Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Tese de Doutorado

Propriedades Magnéticas de Filmes Multicamadas Gd/W e Gd/Cr Depositados por *Sputtering*

Giovana Zanini Gadioli Fischer

Orientador: Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin/Unicamp como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna Giovana Zanini Gadioli Fischer e aprovada pela comissão julgadora em 26/07/2011.

elaria poli any

Campinas, 26 de Julho de 2011.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW UNICAMP

F523p	Fischer, Giovana Zanini Gadioli, 1980- Propriedades magnéticas de filmes multicamadas
	Gd/W e Gd/Cr depositados por sputtering / Giovana
	Zanini Gadioli Fischer Campinas, SP : [s.n.], 2011.
	Orientador: Mário Antônio Bica de Moraes.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
	Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	1. Filmes granulares. 2. Superparamagnetismo.
	3. Ferromagnetismo, 4. Clusters de spin.
	5 Suscentibilidade magnética ac 6 Coercividade
	L Morges Mário Antônio Rica de II Universidade
	Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	III. I Itulo.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Magnetic properties of Gd/W and Gd/Cr multilayer films deposited by sputtering Palavras-chave em inglês: Granular films Superparamagnetism Ferromagnetism Cluster glass ac magnetic susceptibility Coercivity Área de Concentração: Física da Matéria Condensada Titulação: Doutor em Ciências Banca Examinadora: Mário Antônio Bica de Moraes [Orientador] Kleber Roberto Pirota Flávio César Guimarães Gandra José Humberto Dias da Silva Wallace de Castro Nunes Data da Defesa: 26-07-2011 Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE GIOVANA ZANINI GADIOLI FISCHER – RA 29470, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/07/2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes - DFA/IFGW/UNICAMP

(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota - DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Flavio César Guimarães Gandra - DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva - FC/UNESP Wallen de

Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes - IF/UFF

iv

Para Gilvan e Olavo com todo meu amor.

vi

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Mário Antônio Bica de Moraes, pelo incentivo, auxílio, ensinamentos, amizade e paciência durante todo o trabalho.

Às agências financiadoras deste projeto, Capes, Fapesp, e especialmente CNPq pela concessão da bolsa sob o processo nº 140435/2006-9.

Ao Francisco Paulo M. Rouxinol e ao Rogério V. Gelamo pela convivência e colaboração no trabalho de laboratório.

Aos professores Sérgio Gama, Lisandro P. Cardoso e Flávio Gandra, e também ao Dr. Alexandre Magnus pelas valiosas discussões.

Aos colegas George Loula Dourado, Ricardo dos Reis e ao técnico Dr. Adelino Coelho Aguiar pelo grande auxílio com os equipamentos PPMS e SQUID. Ao Alan Menezes pelas medidas de difração de raios-x.

À professora Mônica A. Cotta pela disponibilidade do microscópio de força atômica e ao técnico João Hermes pelo auxílio com esse equipamento. Ao Alberto Moreau pelo programa de imagens. Aos técnicos Antônio Von Zuben e Carlos Salles pelas diversas vezes que me auxiliaram em trabalhos de laboratório.

Ao Alfredo Rodrigues Vaz pelas imagens iniciais de microscopia eletrônica de varredura e novamente ao Rogério V. Gelamo por outras imagens por essa mesma técnica.

Ao professor Richard Landers e à técnica Rita Vinhas pelas medidas de XPS.

Ao Dr. Marcel Dupret e ao técnico Marcos Antônio do LAMFI/USP pelas medidas de RBS. Ao Douglas Soares e ao Gustavo Viana pelo transporte de amostras para tais medidas.

Aos técnicos das oficinas mecânicas, Jorge L. Pires, aqui representando os funcionários da oficina central, e ao Orival F. da Silva (Jacaré) e ao André R. de Paula que sempre me ajudaram confeccionando peças. Aos funcionários da criogenia, Milton A. Silva e Eduardo V. A. da Silva, pelo fornecimento de hélio líquido e pelas inúmeras vezes que me auxiliaram com os pesados *dewars*.

Aos funcionários da coordenação de pós-graduação: Maria Ignez, Armando, Gilvani e João Henrique, e às secretárias do departamento de física aplicada: Flávia, Heloisa e Márcia, pela tolerância, colaboração e eficiência. Aos funcionários da Biblioteca da Física e do Centro de Computação que sempre me atenderam prontamente.

Aos coordenadores do Programa de Estágio Docente, professores Varlei Rodrigues, Edison Zacarias e Márcio Pudenzi, e aos colegas pós-graduandos que participaram comigo desse programa e que colaboraram para minha formação como professora. Novamente ao professor Mário Bica que, além de concordar com a minha participação nesse programa, auxiliou-me na execução de experimentos e proporcionou-me preciosas discussões em disciplina ministrada por mim.

Ao Ezequiel C. Siqueira e ao Bruno Martins pelo companheirismo durante as disciplinas. À Elizabeth B. Andrade e à Sabrina Lino pela amizade e apoio nos últimos anos. Ao casal Tereza e Mauro Coelho, pela paciência, colaboração, compreensão e pela amizade que cultivamos nesses anos. Aos amigos mais recentes, Leandro Lodi e Sandra Sena, pela amizade, torcida e auxílio nesses últimos meses.

Aos colegas Márcio Muller, Alexandre Pancote, William Oliveira, Marcelo Falsarella, Douglas Soares, Gustavo Viana, Vitor Oiko, Alberto Moreau, Mateus Michelon, Marcelo Marchiori e a todos, cujos nomes não estão aqui porque não fui capaz de lembrar nesse momento; mas que de uma forma ou de outra fizeram o convívio nesse instituto mais agradável.

Às minhas avós Benedita e Maria Matilde (vulgo Nilda), e a senhora Ilucena, pelas orações, paciência e compreensão das ausências de Gilvan e minha. Aos tios, tias, primos e primas pela torcida. Aos agregados e amigos Elenir e Amanda, Ana Cláudia e Júnior, Luma e Gustavo, tia Amália e Sueli Vicente pelas orações e torcida.

Aos meus pais, José Irio e Sueli, e ao meu irmão Irio, por todo amor, carinho, dedicação, auxílio, compreensão e incentivo desde sempre.

Ao meu querido e amado Gilvan, por toda paciência, colaboração, compreensão, dedicação, amizade e amor. Por me fazer mais feliz. – A você, minha eterna gratidão!

Enfim, a Deus. Sem O qual nada seria possível.

Resumo

Neste trabalho, a técnica de magnetron-sputtering foi empregada para fabricar filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr, cujas propriedades magnéticas foram investigadas em função da espessura das camadas de Gd, d_{Gd}, e da temperatura do substrato, T_S, durante a deposição. Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x foram utilizadas, respectivamente, para detectar possível contaminação de oxigênio e para verificar a continuidade da camada de Gd sobre W e Cr. Difratometria de raios-X de baixo ângulo (GAXRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para investigar a estrutura cristalina e morfologia das amostras. As análises de GAXRD mostraram que nas amostras Gd/W as camadas de Gd são amorfas. Nas amostras Gd/Cr, entretanto, a cristalinidade do Gd aumenta com o aumento de d_{Gd} e T_S. Pelas medidas de MEV foi visto que os filmes de Gd tanto sobre W quanto Cr são granulares. Para investigar as propriedades magnéticas utilizamos um magnetômetro SQUID e um PPMS. O primeiro foi utilizado para as medidas de momento magnético em função do campo estático, H_{dc}, e da temperatura, T. O PPMS foi utilizado nas investigações de susceptibilidade magnética ac em função de T, medidas em diferentes frequências de oscilação do campo e diferentes H_{dc}. A complexa natureza magnética dos filmes com d_{Gd} = 10 nm foi observada através das isotermas M x H, que não apresentaram saturação, para a maioria das amostras, nem mesmo em baixas temperaturas e altos campos. Pela análise dos dados magnéticos em função da temperatura, observamos que o caráter ferromagnético nas amostras se acentua à medida que T_S e d_{Gd} aumentam. A temperatura de Curie, T_c, também depende de T_s e d_{Gd}, aumenta de 247 a 297 K com o aumento dos dois últimos parâmetros. A partir das isotermas M x H o momento magnético de saturação a 0 K foi calculado, e ele mostrou-se dependente de T_S. A existência de vidros magnéticos nas amostras com d_{Gd} = 10 nm foi fortemente sugerida pelos resultados obtidos de magnetização e susceptibilidade ac, ambas em função de T. Para filmes com d_{Gd} = 10 nm, o efeito magnetocalórico foi investigado através da variação de entropia magnética, ΔS_M , em função da temperatura, para a remoção de um campo de 50 kOe. Curva de ΔS_M x T para as amostras Gd/Cr com T_S = 300 e 500 °C exibiram picos a alta temperatura d enotando ferromagnetismo. Por outro lado, a amostra Gd/Cr depositada a 30°C e todos os filme Gd/W não apresentaram nenhum pico em $\Delta S_M x$ T, indicando ausência ou baixa quantidade da fase ferromagnética. Todas as medidas são consistentes em indicar múltiplas fases magnéticas nas amostras e temperaturas de transição. Uma forte consistência entre as medidas magnéticas, GAXRD e MEV é verificada.

х

Abstract

Direct current magnetron sputtering was used to synthetize Gd/W and Gd/Cr multilayer films, whose magnetic properties were investigated as a function of the Gd layer thickness, d_{Gd}, and the substrate temperature, T_S, during deposition. Rutherford backscattering spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were employed, respectively, to detect possible oxygen contamination and to check the continuity of the coverage of the Gd layers on top of those of W and Cr. Grazing angle X-ray diffraction (GAXRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to investigate the crystalline structure and the morphology of the samples. The GAXRD analyses have shown that in the Gd/W samples the Gd layers are amorphous. In the Gd/Cr samples, however, Gd is crystalline. In these samples, the Gd crystalline order increases with increasing T_S and d_{Gd}. From the SEM analysis, it was found that the Gd layers in either Gd/W or Gd/Cr samples were granular. To investigate the magnetic properties of the films, SQUID and PPMS magnetometries were used. With the former technique, the magnetic moments of the samples were measured as a function of a dc magnetic field, H_{dc}, and temperature, T. By PPMS, alternating magnetic fields, superimposed by different H_{dc} fields were used. The moments were measured as a function of T, H_{dc} and the frequency of the alternating field. The complex magnetic nature of the films with $d_{Gd} = 10$ nm was observed from the M x H isotherms, which did not show, for most of the samples, saturation even at high magnetic films and low temperatures. From the magnetic data as a function of temperature, it was observed that ferromagnetic character of the samples is enhanced as d_{Gd} and T_S were increased. The Curie temperature, T_C , also depends on T_S and d_{Gd} as it increases from 247 to 297 K as the latter variables are increased. From the M x H isotherms the saturation magnetic moment at 0 K was determined, and it was observed that it depends on T_s. The existence of magnetic glass states in samples with d_{Gd} = 10 nm was strongly suggested from both magnetization and ac susceptibility measurements as a function of T. For films with $d_{Gd} = 10$ nm, the magnetocaloric effect was investigated by the magnetic entropy change, ΔS_M , as a function of the temperature for the removal of a 50 kOe field. The $\Delta S_M \times T$ plots for the Gd/Cr samples deposited at T_S = 300 and 500 °C exhibited high temperature peaks denoting ferromagnetism. On the other hand, for the Gd/Cr sample deposited at 30 °C and for the all the Gd/W samples, such peaks were not seen, indicating the absence, or low-content, ferromagnetic phase. All magnetic measurements are consistent in indicating multiple magnetic phases in the samples and magnetic transition temperatures. A strong consistency among the magnetic and the GAXRD and SEM observations was also verified.

xii

Índice

1.	Introdução e Objetivos	15
2.	Revisão	19
	2.1. Magnetismo em Sistemas com Efeitos de Tamanhos Finitos – Bevisão e Fundamentos	19
	211 Supernaramagnetismo	19
	2.2. Ffeito Magnetocalórico	25
	2.3. Susceptibilidade Magnética ac	26
3.	Metodologia Experimental	31
	3.1. Preparação dos Filmes	31
	3.1.1. Câmara de Deposição	31
	3.1.2. Materiais para Deposição	32
	3.1.3. Procedimento de Deposição	33
	3.1.4. Medidas de Espessura	33
	3.2. Técnicas de Análise	34
	3.2.1. Difratometria de Raios-X	34
	3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	34
	3.2.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Produzidos por Raios-X	35
	3.2.4. Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford	35
	3.2.5. Magnetometria dc e ac	36
4.	Resultados e Discussão	39
	4.1. Filmes Depositados e suas Caracterizações Elementar,	
	Cristalográfica e Morfológica	39
	4.1.1. Deposição dos Filmes	39
	4.1.2. Caracterização Elementar	41
	4.1.3. Difratometria de raios-x	44
	4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	47

	4.1.	5. Espectro	oscopia Fotoeletrônica de Raios-X			
4.2. Caracterização Magnética5						
	4.2.	1. Magneti.	zação em Função do Campo Magnético			
		4.2.1.1.	Isotermas de Magnetização M x H52			
		4.2.1.2.	Estados e Fases Magnéticas55			
		4.2.1.3.	Gráficos de Arrott-Kouvel59			
		4.2.1.4.	Momento Magnético de Saturação62			
4.2.2. Magnetização em Função da Temperatura						
		4.2.2.1.	Curvas M _{rd} x T no Processo FC68			
		4.2.2.2.	Temperaturas de Transição73			
		4.2.2.3.	Curvas M _{rd} x T no Processo ZFC76			
		4.2.2.4.	Inverso da Susceptibilidade Magnética dc 82			
4.2.3. Campo Coercivo 8						
	4.2.4. Susceptibilidade Magnética ac89					
		4.2.4.1.	Susceptibilidade Magnética ac na Ausência de			
			Campo Magnético Estático89			
		4.2.4.2.	Susceptibilidade Magnética ac na Presença de			
			Campo Magnético Estático93			
4.2.5. Efeito Magnetocalórico9						
	4.2.6. Comparação das Temperaturas de Transição 102					
	4.2.	7. Natureza	a Magnética dos Filmes com d _{Gd} = 10 nm 104			
5.	5. Conclusões 107					
5.1. Perspectivas Futuras109						
Apêndice111						
	A. Cálculo de Massa dos Filmes111					
Ref	erências					

1. Introdução e Objetivos

As propriedades magnéticas em materiais com dimensões reduzidas, tais como filmes finos e partículas, se diferenciam daquelas dos materiais em volume. Nos anos recentes grande esforço tem sido empregado em pesquisa de materiais magnéticos granulares, geralmente na forma de filmes, formados por uma ou mais camadas de partículas magnéticas [1-4], ou por partículas magnéticas embebidas num meio não magnético [5-7]. Tais configurações proporcionam propriedades de transporte tais como magnetorresistência gigante [8,9], efeito Hall extraordinário [10] e pode exibir alta coercividade, uma das mais importantes propriedades em materiais usados para gravação magnética [5,11,12]. Materiais nanoestruturados podem possuir partículas com domínios únicos. Como uma consequência do ordenamento ferromagnético dentro dessas partículas, elas exibem um grande momento de dipolo, algumas vezes chamado spin gigante [13] ou superspin [14]. Materiais formados por partículas monodomínios podem ser superparamagnéticos [15-18]. Um comportamento típico desse material é ter o efeito magnetocalórico pronunciado, caracterizado por sua alta variação de entropia magnética, em um processo de aplicação (ou remoção) de um campo magnético. Nesses sistemas, a variação de entropia magnética pode ser maior do que a do material que forma as partículas no estado contínuo [19]. Desde que a variação na entropia magnética e temperatura estão relacionadas, superparamagnetos são promissores em refrigeração magnética [20].

Em materiais granulares, quando a interação interpartículas é forte pode ocorrer um estado *cluster* de *spin* [21,22] abaixo da temperatura de *freezing*. Similarmente ao vidro de *spin* [21], no qual *spins* atômicos diluídos são acoplados por interações de longo alcance, principalmente por RKKY [23] quando a matriz é condutora, em *cluster* de *spin* a mesma interação está presente, acoplando os momentos dos *clusters* gigantes [24].

Na vasta literatura de propriedades magnéticas de filmes granulares, um número significante de publicações é em componentes intermetálicos, dos quais pelo menos um dos metais é magnético (Fe [25,26], Ni [27,28], Co [29,30] ou terra-rara magnética [31,32]). Filmes granulares contento Gd [33-36] tem recebido grande atenção na última década devido ao alto momento magnético do Gd, capaz de contribuir para a alta magnetização dos filmes.

Para a obtenção desses filmes duas técnicas podem ser empregadas: evaporação térmica e *sputtering*. Sistemas de evaporação térmica sofisticados, com uma, duas ou mais fontes de materiais que irão compor os filmes podem ser instalados na câmara de deposição e

podem operar simultaneamente para a síntese de materiais compostos, tais como uma liga metálica, ou alternadamente para a produção de filmes multicamadas. Nas duas ou três últimas décadas, entretanto, *sputtering* passou a ser preferivelmente usado. Os sistemas de deposição são relativamente mais simples, mais baratos, mas tem a mesma, ou maior, flexibilidade que os de evaporação térmica, na deposição de materiais com composições e estruturas diversificadas.

Em nosso grupo investigamos, nos últimos sete anos, filmes granulares sintetizados por *sputtering*, contendo grãos de Gd embebidos, ou dispersos, em Cr [37,38] e em W [39,40]. Gadolínio e W, ou Cr, eram depositados simultaneamente sobre substratos de Si. Como Gd é insolúvel em W e Cr, ocorria segregação, e os grãos de Gd ficavam dispersos na matriz do outro metal. Nesses dois trabalhos, que são independentes, notamos que o meio no qual Gd estava disperso afetava, principalmente, suas características magnéticas.

Numa continuidade desses estudos, procuramos investigar filmes granulares de Gd em que esse elemento não estivesse disperso em outro metal, e além disso, investigar a dependência das propriedades magnéticas das camadas de Gd com o metal das camadas intermediárias. Mudanças nas respostas magnéticas do Gd é de interesse, tanto no aspecto científico fundamental como em possíveis aplicações, pois permite que se consiga "modular" as propriedades magnéticas dos filmes não só com o ajuste nos vários parâmetros da deposição (temperatura, taxa de deposição e espessura das camadas), mas também com o metal das camadas camadas intermediárias às de Gd.

Esta tese consta então do estudo das propriedades magnéticas de filmes granulares multicamadas Gd/W e Gd/Cr e de uma comparação entre os resultados obtidos nesses dois sistemas.

Filmes de Gd com espessura entre menos de uma camada atômica a 130 nm sobre substrato de W cristalino tem sido investigados quanto à morfologia [41-44], estruturas eletrônica [45-48] e cristalina [44,49,50], e propriedades magnéticas, tais como histerese de magnetização [51-53] e susceptibilidade magnética com campo alternado [54-56]. Contudo, para filmes multicamadas de Gd/W encontramos algumas publicações [57-64], sendo que: o trabalho da referência [63] é de simulação, o da referência [59] domínios magnéticos são estudados por microscopia Lorentz, e os demais investigam a magnetização em função do campo magnético. Além disso, nesses filmes as camadas de Gd quanto de W são granulares.

Quanto aos filmes de Gd/Cr, de nosso conhecimento, na literatura existem três trabalhos com menos de duas bicamadas [65-67], e três trabalhos com mais de duas bicamadas [68-70]. Sendo que, nas referências [68,69], assim como nos filmes multicamadas de Gd/W, é investigada principalmente a magnetização em função do campo magnético, e na referência [70] é investigada a estrutura magnética por polarização de nêutrons. Nesses trabalhos, as espessuras das camadas de Gd e Cr são de 3 a 102 nm e 1 a 90 nm, respectivamente. Porém, nenhum filme apresenta a mesma configuração que as nossas amostras.

Dessa forma, a investigação de propriedades magnéticas, incluindo a magnetização em função da temperatura com campos magnéticos estáticos e oscilantes, magnetização em função do campo em diversas temperaturas e o efeito magnetocalórico para filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr é relevante.

Os filmes desse trabalho foram depositados sobre silício por magnetron-sputtering, variando a espessura da camada de Gd de 1 a 20 nm e mantendo constante a espessura das camadas de Cr e W iguais a 30 nm. Para cada espessura da camada de Gd foram obtidos três filmes em temperaturas diferentes do substrato: ambiente, 200 ou 300, e 500 ºC. Investigamos suas propriedades magnéticas através de medidas de magnetização em campos magnéticos estáticos e alternados em função da temperatura. Além das técnicas de magnetometria, empregamos também espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, difratometria de raiosx, microscopia de varredura eletrônica e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x, para caracterização das amostras quanto à composição elementar, estrutura cristalina e morfologia, respectivamente, de modo a correlacionar esses resultados com os dados de magnetização. Esta tese está divida em cinco partes: (i) No segundo capítulo apresentamos uma revisão geral sobre diversos conceitos úteis sobre propriedades magnéticas de materiais granulares. (ii) No terceiro capítulo descrevemos as metodologias experimentais da deposição dos filmes e das técnicas experimentais acima citadas. (iii) Os resultados e a discussão são apresentados no quarto capítulo que é dividido em duas partes. Na primeira, as amostras são descritas, explicadas suas nomenclaturas e dadas suas condições de deposição. Seguimos com resultados de análise elementar apresentando uma discussão sobre possível oxidação dos filmes. Continuamos com dados de difratometria de raios-x, microscopia e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x, para caracterização da estrutura cristalina e morfológica dos filmes, respectivamente. Na segunda parte dedicamo-nos ao estudo das propriedades magnéticas das amostras. As amostras com espessuras das camadas de Gd iguais a 10 nm são aquelas em que suas propriedades magnéticas são mais extensivamente estudadas. Para essas amostras foram obtidos dados de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado, medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura com diferentes campos magnéticos estáticos sobrepostos ao ac e com diversas frequências do campo ac. Nos demais filmes foi investigado o comportamento da magnetização em função da temperatura, com campo magnético constante. (iv) No quinto capítulo são apresentadas nossas conclusões deste trabalho e, por fim (v) a última parte é dedicada ao apêndice dessa tese.

2. Revisão

2.1. Magnetismo em Sistemas com Efeitos de Tamanhos Finitos – Revisão e Fundamentos

Quando uma ou mais dimensões de um material magnético são reduzidas, como no caso de filmes finos e partículas nanométricas, alterações nas mais diversas propriedades do material em volume podem ser observadas, tais como magnetorresistência gigante [8,9], efeito Hall extraordinário [10], superparamagnetismo [15,16], modificações na temperatura de ordenamento magnético [71], na coercividade [72], no momento magnético de saturação [73], no efeito magnetocalórico [19,34], entre outras. Esses são chamados de efeitos de tamanho finito e ocorrem devido à dimensão nanométrica ser menor ou comparável aos comprimentos característicos, tais como tamanho de domínio magnético, largura de parede de domínio magnético, comprimento de interação de troca, comprimento de difusão de *spin* eletrônico, tamanho crítico superparamagnético, livre caminho médio eletrônico, além da quebra de simetria na fronteira do objeto, da redução do número de coordenação dos átomos da superfície.

2.1.1.Superparamagnetismo

Um sistema superparamagnético pode ser formado por partículas não interagentes com domínios magnéticos únicos. A formação de partículas de domínios únicos acontece quando a porção de um material magnético é reduzida e o aumento de energia devido à formação de parede de domínio prevalece sobre o decréscimo na energia atribuída para a formação de domínios. Assim, abaixo de um tamanho crítico de partículas paredes de domínio não se formarão devido a considerações de energia, e as partículas serão de domínios únicos.

Vamos considerar um sistema superparamagnético ideal formado por N partículas monodomínios idênticas, não-interagentes, cujo momento magnético individual de cada partícula é μ_p , dado pela soma de n momentos magnéticos atômicos, μ , acoplados ferromagneticamente. A magnetização desse sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo [74].

Quando esse sistema está em equilíbrio térmico, numa temperatura T, sob um campo magnético, H, a magnetização, M, é dada por:

$$M = M_0 \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right]$$
(2.1)

onde $x = \frac{\mu_p H}{k_B T}$ e $M_0 = N\mu_p$, sendo k_B a constante de Boltzmann e N o número de partículas por unidade de volume. A expressão entre colchetes é conhecida como função de Langevin. Chamaremos a equação (2.1) de Equação Fundamental do Superparamagnetismo.

Para x << 1, a susceptibilidade magnética clássica, χ , será:

$$\chi = \frac{N\mu_p^2}{3k_BT} = \frac{C}{T}$$
(2.2)

onde a constante de Curie, C, é dada por:

$$C = \frac{N\mu_p^2}{3k_B}$$
(2.3)

Energia e coercividade

Em um sistema de partículas a coercividade pode estar presente, dependendo principalmente, dos tamanhos das partículas e da temperatura do sistema. Na Figura 2.1 é mostrado um gráfico da coercividade em função do diâmetro da partícula. O diâmetro crítico, ou seja, o maior diâmetro que uma partícula de domínio único pode ter corresponde ao valor máximo da coercividade.



Figura 2.1 – Curva universal de coercividade em função do diâmetro de partículas.

A partir do diâmetro crítico, à medida que o tamanho da partícula diminui a coercividade decresce, e enquanto há coercividade os momentos magnéticos das partículas são ditos estáveis, ou seja, permanece na mesma orientação em relação aos demais. Quando as partículas são tão pequenas que a a energia magnética é superada pela energia térmica, o material não apresenta coercividade e as partículas estão então no estado superparamagnético.

Considerando uma partícula com anisotropia uniaxial, os dois estados de magnetização possíveis para ela serão separados pela barreira de energia K_uV, onde K_u é a densidade de anisotropia e V é o volume da partícula.

Se energia térmica, k_BT , se tornar comparável a barreira de energia haverá um aumento na probabilidade da magnetização se reverter. Essa ativação térmica segue a equação de Arrhenius:

$$v = v_0 \exp\left[-\frac{K_u V}{k_B T}\right]$$
(2.4)

onde v é a frequência de tentativa de troca entre os dois possíveis estados magnéticos e v_0 é a constante de proporcionalidade da ordem de $10^9 - 10^{10}$ s⁻¹ [16,75].

Se $k_B T >> K_u V$, ou seja, altas temperaturas e/ou pequenos volumes, v^{-1} será muito maior que o tempo de medida, t_m , e a partícula está no estado superparamagnético. Por outro lado, se $k_B T \ll K_u V$, v^{-1} será menor que o tempo de medida e a partícula é dita estável ou bloqueada.

Para um tempo de medida suficientemente grande, 100 s, e adotando $v_0 = 10^9$ s, podemos definir a temperatura de bloqueio, T_B, igualando o inverso de t_m e v.

$$T_{\rm B} = \frac{K_{\rm u}V}{25k_{\rm B}}$$
(2.5)

A temperatura T_B separa os estados superparamagnético do bloqueado e corresponde ao máximo na curva M x T de um sistema de partículas. Com uma medida de M x T, como a da Figura 2.2 (b) e com a equação (2.5); é possível estimar o tamanho médio das partículas de um sistema de partículas. Para partículas de domínio único, como estamos considerando e, onde não há paredes de domínio, a rotação da magnetização ocorre sob a aplicação de um campo magnético. Stoner e Wohlfarth [76,77] determinaram teoricamente que a coercividade, H_C, de uma distribuição aleatória de partículas não interagentes, com anisotropia uniaxial segue a relação:

$$H_{\rm C} = 0.48 \frac{2K_{\rm u}}{M_{\rm s}}$$
 (2.6)

onde M_s é a magnetização de saturação.

Considerando os efeitos das flutuações térmicas, a coercividade como função do diâmetro da partícula, D, segue aproximadamente a relação [16,78]:

$$H_{\rm C}({\rm D}) = 0.5 H_{\rm K} \left[1 - \left(\frac{{\rm D}_{\rm p}}{{\rm D}}\right)^{3/2} \right]$$
 (2.7)

onde H_{K} é o campo de anisotropia do material em questão e D_{p} é o diâmetro da partícula superparamagnética. Dessa relação é possível obter o tamanho de partícula a partir da curva de histerese.



Figura 2.2 – (a) Magnetização em função de H/T em diferentes temperaturas para nanocompósito de Fe₃O₄-Au da referência [80]. (b) Curva obtida no processo "Zero Field Cooled" (ZFC), num campo de 50 Oe, para partículas de Co – adaptado da referência [81].

É importante ressaltar que, quando há interação entre as partículas, a proximidade entre elas tem um grande efeito na histerese, pois o acoplamento entre elas se torna cada vez maior com o decréscimo da distância entre elas [79].

Algumas características importantes de um sistema superparamagnético sem interação são a ausência de histerese nas curvas de M x H, a universalidade das curvas de M x (H/T), e a diminuição da temperatura possibilita de destruição do estado superparamagnético. Como visto anteriormente, isto ocorre porque o tempo em que o momento magnético de uma partícula permanece numa dada orientação varia exponencialmente com o inverso da temperatura, o que leva a um máximo na curva de magnetização em função da temperatura. Esse máximo ocorre na temperatura de bloqueio, T_B. Na Figura 2.2 são mostrados exemplos de universalidade da curva de M x (H/T), e curva de M x T mostrando um máximo na temperatura de bloqueio.

Podem ser vistas curvas de magnetização em função de (H/T) para nanocompósito superparamagnético Fe₃O₄-Au em diferentes temperaturas entre 80 e 200 K na Figura 2.2(a). Nesse compósito o tamanho médio das partículas de Fe₃O₄ é de 4,7 nm, com desvio padrão de 1,32 nm. Observamos que, independentemente da temperatura na qual a magnetização da amostra foi medida, de maneira geral as curvas se sobrepõe, comportamento característico de superparamagnetismo. Outro exemplo de sistema superparamagnético são partículas de Co com diâmetro médio de 18 e 44 Å. Medida de magnetização em função da temperatura, sob um campo magnético de 50 Oe, é mostrada na Figura 2.2(b), onde pode ser visto um pico na magnetização na temperatura de boqueio igual a 20 K. Acima dessa temperatura o sistema de partículas de Co encontra-se no estado superparamagnético; abaixo dessa temperatura o superparamagnetismo nesse sistema deixa de existir.

A susceptibilidade de um sistema superparamagnético com partículas interagentes, ou simplesmente superparamagnetismo interagente, também chamado de superferromagneto, pode ser descrita de forma semelhante ao do sistema anterior. Como consequência da interação, a susceptibilidade será descrita segundo a lei de Curie-Weiss, dada na equação (2.8), e há histerese nas curvas de M x H.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\rm C}} \tag{2.8}$$

onde θ_{C} é chamada de constante de Curie-Weiss, e C é a constante de Curie dada na equação (2.3).

Modificações na Temperatura de Curie

Uma vez que os átomos de cada partícula que compõe um sistema superparamegnético estejam acoplados ferromagneticamente, esse sistema deve ter uma temperatura de Curie, T_c . Contudo, o valor de T_c para sistema de partículas e filmes finos, deve diferir daquele para o mesmo material volumoso. De acordo com a teoria do campo médio [82], a temperatura de Curie é diretamente proporcional ao número de primeiros vizinhos, z, conforme mostra a expressão:

$$T_{\rm C} = \frac{2zJ_{\rm ex}J(J+1)}{3k_{\rm B}}$$
(2.9)

onde , J_{ex} e J são a constante de troca e o número quântico do momento angular total, respectivamente. Para um sistema de partículas, a temperatura de Curie pode ser menor que aquela do mesmo material das partículas, quando medido em volume. Quanto menores forem as partículas, mais significativa é a quantidade de átomos nas suas superfícies, cujo número de coordenação é menor que de um átomo no material volumoso ou no interior da partícula, e portanto o T_c é reduzido.



Figura 2.3 – Temperatura de Curie em função da espessura e do diâmetro de partículas de Tb de filmes multicamadas de Tb_d/Mo_{18Å}. Imagem adaptada da referência [83].

Na Figura 2.3, retirada da referência [83], é mostrado um gráfico de T_c em função da espessura e do diâmetro de partículas, d, de Tb. A linha contínua corresponde ao ajuste da expressão $[T_c(\infty) - T_c(d)]/T_c(d) = [(d - d')/t_0]^{-\lambda}$, onde $T_c(\infty)$ é a temperatura de Curie do material em volume, d' é aproximadamente uma camada atômica (~ 0,3 nm), λ é o expoente a

ser determinado, previsto para ser 1,5 para um simples modelo envolvendo *spins* de Ising [84], e t_0 é uma constante.

Curvas similares a da Figura 2.3 para partículas e multicamadas de Gd/Mo e Dy/Mo são mostradas na mesma referência [83]. Em ligas formadas por materiais magnéticos e nãomagnéticos, tais como Au-Fe [85] e Ag-Ni [86] também é visto um aumento em T_c com o aumento da concentração do material magnético.

2.2. Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico, EMC, é a variação de temperatura de um material magnético devido à variação de um campo magnético [87]. Esse efeito, originalmente descoberto em 1881 por Warburg [88], foi explicado por Debye [89] e seu uso prático para alcançar baixas temperaturas foi sugerido independentemente por Giauque [90]. Esse efeito também pode ser avaliado pela variação de entropia magnética.

A entropia total de um sistema magnético, S (H,T), em função do campo magnético e da temperatura pode ser escrita como a soma entre as contribuições das entropias magnética, S_M , das redes cristalina e eletrônica, S_R e S_E , respectivamente:

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_R(T,H) + S_E(T,H)$$
 (2.10)

Entre as três entropias, a magnética depende fortemente do campo magnético, H, enquanto que normalmente, as entropias da rede e eletrônica são praticamente independentes [87,91]. Desse modo, se o campo magnético aplicado ao material magnético varia de Δ H, com T constante, apenas a entropia magnética varia por Δ S_M, e S_R e S_E permanecem constantes.

As quantidades S, T e H são relacionadas com a magnetização, M, por uma das relações de Maxwell [92,93]:

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H,P}$$
(2.11)

Por integração dessa equação num processo isobárico e isotérmico, em que o campo magnético varia de H_i a H_f temos:

$$\Delta S_{M}(T)_{\Delta H,P} = \int_{H_{i}}^{H_{f}} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right) dH$$
(2.12)

A equação (2.12) mostra que a variação da entropia magnética é proporcional à derivada da magnetização com respeito à temperatura num campo constante.

Quando o campo magnético é variado num processo adiabático, 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.

A partir da magnetização dos sistemas superparamagnéticos, dada pela equação (2.1), podemos calcular ΔS_M usando a equação (2.12). Então, encontramos:

$$\Delta S_{M} = Nk_{B} \left[-1 + x \operatorname{coth}(x) - \ln\left(\frac{1}{x}\operatorname{senh}(x)\right) \right]$$
(2.13)

Para um sistema superparamagnético interagente, reescrevemos x como x' dado por x'= $\frac{\mu_p H}{k_B (T - T_i)}$, onde T_i é a temperatura de interação.

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

$$M = \int_{0}^{\infty} \mu_{p} L \left(\frac{\mu_{p} H}{k_{B} T} \right) f(\mu_{p}) d\mu_{p}$$
(2.14)

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 distribuição.

2.3. Susceptibilidade Magnética ac

Susceptibilidade magnética ac, ou apenas susceptibilidade ac, é a resposta magnética dinâmica de um material quando se aplica um campo magnético oscilante.

A magnetização, M, se relaciona com o campo magnético, H, através da suscetibilidade, χ ,

$$M = \chi H \tag{2.15}$$

Na técnica de susceptibilidade ac, o campo magnético oscilante é senoidal, e, no caso mais geral é superposto a um campo magnético estático, H_{dc} . Temos então:

$$H(t) = H_{dc} + H_0 \operatorname{sen}\omega t \tag{2.16}$$

onde $H_0 \in \omega$ são a amplitude do magnético oscilante e a frequência angular da corrente que gera esse campo, respectivamente, e t é o tempo.

A magnetização deverá acompanhar a oscilação de H(t) quando a frequência do campo oscilante é muito baixa. Desde que o campo alternado seja pequeno, a susceptibilidade pode ser escrita como dM/dH. Deve-se lembrar que essa não é a susceptibilidade clássica, a qual é definida como M/H.

Para altas frequências, poderá haver um atraso entre H(t) e M, ou seja, M não está em fase com H(t). Então a susceptibilidade deve ser um número complexo que depende da frequência:

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$$
(2.17)

onde a parte real, χ ', fornece a resposta de M com H(t), e a parte imaginária, χ '', mede a componente fora de fase e indica a presença de processos dissipativos.



Figura 2.4 – Esquema de uma isoterma de magnetização com a diferença entre M/H e ∂ M/ ∂ H. (Adaptado da referência [94])

Na Figura 2.4 uma isoterma de magnetização é ilustrada e também são ilustradas: a susceptibilidade dc, χ_{dc} , ou susceptibilidade clássica, que corresponde à reta pontilhada, e a susceptibilidade ac, χ_{ac} , representada pela reta tracejada.

A variação de M, Δ M, com a variação de H, Δ H, ou seja, χ_{ac} , pode ser investigada em diversos pontos da isotermas variando H_{dc}. Na ausência de campo magnético estático, ou quando esse tem valores muito pequenos, χ_{ac} se confunde com χ_{dc} , pois no início da isoterma M é aproximadamente linear com H, ou seja, M/H é aproximadamente a dM/dH. Muitos resultados de χ_{ac} com H_{dc} = 0 são encontrados na literatura.

Em princípio, com magnetometria estática seria possível estudar pequenas variações de M com H em diversos pontos da isoterma. Contudo, para massas magnéticas muito pequenas, da ordem de microgramas, a medida da variação do sinal de magnetização, para pequenas variações de campo, pode ser comprometida pelo ruído. Usando-se um campo alternado senoidal, tais variações podem ser claramente detectadas e medidas, pois pode-se usar a técnica de detecção síncrona com a frequência do campo, com o emprego de um amplificador *"lock-in"* capaz de reduzir drasticamente o ruído da medida. Além disso, informações sobre a natureza magnética dinâmica do material, como informações a partir de χ ", não poderiam ser providas por magnetometria estática.

Exemplos clássicos de medidas de susceptibilidade ac são mostrados na Figura 2.5. A derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado (d σ /dH) em função da temperatura em unidades de (ND)⁻¹, onde N é o fator de magnetização e D é a densidade e, medida de susceptibilidade ac na ausência de campo magnético estático para a amostra de V_{0,705}Fe_{0,295} [13] são apresentadas na Figura 2.5(a). O pico agudo em χ_{ac} , devido a processos de ativação a baixos campos, sinaliza a temperatura de ordenamento ferromagnético do material.

No segundo exemplo, Figura 2.5(b), é apresentado um resultado clássico de medidas de susceptibilidade dinâmica para amostra de Cu_{0,06}Mn_{0,94} [95,96] em função da temperatura e em diferentes frequências. Também pode ser visto um pico estreito em χ_{ac} e o descolamento e achatamento desse pico com o aumento da frequência do campo magnético oscilante.

A partir de medidas de susceptibilidade ac é possível identificar sistemas de vidro de *spin* [96], processos irreversíveis nesses sistemas, movimento de paredes de domínios [97], efeito Hopkinson [98], temperaturas de transições [99] e sistemas supercondutores [100]. Ainda

é possível calcular tempo de relaxação [101], e tempo característico de vidro de *spin* e dispersão dessa quantidade [102].



Figura 2.5 – Exemplos de medidas de χ' em função da temperatura. (a) Linha tracejada representa a medida de χ' para V_{0,705}Fe_{0,295} com 38 Hz e amplitude do campo magnético de 0,1 Oe; nessa figura também são vistas medidas de magnetização. Dados da referência [13]. (b) Medidas de χ' para Cu_{0,06}Mn_{0,94} nas frequências: (□)1,33 kHz; (o) 234 Hz; (×) 10,4 Hz, (Δ) 2,6 Hz [95, 96]

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo serão descritas as técnicas de preparação dos filmes e aquelas utilizadas para a caracterização de suas propriedades físicas.

3.1. Preparação dos Filmes

Os filmes foram preparados por *magnetron-sputtering*, usando um sistema de deposição do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais, no IFGW-UNICAMP. Nas próximas seções são detalhados a câmara, os materiais e o procedimento utilizados para a obtenção das amostras.

3.1.1.Câmara de Deposição

Na Figura 3.1 é mostrado um esquema da câmara utilizada na deposição dos filmes.



Figura 3.1 – Esquema da câmara de deposição.

A câmara de deposição de aço inoxidável é cilíndrica com 47 cm de diâmetro e 41 cm de altura internos e possui uma janela de quartzo frontal que permite a observação do interior da mesma. Os eletrodos para *magnetron-sputtering* (Kurt J. Lesker – Torus 3) estão inclinados 20° em relação à normal do porta-substrato. Os alvo s medem 7,5 cm de diâmetro e a distância entre seus centros é 17 cm. Sobre o suporte do porta-substrato (identificado pelo número 03 na Figura 3.1) está um porta-substrato (02), que pode aquecer o substrato até 600 °C. A distância entre o centro do porta-substrato e o centro de cada alvo é de cerca de 18 cm. O sistema também conta com um *shutter*, indicado pelo número 01, na figura anterior. Os eletrodos são conectados a uma fonte de corrente contínua, DC, (Advanced Energy – MDX 1.5K), e são refrigerados a água para evitar aquecimento.

O sistema de vácuo acoplado à câmara de deposição conta com duas bombas acopladas: uma turbomolecular e outra rotativa de palhetas, cujas velocidades de bombeamento são 920 e 5,7 l/s, respectivamente. A pressão dentro da câmara é medida por dois sensores: um sensor Pirani e um medidor de ionização tipo Penning (P1 e P2 na Figura 3.1, respectivamente). Com esse sistema pode-se obter uma pressão residual na câmara de 10⁻⁸ Torr.

O sistema também conta com um medidor de espessura tipo microbalança de cristal de quartzo, fabricado pela Edwards, modelo FTM6, não mostrado na figura. Quando utilizado, o medidor de espessura ocupa a posição do porta-substrato (número 02 na Figura 3.1).

O gás para *sputtering* é introduzido na câmara através de uma tubulação de aço inoxidável. O fluxo desse gás é controlado por um fluxômetro eletrônico de precisão (MKS – 1179A51CS1BV) conectado a um controlador eletrônico (MKS – 647C).

3.1.2. Materiais para Deposição

O gás empregado para *sputtering* foi argônio (Ar) com pureza de 99,995%, fornecido pela White Martins. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício monocristalino (100). Foram utilizados alvos (Kurt J. Lesker) de Gd, W e Cr com purezas de 99,9%, 99,99% e 99,95%, respectivamente.

3.1.3. Procedimento de Deposição

Antes de cada deposição, a câmara foi evacuada em dois estágios: no primeiro, foi utilizada apenas a bomba de palhetas para evacuar a câmara desde a pressão atmosférica até cerca de 10⁻² Torr. A partir dessa pressão iniciava-se o segundo estágio e o sistema passava a ser evacuado pela bomba turbomolecular assistida pela bomba de palhetas até atingir uma pressão da ordem de 10⁻⁷ Torr. Durante o segundo estágio o aquecedor de substrato era ligado, quando a deposição fosse realizada com temperaturas acima da ambiente.

Quando a pressão final era alcançada, era introduzido Ar na câmara com fluxo de aproximadamente 64 sccm, necessário para manter a pressão em 5 mTorr. Após a estabilização da pressão do sistema, era iniciado o procedimento de limpeza dos alvos. O plasma era então estabelecido com corrente contínua aplicada em um alvo de cada vez. Era feito então um pré-*sputtering* de 10 min para a remoção de óxidos da superfície dos alvos e de gases e vapores, principalmente H₂O, que adsorvem nas superfícies internas da câmara quando expostas ao ar. Os substratos eram protegidos pelo *shutter* durante o pré-*sputtering*.

Na sequência, depositava-se inicialmente a camada do elemento não-magnético (W ou Cr), seguida do elemento magnético (Gd). Então, esse procedimento era repetido até se obter o número de bicamadas Gd/X (X = Cr, W) desejado, sendo sempre a última camada constituída pelo elemento não-magnético. As espessuras eram controladas por tempo deposição determinado previamente utilizando a balança de quartzo, como explicado no Apêndice.

Foram depositados filmes apenas de um elemento, Gd, Cr ou W, filmes bicamadas de Gd/W e Gd/Cr e filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr variando a espessura da camada de Gd e a temperatura do substrato durante a deposição. Maiores detalhes sobre as condições de obtenção dos filmes serão dadas na seção 4.1 – *Filmes Depositados e suas Caracterizações Elementar, Cristalográfica e Morfológica.*

3.1.4. Medidas de Espessura

As espessuras das camadas de um filme foram determinadas usando um medidor de espessura tipo balança de quartzo. Esse aparelho faz medida da massa do filme depositado numa área conhecida e informa a espessura desse filme. A massa depositada sobre o cristal de quartzo por unidade de área, Δm , produz uma variação da frequência, Δf , do cristal, que é medida pelo controlador. Da medida de Δf , determina-se Δm pela equação [103]:

$$\Delta m = -\frac{\Delta f(\eta_{q} \rho_{q})}{2nf_{0}^{2}}$$
(3.1)

onde η_q e ρ_q são a densidade e a viscosidade do quartzo, respectivamente, n é o número de harmônicos e f₀ é a frequência básica do oscilador. A informação do valor da densidade do material em volume a ser depositado deve ser inserida no medidor de espessura. Os detalhes do cálculo da massa dos filmes estão no Apêndice.

Os valores das espessuras das camadas de Gd, W e Cr são espessuras nominais. Ou seja, são espessuras que as camadas desses elementos deveriam ter se suas densidades fossem as mesmas desses materiais em volume. Entretanto, as densidades das camadas dos filmes não são necessariamente as mesmas que as densidades dos materiais em volume. Os filmes são formados por grãos, entre os quais existem espaços livres que contribuem para que a densidade do filme seja de fato menor que a do material em volume. Todavia, todas as vezes que a palavra *espessura* for mencionada nesta tese, deve-se entender por *espessura nominal*, a menos que haja alguma ressalva.

3.2. Técnicas de Análise

3.2.1. Difratometria de Raios-X

Para conhecer o ordenamento cristalino dos filmes foram obtidos difratogramas de raios-x usando a técnica de baixo ângulo, ou em inglês, *Grazing Angle X-Ray Diffraction* (GAXRD). Foi utilizado o equipamento fabricado pela Philips, modelo X'PERT – MRT, do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais, no IFGW-UNICAMP.

Todas as medidas foram feitas com ângulo de incidência rasante ($\theta = 5^{\circ}$) à superfície do filme, usando a radiação K α do cobre (0,154098 nm). O ângulo 2 θ , formado entre os feixes de raios-x incidente e refratado, foi variado de 25 a 105°.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterizar a morfologia dos filmes foram utilizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) obtidas com um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo, SEM-FEG, da marca FEI Co, modelo Nova 200 Nanolab, que pertence ao Centro de Componentes Semicondutores – UNICAMP.

Foram obtidas imagens com corrente de feixe de 0,40 nA e 5,00 kV. Os substratos eram inclinados de modo que o feixe incidente estivesse a 40^e em relação à normal da superfície do substrato.

3.2.3.Espectroscopia de Fotoelétrons Produzidos por Raios-X

A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Produzidos por Raios-X (XPS) é nãodestrutiva, na qual um feixe de raios-x incide sobre a superfície da amostra provocando a emissão de fotoelétrons das primeiras camadas atômicas. A análise da energia desses elétrons permite o conhecimento da composição elementar e química dessas camadas.

Diferentemente das demais técnicas apresentadas aqui, XPS não é frequentemente empregada no estudo de materiais magnéticos por ser uma técnica de superfície, pois nesse tipo de estudo as características em volume são as mais relevantes. No entanto, esta técnica foi aplicada a filmes bicamadas para investigar a possível formação de ilhas de Gd sobre W e Cr, e a formação possível de seus óxidos. Essa metodologia de análise poderá ser melhor entendida na discussão de seus resultados, na seção *4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X*.

Os espectros de XPS foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100, usando radiação K α do alumínio (1486,6 eV) não monocromada, no Laboratório de Física de Superfícies, do IFGW-UNICAMP. A pressão na câmara das amostras durante as análises era sempre menor que 1,5 x 10⁻⁸ Torr. O efeito de deslocamento dos picos de energia nos espectros devido ao carregamento das amostras foi corrigido pela linha do nível 1s do carbono (C1s), cuja energia de ligação é 284,6 eV.

3.2.4. Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford

Para analisar a composição elementar das amostras foi utilizada a técnica de Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS). Nessa técnica, um feixe de partículas, geralmente He⁺ ou He⁺⁺, de alta energia (da ordem de MeV) incide sobre a amostra. As partículas incidentes são espalhadas quando colidem com os núcleos atômicos da amostra. A energia dessas partículas quando emergem da amostra depende basicamente da energia da partícula incidente, da razão entre as massas da partícula incidente e do núcleo espalhador,

como também da profundidade de colisão na amostra. A análise da energia das partículas espalhadas fornece a composição elementar da amostra.

Analisando o espectro de energia das partículas retroespalhadas (número de partículas espalhadas por intervalo de energia em função da sua energia) obtemos a concentração de átomos em número de átomos por cm² de amostra e sua variação em profundidade. As análises dos espectros das amostras desta tese foram feitas pela simulação dos espectros através da utilização do programa SIMNRA [104]. Dessas simulações foram obtidos valores absolutos do número de átomos por unidade de área de cada elemento químico, determinandose também as suas concentrações relativas. A sensibilidade da técnica de RBS pode chegar, dependendo do átomo analisado, a 10¹⁵ átomos/cm².

Os espectros foram obtidos com um feixe de íons de He⁺ de 2,2 MeV de energia cinética, incidindo na amostra a 7º a partir da normal do filme e o detector posicionado a 10º da normal do filme. A corrente do feixe era de 60 nA e a carga coletada no filme era de 40 μ C. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais e Feixes lônicos, IF-USP.

3.2.5. Magnetometria dc e ac

Os equipamentos utilizados para obtenção das medidas de momento magnético foram um MPMS – SQUID (*Magnetic Properties Measurement System – Superconductor Quantum Interference Device*), modelo MPMS XL, e um PPMS (*Physical Properties Measurement System* – modelo 6500), ambos do fabricante Quantum Design, do Grupo Metais e Ligas do IFGW-UNICAMP.

Com o SQUID, foram feitas as medidas de momento magnético em função da temperatura, entre 2 e 330 K, com campo magnético constante aplicado. Com o mesmo equipamento também foram realizadas medidas de momento magnético em função do campo magnético, em diferentes temperaturas, em dois modos: (i) isotermas M x H de magnetização, entre 0 e 50 kOe, e (ii) curvas M x H com campo magnético entre – 50 kOe e 50 kOe. Para a obtenção das medidas foram utilizados os procedimentos ZFC (*zero field cooled* – resfriamento na ausência de campo magnético), e FC (*field cooled* – resfriamento na presença de campo magnético).

Para as medidas de momento magnético em função da temperatura no procedimento ZFC a amostra foi resfriada até a menor temperatura de medida na ausência de campo
magnético. O campo em que se faria a medida era então aplicado, e o momento magnético da amostra era medido durante o aumento da temperatura. No processo FC a amostra era resfriada sob a ação do campo magnético e a medida do momento magnético era feita à medida que a temperatura decresce.

As medidas de um conjunto de isotermas M x H de magnetização, entre 0 e 50 kOe, em diferentes temperaturas foram realizadas com procedimento ZFC. Nessas medidas a amostra era resfriada até a temperatura de medida mais baixa do conjunto na ausência de campo magnético. Então, o momento magnético da amostra era medido durante o aumento do campo magnético. Para a medida da próxima isoterma de magnetização a temperatura era aumentada até o valor desejado na ausência de campo e novamente o momento magnético da amostra era medido durante o aumento do campo era medido durante o aumento do campo e novamente o momento magnético da amostra era medido durante o aumento do campo era medido durante o aumento do campo magnético.

No segundo modo de medida de momento magnético em função do campo magnético, medidas de M x H num ciclo de 50 kOe a – 50 kOe e retornando 50 kOe, em diferentes temperaturas, foram obtidas no processo FC. Nessas medidas a amostra era resfriada até a temperatura mais baixa do conjunto sob a ação do campo magnético mais alto (50 kOe); a medida do momento magnético do ciclo era então realizada. Para a medida da próxima curva de M x H, a amostra era aquecida até a temperatura ambiente na ausência de campo magnético, novamente ela era resfriada até a temperatura desejada sob a ação do campo magnético era então feita.

Medidas de momento magnético em função da temperatura com campos magnéticos alternado e estático sobrepostos foram realizadas com o PPMS no procedimento ZFC. O campo magnético oscilante tinha amplitude de 1 Oe e frequências entre 10 e 10⁴ Hz. O campo magnético estático e a temperatura variaram entre 0 e 1,5 kOe e 2 e 300 K, respectivamente.

4. Resultados e Discussão

4.1. Filmes Depositados e suas Caracterizações Elementar, Cristalográfica e Morfológica

4.1.1.Deposição dos Filmes

Foram depositadas duas séries de filmes. Na primeira série estão os filmes com 15 e 25 camadas de Gd dedicados principalmente às investigações magnéticas (Tabela I), e chamaremos esses filmes de "filmes multicamadas"; na segunda série estão os filmes com uma bicamada para caracterização morfológica (Tabela II), a esses filmes chamaremos de "filmes bicamadas".

Foram depositados filmes multicamadas de Gd/X (X = W, Cr), variando a espessura da camada de Gd, d_{Gd} , e a temperatura do substrato, T_s , como dito anteriormente. Foram feitas amostras com d_{Gd} igual a 1, 5, 10, 15 e 20 nm. As espessuras das camadas de Cr e W foram mantidas constantes e iguais a 30 nm. Para cada filme Gd/X com um mesmo valor de d_{Gd} , foram depositados três filmes com diferentes temperaturas de substrato (30, 200 ou 300 e 500 $^{\circ}$ C).

As amostras da primeira série serão designadas pelo símbolo geral GdX**T**_sed_{Gd}. Por exemplo, um filme multicamada composto por camadas de Gd e W depositadas a 30 °C, cuja espessura de cada camada de Gd seja 5 nm, será representado pelo símbolo GdW030e05. Quando houver referência a uma série de filmes com d_{Gd} fixo, essa será expressa ocultando o parâmetro variante T_s. Por exemplo, os filmes de Gd e Cr com d_{Gd} = 10 nm depositados às temperaturas 30, 300 ou 500 °C serão ditos "filmes GdCre10". Na Tabela I são apresentadas as condições de obtenção para cada filme multicamada, sua massa de Gd e o número de camadas de Gd.

Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme Gd/W depositado à temperatura ambiente (30 °C), com d_{Gd} = 10 nm é mostrada na Figura 4.1. Nessa figura é mostrada a seção transversal da amostra, e podemos ver as camadas de Gd (camadas estreitas e escuras) e W (camadas largas e claras). Para a obtenção dessa imagem, foi removida uma porção da amostra, pulverizando-a com feixe de íons de alta energia, e posteriormente polindo a superfície com feixe de íons de energia mais baixa. Podemos ver

Tabela I – Condições de deposição dos filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr. (Primeira série). Corrente
contínua, I _{cc} , e voltagem média, V _{cc} , estabelecidas nos alvos de Gd, W ou Cr; tempo de deposição, t,
para cada camada, massa total de Gd, m _{Gd} , e número de camadas de Gd, n. A espessura de cada
camada está especificada no próprio nome da amostra.

		-						
Amostra	Gd		Х	X (W ou Cr)			2	
Amostra	I _{cc} (A)	$V_{cc}(V)$	t (s)	I _{cc} (A)	$V_{cc}(V)$	t (s)	m _{Gd} (μg)	11
GdW030e01	0,20	292	13	0,50	417	95	10	25
GdW200e01	0,20	291	13	0,50	412	95	16	25
GdW500e01	0,20	292	13	0,50	418	95	11	25
GdW030e05	0.50	316	23	0.50	412	95	78	25
GdW200e05	0,50	304	23	0,50	399	95	83	25
GdW500e05	0,50	319	23	0,50	420	95	51	25
GdW030e10	0,50	337	28	0,50	421	200	188	15
GdW300e10	0,50	336	28	0,50	418	200	170	15
GdW500e10	0,50	338	28	0,50	416	200	156	15
GdW030e15	0,50	302	67	0,50	407	95	215	25
GdW200e15	0,50	299	67	0,50	403	95	215	25
GdW500e15	0,50	308	67	0,50	421	95	114	25
GdW030e20	0,50	289	89	0,50	396	95	285	25
GdW200e20	0,50	297	89	0,50	404	95	25	25
GdW500e20	0,50	307	89	0,50	420	95	158	25
GdCr030e01	0,10	265	14	0,50	356	247	9	25
GdCr200e01	0,10	251	14	0,50	339	247	11	25
GdCr500e01	0,10	269	14	0,50	366	247	10	25
GdCr030e05	0,30	316	20	0,50	348	247	41	25
GdCr200e05	0,30	307	20	0,50	338	247	47	25
GdCr500e05	0,30	320	20	0,50	360	247	43	25
GdCr030e10	0,50	337	28	0,50	364	185	157	15
GdCr300e10	0,50	339	28	0,50	367	185	157	15
GdCr500e10	0,50	338	28	0,50	369	185	125	15
GdCr030e15	0,50	328	35	0,50	339	247	132	25
GdCr200e15	0,50	324	35	0,50	336	247	135	25
GdCr500e15	0,50	334	35	0,50	345	247	135	25
GdCr030e20	0,50	324	46	0,50	339	247	184	25
GdCr200e20	0,50	321	46	0,50	332	247	143	25
GaCr500e20	0,50	330	46	0,50	344	247	147	25

Tabela II – Condições de deposição de corrente contínua, I_{cc}, voltagem média, V_{cc}, e tempo, t, para cada camada dos filmes bicamadas Gd/W e Gd/Cr em diferentes T_s. (Segunda série)

Amostro	Gd			X (W ou Cr)			
Amostra	$I_{cc}(A)$	$V_{cc}(V)$	t (s)		I _{cc} (A)	$V_{cc}(V)$	t (s)
GdW030 _b	0,50	276	28		0,50	469	210
GdW300 _b	0,50	262	38		0,50	475	245
GdW500₀	0,50	281	28		0,50	473	210
GdCr030 _b	0,50	270	28		0,50	361	185
GdCr300 _b	0,50	260	38		0,50	390	329
GdCr500 _b	0,50	278	28		0,50	380	185



Figura 4.1 – Filme Gd/W multicamada depositado à temperatura ambiente, com d_{Gd} = 10 nm. Imagem com aumento de 20 mil vezes, obtida com 5,0 kV e 0,40 nA

superfícies não-polidas nas laterais da abertura. A parte sobressalente acima das camadas é platina, que foi depositada para proteger o filme de deformação durante o corte. Imagens semelhantes a da Figura 4.1 foram obtidas para GdW500e10 e GdCr500e10, nas quais são observadas estruturas de camadas nas amostras, mostrando que não houve interdifusão entre as camadas de Gd e W e de Gd e Cr.

Para as análises de XPS e MEV foram depositados filmes bicamadas de Gd sobre Cr e Gd sobre W, sendo a espessura de Cr e W igual a 30 nm, $d_{Gd} = 10$ nm e T_s = 30, 300 ou 500 °C (segunda série de filmes). Esses filmes serão identificados sem expressar a espessura e com um subíndice **b**. Por exemplo, GdW030_b especifica um filme bicamada de Gd e W depositado a temperatura ambiente. As condições de deposição estão na Tabela II.

4.1.2. Caracterização Elementar

A partir da análise da composição elementar, feita por RBS, estamos interessados em saber principalmente se há contaminação por oxigênio nas amostras e qual a quantidade desse elemento.

Foi feita análise por RBS nas amostras GdCr500e10 e GdW500e10. Nos demais filmes com $d_{Gd} = 10$ nm espera-se que a contaminação com oxigênio seja menor, no máximo, igual a

essas amostras, pois o substrato aquecido favorece a oxidação. Para os filmes com outros valores de d_{Gd} não foi possível tal análise de oxigênio porque nem o sinal do oxigênio nem do substrato de Si aparecem no espectro. A ausência do sinal de Si é devida a grande espessura desses filmes.



Figura 4.2 – Espetro de RBS e curva simulada para GdCr500e10. Detalhes da borda de oxigênio a partir da simulação no gráfico inserido.

No espectro para GdCr500e10, mostrado na Figura 4.2, podem ser vistos os sinais de Gd, Cr e Si caracterizados pelas suas bordas. A linha vermelha representa o espectro simulado. O sinal do Si é do substrato. Na curva simulada também pode ser visto o oxigênio no gráfico inserido.

As oscilações exibidas pelas curvas simuladas são características de filmes multicamadas. Contudo, os dados experimentais não apresentam essas oscilações porque a interface entre as camadas de Gd e de W ou Cr não é bem definida devido à alta rugosidade de cada camada.

A curva simulada foi ajustada tomando a camada mais exposta como óxido de Cr e metade da camada de Gd adjacente também oxidada, como ilustrado na Figura 4.3. O melhor ajuste (Figura 4.2) foi obtido considerando 18 e 60 % de oxigênio dos totais de átomos da primeira e da metade da segunda camadas, respectivamente. Oxigênio não é detectado a partir

da medida experimental, como pode ser observado no gráfico inserido na Figura 4.2, entretanto, o ajuste dessa figura é unívoco.



Figura 4.3 – Esquema do filme multicamada GdCr500e10 com oxidação nos 35 nm de filme mais expostos à atmosfera.

No espectro de RBS para GdW500e10 (Figura 4.4) podem ser vistas as bordas que identificam W e Si do substrato nos dados experimentais, e na curva simulada também pode ser vista a borda de oxigênio. A borda de Gd não pode ser vista porque ambos os elementos (Gd e W) tem alta massa atômica e suas bordas são muito próximas, em torno de 400 no eixo Canal. Contudo, estamos interessados em conhecer a oxidação desse filme, cuja borda de O é distante das de W e Gd, possibilitando tal análise.



Figura 4.4 – Espetro de RBS e curva simulada para GdW500e10. Detalhes da borda de oxigênio a partir da simulação no gráfico inserido.

A simulação mostrada nessa figura foi ajustada tomando 6 nm da camada mais exposta como óxido de W, com a proporção de 77% de oxigênio do total de átomos na espessura considerada. A presença de óxido na camada mais exposta é esperada. No entanto, no espectro experimental não é detectada a presença de O, como pode ser observado no gráfico inserido nessa figura.

Apesar da simulação não ser unívoca para o caso de Gd/W, acreditamos que não haja oxidação nas camadas internas nem de Gd e nem de W, com base nos resultados de Gd/Cr. Ou seja, as camadas de W ou Cr externas são uma efetiva proteção contra oxidação de Gd.

É interessante lembrar que as porcentagens ajustadas para Gd e O e, W e O, são próximas das proporções dos óxidos Gd₂O₃ e WO₃, respectivamente, corroborando os percentuais determinados a partir das simulações.

Certamente, o resultado mais importante dessas análises é a forte indicação que a contaminação por oxigênio nos filmes multicamadas não é significativa.

4.1.3. Difratometria de raios-x

Os resultados de difratometria de raios-x são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, para os diversos filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr, respectivamente, depositados sobre Si cristalino (001). Na parte inferior de cada figura são mostradas linhas com os respectivos índices de Miller que representam as posições esperadas para os picos de difração de Gd em uma estrutura hexagonal com a = 3,631 Å e c = 5,777 Å [105]; W em uma estrutura cúbica com a = 3,165 Å [106]; e Cr com uma estrutura cúbica de corpo centrado com a = 4,566 Å [107].

Picos de óxidos de Gd, W ou Cr não aparecem, indicando a ausência de oxidação ou que esta ocorre em diminutas proporções, ou se apresenta no estado amorfo. Todos os filmes Gd/W apresentam picos que coincidem com os picos de W em volume. Entretanto, os picos desse elemento no difratograma da amostra GdW030e10 se ajustam ao grupo de simetria Pm-3n, cujos dados cristalográficos não foram apresentados na Figura 4.5, e os demais difratogramas se ajustam ao grupo de simetria Im-3m, cujas posições dos picos são apresentadas.

De um modo geral, para os filmes de Gd/W, a cristalinidade do Gd é pequena ou inexistente, independentemente de d_{Gd} . Visto que os principais picos para Gd em volume aparecem em 20 iguais a 28,38, 30,96 e 32,42°, e os principais picos do W em volume estão



Figura 4.5 – Padrões GAXRD para diferentes filmes multicamadas Gd/W. As linhas verticais indicam a posição esperada dos picos de difração para Gd com uma estrutura hexagonal; e para W numa estrutura cúbica, ambas com seus respectivos índices de Miller.



Figura 4.6 – Padrões GAXRD para diferentes filmes multicamadas Gd/Cr. As linhas verticais indicam a posição esperada dos picos de difração para Gd com uma estrutura hexagonal; e para Cr numa estrutura cúbica de corpo centrado, ambas com seus respectivos índices de Miller.

em 2θ iguais a 40,26, 58,27 e 73,19°. Observa-se ainda n as séries GdWe10 e GdWe15, à medida que T_s aumenta, a amorficidade do Gd também aumenta. Este comportamento é inesperado. Contudo, nos difratogramas para GdW030e10 e GdW300e10 existem picos baixos e largos em 2θ igual 28,4° e 29,1°, respectivamente. Esses picos devem corresponder à difração em 28,38° para Gd em *bulk*. O deslocamento para valores maiores de 2θ indica que há uma diminuição parâmetro de rede. Para GdW030e15 e GdW030e20 também são vistos picos de baixa intensidade e largos correspondentes ao mesmo pico do Gd. Picos com essas características indicam a presença de cristalitos.

Quanto aos difratogramas para os filmes Gd/Cr podemos dizer que a cristalinidade do Cr melhora com o aumento de T_s, como pode ser observado para $2\theta = 44,44^{\circ}$. Exceptuando a série GdCre01, o elemento Gd passa do estado amorfo, ou quase-amorfo, para cristalino exibindo nos difratogramas seus três principais picos, 28,38, 30,96 e 32,42° com aumento de T_s.

Para o elemento Cr, o máximo mais intenso no difratograma está em 44,17º. O máximo correspondente para os nossos filmes está deslocado para valores maiores de 20 (44,44º), sugerindo que há um decréscimo no parâmetro de rede, assim como aconteceu para W no sistema Gd/W.

A comparação entre os filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr depositados à mesma temperatura e com o mesmo d_{Gd} nos mostra que, de um modo geral, Gd é mais cristalino quando junto de Cr do que quando junto de W. Ou seja, as características cristalográficas de Gd dependem fortemente da natureza das camadas intermediárias.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV obtidas das superfícies dos filmes $GdW030_b$, $GdW300_b$, $GdW500_b$, $GdCr030_b$, $GdCr300_b$ e $GdCr500_b$ são dispostas nas Figuras 4.7(a) a (f), respectivamente. Observamos que a variação de T_s modificou drasticamente a morfologia das camadas de Gd tanto sobre W quanto Cr.

Para a amostra $GdW030_b$ observamos um filme granular com contorno de grão bem definido e uma distribuição de tamanho de grãos estreita, com diâmetro médio, d_m, de 15 nm. Com o aumento de T_s para 300 °C, os grãos parecem coalescer, sem um aumento significativo de seus tamanhos (d_m = 16 nm). A imagem para $GdW500_b$ mostra duas fases bem distintas:

uma correspondente a de um filme muito homogêneo e outra de pequenas partículas; uma superfície com uma maior continuidade que as anteriores, mas também aparecem grãos que chegam a mais de 136 nm ao lado de outros de 14 nm.

Para o sistema de Gd/Cr pequenos grãos percolados ($d_m = 21 \text{ nm}$) são observados para o filme depositado à temperatura ambiente (30 °C). Quando T_s é igual a 300 °C a superfície se torna mais rugosa, indicando que o aumento na temperatura do substrato favorece a aglomeração dos átomos, possivelmente de Gd, e o surgimento de espaço entre eles. Entretanto, o diâmetro médio permanece praticamente constante em 22 nm. Para GdCr500_b são vistas partículas muito maiores ($d_m = 83 \text{ nm}$) e com uma distribuição de tamanho mais ampla que nos filmes anteriores.



Figura 4.7 – Imagens obtidas por MEV de filmes bicamada de Gd sobre W depositados à temperatura de (a) 30 °C (b) 300 °C, e (c) 500 °C; e para filmes bicamada de Gd sobre Cr depositados à temperatura de (d) 30 °C (e) 300 °C, e (f) 500 °C. Magnitude de 150 mil vezes.

Para os filmes Gd/W o aquecimento do substrato de T_s ambiente para 300°C favoreceu a homogeneidade dos filmes, enquanto para os filmes Gd/Cr uma segregação dos grãos é favorecida. Em geral, quando T_s = 500°, em ambos os sistemas (Gd/W e Gd/Cr) vemos grão maiores que nas amostras com outros valores de T_s. Isso nos mostra que a interações entre Gd e W e, Gd e Cr, apesar de não formarem ligas, são diferentes. Isso implica, como veremos

48

mais tarde, em que as propriedades magnéticas possam ser diferentes para os filmes Gd/W e Gd/Cr com o mesmo número de camadas, de mesmas espessuras e depositados a mesma temperatura.

Como é bem conhecido da teoria, filmes muito finos, como é o caso dos aqui tratados, tendem a formar núcleos (*clusters*) sobre os substratos [108]. Esses núcleos resultam da difusão superficial dos átomos depositados que ao se encontrarem se unem devido a sua força de interação formando um par inicial e que a seguir crescem com a adesão de outros átomos. Devido à difusividade dos átomos ser um processo ativado por temperatura, quanto mais alta a temperatura do substrato maior será o tamanho dos núcleos para uma mesma massa depositada. É evidente que quanto maior a massa depositada maior será o tamanho dos núcleos. Para massas suficientemente grandes, teremos um filme contínuo.

No que se refere aos filmes Gd/W e Gd/Cr deve ficar claro que o termo "substrato", aqui referido, deve ser entendido como as camadas de W ou de Cr sobre as quais as camadas de Gd se depositam. As imagens de MEV dos filmes Gd/W e Gd/Cr da Figura 4.7 exemplificam o que foi acima afirmado quanto à dependência entre o tamanho dos núcleos e a temperatura do substrato. Como é de se esperar, e como veremos oportunamente, existe uma forte correlação entre a microestrutura dos filmes e as suas propriedades magnéticas.

É relevante lembrar que todas as medidas magnéticas são feitas nos filmes com 15 e 25 camadas de Gd, cuja morfologia não é necessariamente a mesma daquelas mostradas na Figura 4.7 de MEV. Todavia, a regra do aumento do tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura de substrato e/ou aumento espessura da camada permanece válida.

4.1.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

Na seção anterior vimos imagens de MEV que mostram a formação de partículas na superfície dos filmes. Em nossos filmes bicamadas (camada mais externa sempre de Gd), se houver formação de ilhas de Gd deixando W ou Cr exposto na superfície, não seria possível distinguir esses dois últimos elementos do primeiro por MEV porque seus números atômicos são próximos. Porém, com medidas de XPS é possível dizer se, além de Gd, há W ou Cr na superfície.

Como XPS é uma técnica que possibilita identificar elementos químicos numa superfície, ou nas suas primeiras camadas atômicas, ela será aplicada aos filmes bicamadas dessa tese. Gd, W e Cr serão detectados se houver ilhas de Gd afastadas umas das outras, se

o "substrato" de W ou Cr estiver exposto. Caso contrário, se o filme de Gd recobrir totalmente o filme de W ou Cr, apenas o sinal de Gd aparecerá no espectro XPS.

Os espectros de XPS para $GdW030_b$ e $GdW500_b$, entre 23 e 40 eV, são mostrados na Figura 4.8. As curvas vermelhas são ajustes dos dados de XPS feitos com a ferramenta Peak Fitting do programa OriginPro 7.5.

De acordo com a literatura [109], os picos correspondentes aos níveis $4f_{7/2} e 4f_{5/2} do W$, geralmente escritos como $W4f_{7/2} e W4f_{5/2}$, no eixo Energia de Ligação estão em 31,0 e 33,2 eV, respectivamente. Entretanto, observamos que para o filme depositado à temperatura ambiente (Figura 4.8(a)) temos dois picos cujos centros estão em 34,5 e 36,7 eV, enquanto que para o filme com T_s = 500 °C (Figura 4.8(b)) nenhum pico aparece entre 30 e 40 eV.



Figura 4.8 – Espectro XPS na região de energia de ligação dos picos $W4f_{\frac{7}{2}} e W4f_{\frac{5}{2}}$ para filmes bicamada Gd/W depositados à temperatura (a) ambiente e (b) 500 °C. Seus ajustes representados pelas linhas vermelhas

Os picos identificados na Figura 4.8(a) mostram que há óxido de W na superfície do filme, pois os picos dos metais oxidados ocorrem em energias mais altas que dos metais sem oxidação. De fato, os picos $W4f_{7/2}$ e $W4f_{5/2}$ de WO₃ ocorrem em 35,0 e 36,4 eV, respectivamente. Dentro do erro experimental, estes dois últimos valores coincidem com aqueles correspondentes aos picos de W do espectro da Figura 4.8(a). Identificamos, portanto, WO₃ na superfície da amostra, e mais importante que isso, identificamos W nessa superfície. Tal identificação mostra que no filme GdW030_b existem espaços vazios entre as partículas de Gd.

Observando agora o espectro para GdW500_b (Figura 4.8(b)), nota-se a ausência dos picos de W. Portanto, os resultados de XPS demonstram que a temperatura de 500 °C durante a deposição propiciou completo recobrimento do filme de W pelo filme de Gd.

Como nos filmes de Gd/W, para os filmes de Gd/Cr também foram feitas análises de XPS para verificar se a camada de Cr abaixo do filme de Gd estava exposta, de modo a verificar se as ilhas de Gd estão afastadas.

Na Figura 4.9 são mostrados espectros XPS para $GdCr500_b$ (a) e $GdCr030_b$ (b) na região de energia em que ocorrem os picos para os níveis $2p_{3\chi}$ e $2p_{\chi}$ do Cr.



Figura 4.9 – Espectros XPS na região de energia de ligação dos picos Cr 2p_{3/2} e Cr 2p_{1/2} para filmes bicamada de Gd/Cr para os filmes depositados a (a) temperatura ambiente e (b) 500 °C.

Os picos $\text{Cr2p}_{\frac{3}{2}}$ e $\text{Cr2p}_{\frac{1}{2}}$ estão em 574,1 e 583,4 eV para Cr metálico, e 576.6 e 586,3 eV para Cr_2O_3 , respectivamente, de acordo com a literatura [109]. Os espectros entre 570 e 590 eV para ambas as amostras não apresentam picos de Cr metálico nem de Cr oxidado. Logo, as superfícies dos filmes vistas na Figura 4.7(d) a (f) (página 48) são todas de Gd.

4.2. Caracterização Magnética

Todas as medidas de momento magnético foram realizadas aplicando-se o campo magnético paralelo à superfície do substrato de modo a evitar correções de demagnetização. A magnetização de cada amostra foi determinada dividindo seu momento magnético pela sua massa de Gd, dada na Tabela I, na página 40.

4.2.1. Magnetização em Função do Campo Magnético

Os dados de magnetização, M, em função do campo magnético, H, foram obtidos a partir de dois procedimentos diferentes: medidas entre 0 e 50 kOe e, num ciclo de 50 kOe a -50 kOe, retornando a 50 kOe; em ambos os casos curvas em diferentes temperaturas foram obtidas para cada amostra com $d_{Gd} = 10$ nm. Nas três seções seguintes serão discutidos os resultados do primeiro procedimento. Faremos isso em três partes: apresentando e interpretando as isotermas de magnetização M x H, analisando o que seus formatos revelam sobre fases magnéticas e, por último, complementando a discussão com gráficos de Arrott-Kouvel. Os resultados do segundo procedimento serão discutidos na seção *4.2.3. Campo Coercivo.*

4.2.1.1. Isotermas de Magnetização M x H

Algumas isotermas de magnetização, M x H, para todos os filmes das séries GdWe10 e GdCre10 são mostradas na Figura 4.10. O conjunto de isotermas obtido para cada amostra consiste de um número de isotermas maior que o apresentado aqui. Os dados de cada curva foram tomados empregando-se o procedimento ZFC. Para cada amostra, o conjunto de curvas M x H foi obtido, necessariamente, da isoterma de magnetização medida na temperatura mais baixa para a mais alta. Para cada isoterma, a primeira medida de magnetização foi feita na ausência de H. Então foram aplicados H de 50, 100, 250, 500, 750, 1000 e 2500 Oe, e a partir deste último valor até 50 kOe o passo foi de 2500 Oe. Os intervalos de temperatura entre as isotermas e os valores máximo e mínimo de temperatura variaram de acordo com cada amostra. Para cada conjunto de isotermas de uma mesma amostra não foram tirados dados para temperaturas muito maiores que a maior temperatura mostrada em cada conjunto da Figura 4.10, no máximo 10 K acima, devido à reduzida sensibilidade do SQUID para essas amostras nessas temperaturas.



Figura 4.10 - Isotermas de magnetização para filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr.

As isotermas da Figura 4.10 revelam uma natureza complexa dos filmes, pois a magnetização não satura mesmo a 50 kOe e 2 K. Tal complexidade não é surpreendente, pois, como foi visto pelas imagens de MEV na Figura 4.7, página 48, há distribuição de tamanho das partículas de Gd. Ou seja, existem partículas suficientemente pequenas para serem monodomínios, e partículas maiores, inevitavelmente multidomínios, que poderão constituir

frações superparamagnéticas e ferromagnéticas nos filmes. Também é possível que tenhamos paramagnetismo. Todas essas fases magnéticas presentes numa mesma amostra se refletem nas curvas M x H. Retomaremos a esta questão numa próxima seção.

A partir das isotermas da Figura 4.10 podemos inferir que a temperatura do substrato, T_s, modifica as propriedades magnéticas dos filmes. Inicialmente vamos analisar as curvas M x H para os filmes GdWe10. Comparando as isotermas de igual temperatura, ou muito próximas, para temperaturas altas, 58 K por exemplo, para as amostras GdW030e10 e GdW300e10 (Figura 4.10(a) e (b)), podemos ver um aumento generalizado na magnetização quando T_s aumenta de 30 para 300 ºC. A mesma tendência não é observada, entretanto, quando T_s aumenta de 300 para 500 ºC. Uma comparação entre as isotermas para GdW300e10 e GdW500e10 mostra um decréscimo geral na magnetização quando temperatura do substrato aumenta de 300 para 500 ºC. Uma explicação para esse comportamento baseia-se nos resultados de difração de raios-x exibidos na Figura 4.5, página 45. Nos difratogramas da série GdWe10, as larguras dos picos do Gd indicam uma estrutura cristalina pobre, ou amorfa, para T_s = 30 °C, uma melhora da ordem cristalina para T_s = 300 °C e novamente uma estrutura cristalina pobre para T_s =500 °C. Como existe uma forte dependência entre a ordem cristalina e a magnetização - esta última aumenta com o aumento da primeira - entende-se o comportamento geral da magnetização dessas amostras com o aumento da temperatura do substrato.

Para a série de amostras GdCre10, como pode ser observada nos difratogramas da Figura 4.6, página 46, a ordem cristalina aumenta com o aumento de T_s. Tal observação justifica o fato da magnetização dessa série de filmes sofrer um aumento generalizado com T_s, como pode ser visto nas Figuras 4.10(d), (e) e (f). É importante notar que, quando T_s é aumentado, o caráter ferromagnético do filme se torna acentuado. De fato, as isotermas a baixas temperaturas para campos de poucos kOe se tornam muito íngremes para GdCr300e10, e ainda mais íngremes para GdCr500e10.

Há também uma forte consistência dos dados de magnetização com a evolução da microestrutura das camadas de Gd para a série GdCre10 como mostrado nas imagens de MEV (Figuras 4.7(d) a (f), página 48). Quando T_s é aumentado, o tamanho médio das partículas aumenta. Isso significa que mais partículas adquirem tamanhos maiores do que o comprimento de correlação magnético, implicando em um aumento na magnetização [110]. Além disso, com o aumento de tamanho das partículas, as dificuldades de movimentação das paredes de Bloch

54

são reduzidas, o que significa que uma maior magnetização pode ser alcançada com campos magnéticos relativamente baixos.

4.2.1.2. Estados e Fases Magnéticas

As isotermas a baixa temperatura para os três filmes de Gd/W da Figura 4.10, a priori, não evidenciam a existência de fases ferromagnéticas porque M não depende fortemente de H para baixos valores de H. Entretanto, essas existem nas amostras GdW300e10 e



Figura 4.11 – Isotermas de magnetização para filmes multicamadas Gd/W depositados a (a) 30 °C, (b) 300 °C e (c) 500 °C, medidas nas temperaturas indicadas. As retas pontilhadas indicam a região linear para altos campos magnéticos.

GdW500e10 como veremos a seguir. As isotermas a mais altas temperaturas para essas duas últimas não são lineares na região de baixo campo, mas tem um comportamento linear para

altos campos. Elas são exemplificadas na Figura 4.11. A isoterma de 58 K para GdW030e10, também indicada na figura, será discutida posteriormente.

As isotermas das Figuras 4.11(b) e (c) são muito íngremes na região de baixo campo revelando que uma fase ferromagnética está presente nos filmes. Isotermas com a forma daquela da Figura 4.11(c) foram observadas por Poon e Durand em $Gd_{20}Au_{80}$ [111], em amostras de Fe-Ni contendo fases cristalográficas α e β [16], e por Chen *et alii* em partículas de Co [81]. Nessas investigações, as curvas M x H são interpretadas como a superposição de duas isotermas. A primeira, M' x H, é a de um ferromagneto, muito íngreme na região de baixos campos magnéticos e saturando para campos magnéticos mais altos, H_{sat}. A segunda é uma reta típica de um paramagneto. Evidentemente, a isoterma resultante será curvada para H < H_{sat}, e uma reta com inclinação positiva para H > H_{sat}. Assumiremos que uma interpretação idêntica a essa pode ser dada às isotermas de nossos filmes.

Esse comportamento não é observado em nenhuma isoterma de GdW030e10, implicando que uma fase ferromagnética não existe nessa amostra. De fato, sua isoterma a mais alta temperatura (58 K, Figura 4.11(a)), é rigorosamente linear para todo o intervalo de H. Isso implica que essa amostra é, simplesmente, um paramagneto. Contudo, para temperaturas menores que 58 K, as curvas M x H para GdW030e10 não são lineares, e sugerem, aliás, um estado superparamagnético (ver seção *2.1.1 Superparamagnetismo*). A mudança de comportamento, de não-linear para linear, é uma forte indicação de que os *spins* das partículas monodomínios existentes nas camadas de Gd, encontram-se dissociados em seus *spins* atômicos individuais na temperatura de 58 K.

Um ponto que merece mais discussão é a razão pela qual, se a fase ferromagnética existe em GdW300e10 e GdW500e10, sua existência não é identificada em isotermas de baixa temperatura, mas pode ser observada nas de altas temperaturas. Acreditamos que uma resposta possível seja devida aos seguintes fatores: (i) a pouca quantidade de material com a fase ferromagnética nesses dois filmes, e (ii) o fato de que a magnetização de um superparamagneto diminui muito mais rapidamente com a temperatura que a de um ferromagneto. Se as fases superparamagnética e ferromagnética coexistem, como nos dois últimos filmes, a magnetização devida à fase ferromagnética se torna muito mais importante que a da fase superparamagnética quando a temperatura é aumentada. Isso explicaria porquê a fase ferromagnética é apenas observada em isotermas nas temperaturas mais altas. Para dar força a essas ideias, a dependência da magnetização com a temperatura para três sistemas de átomos de Gd, um ferromagnético, um superparamegnético e um terceiro sendo a soma dos

dois anteriores, mas todos com o mesmo número de átomos, é mostrada na Figura 4.12. A lei de potência 3/2-5/2-1/3 [112] e a equação fundamental do superparamagnetismo foram empregadas para os sistemas ferromagnético e superparamegnético, respectivamente. Foi considerado o momento magnético atômico de 7,5 μ_B . O rápido decréscimo de M/M₀ com T, para baixos valores de T, é visto na figura tanto para a fase superparamagnética quanto para a mistura das fases ferromagnética e superparamagnética.



Figura 4.12 – Magnetização reduzida em função de temperatura para fase ferromagnética, FM, segundo a lei de potência 3/2-5/2-1/3 com parâmetro s = 1,3 e T_C = 293 K, e para a fase superparamagnética, SPM, usando a equação fundamental do superparamagnetismo para H = 200 Oe. E o gráfico da soma das duas equações anteriores. M₀ é a magnetização de saturação.

As curvas M x H para a série GdCre10 da Figura 4.10 serão agora discutidas. Similarmente àquelas dos filmes de Gd/W anteriormente abordadas, um certo número de isotermas para as três amostras de Gd/Cr também é linear em um amplo intervalo de campo e não-linear para pequenos valores de H. Para GdCr030e10 esse comportamento é mais evidente para altas temperaturas (Figura 4.13(a)). A inclinação abrupta da curva para pequenos valores de H é indicativo de ferromagnetismo. E o formato da curva implica que a fase ferromagnética do filme coexiste com outra fase – provavelmente superparamagnética. Contudo, de acordo com a discussão anterior, a quantidade de Gd na fase ferromagnética é baixa, pois as curvas a baixas temperaturas não exibem características típicas da presença da fase ferromagnética.

Já nas amostras GdCr300e10 e GdCr500e10 a fase ferromagnética tem uma proporção mais expressiva como pode ser visto pelas isotermas a 2 K das Figuras 4.10(e) e (f), respectivamente: grande inclinação das isotermas para baixos campos – características que se mantém mesmo a 283 e 285 K para GdCr300e10 e GdCr500e10 (Figuras 4.13(b) e (c), respectivamente). Essa análise também mostra que GdCr500e10 tem um caráter ferromagnético mais acentuado que GdCr300e10.



Figura 4.13 – Isotermas de magnetização para filmes multicamadas de Gd/Cr depositados a (a) 30 °C, (b) 300 °C e (c) 500 °C, medidas nas temperaturas indicadas. As retas pontilhadas indicam a região linear para altos campos magnéticos.

Nas Figura 4.13(b) e (c) vemos duas isotermas a 310 e 305 K, respectivamente, que não seguem o comportamento geral das outras mostradas nas Figuras 4.10(e) e (f), e não indicam ferromagnetismo. Nós antecipamos – e isso será discutido mais tarde – que a temperatura de 300 K já é acima da temperatura ferromagnética de Curie para as duas

amostras, implicando que um comportamento ferromagnético não seja esperado. Por outro lado, também não é visto um comportamento puramente paramagnético, ou seja, uma dependência linear de M com H, como aquela vista para GdW030e10 (Figura 4.11(a)). Devemos lembrar do fato que nossas amostras são compostas por grãos e tem amplas distribuições de tamanho e distância entre si. Desse modo, mesmo em 300 K, nem todos os momentos de partícula estão decompostos em seus *spins* elementares e ainda interagem com seus vizinhos, causando a curvatura de M com H.

Na Tabela III estão resumidas as conclusões sobre as fases magnéticas presentes nas séries de filmes GdWe10 e GdCre10 a partir dos gráficos de M x H (duas colunas sob o título "M x H"), até o momento. Na coluna "Fase Ferromagnética" está indicado se há ou não esta fase na amostra. Na coluna "Outras Fases" está indicada entre parênteses a possível fase magnética superparamagnética pela sigla SPM, e a fase paramagnética é indicada pela sigla PM.

Tabela III – Fases magnéticas para as séries dos filmes GdWe10 e GdCre10, a partir dos gráficos de M x H e M² x H/M. PM indica fase paramagnética e SPM entre parênteses indica provável fase superparamagnética. Os dados da coluna M² x H/M são discutidos na próxima seção.

Amostra	M x	Н	M ² x I	H/M
	Fase Ferromagnética	Outras Fases	Fase Ferromagnética	Outras Fases
GdW030e10	Não	(SPM)/PM	Não	(SPM)
GdW300e10	Sim	(SPM)	Sim	(SPM)
GdW500e10	Sim	(SPM)	Não	(SPM)
GdCr030e10	Sim	(SPM)	Não	(SPM)
GdCr300e10	Sim	(SPM)	Sim	(SPM)
GdCr500e10	Sim	(SPM)	Sim	(SPM)

4.2.1.3. Gráficos de Arrott-Kouvel

Para investigar um pouco mais os filmes de Gd/W e Gd/Cr, empregamos o método clássico Arrott-Kouvel [113,114], que se baseia no gráfico M² x H/M, que chamaremos de gráfico A-K. Alguns desses gráficos são esboçados na Figura 4.14.

A partir da teoria de campo molecular, para T igual à temperatura de Curie ferromagnética, T_c , M^2 é linear com H/M, enquanto para T < T_c a extrapolação linear para H/M = 0 fornece valores da magnetização espontânea, $M_e(T)$, definida como:

$$M_{e}(T) = \lim_{H \to 0} M(T, H), \text{ para } T < T_{c}$$
(4.1)

A condição $M_e^2 > 0$ implica em ferromagnetismo, pois de acordo com a definição clássica [16], um material ferromagnético contém regiões de magnetização espontânea. Para T > T_c a extrapolação linear para $M^2 = 0$ fornece os valores do inverso da susceptibilidade inicial, $\chi_0^{-1}(T)$, definida por:

$$\chi_0^{-1}(T) = \lim_{n \to \infty} M(T, H), \text{ para } T > T_c$$
 (4.2)

Alguns gráficos de A-K encontrados a partir dos dados das isotermas M x H são mostrados na Figura 4.15. Nos gráficos para GdCr300e10 e GdCr500e10 também são mostrados gráficos inseridos nas Figuras 4.15(e) e (f), respectivamente. Nesses gráficos estão as duas isotermas de mais altas T apresentadas nos gráficos maiores e as isotermas medidas entre elas.



Figura 4.14 – Esquema de gráfico de Arrott-Kouvel em temperaturas próximas a T_C.

Um exame nas Figuras 4.15(a) e (d) (filmes depositados a 30 °C), indicam que as amostras não são ferromagnéticas, pois quando as regiões lineares das isotermas são extrapoladas não interceptam o eixo M^2 . Isso está de acordo com a discussão anterior para GdW030e10, porém, não completamente de acordo para GdCr030e10. Para esta última amostra, os dados de M x H indicam também uma fase ferromagnética que não é vista a partir de M^2 x H/M devido à pequena quantidade de material nessa fase.



Figura 4.15 – Gráficos de M² x H/M obtidos pelo método de Arrott-Kouvel para filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr. As retas vermelhas indicam a extrapolação utilizada para obtenção da magnetização espontânea.

Considerando os filmes GdW300e10 e GdW500e10 (Figura 4.15(b) e (c)), suas isotermas de mais baixas temperaturas mostram algumas curvas em direção ao eixo M^2 , indicando o início gradual de ferromagnetismo quando T_s aumenta. A região linear da isoterma

a 2 K para GdW300e10 extrapolada para H/M = 0 intercepta o eixo M² em $10^4 \text{ emu}^2/g_{Gd}^2$ aproximadamente, revelando assim uma magnetização espontânea. Para a isoterma a 4 K para GdW500e10, a intersecção ocorre perto de M² = 0. De acordo com esse resultado, a existência de regiões ferromagnéticas na amostra GdW500e10 é questionável. Infelizmente não temos dados para esta última a 2 K. Entretanto, é possível que magnetização espontânea possa ser vista a 2 K para GdW500e10 da mesma maneira que foi detectada nessa temperatura para GdW300e10. Não há assim contradição entre a falta de observação espontânea em GdW500e10 nos gráficos de Arrott-Kouvel, e a indicação de ferromagnetismo nas isotermas M x H para essa amostra.

Todas as isotermas $M^2 \times H/M$ das amostras GdCr300e10 e GdCr500e10 para T menores que 285 K exibem regiões lineares que podem ser extrapoladas para H/M = 0 e interceptam o eixo M^2 para valores positivos revelando assim uma característica ferromagnética nessas amostras.

Para todas as nossas amostras, a ausência da curva que apresentasse linearidade de $M^2 \text{ com H/M}$ em todo o intervalo de H/M impossibilitou a determinação de T_c.

Nossas conclusões dos gráficos de A-K estão resumidas na Tabela III. Nas amostras GdCr030e10 e GdW500e10 a fase ferromagnética não foi indicada a partir dos gráficos A-K, enquanto pelas isotermas M x H essa fase prevista. Isso nos mostra que os gráficos A-K indicam a presença da fase magnética predominante e as curvas M x H indicam também fases magnéticas menos expressivas. De modo geral, nossas conclusões a partir das isotermas M x H e dos gráficos A-K concordam.

4.2.1.4. Momento Magnético de Saturação

Para calcular o momento magnético de saturação, μ_s , usamos a "lei de aproximação" [16] válida para campos altos e próximos do seu valor de saturação. Essa lei pode ser escrita como:

$$\mu = \mu_{\rm s} \left(1 - \frac{\rm A}{\rm H} \right) \tag{4.3}$$

onde μ é o momento magnético e **A** é uma constante.

A partir dos dados de momento magnético em função de H em diferentes temperatura para as amostras das séries GdWe10 e GdCre10 fizemos gráficos de μ em função do inverso de H. Gráficos de μ x 1/H são mostradas na Figura 4.16 para duas amostras a temperatura de 2 K. Os valores de μ são expressos em μ_B/at_{Gd} (magneton de Bohr por átomo de Gd). A linearidade de μ com 1/H para altos valores de H observada na Figura 4.16 é típica de todas as amostras das séries GdWe10 e GdCre10. De acordo com a equação (4.3), os valores de μ_s para as várias temperaturas de cada amostra são determinadas por extrapolação da parte linear das curvas para 1/H = 0.



Figura 4.16 – Momento magnético em função de 1/H para a temperatura de 2 K para filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr depositados a temperatura ambiente. No gráfico inserido são mostradas as curvas completas. No gráfico principal, as linhas tracejadas indicam a extrapolação da parte linear da curva para obter o momento magnético de saturação.

Tomando os valores de μ_s encontrados pelo procedimento descrito acima, curvas de μ_s x T foram obtidas, a partir das quais valores de μ_s a zero absoluto, μ_s (0 K), foram determinados extrapolando para 0 K. Curvas μ_s x T para as mesmas amostras da figura anterior são mostradas na Figura 4.17. Os valores de μ_s a 0 e 2 K são apresentados na Tabela IV.

Não há diferença significativa entre os valores de μ_s a 0 e 2 K como esperado para sistemas magnéticos. Tomaremos os valores de μ_s a 0 K para a nossa discussão, ou seja, sempre que nos referirmos a μ_s , este será a 0 K, a menos que haja alguma ressalva.

Como W é paramagnético, e Cr é antiferromagnético abaixo de 310 K, e as camadas de Cr dos filmes apresentam um momento magnético desprezível em comparação com aquele das camadas de Gd [115], esperávamos que apenas Gd seria responsável pelos momentos



Figura 4.17 – Momento magnético de saturação em função da temperatura para filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr depositados a temperatura ambiente. No gráfico inserido são mostradas as curvas completas. No gráfico principal, as linhas tracejadas indicam a extrapolação da parte linear da curva para obter o momento magnético de saturação a 0 K.

Amostra	μ _s (0 K) (μ _B /at _{Gd})	μ_{s} (2 K) ($\mu_{B}/at_{Gd})$	$\Delta \mu_{s}$ (μ_{B}/at_{Gd})
GdW030e10	8,8 ± 1,3	8,3 ± 1,2	1,2
GdW300e10	7,1 ± 1,1	6,9 ± 1,0	-0,5
GdW500e10	$6,2 \pm 0,9$	6,1 ± 0,9	-1,4
GdCr030e10	9,7 ± 1,5	9,3 ± 1,4	2,1
GdCr300e10	8,0 ± 1,2	7,8 ± 1,2	0,4
GdCr500e10	7,2 ± 1,1	7,1 ± 1,1	-0,4

Tabela IV – Momento magnético de saturação, μ_s, a 0 e 2 K, e a diferença entre o momento de saturação a 0 K e o momento magnético atômico do Gd (7,63 μ_B), Δμ_s, para as amostras GdWe10 e GdCre10.

magnéticos de saturação. Para Gd em volume, o momento atômico de saturação a 0 K é 7,63 μ_B [116]. Entretanto, como pode ser visto na Tabela IV, este valor é diferente de todos os valores de μ_s encontrados e os momentos magnéticos são distribuídos em um intervalo relativamente amplo. Valores diferentes de momentos do material em volume são usualmente encontrados em sistemas nanoestruturados consistindo de partículas ou filmes compostos por uma ou mais camadas. Nesses sistemas, os momentos de saturação dependem fortemente, além de seus elementos químicos constituintes, de detalhes morfológicos tais como tamanho das partículas e espessura da camada.

Um aumento nos momentos magnéticos por átomo em até 30%, aproximadamente, comparado com aquele do material em volume, tem sido observados em partículas de Fe e Ni quando o número de átomos por partículas vão de várias centenas para poucas dezenas de átomos [117-121]. Experimentos com partículas de Co com diâmetro entre 1,8 e 4,4 nm (280 a 4000 átomos por partículas, respectivamente) revelaram que o momento magnético total por átomo foi aumentado em até 30 % acima do valor de volume com a diminuição do tamanho das partículas [81]. Esses aumentos tem sido atribuídos aos átomos da superfície que formam uma fase magnética diferente daquela no núcleo [122,123]. Na superfície, a estrutura eletrônica é alterada e diferentes simetrias são encontradas quando comparadas com o material em volume. Claramente, a contribuição da fase da superfície se torna mais significativa para o momento magnético total à medida que tamanho das partículas decresce.

Para Gd, assim como ocorre para Fe, Ni e Co, seria esperado que partículas nanométricas de Gd tivessem um momento magnético por átomo maior do que aquele Gd em volume, pois cálculos teóricos mostram que o momento atômico dos átomos na superfície, pelo menos para Gd (0001), é ligeiramente acima do material em volume. Esse aumento é devido ao realce de 26% na contribuição dos elétrons de condução para o momento magnético de Gd [124].

Retomamos agora aos resultados dos nossos filmes mostrados na Tabela IV. Observamos que os momentos magnéticos de saturação para Gd/W e Gd/Cr aumentam com o decréscimo de T_S. Como o tamanho das partículas diminui com a redução de T_S, isso implica que a razão superfície/volume das partículas nas camadas de Gd aumenta com a diminuição de T_S. Assim, o realce nos momentos de saturação para GdW030e10, GdCr030e10 e GdCr300e10 são consistentes com a existência da fase de superfície discutida anteriormente e sua contribuição para o aumento do momento magnético. Entretanto, à luz dessas ideias, os momentos de saturação menores que 7,63 μ_B para as outras três amostras não podem ser explicados. Outras interpretações para os nossos resultados devem ser procuradas, como discutiremos adiante.

Deve ser notado que, similarmente aos nossos resultados, experimentos com partículas livres de Gd revelam valores de momentos magnéticos atômicos por átomo abaixo daquele em volume de Gd. Gerion *et alii* [125] acharam momentos magnéticos de 5,4 e 5,0 μ_B/at_{Gd} em partículas com 13 e 21 átomos, respectivamente; enquanto Douglass [126] reportou momentos magnéticos tão baixo quanto 3 μ_B/at_{Gd} para *cluster* de 22 átomos. Quando filmes nanoestruturados multicamadas no qual camadas de Gd são alternadas com aquelas de metal

não-magnético, uma tendência experimental geral é a redução do momento magnético por átomo nas camadas de Gd quando comparado com Gd em volume. Esse efeito tem sido observado em Gd/Y [127], Fe/W [128] e Gd/W [62,129]. De nosso conhecimento, os únicos filmes multicamadas envolvendo Gd nos quais o momento magnético atômico é maior do que 7,63 μ_B são aqueles reportados por Heys *et alii* [60,61] para sistema de Gd/W com camadas contínuas de Gd. De fato, um momento magnético surpreendentemente alto de 34 μ_B/at_{Gd} é reportado para uma das amostras de Gd/W da referência [61]. Na referência [60], momentos magnéticos de saturação mais altos e mais baixos do que de Gd em volume tem sido achados, conforme as espessuras das camadas de Gd e W.

A explicação tentativa dada nessas duas últimas referências para o desvio dos momentos magnéticos atômicos de saturação em relação ao Gd em volume possivelmente aplica-se aos nossos filmes e será resumida aqui. Tal explicação não envolve alinhamento antiferromagnético, um detalhe que será discutido mais tarde. Inicialmente deveria ser relembrado que o momento de saturação do Gd em volume é a soma de duas contribuições: do orbital 4f dos átomos de Gd (7 μ_B), e da polarização dos elétrons de condução (0,63 μ_B) [116]. Uma vez que os elétrons 4f são altamente localizados, seus momentos não deveriam ser afetados pelas camadas de W ou Cr. Assim, qualquer variação do momento magnético do volume deveria ser atribuída aos elétrons de condução.

A variação entre o momento magnético de Gd em volume (7,63 μ_{B}/at_{Gd}) e o encontrado para cada filme aqui estudado a 0 K, $\Delta\mu_s$, é listada na Tabela IV. A despeito do fato de nem W nem Cr formarem liga com Gd, as camadas de Gd estão muito próximas das camadas de W ou Cr, e isso implica que suas bandas de condução podem se misturar na interface Gd-W ou Gd-Cr, formando uma liga interfacial efetiva. Nesses ambientes interfaciais, o estado dos elétrons podem ser bastante diferente daqueles no W ou Cr puros e isso poderia originar um momento magnético, e assim $\Delta\mu_s > 0$. Entretanto, desde que a banda de condução de Gd também é envolvida na mistura das bandas na interface, a redução da polarização dos elétrons é possível, originando valores negativos de $\Delta\mu_s$ vistos na Tabela IV. É bastante claro que a redução da polarização dos elétrons não poderia exceder 0,63 μ_B . Assim, 7,0 μ_B seria o valor mínimo aceitável para μ_s . De fato, exceto para a amostra GdW500e10, os valores de μ_s para as outras amostras são maiores que 7,0 μ_B . Se os erros nas medidas do momento magnético (aproximadamente 15%) são levados em consideração, os valores aceitáveis para GdW500e10 estão no intervalo entre 5,3 e 7,1 μ_B . Não há, portanto, contradição entre as nossas medidas e as previsões das ideias acima discutidas sobre mistura de bandas de condução na interface. É, portanto, possível que o raciocínio de Heys e colaboradores para justificar valores de momento magnético de saturação diferentes de 7,63 $\mu_{\text{B}}/\text{at}_{\text{Gd}}$ se aplique aos nossos filmes.

Contudo, a contribuição do alinhamento antiferromagnético dos átomos de Gd para o momento magnético de saturação não deve ser ignorada. É relevante lembrar que o acoplamento RKKY governa a interação entre os momentos magnéticos dos átomos de Gd e é oscilante no sinal quando a separação entre os átomos varia. Desde que a desordem atômica é inerente nas regiões de fronteira entre as partículas de Gd, implicando numa distribuição de distâncias interatômicas. dos átomos região parte nessa serão acoplados antiferromagneticamente. Claramente, tal acoplamento seria responsável pela diminuição do momento magnético atômico nas camadas de Gd com respeito ao Gd em volume, consistentemente com os valores negativos de $\Delta \mu_s$ observados para algumas das seis amostras (ver Tabela IV).

Como as duas hipóteses apresentadas aqui (mistura das bandas de condução e alinhamento antiferromagnético) para explicar o desvio dos valores de μ_S de 7,63 μ_B/at_{Gd} não são mutualmente excludentes, é possível: (i) que ambas hipóteses se apliquem às amostras Gd/W e Gd/Cr, e (ii) que sua importância relativa varie com T_S.

4.2.2. Magnetização em Função da Temperatura

Foram obtidas curvas de magnetização em função da temperatura, com campo magnético estático de 200 Oe, nos processos ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*), para as amostras multicamadas Gd/W e Gd/Cr ($d_{Gd} = 1, 5, 10, 15 e 20 nm$, Tabela I, página 40). Discutiremos os resultados em três partes: primeiramente apenas as curvas obtidas no processo FC, depois a temperatura de transição ferromagnética, e por fim as curvas obtidas no processo ZFC.

Nessa discussão, todas as curvas serão representadas por $(M_{rd} \times T)_p$, onde p é o processo que a curva foi obtida (p = FC ou ZFC) e M_{rd} é a *magnetização reduzida* definida como $M_{rd} = M/M_{FC}$ (2K), onde M é magnetização numa temperatura qualquer e M_{FC} (2K) é a magnetização a 2 K medida no processo FC.

4.2.2.1. Curvas M_{rd} x T no Processo FC

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram curvas FC para os filmes acima referidos. Pode ser visto que para cada d_{Gd} três curvas são apresentadas, para $T_s = 30, 300 \text{ e } 500^{\circ}\text{C}$ (amostras com $d_{Gd} = 10 \text{ nm}$), e $T_s = 30, 200 \text{ e } 500^{\circ}\text{C}$ (amostras com $d_{Gd} = 1, 5, 15 \text{ e } 20 \text{ nm}$).

As curvas das Figuras 4.18 e 4.19 mostram uma tendência bem definida quando a espessura da camada de Gd e a temperatura do substrato variam. Para filmes de mesmo d_{Gd} , podemos ver que, de um modo geral, quando T_s aumenta, o decaimento de M_{rd} com T torna-se mais lento. O mesmo ocorre quando se aumenta d_{Gd} com T_s fixo. Esses comportamentos são devidos à natureza granular dos filmes, cuja morfologia já foi discutida, e o caráter ferromagnético se torna cada vez mais importante quando d_{Gd} e/ou T_s são aumentados, como explicaremos agora.

Vamos começar considerando a evolução dos tamanhos dos grãos das camadas de Gd com o aumento da temperatura do substrato e da espessura da camada. Nas figuras de MEV para Gd/W e Gd/Cr com $d_{Gd} = 10$ nm, é observado que o tamanho dos grãos aumenta quando T_s é aumentado. Infelizmente não temos imagens de MEV para as outras espessuras da camada de Gd. Entretanto, de acordo com a teoria de nucleação para filmes finos antes discutida (seção *4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura*, página 47), nós esperamos que em todas as amostras de Gd/W e Gd/Cr sejam formadas por partículas, e que essas cresçam com o aumento de T_s como observado nos filmes de d_{Gd} = 10 nm. Baseados na mesma teoria, as partículas de Gd devem crescer quando d_{Gd} aumenta.

Em filmes granulares superparamagnéticos a dependência de M com H e T é dada pela equação fundamental do superparamagnetismo (seção *2.1.1 Superparamagnetismo*, equação (2.1), página 20). Curvas de magnetização em função da temperatura para sistemas superparamagnéticos com o mesmo número total de átomos magnéticos, porém com diferentes momentos magnéticos das partículas, μ_p – o que equivale a diferentes tamanhos de partículas – e submetidos a um campo magnético constante são exibidas na Figura 4.20.

Filmes de Gd/W depositados a 30 °C

Como pode ser visto na Figura 4.18, a magnetização reduzida para todos os filmes Gd/W depositados a 30 °C decai acentuadamente com T, particularmente na região de baixa temperatura. Em todos os conjuntos de medidas, o decaimento para $T_s = 30$ °C é o mais



Figura 4.18 – Magnetização reduzida em função da temperatura medidas no processo FC com campo magnético de 200 Oe para as amostras multicamadas Gd/W. A escala da magnetização foi normalizada ao valor da magnetização a 2 K no processo FC.



Figura 4.19 – Magnetização reduzida em função da temperatura medidas no processo FC com campo magnético de 200 Oe para as amostras multicamadas Gd/Cr. A escala da magnetização foi normalizada ao valor da magnetização a 2 K no processo FC.



Figura 4.20 – Gráfico da equação fundamental do superparamagnetismo para sistemas com o mesmo número total de átomos e diversos tamanhos de partículas. Simulação feita supondo que cada átomo tem *spin* de um magnéton de Bohr. M₀ é a magnetização de saturação a 0 K, igual para todos os sistemas.

acentuado que para os demais T_S. Da comparação das curvas (M_{rd} x T)_{FC} para T_S = 30 °C com as curvas da Figura 20, podemos ver que as formas das curvas da primeira figura estão de acordo com a desta última. Nas curvas (M_{rd} x T)_{FC} para Gd/W depositado a 30 °C, após um rápido um decréscimo, a magnetização se aproxima de zero para mais altas temperaturas. A semelhança entre essas curvas (M_{rd} x T)_{FC} e aquelas da Figura 4.20 é, portanto, uma forte indicação que os filmes de Gd/W depositados a 30 °C são superparamagnéticos independentemente da espessura da camada de Gd. É importante notar também que o decréscimo das curvas (M_{rd} x T)_{FC} para 30 °C se torna menos acentuado com o aumento de d_{Gd}. Tal tendência também é observada na Figura 20 quando μ_p aumenta. Essa similaridade reforça a ideia de superparamagnetismo porque, quando d_{Gd} é aumentado, as partículas de Gd se tornam maiores e, se elas são de domínio magnético único, os seus valores de μ_p crescem concomitantemente.

Evolução da forma da curva $(M_{rd} \times T)_{FC}$ de filmes Gd/W em função de d_{Gd} e T_S e sua interpretação

Como observado anteriormente, aumentos tanto em d_{Gd} para um mesmo T_S quanto em T_S para um mesmo d_{Gd} provocam uma mudança na forma das curvas ($M_{rd} \times T$)_{FC}. Tal mudança

é mais fortemente observada nas curvas dos filmes Gd/W para d_{Gd} ≥ 5 nm. De um exame nessas curvas nós concluímos que a fase ferromagnética se torna gradualmente importante, isto é, sua presença nos filmes aumenta à medida que d_{Gd} ou T_S crescem. Tal efeito é evidenciado: (i) pela variação da forma das curvas na região entre 200 e 300 K, assumindo gradualmente a forma prevista pela lei de Bloch [130], e (ii) pelo aparecimento de um ponto de inflexão das curvas na região de alta temperatura, identificado como a transição de Curie (transição para o estado ferromagnético à medida que a temperatura decresce), e que se torna mais nítido à medida que T_S cresce. Nas amostras GdWe05, a fase ferromagnética pode ser observada apenas para T_s = 500 °C, enquanto que para a série GdWe10 tal fase é notada para T_s ≥ 300 °C. Para as séries GdWe15 e GdWe20, ferromagnetismo é observado para T_s ≥ 200 °C.

Evidentemente, ferromagnetismo está excluído das amostras da série GdWe01 pois nenhuma das curvas exibe ponto de inflexão a alta temperatura, como previsto para ferromagneto.

Filmes Gd/Cr

As formas das curvas $(M_{rd} \times T)_{FC}$ para Gd/Cr (Figura 4.19), evoluem de uma forma que é, em geral, semelhante àquelas para Gd/W (Figura 4.18), isto é, mostram decaimentos de M_{rd} com T progressivamente mais lentos à medida que d_{Gd} e T_S aumentam.

Em face do mesmo raciocínio desenvolvido acima para os filmes Gd/W, podemos inferir que: (i) superparamagnetismo é fortemente sugerido para todos os filmes da série GdCre01, assim como para os filmes da série GdCre05 para $T_s = 30$ e 200 °C. Para esta última série, o filme depositado a 500 °C é nitidamente ferromagnét ico; (ii) para $d_{Gd} \ge 10$ nm, as curvas ($M_{rd} \times T$)_{FC} indicam que ferromagnetismo está presente mesmo nas amostras depositadas a 30 °C.

Observamos nas Figuras 4.18 e 4.19 que todos os filmes com $d_{Gd} \ge 5$ nm, tanto no sistema Gd/W como no Gd/Cr, apresentam ferromagnetismo para T_S suficientemente altos. Entretanto, neste último sistema as transições de Curie são melhores definidas. Compare-se, por exemplo, as curvas para T_S = 500°C das Figuras 4.18 e 4.19 para filmes de mes ma espessura. As curvas para Gd/Cr são mais abruptas na região da transição, possibilitando assim uma determinação mais precisa do ponto de inflexão que caracteriza a temperatura de Curie.
Para Gd/Cr, uma boa definição do ponto de Curie é indicativo de alta ordem cristalina. De fato, como já discutido a partir dos difratogramas de raios-x (Figuras 4.5 e 4.6, nas páginas 45 e 46, respectivamente), a ordem cristalina nos filmes Gd/Cr para $d_{Gd} \ge 5$ nm, quando comparada a dos filmes Gd/W de mesma espessura é significativamente maior.

Evidência de fases magnéticas mistas

As curvas $(M_{rd} \times T)_{FC}$ da Figura 4.18 exibem, para todos os filmes Gd/W, um decréscimo abrupto na região de baixa temperatura, tipicamente para T < 50 K. Os decréscimos tornam-se menos abruptos à medida que d_{Gd} e T_S aumentam, mas sempre existem. Para os filmes Gd/Cr (Figura 4.19) depositados a 30 °C, um comportamento semelhante é observado, mas em geral, tais decaimentos são significativamente menores.

Uma queda abrupta de M_{rd} com T é sinalizadora de superparamagnetismo, todavia, como apontamos anteriormente, as características ferromagnéticas das amostras se realçam quando d_{Gd} ou T_S aumentam. Tais aumentos produzem partículas maiores, favorecendo o ferromagnetismo. Mas, desde que em todos os filmes uma distribuição de tamanhos de grãos é esperada, como exemplificado pelas imagens de MEV, página 48, uma coleção de partículas nanométricas com domínios únicos deve existir, formando a componente superparamagnética que coexiste com a fase ferromagnética formada pelas partículas maiores e multidomínios.

4.2.2.2. Temperaturas de Transição

Como Gd é o elemento magnético dos filmes e também é mutuamente insolúvel em W e Cr, transições ferromagnéticas de Curie são esperadas, pelo menos em alguns filmes, em temperaturas no intervalo entre 253 K (Gd amorfo [86]) e 293 K (Gd cristalino [131]).

Conforme comentado anteriormente, as curvas das Figuras 4.18 e 4.19 para os valores de T_s e d_{Gd} mais altos indicam claramente transições a altas temperaturas, identificadas como ferromagnéticas. É possível determinar a temperatura de Curie a partir dessas curvas. O ponto de inflexão a alta temperatura da curva é definido como a temperatura de Curie [131,132], aqui identificada por T_c^d. Logo, T_c^d é a temperatura na qual a derivada segunda de M_{rd} em relação a T é nula, ou onde ocorre o máximo na primeira derivada de M_{rd} em relação a T.

Na Figura 4.21 é exemplificada a curva FC e sua derivada para GdW500e20. Os valores de T_C^d encontrados para as amostras são mostrados na Tabela V. É importante notar

que nem todas as amostras têm transições ferromagnéticas. Como já discutido anteriormente, há amostras que não apresentam ferromagnetismo; em outras os pontos de inflexão a alta temperatura das curvas (M_{rd} x T)_{FC} não são bem definidos, o que torna difícil extrair valores de temperaturas de Curie confiáveis.



Figura 4.21 – Curva $(M_{rd} \times T)_{FC}$ e sua derivada para GdW500e20.

Como podemos ver na Tabela V, há uma distribuição de valores de T_C^d entre 247 e 297 K. Com exceção de apenas uma amostra (GdW500e15) todos os outros valores encontrados para T_C^d estão dentro do intervalo previsto. Contudo, os valores de T_C^d mais próximos ao do Gd em volume ocorrem geralmente para as amostras produzidas com o maior T_s (500 °C).

De modo geral, as amostras que apresentam valores de T_C^d mais baixos são aquelas depositadas a temperaturas menores ou iguais a 200 °C. Ou seja, baseando-se na discussão feita na seção *4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura*, temos que os valores de T_C^d menores ocorrem para os filmes cujas partículas tem tamanho médio menor. Lembremos que, à medida que o tamanho de uma partícula diminui a quantidade de átomos na sua superfície se torna progressivamente mais significativa em relação ao número total de átomos que a compõem. Esses átomos que estão na superfície tem o número de coordenação menor que os átomos internos da partícula. Pela equação (2.9), página 24, temos que a temperatura de Curie é

diretamente proporcional ao número de primeiros vizinhos, z. Desse modo, a redução no tamanho da partícula contribui para a diminuição da sua temperatura de Curie.

Amostra	T ^d _C (K)	Amostra	T ^d _C (K)
GdW500e05	290 ± 2	GdCr500e05	285 ± 1
GdW300e10	282 ± 2	GdCr030e10	250 ± 3
GdW500e10	292 ± 1	GdCr300e10	279 ± 1
GdW200e15	280 ± 1	GdCr500e10	292 ± 1
GdW500e15	297 ± 1	GdCr030e15	247 ± 10
GdW200e20	285 ± 1	GdCr200e15	276 ± 1
GdW500e20	293 ± 1	GdCr500e15	292 ± 1
		GdCr030e20	256 ± 6
		GdCr500e20	291 ± 1

Tabela V – Temperatura de Curie, T_C^d , obtida pela derivada da curva (M x T)_{FC}.

O valor de $T_C^d = 297 \pm 1$ K para GdW500e15 excede o valor de 293 K. A presença do campo de 200 Oe poderia causar esse pequeno aumento de menos de 2% na temperatura de transição. Nesse caso, todos os outros valores de T_C^d mostrados na Tabela V estariam deslocados para valores maiores, o que acreditamos que não ocorra. Entretanto, valores tão altos quanto 420 K e maior que 500 K são vistos em partículas isoladas de Gd formadas por 21 e 13 átomos, respectivamente [125].

Embora os valores encontrados para T_C^d estejam dentro do intervalo esperado (entre 253 e 293 K), com exceção para GdW500e15, não encontramos nenhuma correspondência evidente entre a ordem cristalina de Gd e T_C^d para o sistema Gd/W. Entretanto, para os filmes Gd/Cr depositados a 500 °C e d_{Gd} ≥ 10 nm, os valores de T_C^d são iguais dentro do erro. Essa constância no valor de T_C^d pode ser justificado pela condição morfológica do filme: os filmes Gd/Cr com d_{Gd} ≥ 10 nm e depositados a 500 °C que apresentam alta ordem cristalina para Gd, como pode ser observado nos difratogramas de raios-x para esses filmes (ver Figura 4.6, página 46).

A variação de T^d_C nas amostras Gd/W parecem ser devido a efeito de tamanho dos grãos, enquanto para as amostras Gd/Cr apresentamos duas explicações: efeito de tamanho,

como no sistema de Gd/W, e relação com a cristalinidade. Como esta última não é verificada no sistema Gd/W, acreditamos que prevaleça a justificativa do efeito de tamanho em ambos os sistemas.

4.2.2.3. Curvas M_{rd} x T no Processo ZFC

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram as curvas ZFC para filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr com $d_{Gd} = 1, 5, 10, 15$ e 20 nm. As curvas FC, já discutidas na seção anterior, são apresentadas novamente para comparar o comportamento da magnetização entre os processos FC e ZFC. A temperatura mais baixa para todas as curvas é 2 K. Como na discussão anterior das curvas FC, os dados são apresentados como a magnetização reduzida em função da temperatura.

Nas Figuras 4.22 e 4.23, pode ser visto que o comportamento da magnetização com a temperatura difere amplamente de uma amostra para outra tanto no processo FC quanto no ZFC. Entretanto, há duas características em comum: (i) para qualquer amostra, as curvas FC e ZFC se sobrepõem em um intervalo de temperatura e existe uma temperatura abaixo da qual as curvas se separam uma da outra; e (ii) em qualquer temperatura, a magnetização no processo FC é igual ou maior que no processo ZFC.

A temperatura em que inicia a separação das curvas FC e ZFC é chamada de *temperatura*, ou *ponto*, *de irreversibilidade térmica*, T_{irr} [133,134]. Para a maioria das amostras das Figuras 4.22 e 4.23, a separação entre as curvas FC e ZFC aumenta para T < T_{irr}. Uma vez que no processo FC a temperatura é baixada com o campo magnético aplicado enquanto no processo ZFC a temperatura é aumentada com o mesmo campo, diferenças na magnetização para a mesma temperatura significam irreversibilidade. Nossos sistemas multicamadas são irreversíveis abaixo de T_{irr} no processo ZFC. Claramente, eles são reversíveis para temperaturas acima de T_{irr}. Os valores de T_{irr} encontrados a partir das Figuras 4.22 e 4.23 são listados na Tabela VI, página 81.

Um exame nas curvas ZFC das Figuras 4.22 e 4.23 mostra que um número de curvas tem dois máximos na magnetização, outras tem apenas um máximo e algumas não exibem nenhum máximo. As temperaturas nas quais os picos ocorrem são chamadas T_1 (pico a baixa temperatura) e T_2 (pico em alta temperatura) e seus valores estão listados na Tabela VI. Os picos para $T = T_2$ estão relacionados a transições ferromagnéticas. Os picos de baixa



Figura 4.22 – Magnetização em função da temperatura medida nos processos FC e ZFC com campo magnético de 200 Oe para todas as amostras multicamadas Gd/W. Detalhes das curvas na região de baixa temperatura são mostrados nos gráficos inseridos. A escala da magnetização foi normalizada ao valor da magnetização a 2 K no processo FC.



temperatura são observados para a grande maioria das amostras. O fato de não serem vistos para algumas amostras não significa que não pudessem aparecer se a temperatura fosse reduzida para menos de 2 K.

O conjunto de curvas ZFC que apresentam um pico em baixa temperatura, acompanhadas ou não de um pico a alta temperatura, e um ponto de irreversibilidade térmica, como a maioria dos conjuntos das Figuras 4.22 e 4.23, podem ser considerados como uma "assinatura" de um *spin glass* ou de um *cluster glass* [135,136]. (Usaremos as traduções "vidro de *spin*" e "*cluster* de *spin*" para os termos *spin glass* e *cluster glass*, respectivamente). É claro que isso não necessariamente exclui os conjuntos nos quais a curva ZFC não existe um pico, pois, como salientamos acima, esse poderia ocorrer numa temperatura menor que 2 K.



Figura 4.23 – Magnetização em função da temperatura medida nos processos FC e ZFC com campo magnético de 200 Oe para todas as amostras multicamadas Gd/Cr. Detalhes das curvas na região de baixa temperatura são mostrados nos gráficos inseridos. A escala da magnetização foi normalizada ao valor da magnetização a 2 K no processo FC.



Figura 4.23 - continuação

Com base na teoria de sistemas vidro de *spin* ou *cluster* de *spin*, podemos interpretar as curvas ZFC das Figuras 4.22 e 4.23, como veremos no próximo parágrafo. Para facilitar a discussão, daqui para frente usaremos o termo "vidro magnético" para especificar sistemas que poderão ser um vidro de *spin* ou *cluster* de *spin*.

Consideremos então o processo ZFC para um vidro magnético. Na etapa de resfriamento sem campo magnético, observa-se que, para temperaturas suficientemente baixas, próximas de 0 K, os momentos magnéticos sofrem um congelamento (*freezing*) magnético em seu próprio campo em direções aleatórias num estado fundamental metaestável, de tal forma que sua magnetização total é nula. O campo é então aplicado e alguns momentos magnéticos se alinham com o campo, e o momento total do sistema deixa de ser nulo, porém tem um pequeno valor. Quando a temperatura é aumentada, os momentos magnéticos se

tornam mais livres para girar, o que gradualmente aumenta a magnetização. Com o aumento da temperatura, mais e mais momentos são alinhados ao longo do campo aplicado até que todos os momentos, ou sua maioria, ficam orientados ao longo do campo. Isso corresponde a um máximo, ou pico, que ocorre em baixa temperatura. Para temperaturas que passam aquelas do máximo, a magnetização começa a decrescer devido ao aumento da agitação térmica. Um exame nas curvas ZFC das Figuras 4.22 e 4.23 que apresentam um único pico a baixa temperatura mostra que o comportamento de M_{rd} com T é plenamente compatível com essa interpretação. Quanto às curvas que apresentam, além do pico a baixa temperatura, outro pico a mais alta temperatura, elas também podem ser indicativas de um vidro magnético. É o caso, por exemplo, de um material em que a fase vítrea coexista com uma fase ferromagnética. Várias curvas desse tipo para vidros magnéticos ou com tal coexistência são vistas na literatura [135,137].

Amostras	T 1 (K)	T ₂ (K)	T _{irr} (K)	Amostras	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T _{irr} (K)
GdW030e01	3	-	5	GdCr030e01	3,9	-	224
GdW200e01	4	-	4	GdCr200e01	< 2	-	273
GdW500e01	-	-	262	GdCr500e01	-	-	273
GdW030e05	-	-	10	GdCr030e05	-	-	311
GdW200e05	-	-	9	GdCr200e05	8	-	11
GdW500e05	< 4	-	276	GdCr500e05	15	259	272
GdW030e10	-	-	11	GdCr030e10	<2	167	189
GdW300e10	14	-	238	GdCr300e10	23	241	249
GdW500e10	11	-	249	GdCr500e10	20	267	274
GdW030e15	-	-	170	GdCr030e15	<2	164	194
GdW200e15	22	241	255	GdCr200e15	23	211	237
GdW500e15	21	-	280	GdCr500e15	17	256	272
GdW030e20	11	-	194	GdCr030e20	<2	196	213
GdW200e20	18	249	254	GdCr200e20	29	-	218
GdW500e20	19	-	280	GdCr500e20	18	260	272

Tabela VI – Temperaturas dos picos das curvas ZFC, T₁ e T₂, e temperaturas de irreversibilidade, T_{irr}.

Como pode ser observada nas Figuras 4.22 e 4.23, a magnetização no processo FC aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura, e para T < T_{irr} é maior neste último processo quanto comparado ao ZFC. A implicação dessa observação é importante. Significa que no processo ZFC, na etapa em que o campo é aplicado e a temperatura sobe, os

momentos estão mais congelados em direções aleatórias (menos livres de rodar) do que no processo FC; para T > T_{irr} eles são igualmente livres para rotação. Como consequência, a temperatura T_{irr} representa o início do processo de congelamento.

Para vidros de *spin*, define-se uma temperatura de congelamento, T_f , que é a temperatura que ocorre o máximo (pico) de baixa temperatura. Então, $T_1 = T_f$. Infelizmente, entretanto, existe uma ambiguidade potencial nesse pico, pois ele pode significar também a temperatura de bloqueio, T_B , de um sistema superparamagnético. Nesse caso, $T_1 = T_B$. Com os dados que até então temos não é possível dizer se T_1 é uma temperatura de bloqueio ou congelamento. Essa distinção poderá ser feita a partir de medidas de susceptibilidade ac, conforme será discutido numa próxima seção.

Para as amostras Gd/Cr depositadas a 30 °C e com d_{Gd} \ge 10 nm, a magnetização nas curvas ZFC apresenta um pico em temperatura intermediária e aumento para temperaturas baixas, se diferindo de todos os outros filmes. Esse comportamento inesperado será discutido na seção 4.2.4.1 Susceptibilidade Magnética ac na Ausência de Campo Magnético Estático.

4.2.2.4. Inverso da Susceptibilidade Magnética dc

Investigamos o comportamento da fase magnética das amostras Gd/W e Gd/Cr em alta temperatura através de gráfico do inverso da susceptibilidade magnética, χ^{-1} , em função da temperatura. Para temperaturas maiores que a temperatura de Curie temos que χ^{-1} é linear com T. Extrapolando a porção linear das curvas para $\chi^{-1} = 0$ estimamos o valor da constante de Curie-Weiss, θ_{C} , (equação (2.8), página 23), quando possível. Na Figura 2.24 são exemplificadas algumas curvas de para $\chi^{-1} \times T$ para Gd/W e Gd/Cr, a partir das quais foi determinado θ_{C} . Essas curvas demonstram um brusco aparecimento da fase paramagnética. Isso se deve ao fato de que a transição de Curie é bem definida e ocorre num intervalo de T relativamente curto. Os valores da constante de Curie-Weiss encontrados são apresentados na Tabela VII.

O fato de que depois da temperatura de Curie o gráfico $\chi^{-1} \times T$ ser uma reta revela a existência de um estado puramente paramagnético. Entretanto, há um campo molecular nesse estado, pois os pontos de interseção das retas com o eixo horizontal ($\chi^{-1} = 0$) ocorrem em temperaturas não nulas.

As amostras para as quais θ_c não foi determinado exibem curvas $\chi^{-1} \times T$ distintas das apresentadas aqui. Em geral, as curvas de χ^{-1} em função de T não mostra região linear a alta

temperatura. Essas amostras são aquelas para as quais interações ferromagnéticas não devem ser significativas, ou mesmo não devem estar presentes. Algumas dessas curvas não são lineares para temperaturas maiores que de a transição ferromagnética, como seria de se esperar para um sistema superparamegnético com distribuição de tamanho de partículas, o que implica numa distribuição da temperatura de Curie.



Figura 4.24 – Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para Gd/W e Gd/Cr obtidas a partir das curvas de (M x T)_{ZFC} com campo magnético aplicado 200 Oe.

	d _{Gd} (nm)				
Amostra	01	05	10	15	20
			θ _c (K)	
GdW030	-	-	-	-	-
GdW200*	-	-	-	277	282
GdW500		-	-	292	295
GdCr030	-	-	-	-	-
GdCr200*	-	28	289	282	286
GdCr500	-	279	295	291	295

Tabela VII – Constante de Curie-Weiss, θ_C , para filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr.

* para d_{Gd} = 10 nm a amostra foi depositada a 300 °C

4.2.3. Campo Coercivo

Para os filmes de Gd/W e Gd/Cr com $d_{Gd} = 10$ nm foram determinados os campos coercivos em diferentes temperaturas. Para esses filmes foram realizadas medidas de isotermas M x H em ciclos de histerese, no processo FC. Em cada temperatura, M foi medida realizando o ciclo de 50 kOe a -50 kOe e retornando a 50 kOe. As temperaturas em que as amostras foram medidas variam de amostra para amostra.

As isotermas medidas a 2 K são mostradas na Figura 4.25; a magnetização para H = 50 kOe é normalizada à unidade. Os gráficos menores inseridos mostram em detalhe as curvas de histerese em torno do ponto (0,0). Campos coercivos positivos e negativos são identificados pelos símbolos H_c^+ e H_c^- , respectivamente, e a média entre os valores absolutos de H_c^+ e H_c^- é representada apenas por H_c . Os valores absolutos dos campos coercivos e de sua média estão na Tabela VIII, página 86.

Vemos na tabela que as diferenças entre H_c^+ e H_c^- para todas as amostras são menores que 3%, e isso deve estar dentro do erro experimental; também não há uma predominância sistemática de H_c^+ sobre H_c^- , ou vice-versa. Os valores de H_c são altos, chegando a 840 Oe. Valores elevados de H_c , da ordem de centenas de Oe [83,138] e mesmo acima de 1 kOe [139,140], são observados em sistemas de partículas.

A existência de coercividade demonstra que as partículas de Gd tem energia de anisotropia. Possíveis formas de anisotropia, portanto, tais como as de tensão, forma e cristalina, podem contribuir para a coercividade. Quanto a esta última anisotropia um aspecto chama atenção: há um aumento continuo na ordem cristalina dos filmes de Gd/Cr à medida que T_s aumenta, como já foi visto, mas não há um aumento contínuo de H_c com T_s. Podemos,

portanto, inferir que a anisotropia dessas amostras não deve estar diretamente relacionada ao grau de cristalinidade desses filmes.



Figura 4.25 – Histerese magnética a 2 K para filmes multicamadas de (a) Gd/W, e (b) Gd/Cr.

Entretanto, a anisotropia que se origina nas reduzidas dimensões das partículas de Gd deve estar presente. É bem sabido que existe uma forte dependência entre coercividade e tamanho da partícula [141], que chamaremos de D. O gráfico geral da dependência entre da coercividade, ou H_c , e D é tal que para as partículas menores H_c é pequeno, sobe quando D

aumenta, passa por um máximo e depois decai (ver Figura 2.1, página 20). Consideremos inicialmente partículas monodomínios suficientemente pequenas para serem instáveis (rotação de *spin* por efeito térmico). A sua coercividade é nula. Aumentando-se gradativamente D, as partículas tornam-se estáveis, e a mudança de magnetização é devida à rotação dos *spins* – um processo de relativamente alta energia. A coercividade aumenta então com D. Prosseguindo com o aumento em D, a partícula passa por um tamanho crítico, D_c, a partir do qual torna-se multidomínio, e o número de domínios cresce com o aumento de D. Uma vez que é preciso menos energia para mover paredes de domínio do que para rotação de *spins*, a coercividade tem seu valor máximo no entorno de D_c e decresce a partir daí.

Tabela VIII – Valores absolutos dos campos coercivos positivo, negativo e a média entre eles, H_c^+ , H_c^- e H_c , respectivamente, à temperatura de 2 K.

Amostra	H_c^+ (Oe)	H_c^- (Oe)	H _c (Oe)
GdW030e10	162	166	164
GdW300e10	430	443	437
GdW500e10	461	458	460
GdCr030e10	196	199	198
GdCr300e10	831	848	840
GdCr500e10	475	469	472

Esse raciocínio justificaria a dependência de H_c com D tanto para o sistema Gd/W quanto para o Gd/Cr. Para os filmes Gd/W o aumento em H_c , quando a temperatura aumenta de 30 para 500 °C, explica-se desde que o intervalo de crescimento do tamanho das partículas corresponda ao intervalo de D associado à parte ascendente da curva $H_c \times D$. O mesmo se aplica aos filmes Gd/Cr depositados a 30 e 300 °C (ver tabela). Porém, para o filme depositado a 500 °C, aparentemente, o tamanho das partículas ultrapassa D_c tornando-se multidomínio, o que resulta num decréscimo de H_c com D.

Contudo, é importante lembrar que em nossas amostras uma distribuição de tamanhos de partículas e partículas monodomínios e multidomínios certamente coexistem. Consequentemente, para um mesmo filme e para uma mesma temperatura, H_c pode ser resultante de contribuições de natureza diferente: rotação de *spins* e movimento de paredes de domínio.

Com relação ao sistema Gd/Cr, o alto valor de H_c para o filme depositado à 300 °C é compatível com a existência de uma anisotropia caótica [142] que é elevada (tipicamente de vários milhares de Oe [136]). Há controvérsias sobre os mecanismos realmente atuantes nessa

anisotropia [37], mas em linha gerais ela é resultante dos potenciais metaestáveis que se formam no processo de congelamento aleatório. Há, entretanto, uma dificuldade de associar anisotropia caótica a nossos filmes, pois ela é normalmente estabelecida no processo ZFC enquanto em nossas medidas de coercividade usamos o FC.



Figura 4.26 – Campo coercivo em função da temperatura para filmes multicamadas (a) Gd/ W, e (b) Gd/Cr.

Medidas de campo coercivo foram realizadas nas amostras a várias temperaturas. Os resultados encontram-se na Figura 4.26. Em ambos os sistemas, Gd/W e Gd/Cr, podemos

observar que não há diferença significativa entre os valores de H_c^+ e H_c^- ; as pequenas diferenças vistas em pontos isolados estão dentro do erro experimental. Essa grande proximidade entre H_c^+ e H_c^- significa que a anisotropia de troca é insignificante ou mesmo inexiste em nossos filmes. Em sistemas em que essa anisotropia existe, tais como ligas metaestáveis de Gd-Cr [38,139], ela é caracterizada por um deslocamento significativo da curva de histerese M x H para a esquerda, isto é, $H_c^+ < H_c^-$.

Como podemos ver na Figura 4.26, com exceção da amostra GdCr030e10, todas as demais mostram uma queda acentuada de H_c à medida que T aumenta – um comportamento típico de sistemas de partículas [136,143,144] – uma vez que o aumento de energia térmica torna mais fácil o rompimento das barreiras de energia de anisotropia.

Quanto ao filme GdCr030e10, este mostra um comportamento que se diferencia dos demais: queda de H_c entre 2 e 170 K aproximadamente, e a partir desta temperatura H_c aumenta novamente, chegando a valores próximos de 200 Oe para 275 K, praticamente o mesmo valor a 2 K. Comportamento similar é visto em outros sistemas, tais como CoCu [145], FeNiB e CoNiB [146], e também em GdCr [66].

Para Nunes *et alii* [145], esse comportamento é resultado de um sistema composto por tamanhos diferentes de partículas, no qual pode-se ajustar dois valores médios para T_B . A competição entre o estado magnéticos das partículas no estado superparamagnético, que aparece mesmo em baixas temperaturas para as partículas menores, e o estado bloqueado das partículas maiores forma um mínimo em H_c até que todas estejam desbloqueadas e H_c volte a diminuir.

Na referência [146], a anomalia em $H_C \times T$ é resultado da competição entre a anisotropia de troca e a anisotropia de superfície das partículas. Enquanto que na referência [66] tal anomalia é justificada apenas por anisotropia de troca. Entretanto, há dois pontos que o nosso filme se diferencia desses: (i) em todas essas referências o ponto de mínimo em H_C é seguido por um ponto de máximo após o qual H_C decresce com T; (ii) conforme comentado antes, a anisotropia de troca não é significativa em nossos filmes.

Para esclarecer o comportamento inesperado de H_c com T em GdCr030e10, mais filmes Gd/Cr com d_{Gd} = 10 nm deveriam ser depositados com T_s entre 30 e 300 °C, e com eles medir H_c em função de T. É possível que a evolução das curvas de H_c x T com T_s possa contribuir para elucidar essa anomalia.

4.2.4. Susceptibilidade Magnética ac

Nesta seção serão apresentadas e discutidas curvas de susceptibilidade magnética medida com campo magnético oscilatório em diversas frequências em função da temperatura obtidas no processo ZFC, com e sem campos magnéticos estáticos sobrepostos ao oscilante. Foram realizadas medidas nos filmes com d_{Gd} = 10 nm. Os resultados serão apresentados em termos da componente real, χ' , da susceptibilidade magnética ac, χ_{ac} . A componente imaginária, χ ", associada aos processos dissipativos, de um modo geral era muito insignificante em comparação com χ' para uma mesma temperatura. Desse modo, χ' é, para efeitos práticos, igual a χ_{ac} .

Foram realizadas medidas aplicando-se campo magnético alternado, H_{ac} , com frequência, v, igual a 10, 50, 10^2 , 10^3 e 10^4 Hz, com amplitude de 1 Oe, e o campo magnético estático variando entre 0 e 1500 Oe. As curvas medidas a 10 Hz não serão mostradas porque a razão sinal/ruído é muito baixa, atrapalhando a visualização das demais.

Utilizaremos daqui para frente a expressão "curvas dinâmicas" para as curvas de susceptibilidade ac, em contraposição com o termo "curvas estáticas" para as curvas ZFC obtidas apenas com campo magnético estático discutidas anteriormente. Lembremos que estas últimas são curvas de M x T, mas poderemos compará-las com as curvas χ' x T desde que não se desça ao detalhe numérico, pois M = χ H e H é uma constante (200 Oe). Ainda nas subseções dessa seção 4.2.4 chamaremos os picos de baixa temperatura (T < 50 K) de picos BT, e os de alta temperatura (T > 200 K) de picos AT.

4.2.4.1. Susceptibilidade Magnética ac na Ausência de Campo Magnético Estático

As curvas de χ ' em função da temperatura para diferentes frequências são mostradas na Figura 4.27 para as amostras Gd/W e Gd/Cr. Quando comparamos essas últimas curvas com as curvas estáticas ZFC das Figuras 4.22 e 4.23, páginas 77 a 80, para os mesmos filmes (Gd/W e Gd/Cr para d_{Gd} = 10 nm) vemos uma certa semelhança: o número de picos (um ou dois) é o mesmo tanto nas curvas estáticas quanto nas dinâmicas e ocorrem nas mesmas regiões de temperatura. Entretanto, a razão entre as intensidades dos picos difere entre os dois tipos de curva, e os picos nas curvas dinâmicas são em geral mais agudos e bem definidos. Além disso, como se pode ver na Figura 4.27, as temperaturas de pico, bem como as



Figura 4.27 – Parte real da susceptibilidade ac em função da temperatura em várias frequências na ausência de campo magnético estático para filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr

intensidades, variam para a maioria das amostras com a frequência do campo aplicado. Isso imediatamente demonstra a existência de efeitos de relaxação, como será discutido mais adiante. De fato, não é de se esperar que as curvas estática e dinâmica, para um mesmo filme,

tenham exatamente o mesmo formato, mesmo se a frequência do campo oscilante for muito baixa – o que seria um processo praticamente estático. Pois, nas curvas estáticas é usado um campo de 200 Oe, e lembremos que M não é linear com H entre 0 e 200 Oe. Nas curvas dinâmicas, a magnetização pode ser tomada como linear com o campo, pois esse é pequeno (1 Oe).

Evidentemente, os efeitos físicos responsáveis pelo aparecimento dos picos BT e AT são os mesmos tanto nas medidas de susceptibilidade estática como dinâmica. Assim, os picos AT são associados à transição ferromagnética enquanto os BT podem ser relacionados, ou a uma transição de congelamento de vidro magnético, ou a um processo de bloqueio superparamagnético.

As curvas $\chi' \times T$ da Figura 4.27, com um ou com dois picos, tem a forma típica das curvas vistas na literatura para vidros magnéticos e superparamagnetos. Naquelas com dois picos, é comum o pico à baixa temperatura ser associado a um processo de congelamento de vidro de *spin* ou *cluster* de *spin*, enquanto o outro pico é atribuído à uma transição ferromagnética. Estas últimas curvas são vistas em sistemas tais como Co-Cu [135] e ligas de (PdCuSi) com Mn, Fe e Co [143]. Exemplos de sistemas em que as curvas exibem apenas um pico a baixa temperatura são GdAI [147], AuFe [21,148] e CuMn [21,95].

A curva $\chi'x$ T para GdCr030e10 tem uma forma distinta das demais (Figura 4.27(d)), com apenas um pico largo em temperaturas relativamente altas, e um crescimento acentuado da susceptibilidade em direção às baixas temperaturas. Curvas semelhantes a essa são observadas em sistemas de partículas de Co [138] e nestas chega a haver a formação de um pequeno pico muito estreito a 16 K. A interpretação desse efeito está associada aos *spins* dos átomos de Co da superfície das partículas que formam uma fase magnética a parte e que se comporta como um vidro de *spin* [149,150]. É possível, portanto, que tal fase exista na amostra GdCr030e10 e que seja responsável pelo ramo ascendente em baixa temperatura da curva. A ausência do pico a baixa temperatura não é uma contradição a essa hipótese, pois é possível que a temperatura de congelamento dessa suposta fase esteja abaixo de 2 K – a menor temperatura das medidas. Note-se também que, entre as três amostras Gd/Cr da Figura 4.27, a amostra GdCr030e10 é a que tem partículas com maior razão superfície/volume e, portanto, aquela em que o efeito da fase de superfície deve ser mais significativo. Isso explicaria o formato peculiar da curva $\chi'x$ T em relação às demais.

Na seção 4.2.2.3 foi comentado que através de medidas de susceptibilidade ac era, em princípio, possível distinguir entre uma temperatura de congelamento de um vidro magnético e

uma temperatura de bloqueio, apesar da grande semelhança entre as suas "assinaturas magnéticas". Ambas são temperaturas de picos, geralmente bem pronunciados, que ocorrem em baixas temperaturas. (No caso de nossas amostras, são os máximos BT). Entretanto, há diferenças sutis. A dinâmica do processo de ordenamento (congelamento) de um vidro magnético é diferente daquele de bloqueio de um superparamagneto. Isso implica em que o deslocamento do pico de susceptibilidade ac com a frequência é geralmente muito maior no processo de bloqueamento superparamagnético do que no congelamento de vidro magnético. O critério para distinguir entre os dois processos é através do parâmetro F [21] que determina o deslocamento relativo do pico por intervalo logarítmico de frequência:

$$F = \frac{\Delta T_{f}(v)}{T_{f}(v)\Delta \log(v)}$$
(4.4)

onde $\Delta T_f(v)$ é a diferença entre as temperaturas dos máximos dos picos das curvas de $\chi' \times T$ medidas na maior frequência (v_f) e na menor frequência (v_i), e $\Delta log(v) = log(v_f) - log(v_i)$. Para um vidro de *spin* canônico, F deve ser da ordem de 0,001, e de 0,1 para um sistema de partículas superparamagnético. Os módulos de F calculados para as nossas amostras são apresentados na Tabela IX.

Os valores encontrados para F não são tão pequenos quanto para vidro de *spin*, nem tão grandes quanto para sistemas de partículas superparamagnéticas.

Amostra	F	
GdW030e10	-	
GdW300e10	0,049	
GdW500e10	0,059	
GdCr030e10	-	
GdCr300e10	0,011	
GdCr500e10	0,053	

Como vimos na seção 2.1.1, para um sistema superpamagnético a dependência da frequência de oscilação do campo e a temperatura em que ocorre o máximo de χ ' é dada pela equação (2.4), página 21, reescrita como:

$$v = v_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]$$
(4.5)

onde v_0 é a frequência característica e E_a é a energia de anisotropia e igual a K_uV . Desse modo, para um superparamagneto, gráficos de ln (v) em função de $1/T_f$ são retas decrescentes. A partir de gráficos de ln (v) x 1/T para as amostras Gd/W, encontramos valores de v_0 e E_a (da ordem de 10^{45} Hz e 10^{-13} erg, respectivamente) inapropriados para sistemas físicos. Para o sistema Gd/Cr esses gráficos nem sequer são retas. Esse resultado nos sugere fortemente que nosso material é um vidro magnético ou, mais precisamente, que tenha um caráter vítreo acentuado. Tal caráter certamente não é o de vidro de *spin* canônico, com momentos atômicos individuais interagentes e aleatoriamente espalhados numa matriz não magnética, mas o de um *cluster* de *spin* em que os momentos são agora os das partículas e que de resto se comportam como um vidro de *spin*. Além disso, um sistema de vidro de *spin* tem, entre outras características, o máximo em χ ' estreito [21] enquanto esse máximo em *cluster* de *spin* é largo [35,144]. Os picos BT de nossas amostras são largos, o que mais uma vez reforça sua característica de *cluster* de *spin*.

4.2.4.2. Susceptibilidade Magnética ac na Presença de Campo Magnético Estático

As curvas de $\chi' \times T$, com χ' medido na presença de campo magnético estático, H_{dc}, igual a 0, 150, 500 e 1500 Oe são dispostas na Figura 4.28 para as amostras GdWe10 e GdCre10. Observamos nos gráficos uma diminuição generalizada de χ' com o aumento de H_{dc}. Para interpretar esse efeito, lembremos que χ' é medida através da magnetização devida a um campo oscilante, que é pequeno (1 Oe). À medida que de H_{dc} aumenta, mais momentos magnéticos se alinham e ficam menos susceptíveis a pequenas variações sobrepostas a esse campo estático. Como resultado, temos uma variação menor de M para o mesmo H_{ac} à medida que H_{dc} aumenta.

Para GdW030e10, pode-se ver na Figura 4.28(a) uma queda monotônica de χ ' com T, característica de sistema de partículas, para todos os valores de H_{dc}. Para GdCr030e10 é visto um máximo em χ ' em alta temperatura que se alarga e desloca para temperaturas menores à medida que o campo magnético estático aumenta. Descrição semelhante se aplica ao segundo máximo em χ ' a alta temperatura de GdW500e10, GdCr300e10 e GdCr500e10.



Figura 4.28 – Susceptibilidade magnética em função da temperatura em vários campos magnéticos estáticos, com frequência de 10000 Hz para filmes multicamadas de Gd/W e Gd/Cr.

As amostras GdW300e10, GdW500e10, GdCr300e10 e GdCr500e10, nas Figuras 4.28(b), (c), (e) e (f), respectivamente, tem em comum um máximo em χ ' a baixa temperatura, que se desloca para temperaturas menores e se torna mais largo com o acréscimo de H_{dc}.

Esse comportamento também é reportado para as ligas $(Pd_{0,78}Ag_{0,22})Fe_{0,01}$, $Pd_{0,036}Mn_{0,964}$ [137] e GdAl₂ [147] e é típico de sistemas de vidro de *spin*. Todavia, o fator F calculado para esses últimos materiais é maior que para um vidro de *spin* canônico [151], como acontece em nossas amostras. Note-se que para a amostra GdCr500e10 surge um pico em torno de 300 K para H_{dc} = 1500 Oe. Chamaremos esse pico de pico secundário. Discutiremos esse resultado adiante.

Para um vidro de *spin* canônico, a temperatura onde ocorre o pico de baixa temperatura – temperatura de *freezing*, T_f – decresce com o aumento do campo magnético externo aplicado, de acordo com a lei [152]:

$$\delta \mathsf{T}_{\mathsf{f}} = \mathsf{A}\mathsf{H}^{-2/3} \tag{4.6}$$

onde δT_f é a variação de T_f quando o campo aumenta de 0 a H e **A** é uma constante positiva. A equação (4.6) pode ser reescrita na forma:

$$T_{f}(H) = T_{f}(0) - A H^{2/3}$$
(4.7)

onde $T_f(0)$ é a temperatura de congelamento para campo zero e $T_f(H)$ é a nova temperatura de congelamento quando o campo H é aplicado. Chamaremos, genericamente, os gráficos de $T_f x H^{2/3}$ de linhas de Almeida-Thouless (linha A-T) [152]. Evidentemente, nos vidros de *spin* canônicos as linhas A-T são retas. Na maioria das ocorrências de vidro de *spin*, $T_f(H) < T_f(0)$. Logo a inclinação da linha é negativa. Na Figura 4.29 estão dispostos os gráficos de T_f em função de $H^{2/3}$ para as amostras de Gd/W(a) e Gd/Cr(b).



Figura 4.29 - Linha de Almeida-Thouless para filmes multicamadas de (a) Gd/W e (b) Gd/Cr.

Podemos observar que, de um modo geral, há um decréscimo de T_f com H, mas não uma reta como acontece para vidro de *spin*. Essas curvas são compatíveis com *cluster* de *spin* [144].

A influência do campo magnético nos picos AT será agora analisada. Como antes observado, tais picos são associados a transições ferromagnéticas e seu aparecimento em sistemas de partículas quando são gradualmente aquecidos em presença de um campo magnético é chamado de efeito Hopkinson [140,153-155]. Devido à existência de uma distribuição de tamanhos de partícula em nossos filmes, é provável que uma fração delas seja monodomínio, enquanto a fração restante será multidomínio. Para essas últimas, uma possível explicação do efeito Hopkinson, baseia-se no movimento das paredes de domínio existentes em cada partícula. Mediante o aquecimento, a mobilidade das paredes aumenta. Como existe um campo magnético aplicado, os domínios com orientação ao longo do campo crescem às expensas dos outros domínios da partícula e a magnetização aumenta. Como em partículas de dimensões reduzidas o movimento de paredes é restrito pelo efeito de *pinning* [155] somente em temperaturas mais próximas da temperatura de Curie o movimento será significativo. Por isso o máximo de magnetização aparece nessa região. Prosseguindo com o aumento na temperatura, a magnetização de cada partícula tende para zero, o que causa a queda abrupta na de χ' observada nos gráficos $\chi' \times T$.

Para um conjunto de partículas monodomínio, o efeito Hopkinson é explicado pelo modelo Stoner-Wohlfarth (S-W) [77,153,154], segundo o qual a magnetização do sistema, M_{sw}, na presença de um campo aplicado, H, pode ser escrita como:

$$M_{sw} = B \frac{M_s(T)}{H_A(T)} H$$
(4.8)

onde $M_S(T)$ é a magnetização espontânea das partículas, $H_A(T)$ é o campo de anisotropia e **B** é uma constante. Na etapa de aquecimento do sistema, $H_A(T)$ decresce muito mais rapidamente do que $M_S(T)$. E como $H_A(T)$ se torna pequeno, os momentos das partículas gradativamente se orientam ao longo do campo. Essa competição entre $H_A(T)$ e $M_S(T)$ resulta num aumento gradual de M_{SW} à medida que a temperatura sobe, e um aumento acentuado logo abaixo de T_C – uma vez que $H_A(T)$ se aproxima de zero. Prosseguindo com o aumento da temperatura, ocorre a desmagnetização do sistema, o que explica a queda brusca de M_{SW} logo após o máximo do pico.

É importante notar que, pela teoria S-W, o processo de magnetização elementar é devido à rotação dos momentos das partículas (em relação à própria partícula) e não ao deslocamento das paredes de domínio, pois tais paredes não existem em partículas monodomínio. Como nos filmes deste trabalho os picos Hopkinson só aparecem para os filmes depositados em temperaturas de substrato iguais ou maiores que 300 °C, e que em consequência disso tem uma fração considerável de grãos multidomínios, acreditamos que os picos Hopkinson sejam devidos, predominantemente, a essas partículas.

Conforme se pode ver nas Figura 4.28 (c), (d), (e) e (f), a posição do pico AT ocorre em temperatura cada vez menor e sua intensidade decresce com o aumento no campo externo, mostrando que os mecanismos responsáveis pelo efeito Hopkinson são atuantes nas amostras GdW500e10, GdCr030e10, GdCr300e10 e GdCr500e10.

De certa forma, o decréscimo da temperatura do pico AT, que chamaremos de T_{AT}, com o aumento de H é surpreendente pois, numa primeira análise, precisamos de campos cada vez mais intensos para alinhar os momentos à medida que T aumenta. Essa aparente contradição pode ser resolvida se lembrarmos que a anisotropia pode depender da temperatura e decrescer com T na região de temperatura onde ocorrem os picos AT . Assim, enquanto para contrabalançar os efeitos da agitação térmica precisamos de campos cada vez mais intensos à medida que T aumenta, para vencer a anisotropia precisamos de campos cada vez mais intensos à medida que T diminui. Se em nosso sistema o efeito da anisotropia for significativo em comparação com a agitação térmica, isso poderá justificar porque campos progressivamente mais altos sejam necessários para orientar os *spins* à medida que T decresce.

Voltemos agora a atenção ao surgimento do pico secundário para GdCr500e10 que aparece na Figura 4.28(f). A temperatura em que esse pico ocorre, T_p, é para ser a verdadeira temperatura de transição ferro-paramagnética [156-159], sendo resultado de uma divergência na susceptibilidade no início da ordem magnética de longo alcance[156,157].

Para estudar com mais detalhes o pico secundário da amostra GdCr500e10, foram obtidas curvas de χ ' em função de T, entre 250 e 320 K, aplicando campos magnéticos estáticos entre 1000 e 3000 Oe, para v = 10000 Hz. Algumas dessas curvas são mostradas na Figura 4.30. Vemos nessa figura que com o aumento de H_{dc}, T_p aumenta enquanto a intensidade do pico diminui. No gráfico menor inserido, está a curva de T_p em função do campo estático aplicado.



Figura 4.30 – χ ' em função de T, medida com frequência de 10000 Hz, em diferentes campos magnéticos estáticos para GdCr500e10. A dependência da temperatura do pico, T_p, em χ ' com H está no gráfico menor.



Figura 4.31 – Parte real de χ_{ac} em função da temperatura na ausência de H_{dc} e sua derivada da primeira para GdCr500e10. Frequência 10000 Hz.

O deslocamento de T_p para valores maiores de T à media que H_{dc} aumenta condiz com o conceito de temperatura de Curie [156,158,159]. Abaixo dessa temperatura o material encontra-se ordenado magneticamente e acima, desordenado. À medida que o campo estático aplicado aumenta, mais energia térmica é necessária para desordenar os momentos magnéticos, aumentando, portanto, a temperatura em que a transição de Curie ocorre.

Se T_p for de fato a temperatura de Curie, o valor de T_p deve coincidir com aquele do ponto de inflexão da curva de $\chi' \times T$ na ausência de campo estático aplicado [157]. As curvas $\chi' \times T$ para GdCr500e10 na ausência de campo estático e a sua derivada na região da transição são exibidas na Figura 4.31. A temperatura do máximo da derivada é 293 K, enquanto o valor de T_p obtido por extrapolação da curva T_p \times H_{dc} para H_{dc} = 0 é 292 K. Dentro do erro, fica então evidente a concordância entre T_p e o ponto de inflexão. Tendo por base esses resultados, usamos o ponto de inflexão a alta temperatura das curvas $\chi' \times T$ para determinar a temperatura de Curie, que chamaremos de T^{ac}_C. Os resultados encontram-se na Tabela X.

Tabela X – Temperatura de Curie, T_C^{ac} , calculada a partir da derivada de $\chi' \times T$, na ausência de campo magnético estático.

Amostra	T_{C}^{ac} (K)
GdW500e10	293 ± 2
GdCr030e10	247 ± 4
GdCr300e10	286 ± 2
GdCr500e10	293 ± 1

Uma discussão mais detalhada sobre esses e os outros valores de temperaturas de Curie encontrados será feita na seção *4.2.6 Comparação das Temperaturas de Transição.*

4.2.5. Efeito Magnetocalórico

Como explicado na seção 2.2, o efeito magnetocalórico (EMC) de um material pode ser avaliado pela dependência da variação de entropia magnética, ΔS_M , com a temperatura quando um campo magnético externo aplicado é variado. Para esse estudo, lembremos que a expressão (2.12), página 25, para ΔS_M pode ser integrada, e para fins de cálculo numérico, escrita na forma:

$$\Delta S_{M} \approx \frac{1}{\Delta T} \int_{0}^{H} M(T + \Delta T, H') dH' - \int_{0}^{H} M(T, H') d$$
(4.9)

As integrais entre as barras podem ser calculadas pelas áreas sob as curvas M x H (isotermas de magnetização) obtidas nas temperaturas T e T+ Δ T.



Figura 4.32 – Variação de entropia magnética em função da temperatura para filmes multicamadas (a) Gd/W, e (b) Gd/Cr.

Os valores de ΔS_M em função de T foram então calculados por integração numérica da equação (4.9). Para isso, os conjuntos de isotermas dos quais nos ocupamos na Seção 4.2.1.1 Isotermas de Magnetização M x H foram empregadas. A variação do campo foi entre 0 e 50 kOe. As curvas $\Delta S_M \times T$ para as seis amostras das séries GdWe10 e GdCre10 são exibidas na Figura 4.32. A variação de entropia é negativa, pois consideramos a retirada do campo de 50 kOe.

Para os filmes de Gd/W, ΔS_M decresce quase que monotonicamente com o aumento de T. Curvas de variação de entropia em função da temperatura previstas pela teoria para sistemas superparamagnéticos (equação (2.13), página 26) são mostradas na Figura 4.33. Os cálculos foram efetuados para partículas contendo 1, 5, 10, 30 e 100 átomos com momentos magnéticos de 7,5 μ_B . Note-se a semelhança entre as três curvas da Figura 4.32(a) e também da curva para GdCr030e10 (Figura 4.32(b)) com aquelas da Figura 4.33. Essa semelhança vai além do simples decaimento monotônico de ΔS_M com T observado nas curvas experimentais e nas curvas "teóricas". As curvas experimentais com decaimento mais rápido são aquelas para valores de T_s mais baixos e coincidem com as teóricas de menor número de átomos por partícula, ou seja, menor momento magnético por partícula. Isso faz sentido porque se espera que para os T_s mais baixos as partículas sejam menores e consequentemente tenham menor momento magnético. Esses detalhes mais uma vez indicam uma forte predominância da fração superparamagnética na natureza magnética desses filmes.



Figura 4.33 – Variação de entropia magnética em função da temperatura para sistemas superparamagnéticos compostos por partículas com diferentes tamanhos. Momento magnético atômico igual a 7,5 μ_B.

Os gráficos de $\Delta S_M \times T$ para os filmes GdCre10 depositados com $T_S = 300 \text{ e} 500 \text{ °C}$ mostram picos bem definidos na região de alta temperatura. Indicamos esses picos como transições ferromagnéticas, pois é sabido que curvas $\Delta S_M \times T$ para um ferromagneto exibem um pico na temperatura de Curie [87,160]. Esses resultados estão de acordo com nossas observações anteriores, sobre o acentuado caráter ferromagnético dessas duas amostras. Suas temperaturas de Curie, que neste caso chamaremos de T_C^{EMC} , estão apresentadas na Tabela XI.

Para sistemas contínuos, homogêneos e cristalograficamente bem ordenados, como por exemplo Gd puro cristalino [87,161,162], na transição ferromagnética os picos são bem mais altos e estreitos quando contrapostos àqueles da Figura 4.32(b). A maior largura destes está associada a uma distribuição de tamanhos de partículas com uma gama de temperaturas de transição.

Tabela XI – Temperatura de Curie determinada pelo EMC, T_{C}^{EMC} , e temperatura onde ocorre o pico a baixa temperatura em $\Delta S_{M} \times T$, T_{BT} .

Amostra	T _{BT} (K)	T_{C}^{EMC} (K)
GdCr300e10	14 ± 1	282 ± 4
GdCr500e10	60 ± 12	293 ± 1

Finalmente, resta-nos investigar o surgimento dos picos de baixa temperatura para as duas amostras Gd/Cr acima discutidas. Nas curvas $(M_{rd} \times T)_{FC}$ para essas amostras existe, além do ponto de inflexão a alta temperatura – que caracteriza transição ferromagnética, uma segunda inflexão associada ao pico de baixa temperatura. Como máximos em ΔS_M está relacionado ao máximo da derivada dM/dT, pois dS_M = (dM/dT) dH (ver equação (2.12), página 26), esta última inflexão deverá ser responsável pelos picos a baixa temperatura. Os valores das temperaturas que esses picos ocorrem estão na Tabela XI.

4.2.6. Comparação das Temperaturas de Transição

Entre as seções 4.2.1 e 4.2.5 a temperatura de transição de Curie foi determinada para os filmes com d_{Gd} = 10 nm de diversas maneiras. Nesta seção vamos comparar e discutir os valores encontrados.

Na Tabela XII são apresentados todos os valores da temperatura de Curie definidos pela derivada de M_{FC} em relação a T, T_C^d , pela derivada de χ ' em relação a T, T_C^{ac} , e pelos máximos das curvas $\Delta S_M \times T$, T_C^{EMC} .

Vemos que as temperaturas estão no intervalo entre 247 e 293 K, e que os valores encontrados pelos diferentes métodos para a mesma amostra, geralmente não diferem significativamente, especialmente se levarmos em conta as imprecisões inerentes às medidas. O valor de T_C^{ac} para GdW300e10 não consta na tabela porque as medidas de $\chi'x$ T foram tomadas até 120 K apenas.

Amostra	T ^d _C (K)	$T_{C}^{ac}(K)$	T_{C}^{EMC} (K)
GdW030e10	-	-	-
GdW300e10	282 ± 2	-	-
GdW500e10	292 ± 1	293 ± 2	-
GdCr030e10	250 ± 3	247 ± 4	-
GdCr300e10	279 ± 1	286 ± 2	282 ± 4
GdCr500e10	292 ± 1	293 ± 1	293 ± 1

Tabela XII – Valores de T_C definidos pela derivada de M_{FC} em relação a T, T_C^d, derivada de χ_{ac} em relação a T, T_C^{ac}, e pelos máximos das curvas $\Delta S_M x$ T.

A discordância mais significativa entre T_C^d e T_C^{ac} na tabela ocorre para GdCr300e10. Entretanto, para T_C^{EMC} é encontrado um valor intermediário, e dentro do erro, este está em concordância com os dois anteriores. Como há uma distribuição de tamanhos de partículas, temos uma distribuição de valores de temperaturas de Curie, que reflete no pico largo de T_C^{EMC} . A diferença entre os dois primeiros valores pode ser atribuída ao fato que cada método privilegie um determinado tamanho de partícula refletindo a diferença nas temperaturas de Curie.

Essa concordância de dados nos dá confiabilidade quanto à caracterização de estados ferromagnéticos nas amostras e quanto à determinação da temperatura de transição.

Independentemente do método para encontrar a temperatura de Curie, vemos que esta aumenta com T_s . Como já discutido na seção *4.2.2.2 Temperaturas de Transição*, esse comportamento é esperado uma vez que o aumento em T_s implica num acréscimo no tamanho de partícula, e partículas maiores tendem a ter um comportamento semelhante ao do material

em volume. Isso está de acordo com o fato que os valores de T_c encontrados para as amostras depositadas a 500 °C são próximos ao do Gd em volume (~293 K).

4.2.7. Natureza Magnética dos Filmes com d_{Gd} = 10 nm (Resumo)

Na Figura 4.34 é mostrado um resumo em gráficos de barras que ilustra o nosso entendimento sobre as fases magnéticas existentes nas amostras. A linha na vertical que sobrepõe as barras à esquerda indica a temperatura de 2 K – a menor temperatura na qual as medidas foram realizadas. Os traços dentro das barras indicam as posições em que ocorrem os picos a baixa temperatura e a alta temperatura, cujos valores são identificados por $T_1 e T_C$, respectivamente.



Figura 4.34 – Resumo esquemático das fases magnéticas presentes nas amostras de Gd/W e Gd/Cr com d_{Gd} = 10 nm em função da temperatura. A linha vertical à esquerda indica a menor temperatura em que as medidas foram feitas (2 K), e os traços dentro das barras mostram as posições dos picos, indicados por T₁ e T_C.

Como mostra a figura, a amostra GdW030e10 deve se encontrar num estado superparamagnético para temperaturas mais baixas, enquanto para temperaturas relativamente altas (acima de 58 K) ela já se encontra num estado paramagnético. Isso pode ser afirmado uma vez que nenhum pico é visto em medidas de magnetização em função da temperatura, tanto no modo estático quanto dinâmico (Figuras 4.22(g) e 4.27(a), páginas 77 e 90, respectivamente) mostrando uma diminuição de M com T típica de sistema de partículas no estado superparamagnético. Corroborando com esses dados estão as medidas de magnetização em função do campo que exibem ausência de saturação e até mesmo um comportamento puramente paramagnético acima de 58 K (Figuras 4.10(a) e 4.11(a), páginas 53 e 55 respectivamente).

As amostras GdW300e10 e GdW500e10 apresentam fases ferromagnéticas que são evidenciadas pelos pontos de inflexão nas curvas M x T na região de alta temperatura, e o comportamento predominantemente de um sistema de partículas para baixas temperaturas. Esta última conclusão vem do fato de que as medidas de M x H (Figura 4.10(b) e (c), página 53) não mostram saturação a baixa temperatura. Apesar de uma temperatura de Curie ter sido determinada para ambas as amostras, nelas a fase ferromagnética é sutil, mostrando apenas um pequeno degrau nas medidas de M x T (Figura 4.22(h) (i), páginas 77 e 78) para valores altos de T. Além disso, os gráficos de $\Delta S_M \times T$ (Figura 4.32(a), página 100) mostram um comportamento totalmente compatível com um sistema de partículas para as três amostras de Gd/W. A inexistência de um pico de alta temperatura nessas últimas curvas é mais uma indicação de que a fase ferromagnética, apesar de existente, é pouco expressiva. Nas medidas de susceptibilidade ac são vistos picos a baixa temperatura que se deslocam com a frequência do campo aplicado. Os resultados da aplicação do parâmetro F para essas duas amostras indicaram que a temperatura do pico (T₁ na Figura 4.34) é uma temperatura de *freezing* e não uma temperatura de bloqueio. Contudo, foram obtidas retas nos "gráficos de Arrhenius".

As curvas M x T para as três amostras Gd/Cr exibem pontos de inflexão na região de alta temperatura. Os pontos são muito bem definidos, o que caracteriza uma fase ferromagnética pronunciada, ao contrário do que ocorre com as amostras Gd/W. Quanto aos picos de baixa temperatura, estes são exibidos apenas pelas amostras GdCr300e10 e GdCr500e10. Da mesma forma que para as amostras Gd/W, estes últimos se deslocam com a frequência, e a aplicação do parâmetro F indica que a temperatura T₁ (Figura 4.34) é uma temperatura de *freezing*. E os "gráficos de Arrhenius" não são retas. Admitimos, portanto, que exista *comportamento magnético reentrante* nessas duas últimas amostras. Esse comportamento ocorre em sistemas magnéticos quando existe um estado ferromagnético em alta temperatura e que em muito baixas temperaturas deixa de existir, dando lugar a um estado de vidro magnético.

Quanto à amostra GdCr030e10, não podemos atribuir uma temperatura de *freezing*, uma vez que não exibe pico em baixa temperatura. O que se observa é um forte aumento na magnetização em baixas temperaturas. A existência de um estado de vidro magnético, entretanto, não deve ser excluída. É em princípio possível que se as medidas fossem feitas em temperaturas menores que 2 K tal pico aparecesse indicando uma temperatura de *freezing* e caracterizando um estado de vidro magnético.

5. Conclusões

Nesta tese concluímos que a técnica *magnetron-sputtering* associada a tratamento térmico durante a deposição é eficaz para a preparação de filmes multicamadas com diferentes espessuras e características cristalográficas e morfológicas variadas, o que implica em propriedades magnéticas diversas.

Através da técnica de retroespalhamento Rutherford verificamos que a contaminação por oxigênio nas amostras é insignificante.

Analisamos a estrutura cristalina dos filmes utilizando difração de raios-x com incidência rasante. Para Gd/W, as medidas de GAXRD revelaram que, de um modo geral, cristalinidade do Gd é pequena ou inexistente independentemente de d_{Gd} e T_s ; enquanto a cristalinidade de W se mantém praticamente constante. Para Gd/Cr, tanto o elemento Gd quanto Cr tem sua ordem cristalográfica aumentada com os aumentos de T_s e d_{Gd} .

A morfologia das nossas amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x. Pela primeira técnica verificamos que os filmes de Gd são compostos por grãos, cujos tamanhos aumentam com os aumentos de T_s e d_{Gd}. E pela segunda técnica, vimos que os filmes de Cr são totalmente cobertos por Gd enquanto há espaços entre as partículas de Gd sobre W.

As propriedades magnéticas investigadas em função da temperatura, do campo magnético estático aplicado, e do campo magnético alternado, na presença e na ausência de campos magnéticos estáticos sobrepostos, possibilitaram a identificação de fases magnéticas diversas nas amostras. É notável, em todo este trabalho, a diferença entre as propriedades magnéticas dos filmes Gd/W e Gd/Cr, mesmo para uma mesma espessura das camadas de Gd e mesma temperatura de deposição. Isso mostra como W e Cr, mesmo sendo imiscíveis com Gd, influem diferentemente na natureza magnética das camadas de Gd.

Pelas análises dos dados de magnetização em função do campo magnético estático, para filmes com d_{Gd} = 10 nm, concluímos que, todos filmes, com exceção de GdW030e10, tem a fase ferromagnética em maior ou menor proporção e que essa fase não é única.

Pelo estudo das isotermas de magnetização encontramos valores de momento magnético de saturação entre 6,2 e 9,7 μ_B e, independentemente do sistema (Gd/W ou Gd/Cr), há um decréscimo de μ_S com T_S. A partir desses resultados concluímos que temos efeitos de tamanho finito que contribuem para um ganho de μ_S , e fizemos suposições sobre as causas da

diminuição dos valores de μ_S encontrados: misturas de bandas de condução e alinhamento antiferromagnético.

A partir das medidas de magnetização em função da temperatura no processo FC, vimos que a fase ferromagnética se torna gradualmente evidente à medida que $T_s e d_{Gd}$ são aumentados. Também as temperaturas de Curie dos filmes, determinadas a partir dessas medidas, mostraram se aproximar da temperatura de Curie do Gd em volume com o aumento em $T_s e d_{Gd}$.

Com as medidas de magnetização em função da temperatura no processo ZFC também verificamos nos filmes a presença de duas fases magnéticas, sendo uma delas ferromagnética e a outra de vidro magnético ou superparamagnética, identificada, além do pico a baixa temperatura, pela irreversibilidade térmica vista nas curvas FC e ZFC.

As investigações de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura foram realizadas para as amostras com $d_{Gd} = 10$ nm. A partir de medidas em campos oscilantes, foi observada a existência de comportamento de *cluster* de *spins* nas amostras com T_s iguais a 300 e 500 °C. A partir de medidas susceptibilidade ac em função da temperatura com campos oscilantes e estáticos, verificamos o efeito Hopkinson na maioria dos filmes.

Investigamos o efeito magnetocalórico para a série com d_{Gd} = 10 nm através do estudo da variação de entropia magnética em função da temperatura, para a remoção de um campo de 50 kOe. A amostra GdCr030e10 e todas as amostras Gd/W exibiram curvas $\Delta S_M \times T$ características de superparamagnetos, consistentes com a existência de partículas monodomínio de Gd nos filmes. Nas demais amostras em que o EMC foi investigado, as curvas $\Delta S_M \times T$ mostraram um máximo em ΔS_M em alta temperatura identificando a fase ferromagnética, e outro pico a baixa temperatura associado ao ponto de inflexão nas curvas M x T dessas amostras.

Comparamos os valores da temperatura de transição de Curie determinados por vários métodos e concluímos que nossos valores são confiáveis.

Por fim, um resumo gráfico e uma discussão das fases magnéticas presentes nas amostras com $d_{Gd} = 10$ nm em função da temperatura foram feitos considerando suas temperaturas de transições. Foi visto magnetismo reentrante nas amostras de Gd/Cr depositadas a 300 e 500 °C.
5.1. Perspectivas Futuras

Os resultados encontrados nesta tese nos encorajaram a realizar novos estudos nos filmes multicamadas Gd/W e Gd/Cr.

Um estudo mais aprofundado em alguns dos resultados já iniciados nesta tese é necessário. Análises da microestrutura dos filmes Gd/W, utilizando microscopia de transmissão de elétrons, por exemplo, seria interessante para relacionar melhor as propriedades magnéticas dos filmes com sua morfologia. Nesse sistema, a amostra GdW500e15, cuja temperatura de Curie foi igual a 297 K, deve ser mais investigada para esse valor de T_c ser confirmado e explicado. Materiais com altos valores de T_c são de interesse em aplicações tecnológicas.

Outro trabalho a ser desenvolvido, é no sistema Gd/Cr com um estudo mais detalhado da amostra GdCr030e10, principalmente em dois aspectos. (i) Pelos resultados de histerese de magnetização é sugerido o estudo da anomalia do aumento de H_c com T para a amostra GdCr030e10. Materiais com altos valores de campos coercivos são interessantes como materiais para mídia de gravação magnética. (ii) Pelos dados de magnetização em função da temperatura, tanto medidas estáticas quanto dinâmicas, sugerem fases magnéticas diferentes no interior e na superfície das partículas. Análises por outras técnicas, como por exemplo dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD), é conveniente para um estudo dessas prováveis fases.

Apêndice

A. Cálculo de Massa dos Filmes

O funcionamento do medidor de espessura simultaneamente ao aquecedor de substrato era inviável. A taxa de deposição varia com a posição relativa aos eletrodos, e a alta temperatura usadas em algumas situações, também poderia alterar e/ou danificar o medidor de espessura. Por isso se fez necessária a calibração da espessura do filme de um dado elemento em função do tempo de deposição desse. Foram feitas várias curvas de calibração para Gd, W e Cr para diferentes posição dos eletrodos e corrente nos mesmos. O fluxo de Ar sempre foi mantido constante. Uma curva de calibração para cada elemento é ilustrada na Figura A.1.



Figura A.1 – Espessura do filme depositado de Gd, W e Cr em função do tempo de deposição.

Nas mesmas condições de deposição que foram obtidas as curvas de calibração (mesmas posição de eletrodos e corrente nos catodos), foram depositados os filmes, escolhendo o tempo de deposição para cada elemento que correspondia a espessura desejada.

Para calcular a massa total de cada filme, primeiramente foi estimada a massa de cada camada de um elemento y, m_y , que é dada por:

$$m_y = d_y e_y A \qquad (y = Gd, W, Cr) \qquad (A.1)$$

onde d_y e A são a densidade do material em volume e a área do substrato, respectivamente; e_y é a espessura da camada, que é conhecida, pois o tempo de deposição foi escolhido para se obter um dado valor de espessura.

A área A da superfície do substrato onde o filme foi depositado é facilmente obtida, pela relação:

$$A = \frac{m_s}{d_s e_s}$$
(A.2)

onde m_s e e_s são a massa e a espessura do substrato medidos com uma balança de precisão e um paquímetro, respectivamente, e d_s a densidade do substrato tabelada.

Logo,

$$m_y = \frac{d_y e_y m_s}{d_s e_s}$$
(A.3)

Assim, a massa total de um filme multicamada composto por dois elementos, y_1 e y_2 , é dada por:

$$m_{\text{total}} = n_{y_1} m_{y_1} + n_{y_2} m_{y_2}$$
(A.4)

onde n_{y_1} e n_{y_2} são os números de camadas de y_1 e y_2 , respectivamente. A equação (A.4) é válida apenas se as camadas do mesmo elemento tiverem a mesma massa.

Referências

- [1] J. Dean, A. Kovacs, A. Kohn, A. Goncharov, M. A. Bashir, G. Hrkac, D. A. Allwood, T. Schrefl, Applied Physics Letters **96** (2010).
- [2] A. Kohn, J. Dean, A. Kovacs, A. Zeltser, M. J. Carey, D. Geiger, G. Hrkac, T. Schrefl, D. Allwood, Journal of Applied Physics **109** (2011).
- [3] X. L. Li, Z. Y. Quan, X. H. Xu, H. S. Wu, G. A. Gehring, leee Transactions on Magnetics 44, 2684 (2008).
- [4] J. Milano, A. M. Llois, L. B. Steren, A. Butera, J. Barnard, Journal of Applied Physics **96**, 7392 (2004).
- [5] G. Xiao, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor, C. L. Chien, Physical Review B **34**, 7573 (1986).
- [6] N. T. Lan, N. P. Duong, T. D. Hien, Journal of Alloys and Compounds **509**, 5919 (2011).
- [7] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daweritz, K. H. Ploog, Journal of Applied Physics **92**, 4672 (2002).
- [8] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, Physical Review Letters **68**, 3745 (1992).
- [9] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Physical Review Letters **68**, 3749 (1992).
- [10] P. Xiong, G. Xiao, J. Q. Wang, J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Physical Review Letters 69, 3220 (1992).
- [11] S. H. Liou, C. L. Chien, Applied Physics Letters 52, 512 (1988).
- [12] W. J. Fan, R. F. L. Evans, Y. Hancock, R. W. Chantrell, Journal of Applied Physics **109** (2011).
- [13] H. Claus, Physical Review Letters **34**, 26 (1975).
- [14] S. Sahoo, O. Petracic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso, P. P. Freitas, Physical Review B **67** (2003).
- [15] C. L. Chien, em ANTIGRANULOCYTES MAGNETIC SOLIDS, 1991, p. 5267.
- [16] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Company, London, 1972).
- [17] S. Morup, P. H. Christensen, B. S. Clausen, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 68, 160 (1987).
- [18] S. Morup, G. Christiansen, em INFLUENCE OF MAGNETIC-ANISOTROPY ON THE SUPERFERROMAGNETIC ORDERING IN NANOCOMPOSITES, 1993, p. 6955.
- [19] R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, R. E. Watson, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **111**, 29 (1992).
- [20] R. D. Shull, em *Magnetic refrigerants*, 1992 (AIP Conf. Proc.), p. 628.
- [21] J. A. Mydosh, *Spin Glasses An Experimental Introduction* (Taylor & Francis Ltd., London, 1993).
- [22] K. Moorjani, J. M. D. Coey, em *Magnetic Glasses*; *Vol. 6* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [23] C. Kittel, Solid State Communications **25**, 519 (1978).

- [24] S. J. Poon, J. Durand, Physical Review B 18, 6253 (1978).
- [25] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinas, D. Givord, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, 2489 (2007).
- [26] T. A. Anhoj, C. S. Jacobsen, S. Morup, Journal of Applied Physics 95, 3649 (2004).
- [27] V. F. Meshcheryakov, Y. K. Fetisov, A. A. Stashkevich, G. Viau, Journal of Applied Physics **104** (2008).
- [28] X. C. Sun, J. A. Toledo, Z. L. Cui, Z. K. Zhang, Journal of Nanoparticle Research **3**, 325 (2001).
- [29] Y. Zhang, P. J. Warren, A. Cerezo, C. L. Harland, H. A. Davies, Applied Physics Letters **79**, 797 (2001).
- [30] K. Seemann, H. Leiste, em Influence of grain growth on the high-frequency behaviour of ferromagnetic Fe-Co-(M)-N (M = Ta, Hf) nanocomposite films, 2009, p. 742.
- [31] H. Ono, T. Tayu, N. Waki, T. Sugiyama, M. Shimada, M. Kanou, H. Yamamoto, K. Takasugi, Journal of Applied Physics **93**, 8113 (2003).
- [32] D. Lee, J. S. Hilton, C. H. Chen, M. Q. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, S. Liu, em Bulk isotropic and anisotropic nanocomposite rare-earth magnets, 2004, p. 2904.
- [33] Y. Z. Shao, J. X. Zhang, J. K. L. Lai, C. H. Shek, Journal of Applied Physics **80**, 76 (1996).
- [34] V. Provenzano, J. Li, T. King, E. Canavan, P. Shirron, M. DiPirro, R. D. Shull, em Enhanced magnetocaloric effects in R-3(Ga1-xFex)(5)O-12 (R = Gd, Dy, Ho; 0 < x < 1) nanocomposites, 2003, p. 185.
- [35] P. M. Shand, C. C. Stark, D. Williams, M. A. Morales, T. M. Pekarek, D. L. Leslie-Pelecky, em *Spin glass or random anisotropy?: The origin of magnetically glassy behavior in nanostructured GdAl2*, 2005.
- [36] A. Palau, H. Parvaneh, N. A. Stelmashenko, H. Wang, J. L. Macmanus-Driscoll, M. G. Blamire, Physical Review Letters **98** (2007).
- [37] F. P. M. Rouxinol, Tese de Doutorado, UNICAMP, 2008.
- [38] F. P. Rouxinol, G. Z. Gadioli, R. V. Gelamo, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, S. Gama, M. A. B. de Moraes, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **323**, 2005 (2011).
- [39] G. Z. Gadioli, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [40] G. Z. Gadioli, F. P. Rouxinol, R. V. Gelamo, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, M. A. B. de Moraes, Journal of Applied Physics 103 (2008).
- [41] H. Realpe, N. Shamir, Y. Manassen, M. H. Mintz, Journal of Alloys and Compounds **473**, 521 (2009).
- [42] H. Realpe, N. Shamir, M. H. Mintz, Y. Manassen, Surface Science 601, 1177 (2007).
- [43] R. G. White, M. H. Lee, N. P. Tucker, S. D. Barrett, P. W. Murray, Physical Review B 56, 10071 (1997).
- [44] E. D. Tober, R. X. Ynzunza, F. J. Palomares, Z. Wang, Z. Hussain, M. A. VanHove, C. S. Fadley, Physical Review Letters **79**, 2085 (1997).
- [45] O. Rader, A. M. Shikin, Physical Review Letters **93** (2004).

- [46] O. Rader, A. M. Shikin, Physical Review B **64** (2001).
- [47] R. Pascal, C. Zarnitz, H. Todter, M. Bode, M. Getzlaff, R. Wiesendanger, Applied Physics a-Materials Science & Processing **66**, S1121 (1998).
- [48] R. Pascal, C. Zarnitz, M. Bode, M. Getzlaff, R. Wiesendanger, Applied Physics a-Materials Science & Processing **65**, 603 (1997).
- [49] J. Kolaczkiewicz, Vacuum 56, 191 (2000).
- [50] R. Kalinowski, L. T. Baczewski, J. Domagala, E. Dynowska, J. B. Pelka, A. Wawro, A. Szewczyk, Journal of Alloys and Compounds **286**, 333 (1999).
- [51] A. Berger, A. W. Pang, H. Hopster, Physical Review B 52, 1078 (1995).
- [52] A. W. Pang, A. Berger, H. Hopster, Physical Review B 50, 6457 (1994).
- [53] M. Farle, W. A. Lewis, Journal of Applied Physics 75, 5604 (1994).
- [54] F. H. Salas, M. Mirabalgarcia, Physical Review B 41, 10859 (1990).
- [55] M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier, F. Gerhardter, Physical Review B 47, 11571 (1993).
- [56] G. Andre, A. Aspelmeier, B. Schulz, M. Farle, K. Baberschke, Surface Science **326**, 275 (1995).
- [57] C. W. Miller, D. V. Williams, N. S. Bingham, H. Srikanth, Journal of Applied Physics 107 (2010).
- [58] Y. Li, C. Polaczyk, J. Kapoor, F. Klose, F. Mezei, D. Riegel, Physica B 234, 492 (1997).
- [59] A. K. Petfordlong, R. C. Doole, P. E. Donovan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **126**, 41 (1993).
- [60] A. Heys, P. E. Donovan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **126**, 326 (1993).
- [61] A. Heys, P. E. Donovan, A. K. Petfordlong, R. Cywinski, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **131**, 265 (1994).
- [62] J. S. Jiang, C. L. Chien, Journal of Applied Physics **79**, 5615 (1996).
- [63] A. C. Jenkins, W. M. Temmerman, Physical Review B 60, 10233 (1999).
- [64] Y. Li, C. Polaczyk, J. Kapoor, D. Riegel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **165**, 165 (1997).
- [65] Z. W. Jiao, W. D. Jiang, J. Gong, G. X. Ye, Rare Metal Materials and Engineering **37**, 1578 (2008).
- [66] Z. W. Jiao, P. Z. Si, W. D. Jiang, Q. Wu, G. X. Ye, Journal of Alloys and Compounds **458**, 1 (2008).
- [67] F. P. Zhang, P. S. Xu, S. H. Xu, E. D. Lu, X. J. Yu, X. Y. Zhang, Chinese Physics Letters 14, 553 (1997).
- [68] Z. W. Jiao, W. D. Jiang, P. Z. Si, G. X. Ye, Journal of Alloys and Compounds **463**, 96 (2008).
- [69] A. Petroutchik, L. T. Baczewski, W. Paszkowicz, R. Minikayev, J. Kazmierczak, A. Slawska-Waniewska, Journal of Alloys and Compounds **423**, 260 (2006).

- [70] K. Mergia, L. T. Baczewski, S. Messoloras, S. Hamada, T. Shinjo, H. Gamari-Seale, J. Hauschild, Applied Physics a-Materials Science & Processing **74**, S1520 (2002).
- [71] S. Michalski, R. Skomski, T. Mukherjee, X. Z. Li, C. Binek, D. J. Sellmyer, Journal of Applied Physics **109** (2011).
- [72] D. R. Mane, S. Patil, D. D. Birajdar, A. B. Kadam, S. E. Shirsath, R. H. Kadam, Materials Chemistry and Physics **126**, 755 (2011).
- [73] S. Pal, P. Dutta, N. Shah, G. P. Huffman, M. S. Seehra, leee Transactions on Magnetics **43**, 3091 (2007).
- [74] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **8**, 2836 (2008).
- [75] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, Physical Review B **60**, 12207 (1999).
- [76] S. Bludell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [77] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences **240**, 599 (1948).
- [78] M. J. Bonder, Y. Huang, G. C. Hadjipanayis, em *Advanced Magnetic Nanostruture*, edited by S. S. e. R. Skomski (Springer, Nova York, 2006).
- [79] C. Verdes, B. Ruiz-Diaz, S. M. Thompson, R. W. Chantrell, A. Stancu, Physical Review B 65 (2002).
- [80] I. Kinoshita, S. Seino, H. Maruyama, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakayama, K. Niihara, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, Journal of Alloys and Compounds **365**, 281 (2004).
- [81] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, Physical Review B **51**, 11527 (1995).
- [82] J. S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism* (W. B. Saunders Company, Philadelphia & London, 1966).
- [83] M. J. O'Shea, P. Perera, Journal of Applied Physics **85**, 4322 (1999).
- [84] K. Binder, Hohenber.Pc, Physical Review B 9, 2194 (1974).
- [85] J. Crangle, W. R. Scott, Physical Review Letters 12, 126 (1964).
- [86] J. J. Hauser, Physical Review B **12**, 5160 (1975).
- [87] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200, 44 (1999).
- [88] E. Warburg, em Ann. Phys.; Vol. 13 (1881), p. 141.
- [89] P. Debye, Annalen Der Physik **81**, 1154 (1926).
- [90] W. F. Giauque, Journal of the American Chemical Society 49, 1864 (1927).
- [91] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider, A. O. Pecharsky, A. M. Tishin, Physical Review B 64 (2001).
- [92] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, Singapura, 1976).
- [93] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, São Paulo, 1985).

- [94] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets* (Oxford Univesity Press, 2006).
- [95] C. A. M. Mulder, A. J. van Duyneveldt, J. A. Mydosh, Physical Review B 23, 1384 (1981).
- [96] J. A. Mydosh, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **157**, 606 (1996).
- [97] O. Petracic, X. Chen, O. Sichelschmidt, C. Binek, W. Kleemann, A. Glatz, T. Nattermann, S. Cardoso, P. P. Freitas, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272**, E1201 (2004).
- [98] M. Balanda, T. Korzeniak, R. Pelka, R. Podgajny, M. Rams, B. Sieklucka, T. Wasiutynski, Solid State Sciences **7**, 1113 (2005).
- [99] B. H. Verbeek, G. J. Nieuwenhuys, H. Stocker, J. A. Mydosh, Physical Review Letters **40**, 586 (1978).
- [100] R. Singh, R. Lal, U. C. Upreti, D. K. Suri, A. V. Narlikar, V. P. S. Awana, J. A. Aguiar, M. Shahabuddin, Physical Review B 55, 1216 (1997).
- [101] P. C. Fannin, L. Cohen-Tannoudji, E. Bertrand, A. T. Giannitsis, C. Mac Oireachtaigh, J. Bibette, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **303**, 147 (2006).
- [102] D. Sedmidubsky, J. Hejtmanek, M. Marysko, Z. Jirak, V. Hardy, C. Martin, Journal of Applied Physics **91**, 8260 (2002).
- [103] G. Sauerbrey, Zeitschrift Fur Physik 155, 206 (1959).
- [104] D. M. Mayer, (Max Plank Instituit für Plasmaphisik D-85748 Garding, Germany).
- [105] F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane, Journal of the Less-Common Metals **3**, 110 (1961).
- [106] I. Djerdj, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Radic, em *XRD line profile analysis of tungsten thin films*, 2005, p. 151.
- [107] I. Nishida, K. Kimoto, Thin Solid Films **23**, 179 (1974).
- [108] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition, Principles and Practice* (McGraw-Hill, Boston, 1995).
- [109] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, edited by G. E. Muilenberg (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1979).
- [110] M. E. Fisher, Ferdinan.Ae, Physical Review Letters 19, 169 (1967).
- [111] S. J. Poon, J. Durand, Physical Review B 16, 316 (1977).
- [112] M. D. Kuz'min, A. S. Chernyshov, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. M. Tishin, Physical Review B **73** (2006).
- [113] A. Arrott, Physical Review 108, 1394 (1957).
- [114] J. S. Kouvel, (General Electrics Res. Lab. Rep., № 57-RL-1799, 1957).
- [115] Comunicação pessoal do Dr. Francisco Paulo M. Rouxinol, do Departamento de Física da Univerdade de Syracuse/EUA: Medidas feitas em altas e baixas temperaturas em filmes de Cr e Gd de mesma espessura e revelam um momento magnético no primeiro desprezível em relação ao último.
- [116] L. W. Roeland, G. J. Cock, F. A. Muller, A. C. Moleman, K. A. McEwen, R. G. Jordan, D. W. Jones, Journal of Physics F-Metal Physics 5, L233 (1975).

- [117] W. A. Deheer, P. Milani, A. Chatelain, Physical Review Letters 65, 488 (1990).
- [118] J. P. Bucher, D. C. Douglass, L. A. Bloomfield, Physical Review Letters 66, 3052 (1991).
- [119] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, L. A. Bloomfield, Physical Review B 47, 12874 (1993).
- [120] A. J. Cox, J. G. Louderback, L. A. Bloomfield, Physical Review Letters **71**, 923 (1993).
- [121] I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. Deheer, Science 265, 1682 (1994).
- [122] A. J. Freeman, R. Q. Wu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **100**, 497 (1991).
- [123] U. Gradmann, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **100**, 481 (1991).
- [124] R. Q. Wu, C. Li, A. J. Freeman, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **99**, 71 (1991).
- [125] D. Gerion, A. Hirt, A. Chatelain, Physical Review Letters 83, 532 (1999).
- [126] D. C. Douglass, J. P. Bucher, L. A. Bloomfield, Physical Review Letters 68, 1774 (1992).
- [127] C. F. Majkrzak, J. W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Waszczak, H. Grimm, C. Vettier, Journal of Applied Physics 61, 4055 (1987).
- [128] J. Q. Xiao C. L. Chien, Journal of Applied Physics 70, 6415 (1991).
- [129] Y. Li, C. Polaczyk, D. Riegel, em *Thickness and magnetic field dependence of the ferromagnetism of ultrathin Gd films in Gd/W multilayers*, 1998, p. 386.
- [130] H. Kronmuller, em Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Material; Vol. 1, edited by H. Kronmuller e S. Parkin (John Wiley & Sons, 2007).
- [131] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Physical Review B 57, 3478 (1998).
- [132] Z. M. Wang, T. Tang, Y. P. Wang, S. Y. Zhang, Y. W. Du, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 246, 254 (2002).
- [133] S. N. Kaul, S. Srinath, Journal of Physics-Condensed Matter 10, 11067 (1998).
- [134] W. L. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, R. E. Rosensweig, Physical Review Letters 67, 2721 (1991).
- [135] J. R. Childress, C. L. Chien, Physical Review B 43, 8089 (1991).
- [136] R. N. Bhowmik, R. Ranganathan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **248**, 101 (2002).
- [137] G. J. Nieuwenhuys, B. H. Verbeek, J. A. Mydosh, Journal of Applied Physics 50, 1685 (1979).
- [138] P. Poddar, S. Srinath, J. Gass, B. L. V. Prasad, H. Srikanth, Journal of Physical Chemistry C **111**, 14060 (2007).
- [139] B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Physical Review Letters 80, 181 (1998).
- [140] N. S. Gajbhiye, S. Prasad, G. Balaji, leee Transactions on Magnetics **35**, 2155 (1999).
- [141] F. E. Luborsky, Journal of Applied Physics 32, S171 (1961).
- [142] S. Mukherjee, R. Ranganathan, S. B. Roy, Solid State Communications **98**, 321 (1996).

- [143] E. F. Wassermann, D. M. Herlach, Journal of Applied Physics **55**, 1709 (1984).
- [144] A. Giguere, M. Foldeaki, R. A. Dunlap, R. Chahine, Physical Review B 59, 431 (1999).
- [145] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, Physical Review B 70 (2004).
- [146] E. De Biasi, R. D. Zysler, C. A. Ramos, H. Romero, D. Fiorani, Physical Review B 71 (2005).
- [147] G. F. Zhou, H. Bakker, Physical Review Letters 73, 344 (1994).
- [148] V. Cannella, J. A. Mydosh, Physical Review B 6, 4220 (1972).
- [149] E. De Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, H. Romero, Physical Review B 65 (2002).
- [150] E. Winkler, R. D. Zysler, M. V. Mansilla, D. Fiorani, Physical Review B 72 (2005).
- [151] K. Binder, A. P. Young, Reviews of Modern Physics 58, 801 (1986).
- [152] J. R. L. Dealmeida, D. J. Thouless, Journal of Physics a-Mathematical and General 11, 983 (1978).
- [153] O. Popov, P. Rachev, M. Mikhov, F. Calderon, J. L. Sanchez, F. Leccabue, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 99, 119 (1991).
- [154] H. Pfeiffer, W. Schuppel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 130, 92 (1994).
- [155] J. Loaec, Journal of Physics D-Applied Physics 26, 963 (1993).
- [156] I. Maartense, G. Williams, Journal of Physics F-Metal Physics 6, 2363 (1976).
- [157] I. Maartense, G. Williams, Journal of Physics F-Metal Physics 6, L121 (1976).
- [158] I. Maartense, G. Williams, Physical Review B 17, 377 (1978).
- [159] A. G. Berndt, X. Chen, H. P. Kunkel, G. Williams, Physical Review B 52, 10160 (1995).
- [160] S. G. Min, K. S. Kim, S. C. Yu, H. S. Suh, S. W. Lee, em *Analysis of magnetization and magnetocaloric effect in amorphous FeZrMn ribbons*, 2005.
- [161] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Journal of Applied Physics 86, 565 (1999).
- [162] M. Foldeaki, R. Chahine, T. K. Bose, Journal of Applied Physics 77, 3528 (1995).