, propicia a obtenção de filmes mais homogêneos. Solidária à câmara principal de "sputtering", há uma pré-câmara auxiliar "loadlock", que permite a troca do substrato sem a necessidade de abrir a câmara principal, agilizando a produção dos filmes. Os canhões de "magnetron sputtering" são alimentados por fontes de tensão, com capacidade de até 500 W, sendo que duas delas são fontes DC, utilizadas para depositar terra-rara e cobalto e metais de maneira geral. As outras duas são fontes de rádio frequência (RF), usadas para depositar materiais que se comportam como isolantes, tais como, Si, SiO_2 , etc. No processo de "sputtering" ou pulverização catódica o alvo é bombardeado pelos

íons energéticos de argônio. Esses íons chocam-se com os átomos que constituem o alvo, transferindo-lhes sua energia cinética. Esses átomos são então arrancados do alvo e vão ser depositados sobre um substrato. A figura 3.3, a seguir, ilustra o processo descrito acima, e apresenta detalhes construtivos do canhão ou “gun”.

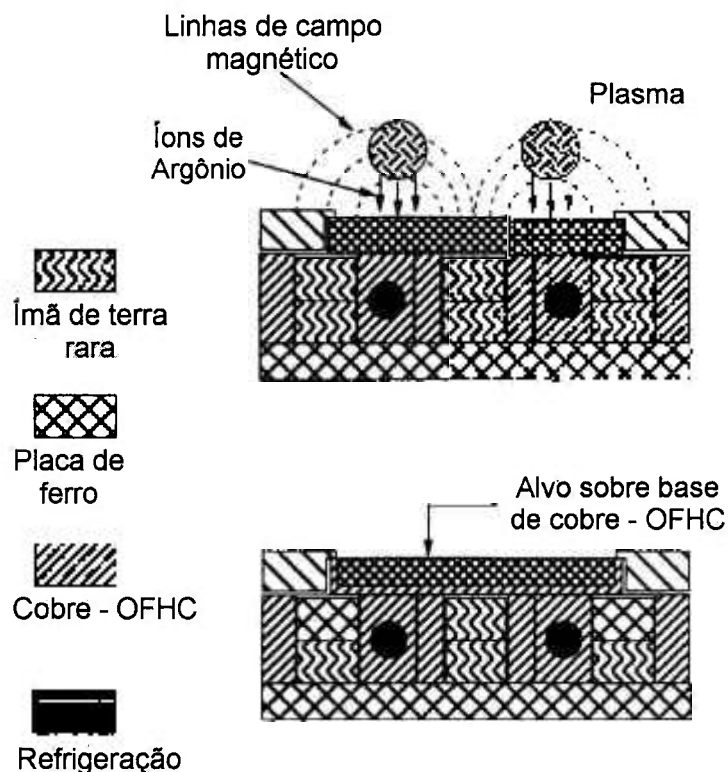


Fig.3.3 – Processo de “sputtering” e desenho dos principais componentes do “gun”.

O alvo é fixado no “gun” sobre uma base de cobre, que é resfriada por um fluxo contínuo de água, em um circuito fechado de refrigeração. Esta base contém ímãs cujo campo magnético concentra o plasma de argônio na região do alvo. A tensão elétrica aplicada ao alvo pode ser contínua ou alternada (rádio frequência de 13.56 MHz). A carcaça é aterrada, bem como o resto da câmara, incluindo o porta-substrato [61].

A figura 3.4 mostra o porta-substrato utilizado na deposição dos filmes. Esta configuração permite a produção de doze amostras em uma única seqüência de deposição. Há três janelas que podem ser manipuladas externamente, o que permite, por exemplo, a deposição simultânea de filmes com diferentes substratos

ou diferentes espessuras. Os filmes produzidos sobre substrato com dimensões de 10x10 mm foram utilizados para a caracterização com magnetômetro de amostra vibrante, RBS e raios X, ao passo que os filmes depositados nos substratos de 5x10 mm e 5x5 mm objetivavam a caracterização por magnetometria de alta sensibilidade "SQUID".

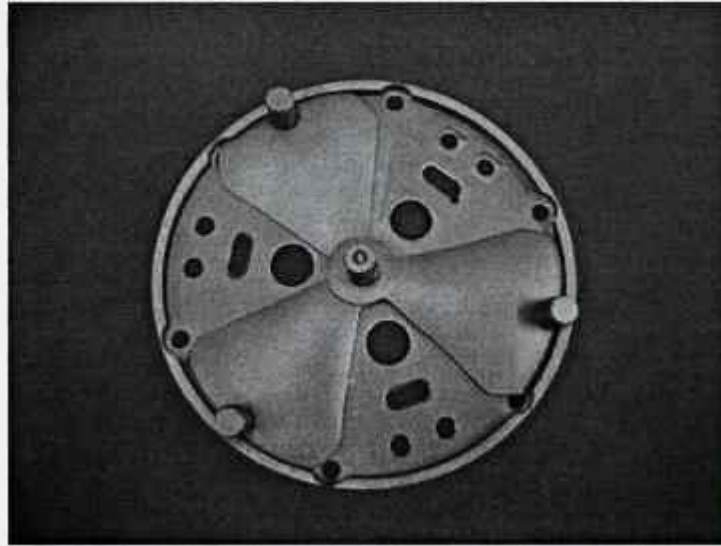


Fig.3.4 – Porta-substrato utilizado para a deposição dos filmes.

O procedimento usado na preparação do equipamento de "sputtering" para a sintetização dos filmes exigiu alguns cuidados especiais, uma vez que os filmes de terras-raras metal de transição são muito susceptíveis à oxidação. A câmara principal foi mantida sob vácuo por um período de aproximadamente uma semana, aliado à degasificação, que foi feita utilizando-se o aquecimento por lâmpadas halógenas e uma cinta térmica externa à câmara principal, que pode atingir temperaturas superiores a 100°C. Após esta etapa, a pressão de base deve atingir $2.0 - 3.0 \times 10^{-7}$ Torr. Em seguida, foi realizada a pulverização do alvo de zircônio, titânio ou tântalo para melhorar ainda mais a pressão de base. Essa pulverização foi feita com o porta-substrato, com as janelas fechadas, aquecido em temperaturas entre 500 e 600°C. O Zr, Ti e o Ta são elementos que funcionam como

absorvedores de oxigênio. O Zr mostrou-se mais efetivo. Seguiu-se, então, a limpeza dos alvos com a pulverização do Cr por tempos que variaram de 20 a 30 minutos e, em seguida, do SmCo_5 por um período de 45 a 60 minutos, para garantir que o filme que fosse depositado na seqüência estaria livre de impurezas ou possíveis camadas de óxidos do próprio alvo. Concluída esta etapa, passava-se à produção do filme padrão. Este filme foi depositado à pressão $P = 5$ mTorr, na temperatura nominal de 500°C , pois, nesta temperatura é possível obter filmes cristalinos com alta coercividade, $H_c \geq 6$ kOe. O filme padrão foi utilizado para definir o início dos experimentos. Quando o filme padrão exibia boa coercividade, as condições de deposição eram consideradas adequadas. As temperaturas consideradas aqui são as nominais, ou seja aquelas de programação do controlador, medidas por um termopar próximo ao refletor. A temperatura real do substrato é por volta de 15 a 20% inferior, uma vez que a amostra é fixa sob uma placa de inonel de 6 mm de espessura logo abaixo das lâmpadas. A pressão de base do equipamento esteve em torno de 2×10^{-7} a 5×10^{-8} Torr. A pressão utilizada para a deposição dos filmes finos foi de $P = 5$ mTorr.

Como pode-se notar a limpeza do processo é um fator preponderante na qualidade do filme, assim como, os cuidados com o substrato não são diferentes. A limpeza do substrato foi feita utilizando-se detergente neutro com água deionizada em ultra-som por 30 minutos, seguida de várias lavagens com água deionizada novamente. Depois, o substrato foi lavado com álcool etílico absoluto para análise (P.A.). A secagem foi feita com nitrogênio super seco. Os substratos utilizados foram de silício (100) e carbono amorfo.

3.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV), inicialmente desenvolvido por Foner [62], é um equipamento utilizado para medir o momento magnético (m) principalmente de amostras ferromagnéticas.

O MAV, utilizado na caracterização magnética das amostras do LMM-IFUSP, foi fabricado pela EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500. Com este sistema, é possível se medir momentos magnéticos na faixa de 10^{-3} a 10^3 emu. Ele está montado sobre um eletroímã Walker, modelo HR8, capaz de gerar campos

magnéticos de até 20 kOe. Ao MAV é acoplada uma haste composta de três materiais: latão, quartzo e PVC. Esta haste tem tal configuração para minimizar os efeitos de sinal do porta-amostra, pois a intensidade do sinal magnético do filme é tipicamente 10^{-2} emu. A amostra é fixada na extremidade composta pelo PVC. A haste é presa à cabeça do magnetômetro (transdutor), que vibra a uma frequência de 83 Hz e à amplitude constante da ordem de 0.1 mm, na direção perpendicular ao campo magnético aplicado. Próximo à amostra, nas peças polares do eletroímã, é montado um conjunto de bobinas sensoras. A variação do fluxo magnético gerado



Fig.3.5 - Conjunto utilizado para a caracterização magnética por (MAV) dos filmes de SmCo.

pela vibração da amostra induz uma tensão nas bobinas sensoras. Este sinal é proporcional ao momento magnético da amostra. A calibração do MAV é feita utilizando-se uma amostra de níquel padrão com momento magnético conhecido. A precisão absoluta do MAV, segundo o fabricante, é melhor que 2%. O campo

magnético aplicado é medido por uma sonda de efeito Hall ligada a um gaussímetro, marca LakeShore, modelo 450. Todo esse aparato está ligado a um microcomputador IBM-PC ou compatível por interfaces padrão IEEE – 488 (GPIB), o qual permite tanto o controle quanto a aquisição de dados. O programa de aquisição de dados, elaborado em linguagem C, foi desenvolvido no próprio LMM pelo Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos. Na figura 3.5, é mostrado o conjunto utilizado para fazer os ensaios magnéticos nos filmes finos de SmCo.

O magnetômetro de amostra vibrante foi uma ferramenta muito importante neste trabalho, pois a intensidade do momento magnético dos filmes finos de SmCo produzidos era perfeitamente compatível com a faixa de trabalho do MAV, porém alguns ajustes foram necessários. Para aumentar a resolução do magnetômetro, foi utilizada uma saída analógica do mesmo e esta foi conectada a um multímetro digital de 5½ dígitos, marca Fluke, modelo 8842A. A resolução do magnetômetro passou de 10^{-3} para 10^{-4} emu com constante de tempo de 1s. Praticamente todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente e em campos de até 20 kOe. A rapidez na realização do ensaio com o magnetômetro de amostra vibrante também é um aspecto importante a ressaltar.

3.3 Magnetômetro de Alta Sensibilidade “SQUID”

O magnetômetro “SQUID” (*Superconducting Quantum Interference Device*), como o próprio nome sugere, utiliza a interferência quântica no seu processo de medida. O “SQUID” combina dois fenômenos físicos: a quantização do fluxo dentro de um anel supercondutor e o efeito Josephson, que corresponde ao tunelamento de pares de Cooper. Dois tipos principais de “SQUID” são disponíveis atualmente: o “SQUID” (DC) à corrente contínua, com duas junções Josephson, e o “SQUID” (RF) à alta frequência, com apenas uma junção.

O magnetômetro “SQUID” do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP, utilizado na caracterização magnética dos filmes, é do tipo RF. É um dispositivo fabricado pela Quantum Design, modelo MPMS (Magnetic Property Measurement System).

No “SQUID” RF, o anel supercondutor com uma junção Josephson é acoplado indutivamente a uma bobina de radiofrequência, montada dentro do circuito ressonante. Este magnetômetro, em síntese, é um conversor de fluxo magnético em tensão. Ele transforma uma pequena variação de fluxo, difícil de ser detectada, em uma variação de tensão mensurável. Devido ao estado quantizado do anel supercondutor e do extraordinário comportamento não-linear da junção Josephson, o “SQUID” é capaz de detectar campos magnéticos externos da ordem de 10^{-15} Tesla [63]. Este magnetômetro supercondutor é composto basicamente dos seguintes componentes:

a) Um sistema de controle de temperatura preciso, o qual permite medir temperaturas entre 2K (-271°C) a 400K (127°C).

b) Uma bobina supercondutora, que fornece um campo magnético altamente estável e reversível, na faixa de $-7 \leq H \leq 7$ Tesla.

c) Um sistema de detecção do “SQUID”, que inclui a bobina de detecção, a eletrônica de amplificação do sinal, filtros de ruído e o sensor “SQUID” RF. A bobina de detecção corresponde a um grupo de três enrolamentos supercondutores, configurado como um gradiômetro de segunda ordem. O primeiro e o terceiro enrolamentos são constituídos de apenas uma espira cada; o segundo (central) corresponde a duas espiras enroladas em sentido oposto aos outros dois enrolamentos. Essa configuração serve para reduzir o ruído magnético, presente no ambiente, onde as medidas são realizadas.

d) Sistema de aquisição computadorizado. Todas as operações para a aquisição de dados são controladas automaticamente por computador. As seqüências de comandos são montadas de acordo com as necessidades de cada usuário.

A medida é feita movendo-se a amostra através da bobina de detecção supercondutora (gradiômetro), que está localizada fora da câmara da amostra, no centro do ímã. O momento magnético da amostra em movimento induz uma corrente na bobina de detecção. Como a bobina de detecção e a bobina de entrada do “SQUID” formam um circuito supercondutor fechado, qualquer variação de corrente na bobina de detecção produz uma variação correspondente na tensão de saída do “SQUID”, que é proporcional ao momento magnético da amostra.

3.4 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Laboratório Tecnológico de Caracterização (LTC) do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. O difratômetro utilizado é da marca Philips, modelo PW1710, com uma fonte de 40 V, 40 A. Os espectros foram feitos com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$), com passo angular $2\theta=0.030$ graus e com tempo de medida em cada ângulo de 30 segundos.

A identificação dos picos do difratograma foi feita através da comparação entre espectros teóricos e experimentais. Os espectros teóricos foram simulados utilizando-se o programa DBWS [64] e análise pelo método Rietveld.

A obtenção dos espectros dos filmes de SmCo exigiu parâmetros diferentes dos convencionais, uma vez que as espessuras dos filmes eram relativamente finas, e em função disso, os espectros revelavam mais informações sobre o substrato. O substrato de silício (100) monocristalino utilizou minimizou estes efeitos. Os tempos de medida para estas condições foram de aproximadamente 10 horas para poder obter boa estatística na contagem dos picos.

Na figura 3.6 [65], são apresentados dois espectros de filmes com estrutura aproximada Cr(50 \AA)/SmCo $_x$ (2000 \AA)/Cr(3000 \AA) sobre substrato de Si (100). A subcamada de Cr da amostra SmCo-539 foi depositada à temperatura $T=25^\circ\text{C}$ e da amostra SmCo-542, a $T = 350^\circ\text{C}$. As camadas magnéticas das duas amostras foram depositadas a 350°C , temperatura escolhida para dar um campo coercivo conveniente, e a sobrecamada de Cr foi depositada à temperatura ambiente.

A comparação entre os espectros teóricos e experimentais revelou a presença da fase SmCo com estrutura hexagonal tipo TbCu $_7$. A melhor simulação foi obtida com aproximadamente 25% de substituição dos átomos de Sm por pares "dumbbell" de átomos de Co. A composição neste caso foi de SmCo $_{7,3}$ e os parâmetros de rede $a = 4,86 \text{ \AA}$ e $c = 4,16 \text{ \AA}$. O tamanho de grão para esta fase revelado pela fórmula de Scherrer foi de 130 \AA . Um outro dado importante obtido da simulação foi a presença do óxido de Sm (SmO - JCPDS 33-1146) cúbico de face centrada, no plano (111), com um pico a 29.9° [66]. Nas duas amostras, a subcamada de Cr revelou estrutura estável cúbica de corpo centrado. Na amostra SmCo-539, o pico do Cr (110) é muito forte devido à textura [110]. Para a amostra SmCo-542, nenhuma textura foi observada [65].

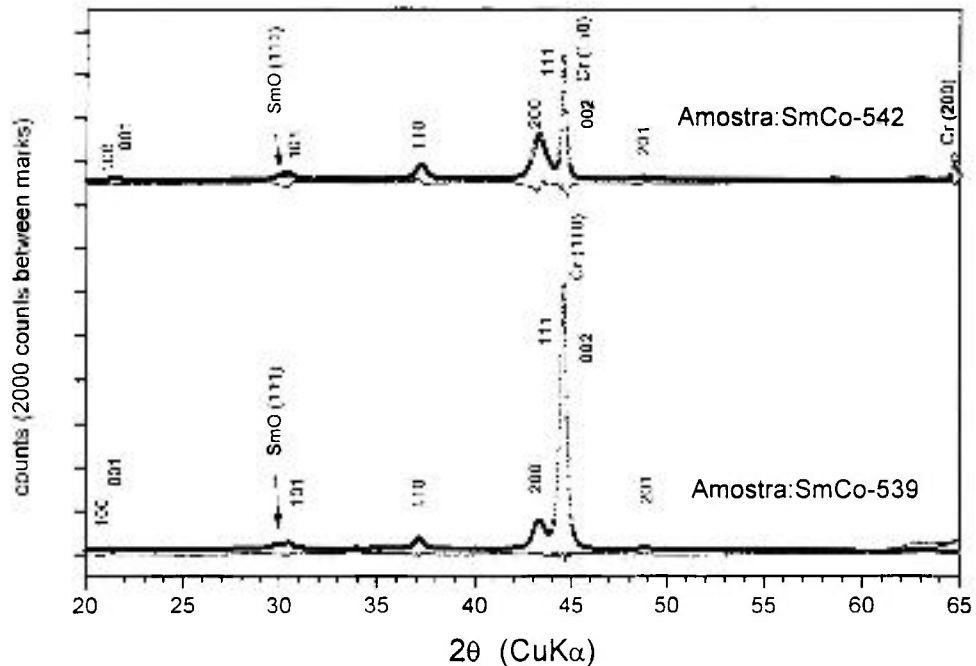


Fig.3.6 – Difração de raios X dos filmes SmCo-539 (Cr depositado a 25°C) e SmCo-542 (Cr depositado a 350°C), mostrando pontos experimentais e a diferença entre o espectro experimental e calculado (curva inferior). A fase SmCo foi indexada com estrutura hexagonal TbCu₇ [65].

3.5 Sistema de medida por RBS

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), localizado no Instituto de Física da USP. Foi usado um acelerador linear eletrostático da NEC (National Electrostatic Corporation), modelo 5SDH. Esse equipamento é do tipo Pelletron, com arranjo Tandem e tensão terminal máxima de 1.7 MV.

Na figura 3.7, tem-se um arranjo esquemático dos principais componentes do equipamento utilizado. O injetor consta de uma fonte de íons, onde partículas carregadas $^4\text{He}^+$ são geradas, e de um pré-acelerador focalizador. As partículas carregadas $^4\text{He}^+$ entram no acelerador Pelletron e são então aceleradas na direção do terminal, que está a um potencial positivo de 1.7 MV. Dentro do terminal está o “stripper”, região onde se injeta gás nitrogênio. Na colisão com o gás, ocorre a perda

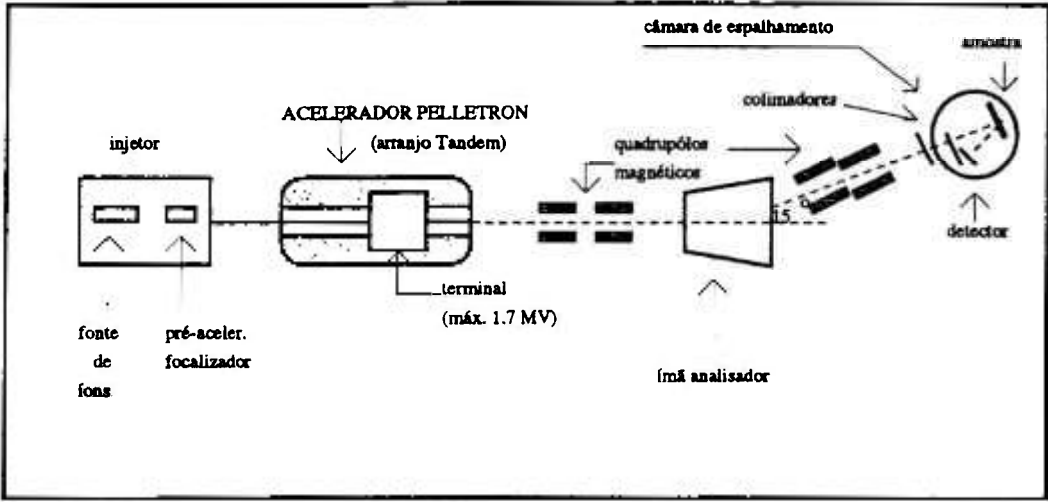


Fig.3.7 - Arranjo esquemático dos principais componentes do sistema de RBS do LAMFI.

de elétrons pelo feixe e se formam partículas carregadas positivamente ${}^4\text{He}^0$, ${}^4\text{He}^+$, ${}^4\text{He}^{++}$. O feixe de partículas carregadas positivamente é novamente acelerado e sai do acelerador com alta energia (1.7 MeV para +). O feixe é então focalizado por um duplete de quadrupolos magnéticos; selecionado segundo o tipo de partículas (${}^4\text{He}^{++}$) e energia (2 MeV) pelo ímã analisador; é novamente focalizado e, depois, passa por dois colimadores. A seguir, o feixe entra na câmara de espalhamento e incide sobre a amostra a ser analisada. Para a obtenção dos espectros de RBS, foi utilizado um feixe de partículas ${}^4\text{He}^{++}(\alpha)$ a 2 MeV. O geometria do experimento é apresentada na figura 3.8.

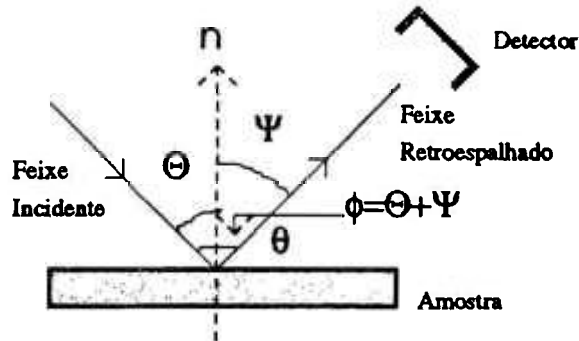


Fig.3.8 - Geometria utilizada na obtenção dos espectros de RBS.

Além da configuração geométrica, devemos determinar quais valores de corrente de feixe e de carga integrada deverão ser utilizados durante a aquisição dos espectros. Com relação à corrente do feixe, verificou-se que correntes da ordem de 100 nA danificam as amostras. Como esta quantidade não está associada à resolução dos espectros, todas as aquisições foram feitas utilizando-se correntes baixas da ordem de 10 nA. A carga integrada, por outro lado, afeta a resolução dos espectros, pois está relacionada com o número total de partículas retroespalhadas para o detector, definindo a qualidade estatística dos espectros. A carga integrada variou de 10 a 20 μC . O valor final dependia da aparência do espectro.

As análises dos espectros de RBS foram feitas através de simulações, utilizando o programa (RUMP) [67]. O RUMP corresponde a uma série de subrotinas em FORTRAN elaboradas para a análise e simulação de dados de RBS. Esse programa permite carregar o espectro de RBS na memória do computador e compará-lo com um espectro teórico. Para construir o espectro teórico, é necessário inserir os parâmetros experimentais no programa. Esses parâmetros, no nosso caso, são:

- 1) Partículas do feixe: ${}^4\text{He}^{++}$.
- 2) Energia do feixe: 2 MeV.
- 3) Ângulos: $\Theta = 0^\circ$ e $\phi = 10^\circ$, $\phi = \Theta + \psi$.
- 4) Calibração do espectro: energia por canal (keV/canal) e energia do canal "zero" (keV(0)). Esses valores correspondem à calibração do multicanal em relação à energia e são obtidos a partir de espectros de filmes de materiais conhecidos. No nosso caso, usamos filmes de Au e Si.
- 5) Ângulo sólido: Ω dado em [msr].

Após fornecer os valores dos parâmetros experimentais, passamos para o comando de simulação do RUMP. Nesta etapa, é necessária a descrição do filme em termos de uma série de camadas, especificando a espessura e composição de cada uma das camadas. O programa calcula o espectro de RBS para a série de camadas que poderá, então, ser comparado com o espectro experimental. Para ilustrar o procedimento, apresentamos na figura 3.9, um espectro simulado superposto com um espectro experimental. O filme foi depositado sobre substrato de silício, com uma subcamada de Cr utilizada com a finalidade de melhorar as propriedades magnéticas do filme magnético e melhorar a superfície do substrato.

Em seguida, deposita-se a camada magnética de SmCo e, finalmente, outra camada de Cr para proteção quanto à oxidação do filme de SmCo. A simulação do filme supõe as características que são apresentadas na tabela 3.1.

Camada	Espessura(Å)	Composição
Substrato	50000	Si
1	750	Cr
2	1950	SmCo _(5,6)
3	60	Cr

Tabela 3.1 – Dados sugeridos pela simulação de um espectro de RBS do filme SmCo-537

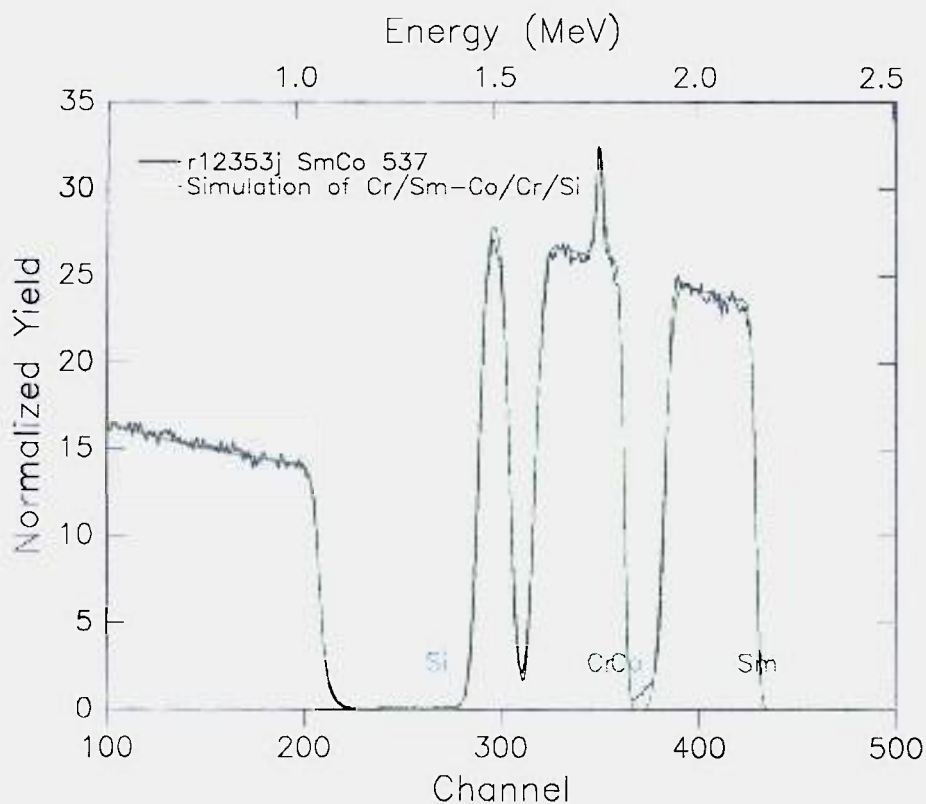


Fig.3.9 - Simulação do espectro de RBS de um filme de Cr/SmCo/Cr//Si.

4. Resultados e Discussão

4.1. Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os resultados mais significativos das várias séries de filmes finos produzidas pelo processo de “*magnetron sputtering*”. A série 19 será tratada em maior profundidade, porque foi objeto de artigo publicado no “*Journal of Applied Physics*” [65]. Serão, também, abordados fatores inerentes ao processo de produção dos filmes de SmCo_5 , como a pressão de base ideal, tipos de substrato utilizados, tipo de fixação do alvo magnético, etc. As principais dificuldades encontradas serão discutidas. Os resultados apresentados serão relativos às caracterizações magnéticas por magnetômetro de amostra vibrante e “*SQUID*” e às caracterizações estruturais por RBS e difração de raios X.

4.2. Aspectos do processo de produção dos filmes

Oito séries de amostras foram produzidas no decorrer deste trabalho, porém, treze séries de filmes anteriores já haviam sido produzidas sem sucesso por outros membros do grupo. Nas seis primeiras séries, foram utilizados alvos de elementos puros de Sm e Co para depositar o filme e, nas sete séries seguintes, foram utilizados alvos na composição SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Em função disso, a numeração das séries presentes neste trabalho será a partir da série 14. Em cada série, dezenas de filmes foram depositados, totalizando mais de 200 amostras. Um dos principais objetivos foi tentar obter filmes finos em torno da fase SmCo_5 com coercividade elevada no plano do filme. A coercividade depende fundamentalmente da(s) fase(s) magneticamente dura(s) presente(s) no filme. Estas fases são afetadas pelas variáveis de processo, bem como pelo controle e limpeza do sistema. A pressão de base é um dos aspectos fundamentais no processo de produção de filmes de SmCo_5 , a qual esteve entre 2×10^{-7} e 5×10^{-8} Torr. Uma pressão de base próxima de 2×10^{-7} Torr resultava em baixos valores de coercividade.

Os filmes finos foram sintetizados a partir de alvos comerciais de SmCo_5 , isotrópicos, sem tratamento térmico e desmagnetizados, produzidos pela Electron Energy Corporation, nas dimensões de 2" (50.8 mm) de diâmetro por 0.1" (2.54 mm) de espessura. Inicialmente, estes alvos foram fixados diretamente sobre o "gun" (vide figura 3.2). Como os alvos de SmCo_5 são muito frágeis, após a deposição com potências superiores a 75 W, eles trincavam e em seguida, fraturavam. A solução para o problema foi fixá-los com uma resina epoxy condutora à base de prata sobre uma base de cobre (OFHC) isenta de oxigênio (figura 3.3).

Os alvos de Cr utilizados como subcamada e sobrecamada na confecção dos filmes de SmCo foram produzidos pela ACI, nas dimensões de 2" (50.8 mm) de diâmetro por (0.25") 6.35 mm de espessura. Os alvos de materiais não magnéticos, como o cromo, podem apresentar espessuras maiores que os alvos magnéticos, uma vez que eles não blindam as linhas de campo magnético dos ímãs do "gun". Os alvos de Cr, diferentemente dos alvos de SmCo_5 , apresentavam alto grau de pureza 99.95%.

Os alvos de SmCo_5 foram selecionados através da caracterização magnética. A coercividade foi utilizada para definir a qualidade e, portanto, a utilização ou não de um determinado alvo. Os alvos utilizados apresentavam coercividades superiores a 13 kOe. Na figura 4.1, são apresentados ensaios magnéticos de três alvos que foram utilizados na produção de filmes. É importante notar que os ensaios foram realizados em campos de até 20 kOe. Então, as amostras não foram saturadas e, por isso, há uma assimetria nas curvas.

Os primeiros filmes produzidos tinham como objetivo a calibração do equipamento em relação às espessuras. Esse processo pode ser feito variando a potência e mantendo os demais parâmetros fixos ou variando a pressão. Optou-se pela variação da potência da fonte (DC) de 25 a 300 W, com uma pressão $P = 5$ mTorr, para poder determinar a taxa de deposição mais adequada. A figura 4.2 mostra uma curva de calibração para a pulverização catódica de um alvo de SmCo_5 . A maioria das amostras foi produzida utilizando a pulverização de dois alvos simultaneamente, uma vez que a taxa de deposição mais rápida revelou-se mais adequada para minimizar problemas com a oxidação dos filmes. A opção pela pulverização dupla também foi motivada pela fratura dos alvos de SmCo_5 em potências elevadas.

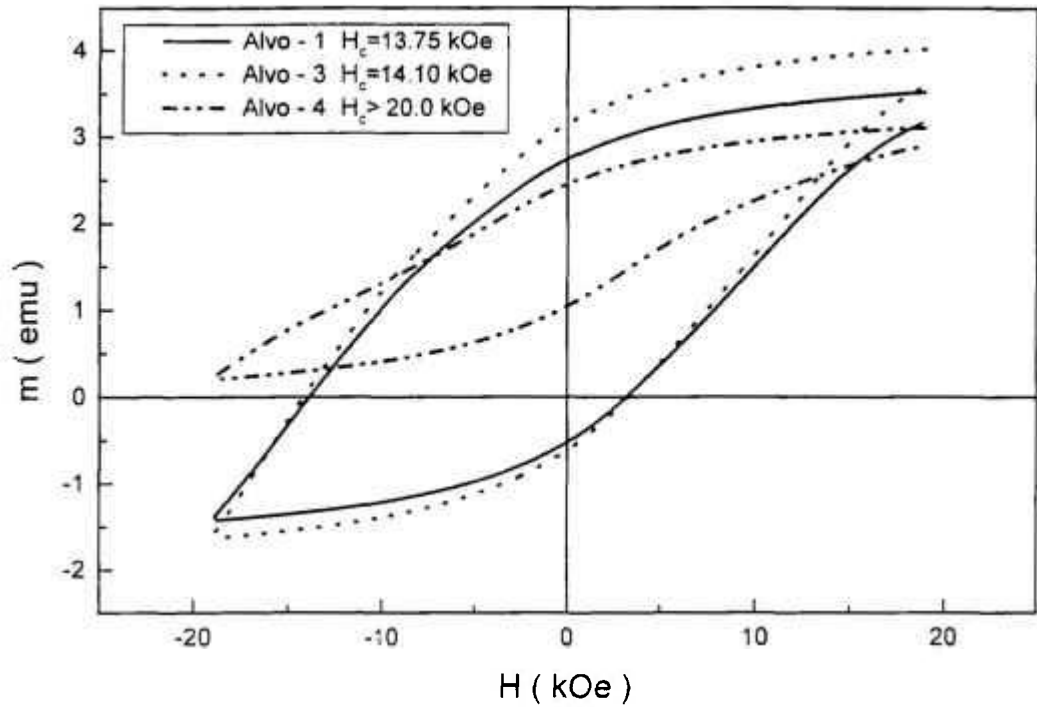


Fig.4.1 - Ensaio magnético dos alvos de SmCo_5 utilizados na produção de filmes.

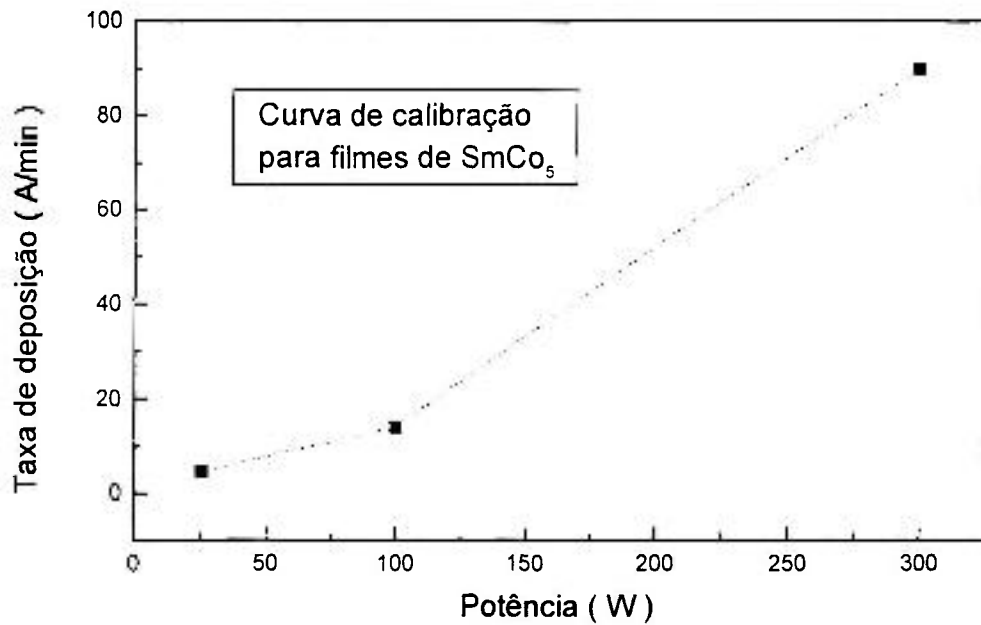


Fig.4.2 - Curva de calibração para deposição de filme de SmCo_5 .

4.3 Principais características dos filmes finos processados

Os filmes finos foram depositados com a seguinte estrutura: Cr/SmCo/Cr/(Si ou C). Os substratos de silício utilizados, produzidos pela Silicon Sense Inc., apresentam orientação (100) e o substrato de carbono é amorfo. A espessura do substrato de Si foi de 0,4 mm, e do C 0,6 mm. A pulverização catódica dos filmes apresentava a seguinte seqüência: a) uma subcamada de Cr foi depositada inicialmente sobre o substrato, uma vez que ajuda a controlar as propriedades magnéticas do SmCo₅ [51], além de melhorar a rugosidade superficial do substrato; b) em seguida, foi feita a deposição da camada magnética de SmCo₅; c) e finalmente, uma sobrecamada de Cr, foi utilizada como proteção contra a oxidação. A espessura típica da sobrecamada de Cr, para todos os filmes sintetizados, foi de ~100 Å e a temperatura de deposição foi em torno da ambiente. A deposição do Cr, da subcamada e sobrecamada em todas as séries de filmes obtidos, foi feita com potência da fonte (DC) de 300 W. A pressão de argônio utilizada durante a deposição, tanto para os filmes de SmCo, quanto para a subcamada e sobrecamada de Cr foi $P = 5$ mTorr. A figura 4.3 mostra uma representação esquemática do filme.

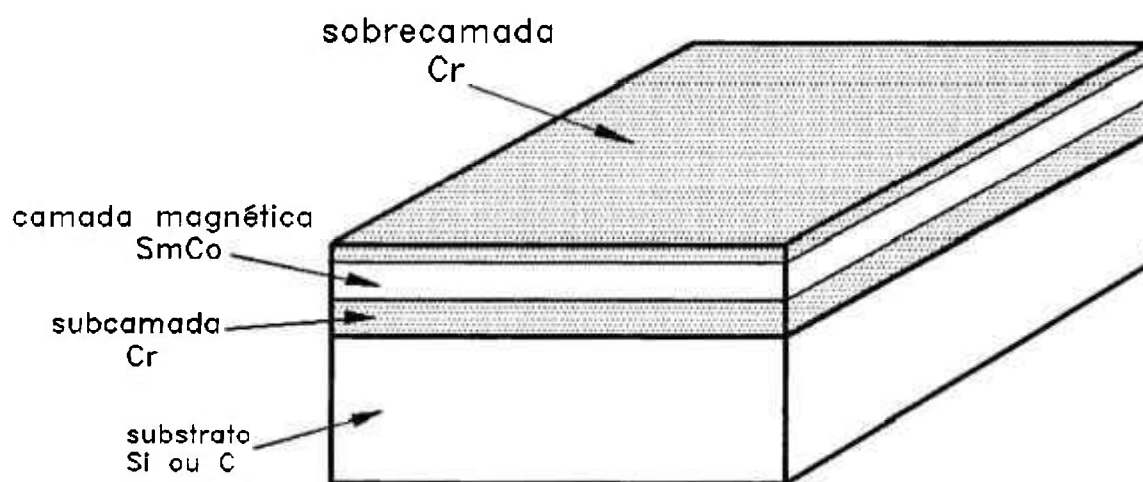


Fig. 4.3 - Representação esquemática dos filmes finos produzidos.

A seguir apresenta-se uma descrição detalhada das oito séries produzidas neste trabalho com os principais parâmetros de processo e os resultados obtidos.

4.4 Série 14

Na série 14, foram produzidas 55 amostras, as quais foram depositadas em substratos de Si ou C em temperaturas nominais que variaram de 20 a 500°C. O substrato de carbono foi utilizado com o objetivo de analisar, por RBS, a presença de oxigênio nos filmes magnéticos, uma vez que o oxigênio afeta sensivelmente a coercividade das amostras. Segundo Cadieu [9], a presença de oxigênio pode afetar a seqüência de empilhamento na estrutura cristalina do filme. Foram utilizados inicialmente nesta série dois alvos de SmCo_5 para a deposição, com potência da fonte de 75 W. As deposições com potência de 50 e 150 W foram realizadas

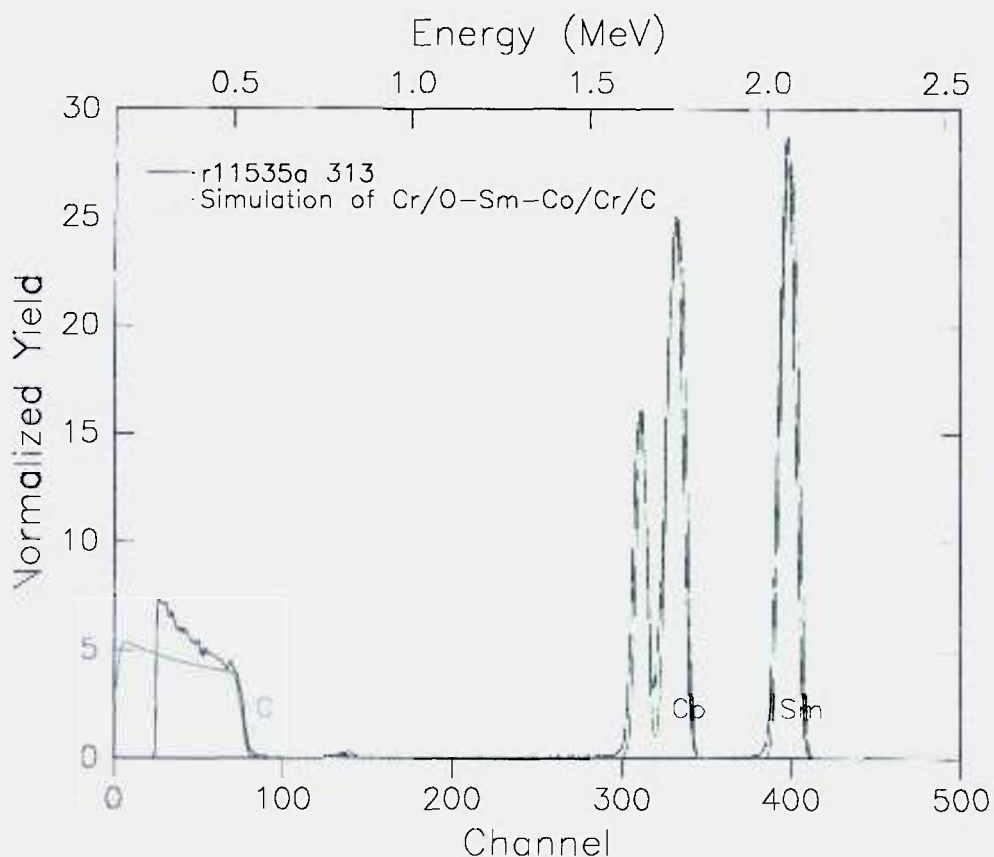


Fig.4.4 - Espectro de RBS da amostra SmCo-313 sobre substrato de carbono.

utilizando-se apenas um alvo. As espessuras destes filmes magnéticos foram de 500, 1000 e 1500 Å. A espessura da subcamada de Cr para todos os filmes desta série foi de 500 Å. Os filmes de SmCo com espessura de 500 Å apresentaram coercividade de até 14 kOe. As amostras SmCo-316 a SmCo-320, algumas com sobrecamada de Fe, fizeram parte do trabalho de pós-doutoramento do Dr. Daniel Cornejo. A figura 4.4 mostra um espectro de RBS da amostra SmCo-313 da série 14. Na tabela 4.1, são apresentados os dados sugeridos pela simulação do espectro de RBS da amostra SmCo-313. Na coluna referente à composição da camada de SmCo, a simulação sugere que a presença de oxigênio é de 2.95%, o Co é 79.72% e o Sm, 17.33% em átomos.

Camada/substrato	Espessura (Å)	Composição% atômica
Cr	50	Cr ₁₀₀
SmCo	1500	Sm _{17.33} , Co _{79.72} O _{2.95}
Cr	200	Cr ₁₀₀
Carbono	50000	C ₁₀₀

Tabela 4.1 - Dados obtidos com a simulação de RBS para o filme SmCo-313.

Experimentos anteriores revelaram que a deposição de filmes de SmCo com taxas de deposição baixas resultavam em coercividade também muito baixa, o que sugere que taxas menores favorecem a oxidação. A partir da série 14, a deposição

Amostra	T _{N subst.} (°C)	Esp.SmCo(Å)	H _c (kOe)	Substrato	Alvo	Pot.(W)
SmCo-312	500	1500	8.54 ± 0.1	Si/C	Duplo	75
SmCo-313	530	1500	10.5 ±	Si/C	Duplo	75
SmCo-314	400	1500	7.64 ± 0.02	Si/C	Duplo	75
SmCo-316	500	500	13.75 ± 0.25	Si/C	Simple	150
SmCo-317/Fe	500	500	13.0 ± 1.0	Si/C	Simple	150
SmCo-318/Fe	500	500	11.0 ± 1.0	Si/C	Simple	150
SmCo-319/Fe	500	500	7.25 ± 0.25	Si/C	Simple	150
SmCo-320/Fe	500	500	2.85 ± 0.15	Si/C	Simple	150
SmCo-328	Ambiente	1000	0.64 ± 0.02	Si/C	Simple	50
SmCo-329	100	1500	1.26 ± 0.08	Si/C	Simple	150
SmCo-330	300	1500	1.23 ± 0.09	Si/C	Simple	150

Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios magnéticos dos filmes de Cr/SmCo/Cr//Si ou C da série 14.

passou a ser feita com potência de 75 W para alvos duplos e 150 W para um único alvo, com substrato aquecido. Isto resultou em coercividades de até 14 kOe. Na tabela 4.2, são apresentados os resultados de alguns filmes desta série. É importante notar que nos filmes depositados à temperatura ambiente e em temperaturas de até 300°C, as coercividades foram baixas. Este resultado está de acordo com os dados encontrados na literatura [68,69]. Isto se deve, muito provavelmente, à formação de filmes amorfos em temperaturas inferiores a 350°C, os quais, em geral, não apresentam altas coercividades. As incertezas, no campo coercivo, indicadas na tabela 4.2, foram tomadas considerando dois ou quatro pontos como média. Na figura 4.5, é apresentado o resultado do ensaio magnético do filme SmCo-314, que foi depositado a 400°C e apresenta boa coercividade $H_c=7.64$ kOe e do filme SmCo-329, depositado a 100°C, que apresenta $H_c=1.2$ kOe.

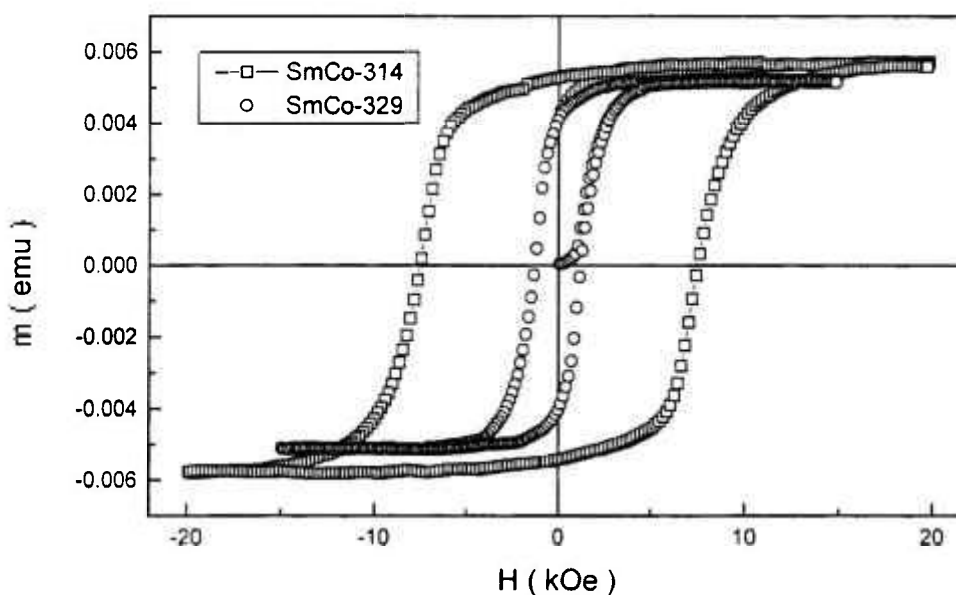


Fig.4.5 - Ensaio magnético das amostras SmCo-314 e SmCo-329 da série 14.

4.5 Série 15

Na série 15, os filmes foram depositados também em substratos de silício ou carbono. O principal objetivo era determinar o efeito da temperatura de deposição

sobre a coercividade. As deposições ocorreram em temperaturas na faixa de 400 a 650°C. A potência da fonte novamente foi de 75 W com alvos duplos. A espessura da subcamada de Cr foi de 500 Å. As amostras desta série apresentaram valores de coercividade bastante variáveis devido a várias ocorrências durante o processamento. Dois alvos novos de SmCo₅ foram colados e substituídos. Esta operação obrigou a abertura da câmara principal após uma semana de vácuo, retardando o processo. O melhor resultado, em termos de coercividade, foi obtido com o filme SmCo-369, depositado na temperatura nominal (T_N) de 500°C. Na figura 4.6, são apresentados os resultados dos ensaios magnéticos das amostras SmCo-369 e SmCo-375. A tabela 4.3 traz um resumo dos filmes obtidos nesta série.

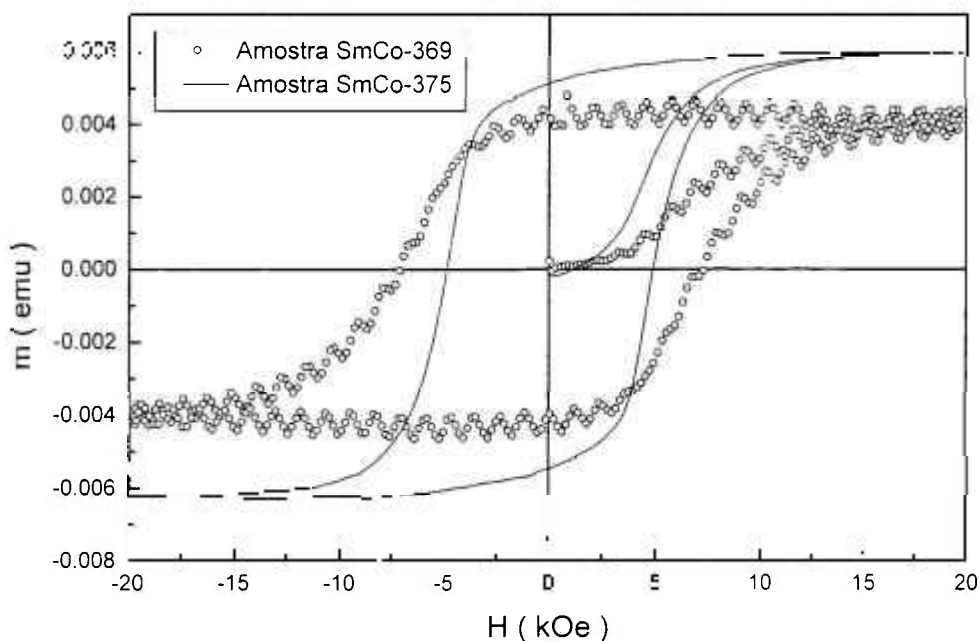


Fig.4.6 - Ensaio magnético de duas amostras da série 15.

Amostra	$T_{N \text{ subst.}}(^{\circ}\text{C})$	Espessura(Å)	$H_c(\text{kOe})$	Substrato	Alvo	Pot.(W)
SmCo – 369	500	1500	7.3	Si/C	Duplo	75
SmCo – 372	600	1500	3.5	Si/C	Duplo	75
SmCo – 373	650	1500	0.5	Si/C	Duplo	75
SmCo – 374	550	1500	0.5	Si/C	Duplo	75
SmCo – 375	400	1500	5.0	Si/C	Duplo	75

Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios magnéticos das amostras da série 15.

4.6. Série 16

Os filmes da série 16, foram depositados na faixa de temperatura entre 300 e 500°C, tanto para a subcamada de Cr quanto para a camada magnética. A deposição da sobrecamada de Cr foi feita na temperatura ambiente. Todas as deposições foram feitas com alvos duplos de SmCo₅, com potência de 75 W e espessuras de 500, 1000, 1500 e 2000 Å. A subcamada e sobrecamada de Cr foram depositadas com espessuras de 500 e 100 Å, respectivamente. As variações na

Amostra	T _{N substr.} (°C)	Espessura(Å)	H _c (kOe)	Substrato	Alvo	Pot.(W)
SmCo – 399	500	1500	3.0	Si/C	Duplo	75
SmCo – 404	400	1500	7.8	Si/C	Duplo	75
SmCo – 406	400	1500	12.4	Si/C	Duplo	75
SmCo – 407	400	1500	10.4	Si/C	Duplo	75
SmCo – 409	300	1500	13	Si/C	Duplo	75
SmCo – 410	400	500	1.9	Si/C	Duplo	75
SmCo – 411	400	1000	1.3	Si/C	Duplo	75
SmCo – 412	400	2000	17	Si/C	Duplo	75
SmCo – 415	400	2000	16.5	Si/C	Duplo	75

Tabela 4.4 - Dados experimentais da série 16.

coercividade podem ser atribuídas a heterogeneidades presentes no alvo. Na tabela 4.4, são apresentados os resultados experimentais dos filmes sintetizados nesta série.

4.7. Série 17

Nesta série, ocorreu uma importante mudança na taxa de deposição dos filmes de SmCo. Nas séries anteriores, a taxa era 45 Å/min (75 W). Agora, foram utilizados dois alvos novamente, porém com potência de 150 W cada um, o que representa uma taxa de 90 Å/min. Esta mudança refletiu diretamente nos valores de coercividade dos filmes. A espessura da camada magnética foi variada de 500 a

2000 Å. A deposição da subcamada de Cr e de SmCo₅ foi feita na faixa de temperatura entre 300 e 600°C, com o objetivo de se determinar a partir de qual temperatura ocorre uma variação nos valores de H_c da amostra. Ficou claro que para a deposição a 300°C, a coercividade cai abruptamente. A partir de 400°C, ocorre um crescimento gradual nos valores de coercividade até 600°C. Outro aspecto importante a ressaltar é que a espessura da camada de SmCo₅ também pode ter influência sobre a coercividade. As camadas mais finas apresentaram H_c maior. Isto se deve provavelmente ao tamanho de grão menor, um isolamento maior dos grãos, quando a camada magnética é mais fina, ou mesmo uma maior concentração de defeitos nos filmes. Na tabela 4.5, apresenta-se um resumo dos

Amostra	T _{N substr.} (°C)	Espessura(Å)	H _c (kOe)	Substrato	Alvo	Pot.(W)
SmCo - 440	500	1500	10.7	Si/C	Duplo	150
SmCo - 444	600	1500	12.6	Si/C	Duplo	150
SmCo - 445	500	1500	11.8	Si/C	Duplo	150
SmCo - 446	400	1500	8.8	Si/C	Duplo	150
SmCo - 449	300	1500	0.5	Si/C	Duplo	150
SmCo - 450	500	1500	12.0	Si/C	Duplo	150
SmCo - 451	500	500	13.4	Si/C	Duplo	150
SmCo - 452	500	1000	12.8	Si/C	Duplo	150
SmCo - 453	500	2000	10	Si/C	Duplo	150

Tabela 4.5 - Dados dos ensaios magnéticos e estruturais da série 17.

principais filmes sintetizados. A reprodutibilidade das amostras em termos de coercividade nesta série foi excelente. Os filmes depositados na temperatura de 500 e 600°C apresentaram H_c na faixa de 10 a 13 kOe. Na figura 4.7, são apresentadas as curvas de histerese de quatro filmes finos de SmCo₅ com espessuras da camada magnética distintas. Nessas curvas é possível se observar a variação nas intensidades dos momentos magnéticos, justamente em função das espessuras das amostras. Os filmes SmCo-450, SmCo-451, SmCo-452 e SmCo-453 apresentam espessuras de 1500, 500, 1000 e 2000 Å, respectivamente. A pressão de base nesta série esteve entre $1,5 \times 10^{-7}$ a 5×10^{-8} Torr.

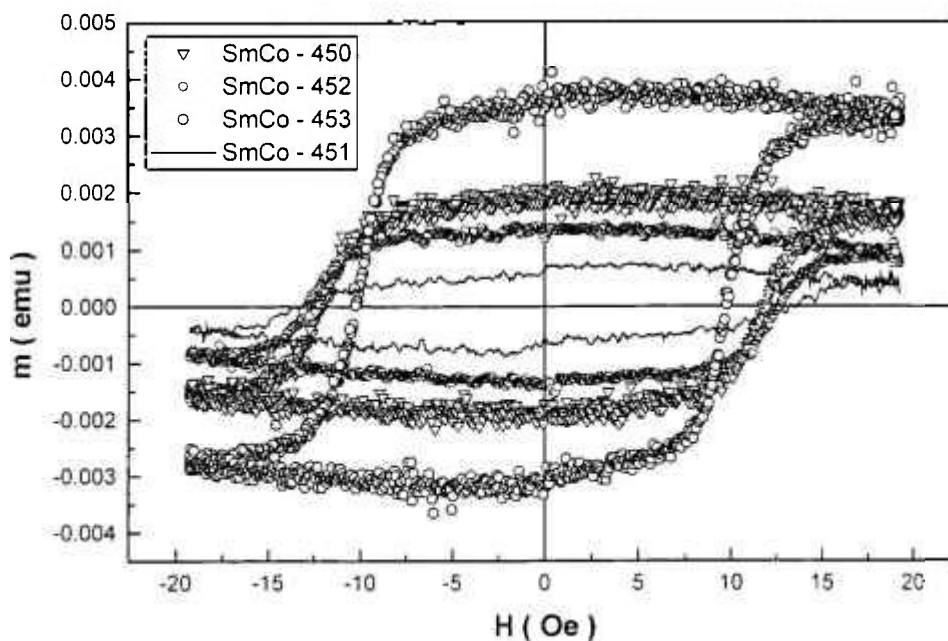


Fig.4.7 - Caracterização magnética dos filmes SmCo-450 (1500 Å), SmCo-451(500 Å), SmCo-452 (1000 Å) e SmCo-453 (2000 Å) com distintas espessuras da camada magnética.

4.8. Série 18

A partir da série 18, em função dos resultados obtidos com a série anterior, passou-se a utilizar a potência de deposição de 150 W como a potência padrão, para cada alvo de SmCo_5 . A espessura da camada de SmCo para o filme padrão, SmCo-488, foi de 1500 Å; e para os demais, foi de 2000 Å. A espessura da subcamada de Cr variou de 100 a 2000 Å, bem como as temperaturas de deposição. A faixa de temperatura nominal destas amostras esteve entre 350 e 500°C, tanto para a camada magnética quanto para a subcamada de Cr. A deposição em temperaturas mais baixas foi utilizada para dar um H_c conveniente, ou seja, para permitir medidas no eletroímã, onde o campo aplicado máximo é de 20kOe. O campo aplicado H deve ser maior que 3 ou 4 vezes o valor do H_c . O objetivo, nesta série, era observar possíveis variações nas propriedades magnéticas em função da variação da espessura da subcamada de Cr. Na tabela 4.6, são apresentados os resultados da caracterização magnética e por RBS dos principais filmes desta série.

Amostra	$T_{N \text{ substr.}} (^{\circ}\text{C})$	Esp.(Å)SmCo/Cr	$H_c(\text{kOe})$	Substrato	Alvo	Pot.(W)
SmCo – 488	500	1500/500	9.8	Si	Duplo	150
SmCo – 489	400	2000/500	6.3	Si	Duplo	150
SmCo – 490	400	2000/100	5.8	Si	Duplo	150
SmCo – 492	400	2000/1000		Si	Duplo	150
SmCo – 493	400	2000/2000		Si	Duplo	150
SmCo – 494	350	2000/1000	3.8	Si	Duplo	150
SmCo – 495	350	2000/2000	4.0	Si	Duplo	150
SmCo – 496	350	2000/100	7.6	Si	Duplo	150
SmCo – 497	350	2000/500	6.2	Si	Duplo	150
SmCo – 498	500	2000/1000		Si	Duplo	150
SmCo – 499	500	2000/2000		Si	Duplo	150
SmCo – 500	500	2000/100		Si	Duplo	150
SmCo – 501	500	2000/500		Si	Duplo	150

Tabela 4.6 - Resultados da caracterização magnética e RBS dos filmes da série 18.

4.9. Série 19

Como mencionado na introdução, esta série foi objeto de um estudo mais detalhado. Várias técnicas de caracterização foram utilizadas. Em face dos resultados uma publicação foi gerada no “*Journal of Applied Physics*” [65].

Os filmes desta série foram produzidos sobre substrato de silício com diferentes espessuras de subcamada de Cr à temperatura ambiente e a 350°C. A subcamada de Cr dos filmes SmCo-537, 538, e 539 foram depositadas à temperatura ambiente e a subcamada do filme SmCo-542 foi depositado a 350°C. O objetivo era investigar se estas duas variáveis interferem ou não nas propriedades magnéticas dos filmes finos de SmCo. A espessura da subcamada de Cr variou de 750 a 3000 Å. A deposição da camada magnética de SmCo, com espessura de (2000 ± 50) Å, foi feita a 350°C, sob pressão de argônio de 5 mTorr. Esta deposição foi feita com alvos duplos com potência da fonte de 150 W. A espessura de 2000 Å foi escolhida para facilitar a obtenção dos difratogramas de raios X, além de dar uma boa intensidade de sinal magnético. Os filmes produzidos apresentaram

coercividade no plano na faixa de 4 – 8 kOe. Os filmes termicamente desmagnetizados foram utilizados para medir as curvas de remanência magnetizante (IRM) e desmagnetizante (DCD). Tais curvas têm sido usadas para estudar o acoplamento intergranular em mídia de gravação magnética longitudinal. Os mesmos filmes foram usados para avaliar a distribuição de campos de inversão SFD “Switching Field Distribution” e também as curvas de delta m (δm).

Na figura 4.8, são apresentados os momentos magnéticos (m_r e m_d) para as curvas de remanência magnetizante (M_r) e desmagnetizante (M_d), para o filme SmCo-538. O gráfico menor mostra a derivada destas curvas, que representa a distribuição de campos de inversão (SFD). A resolução obtida com a aplicação de mais de 40 valores de campo para obter estas curvas é razoavelmente alta, principalmente na região onde ocorre a maior variação na magnetização. O campo coercivo H_c foi tomado como sendo o campo correspondente ao centro do SFD para a curva de remanência desmagnetizante.

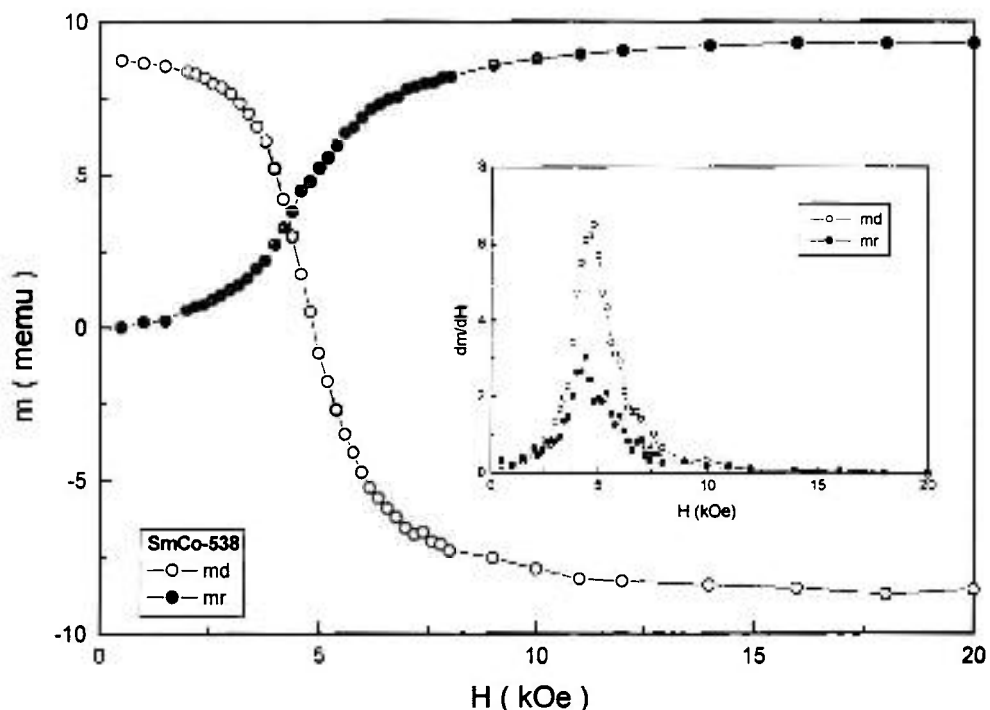


Fig.4.8 - Momentos (m_r e m_d) correspondentes à remanência isotérmica (IRM) M_r e remanência desmagnetizante (DCD) M_d vs. campo magnético aplicado para o filme (SmCo-538). Dentro do gráfico, curva menor, temos as derivadas das curvas dos momentos vs. campo aplicado H [65].

Na tabela 4.7, são apresentados os valores das principais propriedades de quatro filmes produzidos nesta série. O filme SmCo-538, com $H_c=4.7$ kOe, mostra um valor que coincide, dentro de 1%, com o centro do campo de SFD, para a curva de remanência magnetizante. Além disso, para ambos os SFD, os valores de

Filme	Camada(Å) SmCo/Cr	H_c (kOe)	S^*	M_s (emu/cm ³)	$(d(\delta m)/dH)_m$ (kOe)	FWHM (kOe)	M_t (memu/cm ²)
SmCo-537	1950/750	5.3	0.78	680	0.24	2.0	12
SmCo-538	1950/1400	4.7	0.75	820	0.17	1.8	14
SmCo-539	2050/3000	5.7	0.76	780	0.14	1.9	13
SmCo542	2050/2900	7.4	0.89	850	0.36	1.95	15

Tabela 4.7 - Características estruturais e magnéticas dos filmes de SmCo estudados nesta série, H_c , M_s , M_r , S^* e FWHM que são: campo coercivo, magnetização de saturação, magnetização remanente, quadratura da coercividade e largura total a meia altura, respectivamente. $(d(\delta m)/dH)_m$ é o valor máximo derivado do gráfico de δm .

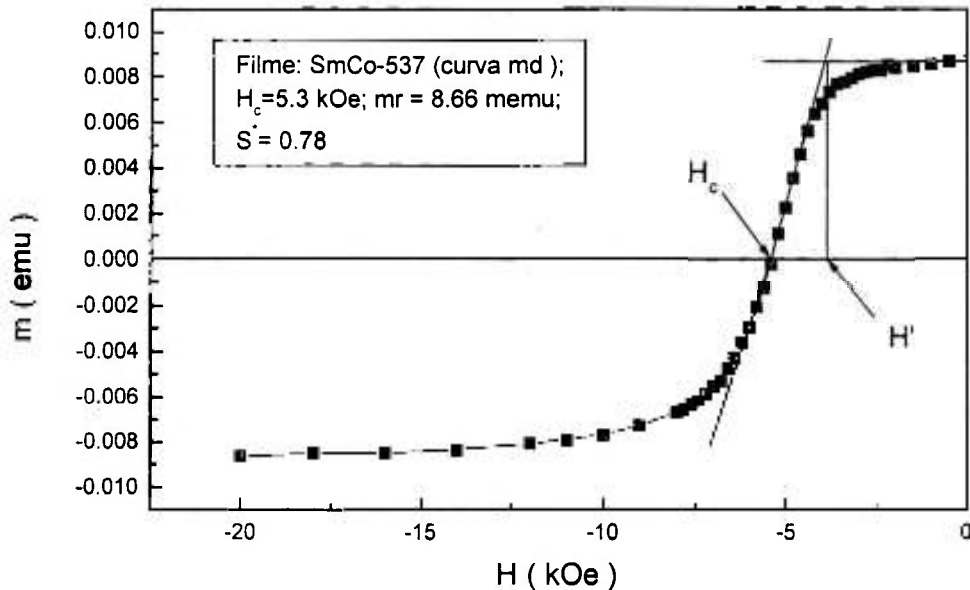
“Full Width at Half Maximum” (FWHM) largura total a meia altura são quase os mesmos: 1,80 kOe. Mesmo a amplitude do SFD aproxima-se dos valores que poderiam ser esperados para partículas não-interagentes de Stoner-Wohlfarth. Neste caso, a curva DCD deveria ser duas vezes o valor da curva de IRM. Para os outros filmes, SmCo-537 e SmCo-539, também foi encontrado que o centro do SFD era coincidente dentro da margem de 1 a 2%, embora o valor FWHM seja um pouco estreito para a curva de desmagnetização. Estes resultados sugerem que as interações entre os grãos das amostras SmCo-537 a SmCo-539 são bastante fracas, provavelmente de natureza dipolar [65]. Comparando esses resultados com os filmes produzidos com ligas de Co [23], por exemplo, com subcamada de (100-500 Å), o deslocamento relativo dos valores de H_c atingiram valores próximos de 30%, enquanto uma subcamada de 2000 Å foi relacionada a um deslocamento relativo de somente 3%. Assim, o filme SmCo-538, com subcamada de 1400 Å, apresenta interação intergranular muito fraca, como visto para a subcamada de Cr de espessura comparável na referência [23].

A quadratura da coercividade, expressa por (S^*), é um parâmetro importante, que normalmente é associado ao ruído da mídia de gravação magnética. A

quadratura coerciva está relacionada com a inclinação da curva de histerese ($M \times H$) em $H = H_c$. Analiticamente S^* é dado pela seguinte expressão [20,70]:

$$S^* = 1 - \frac{M_R(H_c) / H_c(H)}{dM / dH} \quad (4.1)$$

Graficamente, S^* pode ser obtido da curva de histerese ou da curva de remanência desmagnetizante (DCD) pela seguinte razão: $S^* = H'(H) / H_c(H)$. Os valores de S^* apresentados na tabela 4.7, foram determinados graficamente como apresentado na figura 4.9.



Ainda na tabela 4.7, estão incluídos os valores do produto ($M_r \times t$), onde M_r é a magnetização remanente e t é a espessura da camada magnética. Este produto está relacionado com a largura de transição mínima da mídia [70].

A distribuição dos campos de inversão (SFD) para os três filmes é apresentada na figura 4.10. As distribuições foram calculadas tomando-se as derivadas das curvas DCD. O SFD fornece informações sobre a distribuição de barreiras de energia nos filmes e, na figura 4.10, eles foram normalizados tomando a integral do SFD igual a unidade. Os filmes SmCo-537 e SmCo-538 apresentam distribuições relativamente próximas, enquanto o filme SmCo-542 mostra uma distribuição altamente assimétrica, que é muito mais alargada para a região de altos campos.

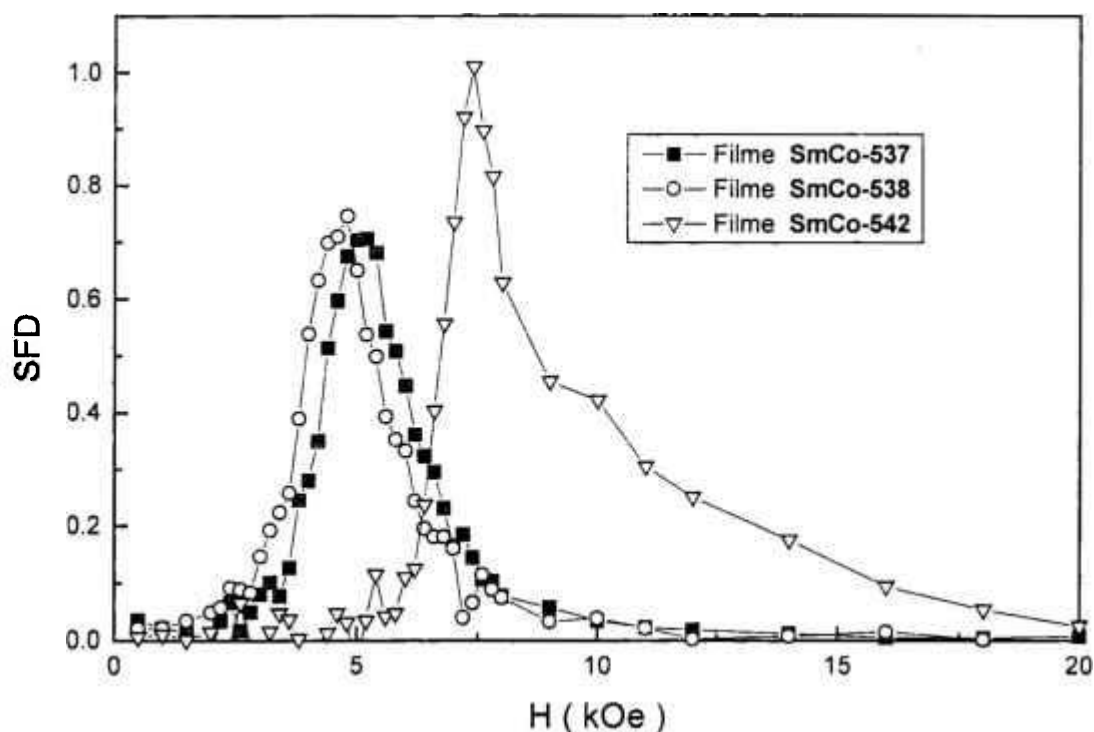


Fig.4.10 - Distribuição dos campos de inversão normalizados (SFD) vs. campo aplicado para as amostras SmCo-537, SmCo-538 e SmCo-542 [65].

Os gráficos de δm para três filmes desta série são apresentados na figura 4.11. Tais gráficos têm sido freqüentemente utilizados para a caracterização de mídia de gravação magnética, uma vez que eles apresentam informações sobre interações magnéticas que ocorrem entre as partículas. O gráfico do filme SmCo-542 mostra uma contribuição magnetizante relativamente forte, devido ao acoplamento de exchange (interações de troca) entre os grãos. Para os filmes

SmCo-537 e 538, o pico positivo está em torno da metade do tamanho do pico apresentado pelo filme SmCo-542 e a contribuição desmagnetizante negativa é mais proeminente, indicando um forte papel para contribuições dipolares.

Uma correlação tem sido estabelecida [23] entre o valor máximo de $d(\delta m)/dH$, calculado sobre o gráfico de δm e o ruído no desempenho da mídia de gravação magnética. Valores de máximo da curva $d(\delta m)/dH$ para esses quatro filmes estão listados na tabela 4.7. O máximo da curva é relativamente baixo e é comparável aos valores encontrados em mídia à base de ligas de Co de boa qualidade [71]. Os valores de $d(\delta m)/dH$ da tabela 4.7 podem ser uma boa indicação que os filmes da série 19, apresentados aqui, possuem características de ruído aceitáveis.

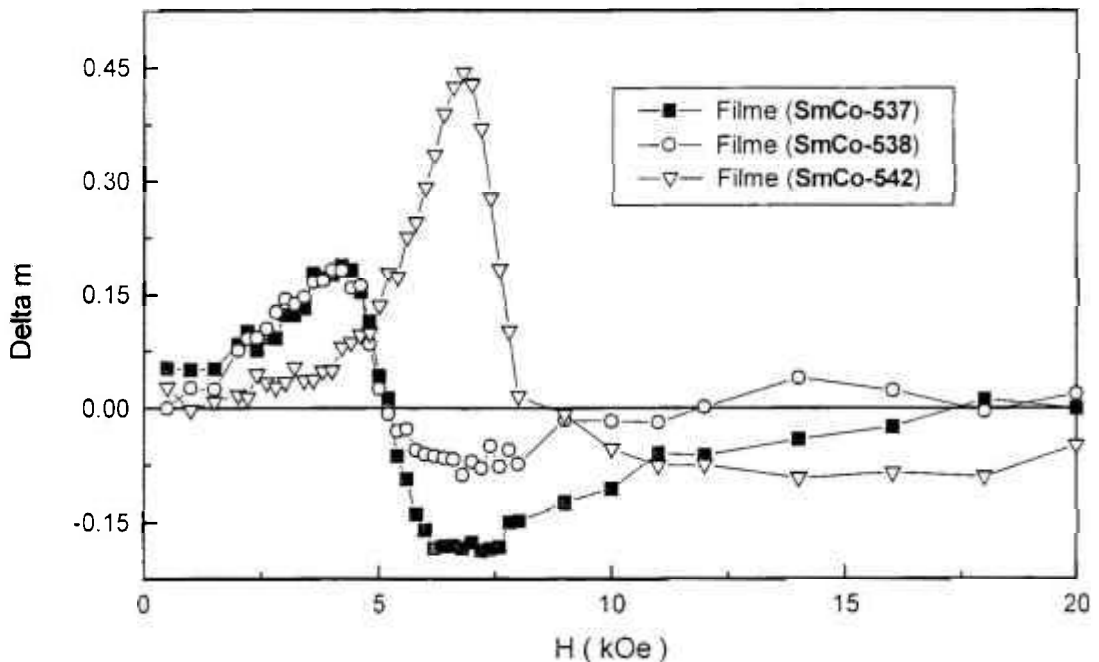


Fig.4.11 - Delta m vs. campo magnético aplicado H para os filmes da série 19 [65].

Na figura 4.12 são apresentados espectros de difração de raios X de dois filmes com estrutura aproximada $Cr(50 \text{ \AA})/SmCo_x(2000 \text{ \AA})/Cr(3000 \text{ \AA})$ sobre substrato de Si (100). A subcamada de Cr da amostra SmCo-539 foi depositada à temperatura $T=25^\circ C$ e da amostra SmCo-542 foi em $T=350^\circ C$. As camadas magnéticas das duas amostras foram depositadas a $350^\circ C$, temperatura escolhida para dar um campo coercivo que permitisse a caracterização em MAV e eletroímã. A sobrecamada de Cr foi depositada à temperatura ambiente.

A comparação entre os espectros teóricos e experimentais revelou a presença da fase SmCo com estrutura hexagonal tipo TbCu₇. A melhor simulação foi obtida com aproximadamente 25% de substituição dos átomos de Sm por pares "dumbbell" de átomos de Co. A composição neste caso foi de SmCo_{7,3} e os parâmetros de rede $a = 4,86 \text{ \AA}$ e $c = 4,16 \text{ \AA}$. O tamanho de grão para esta fase, revelado pela fórmula de Scherrer, foi de 130 \AA . Um outro dado importante obtido da simulação foi a presença do óxido de Sm (SmO - JCPDS 33-1146) cúbico de face centrada(CFC), no plano (111), com um pico a 29.9° [66]. Nos dois filmes, a subcamada de Cr revelou estrutura estável (CCC). No filme SmCo-539, houve um pico do Cr (110) muito forte devido à textura [110]. Na amostra SmCo-542 não foi observada nenhuma textura [65].

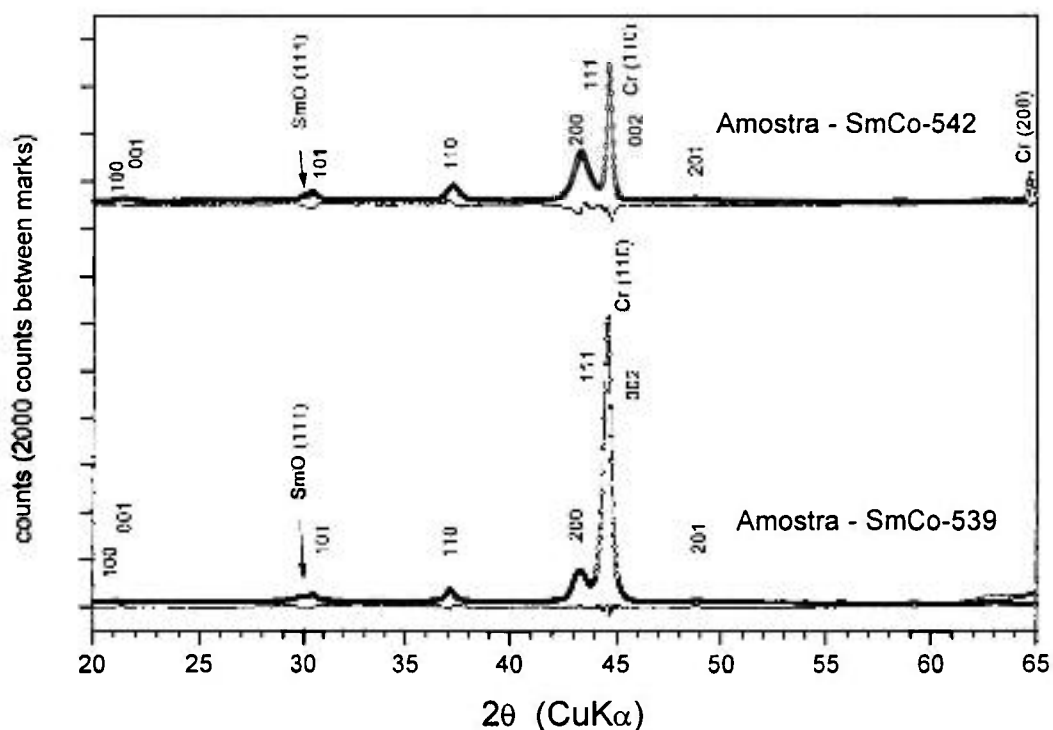


Fig.4.12 - Espectros de raios X dos filmes SmCo-539 (Cr depositado a 25°C) e SmCo-542 (Cr depositado a 350°C) mostrando pontos experimentais e a diferença entre o espectro experimental e calculado (curva inferior). A fase SmCo foi indexada com estrutura hexagonal TbCu₇ [65].

4.10. Magnetometria "SQUID"

A seguir, na figura 4.13, é apresentado o resultado de caracterização magnética por magnetometria de alta sensibilidade "SQUID" dos filmes SmCo-537, SmCo-539 e SmCo-542. As medidas foram feitas a 300K sob campo de até 70 kOe. Além do ciclo de histerese normal, foram obtidas também as curvas de recuo ou permabilidade de recuo. Em muitas aplicações convencionais, os ímãs permanentes são submetidos a campos magnéticos desmagnetizantes cíclicos, então, a determinação de tais curvas faz-se necessária, principalmente em projetos envolvendo estes ímãs. Com as curvas de recuo "recoil curves", pode-se determinar o grau de reversibilidade da curva de histerese no segundo quadrante.

Nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16, tem-se em detalhe os gráficos expandidos das curvas de recuo das amostras SmCo-537, 539 e 542, onde é possível notar que praticamente não existe nenhuma área entre os ciclos de reversão. Isto indica um comportamento padrão para um ímã permanente, caracterizado por grãos micrométricos.

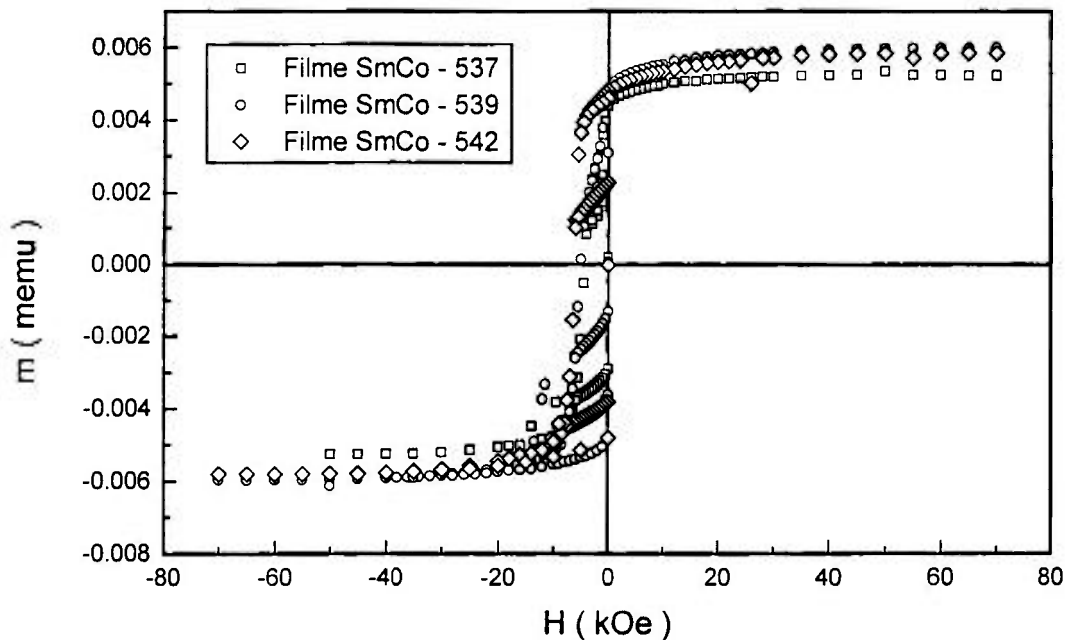


Fig.4.13 - Curvas de magnetização obtidas por "SQUID" para os filmes SmCo-537, 539 e 542.

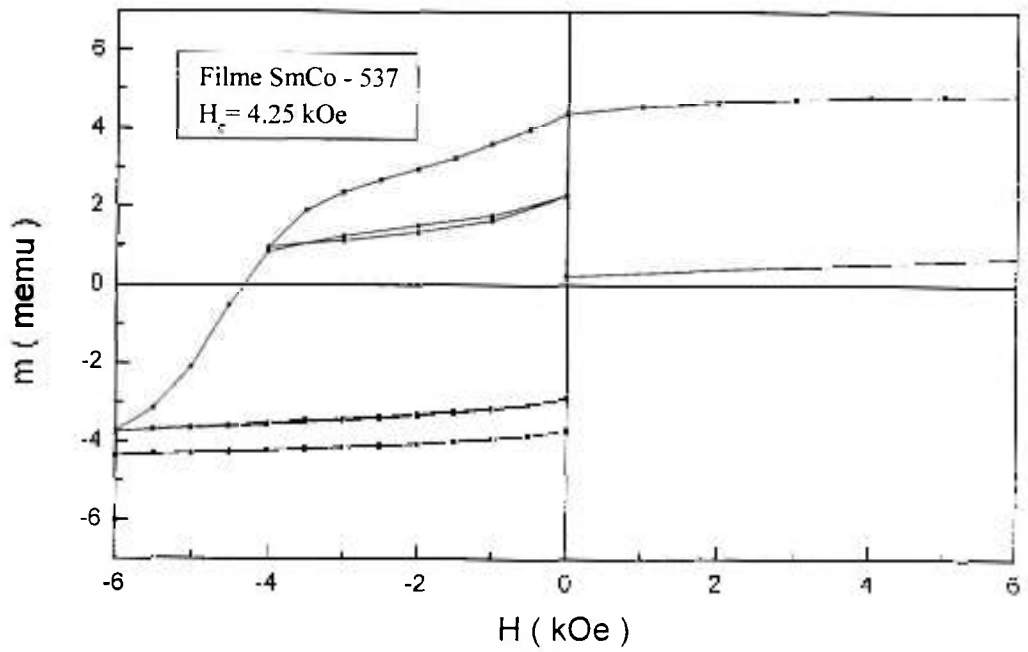


Fig.4.14 – Curva de recuo do filme fino SmCo-537.

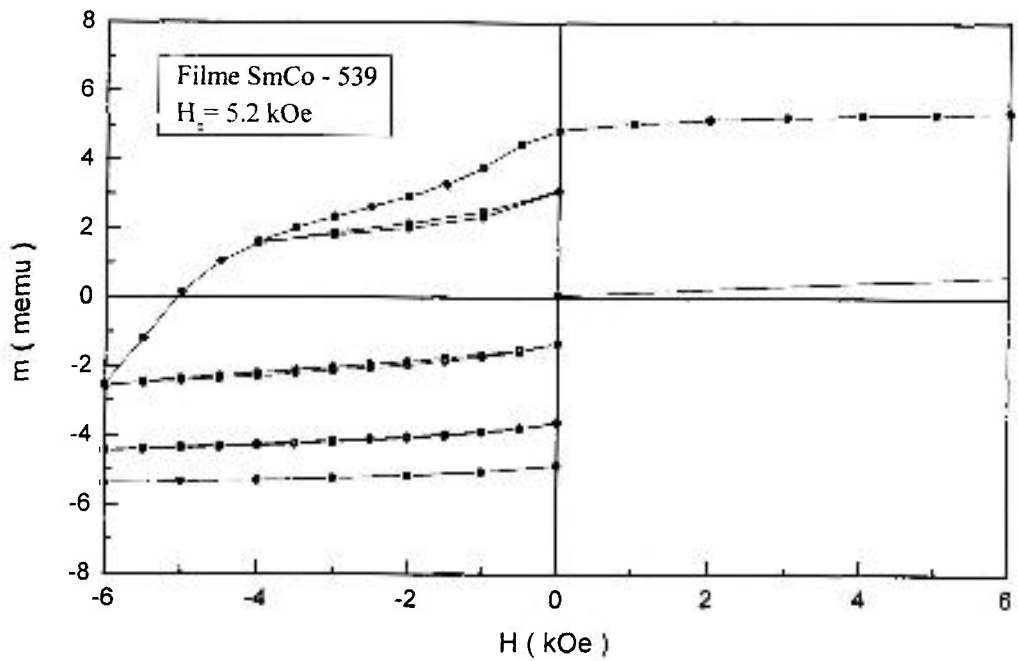


Fig.4.15 – Curva de recuo do filme fino SmCo-539.

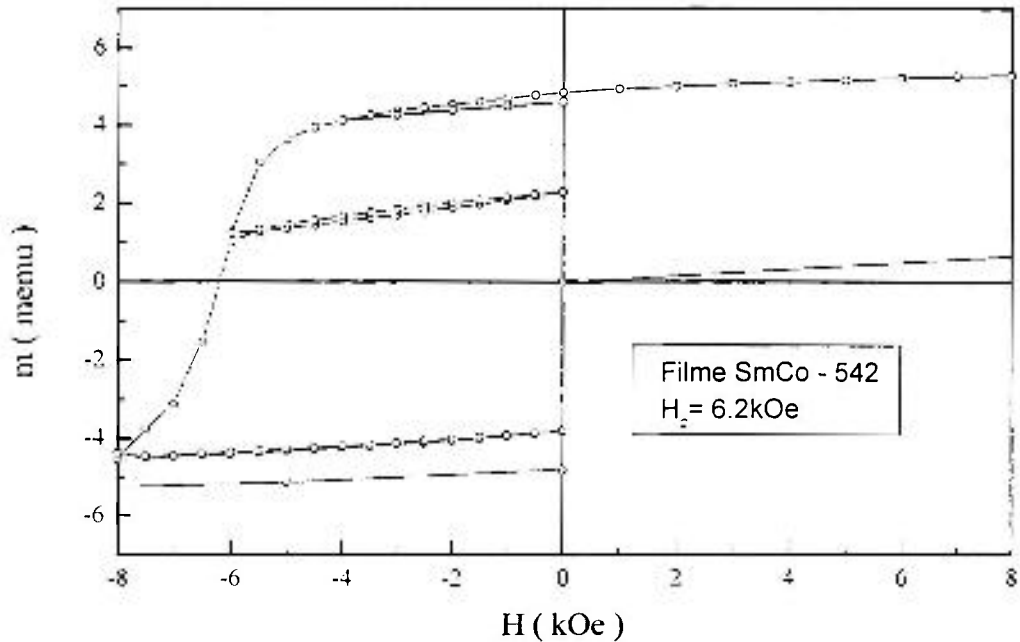


Fig.4.16 – Curva de recuo do filme fino SmCo-542.

4.11. Série 20

Nesta série, procurou-se produzir filmes à temperatura ambiente, para posterior tratamento térmico, e também em substratos aquecidos. O objetivo era verificar a influência do tratamento térmico na coercividade dos filmes e compará-los com o filme depositado com substrato de Si aquecido à mesma temperatura. A subcamada de Cr variou de 350 a 700 Å. As deposições foram feitas com alvos duplos e com potência de 150 W para cada alvo. A espessura da camada magnética de SmCo para todos os filmes foi 2000 Å. As amostras SmCo-579 e SmCo-580 foram depositadas simultaneamente, porém com tempos de deposição diferentes, à temperatura $T=25^{\circ}\text{C}$ e em seguida tratadas termicamente a $T=350^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. A pressão de base nesta série esteve em torno de 1.8×10^{-7} Torr. Na tabela 4.8 são apresentados os resultados de RBS e da caracterização magnética das amostras produzidas.

Amostra	T(°C)/tempo	Subcamada Cr (Å)	H _c (kOe)	Substrato	Alvo	Pot.(W)
SmCo-577	500	300	6.12	Si	Duplo	150
SmCo-578	350	300	3.42	Si	Duplo	150
SmCo-579	350/30'	350	0.33	Si	Duplo	150
SmCo-580	350/30'	700	0.31	Si	Duplo	150
SmCo-581	350	350	0.54	Si	Duplo	150

Tabela 4.8 – Caracterização magnética e de RBS das amostras da série 20.

4.12. Série 21

Nesta série, como na anterior, desejava-se sintetizar os filmes à temperatura ambiente e, em seguida, fazer o tratamento térmico, porém em uma faixa maior de temperatura. Duas dezenas de amostras foram produzidas. A camada magnética foi mantida com espessura constante de 2000 Å e a subcamada de Cr variou de 100 a 750 Å. A pressão de base nesta série esteve em torno de 3×10^{-7} Torr. A pressão de base foi ligeiramente afetada, uma vez que os usuários anteriores do equipamento de “*sputtering*” fizeram deposições em atmosfera de oxigênio. Os tratamentos térmicos posteriores foram feitos com 1 hora de duração e as temperaturas nominais estiveram na faixa de 200 a 500°C. Na tabela 4.9, são apresentados, de forma resumida, os resultados da caracterização magnética dos filmes obtidos.

Os dados revelam que as coercividades obtidas são bastante discretas para os filmes depositados à temperatura ambiente e tratados termicamente após a deposição. Isto se deve provavelmente à baixa mobilidade atômica do filme fino já depositado ou mesmo a temperatura e o tempo não foram suficientes para transformá-los de amorfos para cristalinos.

Na figura 4.17 são apresentadas as curvas da amostra padrão SmCo-631, depositada a 500°C, e da amostra SmCo-632, depositada a 350°C, cujos dados são os mais relevantes.

Amostra	T_N (°C)/tempo	Espes. Cr. (Å)	H_c (kOe)	Substrato	Alvo	Pot. (W)
SmCo-631	500	500	9.6	Si	Duplo	150
SmCo-632	350	100	3.6	Si	Duplo	150
SmCo-638	350/1h	100	0.48	Si	Duplo	150
SmCo-641	300/1h	100	0.5	Si	Duplo	150
SmCo-645	200/1h	750	0.30	Si	Duplo	150
SmCo-646	275/1h	750	0.30	Si	Duplo	150
SmCo-647	350/1h	750	0.30	Si	Duplo	150
SmCo-648	425/1h	750	0.5	Si	Duplo	150
SmCo-649	500/1h	750	0.3	Si	Duplo	150

Tabela 4.9 – Resultados da caracterização estrutural e magnética dos filmes da série 21.

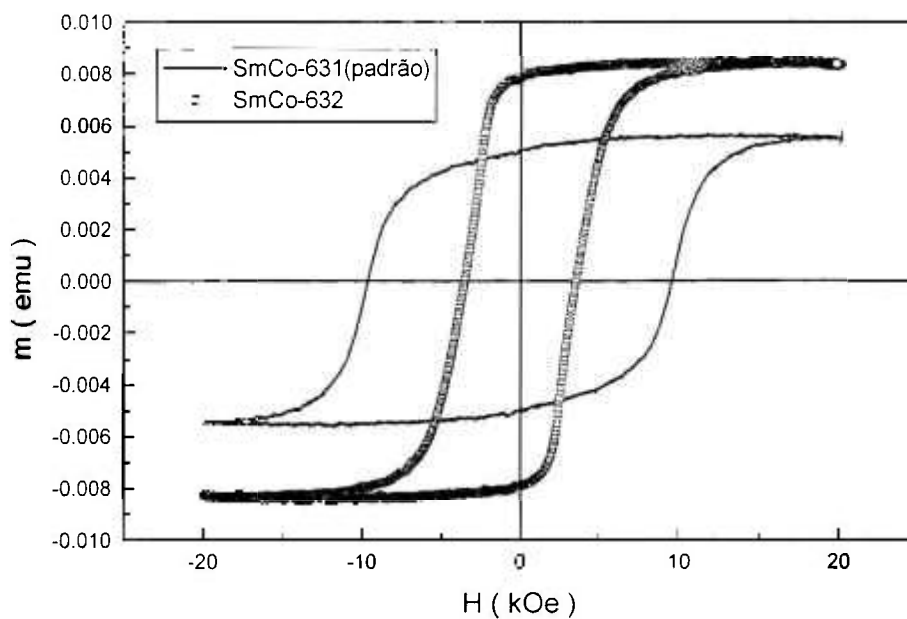


Fig.4.17 – Caracterização magnética das amostras SmCo-631 e SmCo-632.

5. Conclusões

Um dos principais objetivos deste trabalho foi a produção de filmes finos em torno da composição SmCo_5 , com alta coercividade no plano do filme, utilizando-se a técnica de “*magnetron sputtering*”, bem como a sua caracterização magnética por magnetometria de amostra vibrante e “*SQUID*”, além da caracterização estrutural por retroespalhamento de Rutherford (RBS) e difração de raios X. Podemos afirmar que estes objetivos foram plenamente atingidos, uma vez que, praticamente todas as séries produzidas apresentaram bons resultados de campo coercivo no plano do filme. Três fatores são preponderantes na obtenção de filmes finos de SmCo com altas coercividades. A pressão de base do sistema, a temperatura do substrato durante a deposição e a taxa de deposição do filme. A pressão de base deve estar abaixo de 2×10^{-7} Torr, sendo que valores em torno de 5×10^{-8} Torr resultam em filmes de maior coercividade. O valor do campo coercivo depende fortemente da temperatura nominal do substrato. Coercividades elevadas foram obtidas para temperaturas nominais do substrato na faixa de 350°C a 650°C . Experimentos realizados na faixa de temperatura de 20°C a 350°C revelaram baixos valores de coercividade. Estes dados estão de acordo com resultados observados na literatura. A taxa de deposição do filme magnético é importante, pois, quando passamos de $45 \text{ \AA}/\text{min}$ para $90 \text{ \AA}/\text{min}$, a reprodutibilidade na coercividade foi notável. Os filmes depositados na temperatura ambiente e, em seguida, tratados termicamente não revelaram boa coercividade.

A série 19 foi analisada mais detalhadamente, tanto estruturalmente quanto magneticamente. A caracterização magnética em termos de curvas de remanência teve como objetivo medir certas grandezas usadas para caracterizar mídia de gravação magnética. Assim, as distribuições dos campos de inversão foram determinadas para avaliar a interação entre grãos nestes filmes. Para os filmes depositados com subcamadas espessas de Cr, estas medidas indicaram a ausência de acoplamento (via troca) entre os grãos.

A estrutura dos filmes da série 19 foi analisada pelo método Rietveld a partir dos espectros de difração de raios X, revelando uma pronunciada textura [110] para a subcamada de Cr depositada na temperatura ambiente (25°C). Porém, para o filme com subcamada de Cr depositado a 350°C não foi observada nenhuma textura.

Foram determinadas as curvas de δm para este conjunto de filmes. Os resultados são consistentes com um acoplamento de troca reduzido para todos os filmes. No caso das espessuras das subcamadas de Cr na faixa de 750-3000 Å, as propriedades magnéticas não são afetadas pela espessura da subcamada. No entanto, elas parecem ser mais sensíveis à textura do filme.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Alguns dados interessantes para análise futura, são os aspectos microestruturais, como o tamanho de grão dos filmes, tanto da subcamada de Cr quanto ou principalmente da camada magnética, uma vez que a coercividade apresenta uma estreita relação com o tamanho de grão. Essa análise poderia ser feita utilizando-se as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de força magnética (MFM). Também, microscopia eletrônica de transmissão poderia ser utilizada para avaliar composição, espessura, etc.

Em relação aos filmes depositados na temperatura ambiente, os tratamentos térmicos poderiam ser feito fora do equipamento de "sputtering" em fornos resistivos convencionais para um controle mais efetivo da temperatura, além de variar o tempo de tratamento térmico. Neste caso, porém, a pressão de base do sistema deve ser em torno de 10^{-5} Torr ou melhor.

Utilizando-se substratos de melhor qualidade, pensamos que a planicidade do filme deve ser investigada, talvez, por AFM. Aplicações destes filmes, como mídia de gravação, requerem uma superfície de altíssima qualidade e planicidade.

6. Referências Bibliográficas:

- 1) Landgraf, F.G.J.; Campos, M.F.de; Machado, R.; Rodrigues, D.; Missell, F.P.; Romero, S.A.; Neiva, A.C.; Bomtempo, R.R.; Asquith, J. Effect of Thermal Cycle on Remanence and Texture of Sintered SmCo₅. In: **13th International Workshop on Rare-Earth Magnets & their Applications**, Birmingham, United Kingdom, **Proceedings**, 1994, v.2, p. 883-892.
- 2) Romero, S.A.; Neiva, A.C.; Missell, F.P.; Rodrigues, D.; Landgraf, F.G.J.; Fabricação de ímãs de SmCo₅. In: **9^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Águas de São Pedro, p.763-766, 1990.
- 3) Campos, M.F.de; Landgraf, F.G.J.; A coercividade nos Ímãs SmCo₅. In: **50^o Congresso Anual da ABM**, São Pedro, SP, v.4, p.309-326, 1995.
- 4) Campos, M.F.de; Landgraf, F.G.J.; Saito, N.H.; Romero, S.A.; Neiva, A.C.; Missell, F.P.; Obrucheva, E.V.; Jalnin, B.V.; Moraes, E.de; Gama, S. Chemical Composition and Coercivity of SmCo₅ Magnets. In: **J. Appl. Phys.**, v.84 (1), p.368-373, 1998.
- 5) Campos, M.F.de; Landgraf, F.G.J.; Machado, R.; Rodrigues, D.; Romero, S.A.; Neiva, A.C.; Missell, F.P. A Model Relating Remanence and Microstructure of SmCo₅ Magnets. In: **Journal of Alloys and Compounds**, 267(1-2), p.257-264, 1998.
- 6) Luitjens, S.B, Magnetic Recording Trends-Media Developments and Future (video) Recording-Systems In: **IEEE Trans. Mag.** 26,(1) (1990).
- 7) Jorgensen, F. The Complete Handbook of Magnetic Recording, In: **3rd Ed. TAB Books Inc.**, Blue Ridge Summit, Pennsylvania, 1988.
- 8) Bertram, H.N. **Theory of Magnetic Recording**. New York, N.Y. Cambridge University, (1th ed.), 1994.
- 9) Cadieu, F.J, Permanent Magnet Thin Films. In: M.H.Francombe e J.L.Vossen (Eds.) **Thin Films for Emerging Applications**, Physics of Thin Films, Academic Inc, v. 16, 1992, p. 145-231.

- 10) Wohlfarth, E.P., Relations Between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles in: *J. Appl. Phys.* 29 p.595-595, 1958.
- 11) Grundy, P.J. Thin Film Magnetic Recording Media. In: *Journal of Physics D- Appl. Phys.* 31(21), p. 2975-2990, 1998.
- 12) O'Grady, K.; Laidler, H. The limits to magnetic recording – media considerations In: *J. Magn. Magn. Mat.* V.200, p.616-633, 1999.
- 13) Teng, E.; Ballard, N. Anisotropy Induced Signal Wave-Form Modulation of DC Magnetron Sputtered Thin Film Disks. In: *IEEE Trans. Magn.* 22 p.579-581, 1986.
- 14) Chen, T.; Rogowski, D.A.; White, R.M., Microstructure and Magnetic Properties of Electroless Co-P Thin-Films Grown on an Aluminum Base Disk Substrate. In: *J. Appl. Phys.* 49 p. 1816, 1978.
- 15) Yang, X.B.; Okumura, Y.; Endo, I. Thickness Dependence of Magnetic Recording Characteristics for C/CoCrTa/Cr Thin-Film Media. In: *J. Magn. Magn. Mat.* 129 p. 378-382, 1994.
- 16) Toigo, J.W. Avoiding Data Crunch In: *Scientific American*, Feature Article, May 2000. Available from World Wide Web: <
<http://www.sciam.com/2000/0500issue/0500toig/html>
- 17) Bauer, B.B.; Mee, C.D. A new model for magnetic recording. In: *IRE Trans. Audio* v. AU-9 (5), p.139-145, 1961.
- 18) Rezende, S.M. in: *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Ed. da UFPE, Recife .1996.
- 19) Mallinson, J.C. In: *The Foundations of Magnetic Recording*. Academic Press Inc, Pub. H.B. Jovanovich, 1987.
- 20) Williams, M.L.; Comstock, R.L., An analytical model of the write process in digital magnetic recording, In: *17th Annual AIP Conf. Proc.* p.738-742, 1971.
- 21) Street, R.; Woolley, J.C. Magnetic Viscosity in Mn-Zn Ferrite In: *Proc. Phys. Soc. of London Section A* 62 p. 743-745, 1949.

- 22) Kelly, P.E.; O'Grady, K.; Mayo, P.I.; Chantrell, R.W., Switching Mechanisms in Co-P Thin-Films. In: *IEEE Trans. Mag. MAG* - 25, 3880-3883, 1989.
- 23) Mayo, P.I.; O'Grady, K.; Kelly, P.E.; Cambridge, J.; Sanders, I.L.; Yogi, T.; Chantrell, R.W. A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films In: *J. Appl. Phys.* 69(8), p.4733-4735, 1991.
- 24) Cornejo, D.R. Aplicação do Modelo de Preisach em Ímãs Nanocristalinos Tese (Doutoramento) – Instituto de Física da USP, 1998.
- 25) Emura, M. Propriedades Magnéticas de Ímãs Aglomerados e Nanocristalinos Tese (Doutoramento) - Instituto de Física da USP. 1999.
- 26) Henkel, O. Remanenzverhalten Und Wechselwirkungen in Hartmagnetischen Teilchenkollektiven In: *Phys.Status Solidi* 7(3), 919-929 .1964.
- 27) Liu, J.F.; Ahmad, I.; Davies, H.A.; Zhang, P.Z.; Huo, S.G.; Buckley, R.A. Field dependence of the magnetic properties for melt-spun neodymium-iron-boron materials In: *VIII International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys*. 1994.
- 28) Buschow, K.H.J., Magnetism and Processing of Permanent Magnetic Materials, chap. 4 In: *Handbook of Magnetic Materials*, Vol.10 Ed. K.H.J. Buschow, Elsevier Science B.V. 1997.
- 29) Strnat, K.J.; Hoffer, G.; Olson, J.; Ostertag, W.; Becker, J.J. A family of new cobalt – base permanent magnet materials. In: *J Appl. Phys.*, v.38, n.3, p.1001-1002, 1967.
- 30) Cullity, B.D. *Introduction to magnetic materials* p.561-563, eds. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- 31) Kumar, K., RETM₅ and RE₂TM₁₇ permanent magnets development In: *J. Appl. Phys.* 63(6) p. R13-R57.
- 32) Campos, M.F.de. Relações entre composição química, microestrutura e propriedades magnéticas em ímãs sinterizados do tipo SmCo₅. Dissertação (Mestrado) - EPUSP, 1995.
- 33) Das, D.K. Twenty million energy product samarium-cobalt magnet. In: *IEEE Trans. Magn.*, v.MAG-5, n.3, p.214-216, 1969.

- 34) Starnat, K.J. Permanent magnets based on 4f-3d compounds. In: *IEEE Trans. Magn.*, V. MAG-23, n.5, p.2094-2099, 1987.
- 35) Fiepke, J.W. Permanent magnetic materials. In: *Metals Handbook*, 10 ed., 1990, v.2, p.782-803.
- 36) Neu, V.; Anane, A.; Wirth, S.; Xiong, P.; Shaheen, S.A.; Cadieu, F.J., Design Optimization for a SmCo-biased CMR Thin Film Device, In : *J. Appl. Phys.* 87(9), p. 5350-5352, 2000.
- 37) Wallace, W.E., "*Rare Earth Intermetallics*" Academic, New York, 1973.
- 38) Lambeth, D.N.; Velu, E.M.T.; Bellesis, G.H.; Lee, L.L.; Laughlin, D.E., Media for 10Gb/in.² hard disk storage: Issues and status. In: *J. Appl. Phys.* 79(8), p. 4496-4501, 1996.
- 39) Cadieu, F.J.; Cheung, T.D.; Aly, S.H.; Wickramasekara, L.; Pirich, R.G., Square Hysteresis Loop SmCo₅ Films Synthesized by Selectively Thermalized Sputtering In: *IEEE Trans. On Magnetism* MAG-19(5), p.2038-2040, 1983.
- 40) Cadieu, F.J., Selectively Thermalized Sputtering for the Deposition of Magnetic Films with Special Anisotropies In: *J. Vac. Sci. Technol. A-Vacuum Surfaces and Films*. 6(3), p.1668-1674 part 2, 1988.
- 41) Cadieu, F.J.; Hedge, H.; Chen, K., The synthesis of Sm₂(Co, Fe, Zr)₁₇ High Product, 16 to 30 MGOe, Thick Sputtered Films. In: *IEEE Trans. On Magnetism* MAG-25 (5), p.3788-3790, 1989.
- 42) Cadieu, F.J.; Cheung, T.D.; Wickramasekara, L., Magnetic Properties of Sm-Ti-Fe and Sm-Co Based Films. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1), p. 4161-4163, 1985.
- 43) Hegde, H.; Chen, K.; Cadieu, F.J., Fe Enriched Sm-Co Based High-Energy Product Sputtered Films with Precise Crystal Textures In: *J. Appl. Phys.* 69(8), p.5850-5852, part 2B, 1991.
- 44) Malhotra, S.S.; Liu, Y.; Shan, Z.S.; Liou, S.H.; Stafford, D.C.; Sellmyer, D.J., High Coercivity Rare Earth Cobalt Films. In: *J. Appl. Phys.* 79(8), p.5958-5960, part 2B, 1996.
- 45) Khan, Y., Variation of Lattice Parameters with composition of the SmCo₅ permanent magnets, In : *Phys. Stat. Sol. (a)* 21, 69, 1974.

- 46) Neu,V.; Shaheen,S.A.,Sputtered Sm-Co films: Microstruture and magnetic properties, In: **J.Appl.Phys.** v.86(12), p. 7006-7009, 1999.
- 47) Cadieu, F.J.; Hedge,H.; Chen,K., High-Energy Product Sm-Co-Based Sputtered Films, Crystal, Texturing, And Magnetic-Properties, In: **J. Appl. Phys.** v. 67(9), p. 4969-4971, part 2 A, 1990.
- 48) Velu,E.M.T.; Lambeth,D.N., CoSm-Based High-Coercivity Thin Films for Longitudinal Recording, In: **J.Appl.Phys.** v. 69 (8), p. 5175-5177, 1991.
- 49) Velu,E.M.T.; Lambeth,D.N., High Density Recording on SmCo/Cr Thin Films Media . In: **IEEE Trans. On Magnetics**, v. 28 (5), p. 3249-3254, 1992.
- 50) Takei,S.; Shomura,S.; Morisako,A.; Matsumoto,M.; Haeiwa,T., SmCo/Cr Bilayer Films for High-Density Recording Media. In: **J.Appl.Phys.** v. 81(8), p. 4674-4676,1997.
- 51) Takei,S.; Otagiri,Y.; Morisako,A.; Matsumoto,M., Dependence of Magnetic Properties on Magnetic Layer Thickness in SmCo/Cr Films. In: **J.Appl.Phys.**, v.85 (8), p. 6145-6147, 1999.
- 52) Kumar, K; Das, D.; Wettstein,E. High Coercivity, Isotropic Plasma Sprayed Samarium-Cobalt Magnets. In: **J. Appl. Phys.** 49(3), p. 2052-2054, 1978.
- 53) Allen, R.P.,Dahlgren, S.D., Arrowsmith,H.W., Heinrich, J.P., **Tech. Rept. AFML-TR-74-87.**Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio, 1974.
- 54) Cadieu,F.J.; Cheung,T.D.; Wickramasekara,L.; Kamprath,N.; Hedge,H.; Liu, N.C., The Magnetic-Properties of High IHC Sm-Co, Nd-Fe-B, and Sm-Ti-Fe Films Crystallized from Amorphous Deposits, In: **J. Appl.Phys.** 62(9), p. 3866-3872, 1987.
- 55) Livingston, J.D.; McConnel, M.D. Domain-Wall Energy in Cobalt-Rare-Earth Compounds In: **J.Appl.Phys.** 43(11), p. 4756-&, 1972.
- 56) Cadieu,F.J.; Cheung,T.D.; Wickramasekara,L.; Kamprath,N., High Perpendicular Anisotropy Bd-Fe-B Sputtered Films In: **IEEE Trans. Mag. MAG-25**, v.22(5), p. 752-754, 1986.
- 57) Cadieu, F.J., High Coercive Force and Large Remanent Moment Magnetic-Films with Special Anisotropies, In: **J. Appl. Phys.** v. 61(8), p. 4105-4110, 1987.

- 58) Aly, S.H.; Cheung, T.D.; Wickramasekara, L.; Cadieu, F.J., Directly Sputter Synthesized High-Energy Product Sm-Co Based Ferromagnetic-Films, In: *J. Appl. Phys.* v.57(6), p. 2147-2154, 1985.
- 59) Fullerton, E.E.; Jiang, J.S.; Rehm, C.; Sowers, C.H.; Bader, S.D.; Patel, J.B.; Wu, X.Z., High Coercivity, Epitaxial Sm-Co Films with Uniaxial in-plane Anisotropy. In: *Appl. Phys. Lett.* v.71(11), p. 1579-1581, 1997.
- 60) Chen, K.; Hedge, H.; Cadieu, F.J., Sputter Synthesis of Modulated Multilayer High-Energy-Product Permanent-Magnet Films, In: *J. Appl. Phys.* v.69(8), p. 6064-6066, part 2B, 1991.
- 61) Yonamine, T., *Estudo do Ferro, Ferri e Spermagnetismo em Bicamadas e filmes Amorfo de R-Co, R=Y, Gd, Co*. Tese (Doutoramento) – Instituto de Física da USP. 2000.
- 62) Foner, S., Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer In: *Review of Scientific Instruments* 30(7), p. 548-557, 1959.
- 63) Moysés, A.L. *Aplicações da Supercondutividade*, ed. Edgard Blücher Ltda 1992.
- 64) "DBWS-9411 User's Guide", Young, R.A.; Sakthivel, A.; Moss, T.S.; Paiva-Santos, C.O., In: *School of Physics*, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA, 1995.
- 65) Romero, S.A.; Cornejo, D.R.; Rhen, F.M.; Neiva, A.C.; Tabacnicks, M.H.; Missell, F.P., Magnetic Properties and Underlayer Thickness in SmCo/Cr films. In: *J. Appl. Phys.* V.87, p.6965-6967, 2000.
- 66) JCPDS file 06-440 – In: *International Centre for Diffraction Data*. 1995.
- 67) Doolittle, L.R.; Thompson, M. *Manual do Programa RUMP*.
- 68) Prados, C.; Hadjipanayis, G.C. *Magnetic and Structural Properties of High Coercivity Sm.(Co, Ni, Cu) Sputtered Thin Films*, v.83, p.6253-6255. 1998.
- 69) Prados, C.; Hernando, A.; Hadjipanayis, G.C.; González, J.M. *Coercivity Analysis in Sputtered Sm-Co Thin Films*, v.85, p.6148-6150. 1999.
- 70) Monson, J.E. Recording Measurements. In: *Magnetic Recording*. Mee, C.D.; Daniel, E.D. McGraw-Hill Book Company, 1987, p. 376-422, v.1. Technology

- 71) Gao,C. Wu, S.; Chen,J.P.; Malmhall,R.; Habermaier,C.; Sinclair,R.; Laidler,H.; O'Grady,K. Effects of Ultra-High Vacuum on Cristallographic, Recording and Magnetic Properties of Thin Film Media In : *IEEE Trans. Magn.* 34(4), p.1576-1578, 1998.