

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Dissertação de Mestrado

Efeito Magnetocalórico em Filmes Nanocompósitos Sintetizados por Sputtering

Giovana Zanini Gadioli

Orientador: Prof. Mário Antonio Bica de Moraes

Banca Examinadora:

- Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes
- Prof. Dr. Sérgio Gama
- Prof. Dr. Momotaro Imaizumi

Campinas, 24 de março de 2006.

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

G117e	Gadioli, Giovana Zanini Efeito magnetocalórico em filmes finos nanocompósitos sintetizados por <i>sputtering</i> / Giovana Zanini Gadioli. – Campinas, SP : [s.n.], 2006. Orientador: Mário Antonio Bica de Moraes. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. 1. Gadolínio-tungstênio. 2. Nanopartículas. 3. Superparamagnetismo. 4. Raios X – Difração. I. Moraes, Mário Antonio Bica de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título. (vsv/ifgw)
-------	--

- **Título em inglês:** Magnetocaloric effect in nanocomposite thin films obtained by sputtering
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Gadolinium-tungsten
 - 2. Nanoparticles
 - 3. Superparamagnetism
 - 4. X-rays - Diffraction
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Mário Antonio Bica de Moraes
 - Prof. Sérgio Gama
 - Prof. Momotaro Imaizumi
- **Data da defesa:** 24.03.2006

Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria Sueli e José Irio,
e ao meu irmão Irio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu prezado orientador, professor Mário Bica, pelo grande incentivo, amizade e companheirismo.

Aos colegas Paulo e Rogério pela ajuda e companheirismo no dia-adia do trabalho no laboratório.

Aos professores Sérgio Gama, Lisandro Cardoso e Flávio Gandra pelas valiosas discussões e sugestões.

Aos técnicos, Alfredo, pelas medidas de difratometria, Dr. Adelino Coelho, pelas medidas de magnetometria e à Claudinete, pelas inúmeras medidas de microanálise eletrônica.

À Maria Ignez, ao Armando e à Cássia pela tolerância, colaboração e eficiência.

Aos colegas Alexandre Magnus, pelas discussões, programas de métodos numéricos e pelas medidas de magnetometria; à Luzeli pelas medidas de magnetometria; Adenilson pelos textos de difratometria; e ao Elvis, pela grande ajuda com o magnetômetro. Ao prof. Dr. Marco Aurélio P. Lima, pelo grande incentivo inicial.

Aos amigos Ezequiel e Bruno pelo auxílio nas disciplinas, incentivo, amizade e companheirismo durante todo o mestrado. Ao Beto, à Silvânia e à Elaina pela amizade e incentivo.

Aos meus pais, Sueli e José Irio, a quem por mais que eu agradeça, nunca agradecerei o suficiente. E ao meu irmão, Irio, pela torcida e confiança.

Aos meus familiares, especialmente às minhas avós, e aos apêndices: Amanda, Elenir, Ana Cláudia e Júnior, tia Amália e Edna pelas orações e pela torcida.

Ao Gilvan, por todo amor e por ter tornado a minha vida muito melhor nos últimos meses.

Às agências financiadoras deste projeto, Capes, CNPq, e especialmente à Fapesp pela concessão da bolsa sob o processo nº 04/05050-7.

RESUMO

As propriedades de filmes obtidos por co-deposição de um material ferromagnético e um não-magnético são objetos de intensa investigação. Neste trabalho, foram investigadas as propriedades de filmes Gd_xW_{1-x} , com x variando de 0 a 1. Os filmes foram depositados por magnetron-sputtering a partir de alvos de Gd e W. Para a análises dos filmes foram usadas as técnicas EPMA (microanálise eletrônica) e difratometria de raio-x de baixo ângulo para determinar a composição atômica e a estrutura cristalina, respectivamente. O momento magnético, μ , de cada filme foi medido em função da temperatura, T , e do campo magnético aplicado, H , usando um magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference device*). Os filmes são amorfos para $0,15 < x < 0,85$, mas a coercividade foi observada em todas as amostras. A partir das curvas μ vs T , foi observado um forte ordenamento magnético para $T < T_B$. Para $T > T_B$ as amostras se mostram paramagnéticas. Os valores de T_B foram observados em baixa temperatura (entre 5 e 50 K). A temperatura de Curie-Weiss, deduzida a partir das curvas χ^{-1} vs T , onde χ é a suscetibilidade, aumentaram com x . O efeito magnetocalórico foi estudado a partir das isotermas de magnetização, M vs H , das quais a variação de entropia magnética, ΔS_M , foi obtida. As curvas ΔS_M vs T exibiram máximos que variam entre 5 K e temperatura ambiente, dependendo da proporção de Gd.

ABSTRACT

The magnetic properties of films obtained by the co-deposition of a ferromagnetic and a non-magnetic components are the subject of intense investigation. In this work, the magnetic properties of $\text{Gd}_x\text{W}_{1-x}$, with x ranging from 0 to 1, were investigated. The films were deposited by magnetron sputtering from Gd and W targets. EPMA (electron probe microanalysis) and low-angle XRD (x-ray diffraction) were used to determine the film atomic composition and structure, respectively. The magnetic moment, μ , of the films was measured as a function of temperature, T , and applied field H , using a SQUID (superconducting quantum device) magnetometer. The films were amorphous for $0.15 < x < 0.85$ but coercivity was observed in all samples. From plots of μ vs T , a strong magnetic ordering was observed for $T < T_B$. For $T > T_B$ the samples were paramagnetic. The T_B -values occurred at low temperatures (between 5 K and 50 K). The Curie paramagnetic temperature, deduced from the χ^{-1} vs T plots, where χ is the susceptibility, was observed to increase with increasing x . The magnetocaloric effect was investigated from the magnetization isotherms, M vs H , from which the magnetic entropy change, ΔS_M , caused by the application and removal of a 50 kOe field, was deduced. The ΔS_M vs T curves exhibited maxima which varied from 5 K to about room temperature, depending on the Gd concentration.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO DE CONCEITOS BÁSICOS	4
2.1. Fundamentação Teórica do Efeito Magnetocalórico.....	4
2.2. Propriedades Magnéticas de um Nanocompósito	7
2.2.1. Energia e Coercividade de uma Partícula	8
2.2.2. Magnetização e Suscetibilidade de um Sistema Superparamagnético	12
2.3. Efeito Magnetocalórico em Nanocompósitos – Teoria e Resultados.....	15
2.4. <i>Sputtering</i>	17
2.5. Técnicas de Análises.....	19
2.5.1. Magnetometria.....	19
2.5.2. Microanálise Eletrônica – EPMA	20
2.5.3. Difratometria de Raios-X	20
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
3.1. Deposição de Filmes	23
3.2. Caracterização dos Filmes	25
3.2.1. Análise Magnética	25
3.2.2. Composição Elementar – EPMA	26
3.2.3. Estrutura Cristalina – Raios-X	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1. Deposição dos Filmes	27
4.2. Difratometria de Raios-X	28
4.3. Propriedades Magnéticas dos Filmes.....	30
4.3.1. Magnetização em Função do Campo Aplicado, M vs H	30
4.3.2. Magnetização em Função da Temperatura, M vs T	32
4.3.3. Variação da Temperatura de Bloqueio nos Filmes.....	37
4.3.4. Suscetibilidade Magnética.....	38
4.3.5. Estimativa do Tamanho das Partículas	41
4.3.6. Coercividade.....	43
4.3.7. Efeito Magnetocalórico	44
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERÊNCIAS.....	53
APÊNDICE A: DETERMINAÇÃO DE MASSA DOS ELEMENTOS EM UM FILME	59

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico (EMC) descoberto por Warburg [1], se traduz na transformação de energia magnética em térmica. Qualquer que seja o material, essa transformação depende da temperatura, apresentando geralmente um máximo que ocorre numa dada temperatura. A literatura revela uma grande variedade de estudos em materiais ferromagnéticos e paramagnéticos que apresentam o máximo de EMC entre 0 e 330 K. No intervalo 10-80 K, os EMCs mais notáveis ocorrem para compostos intermetálicos contendo terras raras tais como RAI_2 , ($R = Er, Ho, Dy$) [2,3], $GdNi_2$ [4], $DyNi_2$ [5] e $HoNi_2$ [5]. Na faixa 80-250 K, Dy, é o material mais estudado [6,7] com máximo de EMC em 180 K. Os materiais com o EMC ocorrendo na temperatura ambiente, ou próximas, são diversificados e incluem ligas de vários elementos químicos em diversas proporções.

Estudos com estes últimos tiveram um grande impulso nos últimos anos devido à sua potencial aplicação em refrigeração magnética. Prevê-se que a refrigeração magnética, em médio prazo, venha a substituir grande parte dos equipamentos de refrigeração industrial e até mesmo domésticos [8]. Gadolínio, com sua temperatura de ordenamento magnético em torno de 294 K foi um dos primeiros materiais a ser estudado [9-11]. Recentemente, outros compostos foram investigados, apresentando EMC surpreendentemente elevados e por essa razão são cognominados de *materiais de efeito magnetocalórico gigante*. Os exemplos mais significativos são: $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ [12-14], compostos à base de Mn-As [15,16], e de Mn-Fe-As-P [17], e manganitas $R_{1-x}B_xMnO_3$ ($R =$ terra rara e $B =$ alcalino terroso) [18-20].

Nanocompósitos, que são materiais compostos por grãos magnéticos de dimensões nanométricas dispersos numa matriz não-magnética, num estado conhecido como superparamagnético, proporcionam um ganho no EMC em relação ao material maciço dentro das mesmas condições, conforme observado por diversos investigadores [21-27]. Alguns exemplos são os nanocompósitos Fe_3O_4 -Au e

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}$, amplamente estudados [28-30]. O EMC também foi estudado em nanocompósitos com terras-raras, tais como, $\text{Gd}_x\text{-Ag}_{1-x}$ [31], $\text{Dy}_x\text{-Zr}_{1-x}$ [32], $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ [21], onde x é a proporção atômica dos elementos Gd, Dy e Fe, respectivamente.

Para sistemas de Gd-W ainda não foi investigado seu EMC. Para este composto, existem na literatura investigações de propriedades magnéticas em filmes Gd-W multicamadas [33-37], e nanocompósitos [38,39]. Nas referências sobre multicamadas de Gd-W encontram-se estudos de magnetização, efeito de tamanho-finito e anisotropia. Nas referências de filmes finos, para o mesmo composto, são encontrados estudos de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado, e da suscetibilidade para amostras com 25% de Gd. Dessa forma, a investigação de propriedades magnéticas, incluindo o efeito magnetocalórico, de filmes finos nanocompósitos de Gd-W, variando a proporção de Gd entre 0 e 100%, é relevante.

Neste trabalho obtivemos filmes de Gd-W, por *magnetron-sputtering*, com proporções de 0, 5, 15, 35, 52, 71, 85 e 100% de Gd. Para apresentar este trabalho dividimos o texto em várias partes. No Capítulo 2, é apresentada uma revisão de conceitos básicos de propriedades magnéticas em nanocompósitos e efeito magnetocalórico nesses materiais, conceitos gerais de *sputtering* e das técnicas de microanálise eletrônica, difratometria de raios-x e magnetometria que foram utilizadas para a caracterização de proporções atômicas, estrutura cristalina e propriedades magnéticas dos filmes, respectivamente. No Capítulo 3, é descrita a metodologia experimental da deposição dos filmes e e dados detalhes das técnicas de análise. Os resultados e as discussões são apresentados no Capítulo 4. Neste, são dadas as condições de deposição os filmes, é discutida a estrutura desses filmes a partir de difratogramas de raio-x e investigadas suas propriedades magnéticas. Estas últimas são feitas a partir de dados de momento magnético dos filmes em função do campo aplicado e da temperatura, que conduz às conclusões sobre temperatura de bloqueio, coercividade, suscetibilidade e, particularmente sobre o efeito magnetocalórico. Por fim, as conclusões são apresentadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DE CONCEITOS BÁSICOS

2.1. Fundamentação Teórica do Efeito Magnetocalórico

O Efeito Magnetocalórico (EMC) é intrínseco de materiais magnéticos [40] e se expressa como a transformação de energia magnética em energia térmica. Para ilustrar o efeito vamos considerar o sistema esquematizado na figura 2.1.1. Nesse sistema, um vaso de Dewar é colocado num meio onde possa se obter um campo magnético homogêneo. O vaso de Dewar contém uma garrafa dentro da qual tem um material magnético, cujos momentos magnéticos atômicos são representados pelas setas. Um gás (geralmente He) faz o contato térmico do material com o líquido, que está em baixa temperatura (por exemplo He líquido, 4 K) para refrigerar inicialmente o material.

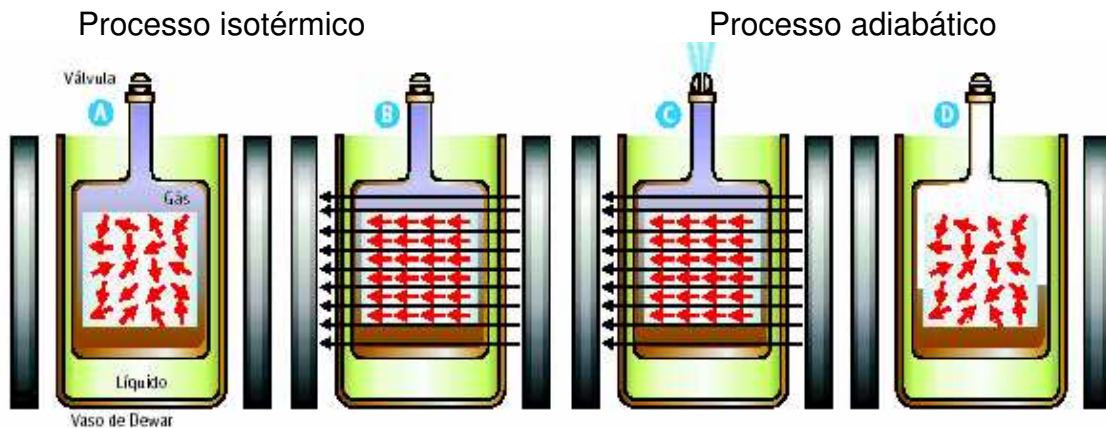


Figura 2.1.1: Esquema de um processo que ilustra o efeito magnetocalórico de um material magnético [41].

No primeiro estágio, A, o material é colocado a uma temperatura T_i , igual ao do líquido, através do contato térmico feito pelo gás. Em seguida é aplicado um campo magnético – estágio B. Calor é produzido no material, mas é transferido para o líquido, que atua como um reservatório de calor mantendo a temperatura do material em T_i (processo isotérmico). Isola-se o material retirando o gás – estágio C. Sem qualquer mudança na entropia, o material passa do estágio B para C. Então o campo magnético

é retirado – estágio D (processo adiabático). Isso provoca uma redução na temperatura do material, que cai portanto abaixo de T_i .

Logo, o EMC de um material é verificado quando se mede e/ou se calcula a variação da entropia magnética e a variação adiabática da temperatura.

Em uma descrição detalhada do EMC, é conveniente escrever a entropia total, $S(T,H)_p$, do material magnético como a soma das entropias eletrônica, $S_E(T)$, da rede, $S_R(T)$, e magnética, $S_M(T,H)$; quando todas são função da temperatura e o material está numa pressão P constante pode-se expressar:

$$S(T,H)_P = [S_E(T) + S_R(T) + S_M(T,H)]_P \quad (2.1.1)$$

Entre as três entropias, a magnética depende fortemente do campo magnético, H , enquanto que normalmente, as entropias da rede e eletrônica são praticamente independentes [40, 42]. Desse modo, se o campo magnético aplicado ao material magnético varia de ΔH , com T constante, apenas a entropia magnética varia por ΔS_M , e $S_E(T)$ e $S_R(T)$ permanecem constantes. Assim, o valor de ΔS_M depende de ΔH e T , e pode-se escrever:

$$\Delta S_M(T)_{T,\Delta H,P} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}]_{T,P} \quad (2.1.2)$$

A mudança da entropia magnética com um campo magnético, H , é também relacionada à mudança de magnetização do material, M , como uma função da temperatura e do campo magnético a partir de uma das relações de Maxwell [43,44]:

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.1.3)$$

Por integração dessa equação em um processo isobárico e isotérmico em que o campo varia de H_1 a H_2 , temos:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (2.1.4)$$

A equação (2.1.4) indica que a variação da entropia magnética é proporcional à derivada da magnetização com respeito a temperatura num campo constante.

Quando o campo é variado num processo adiabático por ΔH (ou seja, S é constante), as entropias da rede e eletrônica devem mudar segundo a expressão $\Delta[S_E(T) + S_R(T)] = -\Delta S_M(T)$ para cumprir a condição $\Delta S = 0$. Em outras palavras, a entropia em um sólido permanece constante durante uma mudança adiabática no campo magnético e por isso as entropias da rede e eletrônica variam resultando numa mudança adiabática da temperatura, ΔT_{ad} , do material magnético.

Para determinar ΔT_{ad} , pode-se reescrever a variação da entropia total como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.1.5)$$

Num processo adiabático-isobárico da variação da temperatura, temos:

$$dT = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.1.6)$$

Usamos a segunda lei da termodinâmica [42-44]:

$$dS = \frac{C_P(T, H)}{T} dT \quad (2.1.7)$$

onde $C(T, H)$ é a capacidade térmica molar a pressão constante. A partir da equação (2.1.3), a variação adiabática da temperatura pode ser escrita como:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H, P} = - \int_{H1}^{H2} dT(T, H) = - \int_{H1}^{H2} \left(\frac{T}{C_P(T, H)} \cdot \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{H, P} dH \quad (2.1.8)$$

Romanov e Silin [45] e Foldeaki *et. al* [46] propõem que a dependência da capacidade térmica com H pode ser desprezada. Na referência [45] ainda é considerado que a dependência da capacidade térmica com a temperatura também pode ser desprezada desde que conheça seu valor na temperatura. Retirando o termo $\frac{T}{C_P(T, H)}$ da integral e comparando com a equação (2.1.4), temos que a variação

adiabática da temperatura, ΔT_{ad} , numa temperatura conhecida T_0 , para ΔH e P fixos pode ser escrita como :

$$\Delta T_{ad}(T_0)_{\Delta H, P} = -\frac{T_0}{C_{P, H, T_0}} \Delta S_M(T_0)_{\Delta H, P} \quad (2.1.9)$$

As equações (2.1.4) e (2.1.9) são fundamentais para calcular grandezas que traduzem o efeito magnetocalórico de um material. Pode-se determinar ΔS_M e ΔT_{ad} quando se sabe como varia M com H e se conhece C , respectivamente.

2.2. Propriedades Magnéticas de um Nanocompósito

Um nanocompósito [47-49] é um material multi-fase, no qual pelo menos uma delas é constituída por partículas com dimensões em escala nanométrica. É comum também encontrar a descrição de nanocompósito como um material formado por uma matriz na qual são dispersas nanopartículas, também chamadas de ilhas ou grãos.

Na discussão a seguir, será considerado um sistema bifásico com uma matriz não-magnética e grãos magnéticos não interagentes. Para esse sistema supõe-se que as partículas sejam de domínio magnético único com momento magnético $\bar{\mu}_p$ igual a

$$\bar{\mu}_p = m\bar{\mu} \quad (2.2.1)$$

onde $\bar{\mu}$ é o momento magnético atômico e m é o número de átomos magnéticos na partícula.

Apesar do magnetismo ser um fenómeno essencialmente quântico, podemos considerar o momento magnético $\bar{\mu}_p$ como um vetor clássico, pois estamos considerando que os momentos magnéticos de cada átomo dentro da partícula estejam ferromagneticamente acoplados [48].

2.2.1. Energia e Coercividade de uma Partícula

Vamos considerar um sistema composto por apenas uma partícula com momento magnético $\bar{\mu}_p$, e com anisotropia uniaxial, que pode ter origem magnetocristalina, e/ou de forma, e/ou magnetoelástica. Esta partícula é ilustrada na figura 2.2.1.1 (a), onde ϕ é o ângulo entre $\bar{\mu}_p$ e o eixo fácil – direção de fácil magnetização. A essa partícula sempre pode ser associada uma energia de anisotropia, E_a , dada por [50]:

$$E_a = K_a V \sin^2 \phi \quad (2.2.1.1)$$

onde K_a é constante de anisotropia e V é o volume da partícula. Todo sistema físico tende a procurar uma configuração com a menor energia potencial. Para a partícula considerada vemos que seus mínimos ocorrem para $\phi = i\pi$, (com $i = 0, 1, 2, 3, \dots$). No sistema físico real, considerando o eixo fácil na direção de z , $\bar{\mu}_p$ encontra seus estados de mínima energia nos sentidos positivo e negativo do eixo z , (+ z) ou (- z), respectivamente. Na figura 2.2.1.1 (b) é mostrado um esquema que ilustra a dependência da energia de anisotropia da partícula, E_a , em função de ϕ .

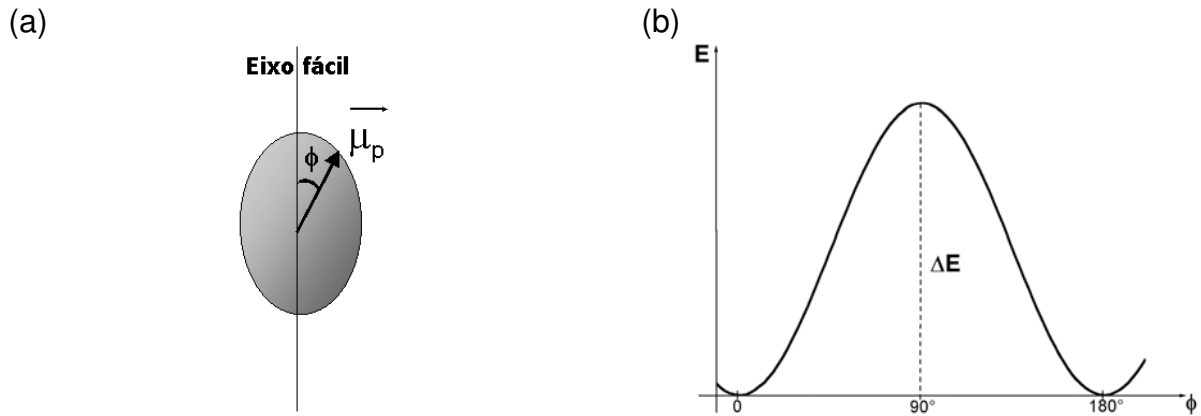


Figura 2.2.1.1: (a) Ilustração de uma partícula com anisotropia uniaxial e momento magnético $\bar{\mu}_p$; (b) gráfico da energia dessa partícula em função do ângulo entre $\bar{\mu}_p$ e o eixo fácil.

Devido a flutuações térmicas, $\bar{\mu}_p$ pode ir de um estado de equilíbrio a outro, desde que vença a barreira de energia, ΔE , dada por:

$$\Delta E = K_a V \quad (2.2.1.2)$$

O tempo que $\bar{\mu}_p$ permanece em cada estado de mínima energia ($\phi = 0$ ou π) é chamado tempo de relaxação característico, τ . Esse tempo pode ser descrito pela lei de Arrhenius [50-52] dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.2.1.3)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, τ_0 é uma constante de proporcionalidade e correspondente ao inverso do fator de frequência, f_0 , que pode ser determinado experimentalmente ou predito através de modelos teóricos com valores em torno de $10^{-9} - 10^{-10}$ s [50,53].

Se $k_B T \gg \Delta E$, ou seja, altas temperaturas e/ou pequenos volumes, τ será muito menor que o tempo característico de uma medida, t_m , e a partícula está no estado *superparamagnético*. Por outro lado, se $k_B T \ll \Delta E$, τ será maior que o tempo de observação (que pode ser entendido como o tempo característico de uma medida), e a partícula é dita *bloqueada*. Logo, nota-se que o estado da partícula está estreitamente relacionado com o tempo de medida. Ou seja, uma partícula com volume V numa temperatura T pode ser considerada superparamagnética numa medida e bloqueada em outra.

Para um tempo de medida suficientemente grande, $t_m = 100$ s, adota-se $\tau_0 = 10^{-9}$ s, e se iguala τ a t_m , podemos definir uma temperatura crítica chamada *temperatura de bloqueio*, T_B , dada por:

$$T_B = \frac{\Delta E}{25k_B} \quad (2.2.1.4)$$

que resulta da aplicação dos valores de t_m e τ_0 na equação (2.2.1.3). A temperatura T_B separa ambos regimes – superparamagnético e bloqueado; ou seja, para $T < T_B$, o sistema estará bloqueado e para $T > T_B$ o sistema será superparamagnético.

Quando um campo magnético, H , for aplicado à partícula formando um ângulo α com o eixo fácil, a direção de $\bar{\mu}_p$ será determinada por H e pela anisotropia, como mostra a figura 2.2.1.2 (a). Com a aplicação do campo, a energia total, E , da partícula será a soma de E_a com uma energia potencial magnética, E_p , devida ao campo. Então:

$$E = E_a + E_p \quad (2.2.1.5 \text{ a})$$

$$E = V(K_a \sin^2 \phi - M_s H \cos(\alpha - \phi)) \quad (2.2.1.5 \text{ b})$$

onde M_s é a magnetização de saturação da partícula ($M_s = \mu_p/V$). Neste caso, as barreiras de energia que deverão ser vencidas para que $\bar{\mu}_p$ vá de um estado de equilíbrio estável a outro são diferentes.

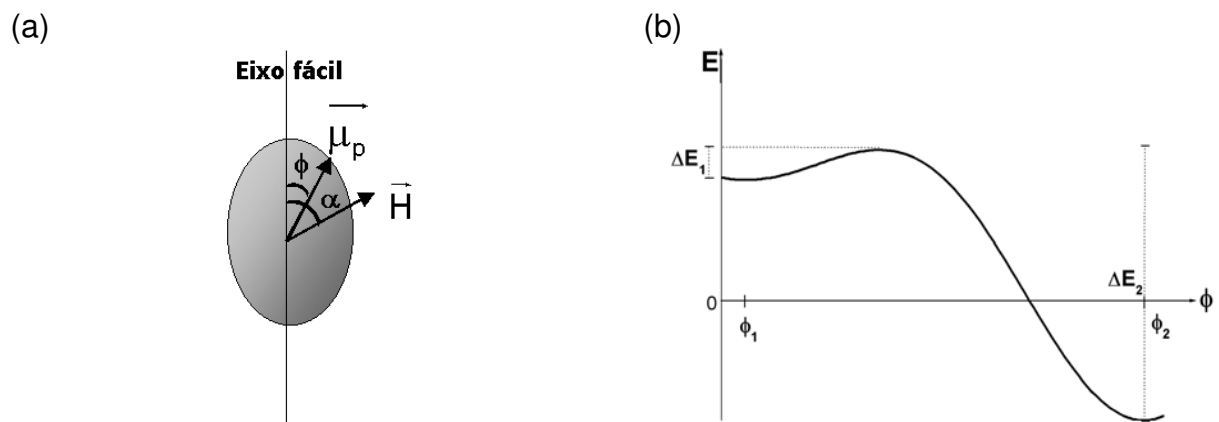


Figura 2.2.1.2: (a) Ilustração de uma partícula com anisotropia uniaxial, com campo aplicado, e momento magnético $\bar{\mu}_p$; (b) gráfico da energia de uma partícula, com H aplicado, em função do ângulo entre $\bar{\mu}_p$ e o eixo fácil (ângulo ϕ).

Convenientemente, consideremos a partícula com seu eixo fácil na direção z. Suponhamos este campo sature o sistema ao longo de z positivo (+ z) e que a seguir o mesmo campo H seja aplicado no sentido contrário (- z). A energia total da partícula, é dada rescrevendo a equação (2.2.1.5 b) como:

$$E = V(K_a \sin^2 \phi + H M_s \cos \phi) \quad (2.2.1.6)$$

O gráfico de E da partícula em função de ϕ é mostrado na figura 2.2.1.2 (b), onde são indicadas as duas barreiras de energias, por ΔE_1 e ΔE_2 , diferentes como sugerido anteriormente.

A partícula continuará tendo dois estados de energia mínima, quando $\bar{\mu}_p$ estiver alinhado a favor de H e do eixo fácil ($\phi = \phi_2$); e quando $\bar{\mu}_p$ estiver antiparalelo a H e alinhado com eixo fácil ($\phi = \phi_1$). Para a reversão de M_s , isto é, a inversão do sentido de M_s , de paralelo ao eixo + z ($\phi = \phi_1$) a antiparalelo ($\phi = \phi_2$), existe a barreira:

$$\Delta E_1 = K_a V \left(1 - \frac{H M_s}{2 K_a} \right) \quad (2.2.1.7)$$

que é deduzida da equação (2.2.1.6).

Para que a reversão de M_s seja livre da barreira, $\Delta E_1 = 0$. O que implica em $H = \frac{2 K_a}{M_s}$. Esse é um campo coercivo. Portanto, a presença de anisotropia acarreta a existência de coercividade.

Com um campo aplicado a barreira é reduzida (pode ser visto comparando as figuras 2.2.1.1 (b) e 2.2.2.2 (b)). Supondo as mesmas condições anteriores, $\tau = t_m = 100 \text{ s}$ e $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$, podemos isolar ΔE na equação (2.2.1.4) e igualá-la a equação (2.2.1.7), chegando à coercividade, H_c , que pode ser escrita como:

$$H_c = H_{c_0} \left[1 - \left(\frac{A}{d} \right)^{3/2} \right] \quad (2.2.1.8)$$

onde H_{C_0} e A são constantes e d é o diâmetro da partícula, se considerada esférica. Portanto, a coercividade aumenta com o aumento de d .

2.2.2. Magnetização e Suscetibilidade de um Sistema Superparamagnético

Consideremos um sistema de N partículas de domínio único, cada uma com momento magnético $\bar{\mu}_p$, todas no estado superparamagnético. Seja N o número de partículas por unidade de volume. A magnetização de um sistema superparamagnético de partículas pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo [48]. Vamos considerar que o sistema esteja em equilíbrio térmico numa temperatura T depois da aplicação de um campo H . Temos assim uma distribuição de Boltzmann dos momentos $\bar{\mu}_p$ com relação a H , de modo análogo ao caso paramagnético clássico, no qual a magnetização M da partícula é dada pela contribuição $(\mu_p \cos \theta)$ de cada um dos N momentos por unidade de volume, onde θ é o ângulo entre a direção de aplicação de H e M . Dessa forma, M é dada por:

$$M = \int_0^N \mu_p \cos \theta dN \quad (2.2.2.1)$$

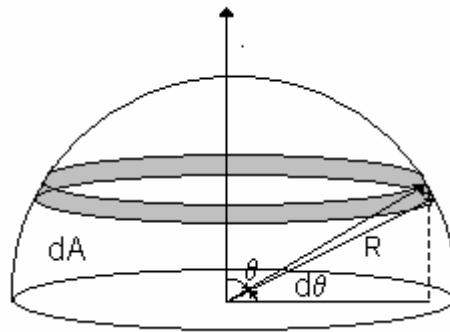


Figura 2.2.2.1: Determinação da área dA [50].

O número por unidade de volume, dN , de momentos magnéticos entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional à área, dA , (figura 2.2.2.1), multiplicado pelo fator de Boltzmann:

$$dN = K dA \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T}\right] = 2\pi K \exp\left[-\frac{(\mu_p H \cos \theta)}{k_B T}\right] \sin \theta d\theta \quad (2.2.2.2)$$

onde K é a constante de proporcionalidade determinada pela condição $\int_0^N dN = N$; E_p é a energia potencial magnética de cada partícula. Substituindo a equação (2.2.2.2) na equação (2.2.2.1) e realizando a integração em θ , temos:

$$M = M_0 \left[\coth(a) - \frac{1}{a} \right] \quad (2.2.2.3)$$

na qual $a = \frac{\mu_p H}{k_B T}$ e $M_0 = N\mu_p$ é a magnetização máxima possível que o material pode ter (magnetização de saturação) correspondente ao alinhamento perfeito de todos os momentos de dipolo magnético com o campo magnético. A expressão entre colchetes é conhecida como função de Langevin, cujo gráfico é mostrado na figura 2.2.2.2.

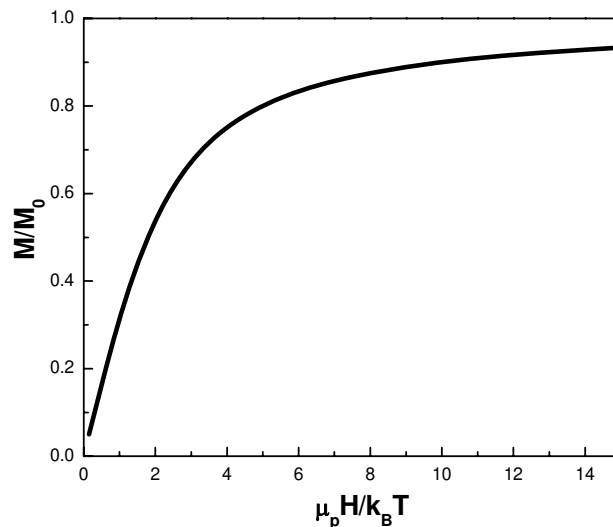


Figura 2.2.2.2: Gráfico da função de Langevin.

Para o limite de campos muito baixos, e/ou temperaturas muito altas, $\frac{\mu_p H}{k_B T} \ll 1$, e a equação (2.2.2.3) se reduz a:

$$M = \frac{N\mu_p^2 H}{3k_B T} \quad (2.2.2.4)$$

que é a lei de Curie. Logo, a suscetibilidade, χ , será:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.2.2.5)$$

$$\chi = \frac{N\mu_p^2}{3k_B T} \quad (2.2.2.6)$$

válida para sistema paramagnético, no qual não haja interação entre os momentos magnéticos. Entretanto, a lei de Curie-Weiss [50] aplica-se para todos os materiais paramagnéticos e pode ser escrita na forma:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{C} (T - \theta_c) \quad (2.2.2.7)$$

onde θ_c é a temperatura de Curie-Weiss, e expressa quão interagentes são os momentos do paramagneto ($\theta = 0$ implica em não interação); e C é dado por:

$$C = \frac{N\mu_p^2}{3k_B} \quad (2.2.2.8)$$

Observa-se no gráfico que M aumenta de forma rápida e aproximadamente linear até $\mu_p H/k_B T$ em torno de 2, de acordo com a equação (2.2.2.4); para valores maiores, sua taxa de crescimento diminui tendendo à saturação.

Na figura 2.2.2.3 são mostradas curvas de M vs $\mu_p H/k_B T$ em várias temperaturas para um nanocompósito de grãos de óxido de Fe em matriz de Au [28]. Nessa figura também é mostrado o ajuste da função de Langevin (traço contínuo em cinza). Observa-se que para baixos campos, e/ou altas temperaturas o ajuste é bastante satisfatório.

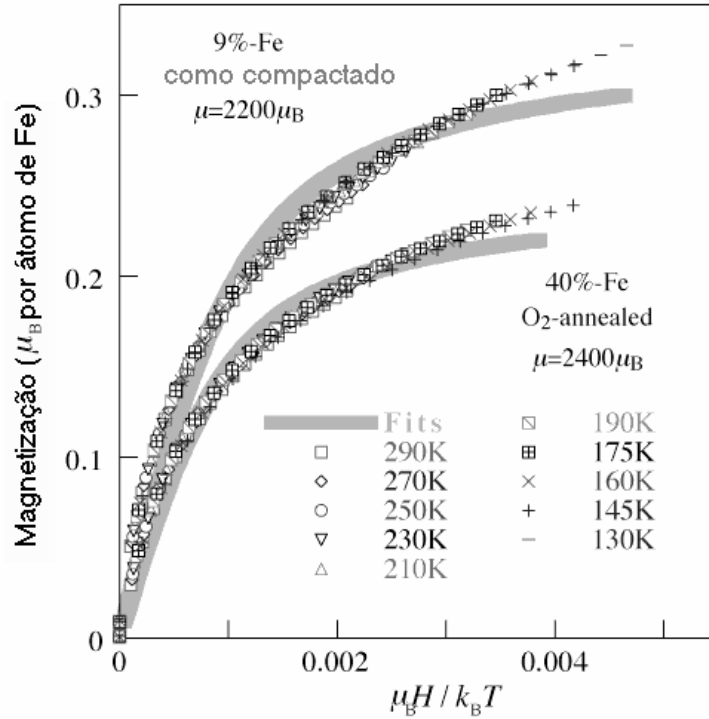


Figura 2.2.2.3: Magnetização de um nanocompósito de FeAu medida em várias temperaturas em função de $\mu_B H / k_B T$, onde μ_B é magneton de Bohr [28].

2.3.Efeito Magnetocalórico em Nanocompósitos – Teoria e Resultados

A partir da magnetização do sistema considerado (equação 2.2.2.3) pode-se calcular o EMC usando as equações (2.1.4) ou (2.1.9). Entretanto, a última equação será desconsiderada por causa da dependência de C_p . Se o sistema no qual a teoria será aplicada for um filme fino, a medida C_p é dificultada devido à pequena massa do filme (da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$ g). Por substituição das equações (2.2.2.3) em (2.1.4), e posterior integração, temos [54]:

$$\Delta S_M = Nk_B \left[-1 + x \coth(a) - \ln \left(\frac{1}{a} \sinh(a) \right) \right] \quad (2.3.1)$$

O gráfico da equação (2.3.1) é mostrado na figura 2.3.1.

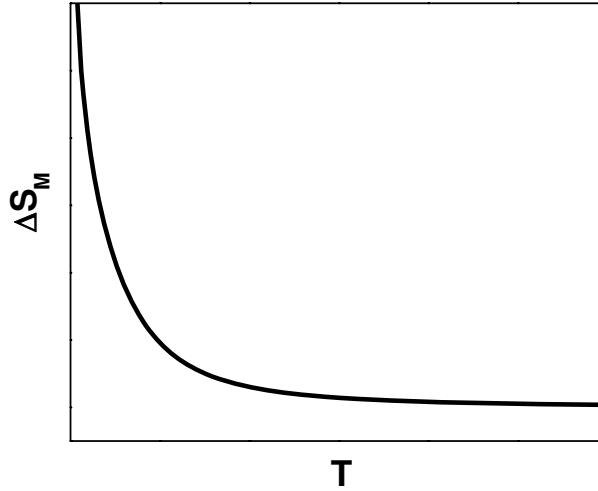


Figura 2.3.1: Gráfico de ΔS_M em função da temperatura.

No limite de campos muito baixos, e/ou temperaturas muito altas, $\frac{\mu_p H}{k_B T} \ll 1$, e a equação (2.3.1) se reduz a:

$$\Delta S_M \approx -\frac{N\mu_p^2 H^2}{6k_B T^2} = -\frac{\mu_p M_0 H^2}{6k_B T^2} \quad (2.3.2)$$

Podemos reescrever a equação (2.3.2) como:

$$\Delta S_M \approx -\frac{N}{6k_B} \left[\frac{n'}{N} \mu \right]^2 \cdot \frac{H^2}{T^2} \quad (2.3.3)$$

onde n' é o total de momentos magnéticos por unidade de volume distribuídos em N partículas por unidade de volume, e lembremos que μ é o momento magnético de cada átomo.

Para um sistema paramagnético temos:

$$\Delta S_M \approx -\frac{n' \mu^2 H^2}{6k_B T^2} \quad (2.3.4)$$

Comparando as equações (2.3.3) e (2.3.4), vê-se que ΔS_M é consideravelmente maior no sistema superparamagnético com o total de n' momentos magnéticos distribuídos em N partículas que num sistema paramagnético com o

mesmo número total de momentos, uma vez que $N \left[\frac{n'}{N} \mu \right]^2$ é muito maior que $n' \mu^2$, pois $n' \gg N$ por um fator $\frac{n'}{N}$ que é evidentemente muito maior que a unidade.

Num nanocompósito superparamagnético real há uma distribuição de tamanho das partículas. Quando se conhece a função distribuição de momentos magnéticos, $f(\mu_p)$, pode-se obter a magnetização do nanocompósito pela relação:

$$M = \int_0^\infty \mu_p L\left(\frac{\mu_p H}{k_B T}\right) f(\mu_p) d\mu_p \quad (2.3.5)$$

onde $L\left(\frac{\mu_p H}{k_B T}\right)$ é a função de Langevin. Toda a discussão anterior para o EMC é válida, considerando que serão obtidas novas relações a partir da nova função de distribuição. Uma distribuição frequentemente observada em nanocompósitos é a distribuição log-normal, expressa pela relação [28, 55, 56]:

$$f(\mu_p) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu_p} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{\mu_p}{\mu_{p_0}}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.3.6)$$

onde μ_p é variável agora, μ_{p_0} é o momento magnético máximo e σ é a variância da distribuição dos momentos. Para essa função determina-se M pela substituição da equação (2.3.6) na equação (2.3.5) e posterior integração numérica.

2.4. Sputtering

Quando íons são acelerados contra um material sólido (alvo) podem ocorrer vários processos: implantação iônica, emissão de elétrons secundários, reflexão de íons, rearranjo da estrutura cristalina do alvo, e por fim, ejeção de átomos ou moléculas [57-59]. Esse último processo é conhecido como *sputtering* e uma das suas principais aplicações é a deposição de filmes. Resumidamente, pode-se dizer que a

formação de um filme se dá quando átomos (ou moléculas) ejetados do alvo atingem uma superfície e se condensam sobre ela.

Para estudar o processo de *sputtering*, um parâmetro útil e freqüentemente encontrado é o rendimento de *sputtering* (*yield*), S , definido como a razão entre o número de átomos (ou moléculas) ejetados do alvo e o número de íons incidentes. Como definido, espera-se que S dependa das massas do íon incidente, m_i , e do átomo do alvo, m_a , e da energia do íon incidente, E . Pode ser mostrado que [57]:

$$S = 3,56\alpha \frac{Z_i Z_a}{\left(Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3}\right)^{1/2}} \frac{m_i}{(m_i + m_a)} \frac{s_n(E)}{U_0} \quad (2.4.1)$$

onde α é uma função crescente monotônica de m_a/m_i ; Z_i e Z_a são os números atômicos do íon e do átomo do alvo, respectivamente; $s_n(E)$ é uma função dependente da energia do íon incidente; e U_0 é o calor de sublimação do alvo.

Outro parâmetro útil é a taxa de *sputtering*, f , definida como o número de átomos ejetados por unidade de área por unidade de tempo. Ambos os parâmetros, S e f , auxiliam nas escolhas dos materiais que se deseja fazer *sputtering* e na determinação das condições de deposição, como pressão, potência e tempo.

Num sistema convencional de *sputtering* de corrente contínua, o alvo constitui uma placa metálica justaposta, numa câmara de vácuo, à outra placa metálica onde são colocados os substratos (porta-substratos). Nesse sistema, o alvo se torna o catodo do circuito elétrico onde é aplicada voltagem negativa, V , e o substrato sobre o qual se deseja depositar o filme é o anodo do mesmo circuito, geralmente aterrado. O alvo e o porta-substratos são colocados numa câmara onde existe um gás (geralmente argônio) em baixa pressão. O campo elétrico existente entre o alvo e o porta-substratos ioniza o gás, formando um plasma. Os íons positivos desse plasma são os responsáveis pelo processo de *sputtering*, quando colidem com o alvo após serem acelerados pelo campo.

Outro sistema possível é o *sputtering* de rádio-freqüência. Geralmente a disposição dos eletrodos é a mesma que no sistema anterior. A rádio-freqüência é aplicada ao alvo e o porta-susbstrados é aterrado. Em alvos condutores, esse sistema

proporciona um plasma com maior conteúdo de íons positivos que no sistema de corrente contínua, para a mesma potência aplicada [57,60]. Com isso tem-se um ganho na taxa de *sputtering*.

Outra modalidade de *sputtering* muito usada é o *magnetron-sputtering* [61,62]. Nessa, um campo magnético na região do alvo é gerado por ímãs, além da existência de um campo elétrico produzido por uma fonte de tensão. A combinação desses campos atua como uma armadilha para os elétrons do plasma, que aumenta o conteúdo iônico deste último. Sistemas de *magnetron-sputtering* proporcionam altas taxas de *sputtering*. O campo elétrico entre alvo e porta-substratos tanto pode ser produzido por fontes de corrente contínua ou radio-frequência.

2.5. Técnicas de Análises

2.5.1. Magnetometria

Magnetometria é uma técnica não-destrutiva utilizada para caracterização magnética de amostras obtendo seu momento magnético em função de temperatura e do campo aplicado, e em alguns casos, pressão.

Magnetometria com SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) é amplamente aplicada devida à alta sensibilidade deste equipamento [50,63]. Dessa forma, magnetometria com SQUID é interessante para filmes finos, cujo momento magnético é muito pequeno, devido a pequena massa da fase magnética (da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$ g).

O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson [64,65] e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Esse efeito se dá quando uma corrente é detectada entre dois supercondutores separados por um isolante. Essa corrente é extremamente sensível a um campo magnético. Dessa maneira, um SQUID pode ser entendido como conversor de variação de fluxo magnético em variação de corrente [66]. Essa corrente é processada eletronicamente e um programa computacional fornece os dados em momento magnético.

2.5.2. Microanálise Eletrônica – EPMA

A técnica EPMA [67,68] (*electron probe microanalysis*) é muito interessante porque possibilita identificar e quantificar rapidamente os elementos de uma amostra com número atômico maior ou igual a 6 sem destruí-la. Nesta técnica um feixe de elétrons altamente focalizado, com energia de dezenas de keV, incide sobre a amostra e interage com os átomos da mesma. Esses elétrons colidem com os das camadas mais internas (K, L, M) dos átomos que compõe a amostra removendo-os e criando buracos em níveis eletrônicos de energia muito negativa. Quando um elétron de um nível mais externo, com energia menos negativa, ocupa o buraco, há a emissão de um fóton. A energia desse fóton é a diferença de energia entre os dois níveis e tem comprimento de onda, λ , da ordem de 1 Å. Trata-se, portanto, de um fóton de raio-x. A energia desses fótons é analisada por detectores, que associados a circuitos eletrônicos adequados geram um espectro de intensidade por energia ($I \times E$). Nesse espectro, a posição dos picos, no eixo E, permite uma análise qualitativa, pois, cada energia é característica de um elemento químico. A intensidade de cada pico, entretanto, permite uma análise quantitativa desse elemento, pois a intensidade do pico está relacionada à concentração do elemento na amostra.

A identificação dos elementos químicos e suas proporções na amostra são feitas por programas computacionais.

2.5.3. Difratometria de Raios-X

Difratometria de raios-x [69] é um técnica não-destrutiva muito empregada para a determinação da estrutura cristalina de materiais em volume e na forma de filmes.

Nessa técnica, um feixe de raios-x, com comprimento de onda conhecido, incide sobre a amostra, formando um ângulo, θ , com o primeiro plano cristalino (Figura 2.4.3.1). O feixe é difratado nos planos cristalinos e detectado em vários ângulos.

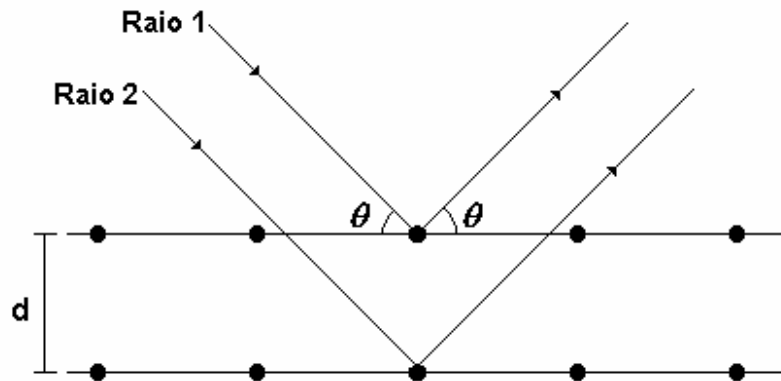


Figura 2.4.3.1: Esquema de difração dos feixes de raio-x em planos cristalinos.

Quando ocorre intensidade máxima, as ondas refletidas dos raios 1 e 2 estão em fase, e a diferença de caminho de entre os dois raios, $2d \sin \theta$, são múltiplos inteiros do comprimento de onda, λ , dos raios-x. A distância entre os planos cristalinos, ou parâmetros de rede, que identifica o material e sua estrutura cristalina é determinada pela lei de Bragg [69, 70],

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (2.4.3.1)$$

onde d é a distância entre os planos cristalinos, m é o número inteiro – ordem do máximo de intensidade da reflexão dos raios-x, e θ é o ângulo para o qual ocorrem os máximos, ou picos de intensidade.

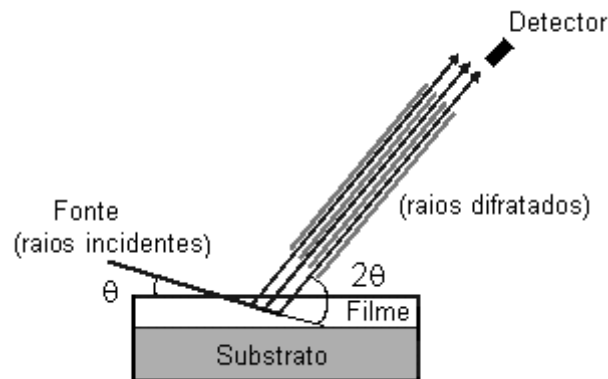


Figura 2.4.3.2: Representação esquemática para difração de raios-x rasante em filme fino.

Uma das técnicas de difratometria de raios-x é a chamada de incidência rasante, apresentada na figura 2.4.3.2. Essa modalidade é freqüentemente utilizada para análise cristalina de filmes finos por limitar a penetração na profundidade perpendicular ao filme diminuindo, ou eliminando, o sinal do substrato [71-74]. Nessa modalidade, o feixe incidente forma um pequeno ângulo, θ , de uns poucos graus, com a superfície do filme. Esse ângulo permanece constante enquanto o detetor se move numa trajetória semicircular para detectar os raios difratados. O resultado é um difratograma de intensidade em função de 2θ , como o ilustrado na figura 2.4.3.3. Os ângulos de cada pico são lidos no difratograma e o parâmetro de rede é determinado pela lei de Bragg. O procedimento mais comum – e mais prático – para identificar a estrutura cristalina é através de tabelas que relacionam os ângulos em que ocorrem os picos com os parâmetros de redes dos materiais.

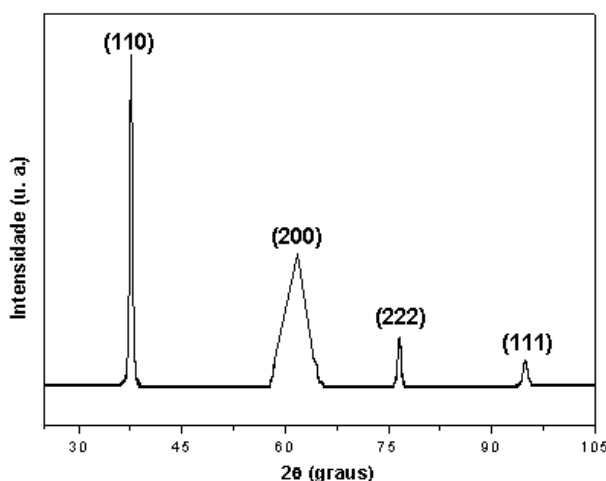


Figura 2.4.3.3: Representação esquemática de um difratograma. Os números entre parênteses representam os índices de Miller dos diversos planos cristalinos.

Em filmes nanocompósitos, é possível conhecer a estrutura cristalina das partículas e a da matriz hospedeira aplicando raios-x rasantes. Através do alargamento dos picos do difratograma pode ser calculado o tamanho das partículas usando a equação de Scherrer [69]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.4.3.2)$$

onde t é o diâmetro da partícula e B é largura do pico a meia altura.

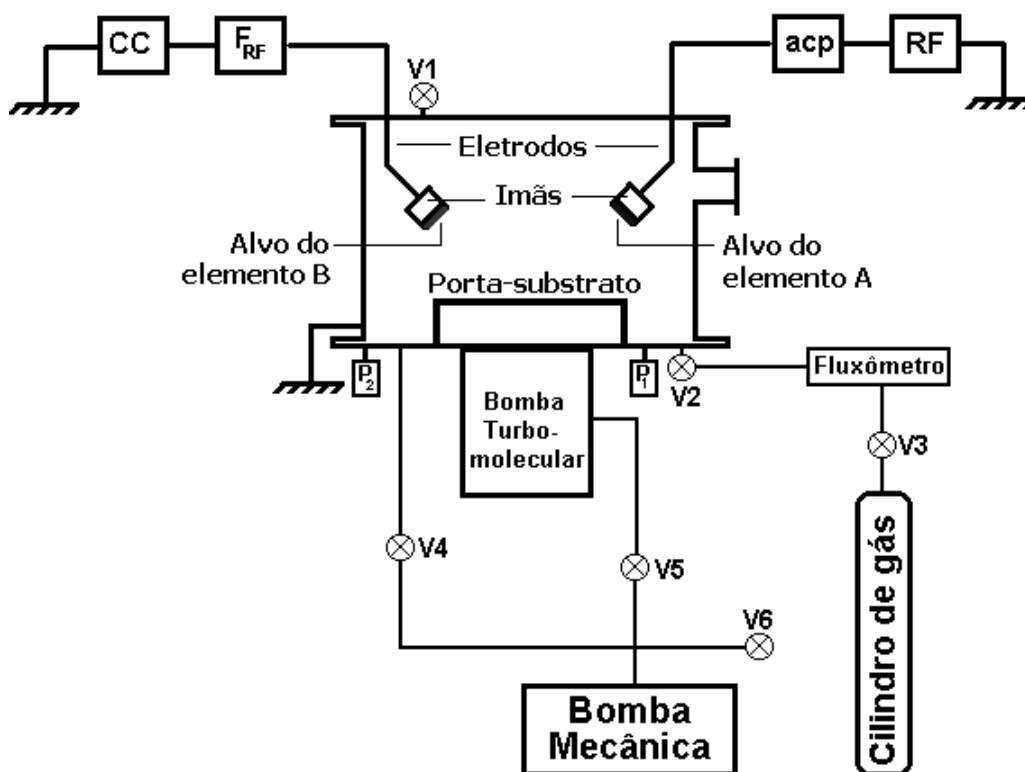
CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Deposição dos Filmes

Sistema de Deposição

Na figura 3.1.1 é mostrado um esquema do sistema utilizado na deposição dos filmes.



V1 a V6: válvulas de controle

Acp: acoplador de RF

F_{RF} : filtro de RF

P_2 : medidor de pressão Penning

P_1 : medidor de pressão Pirani

Figura 3.1.1: Esquema do aparato experimental utilizado na deposição dos filmes.

A câmara de deposição de aço inoxidável é cilíndrica com 47 cm de diâmetro e 41 cm de altura e possui uma janela de quartzo frontal que permite a observação da descarga. Os eletrodos para magnetron-*sputtering* (Kurt J. Lesker – Torus 3), estão inclinados 20° em relação à normal do porta-substrato e apontados um para o outro. Os alvos medem 7,5 cm de diâmetro e a distância entre seus centros é 17 cm . O porta-amostra dista 21 cm da reta que une os centros dos alvos.

Um eletrodo é conectado a uma fonte de radiofrequência, RF, (Advanced Energy – RFX 600A), com frequência de 13,6 MHz, com acoplamento capacitivo. O outro eletrodo é conectado a uma fonte de corrente contínua, CC, (Advanced Energy – MDX 1.5K). com um filtro que inibe a captação de RF pela fonte CC. Os eletrodos e o acoplador são refrigerados a água para evitar aquecimento.

O sistema de vácuo acoplado à câmara de deposição conta com duas bombas: uma rotativa de palhetas e outra turbomolecular, cujas velocidades de bombeamento são 5,7 e 920 l/s, respectivamente. A pressão dentro da câmara é monitorada por dois medidores: um medidor Pirani e por um medidor de ionização (P_1 e P_2 na figura 3.1.1, respectivamente).

O gás de *sputtering* é introduzido na câmara por um fluxômetro de 50 sccm (MKS – 647C) conectado a um circuito de controle através de uma tubulação de aço inoxidável.

Materiais

O gás empregado para *sputtering* foi Ar com pureza de 99,995%, fornecido pela White Martins. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro para microscópio, marca Objektträger, e sobre lâminas de silício (100). Foram utilizados alvos de Gd e W com pureza de 99,9% e 99,99%, respectivamente.

Procedimentos para Deposição

Em cada deposição foram empregados três ou mais substratos arranjados sobre os porta-substrato entre os eletrodos.

Antes de cada deposição, a câmara foi evacuada em dois estágios. No primeiro deles foi utilizada apenas a bomba mecânica para evacuar a câmara desde a pressão atmosférica, até cerca de 10^{-2} Torr. Ao atingir esse valor, iniciava-se o segundo estágio e o sistema passava a ser evacuado pela bomba turbomolecular. A bomba mecânica tem a função de diminuir a pressão na saída da outra bomba.

Após o procedimento de limpeza, era introduzido Ar à câmara com fluxo de aproximadamente 25 sccm.

O plasma era então estabelecido com a aplicação de radiofrequência e corrente contínua nos eletrodos. Durante as deposições, a câmara era continuamente evacuada.

Neste trabalho, foram depositados W e Gd utilizando as fontes RF e CC, respectivamente. A potência na primeira fonte foi variada entre 100 e 300 W; na segunda, a voltagem foi variada entre 237 e 295 V, e a corrente entre 50 e 300 mA. Após a deposição, os filmes foram submetidos a várias análises discutidas nos próximos capítulos.

3.2. Caracterização dos Filmes

3.2.1. Análise Magnética

O equipamento utilizado para obtenção de momentos magnéticos dos filmes foi o SQUID MPMS XL da Quantum Design do Instituto de Física Gleb Wataghin.

Todas as medidas foram realizadas com o campo magnético paralelo à superfície dos filmes, cujas áreas eram aproximadamente 10^{-1} cm². Foram feitas medidas de momento magnético em função de H, com T constante, variando H de 0 a 50 kOe. Também foram feitas medidas de momento magnético em função de T, com H constante, variando T de 4 a 300 K.

3.2.2. Composição Elementar – EPMA

O equipamento utilizado para a determinação das proporções dos elementos no filme foi o microscópio eletrônico de varredura Jeol – JXA 840-A da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. O sistema de microanálise por EDS (*energy dispersive spectroscopy*), acoplado ao equipamento, foi o Noran – System Six – Versão 1.5.

Todas as medidas foram feitas com a energia do feixe igual a 20 keV. Os valores de porcentagem apresentados são referentes a média de três medidas em posições diferentes da amostra.

3.2.3. Estrutura Cristalina – Raios-X

Para a obtenção dos difratogramas dos filmes foi utilizado o equipamento fabricado pela Philips, modelo X' PERT – MRT.

Todas as medidas foram feitas com ângulo de incidência, θ , fixo em 5°, usando a radiação $K\alpha$ do cobre (0,154098 nm). O ângulo 2θ foi variado de 25 a 105°.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Deposição dos Filmes

Foram obtidos diversos filmes de Gd-W com diferentes proporções de cada elemento. As amostras serão indicadas por Gd_xW_{1-x} , onde x é a proporção atômica determinada por EPMA. Esses filmes foram obtidos em diferentes potências aplicadas aos alvos de Gd e W. No primeiro foi aplicada CC numa voltagem indicadas por i_{CC} e V_{CC} , respectivamente. No alvo de W foi aplicada RF à uma potência especificada por P_{RF} . A pressão residual ficou em torno de 6×10^{-6} Torr e a pressão de Ar foi mantida constante, em 5 mTorr. Na Tabela I são apresentadas as condições de obtenção dos filmes, suas espessuras médias, ξ , e a taxa de deposição, R . A espessura foi medida por um perfilômetro, e dividindo-a pelo tempo de deposição, foi obtida R . Nessa tabela também são apresentadas as massas da fase magnética, m_{Gd} , e total, m_T , dos filmes. Para determinar essas últimas foram utilizados os dados de EPMA, conforme explicado no apêndice A.

Tabela I – Condições de deposição dos filmes de Gd_xW_{1-x} . Potência RF aplicada ao alvo de W, P_{RF} ; corrente contínua, i_{CC} , e voltagem, V_{CC} , aplicada ao alvo de Gd. Espessura média, ξ , taxa de deposição, R . Massas de Gd, m_{Gd} , e total do filme, m_T .

X	P_{RF} (W)	i_{CC} (mA)	V_{CC} (V)	ξ (nm)	R (nm/min)	m_{Gd} (μ g)	m_T (μ g)
0	280	-	-	210	8,4	-	93
0,05	200	60	237	270	10	7	139
0,15	300	90	256	220	11	10	73
0,35	100	200	274	300	10	36	110
0,52	100	300	285	320	13	41	86
0,71	100	200	274	430	14	77	108
0,85	100	300	285	480	19	96	116
1	-	350	295	250	17	32	32

4.2. Difratometria de Raios-X

Os resultados de difratometria de raios-x para os filmes de Gd_xW_{1-x} , da Tabela I, são apresentados na figura 4.2.1. Os picos de difração são identificados pelo símbolo do elemento químico correspondente e os respectivos índices de Miller. Observa-se nos difratogramas referentes aos filmes de W ($x = 0$) e Gd ($x = 1$) que todos os picos coincidem com os picos desses mesmos elementos em volume, conforme indicação de tabelas. Picos de óxidos de Gd ou W não aparecem nos difratogramas, o que indica a ausência de oxidação ou que esta ocorre em pequenas proporções.

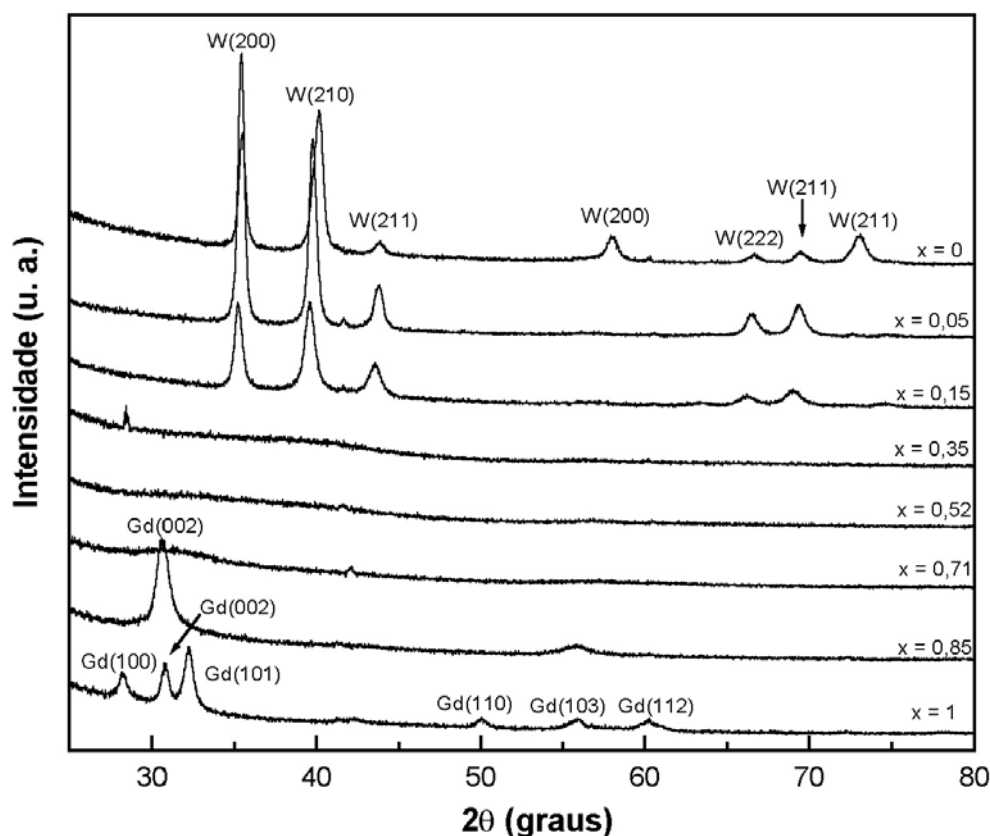


Figura 4.2.1: Difratometria de raios-x no modo rasante para amostras Gd_xW_{1-x} .

Considera-se inicialmente o filme de W ($x = 0$) que apresenta vários picos bem definidos. Observa-se que à medida que a proporção de Gd foi aumentada nos filmes,

estes foram se tornando amorfos - isso é evidente se forem comparados os difratogramas dos filmes com $x = 0$ com os de $0,35 \leq x \leq 0,71$. No entanto, os filmes com $x \geq 0,85$, recuperam a característica cristalina, cujos picos mais intensos coincidem com os de Gd em volume. Uma das justificativas para a amorficidade pode ser a diferença de tamanho atômico entre os elementos. Para Gd e W essa diferença é cerca de vinte por cento. É mostrado [75,76] que a diferença do tamanho atômico de dois elementos químicos que formam um material é um fator importante na definição de sua estrutura. Dependendo das proporções dos elementos, o material todo é amorfo ou cristalino.

Com relação ao filme de W ($x = 0$), é visto um deslocamento nos picos que permanecem nos difratogramas das amostras para $x = 0,05$ e $x = 0,15$. O deslocamento pode ter ocorrido devido à mudança no parâmetro de rede do W causado pelo Gd, como acontece para as amostras de $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ [77].

Para $x = 0,85$ observa-se um pico intenso indicado por Gd(002) ($2\theta = 30,8$). Esse pico também poderia ser mais intenso para $x = 1$, como acontece para $\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-x}$ [78] e $\text{Gd}_x\text{Ag}_{1-x}$ [31], indicando uma direção preferencial nesses dois sistemas. No entanto, em nossos filmes não há indicações de direção preferencial, e a pequena intensidade de Gd (002) para $x = 1$ deve indicar menos cristais com essa formação.

Em princípio, a técnica de difratometria de raios-x indica se o material é todo ou em parte composto por partículas cristalinas. Em nosso caso, partículas cristalinas seriam as de Gd que estariam dispersas numa matriz de W. Então os difratogramas apresentariam picos baixos e largos de Gd. No entanto, a ausência de picos para os filmes de $\text{Gd}_x\text{W}_{x-1}$, para $0,15 < x < 0,85$, sugerem que, se houverem grãos dispersos de Gd na matriz de W, estes são amorfos; ou os grão são muito pequenos, ou em baixa quantidade. Outra maneira de verificar se os filmes são nanocompósitos é via análise das suas características magnéticas, o que será discutido nas próximas seções.

4.3. Propriedades Magnéticas dos Filmes

Como citado anteriormente, as medidas no magnetômetro fornecem o momento magnético da amostra. Para a obtenção da sua magnetização é feita uma divisão do momento magnético da amostra pela massa da fase magnética indicada na Tabela I. Na Tabela II são apresentados os momentos magnéticos dos filmes de Gd_xW_{1-x} medidos, à temperatura de 4 K, com um campo de 50 kOe aplicado. A finalidade da tabela é apenas dar uma idéia de ordem de grandeza dos momentos medidos

Tabela II – Momentos magnéticos, μ , dos filmes de Gd_xW_{1-x} , com campo de 50 kOe, à 4 K.

x	μ (emu)
0,05	13×10^{-4}
0,15	8×10^{-4}
0,35	90×10^{-4}
0,52	91×10^{-4}
0,71	124×10^{-4}
0,85	215×10^{-4}
1	62×10^{-4}

4.3.1. Magnetização em Função do Campo Aplicado, M vs H

De modo geral, para se conhecer as propriedades magnéticas de um material, deve-se conhecer como sua magnetização varia com H e com T , pois, a partir desses resultados podem ser inferidas algumas de suas características.

As curvas M vs H dos filmes, à temperatura de 4 K, são apresentadas na figura 4.3.1.1.

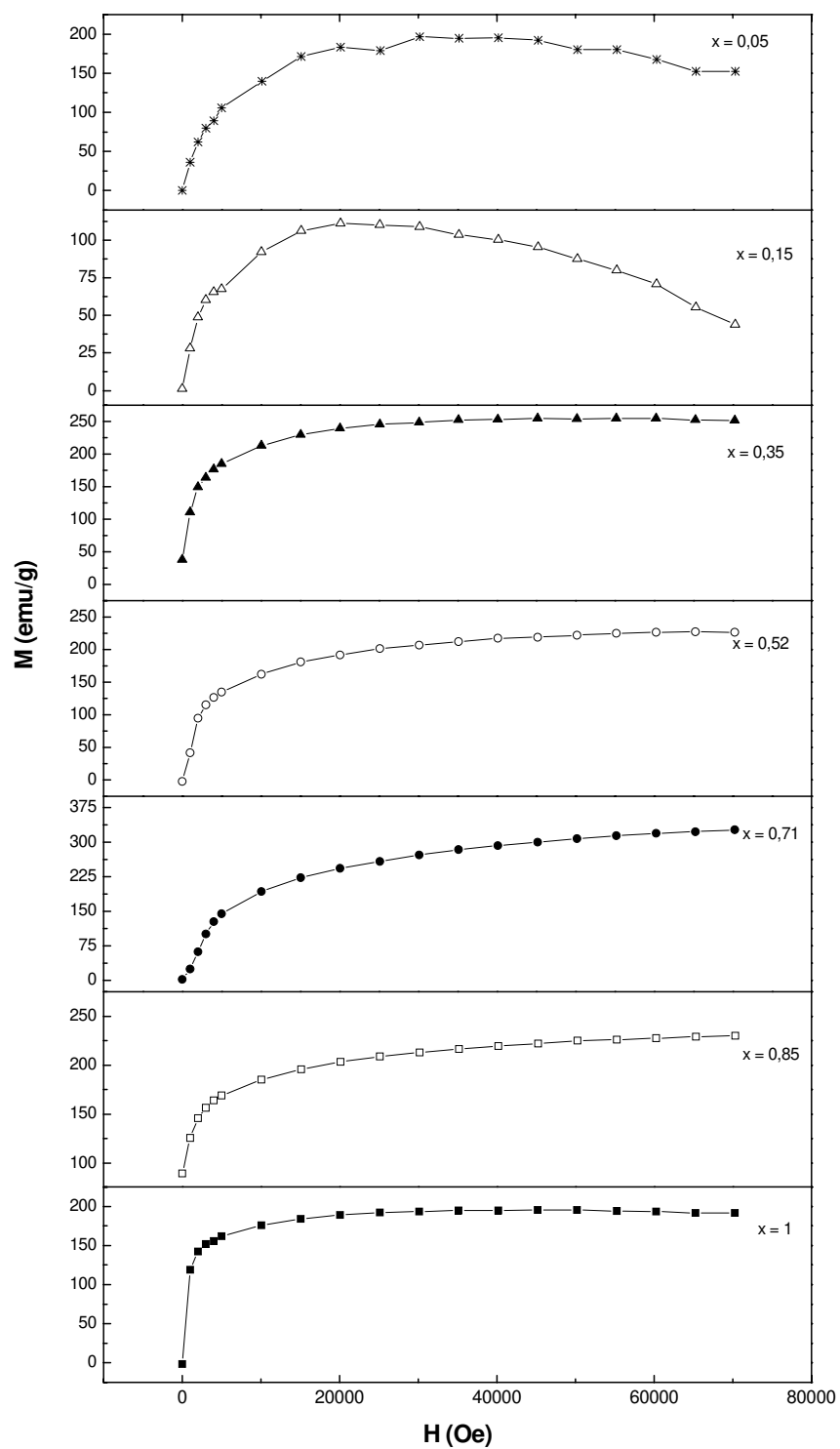


Figura 4.3.1.1: Curva de magnetização em função do campo aplicado, entre 0 e 70 kOe nos filmes Gd_xW_{x-1} , à temperatura de 4K.

Pode-se observar que há forte ordenamento magnético em todas as amostras, que se mostra mais intenso entre 0 e 10 kOe, aproximadamente. No entanto, nem todas as amostras alcançam a magnetização de saturação; isso ocorre apenas para os filmes com $x = 1$ e $x = 0,35$. Para o filme de Gd ($x = 1$) a saturação ocorre com campo aproximadamente igual a 35 kOe, muito semelhante a do Gd em volume [79].

Para os filmes com $0,52 \leq x \leq 0,85$ não há saturação, mesmo para $H = 70$ kOe. Porém, nossos dados sugerem que o ponto de saturação esteja próximo. Para os filmes com $x = 0,05$ e $0,15$ um valor de magnetização máxima é atingido com 25 kOe para o primeiro e 20 kOe para o segundo, e em seguida M apresenta um declínio, sendo este mais acentuado para a amostra com $x = 0,15$. Essa queda parece ser causada pelo W presente nos filmes, visto que este existe em grandes quantidades nesses filmes.

As curvas M vs H para nossos filmes são semelhantes às aquelas reportadas para os filmes de $\text{Gd}_{0,25}\text{W}_{0,75}$ [38] e de $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ [77], os quais também mostram um forte ordenamento magnético para campos de até 10 kOe e indicam saturação em altos campos.

4.3.2. Magnetização em Função da Temperatura, M vs T

As curvas M vs T dos filmes são apresentadas na figura 4.3.2.1. Essas curvas foram obtidas pelo procedimento ZFC (do inglês, *zero field cooled*), no qual a amostra é resfriada a 4 K sem campo aplicado. A seguir, é aquecida com campo constante de 200 Oe, enquanto seu momento magnético é medido.

Todos os filmes de Gd-W de nossos estudos apresentam a curva M vs T com a mesma forma: uma subida acentuada em M logo no início do processo de aquecimento, até um valor máximo, que ocorre numa temperatura $T = T_B$, seguida de uma queda brusca em que M tende para zero.

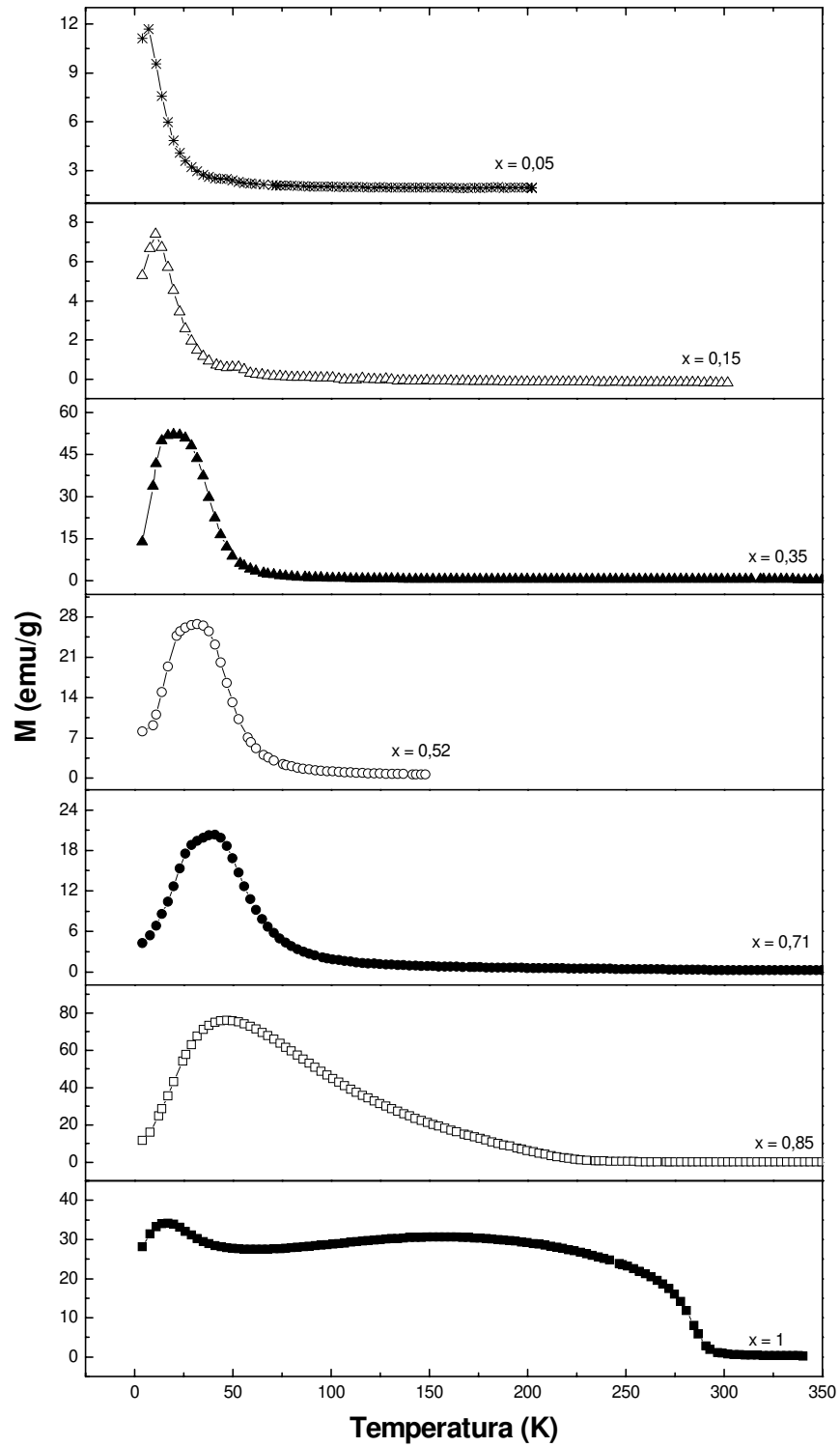


Figura 4.3.2.1: Medidas de magnetização em função da temperatura, em filmes de $\text{Gd}_x\text{W}_{1-x}$ sob a aplicação de um campo constante de 200 Oe.

De acordo com a literatura [38,49,51,78,80], essa forma de curva é típica de sistemas de partículas magnéticas de dimensões nanométricas devido às suas características: a) o máximo de M ocorre em muito baixas temperaturas, tipicamente menores que 10 ou 20 K; b) queda brusca de M após o máximo.

Para interpretar as curvas, lembremos que há um grande número de partículas que estão aleatoriamente distribuídas no filme. Para simplificar, vamos supor que as partículas sejam de domínio único, que tenham anisotropia uniaxial e que seus eixos fáceis estejam orientados ao acaso. Vamos, primeiramente, considerar dois momentos: antes e depois da aplicação do campo.

Anteriormente à aplicação de H , os momentos magnéticos dos grãos estão aleatoriamente orientados, alinhados ao eixo fácil de cada grão. Por isso a magnetização do material é nula. Sendo ϕ o ângulo que o momento magnéticos eventualmente faz com o eixo fácil, o alinhamento implica em $\phi = 0$ ou $\phi = 180^\circ$. Além disso, a 4 K, os momentos magnéticos deverão apresentar-se bloqueados.

Sem aplicação de campo, o diagrama de energia de cada partícula deve ser semelhante ao da figura 2.2.1.1 (b), e as partículas estão em um dos mínimos de energia, com probabilidade muito pequena de mudar de estado, isto é, de inverter o momento magnético (barreira de energia muito alta para ser vencida pela energia térmica), pois a temperatura é muito baixa.

Quando H é aplicado, o diagrama de energia de cada partícula se modifica em relação ao da figura 2.2.1.1 (b). Para ver essa modificação, vamos reescrever a equação (2.2.1.5 b) como:

$$\varepsilon = \sin^2\phi - p \cos(\alpha - \phi) \quad (4.3.2.1)$$

onde ε é a razão entre a densidade volumétrica de energia e a constante de

anisotropia, $\varepsilon = \frac{E}{VK_a}$, e $p \left(= \frac{M_s H}{K_a} \right)$ é um parâmetro.

Representações gráficas, para três valores de p , dessa equação é dada na figura 4.3.2.2 (a) arbitrando-se $\alpha = 30^\circ$.

Para Gd em volume, e H relativamente baixo (da ordem de centena de Oe), p é da ordem da unidade. Para os mesmos materiais em forma de grãos dispersos numa matriz, sob a aplicação do mesmo campo magnético, p é menor que 1, devido a grande anisotropia própria de nanopartículas, como é visto na referência [47] para nanocompósitos com Co. Considerando isso, tomemos a curva correspondente a $p = 0,5$ (detalhadamente ilustrada na figura 4.3.2.2 (b)) para explicar o comportamento das curvas M vs T.

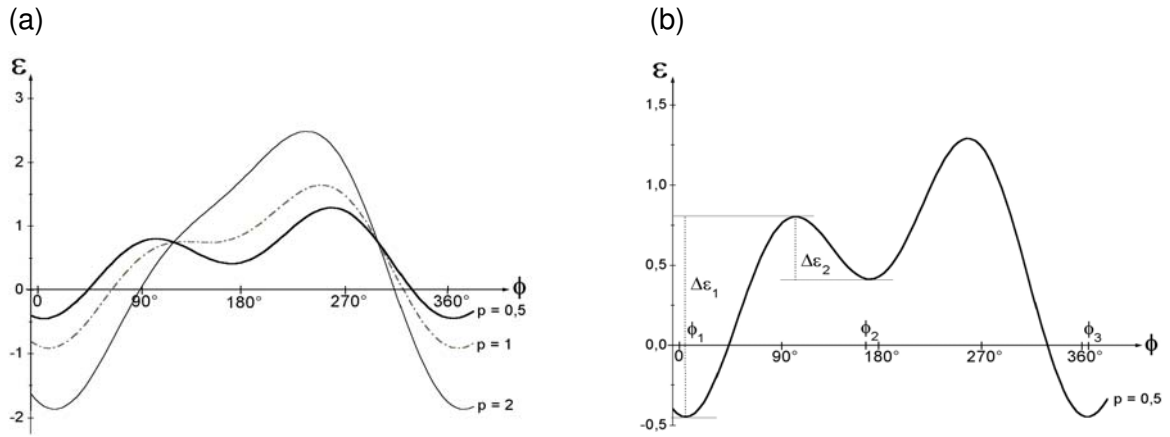


Figura 4.3.2.2: Representação gráfica da equação (4.3.2.1) (a) para p igual a 0,5, 1 e 2; e (b) para $p = 0,5$, indicando mínimos por ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 .

Evidentemente, os mínimos especificam os estados de equilíbrio da magnetização da partícula através do ângulo entre M_s e o eixo fácil (ângulo ϕ). Nota-se que há dois estados de equilíbrio possíveis: para ϕ_1 e para ϕ_2 (ver figura). O ângulo ϕ_3 (igual a $\phi_1 + 360^\circ$) é o mesmo estado de equilíbrio para $\phi = \phi_1$. Rotulemos os dois estados de equilíbrio 1 e 2, correspondendo a $\phi = \phi_1$ e a $\phi = \phi_2$, respectivamente.

Apesar da curva da figura corresponder a $\alpha = 30^\circ$, sua forma, com dois mínimos ocorrendo em energias distintas, é geral para qualquer outro valor de α . Portanto, as idéias apresentadas a seguir, tendo por base esta curva, valem para todas as orientações do eixo fácil relativamente a H.

Consideremos a seguir todas as partículas do sistema em que o ângulo entre H e o eixo fácil esteja no intervalo entre α e $\alpha + \Delta\alpha$. Particularizando para $\alpha = 30^\circ$, elas se distribuem nos dois mínimos com ϕ em torno de ϕ_1 e ϕ_2 (ver figura 4.3.2.2). Se considerarmos temperaturas muito baixas, pela análise da figura é fácil ver que as partículas, que antes da aplicação do campo tinham seus M_s com $\phi \equiv 0$, após a aplicação do campo, evoluem naturalmente para o mínimo em que $\phi \equiv \phi_1$ (estado 1); as que tinham M_s com $\phi \equiv 180^\circ$ evoluem para o mínimo em $\phi \equiv \phi_2$ (estado 2). Como antes da aplicação de H , o número de partículas tendo M_s com $\phi \equiv 0$ é igual ao número de partículas com $\phi \equiv 180^\circ$, conclui-se que as populações nos estados 1 e 2 são iguais. Apesar dessa igualdade, a magnetização total das partículas não é nula, pois existe um campo externo aplicado. Nesta situação, o sistema está bloqueado, pois as partículas em ambos os estados não têm energia suficiente para evoluir de um estado para outro ($1 \rightarrow 2$ ou $2 \rightarrow 1$) devido à baixa temperatura.

À medida que a temperatura aumenta, é aumentada a probabilidade dos momentos magnéticos superarem as barreiras às custas de energia térmica, possibilitando a evolução de um estado para outro. Numa observação cuidadosa da figura 4.3.2.2 (b), vemos que a probabilidade de evolução do estado 2 para o estado 1 é maior que do estado 1 para o 2, pois a barreira de energia no sentido $2 \rightarrow 1$, $\Delta\epsilon_1$, é bem menor que no sentido $1 \rightarrow 2$, que é $\Delta\epsilon_2$. Portanto, com o aumento da temperatura, aumenta a população do estado 1 enquanto a do estado 2 diminui. Como no estado 1 M_s aponta favoravelmente ao campo, e no estado 2 M_s não aponta favoravelmente, conclui-se que a magnetização do sistema aumenta com a temperatura. Esse mecanismo explica então o motivo pelo qual, nas curvas M vs T da figura 4.3.2.1, a magnetização inicialmente aumenta com T . Continuando o aumento da temperatura, a migração do estado 1 para o 2 começa a ser significativa e a magnetização principia a cair. Existe, portanto, um máximo para M , o que é de fato observado nas curvas M vs T , e identifica-se essa temperatura como a temperatura de bloqueio, T_B . Na faixa de altas temperaturas, a energia térmica facilmente suplanta as duas barreiras de energia ($\Delta\epsilon_1$ e $\Delta\epsilon_2$) e as populações nos dois estados tendem a se

equilibrar, diminuindo sensivelmente a magnetização. Explica-se assim a queda de M com T na região de alta temperatura das curvas M vs T . Temos, então um sistema superparamagnético para temperaturas maiores que T_B (ponto em que M é máxima).

Nota-se, nas curvas M vs T , que T_B ocorre em temperaturas diferentes. Na próxima seção essa dependência é discutida.

Para o filme de Gd, M mostra uma dependência com T diferente das demais amostras, e muito semelhante ao Gd em volume. Essa dependência é discutida na referência [81], e portanto não nos ocuparemos dela neste trabalho.

4.3.3. Variação da Temperatura de Bloqueio nos Filmes

Com relação a T_B em função das proporções de Gd nos filmes, observamos que a primeira cresce linearmente com x , como mostrado na figura 4.3.3.1.

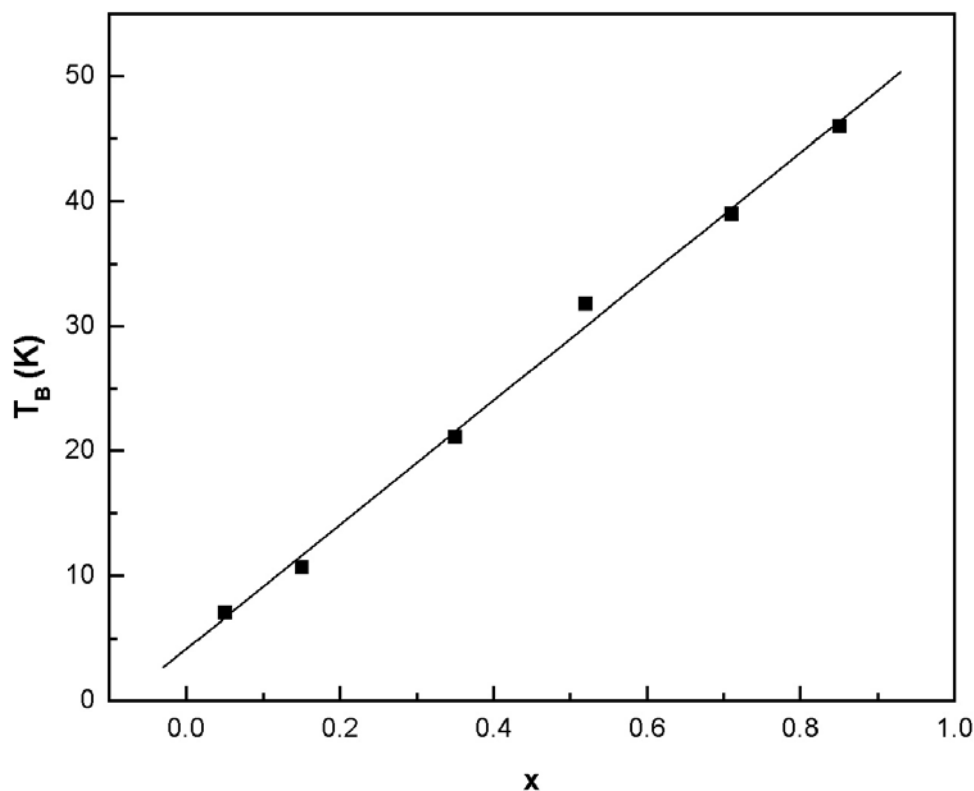


Figura 4.3.3.1: Temperatura de bloqueio em função da proporção de Gd, x , nos filmes de Gd_xW_{1-x} .

É interessante especular a razão pela qual T_B aumenta com x . Lembremos que é uma tendência geral em filmes nanocompósitos aumentar o tamanho médio dos grãos quando a razão da massa do material da partícula pelo material da matriz aumenta [83]. Provavelmente isso também ocorre em nossos filmes: quanto maior x , maior o volume dos grãos de Gd.

Lembremos que ΔE é linear com V , por consequência, pela equação (2.2.9) vê-se que, quanto menor for o volume da partícula, menor será τ . Isso implica imediatamente que partículas pequenas entram em estado de bloqueio em temperaturas menores do que aquelas necessárias para partículas maiores. Portanto, é de se esperar que em nossos filmes T_B aumente com x , o que é corroborado pela figura 4.3.3.1.

4.3.4. Suscetibilidade Magnética

A dependência da suscetibilidade magnética, χ , na temperatura é reveladora da natureza magnética dos materiais.

Neste trabalho, os valores de χ foram calculados a partir das curvas M vs T , da figura 4.3.2.1, dividindo-se, em cada ponto das curvas, a magnetização pelo campo aplicado (200 Oe). O resultado é mostrado na figura 4.3.4.1, cujos eixos são χ^{-1} e T . Devido aos pequenos valores de M na região de altas temperaturas, χ^{-1} é elevado nesse intervalo, enquanto a região de baixa temperatura das curvas, onde M é maior, fica achatada.

Pode-se observar que há uma região linear para todas as amostras indicada por retas. Esse intervalo de temperatura em que a linearidade se define, é indicativo de comportamento paramagnético, que segue a lei de Curie-Weiss.

As regiões lineares dos gráficos foram extrapoladas para $\chi^{-1} = 0$ e assim, de acordo com a equação (2.2.2.7), as temperaturas θ_c foram obtidas.

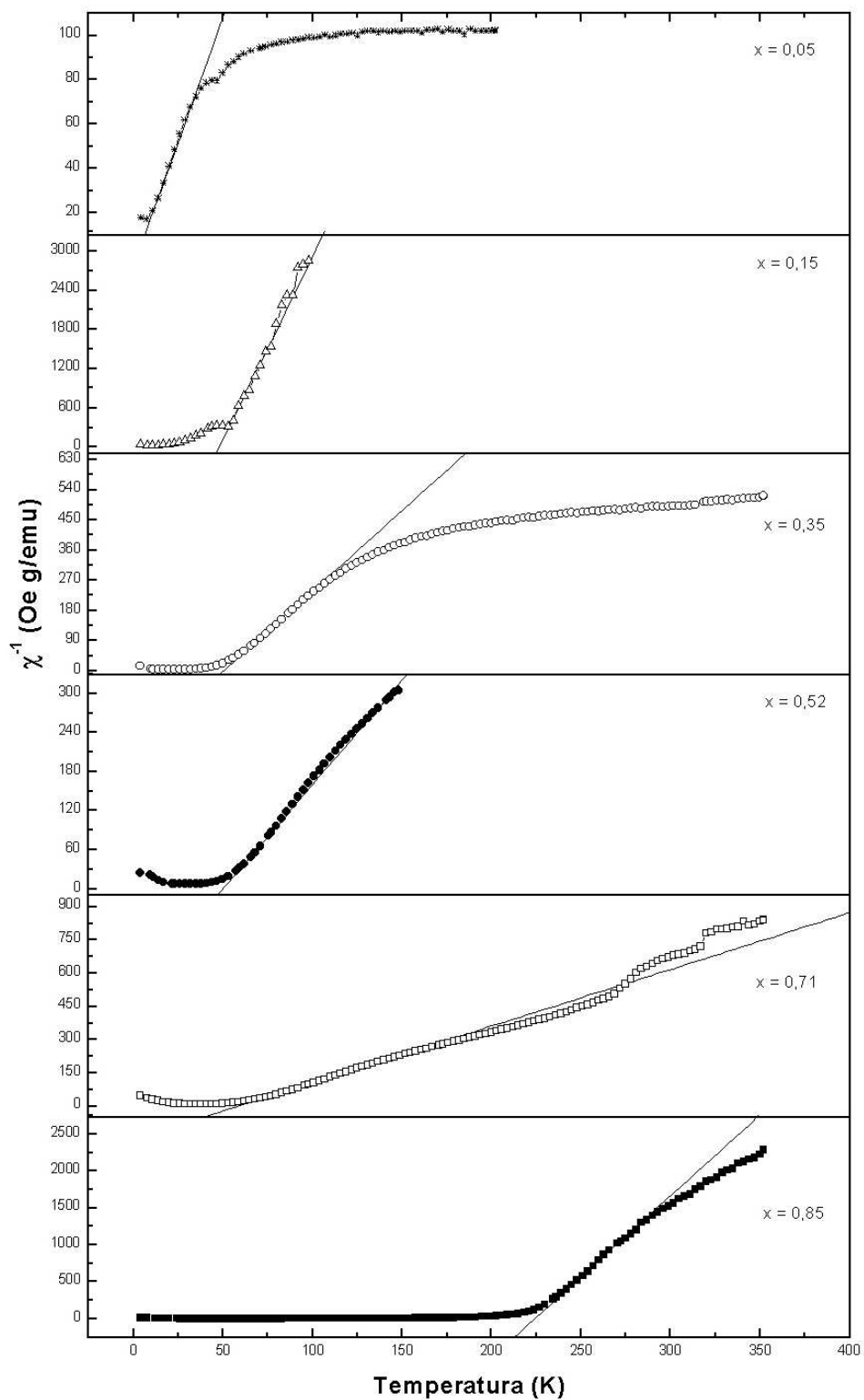


Figura 4.3.4.1: Inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura, entre 4 e 350 K para os filmes de $\text{Gd}_x\text{W}_{1-x}$. Campo aplicado: 200 Oe.

O gráfico θ_c vs x é mostrado na figura 4.3.4.2. Observa-se que os valores de θ_c crescem monotonicamente com x . Para x entre 0,05 e 0,71, o crescimento é lento, mas a partir de $x = 0,71$, θ_c aumenta bruscamente com x .

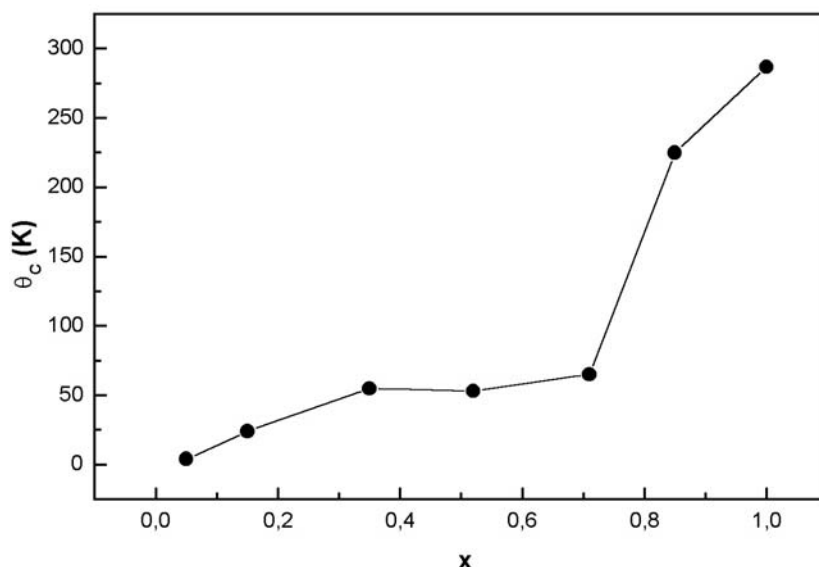


Figura 4.3.4.2: Temperatura de Curie-Weiss, θ_c , em função da proporção de Gd, x , para filmes de Gd_xW_{1-x} .

Deve ser lembrado que a teoria de Curie-Weiss está relacionada ao campo molecular, o que implica em interações entre as partículas [50,84], sendo o grau dessas interações diretamente indicado pelo parâmetro θ_c . O fato de θ_c não ser nulo em nenhum dos filmes (ver figura 4.3.4.2) indica que em todos eles há interação entre as partículas magnéticas.

O crescimento de θ_c com o aumento de x é compatível com o que se espera do sistema de partículas: quanto maior o valor de x , maior deverá ser o tamanho médio das partículas, o que devido à maior proximidade entre elas e/ou ao seu maior momento, aumenta a interação.

Na região linear das curvas χ^{-1} vs T , χ^{-1} varia entre 10 e 10^3 g Oe/emu – valores com a mesma ordem de grandeza dos outros sistemas granulares. Por exemplo, partículas de Co, no sistema Co-B [47] e o mesmo sistema de Gd-W [39] os valores χ^{-1} estão dentro desse intervalo.

Curvas de χ^{-1} vs T não totalmente lineares para $T > T_B$ indicam que os filmes sejam paramagnetos não-convencionais. Uma possível razão é a distribuição do tamanho das partículas, e consequentemente diversidade nos momentos de dipolos, pois a equação de χ deduzida da teoria de Langevin supõe todos os momentos iguais, ou seja, partículas idênticas.

4.3.5. Estimativa do Tamanho das Partículas

Para determinar os tamanhos médios dos grãos em materiais granulares, microscopia eletrônica de transmissão é freqüentemente aplicada. Contudo, em materiais compostos por dois ou mais elementos químicos com números de massa relativamente altos, essa técnica apresenta dificuldades devidas ao pouco contraste das imagens, o que é o caso de filmes de Gd-W.

Uma maneira de se estimar o tamanho médio das partículas de Gd por meio de dados magnéticos é usar a equação (2.2.1.4). Substitui-se ΔE pela equação (2.2.1.2), e, supondo que os grãos sejam esféricos, o diâmetro médio, d_{T_B} , pode ser calculado. Isso é feito usando-se a energia de anisotropia por unidade de volume do Gd, $K_a = 1,4 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [82], e os valores de T_B do gráfico da figura 4.3.3.1. Os resultados são exibidos na Tabela III. O gráfico de d_{T_B} vs x é mostrado na figura 4.3.5.1. A linearidade do gráfico é, mais uma vez, uma forte indicação que nossos filmes sejam nanocompósitos com partículas de Gd.

A Tabela III também exhibe uma outra coluna, d_χ , na qual são dados os resultados dos cálculos dos diâmetros médios das partículas aplicando-se a lei de Curie-Weiss a um sistema superparamagnético de partículas de volume uniforme. Podemos reescrever χ combinando as equações (2.2.2.6) e (2.2.2.7), e escrevendo $N\mu_p$ em função da densidade, ρ , do Gd, como:

$$\chi = \frac{\rho V \mu_{Gd}^2}{3 A k_B (T - \theta_C)} \quad (4.3.5.3)$$

onde V e A são o volume e a massa molar do material das partículas. Empregaram-se $\rho = 7,9 \text{ g/cm}^3$ e $\mu_{\text{Gd}} = 7,55\mu_B$ (densidade e momento magnético tabelados do Gd em volume). O volume, V , foi determinado a partir do coeficiente angular do gráfico χ^{-1} vs T .

Tabela III – Diâmetros médios das partículas de Gd nos filmes de $\text{Gd}_x\text{W}_{1-x}$ estimados a partir de T_B e do gráfico χ^{-1} vs T , respectivamente.

x	d_{T_B} (nm)	d_χ (nm)
0,05	6,9	0,7
0,15	8,1	1,4
0,35	10	1,2
0,52	11	1,1
0,71	12	0,5
0,85	13	1,4

Há uma enorme diferença entre os valores obtidos pelos dois métodos, além de mostrarem dependências com x completamente distintas. Enquanto d_{T_B} cresce com o aumento de x , como anteriormente previsto, d_χ se mostra aleatório com x . Esse comportamento pode ser atribuído à falta de linearidade rigorosa em χ^{-1} com T . Por outro lado, pode ser problemático o uso da anisotropia de Gd em volume para determinar os valores de d_{T_B} . As partículas podem ser amorfas, e portanto não possuírem anisotropia, mas devem ter anisotropia de tensão e mesmo de forma, uma vez que não se espera que sejam perfeitamente esféricas. Os valores de d_{T_B} da Tabela III são portanto uma primeira estimativa.

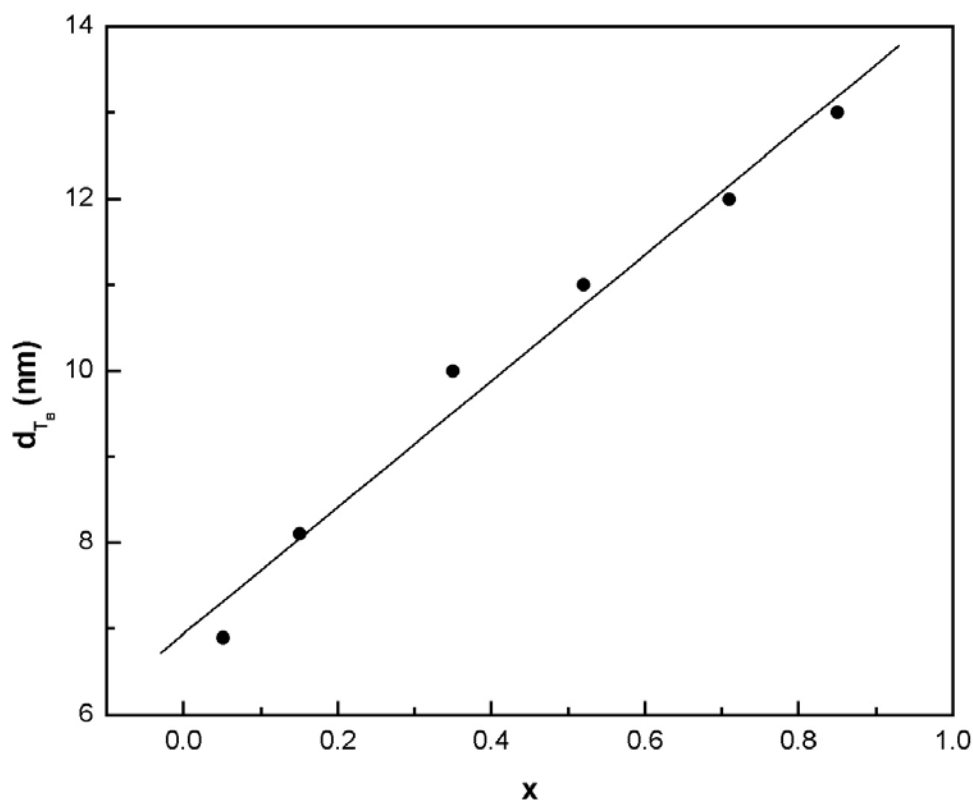


Figura 4.3.5.1: Diâmetro médio, obtido a partir de T_B , em função da concentração de Gd, x , nos filmes Gd_xW_{1-x} .

4.3.6. Coercividade

Uma das particularidades de sistemas magnéticos granulares é o comportamento da sua coercividade com o diâmetro dos grãos.

O gráfico do campo coercivo, H_C , das amostras de Gd_xW_{1-x} , em função de x é mostrado na figura 4.3.6.1. Todos os valores da coercividade são relativamente elevados e existe um abrupto aumento de H_C a partir de $x = 0,52$, chegando a cerca de 1 kOe. A partir desse valor, observa-se um forte decaimento de H_C . Esse comportamento segue fielmente o de outros sistemas granulares, tais como $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ [49, 52] e Co-Ag [85].

O trecho da curva da figura 4.3.6.1 correspondente ao aumento da coercividade com x é consistente com a equação (2.2.1.8), se admitirmos que o tamanho das partículas aumenta com x . Essa equação mostra que, à medida que o

diâmetro da partícula aumenta, a coercividade também aumenta. Como a coercividade diminui após um certo valor de x na figura 4.3.6.1, isso indica que partículas com mais de um domínio começam a ser formadas. Isso se explica pelo fato de que a magnetização por movimento de paredes de Bloch [50] ocorre para campos menores do que a magnetização por rotação de spins.

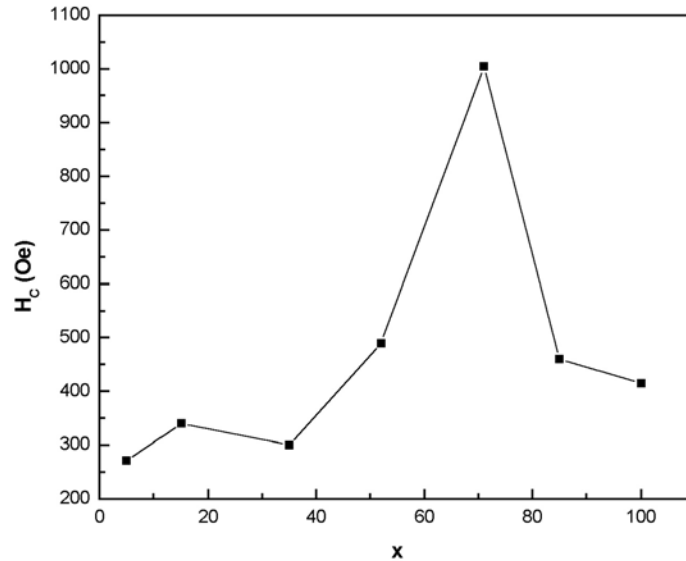


Figura 4.3.6.1: Campo coercivo, H_c , em função da proporção de Gd, x , para filmes de Gd_xW_{1-x} .

4.3.7. Efeito Magnetocalórico

Como explicado na Seção 2.1, o efeito magnetocalórico (EMC) de um material pode ser avaliado determinando-se a variação de entropia magnética, ΔS_M , em função da temperatura quando um campo magnético externo aplicado é variado de 0 a H . A expressão (2.1.4) para ΔS_M pode ser reescrita como:

$$\Delta S_M \approx \frac{1}{\Delta T} \left| \int_0^H M(T + \Delta T, H') dH' - \int_0^H M(T, H') dH' \right| \quad (4.3.7.1)$$

Nota-se que as integrais entre as barras da equação (4.3.7.1) podem ser calculadas pelas áreas sob as curvas M vs H (isotermas de magnetização) obtidas nas temperaturas T e $T + \Delta T$.

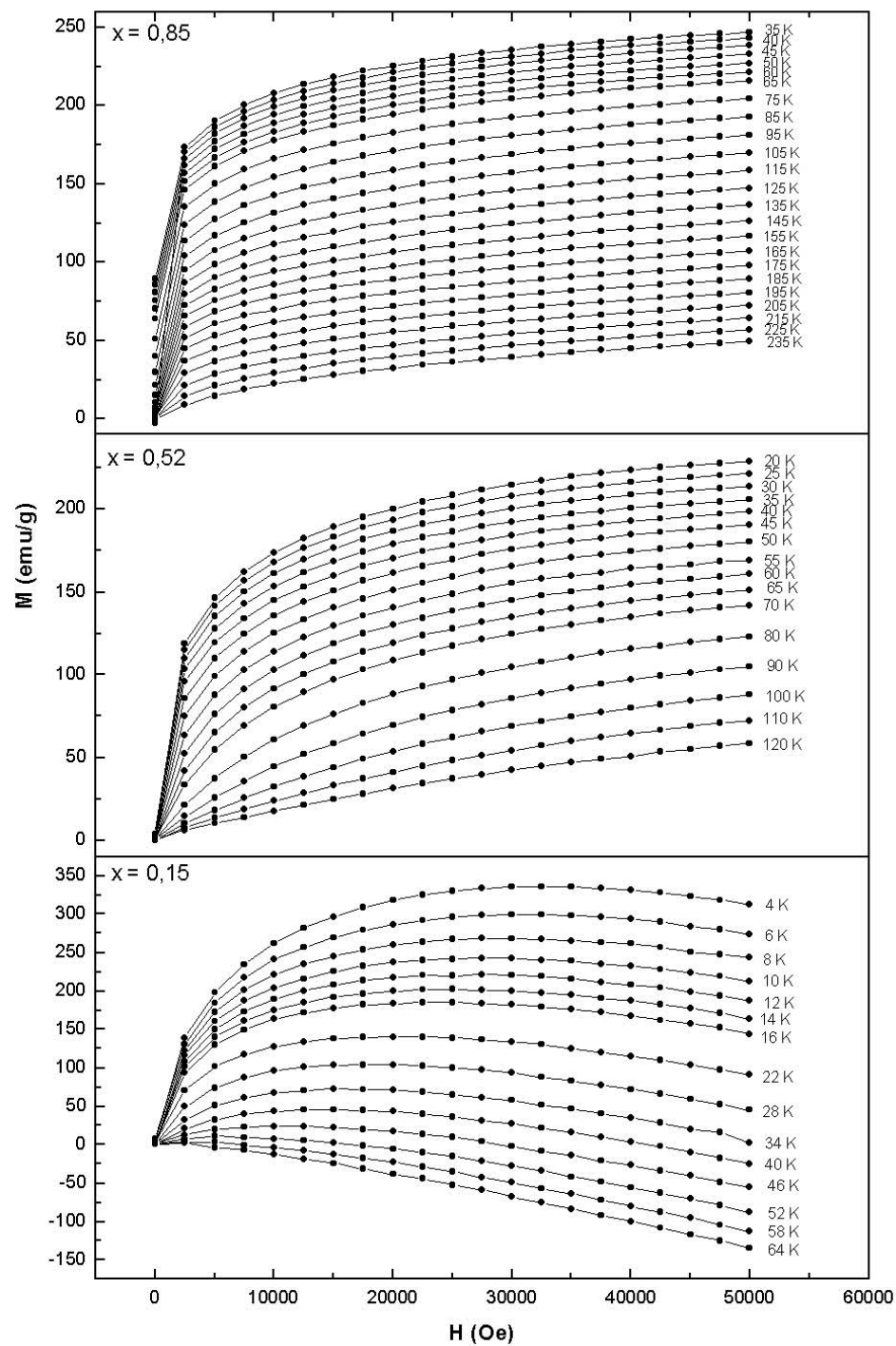


Figura 4.3.7.1: Isotermas de magnetização para filmes de Gd_xW_{1-x} ; para $x = 0,15$, $x = 0,52$ e $x = 0,85$; entre 4 – 64 K, 20 – 120 K e 35 – 235 K, respectivamente; ΔH entre 0 e 50 kOe.

Os valores de ΔS_M em função de T , então foram obtidos por integração numérica da equação (4.3.7.1) empregando um programa de computação desenvolvido pelo Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais do Instituto de Física da Unicamp. Para isso, um conjunto de isotermas foi obtido para cada amostra e algumas delas são mostradas na figura 4.3.7.1. Como se pode ver nas isotermas, o campo aplicado varia entre 0 e 50 kOe. As curvas ΔS_M vs T são exibidas nas figuras 4.3.7.2 (a) e (b). A variação de entropia é negativa, pois consideramos a retirada do campo de 50 kOe.

Os máximos de $|\Delta S_M|$, $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$, e as temperaturas para as quais esses valores ocorrem, $T_{\text{máx}}$, estão listados em função de x na Tabela IV. Nessa tabela, e na discussão que segue, os $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ são os valores máximos da variação de entropia medidos, independentemente da curva ΔS_M vs T apresentar, ou não, picos.

Tabela IV – Valores máximos de ΔS_M , temperaturas que ocorrem nos filmes $\text{Gd}_x\text{W}_{1-x}$.

x	$[\Delta S_M]_{\text{máx}} \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$T_{\text{máx}} \text{ (K)}$
0,05	62	5
0,15	74	5
0,35	12	47
0,52	10	53
0,71	9	78
0,85	6	70 a 90
1	8	282 a 287

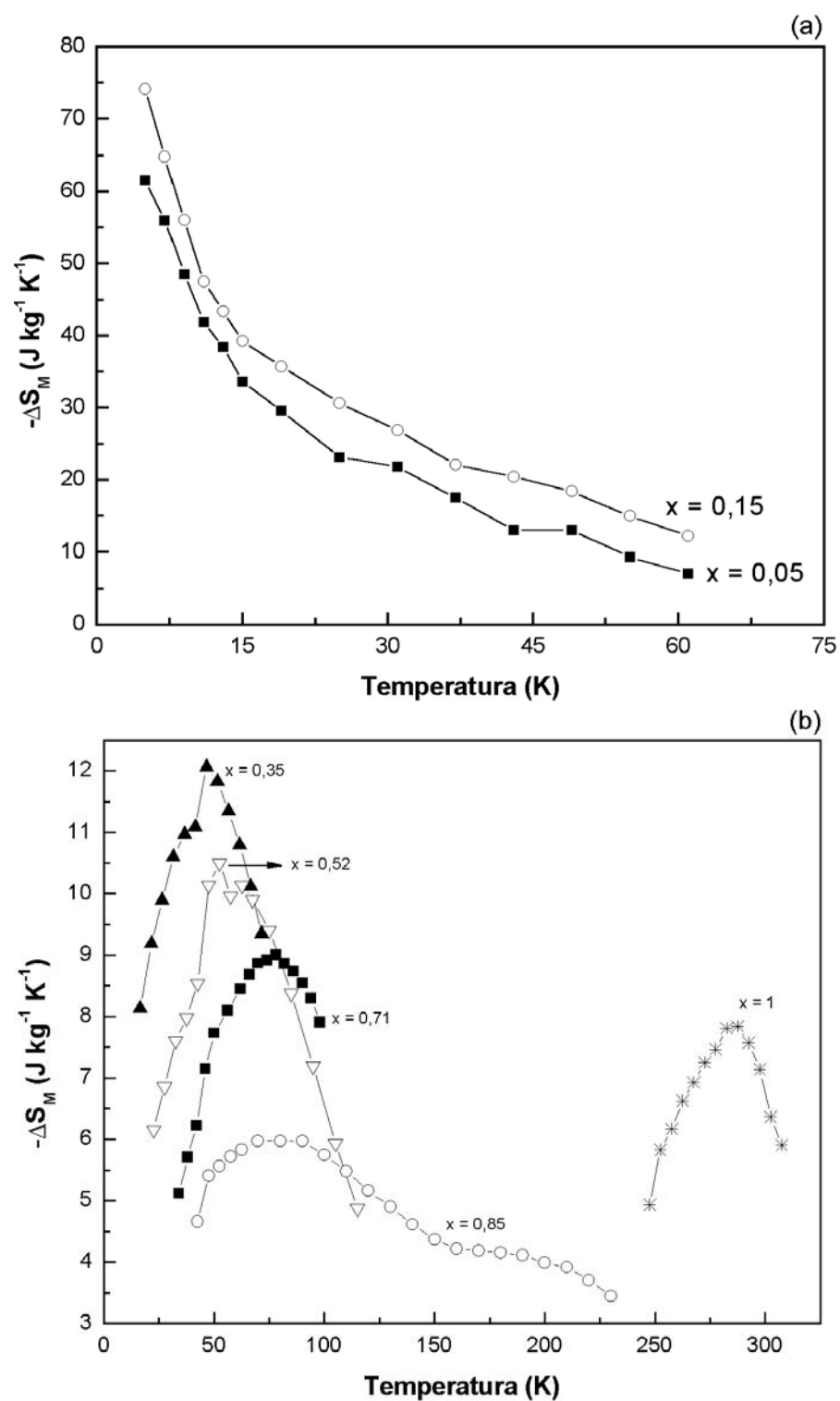


Figura 4.3.7.2: Variação da entropia magnética em função da temperatura para filmes de Gd_xW_{1-x} devida à retirada do campo de 50 kOe.

Como uma tendência geral nos filmes em que $x < 1$, nota-se que: (i) os $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ aumentam para valores de x decrescentes; (ii) as temperaturas dos máximos, $T_{\text{máx}}$, aumentam com o aumento de x . A observação (ii) se estende ao filme para $x = 1$. É interessante observarmos que para este último filme, $T_{\text{máx}}$ é próximo do máximo da variação de entropia para Gd em volume ($T_{\text{máx}} = 290 \text{ K}$) para a retirada do mesmo campo de 50 kOe [40,79]

A dependência do valor máximo da variação da entropia com x , para $x \geq 0,35$, pode ser imediatamente justificada pela teoria do EMC, através da relação:

$$dS_M = \frac{\partial M}{\partial T} dH \quad (4.3.7.3)$$

válida para um processo isobárico e isotérmico, e derivada diretamente da relação de Maxwell (equação (2.1.3)). A equação (4.3.7.3) implica em que para uma dada temperatura e determinada variação do campo aplicado, a variação da entropia aumenta com o aumento de M com T . A razão pela qual os $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ diminuem com x é devida ao fato de que a rapidez de variação de M com T nas curvas M vs T à 50 kOe, na temperatura $T = T_{\text{máx}}$, decrescem com o aumento de x .

A partir das curvas M vs T a 50 kOe (não mostradas), deduzidas dos conjuntos de isotermas, tiramos os dados para a construção do gráfico da figura 4.3.7.3. A linearidade do gráfico está de acordo com a equação (4.3.7.3). Isso serve como um teste de confiabilidade para nossos resultados de EMC.

A figura 4.3.7.2 mostra que, com exceção dos filmes para $x = 0,05$ e $0,15$, todos os demais apresentam picos bem definidos de ΔS_M . Como $|\Delta S_M|$ é proporcional à $\left| \frac{\partial M}{\partial T} \right|$, os valores de $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ ocorrem onde $\left| \frac{\partial^2 M}{\partial T^2} \right| = 0$. Portanto, $T_{\text{máx}}$ corresponde a um ponto de inflexão na curva M vs T a 50 kOe. Isso mais uma vez foi verificado nessas curvas para $x \geq 0,35$. As curvas M vs T para $x = 0,05$ e $0,15$ não apresentam inflexão, coerentemente com a ausência de picos nos gráficos da figura 4.3.7.2 (a).

É importante notar os altos valores de $|\Delta S_M|$ que se obtém em baixas temperaturas para os filmes com $x = 0,05$ e $0,15$. Observa-se que se tem um ganho considerável no EMC quando se compara os $|\Delta S_M|$ desses dois filmes nas mais baixas temperaturas com o do filme de Gd. Tal ganho, embora menor, é também observado nos filmes com x entre $0,35$ e $0,71$. O filme da liga $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ [21], cuja variação da entropia máxima, para a mesma variação de H ($0 - 50$ kOe), já é considerada alta, apresenta valor menor. O valor $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ para $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ é $28 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, enquanto para nossos filmes com $x = 0,05$ e $0,015$ os $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ são 62 e $74 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente.

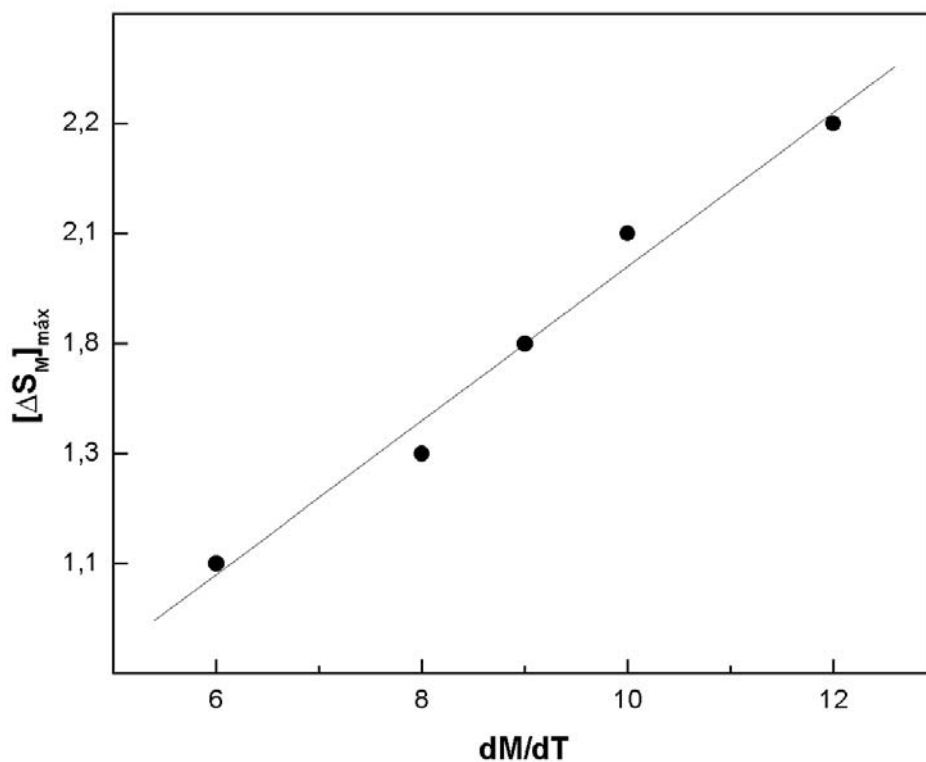


Figura 4.3.7.3: Variação máxima da entropia em função da variação de M com T .

Diferentemente dos filmes de Gd_xW_{1-x} , para $x \geq 0,35$, os nanocompósitos de Dy_y-Zr_{1-y} [32] e Gd_yAg_{1-y} [31] quando x diminui, apenas a magnitude de ΔS_M decresce, mantendo a temperatura que os $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ ocorrem.

Além disso, a curva de ΔS_M vs T para o filme de $Gd_{0,85}W_{0,15}$ mostra-se sensivelmente diferente dos demais. Os valores máximos de $\Delta S_M (= 6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$ ocorrem num intervalo relativamente largo, cerca de 20 K. A partir daí, ΔS_M diminui suavemente com a temperatura, ao contrário dos outros filmes, em que ΔS_M varia abruptamente com T . Esse comportamento se deve novamente à curva M vs T (à 50 kOe) da amostra para $x=0,85$, na qual o decaimento de M com T é bem mais lento que nos demais filmes.

Para o filme de Gd ($x = 1$), podemos observar que ΔS_M não apresenta um pico tão estreito, comum na literatura para Gd em volume, nem o valor máximo correspondente de ΔS_M . Para o filme de Gd ($x = 1$), num intervalo de 5 K (282 a 287 K), o máximo de ΔS_M é praticamente constante em $8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, enquanto uma amostra de Gd tanto monocristalino quanto policristalino em volume, apresenta um pico estreito de $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ em torno $11 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [40,79].

Podemos atribuir essa diferença, entre outros fatores, à diferença da estrutura cristalina entre o Gd em volume e o filme, pois, como visto no resultado de difratometria de raio-x, o filme não é monocristalino.

Outro ponto a ser considerado para todos os filmes, inclusive para o de Gd, é o erro no cálculo de ΔS_M . De acordo com a referência [86], o erro nos valores de ΔS_M obtidos a partir de isotermas está entre 20 e 30%.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Filmes de Gd_xW_{1-x} foram depositados por sputtering com x cobrindo o intervalo entre 0 e 1.

Os difratogramas de raio-x mostraram que os filmes são amorfos para $0,15 < x < 0,85$ e cristalinos para $x \leq 0,15$ e $x \geq 0,85$. Os filmes não apresentam oxidação relevante, conforme indicado pela ausência de picos de óxidos nos difratogramas.

Através dos resultados de magnetometria concluímos que há grandes possibilidades dos filmes serem nanocompósitos, pois, verificamos que: (i) há um forte ordenamento magnético à temperatura de 4 K; (ii) as curvas M vs T são típicas de materiais granulares; (iii) os valores e regiões de linearidade de χ^{-1} com T , assim como as dependências de H_C e T_B com x são condizentes com nanocompósitos. Dessa forma, a estimativa dos tamanhos médios dos grãos é justificada. Foi então averiguado que o melhor método para tal estimativa é a partir de T_B , que mostra resultados mais coerentes que os obtidos a partir das curvas χ^{-1} vs T . Dessa forma, a determinação dos diâmetros das partículas é um importante tema de trabalhos futuros. Uma previsão é determinar os diâmetros por microscopia eletrônica de transmissão, através de um estudo cauteloso, visto que essa técnica é aplicável, porém não trivial nos casos de compósitos com elementos de massas atômicas elevadas.

Para o efeito magnetocalórico foi constatado que os máximos da variação da entropia, $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$, diminuem com o acréscimo de x , para $x < 1$, variando entre 74 e 6 J $\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. As temperaturas onde $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ ocorrem aumentam com o aumento de x , variando entre 5 e 287 K.

Para as amostras com $x = 0,05$ e $0,15$ os valores de $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ são iguais a 62 e 74 J $\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente, ocorrendo ambos em 5 K, para aplicação de 50 kOe. Esses resultados são muito bons, pois na literatura é reportado, para o mesmo campo aplicado, que a liga $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$ apresenta $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$ em torno de 28 J $\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, em

5 K, que já é considerado como um valor alto. Pode-se notar claramente que, quanto mais finamente o Gd é disperso na matriz de W, maior é $[\Delta S_M]_{\text{máx}}$. Portanto, um estudo mais detalhado em filmes com porcentagens menores de Gd é sugerido.

Um outro estudo promissor em filmes de Gd-W sugerido pelos resultados deste trabalho é o da influência do tratamento térmico (durante ou após a deposição). O estudo do efeito magnetocalórico desses filmes em função do tratamento térmico é interessante, uma vez que com ele poder-se-ia variar a cristalinidade do material e o tamanho das partículas.

Os resultados obtidos para os filmes de Gd-W, portanto, mostram-se promissores e encorajadores para a realização dos trabalhos futuros propostos.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Warburg, Ann. Phys. Chem. (Leipzig) 13, 141 (1881)
- [2] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, K. Matsumoto, T. Kurihara, T. Numuzawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 1673 (1987)
- [3] T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo, A. Yayama, J. Appl. Phys. 62, 3873 (1987)
- [4] C. B. Zimm, E. M. Ludeman, M. C. Severson, T. A. Henning, Adv. Cryog. Eng. 37B, 295 (1992)
- [5] A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi, K. Inimata, Adv. Cryog. Eng. 32, 295 (1986)
- [6] B. R. Gopal, R. Chahine, M. Foeldeaki, T. K. Bose, Rev. Sci. Instrum. 66, 232 (1995)
- [7] S. M. Benford, J. Appl. Phys. 50, 1868 (1979)
- [8] W. Iwasaki, Int. J. Hydrogen Energy 28, 559 (2003)
- [9] G. V. Brown, J. Appl. Phys. 47, 3673 (1976)
- [10] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Rev. Sci. Instrum. 68, 2432 (1997)
- [11] A. M. Tishin, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Phys. Rev. B 59, 503 (1999)
- [12] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Phys. Rev. Lett. 78, 23, 4494 (1997)

- [13] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, "Active Magnetic Refrigerants Based on Gd-Si-Ge Material and Refrigeration Apparatus and Process" US Patent no 5 743 095 (1998)
- [14] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Adv. Cryog. Eng. 43, 1729 (1998)
- [15] R. W. de Blois, D. S. Rodbell, Phys. Rev. 130, 4, 1347 (1963)
- [16] H. Wada, K. Taniguchi, Y. Tanabe, Mater. Trans. 43, 1, 73 (2002)
- [17] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Bôer, Nature, 415, 150 (2002)
- [18] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, Phys. Rev. Lett. 75, 3541 (1995)
- [19] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. D. Ding, D. Feng, Phys. Rev. Lett. 78, 1142 (1977)
- [20] Z. B. Guo, J. R. Zhang, H. Huang, W. P. Ding, Y. W. Du, Appl. Phys. Lett. 70, 904 (1997)
- [21] R. D. McMichael, J. J. Ritter, R. D. Shull, J. Appl. Phys. 73 6946 (1993)
- [22] V. V. Kokorin, A. V. Minkov, I. A. Osipenko, Fiz. Met. Metalloved. 57, 197 (1984)
- [23] R. D. Shull, R. D. McMichael, J. J. Ritter, Nanostructured Mater. 2, 205 (1993)
- [24] R. D. Shull, AIP Conf. Proc. 273, 628 (1992)
- [25] R. D. Shull, IEEE Trans. Magn. 29, 2614 (1993)
- [26] Y. Shao, J. Zhang, J. K. L. Lai, C. H. Shek, J. Appl. Phys. 80, 76 (1996)

- [27] Y. Z. Shao, J. K. L. Lai, C. H. Shek, J. Magn. Magn Mater. 163, 103 (1996)
- [28] T. Kinoshita, S. Seino, H. Maruyama, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakayama, K. Niihara, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, J. Alloys and Compounds 365, 281 (2004)
- [29] T. A. Yamamoto, M. Tanaka, Y. Misaka, T. Nakagawa, T. Nakayama, K. Niihara, T. Numazawa, Scripta Mater. 46, 89 (2002)
- [30] T. A. Yamamoto, M. Tanaka, T. Nakayama, K. Nishimaki, T. Nakagawa, M. Katsura, K. Niihara, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4761 (2000)
- [31] C. D. Fuerst, J. F. Herbst, R. K. Mishra, R. D. McMichael, J. Appl. Phys. 76, 6301 (1994)
- [32] A. Giguerre, M. Foldeaki, Phys. Rev. B 59, 431 (1999)
- [33] Y. Li, C. Polaczyk, J. Kapoor, D. Riegel, J. Mag. Mag. Mat. 165, 165 (1997)
- [34] G. André, A. Aspelmeier, B. Schulz, M. Farle, K. Baberschke, Surface Scie. 326, 275 (1995)
- [35] M. Farle, A. Berghaus, K. Baberschke, Phys. Rev. B. 39, 4838 (1989)
- [36] Y. Li, C. Polaczyk, D. Riegel, Surface Scie. 402, 386 (1998)
- [37] J. S. Jiang, C. L. Chien, J. Appl. Phys. 79, 5615 (1996)
- [38] N. B. Shevchenko, A. S. Murthy, G. C. Hadjipanayis, Mat. Sci. Eng. A204, 39 (1995)
- [39] C. E. Krill, F. Merzoug, W. Krauss, R. Birringer, Nanostructured Materials 9, 455 (1997)
- [40] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr, J. Mag. Mag. Mater. 200, 44 (1999)

- [41] P. J. R. Perlingeiro, *Ciência Hoje* 155, 26 (1999)
- [42] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, A. M. Tishin, *Phys. Rev. B* 64, 144406 (2001)
- [43] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, Singapore, 1976.
- [44] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, São Paulo, 1985
- [45] A. Yu. Romanov and V. P. Silin, *Fiz Met Metalloved* 83, 111 (1997)
- [46] M. Foldeaki, R. Chahine, B. R. Gopal, T. K. Bose, X. Y. Liu, J. A. Barclay, *J. Appl. Phys.* 83, 2727 (1998)
- [47] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Phys. Rev. B* 51, 11527 (1995)
- [48] M. Knobel, *Rev. Bras. Ens. Física* 22, 387 (2000)
- [49] A. Gavrin, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 67, 938 (1990)
- [50] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Menlo Park, 1972
- [51] I. S. Jacobs, C. P. Bean em *Magnetism III*, editado por G. T. Rado e H. Shul, Nova York, 1965
- [52] C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 69, 5267 (1991)
- [53] P. Allia, M Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, *Phys. Rev. B* 60, 12207 (1999)
- [54] R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson, *J. Mag. Mag. Mater.* 111, 29 (1992)
- [55] H. G. Zolla, F. Spaepen, *Mater. Scie. Eng. A* 243, 71 (1995)

- [56] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B 56, 6086 (1997)
- [57] B. N. Chapman, *Process of Glow Discharge*, John Wiley & Sons, Nova York, 1980
- [58] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, 1985
- [59] S. L. Rohde em *Physics of Thin Films*, editado por Maurice H. Francombe e John L. Vossen, vol 18, Academic Press, Nova York, 1994
- [60] C. Pérez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Spectrochimica Acta Part B 53, 1541 (1998)
- [61] R. Parsons em *Thin Film Processes II*, editado por John L. Vossen e Werner Kern, Academic Press, Londres, 1991
- [62] T. Tanaka, K. Kawabata, Vacuum 46, 1059 (1995)
- [63] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, A. Y. Yakeuchi, Rev. Bras. Ensino de Física 406, 22 (2000)
- [64] B. D. Josephson B D, Phys. Lett. 1, 251 (1962)
- [65] P. Müller, A. Ustinov, *The Physics of Superconductor*, Springer, New York, 1997
- [66] Manual Quantum Design MPMS-XL
- [67] R. Theisen, *Quantitative Electron Microprobe Analysis*, editado por R. Theisen, New York, 1965.
- [68] A. M. Mliska, *Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura*, UFSC.
- [69] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª edição, ed. Addison Wesley Reading, 1978
- [70] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, ed. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2001

- [71] H & M Analytical Services, Inc. - www.h-and-m-analytical.com
- [72] www-ssrl.slac.stanford.edu/materialscatter/scatter-grazing.html
- [73] R. D. Tarey, R. S. Rastogi, K. L. Chopra, The Rigaku Journal 4, 11 (1987)
- [74] P. F. Fewster, N. L. Andrew, V. Holy, K. Barmak, Phys. Rev. B 72, 174105 (2005)
- [75] S. H. Liou, C. L. Chien, Phys. Rev. B 35,2443 (1987)
- [76] T. Egami, Y. Waseda, J. Non-Crystal. Solids 64, 113 (1984)
- [77] J. R. Childress, C. L. Chien, Phys. Rev. B 43, 8089 (1991)
- [78] J. H. Hsu, B. G. Alten, J. R. Childress, A. Gavrin, C. L. Chien, J. Appl. Phys. 70, 6308 (1991)
- [79] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., Phys. Rev. B 57, 3478 (1998)
- [80] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Phys. Rev. Lett. 80, 181 (1998)
- [81] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, volume 1, North-Holland Publishing Company, Londres, 1980
- [82] W. D. Corner, B. K. Tanner, Rare Earths and Actinides, 1977
- [83] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, Adv. Phys. 24, 407 (1975)
- [84] T. R. McGuire, R. J. Gambino, J. Mag. Mag. Mat. 15 (1980)
- [85] A. Butera, T. J. Klemmer, K. Minor, H. S. Cho, J. A. Barnard, IEEE Trans. Mag. 34, 1114 (1998)
- [86] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., J. Appl. Phys. 86, 565 (1999)

APÊNDICE A: DETERMINAÇÃO DE MASSA DOS ELEMENTOS EM UM FILME

A massa total, m_T , de um filme composto por dois ou mais elementos químicos pode ser obtida multiplicando a densidade ponderada do filme, ρ_p , por seu volume, V .

Para determinar ρ_p foram usados os resultados de EPMA, que fornecem a porcentagem atômica, A_y , de cada elemento y no filme e a densidade tabelada, ρ_x , em massa por unidade de volume, de cada elemento y . Para nosso caso, filmes com dois elementos, y_1 e y_2 , temos:

$$\rho_p = \frac{A_{y1} \cdot \rho_{y1} + A_{y2} \cdot \rho_{y2}}{100} \quad (\text{a.1})$$

Para determinar V , medimos a espessura, ξ , do filme com um perfilômetro, e a área, A_s , do substrato que o sustenta com um paquímetro. Logo, a massa total do filme é dada por:

$$m_T = \left[\frac{A_{y1} \cdot \rho_{y1} + A_{y2} \cdot \rho_{y2}}{100} \right] \cdot (\xi \cdot A_s) \quad (\text{a.2})$$

Além da porcentagem atômica, EPMA também fornece a porcentagem de massa, $A_y^{(m)}$ de cada elemento y . Assim, temos que a massa da fase magnética é:

$$m_p = \frac{m_T \cdot A_y^{(m)}}{100} \quad (\text{a.3})$$