

TESE DE DOUTORADO

Estudo de materiais magnéticos através de técnicas
fototérmicas: efeito magnetocalórico e filmes finos

Max Erik Soffner

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Este exemplar corresponde à redação
final da Tese de Doutorado defendida
pelo aluno Max Erik Soffner e
aprovada pela comissão julgadora.
02/02/2011.



Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, São Paulo

DEZEMBRO/2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

So23e Soffner, Max Erik
Estudo de materiais magnéticos através de técnicas
fototérmicas : efeito magnetocalórico e filmes finos / Max Erik
Soffner. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Antonio Manoel Mansanares.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Efeito magnetocalórico. 2. Técnicas fototérmicas.
3. Ligas de gadolínio. I. Masanares, Antonio Manoel.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb
Wataghin”. III. Título.

(vsv/ifgw)

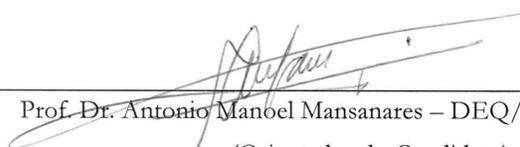
- **Título em inglês:** Study of magnetic materials using photothermal techniques: magnetocaloric effect and thin films
- **Pavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Magnetocaloric effect
 2. Photothermal techniques
 3. Gadolinium alloys
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Prof. Antonio Manoel Mansanares
Prof. Carlos Lenz Cesar
Profª Lucila Helena Deliesposte Cescato
Prof. Helion Vargas
Prof. Sérgio Gama
- **Data da Defesa:** 13-12-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

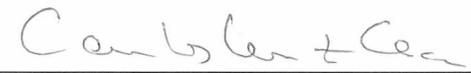


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MAX ERIK SOFFNER – RA 981808**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13/12/2010.

COMISSÃO JULGADORA:



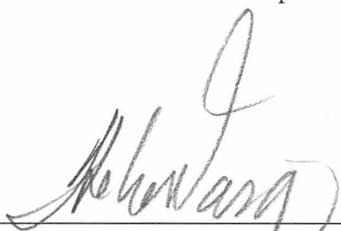
Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – DEQ/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)



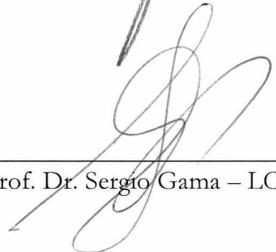
Prof. Dr. Carlos Lenz César – DEQ/IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato - DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Helion Vargas – LCFIS/UENF



Prof. Dr. Sergio Gama – LCFIS/UENF

*“ A ciência é uma construção que não termina nunca;
feliz aquele que pode colocar um tijolo neste edifício.”*

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Isaac Newton', written in a cursive style.

Aos meus pais

Max e Rosana.

Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

- Aos meus pais Max e Rosana e à minha irmã Monique, sempre presentes em meu coração, pelo apoio incontestável, harmonia e superação que trazem para a minha vida;
- À minha querida Sílvia, pelo carinho, dedicação e compreensão durante a realização deste trabalho. Novos ventos hão de soprar;
- Aos meus familiares por todo o carinho e apoio;
- Ao meu prezado orientador, Prof. Antonio, pela competência e amizade com que me orientou durante toda a minha formação profissional;
- À Dinah pela amizade, convivência e por toda ajuda durante a realização deste trabalho;
- Ao Prof. Gandra e seu aluno Ricardo Reis por toda a ajuda com o PPMS (inclusive nos prestimosos finais de semana), pelas discussões e proveitosas contribuições para este trabalho;
- Ao Prof. Sérgio Gama, ao Alexandre Magnus e ao Adelino Coelho pelo fornecimento das amostras de Gd e $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ e pelas discussões;

- Ao Prof. Mario Bica e sua aluna Giovana Gadioli pela preparação dos filmes finos e pela ajuda na compreensão de alguns resultados;
- A todos os meus companheiros de laboratório, antigos e novos, em especial ao Júlio e ao André, pelas inúmeras discussões (proveitosas ou não!), amizade e convivência agradável;
- Ao Júlio e à Franciana pela ajuda na realização de várias medidas presentes neste trabalho;
- Ao André pela contribuição nas análises de alguns resultados deste trabalho;
- À Capes pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido realizado;

A todos o meu sincero

Obrigado.

Resumo

O efeito magnetocalórico (EMC) tem sido amplamente estudado devido à sua possível aplicação em refrigeração magnética. A busca por materiais adequados se intensificou na última década, havendo demanda não só pela preparação de novos materiais como por sua completa caracterização. O objetivo deste trabalho é a aplicação das técnicas fototérmicas na caracterização de materiais que apresentam o efeito magnetocalórico. Primeiramente, versaremos sobre a Magnetoacústica. Trata-se de uma adaptação da técnica Fotoacústica e que se revelou promissora na área devido à sua alta sensibilidade e por deixar de lado questões sobre a validade da teoria envolvida nos métodos tradicionais.

Recentemente, a detecção acústica do EMC foi explorada em outro trabalho do grupo, sendo proposto um modelo simples para determinar a variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}). Aqui, exploramos a técnica em uma abordagem diferente, tendo como principal objetivo a determinação da variação isotérmica de entropia (ΔS_T) para diferentes variações de campos magnéticos. A utilização de técnicas fototérmicas para a determinação do ΔS_T é a novidade deste trabalho. Os materiais analisados foram o gadolínio, que apresenta transição de fase magnética de 2ª ordem e um composto da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, que apresenta transição de fase magnética-cristalográfica de 1ª ordem. Os resultados positivos mostraram uma maneira alternativa na caracterização do EMC, trazendo vantagens sobre os métodos tradicionais em várias situações.

Em paralelo, a técnica de ressonância ferromagnética fototermicamente modulada (PM-FMR) foi utilizada no estudo de filmes finos de gadolínio. O crescente interesse em filmes finos nos dias de hoje requer novos estudos sendo propícia a caracterização dos

mesmos por diferentes técnicas. Através da PM-FMR, foi possível observar as transições de fase magnéticas para filmes com diferentes espessuras e tratamentos térmicos, depositados sobre substratos de quartzo e silício. Os resultados foram comparados com medidas tradicionais de ressonância ferromagnética e de magnetização. Apesar dos resultados serem, de modo geral, conhecidos o maior interesse está na evolução da técnica. Por possuir resolução espacial na escala de micrometros, permite obter imagens magnéticas, as quais não são possíveis pelos métodos tradicionais.

Abstract

The magnetocaloric effect (MCE) has been widely studied because of its possible application in magnetic refrigeration. The search for suitable materials has intensified over the last decade, with a demand not only for the preparation of new materials but also for their complete characterization. The aim of this work is to apply the photothermal techniques to the characterization of materials with magnetocaloric effects. First, we will discuss the Magnetoacoustic technique. This is an adaptation of the Photoacoustic technique, and it has proved to be promising in the magnetocaloric field due to its high sensitivity. Moreover, this technique is not limited by the validity of the theories involved in traditional methods.

Recently, the acoustic detection of MCE was explored in another work of this research group and a simple model for determining the adiabatic temperature variation (ΔT_{ad}) was proposed. Here, we used a different approach to determine the isothermal entropy change (ΔS_T) for different magnetic field variations. The use of photothermal techniques for determining the ΔS_T is the novelty of this work. The analyzed materials were gadolinium, which shows a second order magnetic phase transition, and a $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ family compound, which has a first order magnetic-crystallographic phase transition. The positive results showed an alternative way to characterize the MCE, proving to have advantages over traditional methods in many cases.

In parallel, the photothermally modulated ferromagnetic resonance technique (PM-FMR) was used in the study of thin films of gadolinium. Currently, there is a growing interest in thin films, and this has encouraged researches to use different characteriza-

tion techniques. Using PM-FMR, we observed the magnetic phase transitions for the films with different thicknesses and thermal treatments, deposited on quartz and silicon substrates. Our findings were compared with traditional results of ferromagnetic resonance and magnetization. Although the overall results are known, the main interest is in the evolution of the technique. The spatial resolution in the micrometer scale allows for magnetic images, which are not possible using traditional methods.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| Resumo | xi |
| Abstract | xiii |
| 1 Apresentação | 1 |
| 2 Efeito Magnetocalórico | 5 |
| 2.1 Amostras | 6 |
| 2.2 Abordagem Teórica | 11 |
| 2.2.1 Fenomenologia | 11 |
| 2.2.2 Relações Termodinâmicas | 13 |
| 2.2.3 Detecção Acústica | 18 |
| 2.2.4 Calibração | 19 |
| 2.3 Aspectos Experimentais | 21 |
| 2.4 Resultados | 23 |
| 2.4.1 Gadolínio | 23 |
| 2.4.2 Análise dos Erros | 35 |
| 2.4.3 AM70 | 37 |
| 3 Filmes Finos | 43 |
| 3.1 Amostras | 44 |
| 3.2 Abordagem Teórica | 46 |
| 3.2.1 Fenomenologia | 46 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.2 | Detecção | 48 |
| 3.2.3 | Sinais de FMR e PM-FMR | 52 |
| 3.2.4 | Simulação dos sinais de FMR e PM-FMR: influência dos parâmetros | 54 |
| 3.3 | Aspectos Experimentais | 57 |
| 3.4 | Resultados | 59 |
| 3.4.1 | Resultados da FMR e PM-FMR | 59 |
| 3.4.2 | Influência do Substrato | 66 |
| 3.4.3 | Influência da Frequência de Modulação | 68 |
| 3.4.3.1 | Perfil de Profundidade | 68 |
| 3.4.3.2 | Espessura do Filme | 70 |
| 4 | Conclusões Gerais e Perspectivas | 73 |
| | Apêndices | 77 |
| A.1 | Calor específico: método da relaxação térmica | 77 |
| A.1.1 | Calor específico e o PPMS | 81 |
| A.2 | Magnetização: método da extração magnetométrica | 83 |
| A.3 | Solução da Equação de Difusão de Calor para 2 meios | 85 |
| A.4 | Publicações | 89 |
| | Referências Bibliográficas | 91 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | <i>Temperatura de transição em função da concentração de Si nos compostos $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$. Figura retirada da referência [19].</i> | 7 |
| 2.2 | <i>Curvas de a) magnetização e b) calor específico a campo nulo para o Gd.</i> | 8 |
| 2.3 | <i>Curvas de magnetização em função a) do campo magnético e b) da temperatura para o $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ (AM70).</i> | 9 |
| 2.4 | <i>Curva do calor específico a campo nulo para o $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ (AM70). A medida foi repetida 3 vezes na seqüência para cada valor de temperatura. A diferença de valores, próximos de 265 K, entre a primeira medida (símbolos pretos) e as outras duas (símbolos vermelhos e azuis, respectivamente) é devido à histerese térmica que esse material apresenta.</i> | 11 |
| 2.5 | <i>Ilustração da entropia do sistema em função da temperatura, com e sem campo magnético aplicado.</i> | 12 |
| 2.6 | <i>Calibração: comparação entre o sinal acústico obtido e o δT calculado.</i> | 20 |
| 2.7 | <i>Physical Properties Measurement System (PPMS).</i> | 22 |
| 2.8 | <i>Diagrama da montagem para a medida magnetoacústica.</i> | 22 |
| 2.9 | <i>Efeito magnetocalórico modulado, δT, para o Gd em função do campo magnético para temperaturas a) abaixo e b) acima de 284 K. O intervalo entre as curvas é de 4 K.</i> | 24 |
| 2.10 | <i>Mapa do efeito magnetocalórico modulado, δT, para o Gd em função da temperatura e do campo magnético.</i> | 25 |
| 2.11 | <i>Ilustração da construção de uma curva adiabática.</i> | 26 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.12 | <i>Família de adiabatas em um diagrama T vs. H para o Gd.</i> | 27 |
| 2.13 | <i>Determinação da variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}).</i> | 28 |
| 2.14 | <i>Esquema para a determinação da diferença de entropia entre as curvas da família de adiabatas.</i> | 30 |
| 2.15 | <i>Curvas (a) S e (b) $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd.</i> | 31 |
| 2.16 | <i>$-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd para diferentes passos de campos magnéticos. Os símbolos representam os resultados obtidos da magnetoacústica e calor específico a campo nulo. Já as linhas sólidas representam os resultados obtidos diretamente das medidas de magnetização.</i> | 32 |
| 2.17 | <i>Curvas (a) S e (b) $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd.</i> | 33 |
| 2.18 | <i>$-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd para diferentes variações de campos magnéticos. Os símbolos representam os resultados obtidos da magnetoacústica e calor específico a campo nulo, as linhas sólidas os resultados obtidos da magnetoacústica e magnetização e as linhas tracejadas representam os resultados obtidos diretamente das medidas de magnetização.</i> | 34 |
| 2.19 | <i>Ilustração simplificada da instrumentação para as medidas de (a) calor específico, (b) magnetização e (c) magnetoacústica.</i> | 36 |
| 2.20 | <i>$-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd para diferentes variações de campos magnéticos. Os símbolos representam os resultados obtidos da magnetoacústica e calor específico “<u>corrigido</u>”. As linhas representam os resultados obtidos diretamente das medidas de magnetização.</i> | 37 |
| 2.21 | <i>Efeito magnetocalórico modulado, δT, para a AM70 em função do campo magnético e da temperatura.</i> | 38 |
| 2.22 | <i>(a) Família de adiabatas em um diagrama T vs. H e (b) variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) para a AM70.</i> | 39 |
| 2.23 | <i>$-\Delta S_T$ em função da temperatura para a AM70 para diferentes variações de campos magnéticos. As curvas foram obtidas a partir dos dados de magnetização, usando-se a equação 2.27</i> | 40 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.24 | <i>$-\Delta S_T$ em função da temperatura para a AM70 para diferentes variações de campos magnéticos. Os dados foram obtidos usando-se o procedimento do caminho 2 da figura 2.14, ou seja, relacionando dados de magnetoacústica e magnetização: campo inicial (a) nulo e (b) de 20 kOe.</i> | 41 |
| 3.1 | <i>Magnetização normalizada para as amostras de (a) 3 μm e (b) 1 μm depositadas sobre quartzo e campo magnético aplicado de 500 Oe.</i> | 45 |
| 3.2 | <i>Componentes real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade magnética.</i> | 50 |
| 3.3 | <i>Curva de ressonância para diferentes valores de α.</i> | 51 |
| 3.4 | <i>Curva típica do espectro de ressonância magnética.</i> | 52 |
| 3.5 | <i>Curva típica do espectro de ressonância para uma modulação da temperatura local.</i> | 53 |
| 3.6 | <i>Simulação do espectro de FMR obtido para diferentes valores do coeficiente de dispersão.</i> | 55 |
| 3.7 | <i>Simulação do espectro de PM-FMR obtido considerando variações nos parâmetros de 10%.</i> | 56 |
| 3.8 | <i>Espectrômetro de Ressonância Eletrônica de Spin, Varian E-12.</i> | 58 |
| 3.9 | <i>Detalhe da cavidade.</i> | 58 |
| 3.10 | <i>Sinal da FMR (coluna 1) e da PM-FMR (coluna 2) para a amostra de 3 μm depositada sobre quartzo para os diferentes tratamentos térmicos.</i> | 60 |
| 3.11 | <i>Exemplo de ajuste para o espectro obtido para a FMR</i> | 62 |
| 3.12 | <i>Campo (a) e largura (b) da ressonância em função da temperatura para a amostra de 3 μm depositada sobre quartzo.</i> | 63 |
| 3.13 | <i>Simulação (linha contínua) da amplitude do sinal da PM-FMR em 270 K para a amostra de 3 μm sem tratamento térmico, depositada sobre quartzo. Os símbolos representam a amplitude e a linha tracejada a fase do sinal adquirido experimentalmente.</i> | 64 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.14 | <i>(a) Comparação entre a FMR e a PM-FMR para o campo de ressonância em função da temperatura e (b) Amplitude normalizada do sinal da PM-FMR para as regiões ferro e paramagnética. Ambos os resultados são para a amostra de 3 μm e sem tratamento térmico, depositada sobre quartzo.</i> | 64 |
| 3.15 | <i>Comparação entre o pico normalizado da amplitude do sinal da PM-FMR e a derivada da magnetização com relação à temperatura para o conjunto de amostras depositadas sobre quartzo.</i> | 66 |
| 3.16 | <i>(a) Amplitude do sinal da PM-FMR em 295 K para a amostra de 3 μm depositada sobre Si e sem tratamento térmico e (b) $\partial M/\partial T$ normalizado para um campo magnético aplicado de 200 Oe para a mesma amostra.</i> | 67 |
| 3.17 | <i>Amplitude normalizada do sinal da PM-FMR em 270 K para diferentes freqüências de modulação. As curvas apresentadas são para a amostra de 3 μm depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico.</i> | 68 |
| 3.18 | <i>Posição do pico principal (a) e pico normalizado (b) do sinal da PM-FMR em função da temperatura, para várias freqüências de modulação. A amostra em questão é a de 3 μm depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico.</i> | 69 |
| 3.19 | <i>PM-FMR vs. freqüência de modulação.</i> | 71 |
| A.1 | <i>Representação ilustrativa a) dos vínculos térmicos existentes entre as partes do sistema e b) da resposta da temperatura obtida pelo sensor em função do tempo, para uma determinada potência dissipada.</i> | 78 |
| A.2 | <i>Ilustração do posicionamento da amostra em medidas de calor específico (figuras extraídas do manual do PPMS).</i> | 81 |
| A.3 | <i>Janela apresentada em tela pelo software do PPMS durante o processo de aquisição dos dados de calor específico.</i> | 82 |
| A.4 | <i>(a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida e (b) haste que suporta o canudo com a amostra.</i> | 84 |
| A.5 | <i>Ilustração do perfil (a) da ε_{ind} e (b) do fluxo magnético, ambos em função da posição da amostra através das bobinas de detecção.</i> | 85 |

A.6 Esquema da estrutura de 2 meios. 87

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Valores de T_c obtidos para as amostras depositadas sobre quartzo a partir dos dados de magnetização. | 46 |
| 3.2 | Dependência do sinal com a magnetização. | 54 |

Capítulo 1

Apresentação

Dentre os benefícios que entraram definitivamente em nossa vida com o avanço tecnológico está a refrigeração. Seja ela no armazenamento e transporte de alimentos, seja na climatização de ambientes, a refrigeração é uma constante em nossas vidas. Mas junto com a grande maioria dos desenvolvimentos tecnológicos vieram suas conseqüências e dentre elas uma profunda preocupação com o meio ambiente que passou a sofrer vários danos. Deste modo, surge a necessidade de processos mais eficientes e conseqüentemente menos poluentes, assim como o uso de materiais que possam ser reutilizados e que não agridam o meio ambiente.

Uma das alternativas mais promissoras na área é a substituição do convencional sistema de refrigeração, em que se utiliza um gás no processo de resfriamento, por um sistema de refrigeração magnética. Este tipo de sistema baseia-se no efeito magnetocalórico (EMC) e tem sido utilizado há décadas para obter temperaturas bem abaixo do hélio líquido [1]. Entretanto, a ausência de materiais que gerassem tal efeito, e que permitissem sua aplicação em torno da temperatura ambiente, limitavam sua aplicabilidade.

Embora alguns materiais tenham se mostrado promissores, a busca por um composto adequado ainda está em aberto e, assim, há a demanda não só pela preparação de no-

vos materiais como pela completa caracterização dos mesmos. No livro *The Magneto-caloric Effect and Its Applications* de 2003 [2], a Fotoacústica é citada como uma das técnicas promissoras no estudo destes materiais, uma vez que pode ser aplicada em materiais opacos, filmes finos, na forma de pó, amorfos, entre outros tipos [3]. Pioneira das técnicas fototérmicas, a fotoacústica revelou ser uma técnica poderosa, com vários ramos de aplicação [4–10]. Trata-se de uma técnica que não requer contato direto com a amostra, com montagens experimentais consideravelmente simples, as quais permitem a detecção de pequenas variações de temperatura por utilizar amplificação sincronizada do sinal acústico detectado. O efeito fototérmico gerado depende de como o calor produzido na amostra é trocado com sua vizinhança. Sob certas condições, tal efeito pode ser observado localmente, possibilitando a obtenção de imagens térmicas da superfície do material, conhecida como microscopia fototérmica [11]. Nesse caso, tanto a distribuição das fontes de calor geradas num meio, quanto a não uniformidade nas propriedades do material podem ser mapeadas.

O objetivo deste trabalho consiste em explorar algumas potencialidades das técnicas fototérmicas na caracterização de materiais que apresentem o efeito magnetocalórico. Ele se divide, basicamente, em duas partes. A primeira diz respeito à completa caracterização do efeito magnetocalórico, com base na detecção magnetoacústica¹. A outra trata da aplicação da técnica da ressonância ferromagnética fototermicamente modulada (PM-FMR) no estudo de filmes finos, com o intuito de se mapear localmente as propriedades magnéticas do material e, como consequência, o EMC.

Neste contexto, o capítulo 2 se refere ao efeito magnetocalórico. Nele se encontra toda a metodologia utilizada para a detecção magnetoacústica, bem como as grandezas termodinâmicas envolvidas. Além disso, contém os resultados obtidos para os parâmetros que expressam o efeito. Recentemente, a detecção acústica do EMC foi explorada em outro

¹ A magnetoacústica é uma variação da fotoacústica convencional onde as oscilações de temperatura do material são geradas pela aplicação de um campo magnético, como veremos adiante.

trabalho de doutoramento do grupo [12]. Neste caso, foi proposto um modelo simples para determinar a variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), além do estudo do procedimento de calibração em detalhes. Aqui, dando seqüência ao trabalho, exploramos a técnica em uma abordagem diferente, tendo como principal objetivo a determinação da variação isotérmica de entropia (ΔS_T) para diferentes variações de campos magnéticos. A utilização de técnicas fototérmicas para a determinação do ΔS_T é a novidade deste trabalho. Como, aqui, a essência está no aprimoramento da técnica, é importante comentar que alguns dos resultados foram aproveitados do trabalho anterior [12]. Também é possível verificar, no mesmo capítulo, detalhes sobre as amostras utilizadas, a saber, Gd e compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$.

No capítulo 3 é apresentado o estudo realizado em filmes finos de Gd com o uso da técnica da PM-FMR. Os resultados são expostos em função da espessura e do tratamento térmico aos quais foram submetidos, para dois diferentes substratos, quartzo e silício. Os mesmos são correlacionados com medidas de magnetização. O desenvolvimento teórico, os aspectos experimentais e particularidades sobre as amostras investigadas também são discutidos nesse capítulo.

Durante a execução deste trabalho, medidas de calor específico e magnetização foram realizadas em algumas das amostras. Para esse fim, utilizamos um PPMS (do inglês, *Physical Properties Measurements System*), equipamento comercial da Quantum Design. Alguns detalhes do procedimento de aquisição, bem como dos métodos teóricos envolvidos nestas medidas, foram descritos nos apêndices, já que esse não é o foco principal do trabalho. Ainda sobre os apêndices, foram incluídas outras duas seções, uma contendo a solução da equação de difusão de calor para dois meios (caso geométrico adotado para os filmes finos) e outra contendo as publicações provindas deste trabalho.

Por fim, apresentamos no capítulo 4 as conclusões gerais e as perspectivas de trabalho.

Capítulo 2

Efeito Magnetocalórico

Em 1881, o físico alemão Emil Warburg observou que a ação de campos magnéticos alteravam a temperatura de amostras de Fe [13]. Nomeado de efeito magnetocalórico (EMC), o fenômeno era, então, detectado pela primeira vez. Quase cem anos após a descoberta de Warburg, Brown [14] detectou variações de temperatura de dezenas de *kelvin*, próximas à ambiente, em amostras de Gd, realizando ciclos termodinâmicos com base no EMC. Isso provocou uma reviravolta neste campo de pesquisa, crescendo o interesse na exploração de materiais e métodos relacionados ao efeito. Entretanto, a busca por materiais adequados à aplicação em refrigeração magnética se intensificou após a demonstração do efeito magnetocalórico gigante no composto $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ em 1997 [15].

Vários são os materiais cujo estudo está relacionado ao EMC. Entretanto, dois grupos se destacam. Materiais à base de metais de transição é um deles, como por exemplo os compostos MnAs e MnP. O outro grupo é o dos materiais à base de terras-raras (lantanídeos). Neste caso, citamos como exemplo as ligas de Gd-Ge-Si. Ambos os grupos despertam o interesse por apresentarem transições de fase magnética em temperaturas próximas à ambiente, além de proporcionarem uma diversidade de estruturas magnéticas. Uma revisão dos materiais mais investigados na última década pode ser acompanhada na

referência [16].

A caracterização do EMC consiste em determinar a mudança isotérmica de entropia (ΔS_T), bem como a mudança adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), devido à aplicação de campo magnético. Usualmente, isto é feito por medidas de calor específico e magnetização. Embora seja possível determinar o efeito, tais métodos apresentam limitações, além de serem demasiadamente demorados em certos casos. O objetivo deste capítulo é apresentar uma completa caracterização do EMC, baseada na detecção acústica. A utilização da fotoacústica em estudos envolvendo o efeito magnetocalórico foi primeiramente reportada por Gopal [17]. Uma das vantagens da técnica sobre os métodos convencionais está no fato de que os experimentos podem ser realizados em um pequeno intervalo de temperatura, além de permitir a investigação de amostras pouco massivas. Apresentamos o desenvolvimento da metodologia para o Gd e compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, próximo da temperatura de transição de fase magnética (T_c). Além disso, medidas do calor específico e magnetização foram feitas, com o intuito de dimensionar adequadamente os resultados obtidos com a fotoacústica.

2.1 Amostras

Gadolínio e $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ foram os materiais estudados neste capítulo. O Gd é considerado um dos principais materiais de referência em estudos envolvendo o efeito magnetocalórico. O EMC é máximo na temperatura onde ocorre a transição de fase magnética. No caso do Gd, isso ocorre próximo da temperatura ambiente e por isso o interesse nesse elemento. Para os compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$, a temperatura de transição depende da estequiometria. A figura 2.1 mostra como o valor de T_C muda em função da concentração de Si (linhas vermelha e verde). As siglas F e P indicam as regiões de temperatura para a qual a amostra é ferromagnética e paramagnética, respectivamente. Fica

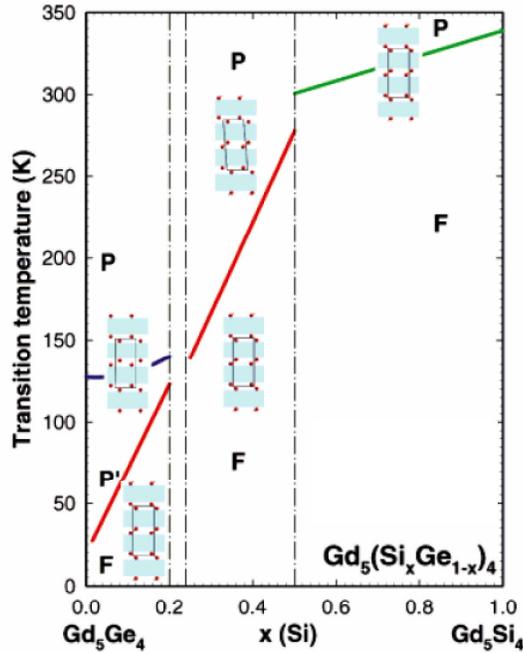


Figura 2.1: Temperatura de transição em função da concentração de Si nos compostos $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$. Figura retirada da referência [19].

claro o deslocamento de T_C para temperaturas mais altas com o aumento da concentração de Si. A temperatura ambiente é alcançada para compostos com a mesma proporção entre Si e Ge ($x \approx 0,5$). Além disso, é possível observar uma mudança estrutural também dependente da concentração, representada pelas células unitárias. Os compostos ricos em Si ($x > 0,5$) apresentam somente a transição magnética de segunda ordem, enquanto que para os compostos ricos em Ge ($x < 0,5$), a transição magnética está acoplada a uma transição estrutural, de primeira ordem. Maiores detalhes sobre os compostos da família $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ podem ser encontrados na referência [19], de onde esta figura foi extraída.

Gd comercial (99,9 % em peso), Si e Ge (de graus eletrônicos¹) foram utilizados na preparação das amostras. Ambas as amostras foram preparadas na forma de pó, com grãos menores que $50 \mu m$. No caso do Gd, o pó foi produzido limando o material em *bulk*. Já para o $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$, o pó foi obtido moendo o material a mão.

¹ A denominação *grau eletrônico* está associada à pureza do material constituinte.

A amostra de $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$ foi preparada por Alexandre M. G. Carvalho, no Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais (GPCM) do Instituto de Física da Unicamp. Tal amostra, nomeada AM70, foi obtida fundindo-a três vezes em um forno a arco vol-taico em atmosfera de argônio, invertendo a posição do lingote a cada vez. Cerca de 5 g de material foi fundido e a perda durante a preparação pôde ser desprezada. A estequiometria nominal foi $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$, mas análise metalográfica, magnetometria e ressonância eletrônica de spin mostraram que a amostra é composta por no mínimo duas fases. Além da fase majoritária $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$, uma outra fase minoritária, rica em Si, foi identificada.

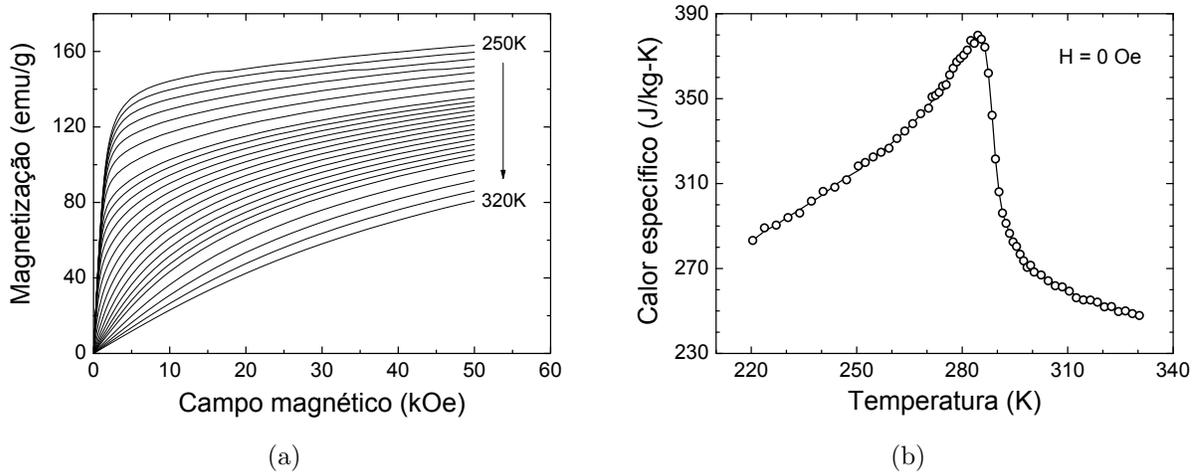


Figura 2.2: Curvas de a) magnetização e b) calor específico a campo nulo para o Gd.

Medidas de magnetização e de calor específico foram realizadas utilizando-se um PPMS² da Quantum Design, o qual usa os métodos da extração magnetométrica e da relaxação térmica, respectivamente, para determinar os seus valores. Nos apêndices A.1 e A.2 encontram-se detalhes sobre esses métodos. O comportamento da magnetização para a amostra de Gd pode ser visto na figura 2.2(a) em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas. As curvas foram obtidas entre 250 K e 320 K, com intervalos

² Physical Properties Measurements System.

de 4 K longe da transição e 2 K próximo, para uma melhor caracterização. Medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos fixos também foram feitas, porém não são apresentadas. A partir destes dados, o valor de T_C encontrado para o Gd em pó foi 288 K, abaixo do valor correspondente para o material em *bulk*, que ocorre por volta de 294 K. O decréscimo no valor de T_C é confirmado pela medida do calor específico a campo nulo (figura 2.2(b)). Uma possível causa para isso é o *stress* induzido no processo de limagem. De modo geral, ambos os resultados estão em bom acordo com o que é encontrado na literatura.

As mesmas medidas foram realizadas para a AM70. Os resultados obtidos para a magnetização são apresentados na figura 2.3(a), em função do campo magnético aplicado. Neste caso, a diferença de temperatura entre as curvas (2 e 4 K) foi mantida, porém em um intervalo maior (de 230 K a 320 K). Devido à histerese magnética e térmica que esta amostra apresenta, foi adotado o seguinte protocolo de medida: primeiramente elevou-se a temperatura da amostra com campo nulo até que a mesma estivesse completamente na fase paramagnética (320 K), o segundo passo foi resfriar a amostra até a temperatura mais baixa (ainda sem campo) já na fase ferromagnética (230 K). Em seguida a amostra

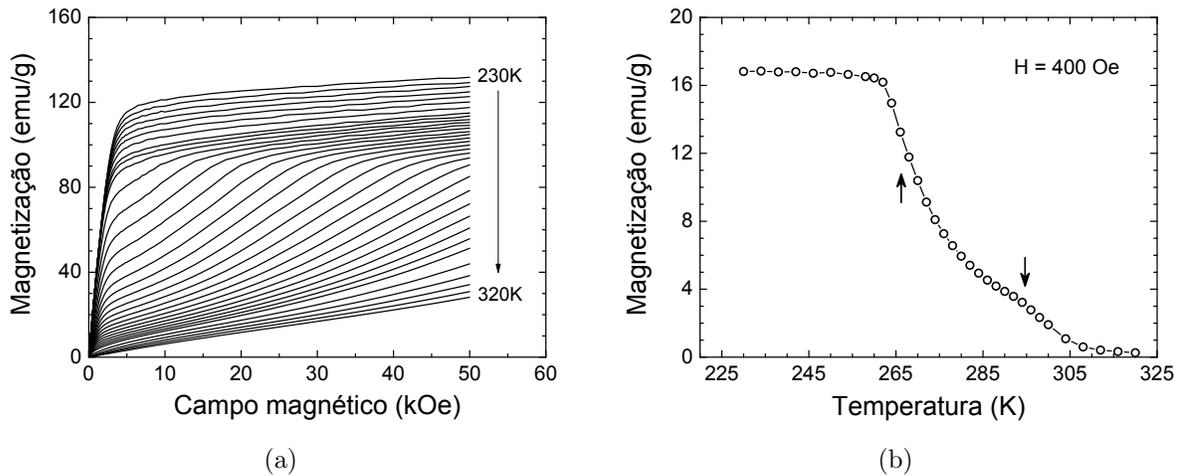


Figura 2.3: Curvas de magnetização em função a) do campo magnético e b) da temperatura para o $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$ (AM70).

foi aquecida até a temperatura da medida e só então disparada a aquisição em função do campo magnético, mantendo a temperatura fixa. Todo o processo foi repetido a cada varredura de campo. Este procedimento teve como objetivo garantir que as mudanças nas propriedades da amostra a cada varredura de campo não sofresse a influência das curvas anteriores.

A figura 2.3(b) mostra a magnetização em função da temperatura para um campo magnético estabelecido em 400 *Oe*. Neste caso, a varredura foi realizada de modo que a temperatura sempre aumentasse, mantendo o campo fixo. É possível observar a presença das duas transições, indicadas pelas setas. A magneto-estrutural ocorre por volta de 265 *K*, além de ser mais evidente comparada à transição magnética por volta de 295 *K*. Além disso, ambos os resultados estão em bom acordo com o que é encontrado na literatura.

O calor específico a campo nulo também foi obtido para a AM70 utilizando um PPMS, porém, o resultado não foi conclusivo. De fato, o PPMS não é indicado para se obter o calor específico de materiais que apresentam transição de primeira ordem devido ao método empregado que, como dito anteriormente, é o da relaxação térmica. A título ilustrativo, podemos visualizar o resultado obtido para a AM70 na figura 2.4. Vemos que existe uma grande diferença nos valores obtidos na região da transição estrutural (265 *K*). No método adotado pelo PPMS, pulsos de calor são fornecidos à amostra, modificando a sua temperatura. Entretanto, para transições de primeira ordem, a resposta térmica da amostra a cada pulso é diferente do anterior e, conseqüentemente, os valores do calor específico obtidos também o são. Isso é o que estamos observando na figura 2.4, onde foram gerados três pulsos consecutivos para cada temperatura. Os valores de calor específico obtidos a partir do primeiro, segundo e terceiro pulsos de calor estão representados pelas cores preta, vermelha e azul, respectivamente. Observa-se que o primeiro deles (símbolos pretos) resulta em valor sempre superior aos demais (símbolos vermelhos e azuis). O

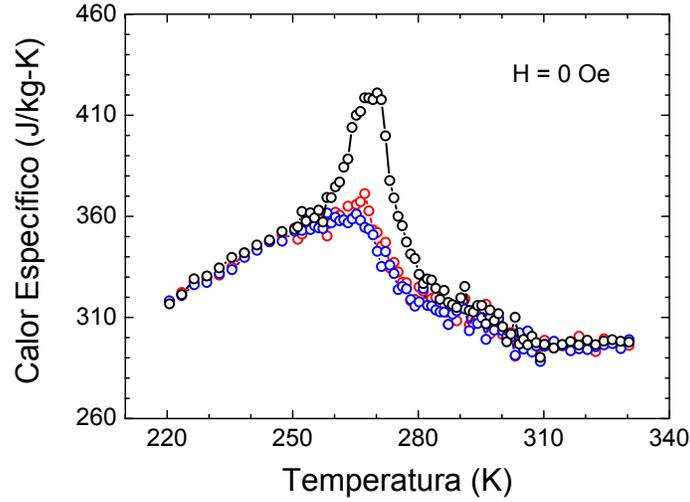


Figura 2.4: Curva do calor específico a campo nulo para o $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$ (AM70). A medida foi repetida 3 vezes na seqüência para cada valor de temperatura. A diferença de valores, próximos de 265 K, entre a primeira medida (símbolos pretos) e as outras duas (símbolos vermelhos e azuis, respectivamente) é devido à histerese térmica que esse material apresenta.

fenômeno é observado devido à histerese térmica do material. Longe da transição, os mesmos valores são obtidos para todos os pulsos, dado que a histerese deixa de existir nessa região. Maiores detalhes sobre o método pode ser acompanhada no apêndice [A.1](#).

É importante comentar que os resultados aqui apresentados (magnetização e calor específico) serão utilizados na caracterização do efeito magnetocalórico, exceto o calor específico da $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$ que será descartado.

2.2 Abordagem Teórica

2.2.1 Fenomenologia

O efeito magnetocalórico é expresso pela transformação de energia magnética em energia térmica. Quando o material é colocado sob a influência de um campo magnético, os íons magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo, dando origem a um estado

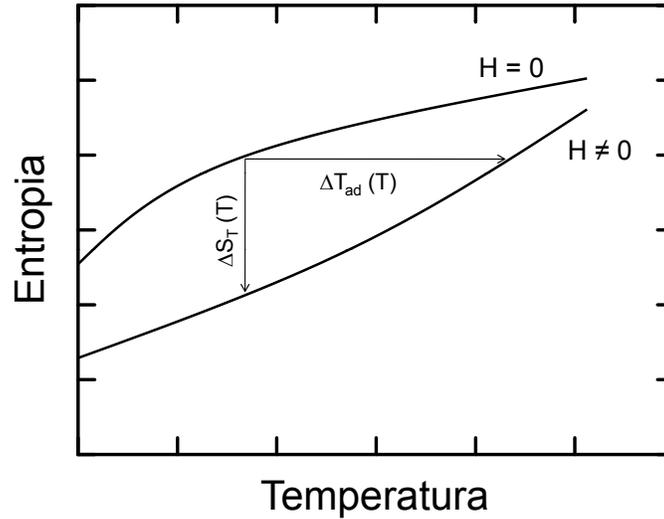


Figura 2.5: Ilustração da entropia do sistema em função da temperatura, com e sem campo magnético aplicado.

mais organizado, diminuindo, assim, a entropia do sistema. Independente do material, essa transformação está relacionada a diversos fatores, como por exemplo a temperatura. O processo inverso (desmagnetização) também é permitido, e tem sido utilizado há décadas para obter temperaturas bem abaixo do hélio líquido [1].

A figura 2.5 ilustra o comportamento da entropia do sistema em função da temperatura para dois casos: com e sem campo magnético aplicado. Se o processo ocorre a temperatura constante, o efeito se caracteriza pela variação isotérmica da entropia (ΔS_T). Se não houver troca de calor com outros meios, o efeito é quantificado pela variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}). Ambos os parâmetros, geralmente apresentam um máximo próximo à temperatura de Curie³ (T_c), onde ocorre a mudança de fase magnética.

Embora ambos os parâmetros quantifiquem o EMC, somente o ΔT_{ad} pode ser obtido diretamente, através de sensores de temperatura. Tal experimento é frequentemente comprometido por não haver o completo isolamento térmico da amostra e por esta ser pouco

³ A temperatura de Curie marca o limite entre as fases magnéticas. Para $T > T_c$ o material permanece na fase desordenada paramagnética. Para $T < T_c$ o material passa para a fase ordenada ferromagnética.

massiva, quando sensor e amostra têm capacidades térmicas similares. Veremos que tanto o ΔT_{ad} , quanto o ΔS_T , podem ser obtidos indiretamente, com o auxílio de medidas de calorimetria e magnetometria. Pelos métodos convencionais, as incertezas atingem variações em torno dos 20 % [18].

2.2.2 Relações Termodinâmicas

- Determinação do ΔS_T

Podemos determinar os parâmetros que caracterizam o EMC (ΔT_{ad} e ΔS_T) indiretamente. Para isso, devemos utilizar algumas das bem estabelecidas relações termodinâmicas. Funções características conhecidas como potenciais termodinâmicos são funções que dependem das variáveis de estado (volume, pressão, etc). A escolha do potencial mais conveniente para representar o sistema fica determinada pelas condições experimentais. Um dos potenciais termodinâmicos conhecidos é a energia livre de Gibbs. Optar por este potencial se torna conveniente em sistemas onde a pressão externa permanece constante. Este é o caso das medidas realizadas no decorrer deste capítulo.

A energia livre de Gibbs (G) é dada por:

$$G = U - TS + pV - HM \quad (2.1)$$

onde U é a energia interna do sistema estudado, T a temperatura, S a entropia, p a pressão externa aplicada, V o volume, H o campo magnético externo aplicado e M a magnetização.

Para um sistema magnético, expressamos a energia interna em termos de V , S e do campo magnético H . Então:

$$dU = TdS - pdV + HdM \quad (2.2)$$

A forma diferencial do potencial pode ser obtida com a ajuda da equação 2.2. Encontramos, assim:

$$dG = V dp - S dT - M dH \quad (2.3)$$

com $G = G(p, T, H)$.

Desta maneira, as grandezas S , M e V ficam determinadas pelas três equações de estado:

$$S(p, T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H} \quad (2.4a)$$

$$M(p, T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, T} \quad (2.4b)$$

$$V(p, T, H) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (2.4c)$$

Para um processo isobárico, a expressão 2.3 dá origem a uma das relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.5)$$

A partir da equação 2.5 é possível determinar a variação isotérmica da entropia, devido a uma variação de campo magnético $\Delta H = H_2 - H_1$, simplesmente integrando. Então:

$$\Delta S_T(T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.6)$$

A variação isotérmica da entropia encontrada na equação 2.6 representa a entropia total do sistema, incluindo as entropias eletrônica, da rede e magnética. Como as entropias eletrônica e da rede são praticamente independentes do campo aplicado, normalmente a variação da entropia obtida por 2.6 é dita ser simplesmente magnética e denominada ΔS_M

na literatura. Fica evidente também que o máximo ΔS_T ocorre ao redor da temperatura de transição magnética, onde $(\partial M/\partial T)$ atinge seu valor máximo. Assim, a equação 2.6 fornece a primeira relação pela qual pode-se caracterizar indiretamente o EMC, a partir de medidas de magnetização.

Uma outra maneira de se obter o parâmetro ΔS_T é escrever a entropia como função de T e H . A sua forma diferencial é dada por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.7)$$

Multiplicando ambos os termos por T , obtemos:

$$TdS = dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.8)$$

onde Q é a quantidade de calor transferida ao sistema.

A definição de capacidade calorífica a campo constante é dada por:

$$C_H = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_H \quad (2.9)$$

Utilizando as equações 2.8 e 2.9, obtemos a seguinte relação:

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (2.10)$$

A partir da equação 2.10, é possível determinar a variação da entropia, devido a uma variação de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$, simplesmente integrando. Então:

$$\Delta S_H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_H(T)}{T} dT \quad (2.11)$$

Entretanto, a equação obtida reflete uma mudança na entropia apenas pela mudança

de temperatura e não pela aplicação do campo magnético. Para encontrarmos a dependência com o campo reescrevemos a equação 2.11:

$$S_H(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_H(T)}{T} dT + S_H(T_1) \quad (2.12)$$

a qual é válida para qualquer campo magnético H aplicado.

Considerando uma variação de campo $\Delta H = H_2 - H_1$, obtemos:

$$S_{H_2}(T_2) - S_{H_1}(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{H_2}(T) - C_{H_1}(T)}{T} dT + S_{H_2}(T_1) - S_{H_1}(T_1) \quad (2.13)$$

Em sistemas condensados, a entropia para $T = 0$ é nula independente do campo aplicado, ou seja, $S_{H_2}(T_1) = S_{H_1}(T_1) = 0$ quando $T_1 \rightarrow 0$. Portanto a variação isotérmica da entropia, devido a uma variação de campo magnético $\Delta H = H_2 - H_1$, será determinada por:

$$\Delta S_T(T) = \int_0^T \frac{C_{H_2}(T') - C_{H_1}(T')}{T'} dT' \quad (2.14)$$

onde trocamos as variáveis T por T' e T_2 por T , por conveniência.

A equação 2.14 fornece outra relação pela qual pode-se caracterizar indiretamente o EMC, agora a partir de medidas de calorimetria.

- **Determinação do ΔT_{ad}**

Medidas de calorimetria permitem uma caracterização mais completa do EMC. Vimos que a determinação numérica do ΔS_T é possível através da equação 2.14. Entretanto, podemos construir as curvas S vs. T pela equação 2.12, as quais permitem extrair tanto o ΔS_T quanto o ΔT_{ad} (figura 2.5).

Existe uma outra maneira de se obter a variação adiabática de temperatura. Utilizando

a equação 2.7, considerando um processo adiabático ($dS = 0$) e usando a equação 2.5, tem-se:

$$dT_{ad} = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.15)$$

Logo, para um sistema inicialmente à temperatura T , a variação adiabática da temperatura, devido a $\Delta H = H_2 - H_1$, será expressa por:

$$\Delta T_{ad}(T) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.16)$$

A equação 2.16 permite obter numericamente a variação adiabática de temperatura, mas, neste caso, necessitamos medidas de calorimetria e magnetometria conjuntas.

Embora possamos obter os parâmetros individualmente, a obtenção de ambos é importante quando estamos interessados em materiais magnetocalóricos para sistemas de refrigeração. Temos que ΔS_T está relacionado à capacidade do material trocar calor e ΔT_{ad} dita o intervalo de temperatura de trabalho em ciclos termodinâmicos.

Os métodos que utilizam medidas de calorimetria não são muito atraentes, embora permitam obter ambos os parâmetros. Tais métodos exigem medidas do calor específico da amostra desde temperaturas muito baixas até a ambiente (região de interesse), o que torna o processo muito demorado. Além disso, a aplicação do campo é complicada em materiais com altos valores de momento magnético. Muitas vezes a instrumentação não suporta o torque magnético ao qual a amostra está sujeita, provocando o rompimento dos contatos dos sensores. Esses problemas não ocorrem nas medidas de magnetização, entretanto, somente o ΔS_T pode ser obtido. Veja os apêndices A.1 e A.2 para detalhes sobre a instrumentação de ambas as medidas.

Há ainda uma discussão sobre a validade das equações mencionadas nesta seção. Do ponto de vista matemático, as equações não seriam válidas para transições de primeira or-

dem, onde algumas propriedades são descontínuas. Entretanto, na prática estas transições ocorrem em uma faixa de temperatura e, portanto, nenhuma descontinuidade é observada. Acredita-se que a detecção acústica do efeito resolva estes problemas e ainda possibilite novas aplicações, as quais são limitadas pelos métodos convencionais.

2.2.3 Detecção Acústica

A técnica fotoacústica é baseada na detecção de ondas acústicas, produzidas em uma célula fechada, usando um microfone. Para amostras sólidas, a absorção de um feixe luminoso modulado em intensidade, provoca o aquecimento⁴ periódico, gerando ondas térmicas que se propagam ao longo do meio. Estas, por sua vez, transferem energia térmica para o gás adjacente à superfície da amostra, provocando uma oscilação da temperatura do mesmo. O gás, então, sofre expansão na mesma frequência de modulação do feixe luminoso, atuando como um pistão acústico, gerando ondas de pressão detectadas pelo microfone.

Para uma frequência de modulação fixa, o sinal acústico (S_{ac}) é dado por:

$$S_{ac} = G(T) F_{sis} \delta T \quad (2.17)$$

onde $G(T)$ é um fator característico (e dependente da temperatura) para cada célula fotoacústica, envolvendo informações sobre o gás contido na célula. F_{sis} depende da eletrônica do sistema de detecção e δT é a oscilação de temperatura complexa na superfície da amostra. A oscilação de temperatura depende de propriedades térmicas e ópticas do material, além da intensidade luminosa e da frequência de modulação.

A medida acústica do EMC é baseada nos mesmos princípios que a técnica fotoacústica. Entretanto, neste caso, a oscilação de temperatura é produzida pela aplicação de um

⁴ O aquecimento é ocasionado por processos não radioativos de desexcitação óptica.

campo magnético modulado (AC) de pequena amplitude (dezenas de Oe). O campo magnético AC é superposto a um campo estático (DC) na mesma direção. Portanto, o sinal magnetoacústico pode ser escrito pela equação 2.17. Um procedimento de calibração deve ser realizado para determinar o fator $G(T) F_{sis}$, a fim de permitir a determinação absoluta do aumento de temperatura modulada δT .

As oscilações de temperatura ocorrem na mesma frequência de modulação do campo AC e, se o período dessas oscilações é suficientemente pequeno comparado ao tempo necessário para que haja troca de calor, δT pode ser considerado um processo adiabático. Assim, o aumento de temperatura δT (descrita pela equação 2.15) assume a seguinte forma:

$$\delta T_{ad} = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \delta H \quad (2.18)$$

sendo δH a amplitude pico-a-pico do campo magnético alternado.

2.2.4 Calibração

Na seção anterior, vimos que o sinal magnetoacústico é descrito pela equação 2.17 onde o aumento de temperatura é dado por 2.18. Entretanto, nada foi mencionado à respeito da calibração necessária para que se obtenha o valor absoluto do δT .

Os detalhes de todo o procedimento de calibração podem ser acompanhados na referência [12]. Aqui, apenas descrevemos sucintamente as etapas do processo, já que este não é o objetivo do trabalho.

A calibração permite obter uma relação direta entre o sinal acústico S_{ac} e o aumento de temperatura δT , representado por:

$$S_{ac} = F_{cal} \delta T \quad (2.19)$$

onde F_{cal} é o fator (multiplicativo) de calibração.

Para este propósito, primeiramente determinamos a dependência da célula com a temperatura, $G(T)$, usando uma resistência elétrica como fonte de calor (efeito Joule). Uma corrente modulada a uma frequência fixa é aplicada mantendo a potência elétrica constante enquanto é feita a varredura de temperatura. O próximo passo é determinar o fator F_{sis} comparando o sinal medido com os valores calculados do δT para uma amostra de referência.

Os valores calculados para o δT foram determinados pela equação 2.18 para uma amostra conhecida e bem comportada, no caso, o gadolínio. Além disso, foi considerada somente uma faixa de temperatura muito específica, já na fase paramagnética. A partir de medidas de magnetização foi possível determinar $(\partial M/\partial T)$ e valores da literatura permitiram obter C_H .

O gráfico 2.6 mostra a relação entre alguns pontos obtidos experimentalmente na escala de tensão elétrica e as curvas calculadas para o δT em mK , seguindo o procedimento descrito anteriormente. O fator de calibração é então determinado de modo a minimizar as diferenças entre os pontos experimentais e as curvas simuladas.

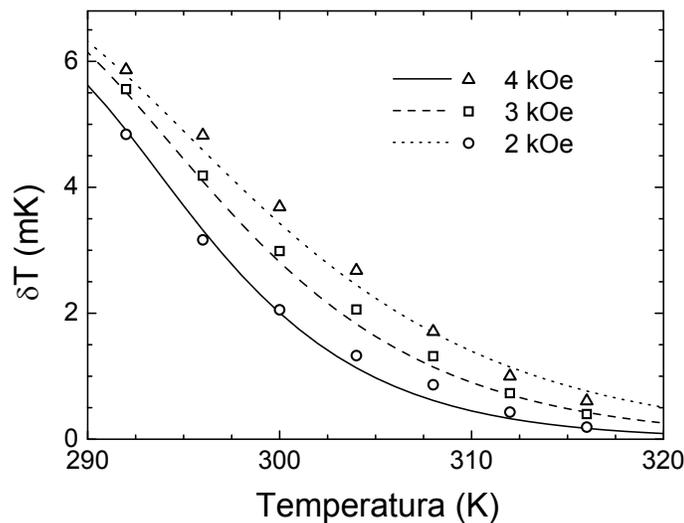


Figura 2.6: Calibração: comparação entre o sinal acústico obtido e o δT calculado.

É importante frisar que, uma vez realizada a calibração, o sinal magnetoacústico para uma amostra cujas propriedades são desconhecidas é convertido diretamente para valores de temperatura, desde que a montagem experimental permaneça inalterada. Assim, após este procedimento, podemos estabelecer a seguinte relação:

$$\delta T = \left(\frac{S_{ac}}{S_{ref}} \right) \delta T_{ref} \quad (2.20)$$

onde S_{ref} é o sinal acústico de uma amostra de referência e o seu respectivo δT_{ref} calculado.

2.3 Aspectos Experimentais

A detecção acústica do efeito magnetocalórico foi obtida utilizando um PPMS da Quantum Design (figura 2.7). Tal equipamento serviu apenas como suporte aos controles da temperatura e do campo magnético⁵. Todo o aparato acústico foi adaptado ao equipamento configurado para medidas de susceptibilidade AC. Podemos ver a montagem em maiores detalhes no esquema da figura 2.8. O procedimento de medida do EMC é baseado nos mesmos princípios da técnica fotoacústica. Entretanto, neste caso, a oscilação de temperatura da amostra é resultado do EMC devido à aplicação de um campo magnético modulado de pequena amplitude. O campo magnético DC foi produzido por um solenóide supercondutor e uma bobina se encarregou de gerar o campo AC, cuja amplitude escolhida foi 30 *Oe pp* oscilando a 270 *Hz*. A célula acústica foi formada por um tubo cilíndrico de quartzo, com 1,0 *m* de comprimento e 1,9 *mm* de diâmetro interno, fechado na extremidade inferior. Na outra extremidade (superior), foi conectado um microfone Senheiser, modelo 2280. O sinal foi analisado por um amplificador *lock-in* Stanford, modelo SR830. A referência para a amplificação síncrona foi obtida por uma

⁵ A referência [12] mostra a utilização do mesmo espectrômetro apresentado na seção 3.3 para gerar o campo magnético, mas o valor é limitado a 20 *kOe*. Neste trabalho, a escolha do PPMS foi simplesmente por permitir campos maiores que esse limite.



Figura 2.7: Physical Properties Measurement System (PPMS).

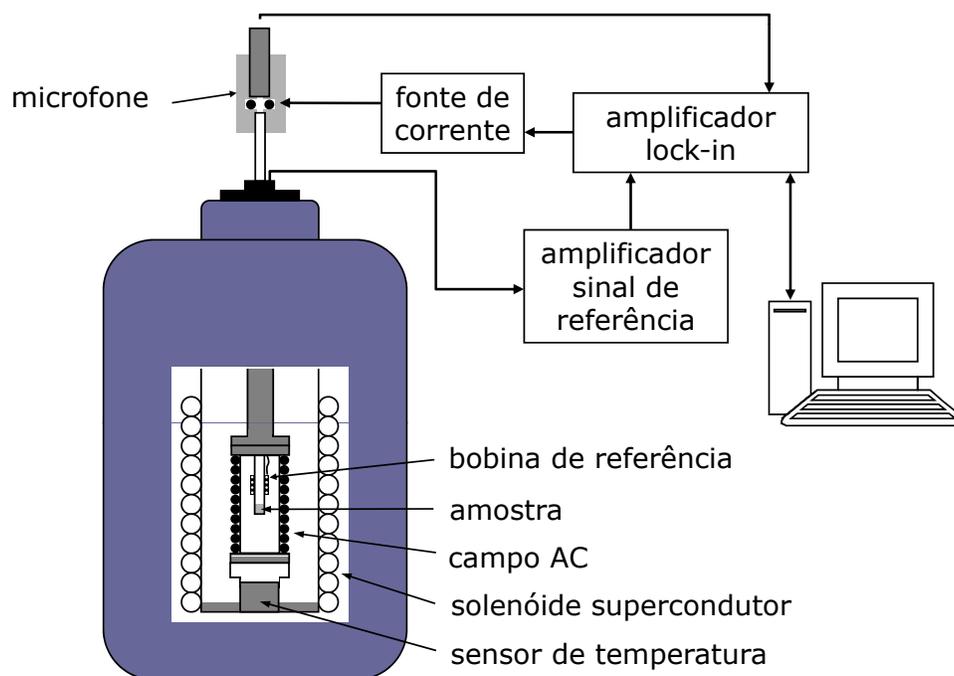


Figura 2.8: Diagrama da montagem para a medida magnetoacústica.

pequena bobina⁶ de fio de Cu envolvendo externamente o tubo, próximo à amostra. Um terceira bobina de fio de Nb-Ti foi posicionada próximo ao microfone, dentro do tubo, e alimentada por uma fonte de corrente, com o intuito de gerar o sinal de referência durante o procedimento de calibração (seção 2.2.4). O controle do sistema de temperatura e de campo magnético foi feito pelo *software* do próprio PPMS. Todas as medidas foram realizadas varrendo-se o campo magnético DC desde zero até 50 kOe , a uma taxa de aproximadamente 33 Oe/s , em uma dada temperatura. O intervalo de temperatura se estabeleceu entre 240 K e 320 K .

2.4 Resultados

2.4.1 Gadolínio

A figura 2.9 mostra o efeito magnetocalórico modulado, δT , para o Gd em função do campo magnético aplicado, para várias temperaturas no intervalo de 252 K até 316 K . Tais resultados foram obtidos após o procedimento de calibração, onde a amplitude do sinal magnetoacústico detectado pelo microfone é convertida para valores de temperatura (modulada). As curvas estão agrupadas de maneira a representar aproximadamente a fase ferromagnética em (a) e a fase paramagnética em (b). Em baixas temperaturas e longe da transição, δT satura para campos magnéticos maiores que 10 kOe . À medida que a temperatura aumenta e se aproxima da transição, δT atinge um valor máximo para campos de poucos kOe , diminuindo em seguida até um certo valor. O valor do pico cresce monotonicamente até 284 K , próximo da transição de fase, e volta a cair quando a transição é alcançada e superada. O campo magnético no qual ocorre o pico é reduzido até 284 K , atingindo o valor mínimo por volta de 2 kOe , aumentando novamente quando a temperatura atinge a faixa paramagnética. Finalmente, na região paramagnética, δT

⁶ É importante ressaltar que esta não é a mesma bobina responsável pela campo magnético alternado.

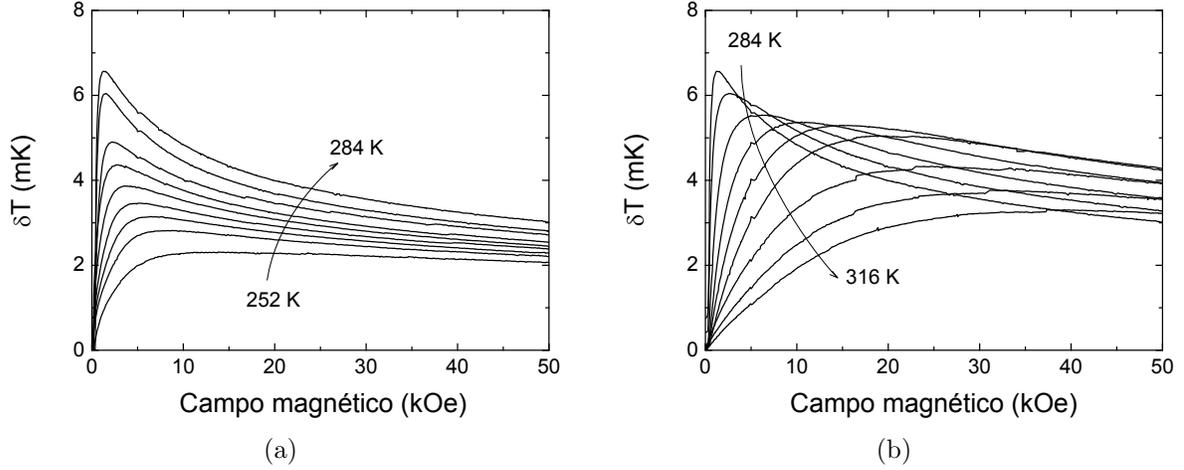


Figura 2.9: Efeito magnetocalórico modulado, δT , para o Gd em função do campo magnético para temperaturas a) abaixo e b) acima de 284 K. O intervalo entre as curvas é de 4 K.

mostra uma subida suave com o aumento do campo.

O comportamento descrito acima é consistente com o fato de que o $|(\partial M/\partial T)_H|$ é máximo em T_C para baixos valores do campo magnético. De modo geral, $|(\partial M/\partial T)_H|$ aumenta para uma dada temperatura com o aumento do campo magnético e diminui para um determinado campo magnético, quando a temperatura é deslocada para fora da temperatura de transição. Em outras palavras, apesar das mudanças no calor específico perto de T_C , o que certamente também influencia o sinal magnetoacústico, o comportamento global do sinal é dominado por $(\partial M/\partial T)_H$.

Recentemente, um trabalho sobre a detecção acústica do efeito magnetocalórico foi realizado no grupo por André O. Guimarães [12], o qual antecedeu o estudo apresentado aqui. Um dos objetivos de seu trabalho era encontrar a variação adiabática total da temperatura (ΔT_{ad}), através de medidas magnetoacústicas. O método proposto era simples e consistia em encontrar o valor de ΔT_{ad} pela integração direta do efeito modulado detectado acusticamente (δT). Desta maneira:

$$\Delta T_{ad} = \int_0^{H_f} \delta T = \frac{1}{\delta H} \int_0^{H_f} (\delta T) dH \quad (2.21)$$

Embora o método seja simples, a determinação do ΔT_{ad} é aproximada. O caminho de integração na equação 2.21 se dá ao longo de uma varredura isotérmica de campo magnético. Simplificando, ΔT_{ad} é proporcional à área sob a curva magnetoacústica obtida a uma temperatura fixa. Existe, portanto, um erro se ΔT_{ad} é considerada como o aumento finito de temperatura para um único passo de campo magnético de zero até H_f . No entanto, uma análise mais detalhada sobre os resultados apresentados na figura 2.9 permite a obtenção do ΔT_{ad} sem nenhuma aproximação, a partir da construção de curvas adiabáticas. Tal procedimento será descrito a seguir.

Para se traçar a curva cuja entropia (S) permanece constante é necessário conhecer completamente o valor de δT para todo valor de campo magnético e temperatura no intervalo de interesse. Isso é obtido pela interpolação das curvas apresentadas na figura 2.9. O resultado desse mapeamento pode ser visto na figura 2.10. Neste gráfico, verificamos um alargamento do δT com o aumento do campo magnético, bem como uma redução no seu máximo valor. Também observamos um deslocamento do máximo δT para temperaturas mais elevadas, como consequência do deslocamento da temperatura de transição.

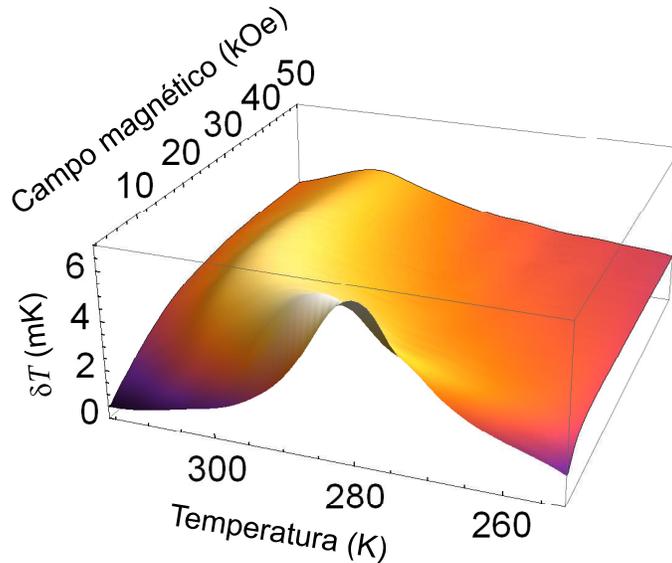


Figura 2.10: Mapa do efeito magnetocalórico modulado, δT , para o Gd em função da temperatura e do campo magnético.

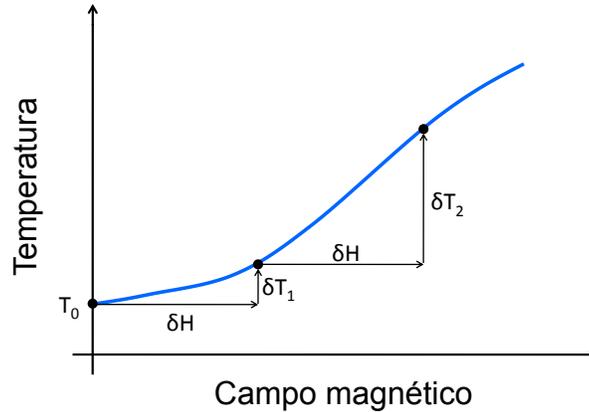


Figura 2.11: Ilustração da construção de uma curva adiabática.

A figura 2.11 ilustra como a curva adiabática é construída. O ponto inicial é escolhido arbitrariamente a uma temperatura T_0 , dentro do intervalo onde foram realizadas as medidas. Também não há restrições (a não ser a do intervalo de medida) sobre a escolha do campo magnético inicial H_0 mas, em geral, queremos iniciar com campo nulo. Todos os outros pontos são obtidos a partir do anterior, considerando pequenas variações adiabáticas de temperatura. Para uma dada variação de campo δH , temos uma variação adiabática de temperatura δT_1 , induzida pelo efeito magnetocalórico. Obtemos assim o segundo ponto, o qual terá agora um novo valor de campo magnético $H_0 + \delta H$ e uma nova temperatura $T_0 + \delta T_1$. O terceiro ponto é obtido considerando a mesma variação de campo δH , a partir do segundo ponto. Uma variação de temperatura δT_2 , diferente de δT_1 , é encontrada, além dos novos valores de campo e temperatura. O processo é repetido até atingir o valor máximo do intervalo de campo magnético que em nosso caso foi 50 kOe. Ligando todos os pontos, construímos uma curva onde a entropia permanece constante, esboçada em azul na figura. É importante comentar que não há perda de informação nesse procedimento de obtenção da curva adiabática, visto que δH (30 Oe) é muito pequeno comparado ao passo total do campo estático (50 kOe), permitindo que cada ponto e seus vizinhos estejam muito próximos uns dos outros.

De fato, a construção da curva adiabática em diagrama T vs. H nada mais é do que obter os coeficientes $(\partial T/\partial H)_S$. Sabendo-se que a amplitude do campo de modulação, δH , é fixo, tais coeficientes são proporcionais ao δT :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \delta T/\delta H \quad (2.22)$$

Adotando-se o procedimento descrito anteriormente, obtemos uma curva onde o valor da entropia é a mesma em todos os pontos, partindo de uma dada temperatura T_0 . Se repetirmos o processo escolhendo outras temperaturas iniciais, encontramos curvas semelhantes à primeira, porém com outros valores de entropia. Este conjunto de curvas é denominado família de adiabatadas.

A família de adiabatadas obtida para o Gd é apresentada na figura 2.12 pelas linhas sólidas. As temperaturas iniciais foram escolhidas para que as curvas apresentassem uma diferença de entropia de $10 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ (adiante veremos como isto foi feito). No mesmo gráfico, as linhas tracejadas indicam os campos magnéticos finais, partindo-se de $H = 0$, para produzir uma dada variação de temperatura total, ΔT_{ad} , em um processo adiabático.

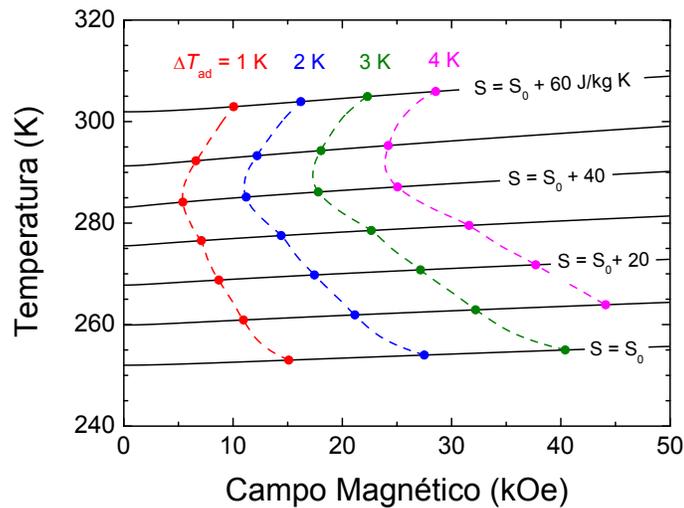


Figura 2.12: Família de adiabatadas em um diagrama T vs. H para o Gd.

O comportamento dessas curvas evidencia o fato de que curvas da família de adiabatas não são paralelas, em acordo com o comportamento do sinal magnetoacústico observado na figura 2.9. Os coeficientes $\delta T/\delta H$ têm altos valores próximo da transição e consequentemente um menor campo magnético é necessário para atingir o mesmo incremento de temperatura considerado.

A mudança de temperatura, ΔT_{ad} , em função da temperatura pode ser facilmente obtida do diagrama T vs. H para uma variação específica do campo magnético (tipicamente $0-10$ kOe, $0-20$ kOe,...). A figura 2.13(a) exemplifica como tal parâmetro é determinado. Os resultados estão representados pelos símbolos sólidos na figura 2.13(b) para duas variações de campos, a saber, $0-20$ kOe e $0-50$ kOe. Como podemos ver, ΔT_{ad} é máximo próximo da temperatura da transição de fase, deslocando-se para temperaturas mais altas com o aumento da variação de campo magnético. O comportamento global, bem como a máxima variação de temperatura, estão em bom acordo com dados da literatura, discutido na referência [32]. No mesmo gráfico, os símbolos abertos representam a variação da temperatura calculada diretamente pela integração, segundo a equação 2.21. A diferença encontrada, que é pequena em percentual, manifesta-se apenas para passos

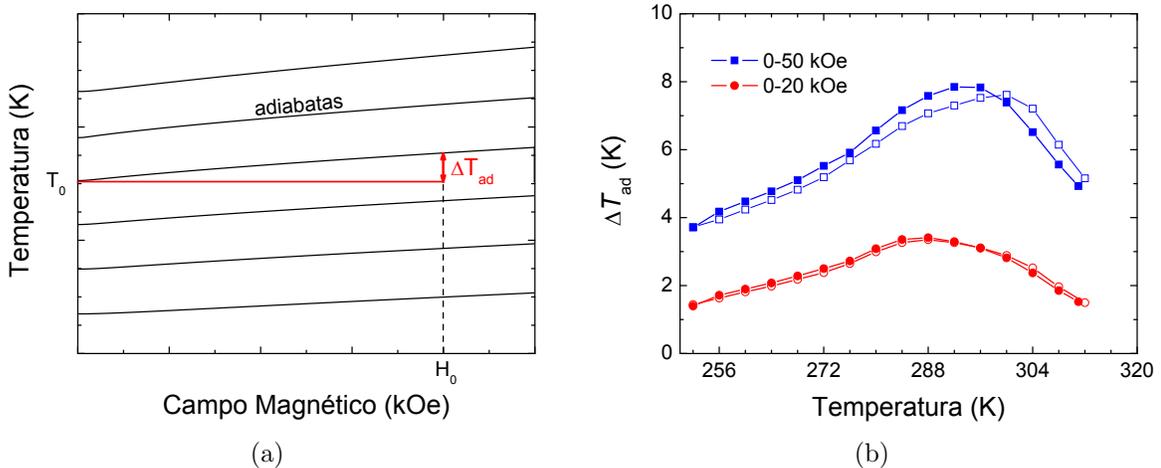


Figura 2.13: Determinação da variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}).

grandes de campo magnético. Assim, o método da integração é uma maneira muito mais rápida para encontrar a variação total de temperatura do EMC, pois é necessário apenas uma única aquisição a uma temperatura fixa.

Embora possamos construir as curvas com entropia constante diretamente dos dados magnetoacústicos, nada sabemos sobre a relação entre elas, isto é, a diferença de entropia entre uma curva e outra permanece indeterminada. A quantificação desse resultado só será alcançada com medidas complementares de calor específico e/ou magnetização. Conhecendo-se o valor da entropia para cada curva, podemos determinar a variação isotérmica de entropia, ΔS_T , em função da temperatura.

A figura 2.14 ilustra dois possíveis caminhos que podemos adotar para relacionar uma curva com a outra, um caminho a campo fixo e outro a temperatura fixa. A escolha de um ou outro caminho dependerá dos dados que temos em mãos. Se o calor específico da amostra a campo nulo é conhecido, adotamos o caminho 1 (em azul) para encontrar a diferença de entropia entre as curvas, representada por $S_1 - S_0$. Então, a equação 2.12 fornece:

$$S_1 = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_{H=0}(T)}{T} dT + S_0 \quad (2.23)$$

Este foi o caminho escolhido para representar a família de adiabatas na figura 2.12, já com seus respectivos valores de entropia. Já, se a magnetização é conhecida, adotamos o caminho 2 (em vermelho). Neste caso, utilizamos a equação 2.6 para encontrar a relação entre as curvas. Então:

$$S_1 = - \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH + S_0 \quad (2.24)$$

Os valores dos campos inicial (H_i) e final (H_f) na figura 2.14 servem apenas para determinar a diferença de entropia entre duas curvas consecutivas. Esses valores são escolhidos arbitrariamente (desde que permaneçam dentro dos limites) e não têm nenhuma

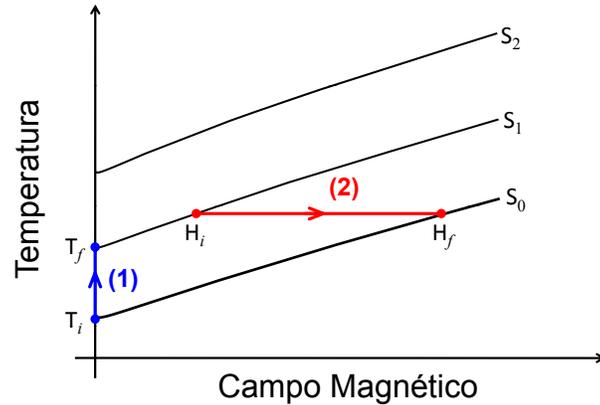


Figura 2.14: Esquema para a determinação da diferença de entropia entre as curvas da família de adiabatadas.

relação com as variações tradicionais de campos (0 – 20 kOe, 0 – 50 kOe, por exemplo) para a determinação dos parâmetros finais ΔT_{ad} e ΔS_T .

É importante frisar que a diferença de entropia obtida entre as curvas deverá ser a mesma, dentro dos erros experimentais, por ambos os caminhos. Neste trabalho, mostramos os resultados encontrados para a variação isotérmica total de entropia, ΔS_T , seguindo ambos os caminhos. Além disso, comparamos tais resultados com o que obtemos pelo método tradicional.

- **Caminho 1: Calor Específico a campo nulo**

Primeiramente falaremos sobre os resultados obtidos pela escolha do caminho 1. Como o calor específico a campo nulo é conhecido para esta amostra (ver figura 2.2(b)), podemos quantificar a família de adiabatadas, em valores de entropia, seguindo o raciocínio descrito anteriormente pela equação 2.23. Assim, obtemos um diagrama T - H - S completo, a menos de uma constante S_0 . O resultado está na figura 2.12 para a amostra de Gd.

A partir desta informação, podemos construir as curvas S vs. T , a menos de uma constante S_0 . Observe que a família de adiabatadas (figura 2.12) mostra curvas T vs. H para diferentes valores de S . Então podemos inverter os eixos de maneira a obter curvas

S vs. T para diferentes valores de campo magnético. A figura 2.15(a) apresenta o resultado obtido para o Gd, a campo nulo e para dois valores de campo, a saber, 20 kOe e 50 kOe. Neste caso, adotamos $S_0 = 0$. É importante notar que a curva para $H = 0$ nada mais é do que o resultado da equação 2.23, e repousa apenas nos dados de calor específico. Já as curvas para $H \neq 0$ são baseadas na primeira ($H = 0$), mas também fazem uso dos dados de medidas magnetoacústicas.

Podemos extrair numericamente (da figura 2.15(a)) o valor do ΔS_T simplesmente fazendo:

$$\Delta S_T = (S - S_0)_{H=0} - (S - S_0)_H \quad (2.25)$$

Como o valor de S_0 é o mesmo para qualquer campo magnético ao longo da curva adiabática, os termos $S_{0,H=0}$ e $S_{0,H}$ se cancelam. Então:

$$\Delta S_T(T) = S_{H=0}(T) - S_H(T) \quad (2.26)$$

A figura 2.15(b) mostra o resultado final encontrado para o Gd, na determinação da variação isotérmica de entropia (ΔS_T), para vários passos de campos magnéticos. A

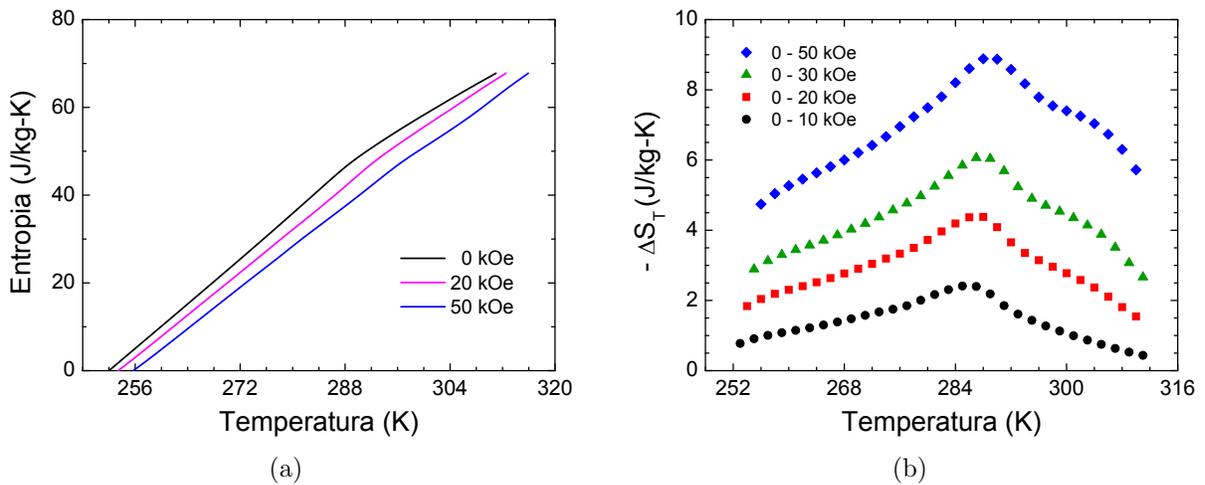


Figura 2.15: Curvas (a) S e (b) $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd.

dependência da forma da curva com a temperatura e a magnitude ΔS_T estão em acordo com a literatura [15], com valor máximo de $\sim 9,0 \text{ J/kg-K}$ para um passo de campo de $0 - 50 \text{ kOe}$.

Tradicionalmente, o valor do ΔS_T é obtido diretamente dos dados de magnetização (figura 2.2(a)), segundo a equação 2.6:

$$\Delta S_T(T) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.27)$$

A comparação entre estes resultados pode ser vista na figura 2.16. Utilizando a equação 2.27, encontramos as curvas ΔS_T , representadas pelas linhas sólidas, para os mesmos passos de campo magnético. Novamente, o comportamento global está adequado, embora exista uma pequena discrepância para altas temperaturas. Tais diferenças não são tão significativas se levamos em conta as incertezas nas medidas que atingem variações em torno dos 20 % [18].

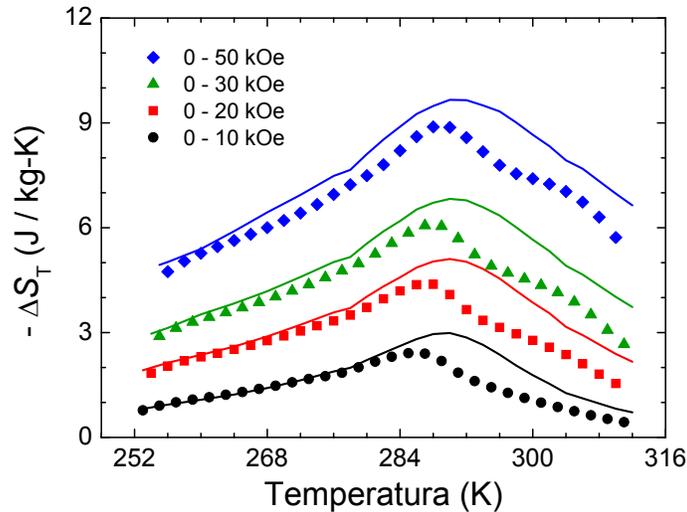


Figura 2.16: $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd para diferentes passos de campos magnéticos. Os símbolos representam os resultados obtidos da magnetoacústica e calor específico a campo nulo. Já as linhas sólidas representam os resultados obtidos diretamente das medidas de magnetização.

- **Caminho 2: Magnetização**

Assim como no caso anterior, podemos quantificar a família de adiabatas, em valores de entropia, seguindo agora o raciocínio descrito pela equação 2.24. Da mesma maneira, obtemos um diagrama T - H - S completo, a menos de uma constante S_0 . A figura 2.17(a) mostra as curvas S vs. T para o Gd, construídas a partir desta informação, para alguns valores de campo magnético. Aqui, também adotamos, $S_0 = 0$. Além disso, a relação entre as curvas adiabatas (neste caso) foi obtida fixando o campo inicial em 20 kOe na equação 2.24. Novamente, o valor do ΔS_T é extraído numericamente simplesmente pela diferença entre as curvas. O resultado final encontrado está apresentado na figura 2.17(b) para algumas variações de campo magnético. Para ambas as figuras, os comportamentos gerais observados são similares aos encontrados quando dados do calor específico da amostra a campo nulo foram utilizados (figura 2.15).

Podemos resumir os resultados obtidos para a variação de entropia (ΔS_T) comparando os métodos em um único gráfico. Tal comparação pode ser vista na figura 2.18 para o Gd, considerando algumas variações de campo magnético. As linhas tracejadas representam

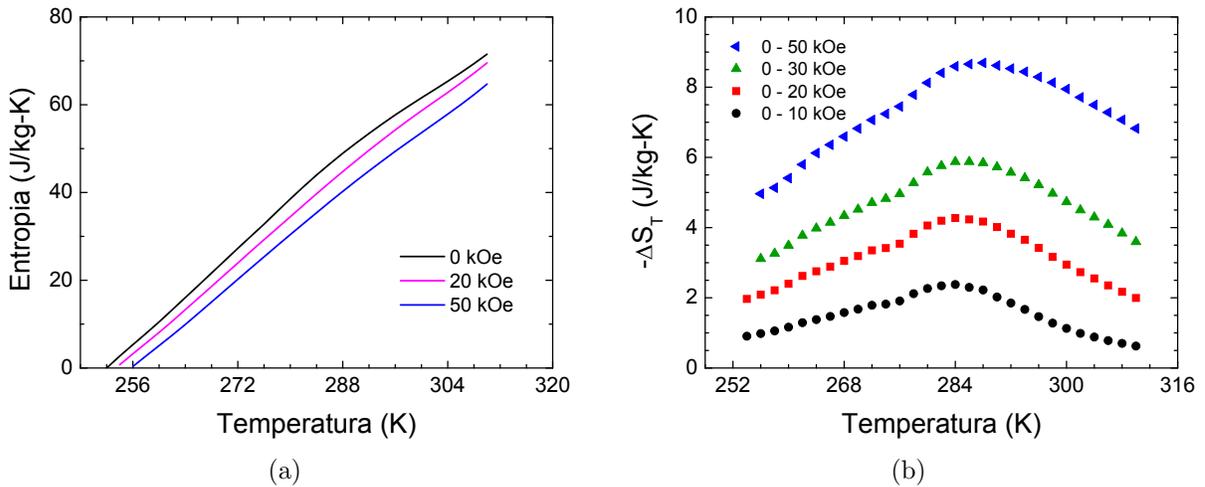


Figura 2.17: Curvas (a) S e (b) $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd.

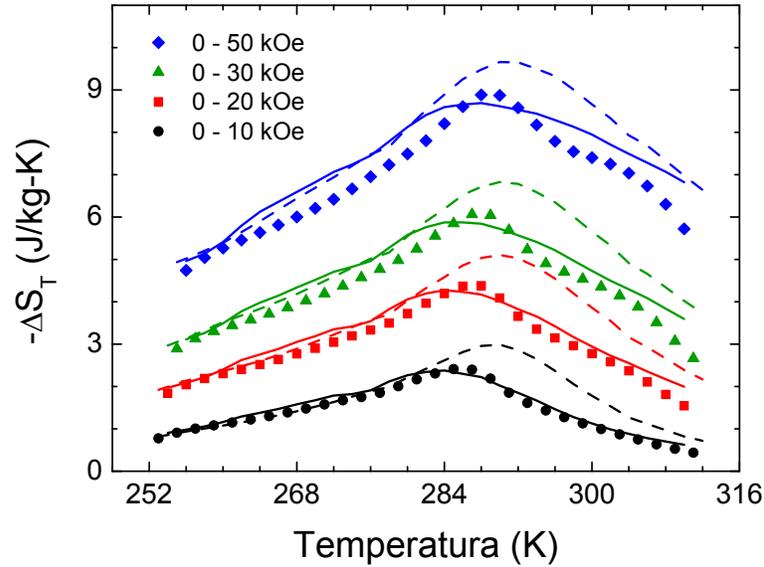


Figura 2.18: $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd para diferentes variações de campos magnéticos. Os símbolos representam os resultados obtidos da magnetoacústica e calor específico a campo nulo, as linhas sólidas os resultados obtidos da magnetoacústica e magnetização e as linhas tracejadas representam os resultados obtidos diretamente das medidas de magnetização.

o resultado obtido pelo método tradicional, quando apenas os dados de magnetização foram utilizados (equação 2.27). Os símbolos representam o resultado obtido quando relacionamos dados do calor específico a campo nulo e magnetoacústica. Por fim, as linhas sólidas representam o resultado obtido quando relacionamos dados de magnetização e magnetoacústica.

De modo geral, os métodos são compatíveis. Tanto a dependência da forma da curva com a temperatura quanto a magnitude das mesmas são similares. Já comentamos que, embora exista uma pequena discrepância entre os métodos para altas temperaturas, tais diferenças não são tão significativas se levamos em conta as incertezas nas medidas que atingem variações em torno dos 20 % [18]. Sendo assim, a magnetoacústica pode ser considerada uma poderosa ferramenta para a completa caracterização do EMC.

2.4.2 Análise dos Erros

Considerando o fato de que tratam-se de técnicas completamente distintas (calor específico, magnetização e magnetoacústica), os resultados obtidos para a variação de entropia foram muito bons. A discrepância observada entre as curvas para altas temperaturas pode estar associada principalmente a dois fatores, os quais comentaremos qualitativamente nesta seção. Primeiramente, podemos citar as possíveis contribuições devido às correntes de convecção dentro do tubo (célula acústica). Essas correntes são geradas devido ao gradiente de temperatura que se estabelece entre as extremidades da célula acústica, dado que uma extremidade estará localizada na região controlada pelo PPMS e a outra exposta ao ambiente. O procedimento de calibração deve ser suficiente para eliminar tal fenômeno, entretanto contribuições residuais influenciariam nos resultados finais. Este efeito deve ser importante acima da temperatura ambiente, pois nesse caso a temperatura da parte inferior da célula é maior que a da parte superior, dando origem ao movimento do ar por conta da diferença de densidade.

Outra contribuição, indesejável para o resultado final, ocorre devido à relação entre a posição do sensor e da amostra na instrumentação utilizada. Em outras palavras, a resposta da amostra é dada a uma temperatura diferente da temperatura nominal lida pelo sensor. A figura 2.19 esboça de maneira simplificada a instrumentação para cada uma das técnicas e a localização do sensor de temperatura e da amostra. Vemos que a amostra está praticamente assentada sobre o sensor de temperatura nas medidas de calor específico (figura 2.19(a)) e, assim, a temperatura lida pelo sensor é praticamente a da amostra. Já para as medidas de magnetização e magnetoacústica, a amostra e o sensor estão localizados em posições diferentes, como sugerem as figuras 2.19(b) e 2.19(c). Além disso, nas medidas magnetoacústicas, há um tubo de quartzo entre a amostra e o meio onde a temperatura é controlada, dificultando a troca de calor entre eles e, por consequência, o equilíbrio térmico.

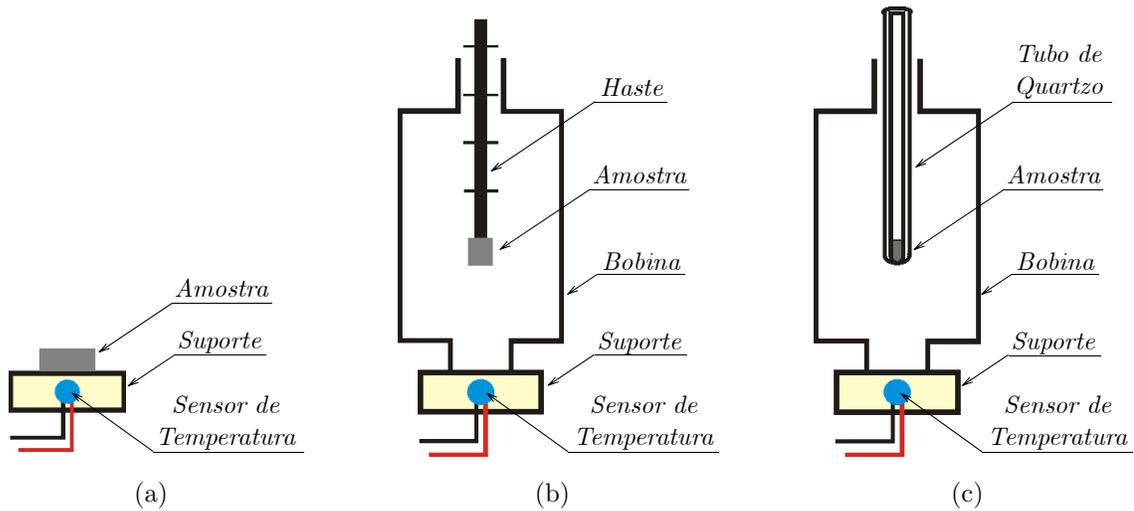


Figura 2.19: Ilustração simplificada da instrumentação para as medidas de (a) calor específico, (b) magnetização e (c) magnetoacústica.

Esta diferença entre a temperatura lida pelo sensor e a temperatura verdadeira da amostra pode ser significativa. Como uma análise rápida, introduzimos um termo de correção de 4 K nas medidas de calor específico, deslocando a curva para temperaturas mais altas. O resultado final obtido para a variação de entropia (figura 2.20) apresentou uma melhora expressiva comparada às curvas obtidas diretamente dos dados de magnetização. Sendo assim, talvez seja importante para medidas futuras otimizar a medida da temperatura no caso da magnetoacústica, visando diminuir o erro mencionado.

Há ainda um fato importante a ser comentado: o do próprio efeito magnetocalórico. Se as medidas são feitas mantendo-se a temperatura constante, é importante estabelecer uma troca de calor eficiente entre a amostra e o meio onde ocorre o controle de temperatura. Quando aplica-se campo magnético sobre a amostra, o calor produzido pelo aumento da temperatura da mesma (através do EMC) deve rapidamente escoar para os meios vizinhos para que a condição do equilíbrio de temperatura seja mantida. Esta influência pode ser

⁷ “Corrigido” significa deslocado para coincidir com a temperatura real da amostra nas medidas de magnetoacústica, considerando-se uma discrepância arbitrada de 4 K .

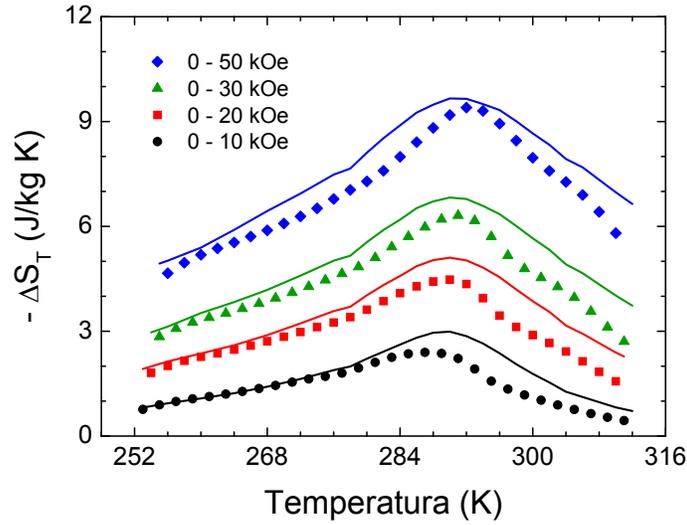


Figura 2.20: $-\Delta S_T$ em função da temperatura para o Gd para diferentes variações de campos magnéticos. Os símbolos representam os resultados obtidos da magnetoacústica e calor específico “corrigido”⁷. As linhas representam os resultados obtidos diretamente das medidas de magnetização.

maior nas medidas magnetoacústicas, pois existe um tubo de quartzo (mau condutor de calor) entre a amostra e o meio, dificultando a troca de calor. Embora este efeito tenha sido minimizado em nossas medidas, realizando-se a varredura de campo magnético em tempo suficientemente longo (da ordem de 25 min), não podemos afirmar que o eliminamos por completo.

2.4.3 AM70

A figura 2.21 mostra o efeito magnetocalórico modulado, δT , para a AM70⁸. Tais resultados foram obtidos pela magnetoacústica após o procedimento de calibração. Em 2.21(a) mostramos as curvas do δT , em função do campo magnético para algumas temperaturas expressivas. As curvas a 240 K e a 315 K são similares às curvas do Gd no regime ferromagnético e paramagnético, respectivamente. Entretanto, as outras duas curvas são completamente diferentes daquelas esperadas para materiais que apresentam uma

⁸ Detalhes sobre a amostra na seção 2.1.

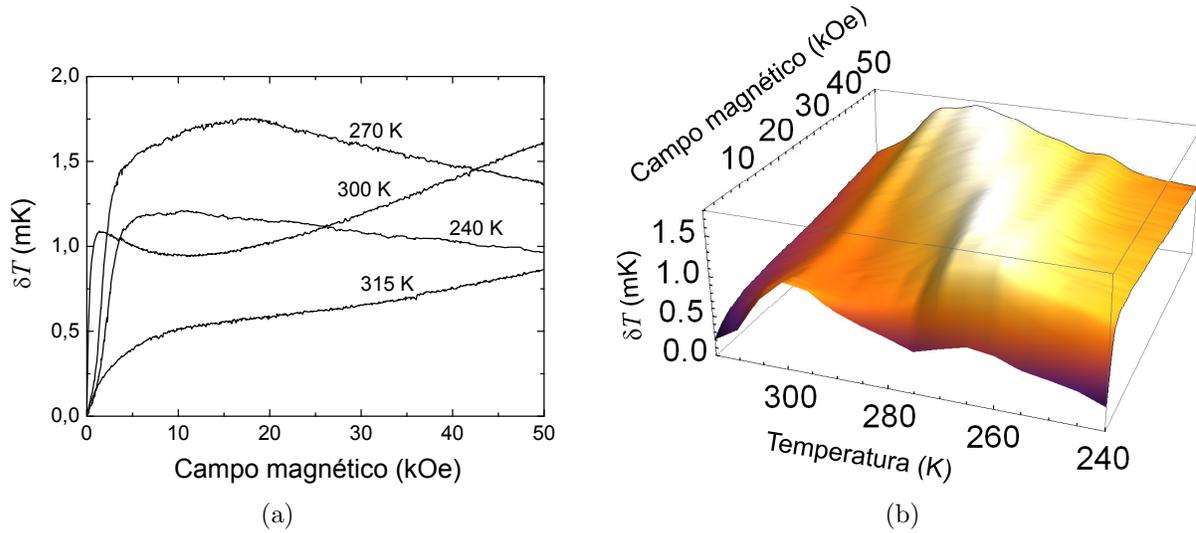


Figura 2.21: Efeito magnetocalórico modulado, δT , para a AM70 em função do campo magnético e da temperatura.

transição de fase puramente magnética de segunda ordem, como observado para o Gd (ver figura 2.9). Como mencionado na seção 2.1, $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$, que é realmente a fase majoritária da amostra, sofre uma transição de fase magnética-cristalográfica de primeira ordem em 270 K. Essa mesma amostra também apresenta uma fase minoritária rica em Si e que sofre uma transição magnética de segunda ordem em 300 K. Portanto, em temperaturas intermediárias, entre 270 K e 300 K, há a coexistência da fase paramagnética do $\text{Gd}_{5.09}\text{Ge}_{2.03}\text{Si}_{1.88}$ e da fase ferromagnética minoritária. O pico observado para campo magnético baixo para a curva a 300 K na figura 2.21(a) está relacionada à transição de fase de segunda ordem.

O mapeamento completo pode ser visto na figura 2.21(b) para todo valor de campo magnético e temperatura no intervalo de interesse. Esse resultado foi obtido pela interpolação das curvas da figura 2.21(a), levando-se também em consideração aquelas não apresentadas. Observamos claramente, neste gráfico, a ocorrência das duas transições de fase. Em baixos campos magnéticos, δT tem um máximo por volta de 300 K. Este pico

sofre um alargamento com o aumento do campo, similar ao caso do Gd (figura 2.10). Para a transição de fase de primeira ordem, no entanto, δT é muito pequeno para campos menores que 2 kOe , apesar das mudanças bruscas observadas na magnetização. Isto é certamente causado pela influência do calor específico, cujos picos ocorrem ao redor da temperatura de transição [15], reduzindo, então, a variação de temperatura na amostra. Com o aumento do campo magnético, δT , se sobressai e o pico se desloca de 265 K para altas temperaturas.

Seguindo o mesmo procedimento adotado para o caso do Gd, apresentamos a família de adiabatadas obtidas para a AM70 na figura 2.22(a). Assim como no Gd, as linhas tracejadas indicam os campos magnéticos finais, partindo-se de $H = 0$, para produzir uma determinada variação de temperatura total, ΔT_{ad} , em um processo adiabático. Novamente, fica evidente a ocorrência das duas transições de fase. Para produzir pequenas variações do ΔT_{ad} , os campos finais requeridos nas proximidades das duas transições são similares. À medida em que aumentamos o valor do ΔT_{ad} , o efeito observado é predominantemente devido à transição de primeira ordem.

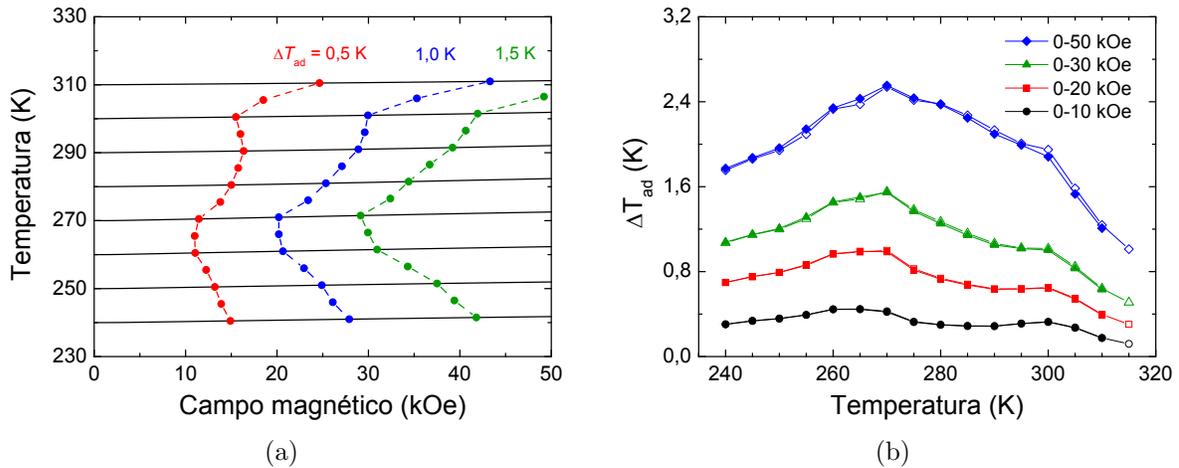


Figura 2.22: (a) Família de adiabatadas em um diagrama T vs. H e (b) variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) para a AM70.

Podemos visualizar na figura 2.22(b) o resultado obtido para a mudança adiabática de temperatura, ΔT_{ad} , no caso da AM70. Tais resultados estão representados em função da temperatura pelos símbolos sólidos, para vários passos de campo magnético. Em cada uma das curvas, podemos ver dois máximos associados às duas transições de fase. De modo geral, o comportamento está em acordo com a literatura para materiais multi-fases [15,20]. Para a AM70, praticamente não há diferença se consideramos o método da integração (equação 2.21), representado pelos símbolos abertos, reforçando a sua utilização.

Assim como no caso do Gd, a variação isotérmica de entropia para a AM70 foi obtida diretamente dos dados de magnetização (figura 2.3(a)), utilizando-se a equação 2.27. Apresentamos o resultado na figura 2.23. Novamente, o comportamento geral está em acordo com a literatura para materiais multi-fases [15,20,21], incluindo a forma da curva e o valor máximo de $\sim 12,0 \text{ J/kg-K}$ para uma variação de campo de $0 - 50 \text{ kOe}$.

Vimos que o calor específico da AM70 não foi determinado com confiança (seção 2.1). Sendo assim, os dados da magnetoacústica só puderam ser relacionados com os de magnetização, seguindo o caminho 2 na figura 2.14, para a determinação da variação de entropia

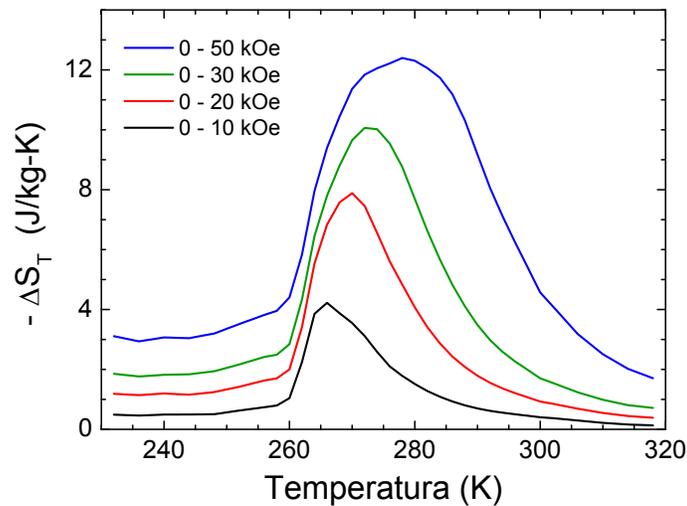


Figura 2.23: $-\Delta S_T$ em função da temperatura para a AM70 para diferentes variações de campos magnéticos. As curvas foram obtidas a partir dos dados de magnetização, usando-se a equação 2.27

(ΔS_T) desta amostra. A escolha do campo magnético inicial é arbitrária. A figura 2.24 mostra os resultados obtidos para duas situações distintas, campo inicial nulo em (a) e campo inicial de 20 kOe em (b). É importante ficar claro que estes campos iniciais são utilizados apenas para quantificar a família de adiabatas e não apresentam nenhuma relação com as variações de campos usuais (0–20 kOe, 0–50 kOe, por exemplo) para determinar os parâmetros que caracterizam o EMC. Embora tenhamos determinado o ΔS_T , os resultados apresentam diferenças significativas quando comparados entre si. Quando comparamos o resultado obtido considerando campo inicial nulo com o resultado obtido pelo método tradicional (figura 2.23), vemos que as curvas são similares tanto na forma, quanto em intensidade, somente para baixas variações de campo magnético. À medida que a variação de campo aumenta, o valor do ΔS_T aumenta significativamente, atingindo cerca de duas vezes os valores obtidos pelo método tradicional. Já para o resultado considerando campo inicial em 20 kOe, a intensidade do ΔS_T volta a se aproximar dos valores típicos pelo método tradicional, porém a forma da curva não é mais preservada, deslocando o pico para temperaturas mais altas. Novamente, acreditamos que exista a

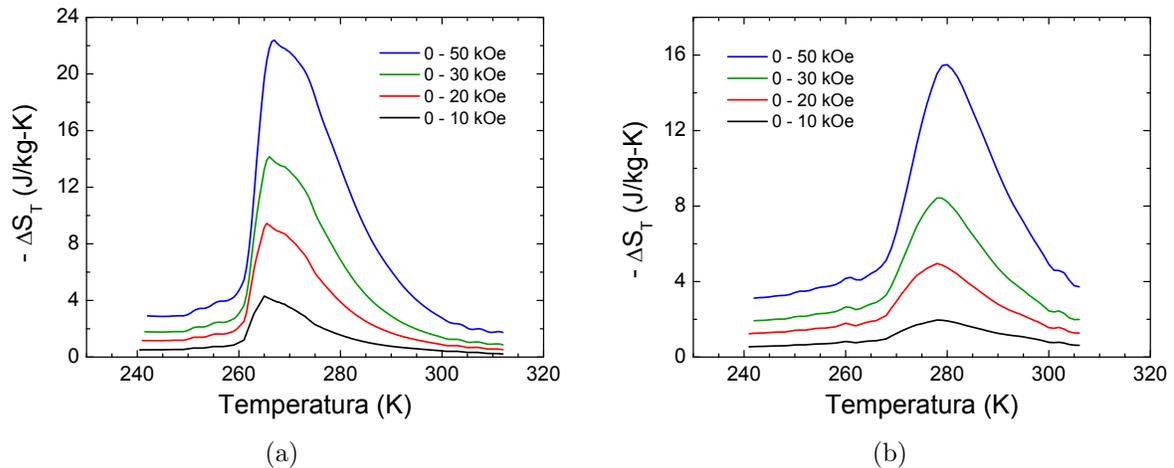


Figura 2.24: $-\Delta S_T$ em função da temperatura para a AM70 para diferentes variações de campos magnéticos. Os dados foram obtidos usando-se o procedimento do caminho 2 da figura 2.14, ou seja, relacionando dados de magnetoacústica e magnetização: campo inicial (a) nulo e (b) de 20 kOe.

provável influência dos mecanismos descritos na análise dos erros (seção 2.4.2). Para o Gd, estimamos (a partir das simulações) que a diferença de temperatura atinge cerca de 4 K. Aqui, entretanto, é mais complicado estabelecer uma estimativa por se tratar de uma transição de primeira ordem.

Há também um possível erro na integração numérica, mais acentuado em baixos campos devido à inclinação das curvas de M vs. H . Daí, o uso dos caminhos de ligação entre as adiabatas a partir de campo nulo pode resultar num erro maior do que para campos maiores.

Capítulo 3

Filmes Finos

A tecnologia de filmes finos tem uma parcela representativa em muitas aplicações nos dias de hoje. As principais áreas de atuação são microeletrônica e optoeletrônica, comunicação e películas de todos os tipos [22, 23]. Essencialmente, existem duas razões para os filmes finos serem diferentes do material em *bulk*. Primeiro, as duas superfícies estão tão próximas uma da outra que modificam as interações entre os átomos vizinhos. Segundo, o substrato influencia no arranjo atômico das primeiras camadas do filme. Em outras palavras, com o aumento considerável da razão superfície/volume, as forças que estão atuando sobre as partículas são diferentes do que aquelas no material em *bulk*.

A natureza de cada filme, isto é, as propriedades físicas intrínsecas ao filme, depende do material escolhido, do processo de crescimento, da condição de deposição, da espessura e do tratamento térmico pelo qual foi submetido, entre outros [22–25]. O desenvolvimento dos métodos de deposição permite a obtenção de novos filmes, sejam em composição ou em estrutura atômica. Estes novos materiais podem resultar em fenômenos completamente novos. Sendo assim, a caracterização dessa classe de materiais por diferentes técnicas se torna interessante e necessária.

Neste capítulo, exploramos as técnicas de ressonância ferromagnética (*do inglês*, FMR)

e de ressonância ferromagnética fototermicamente modulada (*do inglês*, PM-FMR) na investigação de filmes finos de gadolínio. O estudo foi realizado próximo da temperatura de transição de fase magnética (T_c). Apresentamos os resultados obtidos em função da espessura e do tratamento térmico para filmes depositados sobre substratos de quartzo e de silício. Além disso, dados de magnetização foram utilizados como comparação.

3.1 Amostras

O gadolínio foi escolhido devido à sua particular importância em aplicações do efeito magnetocalórico (EMC). Como vimos no capítulo anterior, o EMC é máximo na temperatura onde ocorre a transição de fase magnética, dado que o aumento de temperatura produzido por uma variação de campo magnético é proporcional à derivada da magnetização com relação à temperatura. No caso do Gd, o máximo efeito é observado próximo da temperatura ambiente [2, 15, 26] e, por isso, há o interesse nesse elemento. No passado recente, a procura por novos materiais tem aumentado, entretanto, existem poucos trabalhos caracterizando o efeito em filmes finos [27–30]. Estes trabalhos avaliam apenas a variação total de entropia, ΔS_T , calculada a partir das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas. Entretanto a determinação da variação adiabática total da temperatura, ΔT_{ad} , ainda não foi feita. Por serem pouco massivos, a obtenção do EMC para os filmes finos em medidas convencionais é limitado, pois amostra e sensor tem capacidades térmicas similares. Desta maneira, medidas baseadas em técnicas fototérmicas são fortes candidatas à caracterização do EMC em filmes finos por serem consideradas técnicas de não-contato [31–33].

Nós investigamos filmes de gadolínio com duas espessuras, $1 \mu m$ e $3 \mu m$, depositados sobre substratos de quartzo fundido e de silício. Os filmes foram preparados por Giovana Z. Gadioli, no Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais (GPCM) do Insti-

tuto de Física da Unicamp, pela técnica de *sputtering* a uma taxa de aproximadamente 50 nm/min em vácuo ($5,0 \cdot 10^{-6} \text{ torr}$). Depois da deposição, os filmes foram tratados termicamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ainda em vácuo, por $2,5 \text{ horas}$. Após este tempo, esperou-se atingir a temperatura ambiente antes de expor as amostras à atmosfera, evitando, assim, a oxidação dos filmes. Os resultados de magnetização foram obtidos em um PPMS¹ (Quantum Design). Como não eram conhecidas as massas dos filmes, não foi possível obter os valores absolutos de magnetização. Entretanto, tal fato não comprometeu a análise dos resultados pois estávamos apenas interessados no comportamento com a temperatura. Sendo assim, ao longo deste capítulo, quando nos referirmos aos resultados de magnetização estaremos, na verdade, fazendo menção ao momento magnético total da amostra.

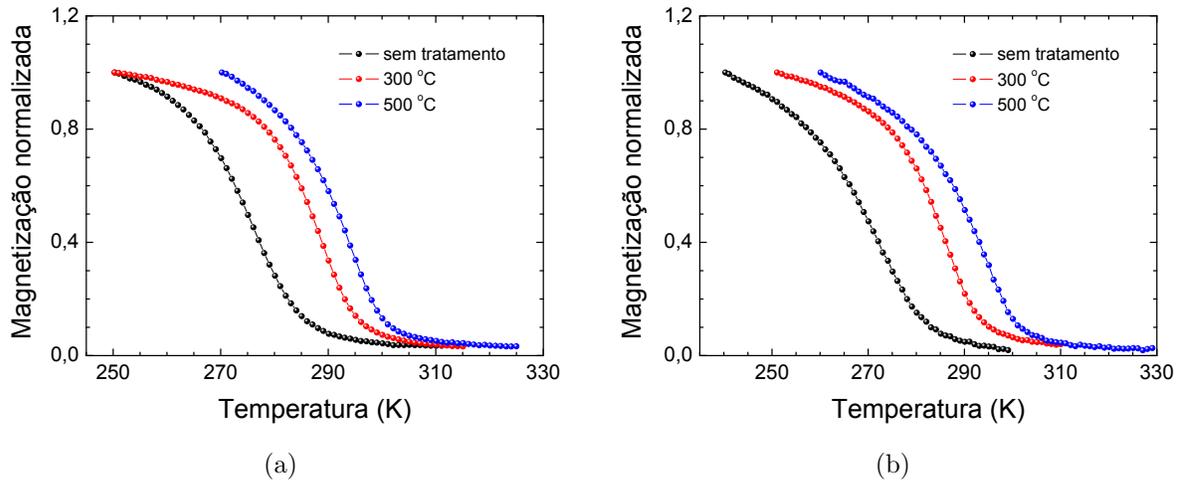


Figura 3.1: Magnetização normalizada para as amostras de (a) $3 \mu\text{m}$ e (b) $1 \mu\text{m}$ depositadas sobre quartzo e campo magnético aplicado de 500 Oe .

A figura 3.1 mostra as curvas de magnetização das amostras de (a) $3 \mu\text{m}$ e (b) $1 \mu\text{m}$ depositadas sobre quartzo, para um campo magnético constante de 500 Oe . Através destas medidas, podemos encontrar as temperaturas de transição de fase magnética pelo

¹ Physical Properties Measurement System.

| Amostra | Temperatura de Tratamento Térmico | Temperatura de Transição |
|-----------|-----------------------------------|--------------------------|
| 1 μm | sem tratamento | 272 K |
| | 300 °C | 286 K |
| | 500 °C | 294 K |
| 3 μm | sem tratamento | 276 K |
| | 300 °C | 288,5 K |
| | 500 °C | 294 K |

Tabela 3.1: Valores de T_c obtidos para as amostras depositadas sobre quartzo a partir dos dados de magnetização.

valor em que a derivada da magnetização em relação à temperatura ($\partial M/\partial T$) é mínimo. Apresentamos os resultados encontrados para o conjunto de amostras na tabela 3.1. A característica do filme é influenciada pelo substrato, incluindo a diminuição de T_c . O tratamento térmico oferece uma certa mobilidade aos átomos do filme. Assim, permite que os mesmos se movam para um arranjo estrutural mais homogêneo. Também é possível observar que o tratamento térmico a 500 °C é suficiente para restaurar as características do material em *bulk*, o qual apresenta temperatura de transição próxima a 294 K. O mesmo comportamento foi observado para as amostras com 1 μm . Para estas amostras, o efeito do substrato foi ainda maior, como esperado. Neste caso, a razão superfície/volume do filme é maior (comparado às amostra de 3 μm), acarretando numa maior influência por parte do substrato nas características do filme.

3.2 Abordagem Teórica

3.2.1 Fenomenologia

A ressonância ferromagnética convencional [34, 35] é uma técnica já estabelecida e tem sido usada, dentre várias aplicações, na investigação de materiais que apresentam

transição de fase magnética. A presença de um campo magnético externo remove a degenerescência dos níveis de energia Zeeman, induzindo a transição pela absorção de radiação eletromagnética (microondas) incidente no material. O fenômeno de ressonância eletrônica ocorre em sistemas que possuem elétrons desemparelhados e, portanto, possuem momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular \vec{J} . Por serem paralelos, a relação entre os momentos é dada por:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = g \mu_B \vec{J} \quad (3.1)$$

onde γ é chamado de razão giromagnética, μ_B é o magnéton de Bohr ($9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$) e g é o fator de Landé [36, 37].

Se o material de volume V possui i elétrons desemparelhados, então a magnetização total \vec{M} será:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (3.2)$$

Vamos considerar g sendo isotrópico (caso mais simples). Um elétron com momento magnético $\vec{\mu}$ interage com um campo magnético \vec{H} segundo a Hamiltoniana:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.3)$$

Os autovalores desta Hamiltoniana, para um campo magnético $\vec{H} = H_0 \vec{z}$, serão:

$$E = -g \mu_B \hbar H_0 m_j \quad e \quad m_j = J, J-1, \dots, -J \quad (3.4)$$

As transições permitidas são do tipo $\Delta m_j = \pm 1$ e como a condição de ressonância para radiação eletromagnética de frequência ω_0 ocorre com $\Delta E = \hbar \omega_0$, encontramos a seguinte relação:

$$\omega_0 = g \mu_B H_0 \quad (3.5)$$

O campo necessário para que a condição de ressonância se estabeleça é H_0 , assim o nomeamos campo de ressonância. Sendo conhecida a frequência ω_0 da microonda e H_0 determinado experimentalmente, a equação 3.5 permite obter o fator g .

A relação encontrada na equação 3.5 prediz que a ressonância é quantizada e, assim, a detecção seria uma linha de largura nula (Delta de Dirac). Entretanto, não é o que acontece na prática. Geralmente, as curvas de absorção de microondas se assemelham a lorentzianas. Vários fatores contribuem para o alargamento das linhas de transição, como por exemplo a distribuição heterogênea dos sistemas magnéticos no material, tempos de relaxação, etc.

3.2.2 Detecção

A relação entre a potência da microonda absorvida P_{abs} e a potência incidente na cavidade P_0 é dada por [34]:

$$P_{abs} = (1/2) \eta \chi'' Q P_0 \quad (3.6)$$

onde χ'' é a susceptibilidade magnética da amostra², Q o fator de qualidade da cavidade vazia e η o fator de preenchimento.

O sinal adquirido em um experimento de ressonância ferromagnética depende da potência da microonda refletida sobre um diodo detector, responsável pela conversão em tensão elétrica. Na ressonância, Q muda por uma quantidade $|\Delta Q|$:

$$|\Delta Q| = Q^2 \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \eta \chi'' Q \quad (3.7)$$

² A notação χ'' para a susceptibilidade magnética será discutida ainda nesta seção

Uma mudança $\Delta(1/Q)$ no fator de qualidade, implica numa alteração ΔR na potência da microonda refletida:

$$\Delta R = \sqrt{\Delta P/P_0} = (1/2) \eta \chi'' Q \quad (3.8)$$

Para um guia de onda de impedância Z_0 , a potência da microonda refletida será $\Delta P = \Delta U^2/Z_0$. Assim, utilizando a equação 3.8, a tensão elétrica de saída será:

$$\Delta U = (1/2) \eta \chi'' Q \sqrt{P_0 Z_0} \quad (3.9)$$

Vimos, portanto, que o sinal da FMR é diretamente proporcional à susceptibilidade magnética da amostra. Tal grandeza depende de propriedades físicas como a magnetização, anisotropia, tempo de relaxação, entre outras. Além disso, é tratada como uma grandeza complexa, sendo a parte imaginária (χ'') associada diretamente à absorção de microondas e a parte real (χ') associada à dispersão. Podemos representar as componentes da susceptibilidade por [38]:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (3.10a)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (3.10b)$$

onde T_2 é chamado de tempo de relaxação transversal e χ_0 é a susceptibilidade magnética estática.

A figura 3.2 ilustra o comportamento de ambas as componentes da susceptibilidade em função de $(\omega_0 - \omega) T_2$. Normalmente, o que se faz em um experimento de FMR é manter a frequência (ω_0) da microonda fixa e variar o campo magnético. Então, usando a relação $\omega_0 = \gamma H_0$, reescrevemos a equação 3.10 em função do campo magnético (H) aplicado:

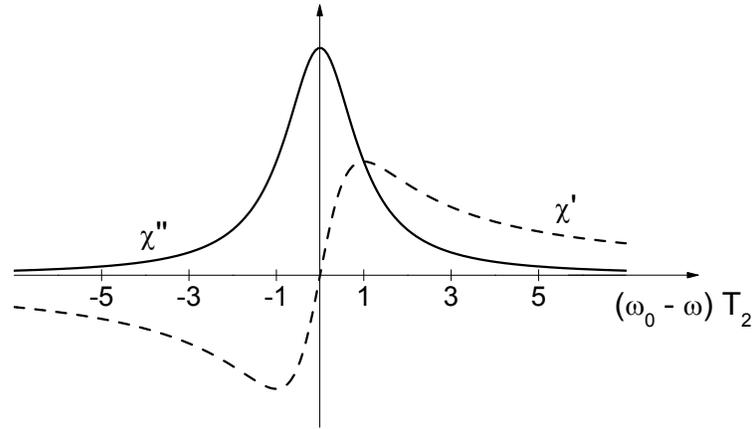


Figura 3.2: Componentes real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade magnética.

$$\chi'(H) = \frac{\chi_0 H_0}{2 \Delta H_0} \frac{x}{1+x^2} \quad (3.11a)$$

$$\chi''(H) = \frac{\chi_0 H_0}{2 \Delta H_0} \frac{1}{1+x^2} \quad (3.11b)$$

onde $x = \frac{H_0 - H}{\Delta H_0}$ e $\Delta H_0 = \frac{1}{\gamma T_2}$.

A grandeza ΔH_0 é denominada largura de linha da ressonância. Para materiais isolantes, o sinal detectado é proporcional somente à parte imaginária da susceptibilidade magnética. Entretanto, em materiais metálicos (nosso caso), temos a contribuição de ambas as componentes, devido aos efeitos não desprezíveis, ocasionados pela presença de elétrons de condução. Isso resulta em espectros cuja forma se assemelha a dysonianas [39]. Desta maneira, determinamos a curva de ressonância S_{res} como uma contribuição algébrica de ambas as componentes (modelo mais simples):

$$S_{res} = \chi'' + \alpha \chi' \quad (3.12)$$

onde α é uma constante que representa o fator de dispersão do material. Quanto maior o seu valor mais dispersivo é o meio e mais assimétrica será a curva de ressonância.

Outros fatores, como por exemplo a eletrônica de detecção, não foram levados em consideração para determinarmos S_{res} . Sendo assim, introduzimos uma constante de proporcionalidade (A) na equação 3.12, obtendo a equação utilizada para os resultados apresentados neste trabalho. Portanto:

$$S_{res} = A \cdot \left(\frac{1}{1+x^2} + \alpha \frac{x}{1+x^2} \right) \quad (3.13)$$

O comportamento da curva de ressonância pode ser visualizado na figura 3.3, para diferentes valores de α . Podemos ver a evolução da forma da curva de uma condição totalmente absorvedora ($\alpha = 0$), para um estado em que ambos os termos contribuem para o sinal em igual peso ($\alpha = 1$). A mudança na simetria da curva é evidenciada mesmo para pequenos valores de α . Além disso, o máximo da curva sofre um deslocamento considerável. É importante lembrar que o valor de α não é limitado a 1, podendo assumir valores maiores que isso. Entretanto, o objetivo aqui é apenas ilustrar as características fundamentais da sua influência.

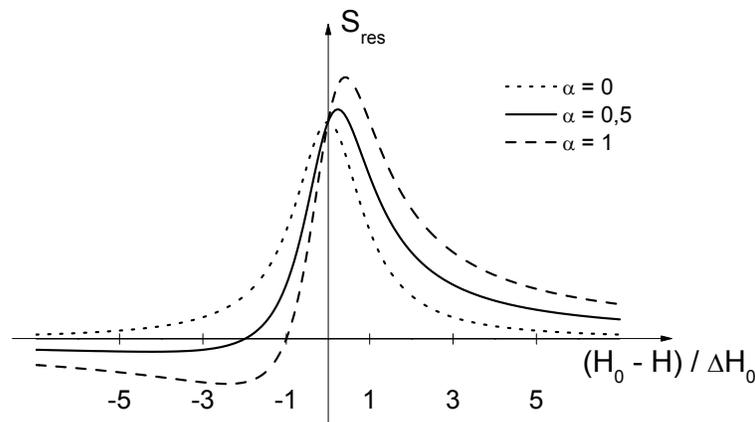


Figura 3.3: Curva de ressonância para diferentes valores de α .

3.2.3 Sinais de FMR e PM-FMR

Para se melhorar a razão sinal/ruído, utilizam-se técnicas de modulação. No caso da FMR, o procedimento usado é adicionar um campo magnético AC de pequena amplitude ao campo magnético externo. Se o tempo de varredura do campo externo for muito maior que o período de oscilação do campo AC, podemos considerá-lo estático. Além disso, a amplitude da componente modulada deve ser muito menor que a largura da linha de absorção. Desta maneira, esta detecção modulada leva à obtenção de um espectro proporcional à derivada da curva de absorção de microondas em relação ao campo magnético. Portanto, o sinal da FMR é proporcional ao $\partial\chi''/\partial H$. Um esboço deste comportamento pode ser visto na figura 3.4. Um *lock-in* fica responsável pelo processo de filtragem e amplificação do sinal adquirido.

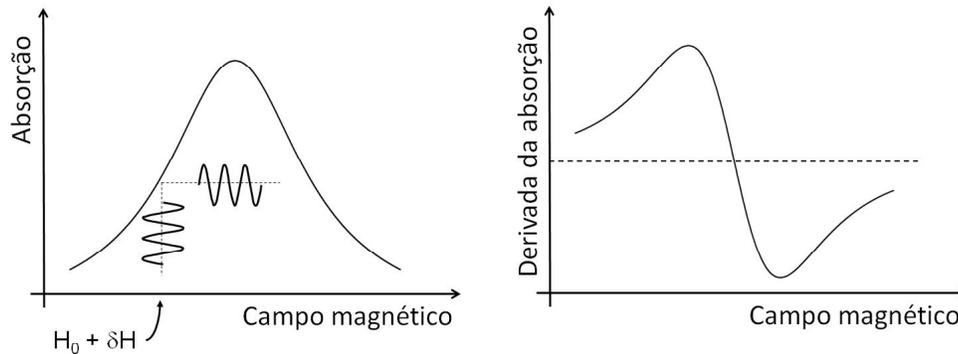


Figura 3.4: Curva típica do espectro de ressonância magnética.

Se ao invés de modularmos o campo magnético, produzimos uma oscilação na temperatura T_0 da amostra, o que teremos será o deslocamento da curva de absorção da microonda (figura 3.5). Neste caso, o espectro de ressonância adquirido será dado pela diferença entre as curvas de absorção em T_0 e $T_0 + \delta T$. A oscilação na temperatura é obtida incidindo um feixe laser modulado sobre a amostra. Este é absorvido, em parte, gerando ondas de calor e, conseqüentemente, aumentando a temperatura local. A in-

tensidade luminosa deve provocar uma alteração em T_0 muito pequena, de maneira que não afete significativamente a temperatura DC (estática) da amostra. Portanto, o sinal é proporcional ao $\partial\chi''/\partial T$.

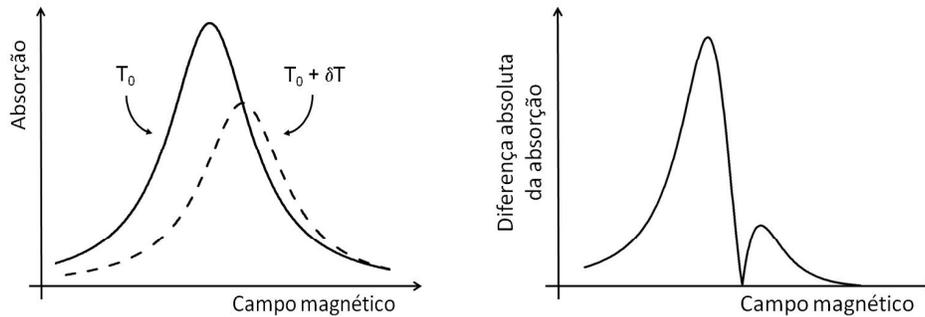


Figura 3.5: Curva típica do espectro de ressonância para uma modulação da temperatura local.

Esta técnica, conhecida como ressonância ferromagnética fototermicamente modulada (PM-FMR), permite estudar propriedades magnéticas localizadas. Esta é a principal vantagem em se realizar medidas de PM-FMR ao invés das convencionais FMR. Enquanto na FMR o campo magnético AC produzido atua em toda a amostra (obtendo-se uma contribuição média do material), na PM-FMR temos apenas a contribuição da região aquecida. O controle do tamanho dessa região (focalização do feixe) torna possível a obtenção de imagens magnéticas da superfície do material, as quais podem revelar informações de heterogeneidades produzidas pelo arranjo dos grão magnéticos, composição das fases, etc.

De modo geral, os sinais resultantes adquiridos em ambas as técnicas dependem da susceptibilidade magnética e, conseqüentemente, da magnetização da amostra. A diferença entre elas está no processo de medida. Na FMR a temperatura está fixa durante a aquisição e a modulação é definida pelo campo magnético. O processo inverso ocorre no caso da PM-FMR. A tabela 3.2 apresenta um resumo da dependência dos sinais obtidos por ambas as técnicas com relação à magnetização.

| | | |
|--------|---|--|
| FMR | ⇒ | $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ |
| PM-FMR | ⇒ | $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ |

Tabela 3.2: Dependência do sinal com a magnetização.

3.2.4 Simulação dos sinais de FMR e PM-FMR: influência dos parâmetros

Vimos, nas seções anteriores, as particularidades de cada experimento (FMR e PM-FMR) e a relação com os parâmetros característicos da ressonância magnética (campo de ressonância, largura de linha, coeficiente de dispersão, etc). Embora, tenhamos descrito o comportamento do sinal obtido experimentalmente, não comentamos a influência que uma alteração nos parâmetros exerce sobre o espectro observado. Sendo assim, apresentaremos nesta seção uma idéia sucinta sobre tal fato.

Como em um experimento de ressonância ferromagnética convencional o que obtemos de fato é a derivada da curva de absorção de microondas em relação ao campo magnético, o sinal da FMR (S_{FMR}), então, será dado pela derivada da equação 3.13:

$$S_{\text{FMR}} = \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial H} \propto \frac{-2x + \alpha(1 - x^2)}{(1 + x^2)^2} \quad (3.14)$$

lembrando que definimos $x = (H_0 - H)/\Delta H_0$.

A figura 3.6 mostra o comportamento do sinal simulado da FMR. Como o comportamento dos parâmetros H_0 , ΔH_0 e A já são bem conhecidos em um experimento de ressonância, escolhemos mostrar apenas a relação entre o sinal e o coeficiente de dispersão (α), para $\alpha = 0, 0,5, 1$ e 2 . Os espectros foram obtidos através da equação 3.14

adotando os seguintes valores: $H_0 = 2 \text{ kOe}$, $\Delta H_0 = 0,5 \text{ kOe}$ e $A = 1$. A reta ao longo dos espectros marca a linha de base (eixo zero). Fica evidente a mudança na simetria da curva mesmo para pequenos valores de α . Além disso, a intensidade do pico positivo aumenta consideravelmente com o aumento de α , em comparação ao pico negativo que, de certa forma, se mantém constante. É importante comentar que a simetria da curva basicamente depende se, para uma dada temperatura, a amostra está na fase ferromagnética ou na paramagnética.

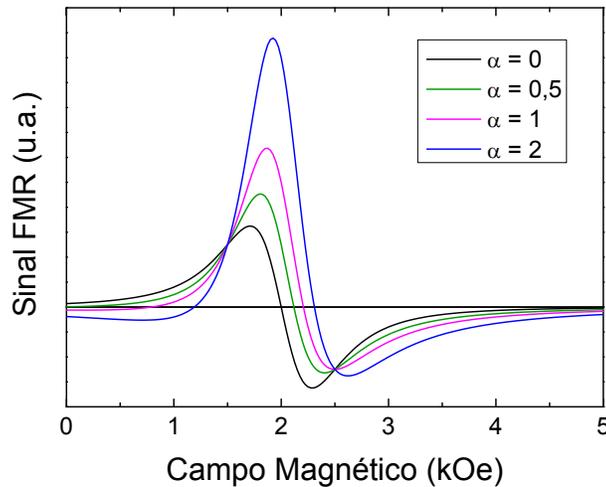


Figura 3.6: Simulação do espectro de FMR obtido para diferentes valores do coeficiente de dispersão.

O sinal da PM-FMR tem relação com a influência que uma mudança de temperatura, mesmo que pequena, exerce sobre a amostra. Vimos que o efeito da temperatura é o de deslocar a ressonância para campos mais altos (figura 3.5). Embora a mudança na temperatura da amostra seja muito pequena quando incidimos um feixe laser sobre a mesma, os parâmetros característicos para essa nova situação não são mais os mesmos. O sinal adquirido é, de fato, a diferença absoluta entre o espectro principal e o espectro deslocado pela alteração de temperatura. Sendo assim, o sinal da PM-FMR ($S_{\text{PM-FMR}}$) é dado pela equação 3.13, com relação às temperaturas T_1 e $T_2 > T_1$:

$$S_{\text{PM-FMR}} = |S_{\text{res},1} - S_{\text{res},2}| = \left| A_1 \left(\frac{1}{1+x_1^2} + \alpha_1 \frac{x_1}{1+x_1^2} \right) - A_2 \left(\frac{1}{1+x_2^2} + \alpha_2 \frac{x_2}{1+x_2^2} \right) \right| \quad (3.15)$$

onde $x_i = (H_{0,i} - H)/\Delta H_{0,i}$ e $i = 1, 2$.

O comportamento do sinal simulado da PM-FMR pode ser visto na figura 3.7. Os espectros foram obtidos através da equação 3.15 adotando os seguintes valores para o espectro principal: $H_{01} = 2 \text{ kOe}$, $\Delta H_{01} = 0,5 \text{ kOe}$, $\alpha_1 = 0$ e $A_1 = 1$. O efeito da temperatura foi simulado pela variação nos parâmetros em 10%, respeitando o comportamento geral dos mesmos. Para simplificar a análise, mantivemos fixo o valor do coeficiente de dispersão no conjunto de curvas apresentadas. Sendo assim, os valores dos parâmetros

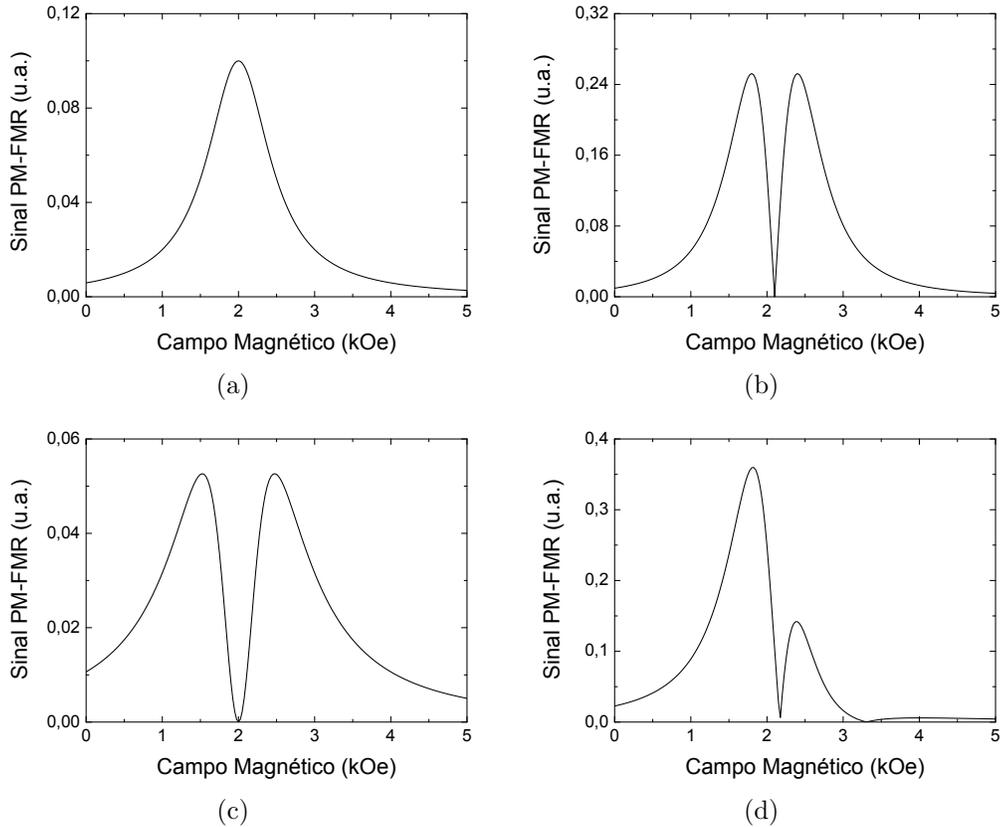


Figura 3.7: Simulação do espectro de PM-FMR obtido considerando variações nos parâmetros de 10%.

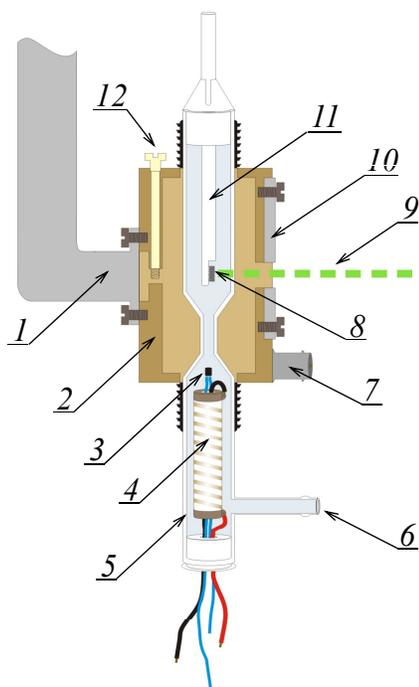
adotados para o espectro deslocado foram: $H_{02} = 2,2 \text{ kOe}$, $\Delta H_{02} = 0,45 \text{ kOe}$, $\alpha_2 = 0$ e $A_2 = 0,9$. As curvas (a), (b) e (c) na figura 3.7 representam as variações individuais de A , H_0 e ΔH_0 , respectivamente. É claro que mais de um parâmetro é alterado ao mesmo tempo. Exemplificamos tal fato através do espectro observado em 3.7(d) quando alteramos todos os três parâmetros. De modo geral, vemos que a forma da curva depende de como os parâmetros variam com a temperatura, passando da situação em que temos apenas um pico, para a situação em que temos dois (e até mesmo três) picos com intensidades diferentes.

3.3 Aspectos Experimentais

Os resultados de FMR foram obtidos usando um espectrômetro de ressonância eletrônica de spin Varian E-12 (figura 3.8) equipado com uma ponte de microondas operando na banda X (9-10 GHz). Uma *klystron* foi utilizada como fonte de radiação de micro-onda. A microonda gerada foi conduzida por um guia de ondas retangular até a cavidade ressonante, onde a amostra era alojada. Podemos ver a cavidade em maiores detalhes na figura 3.9. A referência [34] discute em detalhes o papel de cada um dos componentes presentes em um equipamento (comercial ou não) de ressonância, desde a geração da micro-onda, até a detecção em si. Aqui, apenas descrevemos as características do controle externo utilizado durante a execução deste trabalho. O campo magnético alternado tinha 32 Oe pico-a-pico, com frequência de modulação de 100 kHz, produzido por um par de bobinas adjacentes a uma cavidade ressonante retangular (modo TE_{102}) e paralelo ao campo magnético estático. O controle de temperatura foi feito por um LakeShore (modelo DRC-91CA) usando fluxo de nitrogênio gasoso resfriado, um sensor de temperatura PT-100 e um resistor como fonte de calor (10 Ω a 300 K). A montagem experimental para a PM-FMR consiste em uma modificação da convencional FMR. Nesse caso, o campo



Figura 3.8: Espectrômetro de Ressonância Eletrônica de Spin, Varian E-12.



1. Guia de onda
2. Caverna
3. Sensor de temperatura
4. Resistência
5. Tubo de quartzo
6. Entrada do fluxo de N_2 gasoso
7. Controle do campo AC
8. Amostra
9. Feixe laser
10. Janela frontal
11. Bastão de quartzo
12. Controle da íris

Figura 3.9: Detalhe da caverna.

magnético AC é substituído por um feixe laser modulado ao qual a amostra é exposta. A absorção de luz alternada produz uma oscilação de temperatura que modula a ressonância magnética através da dependência dos parâmetros magnéticos da amostra com a mesma. A oscilação de temperatura foi produzida por um laser de Ar^+ (Lexel model 95) operando em $514,5 \text{ nm}$, e passando por um modulador acústico óptico. A parede da frente da cavidade foi substituída por outra com um furo por onde o feixe laser passava. A potência luminosa sobre a superfície da amostra foi de 35 mW e a da microondas foi 1 mW . O sinal foi analisado por um amplificador lock-in Stanford, modelo SR830, para frequências menores que 100 kHz . Para frequências acima de 100 kHz , utilizamos um lock-in EG&G, modelo 5202. Ambas as medidas, FMR e PM-FMR, foram feitas varrendo-se o campo magnético DC desde zero até 10 kOe , paralelo à superfície da amostra. Os dados foram registrados em 2 min para as medidas de FMR e em 4 min para o caso da PM-FMR. Todas as medidas foram feitas no intervalo de temperatura entre 240 K e 320 K .

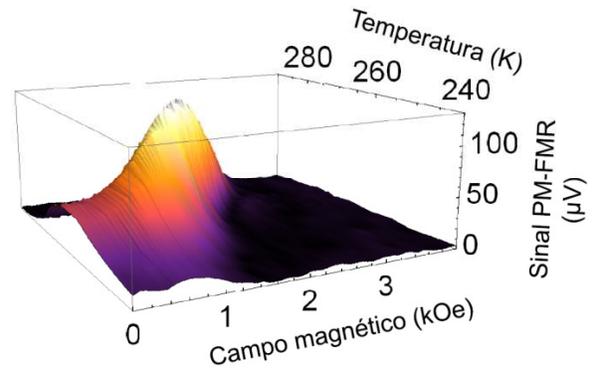
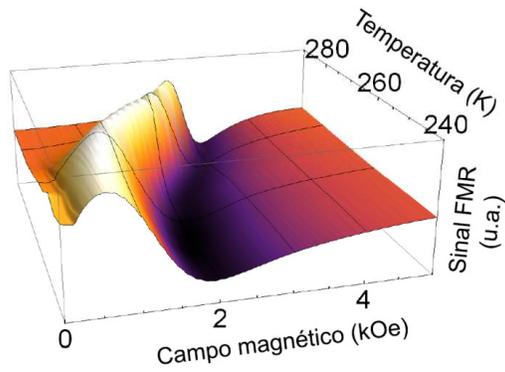
A referência [40] comenta sobre a detecção acústica de ressonâncias magnéticas, uma outra variação possível da ressonância convencional. O autor explora detalhes sobre as diferenças observadas entre a detecção acústica e convencional da ressonância.

3.4 Resultados

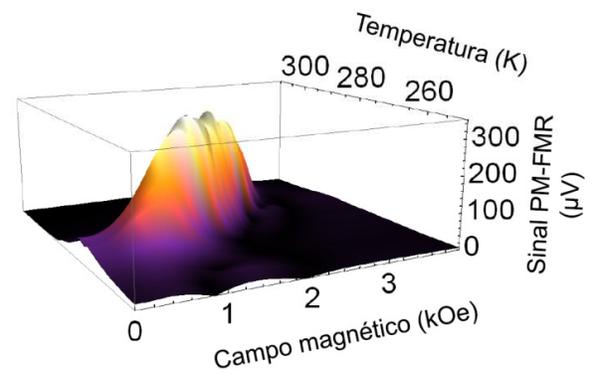
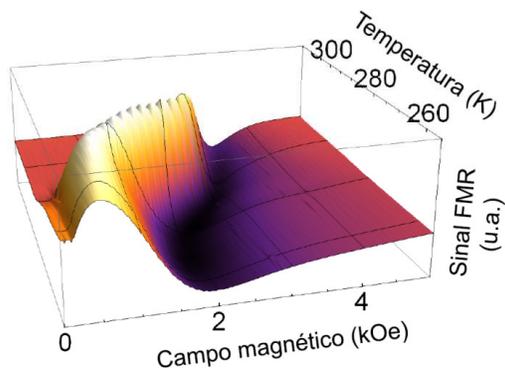
3.4.1 Resultados da FMR e PM-FMR

A figura 3.10 mostra o comportamento dos sinais da FMR (coluna 1) e da PM-FMR (coluna 2) para a amostra de $3 \mu\text{m}$ depositada sobre quartzo, para os diferentes tratamentos térmicos. Os mapas foram obtidos em função da temperatura e do campo magnético. No caso da PM-FMR, os resultados correspondem à frequência de modulação de 5 kHz . Em ambos os casos, a contribuição para o sinal medido é devido apenas ao filme de gadolínio, pois o substrato de quartzo é um material isolante e não-magnético. A tempe-

- Sem Tratamento



- Tratamento a 300 °C



- Tratamento a 500 °C

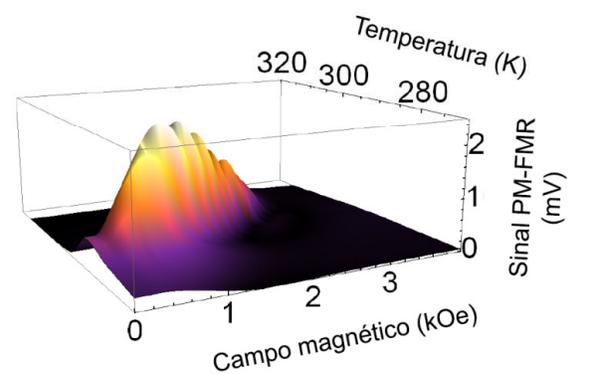
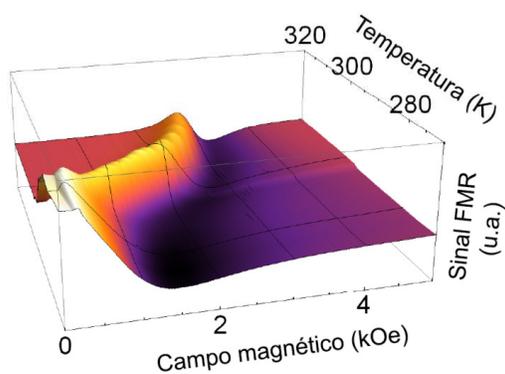


Figura 3.10: Sinal da FMR (coluna 1) e da PM-FMR (coluna 2) para a amostra de 3 μm depositada sobre quartzo para os diferentes tratamentos térmicos.

ratura da transição de fase magnética ocorreu para valores próximos aos da tabela 3.1, as quais foram obtidas através das medidas de magnetização.

O sinal da FMR (coluna 1) apresenta as características comentadas anteriormente (abordagem teórica). Através da evolução das curvas de ressonância e da mudança na assimetria do espectro é possível observar a região onde ocorre a transição da fase ferromagnética para a paramagnética. Com o aumento da temperatura, a ressonância deslocase para campos mais altos. Além disso, a largura de linha diminui e a simetria é, de certo modo, resgatada.

A amplitude do sinal da PM-FMR pode ser vista na coluna 2. Para uma dada temperatura, o valor em amplitude cresce passando por um máximo, voltando a diminuir até extinguir-se. Esta característica ocorre devido ao sinal da PM-FMR ser dado pela diferença entre duas curvas de absorção relacionadas com a temperatura. Um segundo e até mesmo um terceiro pico podem ser observados, mas não tão evidentes, quando as duas curvas de absorção se cruzam. Além disso, o pico principal desloca-se para campos magnéticos maiores quando a temperatura aumenta e é máximo próximo da transição de fase magnética. Portanto, é mais fácil identificar a transição pelas curvas da PM-FMR do que pelas da FMR. Comportamento semelhante foi observado nas amostras de $1 \mu m$ depositada sobre quartzo, tanto para as medidas da FMR, quanto para as da PM-FMR.

O campo de ressonância magnética (H_0) e a largura da linha (ΔH_0) foram obtidos em função da temperatura, a partir do ajuste do espectro de FMR pela equação 3.14. A figura 3.11 mostra um exemplo do ajuste realizado em $270 K$ para a amostra de $3 \mu m$ depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico. Como podemos ver, há uma boa concordância entre os dados experimentais (símbolos) e a teoria (linha contínua). Sendo assim, a expressão teórica adotada foi suficiente para os propósitos deste trabalho, apesar de existirem outros mais sofisticados.

Ainda sobre a figura 3.11, é possível verificar a forma assimétrica do espectro adquirido

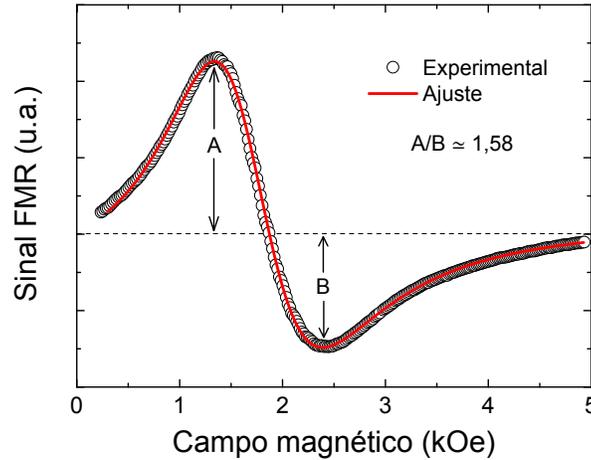


Figura 3.11: Exemplo de ajuste para o espectro obtido para a FMR

pela razão A/B entre os valores máximo e mínimo do sinal. Neste caso específico, a relação A/B foi de aproximadamente 1,58. Embora o valor seja próximo do limite para uma curva totalmente simétrica ($A/B = 1$), o termo de dispersão já foi necessário na equação de ajuste. Como vimos, a assimetria do espectro está associada ao caráter metálico da amostra. O valor de A/B próximo de 1, significa que o tempo que os elétrons levam para se difundir ao longo de uma profundidade de penetração característica (*skin depth*) é muito maior que o tempo de relaxação do elétron (interação *spin-rede* e *spin-spin*) [34].

O comportamento dos parâmetros pode ser visto na figura 3.12. Podemos observar que o campo de ressonância magnética (a) aumenta na transição de fase, desde centenas de Oe na fase ferromagnética para próximo de $3,0 kOe$ na paramagnética. Ao mesmo tempo, a largura de linha (b) decresce de aproximadamente $1,2 kOe$ para $0,5 kOe$. Em adição, a temperatura de tratamento desloca as curvas H_0 vs. T e ΔH_0 vs. T para temperaturas mais altas. Comportamento similar foi encontrado para as amostras de $1 \mu m$. O pico em ΔH_0 observado para a amostra de $3 \mu m$ tratada a $500 ^\circ C$ (região circulada) não está completamente entendido. Acreditamos que o “fenômeno” seja puramente matemático e não físico. O ajuste do espectro de ressonância para esta amostra

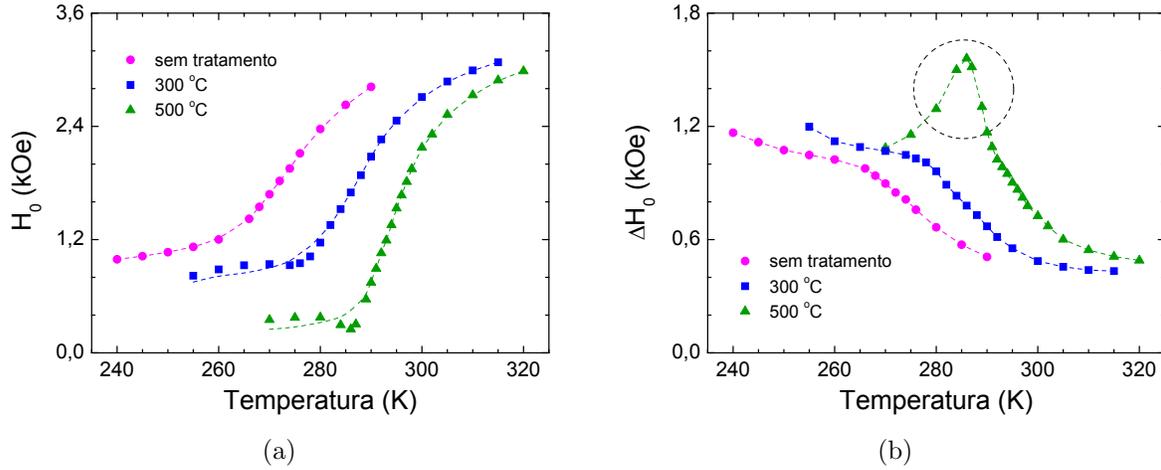


Figura 3.12: Campo (a) e largura (b) da ressonância em função da temperatura para a amostra de $3 \mu\text{m}$ depositada sobre quartzo.

não é de boa qualidade em baixas temperaturas. Nessa situação, o campo de ressonância é muito próximo de zero e os parâmetros são determinados considerando somente parte do espectro. Isso compromete os valores absolutos obtidos para os mesmos.

Usando os valores dos parâmetros, H_0 e ΔH_0 , obtidos do ajuste dos dados da FMR e sua dependência com a temperatura, foi possível simular o sinal da PM-FMR. Um exemplo disto está mostrado na figura 3.13 em 270 K para a amostra de $3 \mu\text{m}$ depositado sobre o substrato de quartzo e sem tratamento térmico. Aqui, é possível observar a presença dos outros dois picos, como comentado anteriormente. Novamente, obtemos uma boa concordância entre a curva simulada (linha contínua) e o espectro experimental (símbolos). Além disso, as duas mudanças de 180 graus na fase do sinal (linha pontilhada) indicam os pontos exatos em que as curvas de absorção se cruzam, levando ao desaparecimento da amplitude do sinal.

A comparação entre o campo de ressonância, H_0 , obtido do ajuste dos dados da FMR, e a posição do pico principal da PM-FMR é apresentada na figura 3.14(a). Tomamos como exemplo a amostra de $3 \mu\text{m}$ e sem tratamento térmico. Ambos os resultados são equiva-

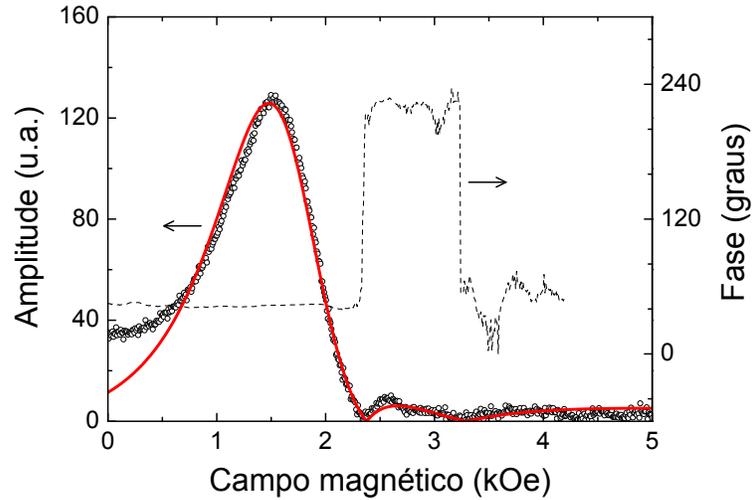


Figura 3.13: Simulação (linha contínua) da amplitude do sinal da PM-FMR em 270 K para a amostra de $3 \mu\text{m}$ sem tratamento térmico, depositada sobre quartzo. Os símbolos representam a amplitude e a linha tracejada a fase do sinal adquirido experimentalmente.

lentes para temperaturas acima da transição. A diferença observada antes da transição está associada à forma da curva de absorção. Nós podemos ver na figura 3.14(b) a mu-

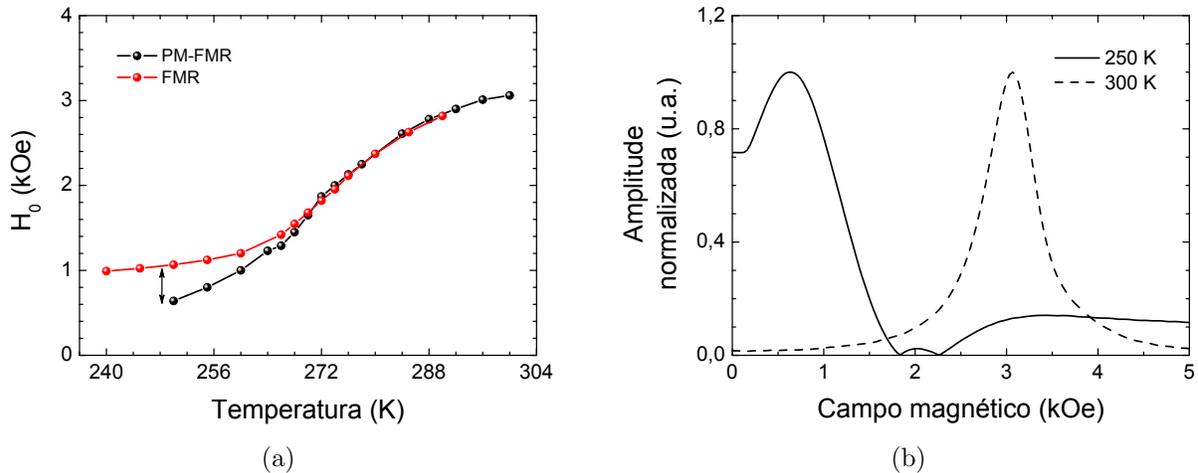


Figura 3.14: (a) Comparação entre a FMR e a PM-FMR para o campo de ressonância em função da temperatura e (b) Amplitude normalizada do sinal da PM-FMR para as regiões ferro e paramagnética. Ambos os resultados são para a amostra de $3 \mu\text{m}$ e sem tratamento térmico, depositada sobre quartzo.

dança do comportamento do sinal da fase ferromagnética a 250 K (linha contínua) para a paramagnética a 300 K (linha pontilhada). Na fase ferromagnética, a curva de absorção é deslocada com o aumento de temperatura induzida pelo laser (ver como exemplo a figura 3.5). Esse deslocamento provoca o cruzamento delas e, portanto, o aparecimento dos outros dois picos no espectro medido. Sendo assim, o máximo sinal não ocorre na mesma condição em que a absorção é máxima. O mesmo não ocorre na fase paramagnética. Nesse caso, temos apenas uma atenuação na curva de absorção quando o laser atinge a superfície da amostra e um único pico é observado. Portanto, o máximo sinal e a máxima absorção coincidem.

A figura 3.15 mostra a correlação entre o sinal da PM-FMR e os dados de magnetização. O máximo valor do espectro da PM-FMR para cada temperatura é dado em função da temperatura, para as seis amostras investigadas, todas depositadas sobre quartzo (parte superior). A derivada normalizada da magnetização com relação à temperatura, $\partial M/\partial T$, também pode ser vista na mesma figura para uma comparação (parte inferior), mostrando a temperatura da transição em seus mínimos. Como podemos ver, os picos normalizados da PM-FMR apresentam um máximo valor próximo de T_c . Adicionalmente, existe um deslocamento da temperatura da transição para valores mais altos e um estreitamento da transição aumentando a temperatura do tratamento térmico. Isto está provavelmente associado ao processo de deposição, o qual pode induzir uma heterogeneidade no filme como um todo. Durante o processo de deposição, temos a formação de “pequenas ilhas” de diversos tamanhos e distribuídas no filme todo. Além disso, T_c é ligeiramente menor para as amostras de 1 μm do que as de 3 μm . Para o maior valor da temperatura de tratamento térmico, T_c é similar ao material em *bulk* em ambas as espessuras. Portanto, 500 °C foi suficiente para homogeneizar a estrutura atômica do filme.

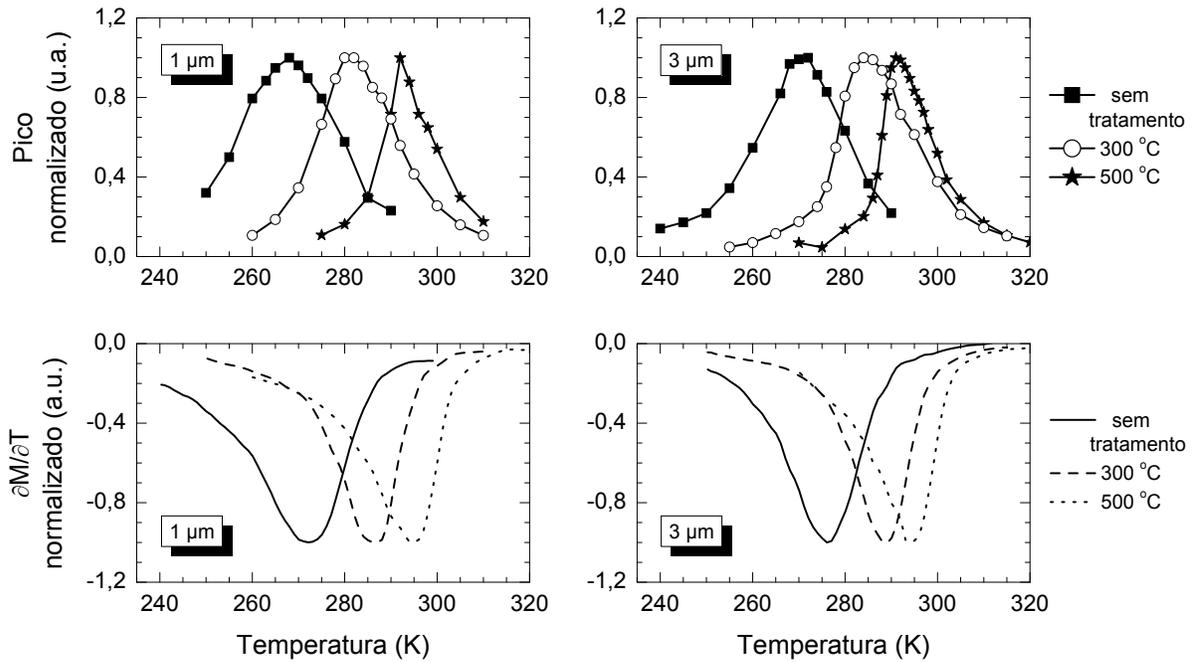


Figura 3.15: Comparação entre o pico normalizado da amplitude do sinal da PM-FMR e a derivada da magnetização com relação à temperatura para o conjunto de amostras depositadas sobre quartzo.

3.4.2 Influência do Substrato

Todos os resultados apresentados anteriormente foram para o conjunto de amostras depositadas sobre o substrato de quartzo. Filmes finos de Gd também foram depositados sobre substrato de Si. Embora de substratos diferentes, os filmes foram depositados ao mesmo tempo no processo de preparação. Entretanto, não foi possível realizar um estudo completo para estas amostras, semelhante às de substrato de quartzo, porque a absorção de luz pelo silício cria portadores livres, contribuindo para o sinal detectado. A figura 3.16(a) mostra a amplitude do sinal da PM-FMR detectado em 295 K para duas frequências, 100 kHz e 1 MHz. Neste caso, a amostra foi a de 3 μm sem tratamento térmico. Podemos observar a existência de um sinal fotomodulado, independente do campo magnético, superposto ao sinal ressonante do Gd (região circundada), com ordem de grandeza 25 vezes menor. Esse sinal de fundo prevaleceu mesmo para frequências mais

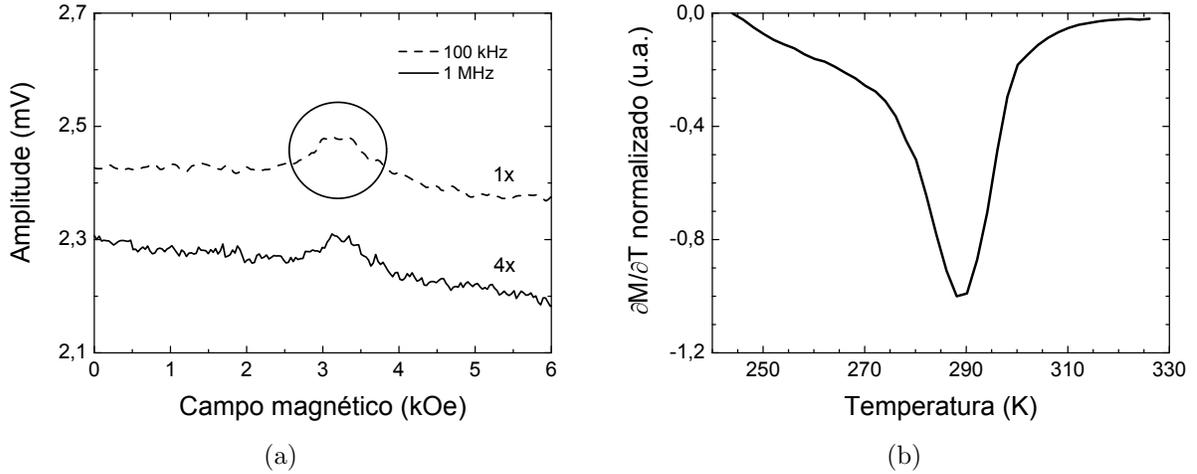


Figura 3.16: (a) Amplitude do sinal da PM-FMR em 295 K para a amostra de 3 μm depositada sobre Si e sem tratamento térmico e (b) $\partial M/\partial T$ normalizado para um campo magnético aplicado de 200 Oe para a mesma amostra.

altas. À medida que o período da modulação fica menor que o tempo de recombinação dos portadores (dezenas de μs para o Si [41]) a amplitude de oscilação da densidade destes vai sendo reduzida. Ao mesmo tempo, o sinal da ressonância diminui com a frequência e, de certa maneira, um fato compensa o outro, prevalecendo ainda o sinal fotoinduzido.

Medidas de magnetização permitiram confirmar o deslocamento da transição para temperaturas mais altas, quando utilizamos silício como substrato. Tal fato está exemplificado na figura 3.16(b). Este gráfico mostra a derivada do momento magnético com relação à temperatura, para a amostra de 3 μm depositada sobre o substrato de Si e sem tratamento térmico. Mesmo para a amostra sem tratamento, a temperatura de transição, por volta de 290 K, aproxima-se do valor obtido para o material em bulk (294 K). Isso ocorre pois os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato são mais próximos entre si para o caso do silício do que para o quartzo. Em termos de valores a 293 K: $\alpha_{\text{Gd}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{\text{quartz}} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]. Desta maneira, um melhor arranjo na estrutura atômica do filme é favorecido pela deposição sobre o substrato de Si.

3.4.3 Influência da Freqüência de Modulação

3.4.3.1 Perfil de Profundidade

Quando a luz é absorvida pela superfície dos filmes, ondas térmicas são geradas e propagam-se ao longo do meio até uma distância efetiva, denominada comprimento de difusão térmica, μ_d . Esta distância depende da difusividade térmica do meio, α , e da freqüência de modulação da luz, f . A relação entre estas grandezas é dada por $\mu_d = \sqrt{\alpha/\pi f}$. Então, quanto maior a freqüência, menor o valor de μ_d e mais superficial será a região que contribuirá para o sinal detectado. Esta ferramenta é útil na obtenção do perfil de profundidade, a qual permite investigar possíveis mudanças na estrutura atômica ao longo do filme.

A figura 3.17 mostra a amplitude normalizada do sinal da PM-FMR a 270 K para a amostra de 3 μm depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico, para diferentes freqüências. O valor médio da difusividade térmica do gadolínio em bulk obtido da lite-

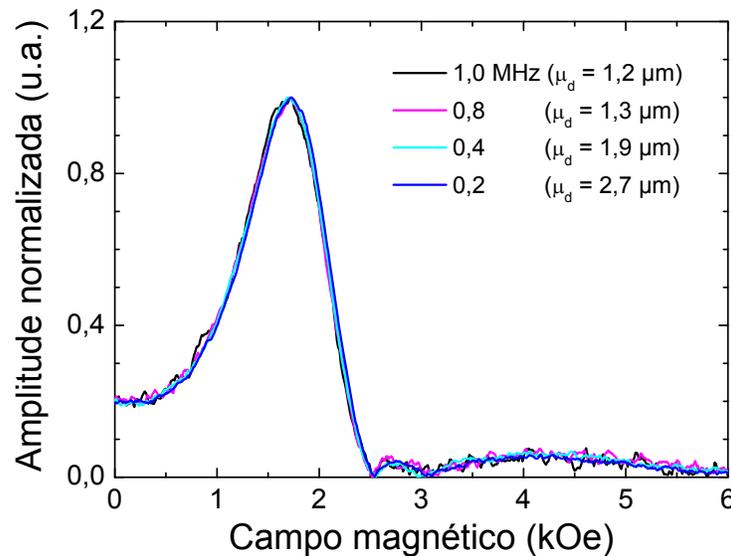


Figura 3.17: Amplitude normalizada do sinal da PM-FMR em 270 K para diferentes freqüências de modulação. As curvas apresentadas são para a amostra de 3 μm depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico.

ratura [43–46], $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, foi usado para estimar seus respectivos comprimentos de difusão térmica. Vemos que a forma da curva é preservada com o aumento da frequência, mesmo para a mais alta (1 MHz), quando apenas aproximadamente metade do filme contribui para o sinal detectado.

O fato de que o aumento da frequência não afeta a dependência do sinal é confirmado pela figura 3.18: em 3.18(a) mostramos o comportamento da posição do pico principal do sinal da PM-FMR e em 3.18(b) o pico da amplitude normalizada. Ambos os gráficos são apresentados em função da temperatura, para várias frequências de modulação. Esses resultados se referem à amostra de $3 \mu\text{m}$ depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico. Novamente, vemos que não existem diferenças com relação ao aumento da frequência. A explicação para tal fato é a mesma que ocorre para o deslocamento da temperatura de transição. Como comentamos anteriormente, durante o processo de deposição, induzimos uma heterogeneidade no filme devido à formação de “pequenas ilhas”. Estas ilhas possuem diversos tamanhos e estão distribuídas por todo o filme, inclusive na superfície. Assim, mesmo com o aumento da frequência e, portanto, uma contribuição mais superfi-

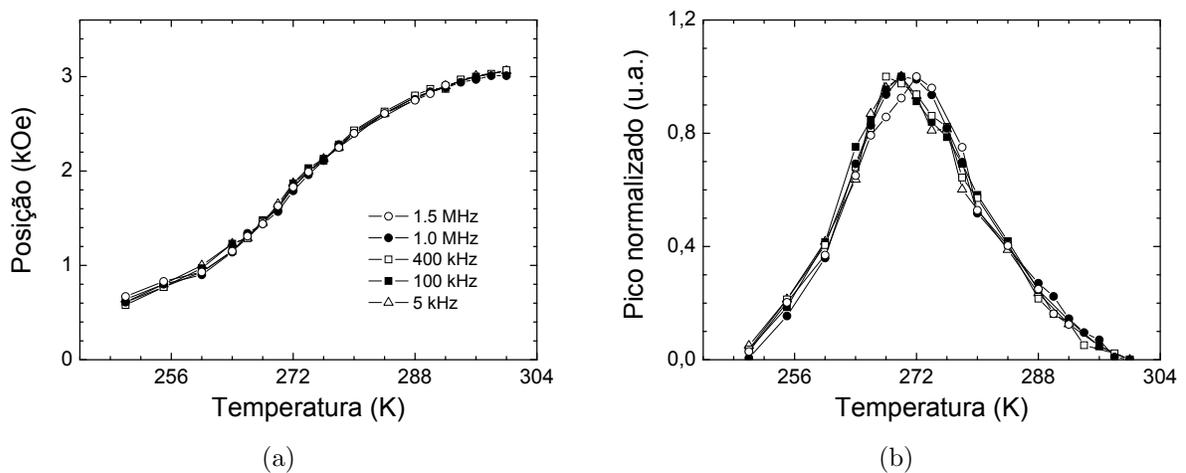


Figura 3.18: Posição do pico principal (a) e pico normalizado (b) do sinal da PM-FMR em função da temperatura, para várias frequências de modulação. A amostra em questão é a de $3 \mu\text{m}$ depositada sobre quartzo e sem tratamento térmico.

cial, o sinal detectado é devido à uma média de regiões com propriedades distintas. Desta maneira não temos alterações nos resultados obtidos em relação ao perfil de profundidade.

3.4.3.2 Espessura do Filme

O sinal da PM-FMR detectado é proporcional à média do aumento de temperatura ao longo do filme, definida por:

$$\bar{T} = \frac{1}{L} \int_0^L T(x) dx \quad (3.16)$$

onde L é a espessura do filme e $T(x)$ é a temperatura em função da profundidade.

A função $T(x)$ é obtida resolvendo-se a equação de difusão de calor para dois meios com absorção superficial. A solução encontrada para este caso é dada por (Apêndice A.3):

$$T(x) = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left\{ \frac{e^{-\sigma_1 L} (1-b) e^{+\sigma_1 x} + e^{+\sigma_1 L} (1+b) e^{-\sigma_1 x}}{e^{+\sigma_1 L} (1+b) - e^{-\sigma_1 L} (1-b)} \right\} \quad (3.17)$$

onde k_1 é a condutividade térmica do filme, σ_1 é o coeficiente complexo de difusão térmica, definido como $(1+i)/\mu_d$, e b é a razão entre a efusividade térmica do substrato e a do filme.

Assim, a temperatura média é obtida utilizando as equações 3.17 e 3.16. Teremos:

$$\bar{T} = \frac{I_0}{L k_1 \sigma_1^2} \left\{ \frac{(1-b)(1 - e^{-\sigma_1 L}) - (1+b)(1 - e^{+\sigma_1 L})}{(1+b)e^{+\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right\} \quad (3.18)$$

Desta maneira, o sinal da PM-FMR depende da espessura do filme, da frequência de modulação e das propriedades térmicas da amostra, como a difusividade e condutividade térmicas. Então, uma varredura em frequência permite obter a espessura do filme através do ajuste dos dados pela equação 3.18. Por este modelo, esperamos que a amplitude do

sinal decresça com $f^{-1/2}$ em baixas frequências e com f^{-1} em altas. A figura 3.19 nos dá um exemplo desta varredura feita em temperatura ambiente para a amostra de $3 \mu m$ sobre quartzo e tratada termicamente a $500 \text{ }^\circ C$. Como podemos ver, os comportamentos esperados estão em bom acordo com os dados experimentais. A discrepância observada por volta de 1 MHz é, provavelmente, devida à resposta do sensor de microondas não ser linear nesta região.

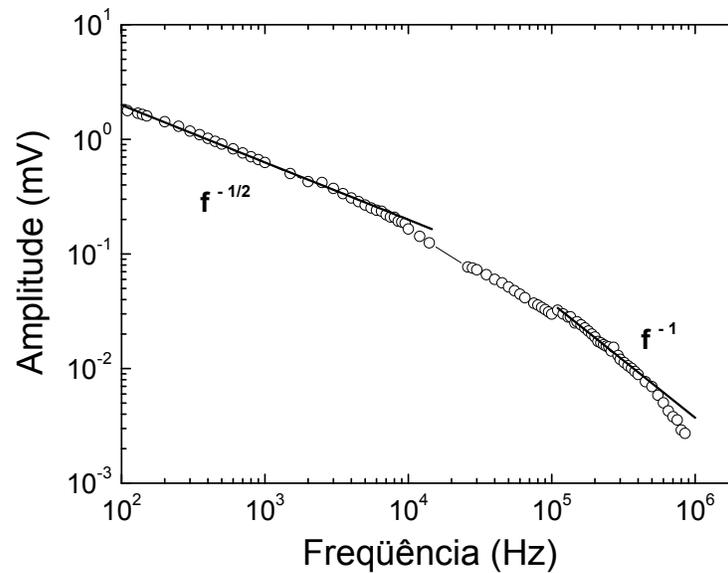


Figura 3.19: PM-FMR vs. frequência de modulação.

Capítulo 4

Conclusões Gerais e Perspectivas

Neste trabalho exploramos a utilização da detecção acústica na investigação do efeito magnetocalórico. A metodologia adotada permitiu a completa caracterização do efeito, tanto da variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), quanto da variação isotérmica de entropia (ΔS_T). Um dos resultados obtidos foi a determinação do ΔT_{ad} sem nenhuma aproximação, a partir da construção das curvas adiabáticas. Estes mesmos resultados confirmaram a eficácia do método proposto em outro trabalho [12] para obter o ΔT_{ad} diretamente a partir da integração das curvas magnetoacústicas.

O resultado mais expressivo com a técnica foi a determinação do ΔS_T . Embora seja necessário a realização de medidas complementares (calor específico e/ou magnetização), a técnica traz vantagens sobre os métodos tradicionais. Citamos como exemplo a obtenção do calor específico apenas a campo nulo, eliminando, assim, problemas relacionados aos torques magnéticos aos quais a amostra está sujeita quando aplicamos campos magnéticos sobre estes materiais.

Quanto ao estudo em filmes finos magnéticos, destacamos a importância dos avanços obtidos com a ressonância ferromagnética fototermicamente modulada. Utilizada com êxito, a técnica traz novas possibilidades de aplicação. A fácil identificação da temperatura

de transição de fase magnética pode ser uma delas, quando falamos de materiais pouco massivos (filmes finos por exemplo). A alta sensibilidade da técnica permitiu a análise dos efeitos da temperatura de tratamento térmico e da espessura do filme depositado. Além disso, a técnica pode ser explorada na análise do perfil de profundidade e na determinação da espessura do filme.

Como perspectiva de trabalho, sugerimos a utilização da magnetoacústica na caracterização de materiais que apresentam transição de fase de primeira ordem, em especial compostos que possuam efeitos magnetocalóricos denominados “gigantes” e/ou “colossais”. Como exemplo, citamos os compostos de MnAsFe. Trabalhos sobre MnAs mostraram um efeito magnetocalórico colossal na determinação da variação de entropia isotérmica (ΔS_T), quando os mesmos foram submetidos à diferentes pressões hidrostáticas. Além disso, a aplicação de pressão deslocou a transição para temperaturas mais baixas. Resultados similares a estes podem ser obtidos com a inserção de ferro no material, onde o efeito da pressão é exercido por uma pressão química da própria estrutura do composto. A magnetoacústica atuaria determinando com êxito a variação adiabática de temperatura (ΔT_{ad}) desses materiais, bem como a confirmação do efeito com respeito ao ΔS_T . Além disso, o efeito colossal pode estar associado ao protocolo de realização da medida experimental. Nesse caso, a magnetoacústica poderia fornecer resultados importantes entre diferentes protocolos.

Por fim, apontamos a utilização da PM-FMR no estudo de filmes finos magnéticos. Acreditamos que a técnica seja de grande importância na investigação das propriedades magnéticas localizadas dessa classe de materiais. Imagens da superfície do material permitiriam a identificação de defeitos, além de revelar informações sobre a composição estrutural do filme, como por exemplo, a coexistência de fases distintas e o perfil de camadas (*layers*). Além disso, a própria magnetoacústica poderia ser utilizada no estudo desses materiais no que se diz respeito ao efeito magnetocalórico e à determinação do

ΔT_{ad} , a qual é limitada pelos métodos tradicionais pelo fato das amostras possuírem pouca quantidade de material. Existe um crescente interesse no desenvolvimento de microrefrigeradores para serem utilizados em dispositivos eletrônicos [51,52]. Nesse contexto, o efeito magnetocalórico em conjunto com a magnetoacústica poderiam servir como base para novas perspectivas de aplicação para os filmes finos.

Apêndices

A.1 Calor específico: método da relaxação térmica

Existem diferentes métodos pelos quais se pode obter o valor absoluto do calor específico de um dado material. As condições experimentais, a quantidade de amostra, entre outros, são características que determinam qual o método mais indicado. Aqui, comentamos um deles: o método da relaxação térmica.

Neste método, a amostra é colocada sobre uma plataforma (porta-amostra), a qual é sustentada por pequenos fios elétricos. Além disso, acopla-se um sensor de temperatura adequado ao intervalo de temperatura de interesse. Todo o conjunto é, então, colocado sobre um banho térmico. A figura A.1(a) ilustra os vínculos térmicos existentes entre a amostra, a plataforma e o reservatório térmico, onde:

- C_a - capacidade térmica da amostra
- C_p - capacidade térmica da plataforma
- k_1 - condutância térmica entre a plataforma e o banho térmico
- k_2 - condutância térmica entre a plataforma e a amostra
- $P(t)$ - potência P_0 aplicada ao sistema no tempo
- T_0 - temperatura do banho térmico
- $T(t)$ - temperatura do sistema no tempo

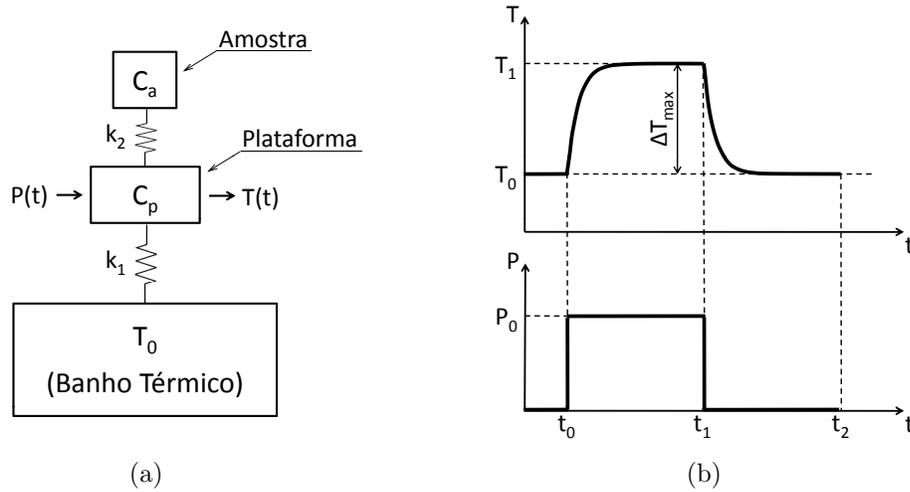


Figura A.1: Representação ilustrativa a) dos vínculos térmicos existentes entre as partes do sistema e b) da resposta da temperatura obtida pelo sensor em função do tempo, para uma determinada potência dissipada.

Suponha que o sistema esteja inicialmente a uma temperatura T_0 uniforme. Ao aplicarmos uma corrente nos fios que sustentam a plataforma, o calor produzido por efeito joule irá aquecê-la. Após um longo tempo, todo o sistema entrará em equilíbrio térmico a uma temperatura T_1 . Quando a corrente é desligada, todo o sistema se estabiliza novamente em T_0 . Uma ilustração desse comportamento pode ser vista na figura A.1(b). O sensor de temperatura fica responsável em analisar o aumento ou o decaimento da temperatura em função do tempo. A corrente é controlada de maneira que a potência dissipada a todo o conjunto (P_0) permaneça constante. Parte desta potência é conduzida pelo vínculo térmico para o reservatório térmico, nomeada P_{res} . A outra parte é absorvida pela plataforma + amostra (P_{abs}). A relação entre elas é dada por:

$$P_0 = P_{res} + P_{abs} \quad (\text{A.1})$$

A potência P_{res} é dada pela equação de resfriamento de Newton:

$$P_{res} = k_1 \Delta T \quad (\text{A.2})$$

onde ΔT é a diferença de temperatura entre a plataforma e o reservatório térmico.

A quantidade de calor absorvida pela plataforma + amostra (Q_{abs}) é definida por:

$$Q_{abs} = C_s \Delta T \quad (\text{A.3})$$

onde C_s é a capacidade térmica total do sistema, a qual inclui as contribuições da plataforma, amostra, fios, sensores, etc.

A potência absorvida é encontrada derivando a equação A.3 em relação ao tempo.

Então:

$$P_{abs} = \frac{dQ_{abs}}{dt} = C_s \frac{d\Delta T}{dt} \quad (\text{A.4})$$

Portanto, substituindo as equações A.4 e A.2 em A.1, obtemos:

$$P_0 = k_1 \Delta T + C_s \frac{d\Delta T}{dt} \quad (\text{A.5})$$

Após um tempo suficientemente longo, o sistema em equilíbrio térmico atinge uma diferença de temperatura máxima, dada por $\Delta T_{max} = T_1 - T_0$ (ver figura A.1(b)). Então:

$$P_0 = k_1 \Delta T_{max} \quad (\text{A.6})$$

A equação A.6 permite obter a condutância térmica k_1 , pois a potência dissipada P_0 é conhecida e ΔT_{max} é determinado experimentalmente. Ao desligarmos a corrente elétrica

que circula através do fios, ficamos com a seguinte equação diferencial:

$$0 = k_1 \Delta T + C_s \frac{d\Delta T}{dt} \quad (\text{A.7})$$

com a condição inicial $\Delta T(t_1) = \Delta T_{max}$.

A solução desta equação é dada por:

$$\Delta T(t) = \Delta T_{max} e^{-(t-t_1)/\tau} \quad (\text{A.8})$$

válida somente para $t > t_1$, quando o sistema está no processo de decaimento de temperatura (relaxação térmica). Definimos $\tau = C_s/k_1$ como sendo o tempo de relaxação do sistema.

Uma vez de posse da curva experimental de decaimento ΔT vs t , podemos determinar o valor da constante de tempo τ pelo ajuste com a expressão A.8. Desse modo, obtemos a capacidade térmica do sistema por:

$$C_s = \tau k_1 = \frac{\tau P_0}{\Delta T_{max}} \quad (\text{A.9})$$

O calor específico da amostra (c_a) é obtido após um procedimento de normalização. A equação A.9 permite determinar C_s , a qual inclui toda a instrumentação + amostra. A capacidade térmica da instrumentação (C_{s0}) é obtida repetindo-se o experimento, agora sem a amostra. Desta maneira, c_a será dado por:

$$c_a = \frac{C_s - C_{s0}}{m} \quad (\text{A.10})$$

onde m é a massa da amostra.

A.1.1 Calor específico e o PPMS

De fato, o PPMS utiliza um modelo de relaxação térmica mais elaborado do que o visto na seção anterior para determinar o calor específico. Neste caso, leva-se em consideração a condição de que a amostra (em geral) não está em bom contato térmico com a plataforma que a sustenta. Surgem, então, dois tempos característicos (τ) de relaxação diferentes, os quais nomeiam o modelo conhecido na literatura como *two-tau model*. Detalhes sobre este modelo podem ser acompanhados na referência [53].

A figura A.2(a) ilustra como a amostra fica posicionada durante o processo de aquisição dos dados em uma medida de calor específico no PPMS. Os próprios fios dos contatos elétricos do sensor de temperatura e do controle da temperatura (*heater*) sustentam a plataforma onde a amostra é colocada. A graxa *apiezon*[®] é utilizada para fixar a amostra, além de melhorar o contato térmico entre as superfícies. Em A.2(b) é possível visualizar um esboço mais realístico do porta amostra, incluindo as capas protetoras. Todo o conjunto é introduzido no PPMS.

Um dos principais problemas no PPMS é a realização de medidas de calor específico com campo magnético aplicado. A existência do campo gera um torque magnético sobre a amostra. Como a amostra está fixa sobre uma base suspensa, ambas tendem a se mover.

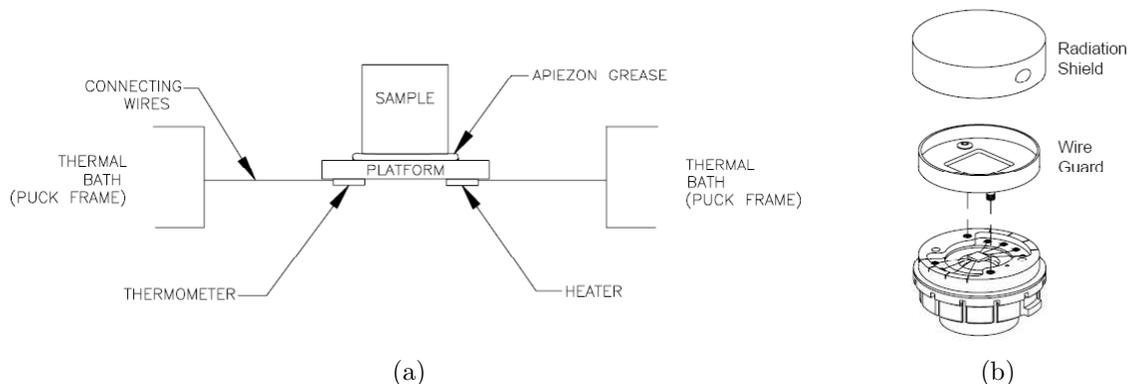


Figura A.2: Ilustração do posicionamento da amostra em medidas de calor específico (figuras extraídas do manual do PPMS).

Dependendo da situação, o movimento pode romper os fios elétricos que são muito frágeis. Isso ocorre quando a amostra apresenta alto valor de momento magnético e/ou a medida é realizada em campos altos. Este é o caso das amostras investigadas neste trabalho.

Os detalhes do processo de aquisição podem ser acompanhados na janela que o *software* do próprio PPMS apresenta em tela (figura A.3) durante a medida. Esta janela, contém informações sobre o progresso da medida e do ajuste realizado para determinar o valor absoluto do calor específico. Ainda nesta janela, podemos acompanhar o monitoramento da temperatura durante o pulso de calor fornecido à plataforma. O número de pulsos é selecionado pelo usuário *a priori*. Para cada pulso obtemos um valor de calor específico. Para se ter maior confiabilidade no resultado, é altamente recomendado utilizar mais de um pulso. Geralmente, as medidas são realizadas com 3 pulsos.

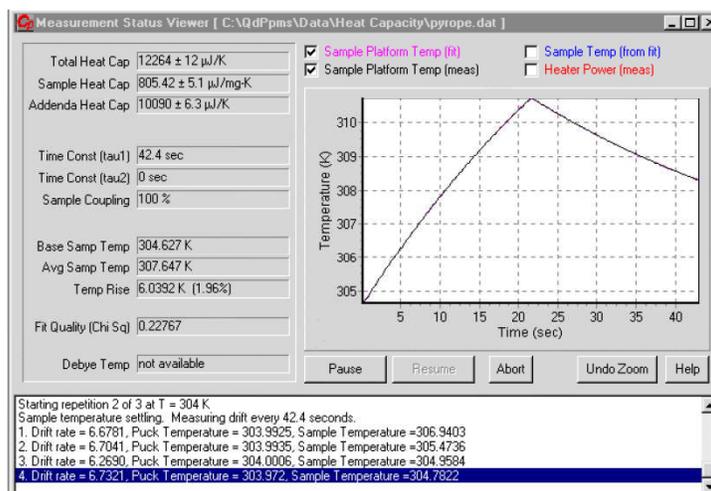


Figura A.3: Janela apresentada em tela pelo software do PPMS durante o processo de aquisição dos dados de calor específico.

Citamos outros dois problemas no PPMS relacionados às medidas de calor específico. Um deles é o tempo de aquisição em temperaturas próximas à ambiente. Nessa região,

a constante de tempo do sistema é da ordem de 100 segundos¹, o que faz a medida ficar muito demorada. Além disso, o método da relaxação térmica não é adequado para amostras que apresentam transição de fase magnética de primeira ordem. Devido à histerese térmica e magnética que estas amostras geralmente apresentam, o valor obtido para o calor específico é pouco confiável, pois a resposta da amostra a cada pulso de calor não é mais mantida. Sendo assim, o PPMS não é recomendado para esta situação.

A.2 Magnetização: método da extração magnetométrica

Uma das maneiras pela qual podemos obter o valor da magnetização de um dado material é utilizar o método da extração magnetométrica. Este é o caso do PPMS. O princípio básico por trás deste método é a Lei de Indução de Faraday. Esta lei é uma das relações fundamentais provindas das Equações de Maxwell e estabelece que a mudança no fluxo magnético Φ_m através de uma espira dá origem a uma força eletromotriz induzida ε_{ind} . O objetivo do método é, então, determinar a magnetização da amostra através do valor obtido para a ε_{ind} .

A relação entre o fluxo magnético e a força eletromotriz induzida é dada por:

$$\varepsilon_{ind} = -\frac{d\Phi_m}{dt} \quad (\text{A.11})$$

No PPMS, a variação do fluxo magnético é ocasionada pelo movimento da amostra através de duas bobinas de fios de cobre entrelaçadas (figura A.4(a)). O colchete em vermelho indica a região onde estão localizadas as bobinas. Todo o conjunto, incluindo as bobinas, o suporte e os sensores de temperaturas, é chamado de sonda magnetométrica.

¹ Para se ter uma idéia, em baixas temperaturas, a constante de tempo do sistema é da ordem de 100 ms, muito pequena se comparada aos 100 s em altas temperaturas.



Figura A.4: (a) Sonda magnetométrica, na qual a amostra é introduzida e (b) haste que suporta o canudo com a amostra.

A amostra é introduzida no interior da sonda, fixa em um canudo plástico, que por sua vez está seguro por uma haste (figura A.4(b)).

Se a amostra, magnetizada por um campo magnético externo uniforme e constante², é posta a se mover através de uma bobina de N espiras, a força eletromotriz induzida obtida é dada por:

$$\varepsilon_{ind} = -N \left(\frac{d\Phi_m}{dx} \right) v \quad (\text{A.12})$$

onde x representa a posição e v a velocidade do movimento da amostra.

A leitura da ε_{ind} durante o movimento de translação da amostra gera um perfil de tensão elétrica em relação à posição da mesma. A figura A.5(a) ilustra o comportamento deste perfil. O fluxo magnético é, então, obtido diretamente por integração numérica (figura A.5(b)). O valor do momento magnético da amostra é determinado pelo ajuste da forma da curva considerando um dipolo movendo-se através das bobinas detectoras. Este procedimento é feito utilizando-se um algoritmo de regressão. Por fim, a magnetização da amostra é dada pela razão entre o momento magnético obtido e a massa de amostra utilizada no experimento. Este último passo é feito manualmente pelo próprio usuário.

É importante comentar que este método permite obter a magnetização no modo DC. No PPMS existe a possibilidade de se obter a magnetização no modo AC. Neste caso, o

² Este campo magnético externo é produzido pelo solenóide supercondutor no caso do PPMS.

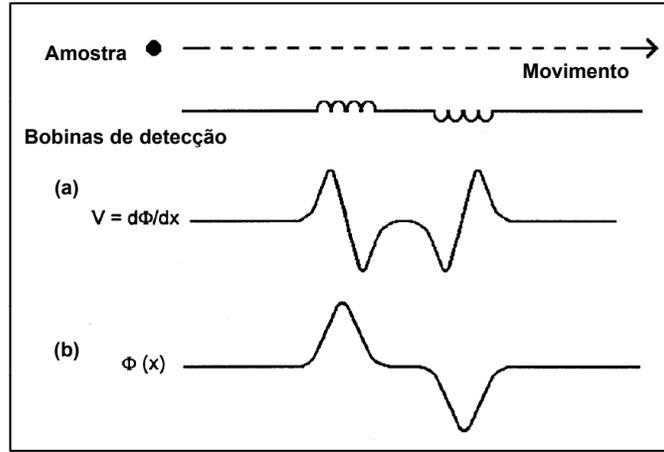


Figura A.5: Ilustração do perfil (a) da ε_{ind} e (b) do fluxo magnético, ambos em função da posição da amostra através das bobinas de detecção.

princípio básico continua sendo o mesmo porém a amostra permanece fixa enquanto um campo AC, superposto ao campo DC, fica responsável pela geração da ε_{ind} . Em ambos os casos, a unidade de momento magnético adotado pelo PPMS é o *emu* (do inglês, *electric magnetic unit*). Para se ter uma idéia, a sensibilidade de detecção no modo DC é da ordem de $\sim 10^{-4}$ *emu*, 1000 vezes menor que no modo AC. Entretanto, esse valor é tal que amostras de algumas dezenas de miligramas sejam suficientes para se determinar a magnetização, que após a normalização é dada em *emu/g*.

A.3 Solução da Equação de Difusão de Calor para 2 meios

A equação de difusão de calor em sua forma diferencial é dada por [50]:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{S(\vec{r}, t)}{k} = 0 \quad (\text{A.13})$$

onde α e k são, respectivamente, a difusividade e a condutividade térmica. A temperatura é determinada para uma dada posição \vec{r} e para um dado tempo t . A função $S(\vec{r}, t)$ representa as fontes e/ou sumidouros de calor por unidade de volume.

A absorção de um feixe luminoso modulado em intensidade, provoca um aquecimento periódico, gerando ondas térmicas que se propagam ao longo do meio. Estas ondas de calor apresentam dependência espacial e temporal, cuja frequência é a mesma da radiação incidente. Embora a temperatura do meio possua uma componente estática, somente o termo oscilante é detectado pelas técnicas de modulação. Então, para um feixe luminoso com frequência angular $\omega = 2\pi f$, podemos considerar uma solução cuja dependência temporal é harmônica do tipo $e^{i\omega t}$. Portanto, a variação de temperatura será:

$$T(\vec{r}, t) = T(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (\text{A.14})$$

Desta forma, simplificamos a equação A.13:

$$\nabla^2 T(\vec{r}) - \sigma^2 T(\vec{r}) + \frac{S(\vec{r})}{k} = 0 \quad (\text{A.15})$$

sendo $\sigma = (1 + i)/\mu_d$ e μ_d o comprimento de difusão térmica, dado por $\mu_d = \sqrt{\alpha/\pi f}$.

Considere a geometria mostrada na figura A.6, sendo o meio 2 semi-infinito. Essa consideração é aplicável ao nosso caso, onde temos um filme metálico depositado sobre um substrato relativamente espesso. Levando-se em conta que toda a luz é absorvida na superfície do meio 1 ($x = 0$) e que não existem fontes nem sumidouros de calor nos dois meios, reescrevemos a equação A.15:

$$\nabla^2 T_m(\vec{r}) - \sigma_m^2 T_m(\vec{r}) = 0 \quad m = 1, 2 \quad (\text{A.16})$$

onde o índice m representa cada um dos meios.

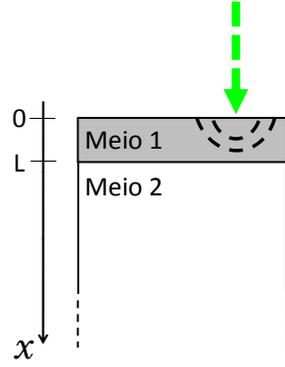


Figura A.6: Esquema da estrutura de 2 meios.

Para um feixe luminoso cuja diâmetro é muito maior que μ , a difusão lateral de calor é pequena comparada à área iluminada, de modo que a propagação da onda térmica se dá em uma única dimensão. A esta aproximação nomeamos modelo unidimensional e a equação A.16 se reduz a:

$$\frac{d^2 T_m(x)}{dx^2} - \sigma_m^2 T_m(x) = 0 \quad m = 1, 2 \quad (\text{A.17})$$

A solução desta equação homogênea para cada um dos meios é simples e do tipo:

$$\left\{ \begin{array}{ll} T_1(x) = A_1 e^{+\sigma_1 x} + B_1 e^{-\sigma_1 x} & 0 \leq x \leq L \\ T_2(x) = A_2 e^{+\sigma_2 (x-L)} + B_2 e^{-\sigma_2 (x-L)} & x \geq L \end{array} \right. \quad (\text{A.18})$$

onde as constantes A_m e B_m serão determinadas pelas condições de contorno do problema.

Considerando a continuidade da temperatura e do fluxo de calor na interface entre os meios, que a temperatura do meio 2 não se modifica longe da interface e que há um depósito de fluxo de energia I_0 em $x = 0$, podemos escrever as seguintes condições de contorno:

$$T_1(x = L) = T_2(x = L) \quad T_2(x = +\infty) = 0 \quad (\text{A.19})$$

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=L} = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad -k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = I_0$$

Então, após algumas manipulações algébricas e adotando:

$$b = \frac{k_2 \sigma_2}{k_1 \sigma_1} \quad (\text{A.20})$$

encontramos as constantes:

$$A_1 = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left\{ \frac{(1-b) e^{-\sigma_1 L}}{(1+b) e^{+\sigma_1 L} - (1-b) e^{-\sigma_1 L}} \right\} \quad (\text{A.21a})$$

$$B_1 = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left\{ \frac{(1+b) e^{+\sigma_1 L}}{(1+b) e^{+\sigma_1 L} - (1-b) e^{-\sigma_1 L}} \right\} \quad (\text{A.21b})$$

$$A_2 = 0 \quad \text{pois} \quad T_2(x \rightarrow +\infty) = 0 \quad (\text{A.21c})$$

$$B_2 = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left\{ \frac{2}{(1+b) e^{+\sigma_1 L} - (1-b) e^{-\sigma_1 L}} \right\} \quad (\text{A.21d})$$

Determinamos, então, o aumento de temperatura para cada meio, substituindo o conjunto das constantes obtidas acima na equação A.18. Portanto:

- **Meio 1:** ($0 \leq x \leq L$)

$$T_1(x) = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left\{ \frac{(1+b) e^{+\sigma_1(L-x)} + (1-b) e^{-\sigma_1(L-x)}}{(1+b) e^{+\sigma_1 L} - (1-b) e^{-\sigma_1 L}} \right\} \quad (\text{A.22})$$

- **Meio 2:** ($x \geq L$)

$$T_2(x) = \frac{I_0}{k_1 \sigma_1} \left\{ \frac{2 e^{-\sigma_2(x-L)}}{(1+b) e^{+\sigma_1 L} - (1-b) e^{-\sigma_1 L}} \right\} \quad (\text{A.23})$$

A.4 Publicações

Apresentamos a lista de trabalhos publicados durante a realização deste doutoramento.

- **Trabalhos contendo os resultados dessa tese:**

1. *Determination of the entropy change using the acoustic detection technique in the investigation of the magnetocaloric effect*, M. E. Soffner, A. M. Mansanares, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, S. Gama, A. Magnus G. Carvalho, M. J. M. Pires, A. O. Guimarães e E. C. da Silva, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 445002 (2010).
2. *Thin films of gadolinium investigated by photothermally modulated magnetic resonance*, M. E. Soffner, J. C. G. Tedesco, A. M. Mansanares, G. Z. Gadioli, F. P. Rouxinol, M. A. B. de Moraes e E. C. da Silva, J. Phys.: Conference Series **214**, 012092 (2010).

- **Trabalhos com a minha participação:**(resultados parcialmente utilizados nesta tese)

1. *Acoustic detection of the magnetocaloric effect: Application to Gd and $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$* , A. O. Guimarães, M. E. Soffner, A. M. Mansanares, A. A. Coelho, A. Magnus G. Carvalho, M. J. M. Pires, S. Gama e E. C. da Silva, Phys. Rev. B **80**, 134406 (2009).
2. *Magnetocaloric effect in GdGeSi compounds measured by the acoustic detection technique: Influence of composition and sample treatment*, A. O. Guimarães, M. E. Soffner, A. M. Mansanares, A. A. Coelho, A. Magnus G. Carvalho, M. J. M. Pires, S. Gama e E. C. da Silva, J. Appl. Phys. **107**, 073524 (2010).

Referências Bibliográficas

- [1] W. F. Giaouque e D. P. MacDougall, *Phys. Rev.* **43**, 768 (1933).
- [2] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics (2003).
- [3] A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 381 (1986).
- [4] A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **42**, 4477 (1990).
- [5] A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **40**, 3924 (1989).
- [6] W. J. da Silva, L. M. Prioli, A. C. N. Magalhães, A. C. Pereira, H. Vargas, A. M. Mansanares, N. Cella, L. C. M. Miranda, and J. Alvarado-Gil, *Plant Science* **104**, 177 (1995).
- [7] L. V. Wang, *Nature Photonics* **3**, 503 (2009).
- [8] S. A. Ermilov, T. Khamapirad, A. Conjusteau, M. H. Leonard, R. Lacewell, K. Mehta, T. Miller, and A. A. Oraevsky, *J. of Biomed. Opt.* **14**, 024007 (2009).
- [9] M. M. J. W. van Herpen, S. C. Li, S. E. Bisson, and F. J. M. Harren, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1157 (2002).

- [10] R. L. Thomas, J. J. Pouch, Y. H. Wong, L. D. Favro, P. K. Kuo, and A. Rosencwaig, *J. Appl. Phys.* **51**, 1152 (1980).
- [11] A. M. Mansanares, T. Velinov, Z. Bozoki, D. Fournier e A. C. Boccara, *J. Appl. Phys.* **75** (7), 1 (1994).
- [12] A. O. Guimarães, Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, S.P. (2008).
- [13] E. Warburg, *Annalen der Physik*, 1881. 249(5): p. 141-164.
- [14] G. V Brown, *Journal of Applied Physics*, 47(8): p. 3673 (1976).
- [15] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**(23), 4494 (1997).
- [16] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky e A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- [17] B. R. Gopal, R. Chahine, M. Földeàki e T. K. Bose, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 232 (1995).
- [18] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *J. Appl. Phys.* **86**, 565 (1999)
- [19] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., *Adv. Mater.* **13** (9), 683 (2001).
- [20] A. Giguere, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman e J. A. Barclay, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2262 (1999).
- [21] M. J. M. Pires, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, E. C. da Silva, A. A. Coelho e A. M. Mansanares, *Phys. Rev. B* **72**, 224435 (2005).
- [22] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1991).
- [23] R. F. Soohoo, *Magnetic Thin Films*, Harper & Row (1965).

- [24] L. Eckertová, *Physics of Thin Films*, Plenum Press (1977).
- [25] P. Prutton, *Thin Ferromagnetic Films*, Butterworth, (1964).
- [26] M. Foldeaki, W. Schnelle, E. Gmelin, P. Bernard, B. Koszegi, A. Giguere, R. Chahine, and T. K. Bose, *J. Appl. Phys.* **82**, 309 (1997).
- [27] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. M. Mantese, and A. L. Micheli, *J. Appl. Phys.* **79**, 373 (1996).
- [28] G. Z. Gadioli, F. P. Rouxinol, R. V. Gelamo, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, and M. A. B. de Moraes, *J. Appl. Phys.* **103**, 093916 (2008).
- [29] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alárcos, V. A. Chemenko, and M. Ohtsuka, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 141908 (2009).
- [30] M. Solzi, C. Pernechele, M. Ghidini, M. Natali, and M. Bolzan, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1565 (2010).
- [31] P. Hess, *Topics in Currents Physics: Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes at Surfaces and in Thin Films*, Springer-Verlag (1989).
- [32] A. O. Guimarães, M. E. Soffner, A. M. Mansanares, A. A. Coellho, A. Magnus G. Carvalho, M. J. M. Pires, S. Gama, and E. C. da Silva, *Phys. Rev. B* **80**, 134406 (2009).
- [33] A. O. Guimarães, M. E. Soffner, A. M. Mansanares, A. A. Coellho, A. Magnus G. Carvalho, M. J. M. Pires, S. Gama, and E. C. da Silva, *J. Appl. Phys.* **107**, 073524 (2010).
- [34] C. P. Poole Jr., *Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons (1983).

- [35] A. Abragam, and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*, Dover (1986).
- [36] R. Eisberg, and R. Hesnick, *Física Quântica*, Campus, 13ed (1979).
- [37] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College (1976).
- [38] C. P. Slichter, *Phinciples of Magnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford (1970).
- [39] G. Feher e A. K. Kip, *Phys. Rev.* **98** (2), 337 (1955).
- [40] C. L. César, Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, S.P. (1985).
- [41] W. Zimmerman, *Electron. Lett.* **9** (16), 378 (1973).
- [42] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor e T. Y. R. Lee, *Thermophysical properties of matter*, vol. 12 e 13, IFI/Plenum - New York - Washington (1977).
- [43] C. Glorieux, J. Thoen, G. Bednarz, M. A. White e D. J. W. Geldart, *Phys. Rev. B* **52** (17), 12770 (1995).
- [44] Y. S. Touloukian e E. H. Buyco, *Thermophysical properties of matter* IFI/Plenum - New York - Washington (1970).
- [45] C. Meis, A. K. Froment e D. Moulinier, *J. Phys. D* **26**, 560 (1993).
- [46] P. Jacobsson e B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* **40** (14), 9541 (1989).
- [47] T. Orth, U. Netelmann, and J. Pelzl, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1979 (1988).
- [48] J. A. Romano, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, and H. Vargas, *Journal de Physique* IV, **C7-667** (1994).
- [49] R. Meckenstock, D. Spodding, and J. Pelzl, *J. Magn. Mater.* **240**, 83 (2002).

-
- [50] H.S. Carslaw and J. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, Oxford (1959).
- [51] Y. Ezzahri, G. Zeng, K. Fukutani, Z. Bian e A. Shakouri, *Microelectronics Journal* **39**, 981 (2008).
- [52] R. I. Epstein e K. J. Malloy, *J. Appl. Phys.* **106** (6), 64509 (2009).
- [53] J. S. Hwang, K. J. Lin e C. Tien, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1), 94 (1997).