

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SIMONE VENTURIM BERNARDINO

**Caracterização estrutural e magnética de filmes
finos de Gd depositados por *magnetron sputtering***

Vitória - ES

2023

SIMONE VENTURIM BERNARDINO

Caracterização estrutural e magnética de filmes finos de Gd depositados por *magnetron sputtering*

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento.

Vitória - ES

2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

V469c Venturim Bernardino, Simone, 1984-
Caracterização estrutural e magnética de filmes finos de Gd depositados por magnetron sputtering / Simone Venturim Bernardino. - 2023.
110 f. : il.

Orientador: Valberto Pedruzzi Nascimento.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Matéria Condensada. 2. Magnetismo. 3. Filmes finos. 4. Gadolínio. 5. Magnetron Sputtering. I. Pedruzzi Nascimento, Valberto. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

"Caracterização estrutural e magnética de filmes finos de Gd depositados por magnetron sputtering"

Simone Venturim Bernardino

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix
(UNB)

Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento
(Orientador - PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Marcos Antonio de Sousa
(UFJ)

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
(PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Marlon Luiz Hneda
(DF/UFES)

Vitória-ES, 28 de setembro de 2023.





Ata de Submissão - Simone Venturim Bernardino

Data e Hora de Criação: 29/09/2023 às 08:44:58

Documentos que originaram esse envelope:

- Ata de Submissão - Simone Venturim Bernardino.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: f9dc2312826e794fd15e9454954f57d36da16682a00fe45c331b0634fd2463fe

[SHA512]: a0c42b051d6df6548941c20bcc9974c5d9b20acc568fd60e8f872ea5c81b1b75d909681753ddb4b00b7f198599353b6dedaa983cb514c4c675c755a07c76af89

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Valberto Pedruzzi Nascimento (valberto.nascimento@ufes.br)

Data/Hora: 29/09/2023 - 09:51:27, IP: 200.137.65.103, Geolocalização: [-20.272146, -40.298641]

[SHA256]: 95b04cda580b8ab32cba19be1985819551984d1bb47a3a6a4d1915410c3063b8



ASSINADO - Wanderlã Luis Scopel (wanderla.scopel@ufes.br)

Data/Hora: 29/09/2023 - 09:54:44, IP: 200.137.65.103

[SHA256]: bee2ffb0262b01c025acdbe81ed5a2ac6ff346aba5b6f3a97f23b92852846ef0



ASSINADO - Marlon Luiz Hneda (mlhneda@gmail.com)

Data/Hora: 29/09/2023 - 09:57:59, IP: 200.137.65.108

[SHA256]: 729bcebdac93b3efe9ba846bfe6a869eb5ba019a16d785ff6604289314785454



ASSINADO - Marcos Antonio de Sousa (marcossharp@gmail.com)

Data/Hora: 29/09/2023 - 10:07:31, IP: 45.237.121.237

[SHA256]: a02ef64fecda7213828c88aedf5ecf557b9a943e435a93d7449db3f4cd217d3c



ASSINADO - Jorlandio Francisco Felix (jorlandiof@gmail.com)

Data/Hora: 30/09/2023 - 17:57:54, IP: 45.184.69.227, Geolocalização: [-15.834731, -48.033013]

[SHA256]: 3fbaf6d7c8fb8ba80d01751ca1b29f35f3ad997d669dcd80158613de369172

Histórico de eventos registrados neste envelope

30/09/2023 17:57:54 - Envelope finalizado por jorlandiof@gmail.com, IP 45.184.69.227

30/09/2023 17:57:54 - Assinatura realizada por jorlandiof@gmail.com, IP 45.184.69.227

29/09/2023 10:07:31 - Assinatura realizada por marcossharp@gmail.com, IP 45.237.121.237

29/09/2023 09:57:59 - Assinatura realizada por mlhneda@gmail.com, IP 200.137.65.108

29/09/2023 09:57:29 - Envelope visualizado por mlhneda@gmail.com, IP 200.137.65.108

29/09/2023 09:54:44 - Assinatura realizada por wanderla.scopel@ufes.br, IP 200.137.65.103

29/09/2023 09:51:27 - Assinatura realizada por valberto.nascimento@ufes.br, IP 200.137.65.103

29/09/2023 09:50:33 - Envelope visualizado por valberto.nascimento@ufes.br, IP 200.137.65.103

29/09/2023 08:52:01 - Envelope registrado na Blockchain por jose.cruz@ufes.br, IP 200.137.65.102

29/09/2023 08:52:00 - Envelope encaminhado para assinaturas por jose.cruz@ufes.br, IP 200.137.65.102

29/09/2023 08:44:59 - Envelope criado por jose.cruz@ufes.br, IP 200.137.65.102

*Dedico este trabalho a Deus pela presença constante em
minha vida, à minha família e ao meu amor, Alessandro.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e presença em minha vida.

À minha família que sempre me apoiou e torceu por mim.

Ao meu amor, amigo e companheiro de todas as horas Alessandro Alves.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação, pelos conhecimentos compartilhados, por toda ajuda na utilização dos equipamentos, por toda contribuição para minha formação acadêmica, pela disponibilidade e pela amizade. Gratidão!

Aos membros do Laboratório de Espectroscopia Paramagnética Eletrônica da Universidade de Brasília (UnB) pela disponibilidade na utilização dos equipamentos, em especial ao meu amigo Dr. Leandro Figueiredo pela colaboração na realização das medidas experimentais de RFM e também pela cordialidade ao me receber em Brasília. Gratidão!

Aos membros do Laboratório Interinstitucional de Medidas de Transporte e Magnéticas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela disponibilidade na utilização dos equipamentos, em especial a Dra. Isabel Merino pela realização das medidas experimentais de MAV. Gratidão!

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) por todo conhecimento compartilhado, em especial ao Prof. Dr. Edson Passamani por todo aprendizado no decorrer do doutorado e pela contribuição nas discussões deste trabalho. Gratidão!

Aos colegas de Pós-Graduação do LEMAG, Camila, Rafael, Anderson, Alisson, Murilo e Carlos Henrique por todo apoio e amizade nessa jornada acadêmica.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFES, em especial ao funcionário José Carlos, pela dedicação e zelo com os alunos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFES.

Às agências de fomento CAPES, FAPES e CNPq pelo financiamento deste trabalho.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Inicialmente, as propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de gadolínio com espessuras de 20, 50 e 200 nm crescidos por *magnetron sputtering* sobre substrato de Silício (100) à temperatura ambiente foram investigadas. Assim, dentre as três amostras, o filme fino de gadolínio de 200 nm se destacou por apresentar somente a fase hexagonal compacta com uma forte orientação cristalina preferencial dos planos (002), maior valor da temperatura de Curie e maior magnetização de saturação (55% maior do que a obtida com a espessura de 50 nm). Por isso, a espessura dos filmes finos depositados foi mantida constante em 200 nm para estudar as alterações de propriedades de filmes de Gd causadas pela variação das seguintes condições experimentais de crescimento: temperatura do substrato e a aplicação do procedimento de *bias sputtering* no substrato antes da deposição dos materiais. Uma camada protetora de 3 nm de Pt foi depositada sobre todos os filmes de gadolínio para prevenir a oxidação superficial. As amostras produzidas a 300 K ou 673 K apresentaram somente a fase hexagonal compacta ou duas estruturas cristalinas polimórficas (hexagonal compacta e cúbica de face centrada), respectivamente. Em detalhes, com o aumento da temperatura do substrato durante a deposição, de 300 K para 673 K, constatou-se que: (i) os cristais da fase hexagonal compacta tiveram seu eixos de simetria cristalina preferencialmente reorientados da direção perpendicular para a paralela ao plano do filme; (ii) ocorreu o aparecimento da fase cúbica de face centrada com os planos (111) preferencialmente paralelos ao plano do filme e (iii) houve um aumento da dispersão das orientações dos cristalitos nas duas estruturas polimórficas. As amostras apresentaram histerese térmica de (6 ± 1) K próxima da temperatura ambiente como consequência do efeito magnetocalórico. A análise dos resultados de ressonância ferromagnética mostrou que o estabelecimento de uma magnetização no plano do filme é favorecido pela fase cúbica de face centrada e pela orientação cristalina preferencial (100) da fase hexagonal compacta. Enfim, esses resultados sugerem que tensões internas em filmes finos podem induzir reorientações de eixos cristalinos e o aparecimento da fase cúbica de face centrada, fatores esses que podem influenciar fortemente na anisotropia efetiva do filme fino e tornar a análise magnética mais complexa, quando comparada ao que ocorre em dimensão macroscópica. Esse estudo traz novas abordagens sobre as propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de gadolínio que têm despertado o interesse da comunidade científica nas últimas décadas devido as suas aplicações em refrigeradores

magnetocalóricos, ligas de alta resistência, ímãs permanentes e agentes de contraste para obtenção de imagens de ressonância magnética.

Palavras-chave: Filme fino, gadolínio, *Magnetron Sputtering*, orientação cristalina, anisotropia magnética.

ABSTRACT

Initially, the structural and magnetic properties of thin gadolinium films with thicknesses of 20, 50 and 200 nm grown by a Magnetron Sputtering on (100) silicon substrate at room temperature have been investigated. Thus, among the three samples, the 200 nm thin gadolinium film excelled since it only presents a compact hexagonal phase with a strong preferential orientation of the (002) planes, higher Curie temperature value and higher saturation magnetization (55% higher than that obtained with a thickness of 50 nm). Therefore, the thickness of the deposited thin films was kept constant in 200 nm to study the changes of properties of the gadolinium films caused by the variation of the following growing experimental conditions: substrate temperature and application of the bias sputtering procedure before the deposition of the materials. A 3 nm thick platinum protective layer has been deposited on all gadolinium films to avoid the surface oxidation. The samples produced at 300 K or 673 K presented only the compact hexagonal phase or two polymorphic crystalline structures (compact hexagonal and face-centered cubic), respectively. In details, with increasing substrate temperature during the deposition, from 300 K to 673 K, it was found that: (i) the crystals of the compact hexagonal phase had their axes of crystalline symmetry preferentially reoriented from the perpendicular to the parallel direction to the film plane; (ii) it occurred the appearance of the face-centered cubic structure with (111) planes preferentially parallel to the film plane and (iii) there was an increase of the dispersion of the crystallite orientations for the two polymorphic structures. The samples showed thermal hysteresis of (6 ± 1) K close to room temperature as a consequence of the magnetocaloric effect. The analysis of the ferromagnetic resonance results showed that an in-plane magnetization is favored by the face-centered cubic phase and the (100) preferential crystalline orientation of the compact hexagonal structure. Finally, these results suggest that internal strains in the films can induce reorientation of crystalline axes and the appearance of the face-centered cubic phase, factors that can strongly influence the effective anisotropy of the thin film and make the magnetic analysis more complex, when compared to what occurs in the macroscopic dimension. This study brings new approaches to the structural and magnetic properties of gadolinium thin films that have aroused the interest of the scientific community in recent decades due to their application in magnetocaloric refrigerators, high resistance alloys, permanent magnets and magnetic resonance imaging contrast agents.

Keywords: Thin Film, Gadolinium, Magnetron Sputtering, Crystal Orientation, Magnetic Anisotropy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Diagrama de fase do gadolínio em função da pressão e da temperatura. Diferentes símbolos indicam diferentes fases observadas nas medições; fase dhcp (\square); fase cfc = fcc em inglês (Δ); fase dcfc = dfcc em inglês (\circ); fase Gd-VIII (∇); Gd-IX (\diamond) e bcc (\diamond).....23
- Figura 1.2 – Padrões de DRX (θ - 2θ) das amostras de (a) Gd (50 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm), (b) Gd (25 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm), (c) Gd (12 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm), (d) Gd (6 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm) e (e) referência Gd (6 nm), depositadas por *sputtering* em substrato de Si/SiO₂ a 350°C. Pode-se notar a presença de proporções significativas da fase cfc do Gd para camadas mais finas e também a evolução da fase hcp do Gd em relação à fase cfc para camadas mais espessas.....25
- Figura 2.1 – Variação da magnetização em relação à temperatura de um material ferromagnético.....30
- Figura 2.2 – Representação da estrutura de domínios magnéticos de um material ferromagnético desmagnetizado. Os domínios magnéticos estão apontando para uma direção aleatória, resultando em uma magnetização nula ou muito pequena.32
- Figura 2.3 – Curva de histerese de um material FM inicialmente em um estado desmagnetizado. O valor máximo da magnetização M é conhecido como magnetização de saturação (M_s). A magnetização remanente (M_r) permanece quando o campo aplicado é restaurado a zero após a saturação da magnetização, e o campo coercitivo (H_c) é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização a zero após ter atingido um estado de saturação estão destacados no ciclo.33
- Figura 2.4 – Precessão do vetor magnetização em torno do campo externo estático, H_{externo} , e do campo oscilante de alta frequência, $h(t)$37
- Figura 2.5 – (a) Parte real e (b) parte imaginária da susceptibilidade em função do campo aplicado (H_{externo}), calculado para $\omega/2\pi = 9,8$ GHz, $g = 2$, $\omega_M/\gamma = 3$ kOe, e $\eta/\omega = 0,04$39
- Figura 2.6 – Sistema de coordenadas das orientações relativas da magnetização, M , e do campo magnético externo, H , para filmes finos.....41
- Figura 2.7 – Anisotropia magnetocristalina do (a) níquel na estrutura cúbica de face centrada (cfc) ao longo dos eixos [111] (eixo fácil) e [100] (eixo difícil) e, do (b) cobalto na estrutura hexagonal ao longo dos eixos [0001] (eixo fácil) e [1010] (eixo difícil).46

Figura 2.8 – Dependência angular do campo de ressonância (H_r) no plano da multicamada Si(001)/Cu(6,2 nm)/Py(12 nm) fabricado por deposição oblíqua (confocal sputtering).....	48
Figura 2.9 – (a) um único domínio magnético saturado devido à interação com o campo magnético externo (H) e (b) localmente os dipolos internos se anulam, porém como a interação dipolar é de longo alcance, os dipolos externos (na superfície) contribuem para o surgimento do campo de desmagnetização contrário à M	48
Figura 2.10 – Espectros de RFM fora do plano do filme Gd/Pt, com $t_{Gd} = 200$ nm e $t_{Pt} = 3$ nm obtidos a 250 K, nos ângulos polares (θ_H): 10° , 30° e 90°	49
Figura 3.1 – Ilustração esquemática dos componentes básicos de um canhão de pulverização catódica (fonte <i>magnetron</i>).....	52
Figura 3.2 – Ilustração esquemática de alguns dos <i>magnetrons</i> na configuração confocal (geometria de deposição oblíqua) do equipamento <i>Magnetron Sputtering</i> ATC ORION-8 usado neste trabalho. No esquema, somente quatro dos sete <i>magnetrons</i> são apresentados. A célula de evaporação térmica também é mostrada (centro). Para deposição, a direção [110] do Si é utilizada como referência para orientar um dado alvo específico.....	53
Figura 3.3 – Imagem do filme de Gd (200 nm) após a deposição do substrato de Si (100).	57
Figura 3.4 – (a) No regime θ - 2θ acoplado, o tubo de raios X faz um ângulo θ com a superfície do substrato e fica acoplado com o detetor fazendo um ângulo de 2θ em relação ao feixe de incidência. (b) No regime de incidência rasante, o ângulo β formado.	58
Figura 3.5 – Difratoograma de raios X com os índices de Miller em destaque nas reflexões oriundas da amostra B.....	59
Figura 3.6 – (a) Estrutura hexagonal compacta (hcp). (b) Estrutura cúbica de face centrada (cfc).....	59
Figura 3.7 – Padrão de refletividade de raios X para um filme fino, com especificação dos principais parâmetros obtidos da técnica de RRX.	61
Figura 3.8 – Diagrama esquemático básico de um Magnetômetro de Amostra Vibrante. .	64
Figura 3.9 – Esquema de um espectrômetro de RFM. A ponte de micro-ondas consiste principalmente no gerador, circulador e detetor de micro-ondas.	66
Figura 3.10 – Curva característica de ressonância ferromagnética de um material ferromagnético.....	67

Figura 3.11 – Esquematização para visualização da (a) variação do ângulo planar (ϕH) entre H e a direção $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si e em (b) variação angular (θH) fora do plano entre H e a normal ao plano da amostra durante o experimento de RFM em um filme fino.	68
Figura 4.1 – Padrões de DRX (linha vermelha) e de DRXIR (linha azul) das Amostras (a) A1, (b) A2 e (c) A, depositadas à TA, com espessuras diferentes de 20 nm, 50 nm e 200 nm, respectivamente. Da esquerda para a direita, as linhas tracejadas em preto.....	70
Figura 4.2 – Curvas M(T) sob os procedimentos ZFC (vermelho), FCC (azul) e FCH (verde) para a (a) Amostra A1 (20 nm), (b) Amostra A2 (50 nm) e (c) Amostra A (200 nm).	71
Figura 4.3 – Curvas de histerese M(H) da (a) Amostra A1 em 50 K, (b) Amostra A2 em 250 K e (c) Amostra A em 250 K.	73
Figura 4.4 – Padrões de DRX (linha vermelha) e de DRXIR [linhas preta ($0,4^\circ$), oliva ($0,8^\circ$) e azul ($2,0^\circ$)] das Amostras A, B e C depositadas em diferentes T_S : (a e d) TA, (b e e) 673 K e (c e f) 673 K com tensão de polarização de -50 V, respectivamente. Da esquerda para a direita, as linhas tracejadas em preto representam, respectivamente, as posições angulares para os picos de difração (100), (002) e (101) da estrutura macroscópica do Gd-hcp (ICSD #184250), ao passo que as linhas tracejadas em verde estão associadas às reflexões (111) e (200) do Gd-cfc, (ICSD #635709), respectivamente. No gráfico da esquerda (a, b e c), é possível fazer uma comparação direta entre os resultados de DRX e DRXIR ($2,0^\circ$), enquanto nos gráficos da direita (d, e e f) se compara os padrões de DRXIR com ângulos de incidência diferentes.	75
Figura 4.5 – Representação da dispersão das orientações cristalinas da Amostra A com relação aos planos paralelos à superfície do filme fino (Padrão de DRX).	76
Figura 4.6 – Representação da dispersão das orientações cristalinas da Amostra B com relação aos planos paralelos à superfície do filme fino (Padrão de DRX).	78
Figura 4.7 – Representação da dispersão das orientações cristalinas da Amostra C com relação aos planos paralelos à superfície do filme fino (Padrão de DRX).	79
Figura 4.8 – Padrões de DRX das Amostras A, B e C depositadas em diferentes T_S : (a) TA, (b) 673 K e (c) 673 K com tensão de polarização de -50 V, respectivamente, com 2θ variando de 20° a 65° . Os picos estreitos presentes no padrão da Amostra A estão relacionados ao substrato de Si.....	80
Figura 4.9 – Curva de RRX (linha preta) da amostra de controle [Si(100)/Gd(50 nm)/Pt(3 nm)] depositada em TA e seu respectivo ajuste (linha vermelha).	81

Figura 4.10 – Curvas $M(T)$ sob os procedimentos ZFC (vermelho), FCC (azul) e FCH (verde) para a (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C. Uma histerese térmica entre FCC e FCH (ou ZFC) é claramente observada na inserção da figura.	82
Figura 4.11 – Curvas de histerese $M(H)$ obtidas em 250 K da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C.	85
Figura 4.12 – Curvas de histerese $M(H)$ obtidas em 300 K da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C.	86
Figura 4.13 – Curva de histerese $M(H)$ da Amostra C obtida em 30 K.	87
Figura 4.14 – Espectros de RFM no plano da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C obtidos a 250 K em uma frequência constante de micro-ondas de 9,4 GHz, em ângulos ϕ_H do campo magnético paralelo à direção plana primária $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si [100]. Alguns espectros foram omitidos para não sobrecarregar a figura. Na parte inferior direita está esquematizada a variação do ângulo planar (ϕ_H) em relação ao campo magnético. .	88
Figura 4.15 – Dependência angular correspondente do campo de ressonância (H_r) da Amostra A e o respectivo ajuste utilizando as relações de dispersão de Smit-Beljers [115, 116].	89
Figura 4.16 – Espectros de RFM fora do plano da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C obtidos a 250 K, em uma frequência constante de micro-ondas de 9,4 GHz, em função do ângulo θ_H do H com o vetor normal ao plano do filme. Alguns espectros foram omitidos para não sobrecarregar a figura. Na parte inferior direita está esquematizada a variação do ângulo (θ_H) em relação ao campo magnético.	90
Figura 4.17 – Dependência angular correspondente do campo de ressonância (H_r - círculo preto) e largura de linha pico a pico (ΔH_{pp} - círculos vermelhos) da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C. A linha azul representa o ajuste da variação angular do H_r usando as relações dispersivas de Smit-Beljers [115, 116].	91
Figura 4.18 – Comportamento do ângulo de magnetização θ versus o ângulo de campo aplicado θ_H das Amostras A, B e C, respectivamente.	93
Figura 4.19 – Dependência de temperatura de H_r e ΔH_{pp} para campos aplicados no plano ($\theta_H = 90^\circ$) (a) Amostra A, (c) Amostra B e (e) Amostra C e fora do plano ($\theta_H = 0^\circ$) (b) Amostra A, (d) Amostra B e (f) Amostra C.	95
Figura 4.20 – Dependência da constante de anisotropia efetiva em função da temperatura para as Amostras A, B e C.	96

Figura 4.21 – Dependência da constante de anisotropia magnética perpendicular efetiva de primeira ordem, excluindo a anisotropia de forma, (K_1) em função da temperatura para as Amostras A, B e C.....97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição referentes aos alvos utilizados neste trabalho. ...	56
Tabela 3.2 – Condições experimentais dos substratos para deposição das amostras A, B e C.	56
Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados durante a deposição das amostras.....	57
Tabela 4.1– Parâmetros de rede e tamanho do cristalito (L) das Amostras A1, A2 e A da estrutura Gd-hcp, obtidos por meio dos ajustes dos difratogramas de DRX e DRXIR.	71
Tabela 4.2 – Parâmetros de rede e o tamanho do cristalito (L) das Amostras A, B e C das fases hcp e cfc, obtidos por meio dos ajustes dos difratogramas de raios X.....	75
Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste da curva RRX da amostra de controle [Si(100)/Gd(50 nm)/Pt(3 nm)] depositada à temperatura ambiente.	81
Tabela 4.4 – Parâmetros RFM obtidos a partir dos ajustes da varredura angular fora do plano de H_r das Amostras A, B e C usando a relação de dispersão de Smit-Beljers [115, 116].....	92
Tabela 4.5 – Valores mínimos e máximos da ΔH_{pp} para as Amostras A, B e C.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CA – Corrente alternada (*Alternating current*)
- CC – Corrente contínua (*Direct current*)
- cfc – Cúbica de face centrada (*Face-centered cubic*)
- DRX – Difração de raios X
- DRXIR - Difração de raios X de incidência rasante (*Grazing incidence X-ray diffraction*)
- EPR – Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica
- FCC – *Field cooling-cooling*
- FCH – *Field cooling-heating*
- FM – Ferromagnético
- hcp – Hexagonal compacta (*Hexagonal close-packed*)
- H_c – Campo coercitivo
- H_k – Campo de anisotropia perpendicular
- H_r – Campo de ressonância
- H_U – Campo de anisotropia planar uniaxial
- ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
- JCPDS – *International Centre for Diffraction Data*
- K_{ef} – Anisotropia magnética efetiva
- K_U – Anisotropia magnetocristalina uniaxial
- K_{\perp} – Anisotropia magnetocristalina perpendicular
- L – Tamanho do cristalito
- M – Magnetização
- MAV – Magnetômetro de amostra vibrante

M_{ef} – Magnetização efetiva

M_s – Magnetização de saturação

OPC – Orientação preferencial dos cristalitos

RF – Radiofrequência (*Radio frequency*)

RFM – Ressonância ferromagnética

RMC – Refrigeração magnetocalórica

RRX – Refletividade de raios X

TA – Temperatura ambiente

T_C – Temperatura de Curie

T_S – Temperatura do substrato

ZFC – *Zero field Cooling*

ΔH_{pp} – Largura de linha pico a pico

SUMÁRIO

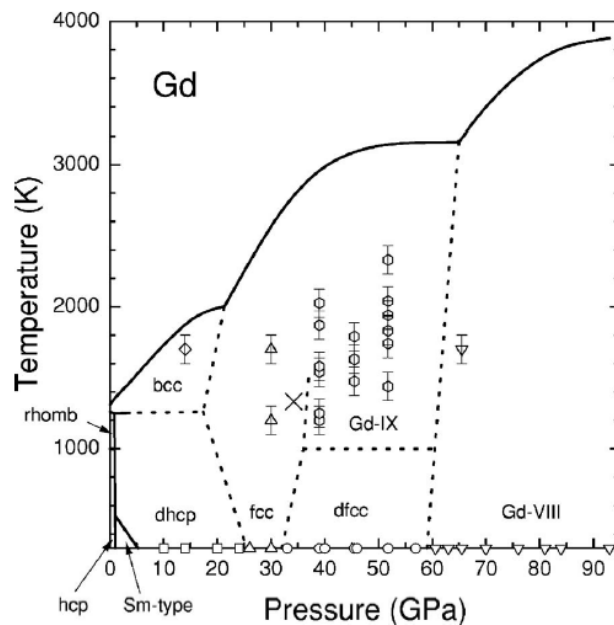
RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
1. INTRODUÇÃO	23
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
2.1 FERROMAGNETISMO	29
2.1.1 <i>Ressonância Ferromagnética (RFM)</i>	34
2.1.1.1 Descrição básica teórica de RFM	35
2.1.1.2 Ressonância ferromagnética em filmes finos	41
2.2 ENERGIAS MAGNÉTICAS EM FILMES FINOS	44
2.2.1 <i>Energia Zeeman</i>	44
2.2.2 <i>Anisotropias magnéticas</i>	44
2.2.2.1 Anisotropia magnetocristalina	45
2.2.2.2 Anisotropia de forma.....	48
3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
3.1 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO – <i>MAGNETRON SPUTTERING</i> DO LEMAG	51
3.1.1 <i>Detalhes de preparação e deposição das amostras por Magnetron Sputtering</i>	54
3.1.1.1 Limpeza e marcação dos substratos	54
3.1.1.2 Cálculo das taxas de deposição	55
3.1.1.3 Preparação das amostras	56
3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	57
3.2.1 <i>Difração convencional de raios X</i>	58
3.2.2 <i>Difração de raios X com incidência rasante</i>	60
3.2.3 <i>Refletividade</i>	61
3.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	62
3.3.1 <i>Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)</i>	63

3.3.2	<i>Ressonância Ferromagnética (RFM)</i>	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	ESTUDO DE FILMES FINOS DE GD VARIANDO A ESPESSURA	69
4.1.1	<i>Caracterização estrutural</i>	69
4.1.2	<i>Caracterização magnética</i>	71
4.2	ESTUDO DE FILMES FINOS DE GD COM ESPESSURA DE 200 NM	74
4.2.1	<i>Caracterização estrutural</i>	74
4.2.1.1	Difração de raios X	74
4.2.2	<i>Caracterização magnética</i>	82
4.2.2.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante	82
4.2.2.1.1	Curvas de magnetização em função da temperatura [M(T)]	82
4.2.2.1.2	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado [M(H)]	84
4.2.2.2	Ressonância Ferromagnética	87
4.2.2.2.1	Espectros de RFM no plano	87
4.2.2.2.2	Espectros de RFM fora do plano	89
4.2.2.2.3	Estudo do campo de ressonância versus temperatura	94
5.	CONCLUSÕES	99
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	100
7.	REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

Terras raras foram identificadas no século XX e referem-se a um grupo de 17 elementos metálicos. São eles o escândio (Sc), o ítrio (Y) e mais 15 lantanídeos, divididos em leves e pesados, em razão do aumento do número atômico [1]. Os metais terras raras podem apresentar polimorfismo quando a pressão e/ou a temperatura do sistema é alterada. Assim, resultando na presença de mais de uma estrutura cristalina em seus diagramas de fase [2, 3], como observado no estudo de Errandonea *et al.* [4] (ver Figura 1.1) para o gadolínio (Gd) em sua forma macroscópica.

Figura 1.1 – Diagrama de fase do gadolínio em função da pressão e da temperatura. Diferentes símbolos indicam diferentes fases observadas nas medições; fase dhcp (\square); fase fcc = *fcc em inglês* (Δ); fase dcfc = *dfcc em inglês* (\circ); fase Gd-VIII (∇); Gd-IX (\diamond) e bcc (\diamond).



Fonte: Referência [4].

Os terras raras pesados 4f exibem estruturas magnéticas de spin complexas causadas por fortes acoplamentos spin-órbita e sofrem deformações internas quando a temperatura do sistema é modificada [5]. Dessa forma, esses lantanídeos pesados podem apresentar estruturas cônicas e pseudo-ferrimagnéticas ou ainda configurações de spin mais complexas com estruturas de spin duplo que ocorrem, geralmente, abaixo da sua temperatura de Curie (T_C). Por essas e outras razões, nas últimas seis décadas, os lantanídeos têm sido profundamente estudados e

utilizados em diversas aplicações, tais como refrigerador magnetocalórico (RMC) [6-8], gerador termomagnético [9], materiais com alto momento magnético, materiais magnéticos permanentes [10-13], entre outros. No entanto, a busca pelo entendimento de suas propriedades estruturais e magnéticas é um desafio para os pesquisadores desde a década de 60.

Em especial, entre os metais ferromagnéticos (FM) pesados de terras raras, o gadolínio possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp) à temperatura ambiente (TA) e, acima de 1508 K, ocorre uma transição de fase para estrutura cúbica de corpo centrado (ccc). Além disso, Hussain e Al-Bassam [14] verificaram em seus estudos que parâmetros experimentais, como a temperatura do substrato, a espessura do filme, a pressão de trabalho¹ e a pressão de base da câmara de deposição², influenciam de maneira significativa a orientação cristalina e o tamanho do grão (cristalito) dos filmes finos de Gd. Não somente, também constataram que para os filmes depositados à TA, os grãos do filme policristalino eram menores, ao passo que ao elevar a temperatura do substrato, observou-se um aumento acentuado no tamanho de grão. Ademais, o Gd tem uma estrutura FM relativamente mais simples, no qual suas propriedades magnéticas têm sido amplamente estudadas. O Gd também é um bom candidato para ser usado em aplicações magnetocalóricas, como um refrigerante sólido que opera próximo a TA, já que seu T_C é próximo de 293 K [15, 16]. Sua magnetização de saturação (M_S) assume valores elevados em monocristais (2,6 T a 4 K) [10-13] e pode tornar-se muito menor, por exemplo, em filmes finos policristalinos e de baixa dimensão [17, 18]. Por sua vez, as propriedades estruturais e magnéticas do Gd mudam drasticamente em sistemas de filmes finos [3, 10-12, 16-21], de estruturas nanocristalinas [22-24] e nanopartículas [25-27].

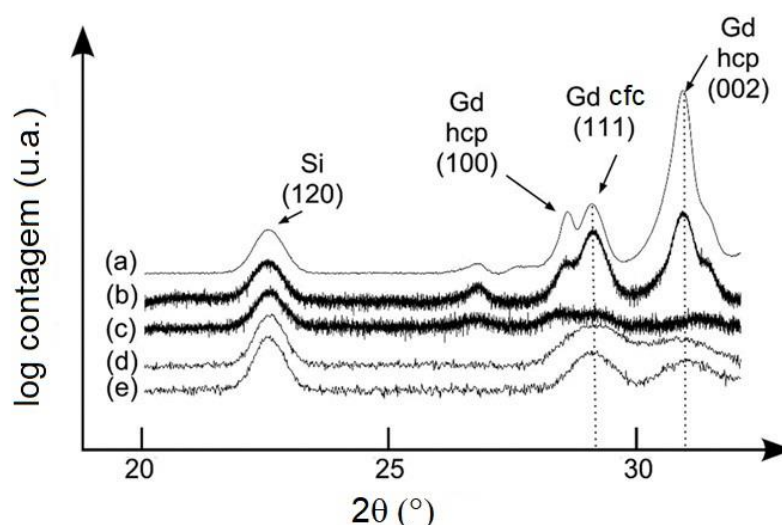
Em relação às propriedades mencionadas em regime de nanoescala, pode-se destacar também o polimorfismo encontrado, por exemplo, em nanopartículas de Gd (20 – 400 nm), onde há uma mudança da fase magnética na estrutura hcp (regime

¹ Pressão de trabalho é definida como pressão do gás inerte na câmara de deposição do material.

² Pressão de base da câmara de deposição é definida como a pressão (vácuo) imediatamente antes da deposição.

macroscópico) para uma fase paramagnética na estrutura cúbica de face centrada (cfc) (regime de nanoescala) [25]. Em filmes finos, também há relatos que demonstraram claramente a coexistência de estruturas Gd-cfc e Gd-hcp, [3, 10-12, 17], como apresentado na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Padrões de DRX (θ - 2θ) das amostras de (a) Gd (50 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm), (b) Gd (25 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm), (c) Gd (12 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm), (d) Gd (6 nm)/Cr (1,3 nm)/Fe₇₀Co₃₀ (4,23 nm) e (e) referência Gd (6 nm), depositadas por *sputtering* em substrato de Si/SiO₂ a 350°C. Pode-se notar a presença de proporções significativas da fase cfc do Gd para camadas mais finas e também a evolução da fase hcp do Gd em relação à fase cfc para camadas mais espessas.



Fonte: Referência [11].

Os estudos apontam que uma estrutura deformada Gd-cfc surge próximo a uma camada semente de tântalo (Ta) depositada sobre substrato de SiO₂ ou em uma estrutura Si/Ta/Gd, devido à tensão anisotrópica que surge na rede. No entanto, quando a camada de Gd se torna mais espessa, a fase FM Gd-hcp se forma no topo da estrutura Gd-cfc. O polimorfismo também foi encontrado nos sistemas Si/Pd/Gd [21] e Vidro/Gd ou Vidro/[Gd/Ti]_n [19]. No último sistema [19], também foi relatada a mudança da orientação preferencial dos cristallitos (OPC) do Gd-hcp de (100) para (002) à medida que a espessura do Gd diminuiu de 290 nm, em uma camada única, para 12 nm, em multicamadas [Gd/Ti]_n depositadas sobre substratos de vidro. No entanto, não há na literatura uma discussão mais profunda sobre o efeito da OPC nas propriedades magnéticas do Gd no caso de filmes finos de Gd puro.

Em atenção à dependência da estrutura cristalográfica com a temperatura do substrato (T_s), existem discrepâncias na literatura; alguns autores relataram que a

estrutura Gd-hcp é favorecida nos sistemas Si/SiO₂/Ta/Gd/Ta [10] ou Vidro/Ti/Gd/Ti [19] quando a temperatura aumenta da TA para 623 K, enquanto, controversamente, outros autores também verificaram que a fração Gd-cfc torna-se mais pronunciada à medida que a temperatura do substrato aumenta até 623 K. Além disso, acima dessa temperatura, a orientação Gd-hcp (100) tem a maior contribuição [3]. Bertelli e colaboradores [17] também encontraram um comportamento semelhante ao relatado em [3], exceto pelo fato da fase Gd-cfc ser dominante apenas para uma camada de Gd de 10 nm de espessura depositada sobre Ta em $T_S = 763$ K. Em relação às propriedades magnéticas da estrutura Gd-cfc depositada sobre Ta, também existem algumas discrepâncias: (i) um estado paramagnético acima de 4 K [10, 24, 26]; (ii) um estado ferromagnético com T_C de 225 K [11] e (iii) um estado ferromagnético com T_C maior que 300 K e M_s de 175 kA/m a 60 K [17]. Também foi relatado na literatura ausência de polimorfismo, ou seja, presença apenas da estrutura Gd-hcp, em filmes Gd pulverizados diretamente no substrato Si (100) em TA [18, 24] ou em filmes epitaxiais de Gd (001) evaporados termicamente sobre substrato de tungstênio (110) a 320 K [28, 29]. Ademais, a estrutura Gd-cfc foi formada em multicamadas [Gd(cfc)/Co(hcp)]₈ sobre substrato de vidro à temperatura ambiente [20], em que a existência do empilhamento cfc/hcp ao invés de hcp/hcp, evitou a difusão atômica nas interfaces. Na literatura, foi relatada a extinção do polimorfismo no sistema Si/Pd/Gd/Pd, depositado sob uma temperatura de substrato de 585 K, por hidrogenação ex-situ posterior sob 10^4 Pa [21]. Desse modo, com base nesta discussão, é importante que haja uma investigação mais profunda sobre as propriedades do Gd, para assim responder às seguintes questões: (i) como as condições de deposição influenciam as estruturas cristalinas do Gd e suas OPCs? E, conseqüentemente; (ii) como essa questão afeta nas propriedades magnéticas dos filmes finos de Gd?

A anisotropia magnética, propriedade fundamental para aplicações tecnológicas, é outra questão que merece maiores estudos em filmes finos de Gd. À guisa de exemplo, a anisotropia magnetocristalina de um monocristal com uma estrutura Gd-hcp, em termos de suas constantes de anisotropia K_1 , K_2 e K_3 , tem forte dependência com a temperatura [30-32]. Por esta razão, surge um efeito de reorientação do spin abaixo de 240 K, em que o eixo fácil de magnetização se afasta

do eixo c do Gd-hcp. De maneira que, em 192 K, ele forma um ângulo de 77° com o eixo c do Gd-hcp. E para temperaturas mais baixas o eixo fácil de magnetização retorna até perfazer 30° com o eixo c do Gd-hcp [30-32]. Na literatura [33], foi reportada a dependência das anisotropias magnéticas de volume e superfície com a temperatura (de 150 a 350 K). Essa dependência também é vista com a espessura de Gd-hcp (de 9 a 30 monocamadas) para filmes crescidos de forma epitaxial sobre tungstênio (110) à temperatura ambiente, ou seja, [W (110) /Gd (0001)] e com pós-tratamento térmico em temperaturas de 470 a 830 K. No estudo [33], os autores encontraram uma reorientação do eixo fácil da magnetização da direção no plano para fora do plano em filmes com menos de 8 monocamadas de Gd em baixas temperaturas. Isso ocorreu devido a uma anisotropia uniaxial (K_U) fortemente aumentada ao longo da direção (0001) ($\approx 2 \times 10^{-23}$ J/átomo para 12 monocamadas) quando comparada com o valor do Gd macroscópico ($\approx 5 \times 10^{-24}$ J/átomo). No entanto, o cenário pode ser drasticamente alterado para filmes policristalinos de Gd depositados por pulverização catódica, em que modificações na estrutura cristalina do Gd e na orientação do cristal podem surgir para diferentes condições de crescimento. Essa abordagem mais ampla envolvendo a reorientação magnética e o polimorfismo do Gd pode trazer novos resultados e discussões sobre suas propriedades magnéticas correlacionadas.

Neste trabalho, inicialmente, apresentou-se de forma sucinta uma investigação das propriedades estruturais e magnéticas de filmes de Gd com espessura de 20, 50 e 200 nm crescidos por pulverização catódica (*magnetron sputtering*) diretamente sobre substrato de silício (Si) (100) na temperatura ambiente. Posteriormente, investigou-se o efeito da variação de parâmetros de deposição (temperatura do substrato e a aplicação do procedimento de *bias sputtering* no substrato antes da deposição dos materiais) sobre as propriedades físicas de filmes de Gd com espessuras fixas de 200nm. Esses filmes apresentaram estruturas polimórficas (Gd-hcp e Gd-cfc) ou Gd-hcp simples, um resultado diferente da fase cristalina Gd-hcp única encontrada nas referências [18] e [24]. O estudo também revelou o papel dos parâmetros de deposição dos filmes no comportamento da OPC das estruturas Gd-hcp e Gd-cfc em relação ao plano do Si. Com isso, combinou-se os resultados da caracterização estrutural e magnética e pôde-se atingir o objetivo principal deste

trabalho: obter a dependência da constante de anisotropia magnética efetiva (K_{ef}) fora do plano em função da temperatura para amostras preparadas em diferentes condições experimentais (temperatura do substrato e a aplicação do procedimento de *bias sputtering* no substrato antes da deposição dos materiais). Desse modo, foi possível fazer uma correlação entre os valores de K_{ef} com a estrutura e a orientação cristalina da amostra.

Vale salientar que esta tese está estruturada em capítulos: no capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos referentes ao ferromagnetismo, às formas de energia magnética e à ressonância ferromagnética; no capítulo 3, são abordados os métodos e procedimentos experimentais de preparação e caracterização das amostras; no capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, as conclusões e as perspectivas futuras estão nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para possibilitar uma melhor compreensão dos resultados experimentais deste trabalho, será apresentada a seguir uma breve descrição das teorias do ferromagnetismo e da ressonância ferromagnética. Tendo em vista que o material estudado é o Gadolínio (ferromagnético) e as propriedades magnéticas das amostras serão caracterizadas por medidas de magnetização e ressonância ferromagnética (RFM).

2.1 Ferromagnetismo

O interesse pelos materiais ferromagnéticos (FM) se intensificou ao longo do século XX, devido, por exemplo, a sua capacidade de concentrar o fluxo magnético, ou aumentar a mudança do fluxo magnético (indutores e transformadores). Atualmente, os materiais FM compõem equipamentos de precisão, trens de alta velocidade, mídias de armazenamento de dados, cabeças leitoras, sistemas nanoparticulados para aplicações tecnológicas, ecológicas e biomédicas, entre outros [34-38]. Isso ocorre de forma que grande parte da aplicabilidade desses dispositivos acontece devido às propriedades magnéticas, oriundas dos sistemas de baixa dimensionalidade estudadas no âmbito do nanomagnetismo.

O momento magnético atômico total \vec{m} oriundo de orbitais atômicos incompletos da camada de valência é a quantidade elementar do magnetismo na matéria, e é resultante da soma do momento magnético orbital com o momento magnético de spin. Quando a soma vetorial dos \vec{m} por unidade de volume da amostra (V) é diferente de zero, uma magnetização (\vec{M}) surge no material. Desta forma, \vec{M} é descrita por [39]:

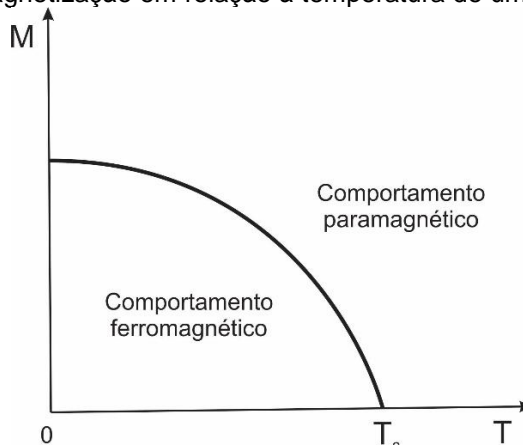
$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}_i}{V} \quad (2.1)$$

Os materiais FM possuem um ordenamento de longo alcance de seus momentos magnéticos mesmo na ausência de um campo externo (\vec{H}), o que pode resultar em uma magnetização espontânea. Pierre Curie, no final do século XIX, certificou-se que a redução da \vec{M} espontânea dos materiais FM ocorre com o

aumento da temperatura (T) e anula-se acima de uma temperatura de ordenamento - chamada temperatura de Curie (T_C) [34, 40]. Os elementos puros que exibem ferromagnetismo são os metais de transição 3d, como o ferro (Fe), o cobalto (Co), o níquel (Ni), e as ligas metálicas, assim como o permalloy (Ni-Fe). Além dos terras raras, que são metais de transição 4f, como por exemplo o Gd [41, 42].

Na Figura 2.1, verifica-se a mudança da \vec{M} espontânea em função da T . Nota-se que em $T = 0$ K, a \vec{M} tem seu valor máximo, uma vez que os momentos magnéticos da amostra estão saturados. Desse modo, na medida em que se aumenta a T , a \vec{M} reduz gradualmente, devido à agitação térmica. Para $T > T_C$, predomina-se a agitação térmica sobre a interação de troca (explicada no próximo parágrafo), de tal maneira que os momentos magnéticos deixam de interagir, e, conseqüentemente, o ordenamento desaparece. A partir disso, o material comporta-se como um sistema paramagnético, com $\vec{M} = 0$ se \vec{H} for nulo [43].

Figura 2.1 – Variação da magnetização em relação à temperatura de um material ferromagnético.



Fonte: Figura adaptada da referência [44].

Pierre Weiss, em 1907, propõe que os materiais FM apresentam momento magnético total local não nulo (no interior de um domínio), por efeito do campo molecular que atua sobre os \vec{m} , mesmo na ausência de um \vec{H} [40, 44]. A origem física do campo molecular, porém, foi explicada por Heisenberg em 1928, através da interação de troca entre os \vec{m} do material, que é de natureza quântica e decorrente do princípio de exclusão de Pauli [45].

A Hamiltoniana de *Heisenberg* considera que a interação de troca é dada por:

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i < j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.2)$$

em que a soma é feita sobre cada par de átomos (i, j) e J é denominado constante de troca. A constante de troca é maior que zero para um ferromagneto e menor que zero para um antiferromagneto (materiais magnéticos no qual os \vec{m} se alinham antiparalelamente e possuem magnetização resultante zero).

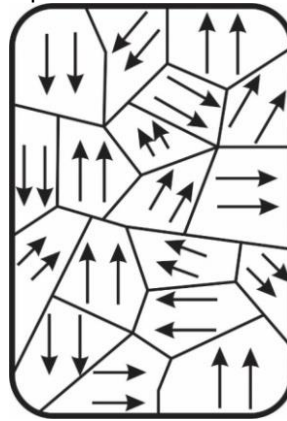
Relacionando o campo molecular de *Weiss* e a hamiltoniana de *Heisenberg*, a constante de troca é dada por:

$$J = \left(\frac{ng^2\mu_B^2}{2z(g-1)^2} \right) \lambda_m \quad (2.3)$$

o qual n é o número de momentos magnéticos por unidade de volume, g é o fator- g de Landé, $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$ J/T é o momento magnético de Bohr, z é o número de primeiros vizinhos e λ_m é a constante de campo molecular.

Nos materiais FM macios a \vec{M} aumenta rapidamente à medida que o \vec{H} aumenta. Dessa maneira, para explicar o fato desses materiais permanecerem globalmente desmagnetizados, mesmo detendo magnetização espontânea localmente em regiões da amostra, Weiss postulou que os domínios magnéticos são regiões os quais todos os \vec{m} estão essencialmente paralelos e cada domínio está separado um do outro, por meio de paredes de domínios. Ademais, cada domínio tem sua magnetização apontando para uma direção aleatória, a fim de minimizar a energia total do material, conforme se observa na Figura 2.2. Isso implica na magnetização permanecer nula para campo magnético externo nulo [40, 44].

Figura 2.2 – Representação da estrutura de domínios magnéticos de um material ferromagnético desmagnetizado. Os domínios magnéticos estão apontando para uma direção aleatória, resultando em uma magnetização nula ou muito pequena.



Fonte: Figura adaptada da referência [46].

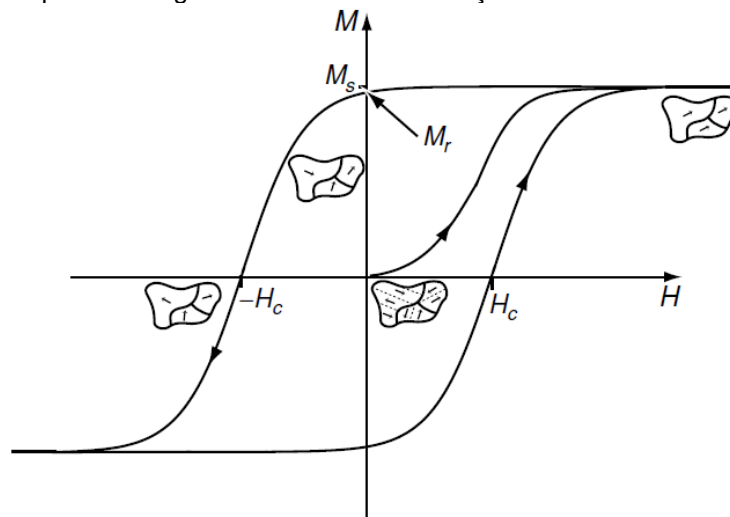
Em determinados materiais FM macios, as paredes de domínios podem ser movidas com campos da ordem de 10^{-1} A/m. No entanto, os defeitos como contornos de grãos exigem campos mais altos para mover as paredes de domínios [40]. Já os materiais FM duros que possuem alta remanência e altos campos coercitivos (H_C), necessitam de campos magnéticos muito maiores para que o mesmo efeito ocorra. Além disso, é importante ressaltar que a estrutura dos domínios possui forte influência sobre as propriedades dos materiais FM [47].

O material FM desmagnetizado, em temperatura fixa menor que T_C , quando submetido a um \vec{H} , apresenta uma resposta não linear e irreversível da magnetização. Essa resposta é sintetizada na curva de histerese que pode apresentar diferentes formas, dependendo de parâmetros, como: anisotropia, H_C e nucleação de domínios. O formato dessa curva também traduz a ordem magnética do material [44, 48].

Supondo inicialmente um material FM desmagnetizado, devido à minimização de energia, sua configuração de domínios torna a magnetização nula. Esse estado está representado no centro da curva de histerese (Figura 2.3). Com o aumento contínuo da intensidade de \vec{H} , alguns dos domínios começam a se alinhar com o campo externo e, conseqüentemente, isso leva a um aumento da magnetização total do material. O processo continua até que todos os domínios magnéticos estejam alinhados na direção do campo e a magnetização seja máxima, conhecida como

magnetização de saturação (M_s). Essa primeira parte do ciclo de histerese é denominada curva virgem que não se repete nos ciclos, devido às rotações e nucleações irreversíveis dos domínios. Na sequência, reduzindo-se o valor do campo magnético até zero, nota-se que há uma magnetização residual, chamada de magnetização remanente (M_r) que resulta do travamento da configuração de domínios com magnetização resultante não nula. Em seguida, ao inverter-se o sentido do campo aplicado, e ao aumentar de modo contínuo seu módulo, a magnetização diminui gradativamente até se anular em um determinado valor de \vec{H} , denominado campo coercitivo. Depois, aumentando mais o módulo do valor de \vec{H} no sentido negativo, o módulo da magnetização aumentará de maneira progressiva até saturar-se novamente, no sentido inverso da primeira saturação. Por fim, repetindo-se a aplicação do campo no sentido inverso se obtém o ciclo de histerese completo [43, 44].

Figura 2.3 – Curva de histerese de um material FM inicialmente em um estado desmagnetizado. O valor máximo da magnetização M é conhecido como magnetização de saturação (M_s). A magnetização remanente (M_r) permanece quando o campo aplicado é restaurado a zero após a saturação da magnetização, e o campo coercitivo (H_c) é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização a zero após ter atingido um estado de saturação estão destacados no ciclo.



Fonte: Referência [48].

A forma dos laços depende de vários fatores incluindo a forma da amostra, a rugosidade da superfície, os defeitos microscópicos, o histórico térmico, efeitos dinâmicos, anisotropias, bem como a taxa na qual o campo é varrido no ciclo de histerese [48].

O ferromagnetismo na escala nanométrica pode apresentar propriedades magnéticas únicas. Uma das nanoestruturas magnéticas mais estudadas na literatura é o filme fino, que possui uma das suas dimensões (espessura) nanométrica. O controle da deposição e caracterização de filmes finos magnéticos conduziu a descoberta de efeitos físicos, como o fenômeno da magnetorresistência gigante, em 1988 [35], o efeito de *Exchange Bias*, magnetorresistência de tunelamento, válvula de spin, transistores de spin, entre outros [49-52]. Logo, o interesse em filmes finos magnéticos é impulsionado tanto pela curiosidade científica quanto pelas aplicações tecnológicas. O comportamento de propriedades magnéticas, como \vec{M} , T_C e a anisotropia magnética em um filme fino diferem fortemente quando comparado com os efeitos encontrados em materiais macroscópicos, como será observado nos resultados dessa tese para filmes finos de Gd [40]. Segundo o estudo de *Jensen e Bennemann* [53], por exemplo, por conta da pequena espessura dos filmes finos, existe uma alta relação entre a superfície e o volume, e, com isso, a magnetização dos filmes finos é reduzida quando comparada ao valor na dimensão macroscópica. Muitas outras propriedades interessantes podem emergir no nanomagnetismo, como vórtices magnéticos, efeito de tamanhos, anisotropia de superfície, acoplamento entre camadas, entre outros. No entanto, não adentraremos nesses detalhes, devido ao escopo da tese, contudo, discutiremos algumas propriedades na próxima subseção.

2.1.1 Ressonância Ferromagnética (RFM)

Em 1913 a absorção de radiação em materiais FM foi observada pela primeira vez por Arkad'yev [54]. Mais tarde, em 1935, o fenômeno de ressonância ferromagnética foi descrito teoricamente por L. D. Landau e E. M. Lifshitz [55]. A confirmação experimental da absorção na RFM aconteceu somente em 1946, por E. K. Zavoiskii [54] na União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS) e por Griffiths [56] na Grã-Bretanha, de modo que ambos realizaram seus estudos com uma liga de Fe, Ni e Si de forma simultânea e independente. Em seguida, o modelo teórico de Landau e Lifshitz [55] foi generalizado por meio dos estudos de Kittel (1947,1948) [57] e de Van Vleck (1950) [54]. Posteriormente, diversos estudos foram realizados, consolidando, teoricamente e experimentalmente a RFM [54, 56, 57].

2.1.1.1 Descrição básica teórica de RFM

No experimento de RFM a amostra está sob ação do campo magnético externo estático, de tal forma que \vec{M} precessiona em torno de \vec{H} para minimizar a energia do sistema. Este movimento de precessão resulta do fato de que quando o spin está desviado da direção do campo, o torque que atua sobre ele dado pela equação 2.4 é perpendicular ao plano de \vec{S} e \vec{H} .

$$\vec{\tau} = g\mu_B \vec{S} \times \mu_0 \vec{H} \quad (2.4)$$

em que g é o fator giromagnético, μ_B é magnéton de Bohr, μ_0 é a permeabilidade do vácuo e \vec{S} é o momento de spin.

Assim, esse torque produz uma variação no momento angular $\vec{J} = \hbar\vec{S}$, dada pela lei de Newton:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{S}}{dt} \quad (2.5)$$

Combinando as equações (2.5) e (2.4) obtemos a equação de movimento do spin dada por:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma\mu_0 \vec{S} \times \vec{H} \quad (2.6)$$

em que $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ é a razão giromagnética. A solução da equação (2.6) é o movimento de precessão do spin em torno de \vec{H} , com frequência angular (ω_0) dada por:

$$\omega_0 = \gamma\mu_0 \vec{H} \quad (2.7)$$

É possível notar que ω_0 é proporcional a \vec{H} , ou seja, quanto maior o \vec{H} , maior será ω_0 . A equação 2.7 foi encontrada por *Larmor* antes do surgimento da teoria quântica, permitindo assim, usar a aproximação clássica no tratamento de fenômenos da ressonância ferromagnética.

No movimento de precessão dos spins do material FM, no modo uniforme, todo o material tem seus spins interagindo entre si, precessionando em fase e mantendo-se paralelos uns aos outros, formando, assim, uma onda de spin com comprimento de onda infinito. A partir disso, a \vec{M} , corresponderá à soma de todos os

spins do material, que estão precessionando ao redor do campo magnético, pela unidade de volume dada pela equação:

$$\vec{M} = \frac{g\mu_B}{V} \sum_i \vec{S}_i \quad (2.8)$$

Além disso, os materiais FM possuem um campo magnético interno (H_{int}) intrínseco, que contém as contribuições do campo de desmagnetização, campo de anisotropia cristalina, etc. Portanto, o campo magnético efetivo ($\vec{H}_{efetivo}$) que atua na amostra pode ser escrito como [58]:

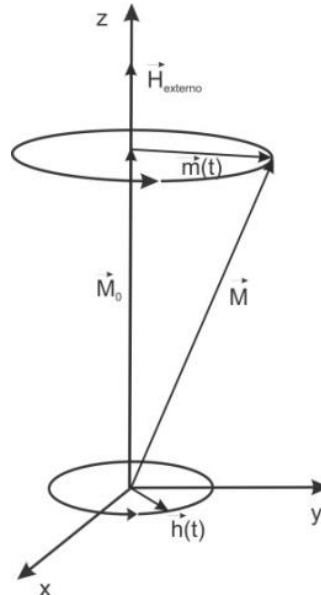
$$\vec{H}_{efetivo} = \vec{H}_{externo} + \vec{H}_{interno} \quad (2.9)$$

Para descrever o comportamento ferromagnético, relacionam-se as equações (2.6), (2.7) e (2.8) e obtém-se a equação do movimento da magnetização dada por:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \mu_0 \vec{M} \times \vec{H}_{efetivo} \quad (2.10)$$

No entanto, é aplicado perpendicularmente à amostra, um campo magnético alternado [$h(t)$] com frequência ω na faixa de micro-ondas. Ele, conseqüentemente, desvia o spin da sua posição de equilíbrio, de acordo com a Figura 2.4, devido ao $\vec{\tau}$ exercido por este campo sobre ele, conforme a equação 2.4.

Figura 2.4 – Precessão do vetor magnetização em torno do campo externo estático, \vec{H}_{externo} , e do campo oscilante de alta frequência, $\vec{h}(t)$.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [59].

Para calcular a resposta da amostra à radiação de micro-ondas, consideramos, inicialmente, que a \vec{M} está sob a ação somente do \vec{H}_{externo} e de um campo de micro-ondas transversal ao \vec{H}_{externo} [60]. De maneira que, o campo magnético externo aplicado na direção Z é dado por:

$$\vec{H}_{\text{externo}} = \vec{H}_0 = h_0 \hat{z} \quad (2.11)$$

em que \vec{H}_0 é um campo magnético estático.

E o campo magnético da radiação de micro-ondas (alternado) aplicado perpendicularmente à direção Z com frequência ω é dado por:

$$\vec{H}_{\text{micro-ondas}} = \vec{h}(t) = (h_x \hat{x} + h_y \hat{y}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.12)$$

Logo, o campo total neste caso será:

$$\vec{H} = h_0 \hat{z} + (h_x \hat{x} + h_y \hat{y}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.13)$$

Conseqüentemente, a magnetização pode ser representada na forma:

$$\vec{M} = m_0 \hat{z} + (m_x \hat{x} + m_y \hat{y}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.14)$$

no qual $m_x, m_y \ll m_0$.

Substituindo as equações (2.13) e (2.14) em (2.10), temos o seguinte sistema:

$$i\omega m_x = \omega_0 m_y - \gamma\mu_0 m_0 h_y \quad (2.15)$$

$$i\omega m_y = -\omega_0 m_x + \gamma\mu_0 m_0 h_x \quad (2.16)$$

em que $\omega_0 = \gamma h_0$.

Por conseguinte, linearizando as equações na forma:

$$\vec{m} = \bar{\chi} \cdot \vec{h} \quad (2.17)$$

a qual $\bar{\chi}$ é o tensor de susceptibilidade magnética.

Temos que:

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_0 \omega_m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.18)$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = \frac{i\omega \omega_m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.19)$$

em que $\omega_m = \gamma \mu_0 m_0$.

Portanto, a partir desse resultado é possível notar que a aplicação de um campo magnético de radiação de micro-ondas, na direção x ou y, em uma amostra magnética, produzirá componentes da magnetização tanto na direção x quanto na direção y. Isso ocorre devido ao movimento de precessão com frequência ω_0 da \vec{M} em torno do eixo Z. Além disso, a susceptibilidade diverge quando ω_0 (frequência de precessão) = ω (frequência de micro-ondas), ou seja, quando ocorre a ressonância. Com isso, é necessário considerar a relaxação da \vec{M} , de forma que essa relaxação remete à transferência de parte da energia magnética para a rede cristalina, devido à interação spin-órbita nos átomos, quando a magnetização precessiona em torno do campo magnético.

Logo, esse efeito pode ser representado de forma fenomenológica substituindo ω_0 nas equações (2.18) e (2.19) por $\omega_0 - i\eta$, no qual η é a taxa de relaxação, com dimensão de s^{-1} . Sendo assim, reescrevendo as equações temos que:

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_0 \omega_m}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2\omega_0 i\eta} \quad (2.20)$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = \frac{i\omega \omega_m}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2\omega_0 i\eta} \quad (2.21)$$

em que $\eta \ll \omega_0$.

Por outro lado, é possível determinar as partes reais (χ') e imaginárias (χ'') das componentes da susceptibilidade, por meio das equações (2.20) e (2.21). No entanto, a susceptibilidade é grande apenas na vizinhança da ressonância e, portanto, as componentes diagonais do tensor de susceptibilidade são aproximadamente:

$$\chi'_{xx} = \chi'_{yy} = \frac{\omega_m (\omega_0 - \omega)/2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \eta^2} \quad (2.22)$$

$$\chi''_{xx} = \chi''_{yy} = \frac{\omega_m \eta/2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \eta^2} \quad (2.23)$$

Considerando que na medida de RFM, o campo magnético oscilante tenha apenas componente h_x , a potência média absorvida pela amostra, por unidade de volume, é dada pela equação:

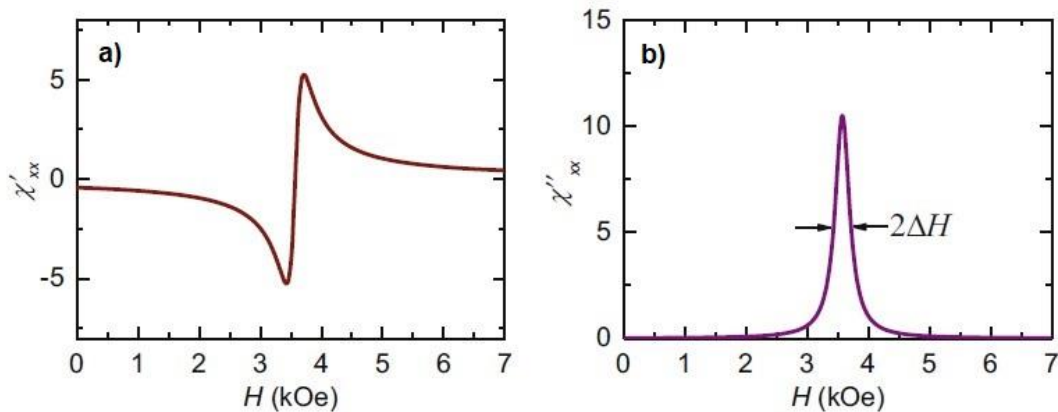
$$P(\omega) = \frac{1}{2} \omega \chi''_{xx} h_x^2 \quad (2.24)$$

No experimento de RFM, em geral, a frequência estabelecida pela cavidade de micro-ondas é fixa, e, a partir disso, para investigar a ressonância varia-se o campo magnético estático. O sinal medido é proporcional à potência de micro-ondas refletida pela cavidade, o qual se localiza a amostra, que por sua vez é proporcional à absorção de radiação pela amostra. Assim, a absorção é condizente à parte imaginária da susceptibilidade (χ''), também chamada de componente absorptiva, conforme a equação (2.24).

De acordo com a Figura 2.5, que apresenta os gráficos das componentes real e imaginária da susceptibilidade em função do campo magnético, é possível notar que a parte imaginária da susceptibilidade tem a forma de uma função Lorentziana com largura de linha (ΔH), que através da equação (2.23) é dada por:

$$\Delta H = \frac{\eta}{\gamma} \quad (2.25)$$

Figura 2.5 – (a) Parte real e (b) parte imaginária da susceptibilidade em função do campo aplicado (H_{externo}), calculado para $\omega/2\pi = 9,8$ GHz, $g = 2$, $\omega_m/\gamma = 3$ kOe, e $\eta/\omega = 0,04$.



Fonte: Referência [60].

Desse modo, é possível notar que a largura de linha fornece informações sobre a relaxação magnética. Ao passo que a componente real da susceptibilidade, também chamada de dispersiva, é proporcional ao ângulo de fase entre o campo de radiofrequência e a resposta da magnetização.

O movimento da \vec{M} em torno de sua posição de equilíbrio, considerando o termo fenomenológico da relaxação, foi descrita pela equação de movimento Landau – Lifshitz – Gilbert [61],

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\mu_0\gamma(\vec{M} \times (\vec{H} + \vec{H}_{efetivo})) + \frac{G}{\gamma M^2} \left[\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right] \quad (2.26)$$

o qual G é o parâmetro de amortecimento de Gilbert.

Além do mais, em 1955, J. Smit e H. G. Beljers [62] propuseram um método para determinar a frequência de ressonância (ω_{res}) em termos das segundas derivadas, $E_{\theta\theta}$ e $E_{\phi\phi}$, da energia livre magnética (E) por unidade de volume em relação aos ângulos polar θ e azimutal ϕ que definem a orientação de equilíbrio da magnetização, dada por:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \text{sen}\theta} (E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\theta\phi}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

Em detalhes, a orientação de equilíbrio da magnetização é obtida a partir das equações:

$$E_{\theta} = \frac{\partial E}{\partial \theta} = 0 \quad (2.28)$$

$$E_{\phi} = \frac{\partial E}{\partial \phi} = 0 \quad (2.29)$$

E, por meio da expressão bem definida da energia livre do sistema E (que será detalhada em outro tópico), bem como suas dependências com relação à orientação da \vec{M} , as condições de ressonância podem ser obtidas através da expressão da frequência de ressonância (equação 2.27).

Além disso, a largura de linha em função dessa frequência de ressonância ($\Delta\omega$) é definida como [63]:

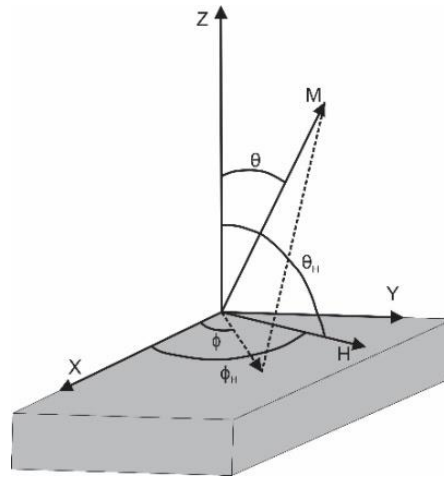
$$\Delta\omega = \left(\frac{d\omega}{dH} \right) \Delta H = \frac{\gamma\alpha}{M} \left[E_{\theta\theta} + \frac{E_{\phi\phi}}{\text{sen}^2\theta} \right] \quad (2.30)$$

a qual α é o parâmetro de Gilbert ou de amortecimento.

2.1.1.2 Ressonância ferromagnética em filmes finos

Supondo um filme fino ferromagnético policristalino no plano xy, conforme mostra Figura 2.6, sendo o eixo Z normal ao plano do filme. Os ângulos θ_H (polar - fora do plano do filme) e ϕ_H (azimutal - no plano do filme) são os ângulos que definem a orientação do \vec{H} aplicado, e os ângulos θ (polar - fora do plano do filme) e ϕ (azimutal - no plano do filme) são os ângulos que definem a orientação da magnetização.

Figura 2.6 – Sistema de coordenadas das orientações relativas da magnetização, \vec{M} , e do campo magnético externo, \vec{H} , para filmes finos.



Fonte: Figura adaptada da referência [60].

Sendo $M_{ef} = M_s - H_k$, em que M_s é a magnetização de saturação, M_{ef} é a magnetização efetiva e H_k é o campo de anisotropia perpendicular. Isso é dado por $H_k = \frac{2K_{\perp}}{\mu_0 M_s}$, em que K_{\perp} representa a constante de anisotropia magnetocristalina fora do plano, situada no plano yz. Considerando que este filme possua apenas a anisotropia de forma e magnetocristalina, a energia livre desse sistema por unidade de volume, será dada por:

1º Caso: Campo magnético aplicado fora do plano

$$E_1 = \left(\frac{\mu_0}{2} M_s^2 - K_{\perp} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \phi \quad (2.31)$$

$$- \mu_0 M H [\sin \theta_H \sin \theta \cos(\phi_H - \phi) + \cos \theta_H \cos \theta]$$

2° Caso: Campo magnético aplicado no plano

$$E_2 = \left(\frac{\mu_0}{2} M_s^2 - K_{\perp} \right) \cos^2 \theta - K_U \cos^2 \phi \sin^2 \theta \quad (2.32)$$

$$- \mu_0 M H [\sin \theta_H \sin \theta \cos(\phi_H - \phi) + \cos \theta_H \cos \theta]$$

no qual os primeiros termos representam as energias de forma e magnetocristalina. O último termo retrata a energia Zeeman, que corresponde à interação do \vec{H} aplicado com a \vec{M} e o termo K_u denota a anisotropia magnetocristalina uniaxial no plano.

A partir disso é possível determinar as condições de ressonância em um filme fino nas geometrias perpendicular e paralela ao plano do filme. Para isso, inicialmente, é necessário derivar as equações 2.31 e 2.32 em relação aos ângulos θ e ϕ . Posteriormente, igualam-se tais equações a zero e, assim, obtêm-se as condições de equilíbrio da magnetização:

Fora do plano:

$$\phi = \frac{\pi}{2} \quad (2.33)$$

$$H \sin(\theta - \theta_H) = M_{ef} \sin \theta \cos \theta \quad (2.34)$$

No plano:

$$\theta = \frac{\pi}{2} \quad (2.35)$$

$$H \sin(\phi - \phi_H) = -H_u \cos \phi \sin \phi \quad (2.36)$$

em que $H_u = \frac{2K_{\parallel}}{\mu_0 M_s}$ onde K_{\parallel} representa a constante de anisotropia magnetocristalina no plano da amostra (xy).

Por conseguinte, efetuando-se as derivadas de segunda ordem das equações 2.31 e 2.32 em relação aos ângulos θ e ϕ , utilizando as condições de equilíbrio da magnetização (equações 2.33, 2.34, 2.35, 2.36). Por fim, substituindo na equação 2.27, teremos as seguintes relações de dispersão:

Fora do plano:

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = \mu_0^2 [H \cos(\theta - \theta_H) - M_{ef} \cos^2 \theta] [H \cos(\theta - \theta_H) - M_{ef} \cos 2\theta] \quad (2.37)$$

No plano:

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = \mu_0^2 [H \cos(\phi - \phi_H) + H_u \cos^2 \phi + M_{ef}] [H \cos(\phi - \phi_H) + H_u \cos 2\phi] \quad (2.38)$$

Portanto, a partir da equação 2.37 e 2.38, e considerando que o sistema se encontra no estado de completa saturação, ou seja, a magnetização possui a mesma orientação do campo aplicado ($\theta = \theta_H$ e $\phi = \phi_H = 0$), as condições de ressonância para as duas geometrias perpendicular ($\theta = 0$) e paralela ($\theta = \pi/2$), são dadas respectivamente, por:

$$\frac{\omega}{\gamma} = \mu_0 (H_{\perp} - M_{ef}) \quad (2.39)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \mu_0^2 (H_{\parallel} + H_U) (H_{\parallel} + H_U + M_{ef}) \quad (2.40)$$

sendo H_{\perp} e H_{\parallel} os campos de ressonância perpendicular e paralelo ao plano do filme, respectivamente.

Não somente, mas ao relacionar as equações 2.39 e 2.40 e considerar $H_U = 0$, encontra-se a relação:

$$M_{ef} = \left(H_{\perp} + \frac{H_{\parallel}}{2}\right) - \left[H_{\parallel} \left(H_{\perp} + \frac{5}{4} H_{\parallel}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

Portanto, é possível por meio dos valores de campo de ressonância (H_r) paralelo e perpendicular, determinar o valor da M_{ef} e da anisotropia efetiva da amostra (K_{ef}):

$$K_{ef} = K_{\perp} - \frac{M_S^2 \mu_0}{2} = \frac{-\mu_0 M_{ef} M_S}{2} \quad (2.42)$$

Através das equações 2.39 e 2.40 encontra-se o valor de g , uma vez que $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ [63-65]. Para além disso, também é possível obter os valores de K_{\parallel} e K_{\perp} com base no ajuste das varreduras angulares de H_r em função de ϕ (plano) e θ (fora do plano), respectivamente, utilizando códigos baseados na equação (2.38) para

variações angulares planares e a equação (2.37) para variações angulares fora do plano.

2.2 Energias magnéticas em filmes finos

Nesta seção serão apresentadas algumas formas de energia magnética presentes em filmes FM, as quais contribuem para o entendimento do comportamento magnético desses materiais. Os termos de energia tratados aqui serão a energia Zeeman e as energias de anisotropia: magnetocristalina e de forma, a última também é conhecida como energia de desmagnetização.

2.2.1 Energia Zeeman

A energia associada à interação entre os momentos magnéticos (\vec{m}) do material FM e \vec{H} aplicado é denominada energia Zeeman (E_z), definida como:

$$E_z = -\mu_0 \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{H}, \quad (2.43)$$

em que \vec{m}_i é o i-ésimo momento magnético da amostra [66].

Assim, ao dividir ambos os lados da equação (2.43) pelo volume da amostra, pode-se expressar a energia Zeeman em termos da \vec{M} :

$$E_z = -\mu_0 V \vec{M} \cdot \vec{H} = -\mu_0 A t \vec{M} \cdot \vec{H}, \quad (2.44)$$

sendo A e t a área e a espessura da amostra magnética, respectivamente.

Portanto, nota-se que a energia Zeeman é minimizada quando os \vec{m} da amostra estão alinhados na mesma direção de \vec{H} . Com isso, a defasagem angular entre \vec{H} e \vec{M} interfere na energia Zeeman [48].

2.2.2 Anisotropias magnéticas

A anisotropia magnética é um fenômeno que descreve a dependência da energia interna de um material magnético com a direção da magnetização espontânea, uma vez que a \vec{M} tem direções preferenciais. Logo, na ausência de \vec{H} , a

\vec{M} se orienta na direção do eixo fácil, para assim minimizar a energia do sistema. Dessa forma, as propriedades magnéticas do material dependem da direção em que são medidas. Portanto, os parâmetros magnéticos fundamentais da magnetização e da energia anisotrópica magnética proporcionam uma descrição básica do sistema magnético [67, 68].

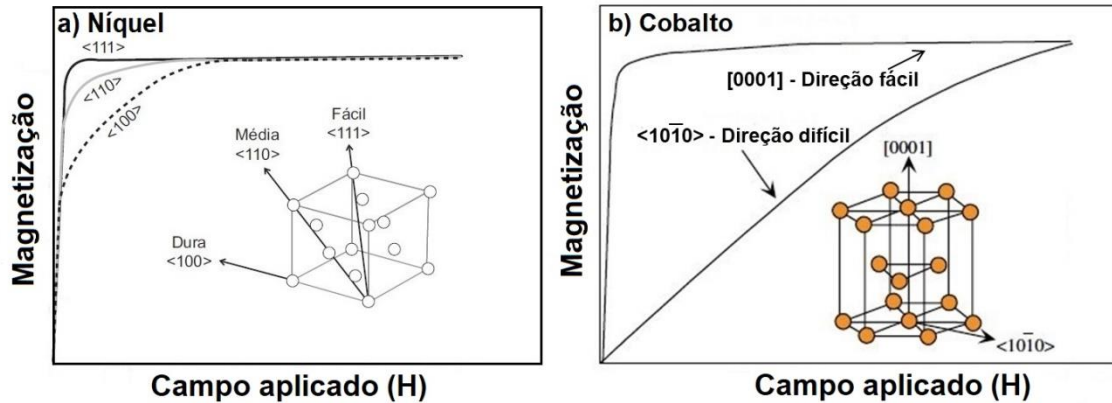
A anisotropia magnética depende da temperatura e deve tender a zero na T_C , se não houver campo aplicado. As principais fontes de anisotropia estão relacionadas com a forma da amostra (anisotropia de forma), com a estrutura cristalina (anisotropia magnetocristalina), e com tensões ou outros fatores que alteram propriedades da amostra (anisotropia magnetoelástica). Não obstante também pode ser induzida, por exemplo, pela aplicação de um campo magnético durante a deposição do material. Portanto, a anisotropia depende de diversos fatores, entre eles, o material do substrato e as condições de preparação, como por exemplo, a temperatura do substrato durante a deposição. Dessa maneira, o método de deposição em particular, pode determinar os fatores dominantes que controlam a anisotropia no filme [45, 48, 69-71].

Por meio da técnica experimental de RFM é possível obter de forma indireta as anisotropias magnéticas da amostra. Isso se dá por intermédio dos ajustes dos dados experimentais com modelos fenomenológicos. Com isso, nesse trabalho, somente serão discutidos os tipos de anisotropias mais relevantes para o entendimento dos resultados experimentais.

2.2.2.1 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca do material magnético. Ela é originada da interação elétrica entre a distribuição de carga eletrônica não esférica e o campo cristalino criado pelos íons da rede cristalina do sistema, gerando eixos preferenciais (eixos fáceis) para a \vec{M} . Assim, através da interação spin-órbita, a \vec{M} tende a se alinhar ao longo de eixos fáceis, minimizando a energia de anisotropia magnetocristalina [48, 71].

Figura 2.7 – Anisotropia magnetocristalina do (a) níquel na estrutura cúbica de face centrada (cfc) ao longo dos eixos [111] (eixo fácil) e [100] (eixo difícil) e, do (b) cobalto na estrutura hexagonal ao longo dos eixos [0001] (eixo fácil) e [1010] (eixo difícil).



Fonte: Figura adaptada das referências [44, 72].

A Figura 2.7(a) apresenta a dependência da \vec{M} do níquel (Ni), que possui estrutura cfc, sob o \vec{H} aplicado nas direções [111], [110] e [100]. Nota-se que para baixos campos, a \vec{M} na direção [111] (eixo fácil) é maior que na direção [100] (eixo difícil). A Figura 2.7(b) apresenta a resposta da \vec{M} do cobalto (Co), estrutura hexagonal, sob o \vec{H} aplicado nas direções [0001] e [1010]. Observa-se que o cobalto pode ser magnetizado facilmente ao longo da direção [0001], mas possui uma direção difícil: [1010]. Vale ressaltar que a área indicada entre as curvas levadas à saturação corresponde à medida da anisotropia magnetocristalina, somente se ocorrer rotações coerentes e a amostra for um monodomínio [71, 72].

Nesse sentido, a energia magnetocristalina está intrinsicamente ligada à estrutura cristalina do material, por exemplo, em um cristal cúbico. A energia magnetocristalina por unidade de volume pode ser expressa pela equação:

$$E_{k,cúbico} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.45)$$

em que K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia e α_i ($i = 1,2,3$) são os cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalográficos. Normalmente, as potências mais altas são desprezadas devido ao termo que as envolve ser pequeno. Os valores de K_1 e K_2 determinam os eixos fácil e difícil de \vec{M} . Além disso, o primeiro termo, K_0 , por ser independente do ângulo, geralmente é ignorado, quando o

interesse é apenas verificar a variação da energia magnetocristalina quando o vetor de magnetização gira de uma direção para outra [45, 71].

De igual modo, para um cristal hexagonal, a energia magnetocristalina por unidade de volume é dada por:

$$E_{k,hexagonal} = K_0 + K_1 \overline{\text{sen}}^2 \theta + K_2 \overline{\text{sen}}^4 \theta + \dots \quad (2.46)$$

no qual θ é o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo fácil de magnetização.

De maneira que se denomina um cristal uniaxial quando ele apresenta um único eixo fácil. Muitos compostos intermetálicos de metais de transição de terras raras, ferrita de bário e o cobalto elementar se comportam dessa forma. Neste caso, para ângulos pequenos, sendo assim, $\overline{\text{sen}} \theta \approx \theta$, a energia magnetocristalina uniaxial por unidade de volume é descrita como:

$$E_{k,hexagonal} = K_1 \theta^2 \quad (2.47)$$

Neste caso, o torque por unidade de volume (τ) pode ser obtido a partir da derivada de $E_{k,hexagonal}$ em relação à θ :

$$\tau = - \frac{dE}{d\theta} \quad (2.48)$$

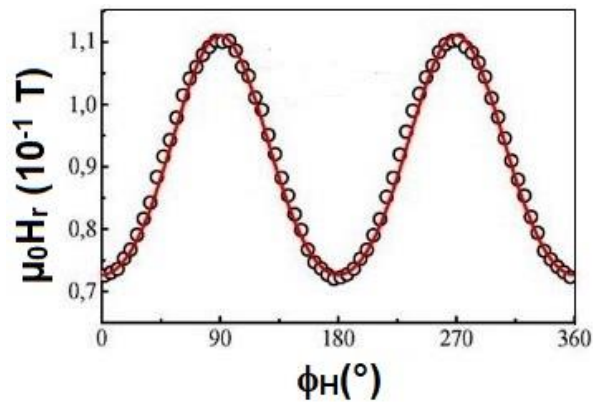
$$\tau = - 2K_1 \theta, \quad (2.49)$$

Assumindo que exista apenas um campo de anisotropia (H_{K_1}) que produza o mesmo efeito da anisotropia magnetocristalina, ou seja, que ocasione o mesmo torque na \vec{M} : $\tau = - \mu_0 H_{K_1} M_s \theta = - 2K_1 \theta$. Logo, o H_{K_1} é dado por [45]:

$$H_{K_1} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \quad (2.50)$$

A Figura 2.8 apresenta um exemplo da dependência angular do campo de ressonância (H_r) no plano do filme fino de Si(001)/Cu(6,2 nm)/Py(12 nm), fabricado por deposição oblíqua, no equipamento *magnetron sputtering* do LEMAG/UFES. A partir dela é possível notar uma clara simetria uniaxial.

Figura 2.8 – Dependência angular do campo de ressonância (H_r) no plano da multicamada Si(001)/Cu(6,2 nm)/Py(12 nm) fabricado por deposição oblíqua (confocal *sputtering*).

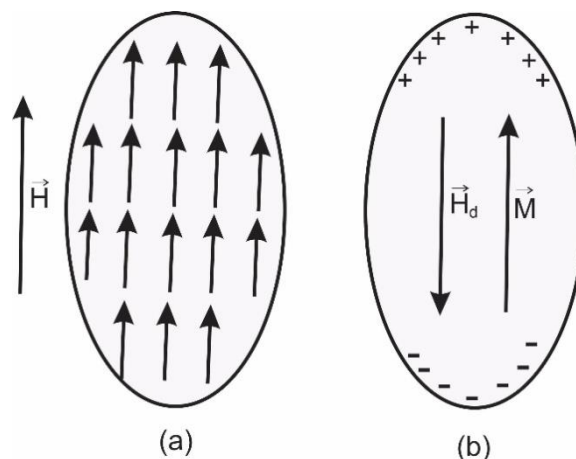


Fonte: Figura adaptada da referência [73].

2.2.2.2 Anisotropia de forma

A anisotropia de forma, também conhecida como energia de desmagnetização, é originada a partir dos dipolos magnéticos não compensados localizados na superfície da amostra, que contribuem para o surgimento de um campo desmagnetizante (\vec{H}_d) contrário ao campo magnético aplicado, conforme mostra a Figura 2.9.

Figura 2.9 – (a) um único domínio magnético saturado devido à interação com o campo magnético externo (\vec{H}) e (b) localmente os dipolos internos se anulam, porém como a interação dipolar é de longo alcance, os dipolos externos (na superfície) contribuem para o surgimento do campo de desmagnetização contrário à \vec{M} .



Fonte: Figura adaptada da referência [74].

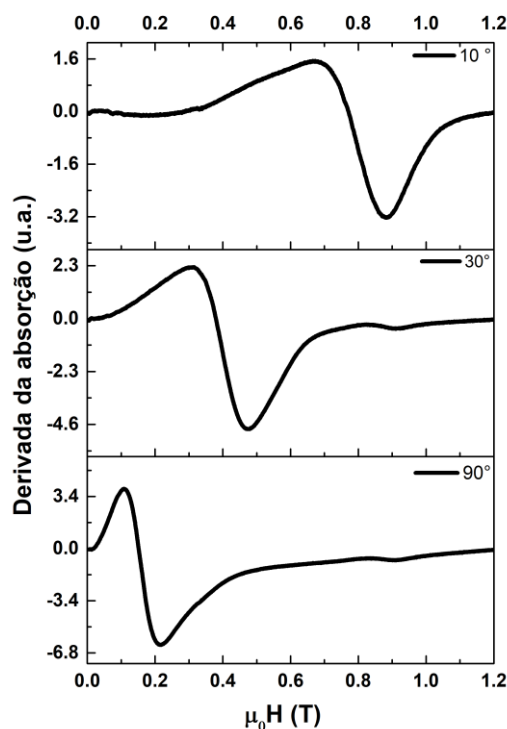
O campo desmagnetizante é dependente do formato da amostra e sua intensidade é dada por:

$$\vec{H}_d = N_d \vec{M}_s \quad (2.51)$$

na qual N_d é o tensor de desmagnetização dependente da forma. Para um filme fino, todos os elementos tensores são zero, exceto para a direção perpendicular à camada, para a qual $N_d = 1$. Em uma amostra esférica, que não apresenta anisotropia cristalina, ao medir sua \vec{M} em diferentes direções, não notaremos mudança, uma vez que a anisotropia de forma é nula. No entanto, em uma amostra em formato de elipsoide, é possível observar o surgimento de uma anisotropia de forma.

Nos espectro de RFM de um filme fino de Gd, conforme mostrado na Figura 2.10, o H_r aumenta conforme a direção de \vec{H} se afasta do plano do filme e se aproxima da normal a superfície devido à forte influência da energia anisotrópica de forma.

Figura 2.10– Espectros de RFM fora do plano do filme Gd/Pt, com $t_{Gd} = 200$ nm e $t_{Pt} = 3$ nm obtidos a 250 K, nos ângulos polares (θ_H): 10° , 30° e 90° .



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

A energia dipolar associada ao campo desmagnetizante é definida como:

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV \quad (2.52)$$

Para filmes finos e multicamadas ela resulta em uma contribuição da energia de anisotropia por unidade de volume dada por:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 \cos^2 \theta \quad (2.53)$$

no qual θ é o ângulo formado entre o vetor da magnetização e o vetor normal do filme.

De acordo com esta expressão, a energia do campo disperso atinge seu valor mínimo em $\theta = 90^\circ$. Desse modo, isso significa que a anisotropia de forma favorece uma orientação da \vec{M} paralela à superfície do filme [45, 60, 67, 71].

3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A técnica de deposição e os métodos utilizados para a caracterização dos filmes finos estudados neste trabalho estão descritos a seguir.

3.1 Técnica de deposição – *Magnetron Sputtering* do LEMAG

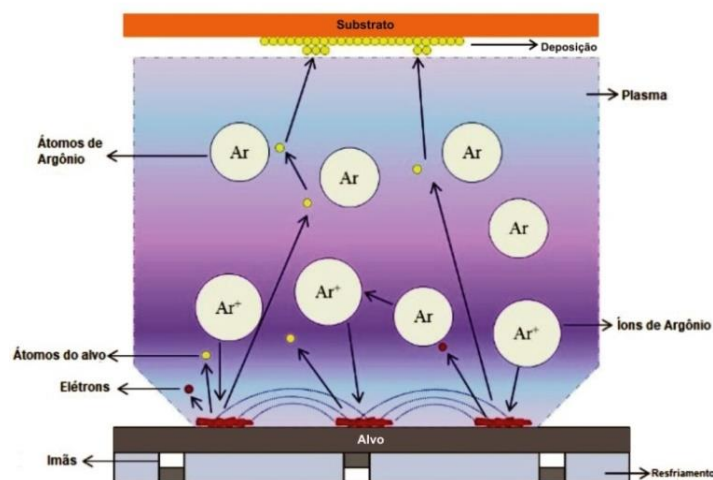
As amostras foram produzidas no equipamento *Magnetron Sputtering* (pulverização catódica), modelo ATC ORION-8, fabricado pela empresa *AJA International*, do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

O *Magnetron Sputtering* permite crescer filmes finos de uma vasta gama de materiais em pressões de trabalho baixas (< 10 mTorr) com excelente adesão e alta densidade. Durante a deposição, parâmetros como a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, a corrente elétrica no plasma e a potência na fonte *Magnetron* podem ser controladas facilmente [75, 76]. Assim, em muitos casos os filmes finos pulverizados por *magnetron* superam, qualitativamente, os filmes depositados por outros processos físicos de deposição a vapor e podem oferecer a mesma funcionalidade que filmes muito mais espessos produzidos por outras técnicas de deposição [77].

No *Magnetron Sputtering* a câmara principal de ultra alto vácuo, com configuração confocal, dispõe de sete fontes (*magnetrons*) arranjadas circularmente, possibilitando a deposição simultânea de até sete materiais distintos. No processo, um gás inerte (nesse trabalho, utilizamos argônio – Ar) é inserido na câmara, e através de uma fonte de corrente contínua (CC) ou de radiofrequência (RF), é possível obter a ignição do plasma. Na ignição do plasma por CC, os íons carregados positivamente do plasma são acelerados por meio de um campo elétrico aplicado na direção perpendicular ao plano do alvo (que deve ser condutor). Com isso, esses íons atingem o alvo (cátodo), gerando a liberação de átomos. Quando a ignição do plasma ocorre utilizando uma fonte RF, os átomos são ejetados do alvo pelo bombardeamento alternado de íons e elétrons. A ignição por RF é muito utilizada para isolantes, semicondutores, ou seja, materiais de baixa condutividade, os quais o tempo de vida dos estados eletrônicos excitados pode ser longo o

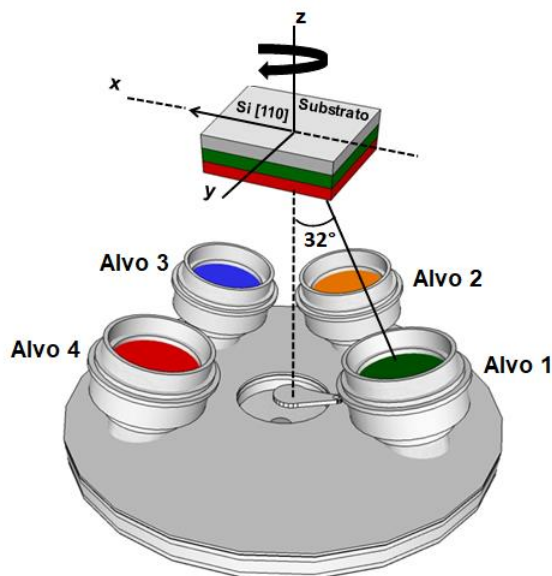
bastante para permitir que a energia de excitação cause a liberação do átomo da rede cristalina [78-80]. Após a remoção, seja utilizando fontes CC ou RF, os átomos são pulverizados e condensados no substrato, formando os filmes finos. Além disso, elétrons secundários são aprisionados na região de plasma, de modo que o campo magnético produzido por ímãs permanentes restringe o movimento dos elétrons secundários na vizinhança do alvo. Assim, esses elétrons realizam o movimento helicoidal ao redor do alvo, aumentando a probabilidade de ionização. A partir disso, ocorre o aumento do bombardeio do alvo, ou seja, há o aumento de colisões entre os elétrons e os átomos do gás inerte. Conseqüentemente, isso proporciona maiores taxas de deposição no substrato, em pressões relativamente baixas de gás de trabalho (~ 2 mTorr), favorecendo, assim, a produção de filmes finos com baixas rugosidades e estruturas bem definidas [63, 75, 76, 81, 82]. O equipamento *Magnetron Sputtering* possui um ciclo fechado de água fria para refrigeração da fonte *magnetron*, visto que nos processos de pulverização catódica há grande geração de calor [82]. A Figura 3.1 ilustra os componentes básicos do sistema de pulverização catódica. O equipamento utilizado possui uma configuração confocal (Figura 3.2), em que as fontes *Magnetron* possuem uma inclinação de 32° com relação a normal do plano do porta-amostras, para focarem no centro do porta-amostras, local em que o substrato é posicionado para receber a deposição.

Figura 3.1 – Ilustração esquemática dos componentes básicos de um canhão de pulverização catódica (fonte *magnetron*).



Fonte: Figura adaptada da referência [77].

Figura 3.2 – Ilustração esquemática de alguns dos *magnetrons* na configuração confocal (geometria de deposição oblíqua) do equipamento *Magnetron Sputtering* ATC ORION-8 usado neste trabalho. No esquema, somente quatro dos sete *magnetrons* são apresentados. A célula de evaporação térmica também é mostrada (centro). Para deposição, a direção [110] do Si é utilizada como referência para orientar um dado alvo específico.



Fonte: Figura adaptada da referência [83].

É de suma importância que as condições de vácuo sejam garantidas a fim de se evitar a presença de gases residuais indesejados, como o oxigênio. Dessa maneira, obtêm-se filmes de boa qualidade e com propriedades físicas reproduzíveis [75, 84]. A atmosfera residual da câmara principal é verificada antes da deposição por meio de um analisador de gás residual (ARG) da marca Horiba. Sendo também imprescindível o procedimento de *pré-sputtering* dos alvos, em outras palavras, uma evaporação prévia com o propósito de limpar a superfície dos alvos antes da deposição, uma vez que eles podem agregar óxidos ou outros produtos de processos reativos em sua superfície [63]. Vale salientar que há um obturador acoplado a cada fonte *magnetron* que impede a passagem do feixe de átomos ejetados durante o processo de *pré-sputtering*, a fim de evitar a deposição de filmes indesejados e não controlados sobre o substrato.

O processo de deposição da camada é realizado controlando o tempo de abertura do obturador pela rotina criada e acionada pelo software de controle do ATC ORION-8. Além disso, a temperatura do porta-substrato pode ser controlada de 20 °C até 850°C, antes, durante ou após a deposição, de acordo com os requisitos para deposição de cada sistema de filme finos. Por outro lado, para não modificar

substancialmente os gases constituintes da câmara de deposição, entre as trocas consecutivas dos substratos, no Sputtering Orion-8 há uma antecâmara acoplada (*Load Lock Chamber*), também de ultra alto vácuo (da ordem de 10^{-7} Torr) obtido em menos de uma hora após sua abertura para substituição do filme preparado pelo substrato novo [63, 83, 84].

3.1.1 Detalhes de preparação e deposição das amostras por *Magnetron Sputtering*

Os materiais utilizados neste trabalho foram depositados sobre os substratos monocristalinos de Si polidos em uma única face e com orientação cristalina (100). O processo de preparação das amostras foi realizado da seguinte forma:

- Inicialmente, o substrato de Si, que é adquirido na forma de *wafer* com 100,0 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura, foi cortado manualmente com uma ferramenta de ponta de diamante em tamanhos aproximados de 1,0 x 1,0 cm² (para medidas de raios X e RFM) e 0,5 x 1,0 cm² (para medidas de magnetização no MAV).
- Em seguida, foi realizado o método de limpeza desses substratos.
- E por fim, efetuou-se o procedimento de deposição.

3.1.1.1 Limpeza e marcação dos substratos

Os substratos após serem cortados, foram submetidos a um procedimento de limpeza já estabelecido no LEMAG e em outros laboratórios de pesquisa. A limpeza da superfície do substrato influencia no crescimento e adesão do filme, sendo assim um pré-requisito para a preparação de filmes com boa qualidade estrutural, baixa rugosidade da interface substrato/filme e que sejam reprodutíveis [85].

Essa limpeza é realizada em três etapas. Primeiramente, o substrato é inserido em um Becker contendo água destilada e três gotas de detergente neutro da marca *Extran*, e é submetido ao ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, o substrato é lavado por rinsagem de água destilada. Após remoção total da água destilada, o Becker é preenchido com acetona e, novamente submetido ao ultrassom por 10 minutos para remover gorduras residuais ou óleos superficiais do substrato, bem como, do detergente neutro. Por fim, a acetona é removida, e o procedimento é

repetido com álcool isopropílico para remover os resíduos de acetona. Depois de serem removidos do álcool, os substratos foram imediatamente secos com um fluxo de N₂ seco ionizado, por meio de uma pistola de fluxo contínuo, antes de serem inseridos na câmara principal de deposição do *Magnetron Sputtering*. Isso é realizado para evitar que o substrato entre na câmara com qualquer partícula de poeira depositada. Mesmo apesar de o *Magnetron Sputtering* estar em uma sala limpa classe ISO 5 com barreiras e filtros que diminuem a concentração de partículas suspensas na sala.

Para ter uma referência cristalográfica no plano durante a deposição dos filmes, uma marca na parte traseira não polida do substrato foi feita alinhada à direção plana primária <110> do substrato de Si (100).

3.1.1.2 Cálculo das taxas de deposição

Estabelecido os alvos e o substrato que serão utilizados na deposição, deve-se determinar a taxa de deposição de cada alvo, o que possibilita controlar a espessura da camada de filme fino depositada sobre o substrato.

As taxas de deposição dos alvos de Gd e de Platina (Pt) foram obtidas em três etapas. Inicialmente, por meio de uma microbalança de cristal móvel, localizada na posição de deposição dos filmes, é determinada a taxa de deposição preliminar, em tempo real. Em seguida, a microbalança é retirada da posição de incidência do feixe de átomos, e o porta-amostra com um substrato é colocado na posição de deposição. As amostras de calibração de Pt e Gd (com 50 nm de espessura cada) foram depositadas individualmente, considerando suas respectivas taxas de deposição preliminares. Finalmente, por meio do ajuste da curva de refletividade de raios X obtidas da amostra de calibração no difratômetro de raios X, obtêm-se as espessuras das amostras de calibração. Assim, conhecendo-se o tempo de deposição de cada camada única de calibração, é determinada a taxa de deposição refinada em angstrom por segundo (Å/s). Os ajustes das curvas de refletividade de raios X foram realizados por meio do código DYNA [86]. As taxas de deposição e os respectivos parâmetros de deposição estão dispostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição referentes aos alvos utilizados neste trabalho.

Alvos	Ignição	Taxa (Å/s)	Corrente (mA)	Tensão (V)	Potência (W)
Gd	RF	1,0	-	244	80
Pt	CC	1,3	200	437	88

3.1.1.3 Preparação das amostras

Inicialmente, foram crescidos sobre o substrato de Si (100) três monocamadas de Gd variando a espessura (t) em 20, 50 e 200 nm com o propósito de verificar o comportamento das propriedades físicas em função da espessura do Gd. Todas as deposições foram realizadas na temperatura ambiente, na configuração Si(100)/Gd(t nm)/Pt(3 nm), e todos os filmes foram cobertos com Pt. Posteriormente, três amostras principais de filmes finos de Gd foram crescidas na espessura de 200 nm, na configuração Si(100)/Gd(200 nm)/Pt(3 nm), em diferentes condições de temperatura do substrato (T_s). A amostra A foi depositada na TA, ao passo que as amostras B e C foram depositadas na $T_s = 673$ K, conforme descrito na Tabela 3.2. A diferença entre as Amostras B e C é o fato de que, para a Amostra C, antes da deposição das camadas de Gd e da Pt foi realizado o procedimento de *bias sputtering*, ou seja, foi aplicada uma voltagem de polarização de -50 V, com o objetivo de remover (*in-situ*) o óxido nativo da superfície do substrato antes da deposição a 673 K.

Tabela 3.2 – Condições experimentais dos substratos para deposição das amostras A, B e C.

Nomenclatura da amostra	Temperatura do Substrato (T_s)
A	293 K
B	673 K
C	673 K (com bias - tensão de polarização)

A camada protetora de 3 nm de Pt tem a função de evitar a oxidação dos filmes, o que se torna ainda mais necessário devido ao fato do Gd ser um metal terra-rara, que reage facilmente com o oxigênio formando óxidos (GdO e Gd₂O₃) quando exposto ao ar.

Em todas as deposições, o substrato rotacionou a 40 rotações por minuto (rpm) para aumentar a uniformidade dos filmes devido ao fato das fontes *Magnetron* serem inclinadas, formando um sistema confocal. Além disso, um analisador de gás

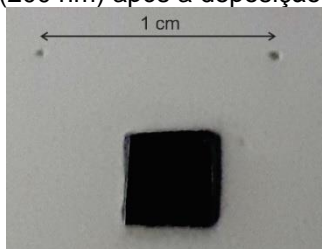
residual (ARG) foi usado para verificar a atmosfera da câmara antes das deposições com o objetivo de garantir condições de deposição semelhantes. As amostras foram mantidas em um dessecador a vácuo imediatamente após a deposição e durante os intervalos entre as medidas de caracterização. Os parâmetros de deposição de todas as amostras estão reunidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados durante a deposição das amostras.

Pressão de Trabalho	$P_T = 2 \text{ mTorr}$
Pressão base	$P_B = 5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$
Rotação	40 rpm
Distância Alvo-substrato	38 mm

A Figura 3.3 apresenta a foto da amostra A. Vale salientar que as bordas das amostras foram retiradas com auxílio de um cortador de diamante, pois, durante a deposição das camadas, há um acúmulo de material nessas extremidades. Esse acúmulo de material faz surgir sinais espúrios tanto no MAV quanto no FMR.

Figura 3.3 – Imagem do filme de Gd (200 nm) após a deposição do substrato de Si (100).



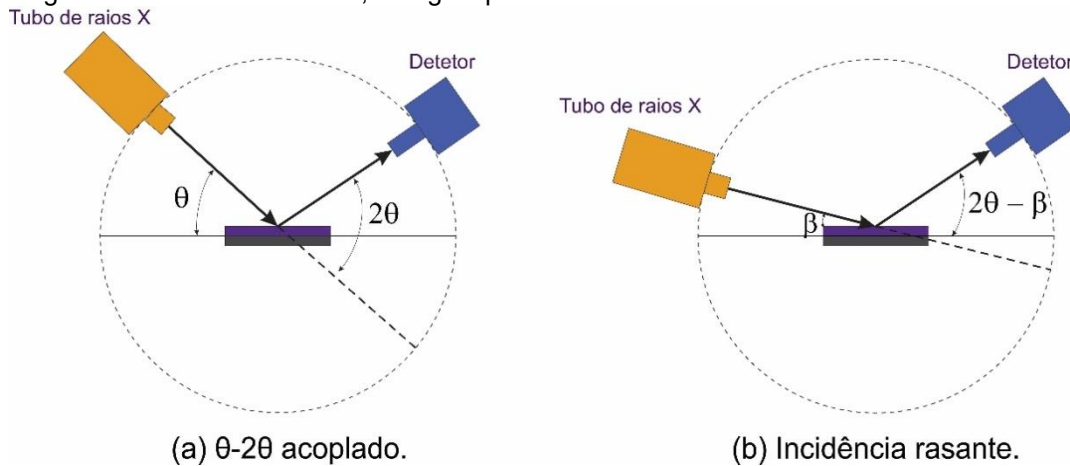
Fonte: Imagem capturada pela autora.

3.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada no difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Ultima IV, do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da UFES, operando com radiação Cu-K_α médio ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). Esse difratômetro inclui a tecnologia CBO (*Cross Beam Optics*), patenteada pela Rigaku, que utiliza uma montagem de componentes óticos alinhados simultaneamente para geometrias de feixe divergente (*Bragg-Brentano*) ou de feixe paralelo com um analisador com fendas paralelas (*Parallel Slit Analyzer - PSA*). A difração convencional de raios X (DRX) [Figura 3.4(a)] foi realizada na geometria *Bragg-Brentano* no regime θ - 2θ acoplado e $\theta > 10^\circ$, utilizando fenda de divergência =

3 mm, fenda de dispersão = 3 mm e fenda receptora = 0,3 mm. A geometria de feixe paralelo (fenda de divergência = 0,1 mm, fenda de espalhamento = fenda receptora = 7 mm) foi utilizada para realizar a refletividade de raios X (RRX), utilizando fenda de alto limite = 0,3 mm, também no regime θ - 2θ acoplado e $\theta < 10^\circ$ [Figura 3.4(a)] e a difração de raios X com incidência rasante (DRXIR) com ângulo de incidência fixo (β) e varredura do detector ($2\theta - \beta$), sem utilizar fenda de alto limite [Figura 3.4(b)]. As medidas de DRXIR são muito utilizadas para analisar perfis de amostras de filmes finos [87, 88].

Figura 3.4 – (a) No regime θ - 2θ acoplado, o tubo de raios X faz um ângulo θ com a superfície do substrato e fica acoplado com o detector fazendo um ângulo de 2θ em relação ao feixe de incidência. (b) No regime de incidência rasante, o ângulo β formado.



Fonte: Figura adaptada da referência [89].

3.2.1 Difração convencional de raios X

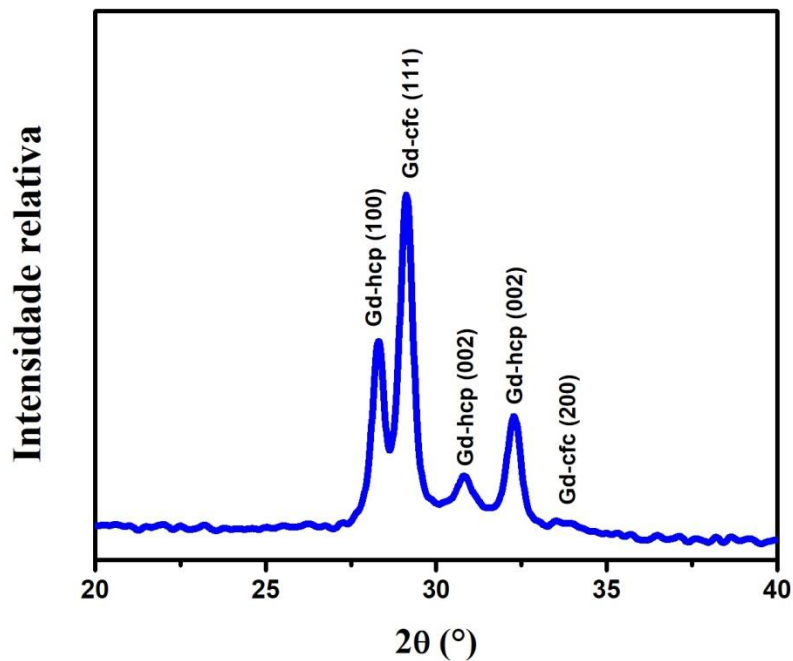
A DRX ocorre devido ao espalhamento especular da radiação incidente em uma família de planos da rede cristalina. A radiação incidente no cristal é espalhada pelos elétrons dos átomos que constituem os sucessivos planos da rede. Dessa forma, para que os raios espalhados pelos primeiros planos se intensifiquem, ou seja, para que ocorra a interferência construtiva, é necessário que a diferença do caminho percorrido pelos feixes refletidos nos planos adjacentes, dada pela expressão $2d\sin\theta$, seja um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda da radiação incidente (λ). Essa definição é conhecida como lei de Bragg [89]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

em que d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

Cada linha no difratograma indica que a condição de Bragg foi satisfeita naquele ângulo θ para a estrutura do material em análise. A Figura 3.5 apresenta um difratograma de raios X, com a intensidade relativa do feixe difratado em função do ângulo de difração 2θ de uma amostra de filme fino de Gd.

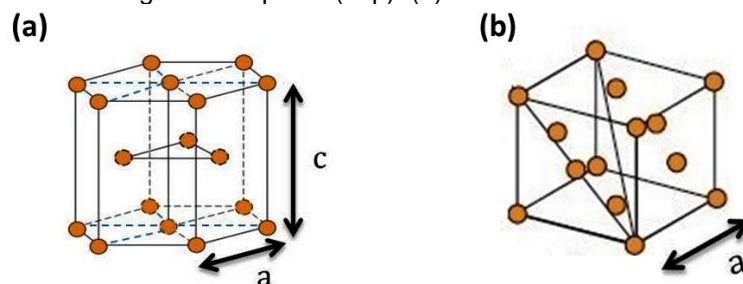
Figura 3.5 – Difratograma de raios X com os índices de Miller em destaque nas reflexões oriundas da amostra B.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

A partir da posição angular do pico de difração de Bragg encontra-se o vetor da rede recíproca \vec{G} , e a distância interplanar d referente à família de planos associados ao pico de difração [90]. Com isso, é possível determinar os parâmetros de rede da estrutura cristalina do material em análise. Os filmes desse estudo apresentaram as seguintes estruturas cristalinas: a cúbica de face centrada (cfc) e/ou a hexagonal compacta (hcp), conforme ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – (a) Estrutura hexagonal compacta (hcp). (b) Estrutura cúbica de face centrada (cfc).



Fonte: Figura adaptada da Referência [47].

No caso de estrutura cúbica, por exemplo, a cfc, o parâmetro de rede “a” pode ser obtido por meio da expressão [89]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

na qual h,k,l são os índices de Miller.

Na estrutura cristalina hcp, os parâmetros de rede “a” e “c” podem ser determinados por meio das seguintes expressões [89]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

$$c = 1,633 a \text{ (valor teórico)} \quad (3.4)$$

Na difração convencional, outro parâmetro importante que pode ser obtido do difratograma é o tamanho do cristalito (L) calculado através da fórmula de Scherrer [89]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (3.5)$$

em que B é a largura de linha à meia altura.

3.2.2 Difração de raios X com incidência rasante

Na técnica de difração de raios X com incidência rasante se reduz a profundidade de penetração do feixe incidente na amostra. Com isso, o sinal de difração do substrato é reduzido e o sinal de difração do filme é maximizado [84]. Nesse trabalho foram tomados os ângulos de incidência (β) iguais a 0,4°; 0,8° e 2,0°. Para $\beta = 0,8^\circ$ e 2,0°, os raios X penetram completamente na amostra até o substrato (o ângulo crítico obtido das curvas de refletividade é $\theta \approx 0,35^\circ$).

Com essa técnica é possível detectar grãos em várias orientações dentro do filme fino, incluindo aquelas inclinadas com relação à superfície da amostra/substrato. Ao passo que na técnica de DRX é detectado somente grãos

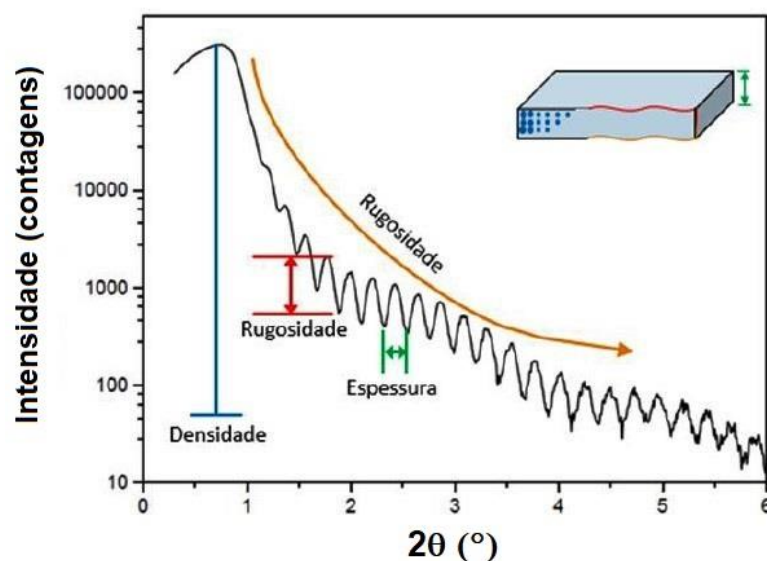
com orientação paralela ao plano do filme fino. Ademais, um forte sinal referente à orientação preferencial do substrato monocristalino, pode mascarar informações importantes do difratograma [83].

Nos dois métodos utilizados: DRX e DRXIR, a varredura angular da superfície do filme foi realizada no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, e com o tempo de contagem de 20 s/ponto.

3.2.3 Refletividade

A refletividade de raios X (RRX) é amplamente utilizada para analisar superfícies e interfaces de filmes finos.

Figura 3.7 – Padrão de refletividade de raios X para um filme fino, com especificação dos principais parâmetros obtidos da técnica de RRX.



Fonte: Referência [83].

A RRX investiga o perfil de densidade eletrônica perpendicular a uma superfície e, assim, fornece parâmetros importantes dos filmes finos - como a espessura - por meio da periodicidade das franjas de Kiessig; o cálculo da densidade média através do valor do ângulo crítico determinado pelo ajuste da curva e a rugosidade da superfície ou de interfaces [91-94]. Um padrão de RRX específico é apresentado na Figura 3.7, o que mostra como os parâmetros influenciam na forma do padrão e como eles podem ser determinados.

Quando um filme uniforme é depositado no substrato, a refletividade normal de Fresnel do substrato fica modulada por oscilações, devido às interferências entre os raios refletidos na superfície da interface ar/filme e filme/substrato [95]. Essas oscilações são denominadas franjas de Kiessig. Dessa forma, o ângulo em que o raio incidente faz com o substrato não é mais simplesmente θ , mas sim um ângulo de incidência corrigido (θ_c), que sofreu refração ao passar do ar para o filme e pode ser obtido através da lei de Snell [96]. A partir disso, a lei de Bragg modificada pode ser escrita como [97]:

$$k\lambda = 2t\text{sen}(\theta_c) \quad (3.6)$$

na qual k é a ordem de reflexão e t é a espessura do filme.

Considerando somente a parte real do índice de refração do filme, tem-se:

$$\text{sen}^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n^2 + 2\delta \quad (3.7)$$

em que n é o erro associado a, k e 2δ é densidade eletrônica do material.

A partir da construção do gráfico de $f(n) = \text{sen}^2(\theta)$, o coeficiente angular (a) da função quadrática formada é dado por:

$$a = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 \quad (3.8)$$

Assim, obtém-se o valor da espessura (t) da monocamada expresso por:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (3.9)$$

Neste trabalho, as medidas de RRX foram realizadas para determinar as espessuras das monocamadas de cada material em estudo, e, conseqüentemente, obter as taxas de deposição dos filmes produzidos. O ajuste das curvas de RRX foi realizado com o código DYNA utilizando o formalismo de Parrat [85].

3.3 Caracterização Magnética

As caracterizações magnéticas em função de \vec{H} [M(H)] e da temperatura [M(T)] foram realizadas no Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) do Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*PPMS Dynacool*) ou no *Versalab*, marca *Quantum Design Inc.*, do Laboratório Interinstitucional de Medidas de Transporte e Magnéticas

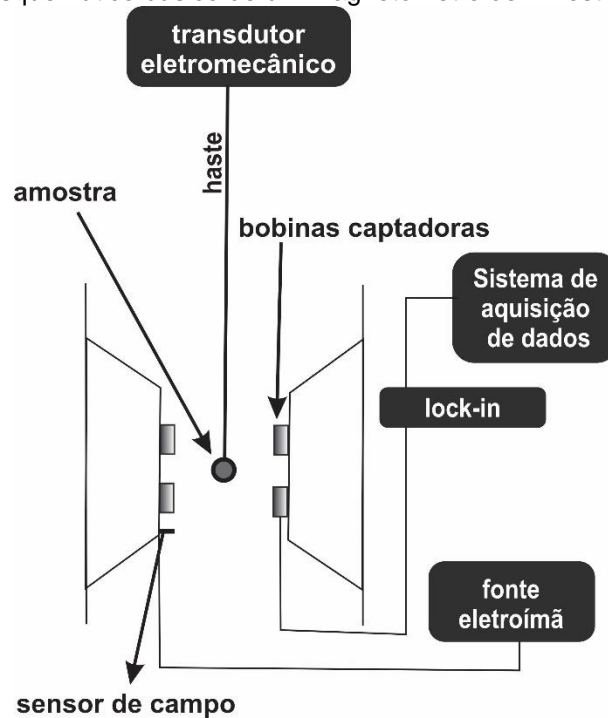
do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As medidas de Ressonância Ferromagnética (RFM) foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Paramagnética Eletrônica da Universidade de Brasília (UnB). Para isso, foi utilizado um Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), da marca Bruker EMX-Plus, operando com \vec{H} estático de varredura e as técnicas usuais de modulação e detecção sensível à fase. As variações angulares dos campos de ressonância dentro e fora do plano nos filmes finos, mantidos em um suporte de quartzo, foram medidas em uma ponte de micro-ondas *EMX-Premium X-band* acoplada a uma cavidade ressonante cilíndrica (ER 4119HS), também de alta sensibilidade. No sistema de coordenadas usado para os experimentos RFM e na análise de seus resultados, o filme está no plano XY, a direção da \vec{M} é dada pelos ângulos θ e ϕ e a direção do \vec{H} é definida pelo ângulo θ_H e ϕ_H (ver figura 2.6). Um criostato de nitrogênio com controlador de temperatura acoplado ao equipamento de RFM permitiu as medições em temperatura ambiente e em temperaturas mais baixas.

3.3.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O MAV, desenvolvido por Simon Foner em 1955, possui uma sensibilidade para medir magnetizações da ordem de 10^{-6} emu. O princípio de funcionamento do MAV baseia-se na lei de indução de Faraday, a qual estabelece que a variação do fluxo magnético na bobina induz uma força eletromotriz na amostra condutora. A amostra é sustentada por uma haste e fica localizada entre as bobinas sensoras. Ela está sujeita à ação de um \vec{H} uniforme aplicado por um eletroímã que estabelece a sua \vec{M} . A ponta superior da haste está acoplada a um transdutor vibracional que faz a amostra oscilar entre as bobinas sensoras. Portanto, como a amostra se move, sua \vec{M} modifica o fluxo magnético que passa pelas bobinas e, conseqüentemente, uma força eletromotriz alternada de pequena intensidade (sinal) diretamente proporcional à \vec{M} , oriunda das bobinas sensoras, pode ser detectada e amplificada pelo *lock-in*, e, assim ser lido em uma placa de interface e processado por um código em um microcomputador. A Figura 3.8 apresenta o diagrama esquemático básico de um MAV. O campo magnético pode ser aplicado perpendicularmente ou transversalmente ao movimento da amostra, o que possibilita análises anisotrópicas.

O acoplamento de criostatos ou fornos ao MAV possibilita medições em baixa ou alta temperatura, respectivamente [45, 98].

Figura 3.8 – Diagrama esquemático básico de um Magnetômetro de Amostra Vibrante.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora mediante a referência [98].

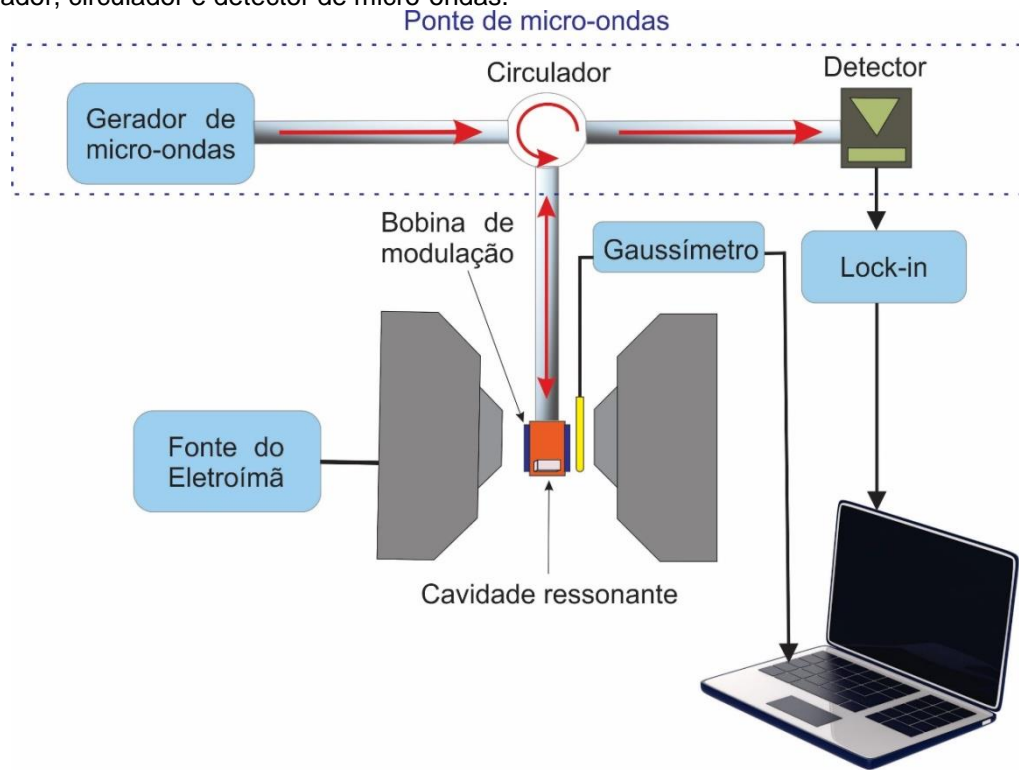
Nesse trabalho, foram aplicados três tipos diferentes de protocolos térmicos durante os experimentos $M(T)$ realizados em uma faixa de temperatura de 10 K a 300 K sob um campo ($\mu_0 H$) de 0,01 T. Inicialmente, foi realizado o *Zero Field Cooling* (ZFC), em que a amostra é submetida ao processo de desmagnetização oscilante, e após, resfriada, na ausência de um \vec{H} , desde a TA ($T = 300$ K) até 10 K. Em seguida, mediu-se a curva ZFC, aquecendo-se a amostra até 300 K sob a ação de um campo de prova baixo ($H = 10$ mT) fixo. Na sequência, foi realizado o *Field Cooling-Cooling* (FCC), em que o sistema se encontra em TA na presença de $H = 10$ mT e extrai-se a curva experimental, resfriando-se a amostra até 10 K. Por fim, realizou-se o *Field Cooling-heating* (FCH), visto que o sistema encontrava-se sob a ação de $H = 10$ mT na temperatura de 10 K, e procedeu-se o aquecimento até 300 K para obter a curva experimental FCH. As curvas de histerese em função do campo magnético, $M(H)$, foram registrados no procedimento ZFC.

3.3.2 Ressonância Ferromagnética (RFM)

A ressonância ferromagnética (RFM) é uma técnica no qual o material ferromagnético absorve radiação eletromagnética ressonantemente na presença de um \vec{H} . Durante o experimento, a \vec{M} da amostra precessiona em torno de um campo magnético efetivo e a ressonância ocorre quando a frequência da precessão coincide com a frequência do campo de radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas. Essa técnica possibilita determinar propriedades magnéticas estáticas e dinâmicas, sendo muito útil e importante para caracterização de filmes finos, nanoestruturas e multicamadas [59, 99-101]. Por ser material seletivo, a RFM consegue discernir propriedades magnéticas de diferentes elementos presentes na amostra e, muitas vezes, a depender das características de cada camada das amostras, distinguir camadas de mesmo elemento. Dentre as propriedades, que podem ser obtidas desta técnica, citamos as seguintes características de filmes finos magnéticos: anisotropias magnéticas volumétricas, planares e perpendiculares, anisotropias de superfície, magnetização efetiva e parâmetro de amortecimento (*damping*), associado aos mecanismos de relaxação da magnetização.

O esquema básico do espectrômetro de RFM é mostrado na Figura 3.9. O campo magnético de micro-ondas produzido pelo gerador é conduzido por uma guia de onda, de forma que o circulador direciona esse campo oscilante transversal para a cavidade de ressonância, ou seja, a reflexão da cavidade é mínima e, conseqüentemente, a amostra é irradiada. A partir disso, a amostra que se encontrava magnetizada e em equilíbrio através do campo magnético estático gerado pelo eletroímã, entra em ressonância. Isso ocorre a partir do momento em que a frequência de precessão da \vec{M} do material da amostra for igual à frequência do campo de micro-ondas. Em seguida, uma parcela dessa radiação é absorvida pela amostra e outra parte é refletida e direcionada para o circulador que a encaminha para o detector. Por fim, o sinal é retificado e captado pelo lock-in e enviado ao computador.

Figura 3.9 – Esquema de um espectrômetro de RFM. A ponte de micro-ondas consiste principalmente no gerador, circulador e detector de micro-ondas.

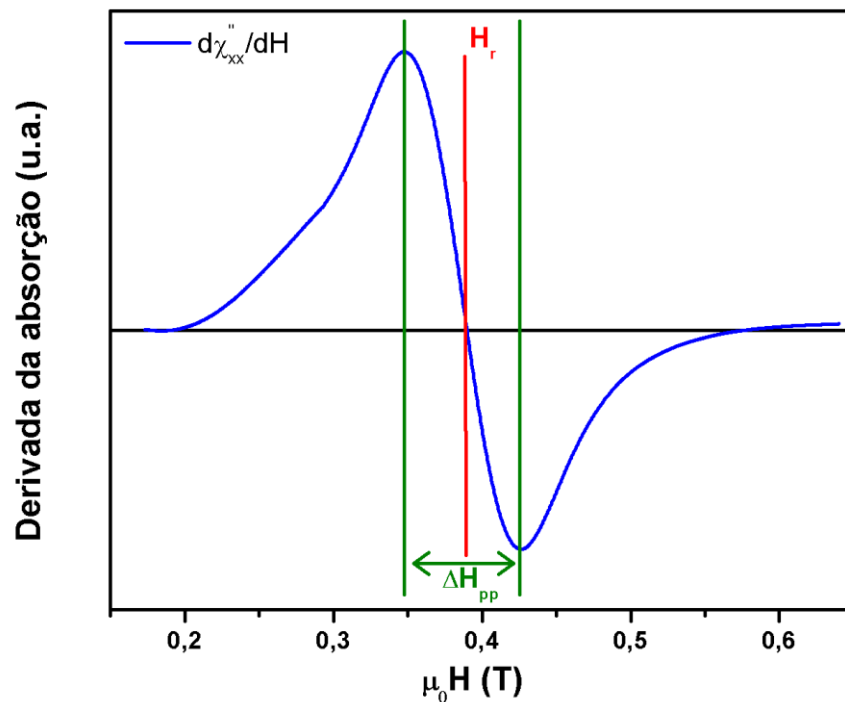


Fonte: Figura adaptada a partir da referência [100].

Com a finalidade de melhorar a sensibilidade do espectrômetro, o sistema de RFM possui uma modulação de campo magnético, formada por bobinas de Helmholtz alimentadas por uma fonte CA, que se localizam de forma paralela ao eletroímã (H_{CC}), e que produzem uma modulação (H_{CA}) pequena para H_{CC} muito maior, dependendo da cavidade.

Por meio da curva característica de ressonância ferromagnética é possível determinar o campo de ressonância (H_r) e a largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}) do sistema em análise, de acordo com a Figura 3.10. Além disso, no sistema de RFM, os equipamentos criogênicos podem ser utilizados para controle e monitoramento da temperatura da amostra, ou seja, é possível variar a temperatura do sistema em estudo [54, 60, 100, 102].

Figura 3.10 – Curva característica de ressonância ferromagnética de um material ferromagnético.



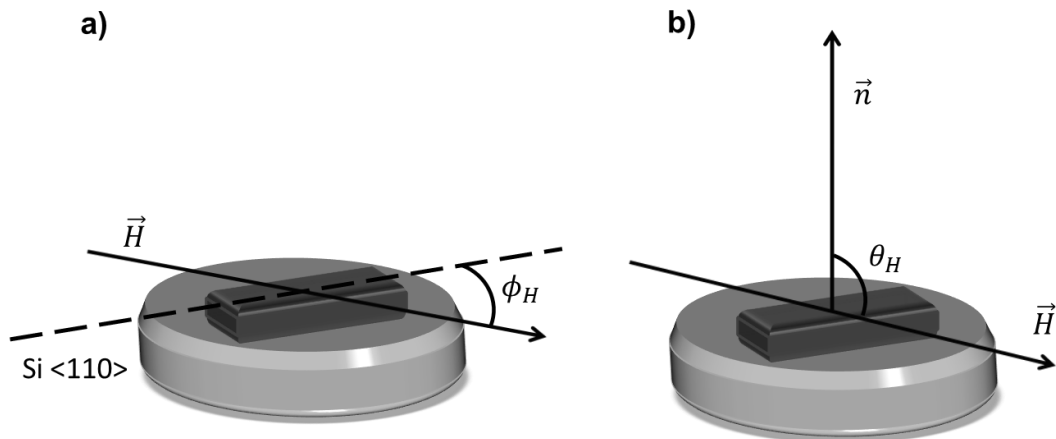
Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Nessa pesquisa, foi utilizada a frequência da banda X (9,4 GHz) na cavidade ressonante cilíndrica. As curvas de derivada de absorção em função de H foram obtidas na temperatura de 250 K e 300 K, com o campo magnético aplicado variando no intervalo de $0 \leq H \leq 1$ MA/m. Na ressonância, modo uniforme, todos os momentos magnéticos, de cada material, precessionam em fase e estão alinhados na mesma direção e que por sua vez perfazem um ângulo com H . A defasagem angular entre M e H está diretamente correlacionada a ΔH_{pp} e, conseqüentemente, ao parâmetro de amortecimento. Para o caso de um filme único, nas condições no plano e perpendicular ao plano, a M está na direção de H .

As medidas de RFM foram realizadas nas amostras A, B e C, nas quais a direção de \vec{H} foi variada no plano (varredura angular planar) e fora do plano (varredura angular fora do plano). Para isso, o filme foi fixado em um goniômetro que permite fazer a varredura angular do campo magnético aplicado em relação ao eixo horizontal ou eixo vertical. Na varredura angular no plano do filme, a posição $\phi_H = 0^\circ$ referiu-se à direção plana primária $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si (100), conforme ilustrado na Figura 3.11(a), e a varredura foi completada até 360° , com passo de 10°

entre as medidas. Na varredura fora do plano θ_H variou de -90° a 90° , conforme Figura 3.11(b).

Figura 3.11 – Esquemática para visualização da (a) variação do ângulo planar (ϕ_H) entre \vec{H} e a direção $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si e em (b) variação angular (θ_H) fora do plano entre \vec{H} e a normal ao plano da amostra durante o experimento de RFM em um filme fino.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Não somente, mas também foram obtidos espectros de RFM em função da temperatura em duas configurações do H: no plano alinhado com a direção plana primária $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si (100) e com a direção perpendicular ao plano.

No tratamento de dados dos espectros de RFM, a derivada de absorção é ajustada por uma derivada da Lorentziana ou em alguns casos, para uma Dysoniana, da qual se extrai os valores de H_r e ΔH_{pp} de cada espectro. De posse dos valores de H_r e ΔH_{pp} em função do ângulo planar (ϕ_H) ou fora do plano (θ_H) de aplicação do H, pode-se obter o gráfico que apresenta o comportamento das varreduras angulares de H_r e ΔH_{pp} . Ao utilizar programas de ajustes, baseado nas equações (2.36 e 2.37), obtém-se os valores do fator-g de Landé, de $4\pi M_{ef}$ e da anisotropia planar. Dessa forma, se o valor de M_s for previamente determinado, por exemplo, por medidas de MAV, pode-se calcular o campo de anisotropia perpendicular (H_k), da anisotropia magnetocristalina perpendicular (K_{\perp}), e da anisotropia efetiva perpendicular (K_{eff}) de cada amostra estudada. Ademais, foi realizado um estudo do comportamento de campo de H_r e ΔH_{pp} em função da temperatura em duas posições: no plano e perpendicular, no qual se extraiu o comportamento da anisotropia fora do plano em função da temperatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo os resultados obtidos no desenvolvimento dessa tese serão relatados e analisados. Primeiramente, serão apresentados de forma sucinta os resultados do primeiro estudo realizado com os filmes finos de Gd variando a espessura. Posteriormente, serão apresentados os resultados das principais amostras dos filmes finos de Gd com espessura de 200 nm (Amostras A, B e C). Tais resultados são relativos à caracterização estrutural obtida através das medidas de DRX, RXX e DRXIR, com suas respectivas interpretações. Na sequência, serão apresentados os resultados da caracterização magnética obtida por meio das medidas no MAV e no espectrômetro de RFM, com as respectivas análises dos parâmetros extraídos.

4.1 Estudo de filmes finos de Gd variando a espessura

Primeiramente foram crescidos filmes finos de Gd, na configuração Si(100)/Gd (t nm)/ Pt (3 nm), variando a espessura (t) em 20 nm (Amostra A1), 50 nm (Amostra A2) e 200 nm (Amostra A). Sendo que todas as deposições foram realizadas na TA. O objetivo desse breve estudo foi verificar o comportamento das propriedades físicas em função da espessura do Gd.

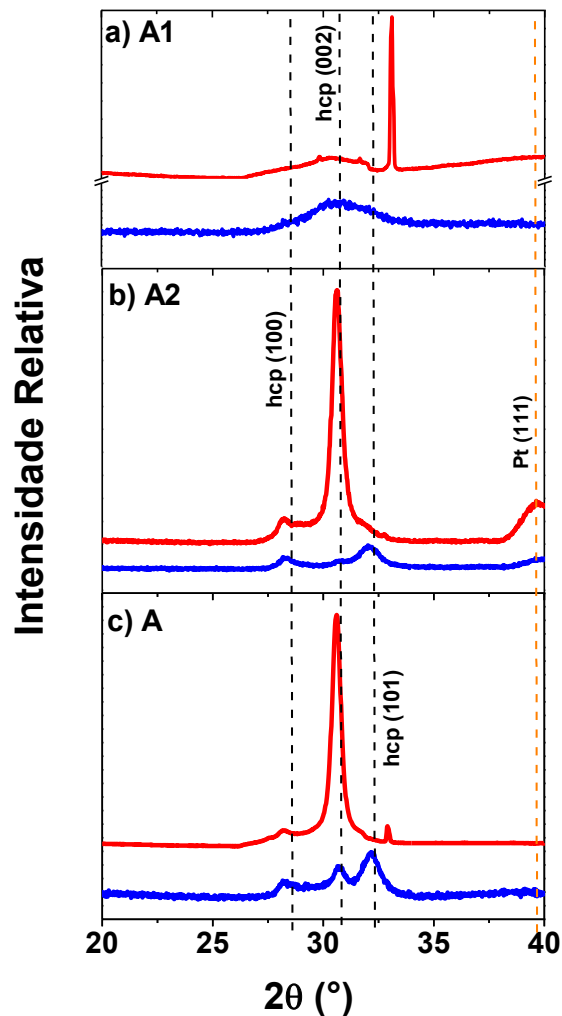
4.1.1 Caracterização estrutural

Os padrões de DRX e de DRXIR das Amostras A1, A2 e A estão apresentados na Figura 4.1. Os parâmetros de rede e o tamanho médio do cristalito (L) das amostras da fase hcp, obtido a partir da fórmula de Scherrer, estão dispostos na Tabela 4.1. Os números entre parênteses são as incertezas no último dígito do valor médio do respectivo parâmetro (padronizado ao longo deste trabalho).

Na combinação dos resultados de DRX e de DRXIR (Figura 4.1) é possível notar que todas as três amostras apresentaram somente a fase Gd-hcp, de forma mais pronunciada nas Amostras A2 e A. De maneira que com o aumento da espessura, as Amostras A2 e A manifestaram uma forte OPC do Gd-hcp (002) em que o eixo c do cristalito tem um direcionamento para fora do plano. Vale salientar, que, como já relatado [3], as reflexões (100), (002) e (101) do Gd-hcp estão deslocadas para ângulos mais baixos quando comparadas às posições angulares

estabelecidas na estrutura macroscópica do Gd [103], o que indica um parâmetro de rede a do filme de Gd aumentado em relação ao Gd macroscópico, provavelmente devido a uma tensão cristalográfica induzida pelo substrato.

Figura 4.1 – Padrões de DRX (linha vermelha) e de DRXIR (linha azul) das Amostras (a) A1, (b) A2 e (c) A, depositadas à TA, com espessuras diferentes de 20 nm, 50 nm e 200 nm, respectivamente. Da esquerda para a direita, as linhas tracejadas em preto.



Com relação aos parâmetros de rede (Tabela 4.1) é possível notar que eles tiveram uma pequena variação com o aumento da espessura. Além disso, o tamanho do cristalito aumentou significativamente com o aumento da espessura do filme fino de Gd.

Tabela 4.1– Parâmetros de rede e tamanho do cristalito (L) das Amostras A1, A2 e A da estrutura Gd-hcp, obtidos por meio dos ajustes dos difratogramas de DRX e DRXIR.

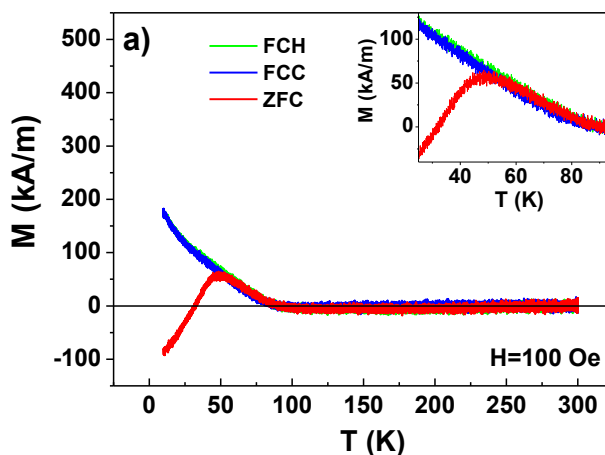
Amostra	Tamanho do Cristalito hcp (L) (nm)	Parâmetro de rede a_{hcp} (Å)	Parâmetro de rede c_{hcp} (Å)
A1	10 (1)	3,603 (1)	5,884 (2)
A2	12 (5)	3,616 (1)	5,905 (3)
A	29 (2)	3,650 (3)	5,847 (1)

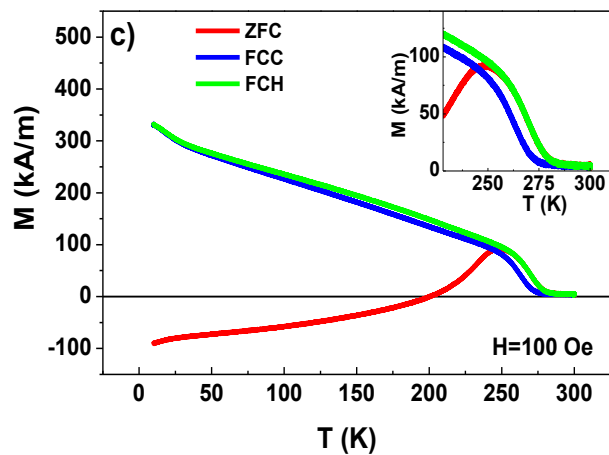
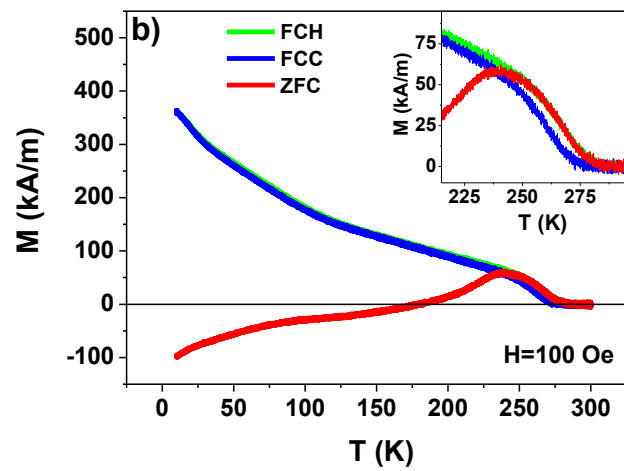
4.1.2 Caracterização magnética

As curvas de histerese em função do campo magnético, $M(H)$, e as curvas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, foram obtidas usando o módulo MAV do VERSALAB e do PPMS, respectivamente. De forma que os três tipos diferentes de procedimentos térmicos (ZFC, FCC e FCH) foram aplicados durante os experimentos $M(T)$, realizados na faixa de temperatura de 10 K a 300 K sob um $\mu_0 H$ de 0,01 T. Esses procedimentos estão descritos na seção 3.3.1.

As curvas $M(T)$ obtidas nos procedimentos ZFC, FCC e FCH das Amostras A1, A2 e A extraídas entre 10 K e 300 K sob um campo de sonda de 10 mT, estão representadas na Figura 4.2.

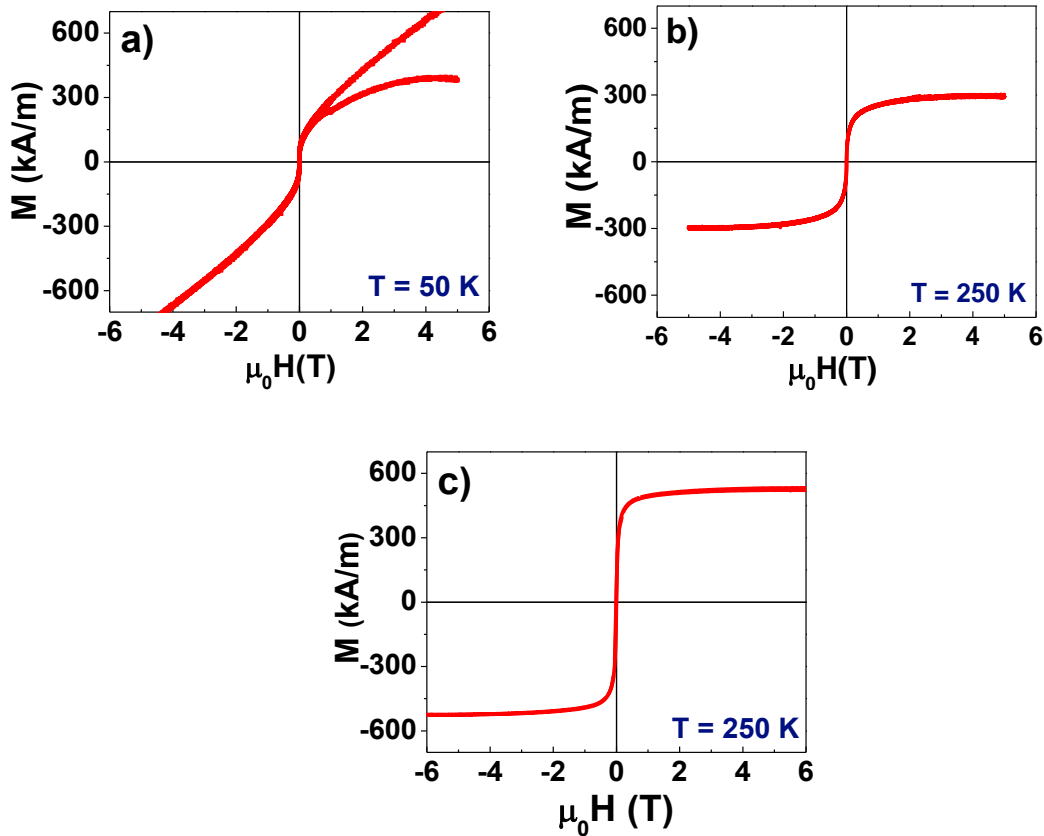
Figura 4.2 – Curvas $M(T)$ sob os procedimentos ZFC (vermelho), FCC (azul) e FCH (verde) para a (a) Amostra A1 (20 nm), (b) Amostra A2 (50 nm) e (c) Amostra A (200 nm).





As temperaturas de Curie (T_C), obtidas do ponto de inflexão na região da transição magnética no procedimento ZFC, foram 66 K, 266 K e 270 K para as Amostras A1, A2 e A, respectivamente. Nota-se que as Amostras A2 e A (com maior espessura) atingiram o valor de T_C mais próximo do valor padrão macroscópico do filme fino de Gd (293 K) [19].

Figura 4.3 – Curvas de histerese $M(H)$ da (a) Amostra A1 em 50 K, (b) Amostra A2 em 250 K e (c) Amostra A em 250 K.



As curvas de histerese $M(H)$ obtidas em 50 K (Amostra A1) e em 250 K (Amostras A2 e A) para campos de varredura $\mu_0 H$ de ± 4 T (Amostra A1), $\mu_0 H$ de ± 5 T (Amostra A2) e $\mu_0 H$ de ± 6 T (Amostra A), estão dispostas na Figura 4.3. As Amostras A1, A2 e A apresentaram o valor do campo coercitivo bem baixo, $\mu_0 H_C = 1,3(1)$ mT, $2,1(1)$ mT, $1,6(3)$ mT, respectivamente.

O valor estimado da M_S das Amostras A2 e A, obtida na curva de histerese $M(H)$ no plano, foram respectivamente: $300(2)$ kA/m e $467(4)$ kA/m. A Amostra A1 não apresentou comportamento de saturação, com isso não foi possível determinar o valor de M_S .

Portanto, diante desses resultados, escolhemos centralizar esse estudo em filmes finos de Gd com espessura de 200 nm. Uma vez que a Amostra A apresentou uma forte OPC Gd-hcp (002), maior T_C dentre as espessuras analisadas. Além disso, houve uma M_S 55% maior do que a obtida com a espessura de 50 nm.

4.2 Estudo de filmes finos de Gd com espessura de 200 nm

4.2.1 Caracterização estrutural

4.2.1.1 Difração de raios X

Os padrões de DRX (linha vermelha) e de DRXIR (linhas preta, oliva e azul) das Amostras A, B e C depositadas em diferentes T_S : temperatura ambiente (TA), 673 K e 673 K com tensão de polarização de - 50 V no substrato (*bias sputtering*), respectivamente, estão apresentados na Figura 4.4. De maneira que no padrão de DRXIR foi realizada a varredura para os seguintes ângulos de incidência: 0,4° (linha preta), 0,8° (linha oliva) e 2,0° (linha azul). No gráfico da esquerda, Fig. 4.4 a (Amostra A), b (Amostra B) e c (Amostra C), é possível fazer uma comparação direta entre os resultados de DRX e DRXIR (2,0°). Por outro lado, nos gráficos da direita, d (Amostra A), e (Amostra B) e f (Amostra C) se compara os padrões de DRXIR com ângulos de incidência diferentes. As varreduras com o ângulo de incidência de 0,8° e 2,0° possuem formatos e intensidades muito semelhantes (Fig. 4.4, gráfico da direita). Isso indica que, desde 0,8°, o feixe de raios X já penetrou no filme até o substrato, indicando que os padrões contêm informações estruturais de todo o filme fino e não somente da superfície, coerentemente, dentro da área irradiada da amostra. Devido a essa constatação, a varredura com o ângulo de incidência de 2,0° foi escolhida para fazer a comparação com os dados de DRX (Fig. 4.4, gráfico da esquerda).

Os parâmetros de rede e o tamanho médio do cristalito (L) das Amostras A, B e C das fases hcp e cfc, obtidos a partir da Lei de Bragg e da fórmula de Scherrer, respectivamente, estão dispostos na Tabela 4.2. A combinação dos resultados de DRX e de DRXIR para a Amostra A [Figura 4.4(a)] mostra apenas a presença da estrutura Gd-hcp com uma forte OPC (002) dos planos paralelos à superfície do substrato. De forma que o eixo c do hexágono prefere crescer perpendicular ao substrato de Si (ver Figura 4.5).

Figura 4.4 – Padrões de DRX (linha vermelha) e de DRXIR [linhas preta (0,4°), oliva (0,8°) e azul (2,0°)] das Amostras A, B e C depositadas em diferentes T_S : (a e d) TA, (b e e) 673 K e (c e f) 673 K com tensão de polarização de -50 V, respectivamente. Da esquerda para a direita, as linhas tracejadas em preto representam, respectivamente, as posições angulares para os picos de difração (100), (002) e (101) da estrutura macroscópica do Gd-hcp (ICSD #184250), ao passo que as linhas tracejadas em verde estão associadas às reflexões (111) e (200) do Gd-cfc, (ICSD #635709), respectivamente. No gráfico da esquerda (a, b e c), é possível fazer uma comparação direta entre os resultados de DRX e DRXIR (2,0°), enquanto nos gráficos da direita (d, e e f) se compara os padrões de DRXIR com ângulos de incidência diferentes.

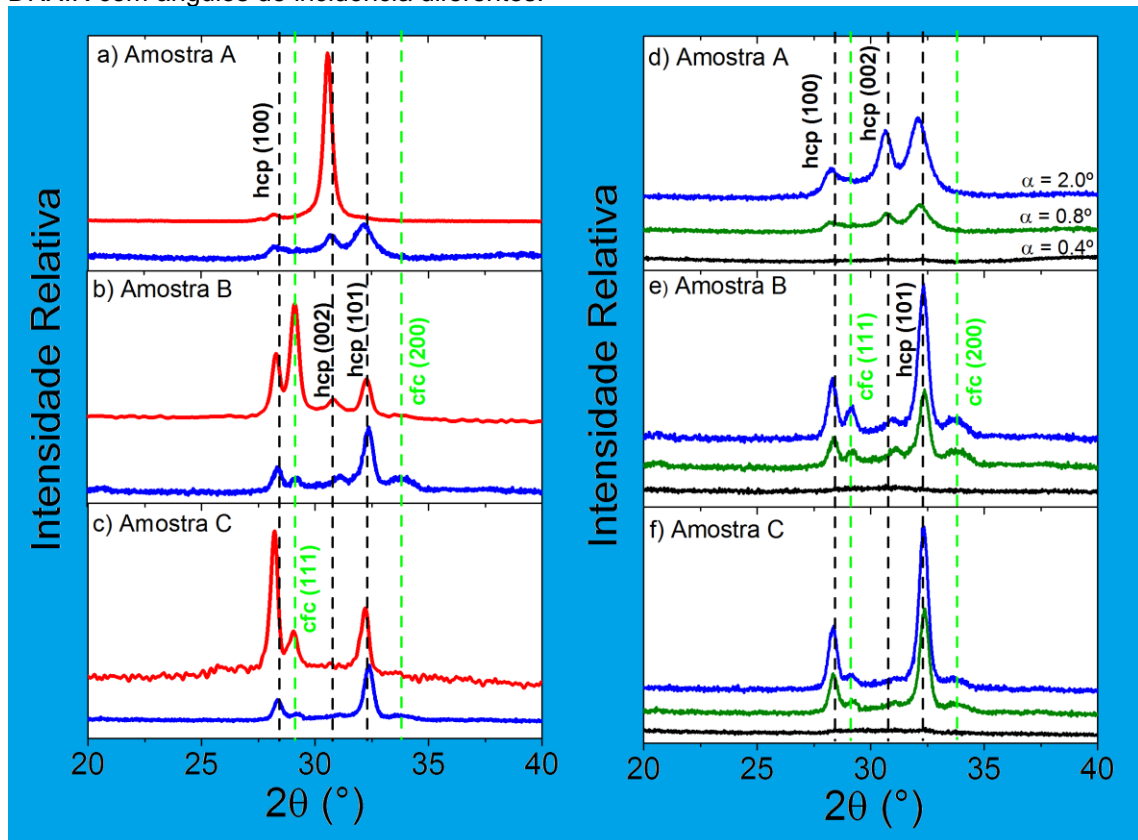


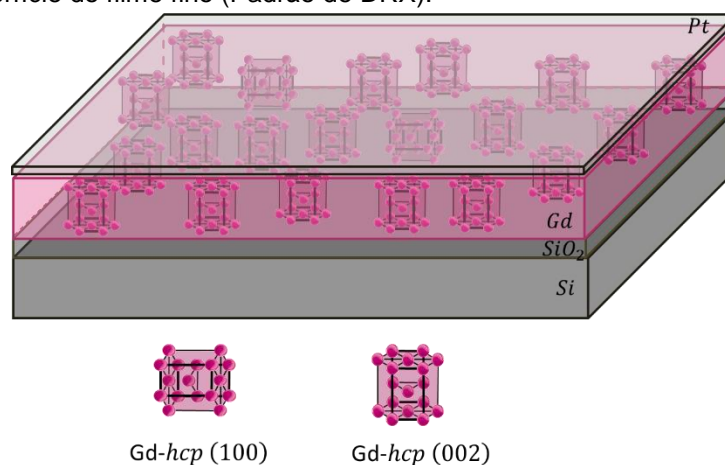
Tabela 4.2 – Parâmetros de rede e o tamanho do cristalito (L) das Amostras A, B e C das fases hcp e cfc, obtidos por meio dos ajustes dos difratogramas de raios X.

Amostra	Tamanho do Cristalito hcp (L) (nm)	Tamanho do Cristalito cfc (L) (nm)	Parâmetro de rede a_{hcp} (Å)	Parâmetro de rede c_{hcp} (Å)	Parâmetro de rede a_{cfc} (Å)
A	29 (2)	-	3,650 (3)	5,847 (1)	-
B	36 (7)	33 (1)	3,643 (3)	5,800 (1)	5,311 (1)
C	24 (6)	13 (2)	3,654 (3)	5,838 (1)	5,318 (1)

Essa observação é fundamentada quando se analisa a área (D) sob os picos de difração (002) e (100) da estrutura Gd-hcp, no qual a razão de $D(002)/D(100) \approx 100/2,6 \approx 38,4$ é encontrado para o padrão de DRX (linha vermelha). Já para o padrão de DRXIR (linha azul), essa razão se aproxima de 1,4. Em outras palavras,

comparando a proporção entre as intensidades dos picos das duas reflexões da estrutura Gd-hcp (100), (002) do filme fino, 2,6:100 (ICSD #184250) [104], respectivamente, com aquela referente ao pó policristalino de Gd-hcp com distribuição de orientação cristalina aleatória (67:100) (JCPDS #02-0864) [105], verificou-se que a Amostra A possui forte OPC Gd-hcp (002) para os planos paralelos à superfície. Contudo, com relação aos planos inclinados, de 26° até 30°, em relação ao plano do substrato [DRXIR – Fig. 4.4 (a)], a proporção é de 70:100, indicando uma distribuição de orientações randômica assemelhando-se àquela do pó policristalino Gd-hcp. Além disso, fica claro que existe uma dispersão na distribuição de orientações (002), apesar da forte OPC. Com isso, nem todos os hexágonos possuem o eixo c perpendicular ao plano do filme, no entanto a maioria sim.

Figura 4.5 – Representação da dispersão das orientações cristalinas da Amostra A com relação aos planos paralelos à superfície do filme fino (Padrão de DRX).



Fonte: Figura elaborada pelo Prof. Dr. José Rafael Capua Proveti.

O padrão de DRX da Amostra A também apresentou uma reflexão Gd-hcp (004) fraca com pico em $2\theta = 63,74^\circ$ (ver Figura 4.8) e o padrão de DRXIR também apresentou outras reflexões Gd-hcp com intensidades muito baixas [(110), (112), (211) e (114)] para ângulos superiores a 40°. Vale ressaltar que esses picos não foram apresentados na Figura 4.4, a fim de destacar apenas a região que exibe informações importantes das amostras para efeito de comparação entre os resultados de DRX e de DRXIR.

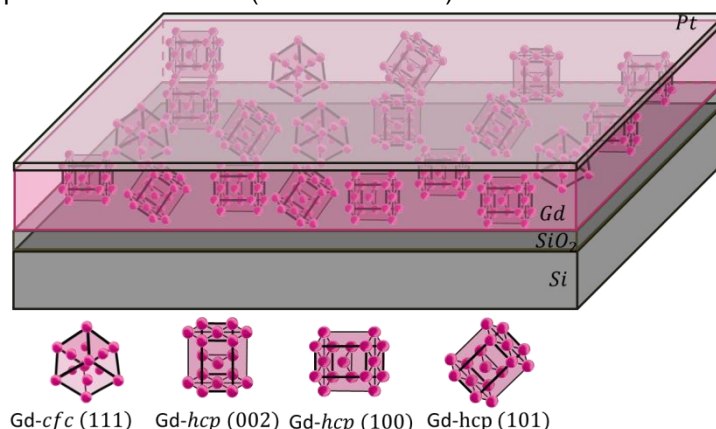
Na Amostra A, os parâmetros de rede a_{hcp} [3,650(3) Å] e c_{hcp} [5,847(1) Å] são aproximadamente 0,7% e 0,4%, respectivamente, sendo assim, maiores do que aqueles relacionados à estrutura macroscópica Gd-hcp (ICSD #184250) [104]. Isto é constatado visualmente pelo deslocamento para baixos ângulos das linhas de difração em relação às linhas de referências pretas (padrão para Gd macroscópico). Portanto, a razão c_{hcp}/a_{hcp} [5,847(1) Å/3,650(3) Å = 1,602(2)] é próxima de 1,9% menor que a relação c/a ideal (1,633) para uma estrutura padrão Gd-hcp. Entretanto, seu valor é muito semelhante (dentro da barra de erro) ao encontrado experimentalmente para o Gd na estrutura macroscópica [5,822(5) Å/3,623(2) Å = 1,607(2)]. O tamanho médio do cristalito (L) da Amostra A, estimado pela fórmula de Scherrer aplicada às duas linhas Gd-hcp, é cerca de 29(2) nm, na qual a largura de linha instrumental (estimada a partir do padrão de difração do CeO₂ em pó) foi subtraída.

Na Amostra B [Figura 4.4(b)], padrão DRX (linha vermelha), há o surgimento dos picos de difração Gd-cfc (111) (ICSD #635709) [106] e Gd-hcp (101) (ICSD #184250) [104], juntamente com uma redução da intensidade da linha Gd-hcp (002). Dessa forma, é possível notar que o aumento do valor de T_S para 673 K favoreceu a formação da fase Gd-cfc na interface do Si. O parâmetro de rede da fase Gd-cfc (111) preferencialmente orientada é $a_{cfc} = 5,311(1)$ Å, valor compatível com os encontrados na literatura [12, 17, 107, 108]. Ao passo que a razão c_{hcp}/a_{hcp} para o Gd-hcp é 5,800(1) Å/3,643(3) Å = 1,592(2), é próximo de 2,5% menor que a relação c/a ideal (1,633) para uma estrutura padrão Gd-hcp. Portanto, a célula unitária hcp sofreu uma deformação compressiva não uniforme quando T_S aumenta (em comparação com a Amostra A). Portanto, o parâmetro de rede c_{hcp} diminuiu próximo de 0,8 %, à medida que o parâmetro de rede a_{hcp} reduziu 0,2 %, o que favoreceu o crescimento da fase Gd-cfc. Vale salientar novamente que a presença da fase Gd-cfc, em geral, surge em filmes finos de Gd tensionados [17].

O valor médio do cristalito da Amostra B para o Gd-cfc (111) é em torno de 33(1) nm, ao passo que para a fase Gd-hcp é de aproximadamente 36(7) nm. Com isso o T_S parece não desempenhar um papel importante no valor médio do cristalito Gd-hcp, pois, esse valor é semelhante ao encontrado para a Amostra A. A proporção

entre as intensidades dos picos das três primeiras reflexões da estrutura Gd-hcp é 100:54:81 [Padrão de DRX (linha vermelha)] e 33:53:100 [Padrão de DRXIR (linha azul)]. Ao passo que a proporção entre as intensidades dos picos das duas primeiras reflexões do Gd-cfc é 100:0 (Padrão de DRX) e 44:100 (Padrão de DRXIR). Assim, considerando também a proporção para um pó policristalino de Gd-hcp com orientação cristalina aleatória 40:60:100, infere-se que: (i) a distribuição de orientações cristalinas é menos preferencial na Amostra B do que na Amostra A; (ii) existem orientações preferenciais Gd-cfc (111) e Gd-hcp (100) dos planos paralelos ao plano do substrato (agora o eixo c dos cristais Gd-hcp estão alinhados paralelamente ao plano da amostra) (ver Figura 4.6) e (iii) a dispersão das orientações cristalinas da fase Gd-hcp é maior do que da Amostra A e também existe uma dispersão de orientações para Gd-cfc.

Figura 4.6 – Representação da dispersão das orientações cristalinas da Amostra B com relação aos planos paralelos à superfície do filme fino (Padrão de DRX).

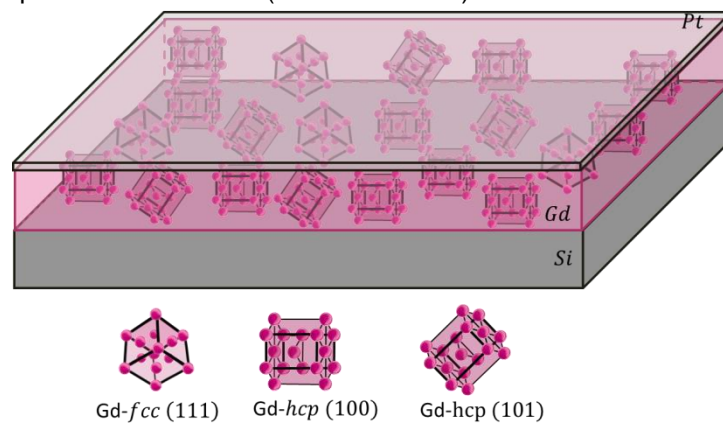


Fonte: Figura elaborada pelo Prof. Dr. José Rafael Capua Proveti.

Para a Amostra C (depositada com $T_S = 673$ K e com tensão de polarização de - 50 V antes da deposição do Gd), a reflexão Gd-hcp (002) desapareceu do padrão DRX [Figura 4.4(c)]. Isso indica que não há cristalitos Gd-hcp detectáveis com o eixo c normal ao plano do substrato. A proporção entre as intensidades dos picos das três primeiras reflexões da estrutura Gd-hcp é 100:0:62 (Padrão de DRX) e 35:26:100 (Padrão de DRXIR). À medida que a proporção entre as intensidades das duas primeiras reflexões da estrutura Gd-cfc é 100:0 (Padrão de DRX) e 67:100 (Padrão de DRXIR). Portanto, isso mostra a presença de uma OPC Gd-hcp (100, em maior proporção quando comparada com a Amostra B e, também há presença de

uma OPC da estrutura Gd-cfc (111) (ver Figura 4.7). Entretanto, a Amostra C possui uma quantidade menor de Gd-cfc do que a Amostra B. Com relação à dispersão das orientações cristalinas observa-se que há uma redução para a fase Gd-hcp e um aumento para a fase Gd-cfc quanto comparada com a Amostra B. Isso se deve ao fato de que, para a Amostra C, (i) no DRX, não há linhas de difração do Gd-hcp (002) e a razão entre as intensidades das linhas Gd-hcp (100) e (101) aumentou com relação à Amostra B; (ii) no DRXIR, a razão entre as intensidades das linhas Gd-cfc (111) e (200) também aumentou com relação à Amostra B.

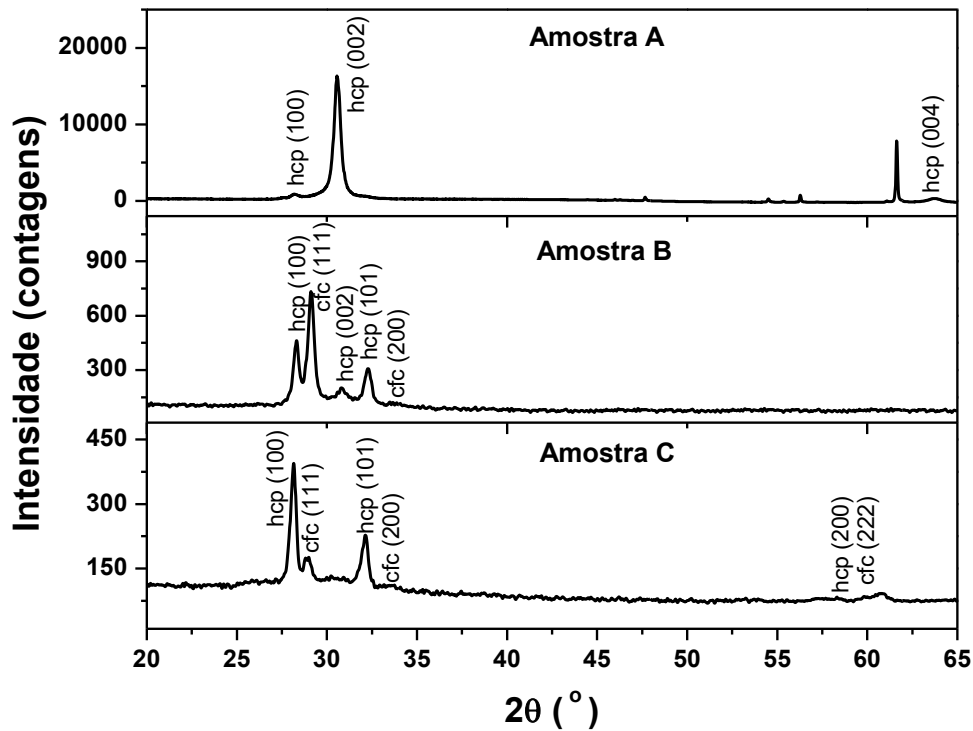
Figura 4.7 – Representação da dispersão das orientações cristalinas da Amostra C com relação aos planos paralelos à superfície do filme fino (Padrão de DRX).



Fonte: Figura elaborada pelo Prof. Dr. José Rafael Capua Proveti.

O valor de L da Amostra C para os planos Gd-cfc (111) reduziu pela metade quando relacionado à Amostra B. Em outros aspectos, os resultados são semelhantes aos encontrados para a Amostra B. O padrão de DRX também tem reflexões com baixas intensidades de Gd-hcp (200) e Gd-cfc (222) com pico em $2\theta = 57,82^\circ$ e $60,40^\circ$ (ver Figura 4.8).

Figura 4.8 – Padrões de DRX das Amostras A, B e C depositadas em diferentes T_S : (a) TA, (b) 673 K e (c) 673 K com tensão de polarização de -50 V, respectivamente, com 2θ variando de 20° a 65° . Os picos estreitos presentes no padrão da Amostra A estão relacionados ao substrato de Si.



Vale destacar que as reflexões Gd-cfc (111) e Gd-hcp (101) podem ser confundidas com os picos difratados (222) e (400), respectivamente, da estrutura cristalina bcc do Gd_2O_3 (JCPDS #86-2477) [109]. No entanto, as posições angulares correspondentes a esses picos nos padrões DRX não correspondem às relações cúbicas entre os índices de Miller usando a lei de Bragg. Sendo assim, essa possibilidade pode ser desconsiderada. Além disso, a análise dos padrões de difração não apresentou evidências do processo de oxidação nas amostras (ver Figura 4.8). Outra evidência que corrobora para a ausência de óxidos de Gd nas amostras é o fato da curva de REX do Si(100)/Gd(50 nm)/Pt(3 nm), depositada em TA, estar devidamente ajustada aos valores de densidade nominal sem considerar óxidos nas interfaces (ver Figura 4.9 e Tabela 4.3).

Figura 4.9 – Curva de RRX (linha preta) da amostra de controle [Si(100)/Gd(50 nm)/Pt(3 nm)] depositada em TA e seu respectivo ajuste (linha vermelha).

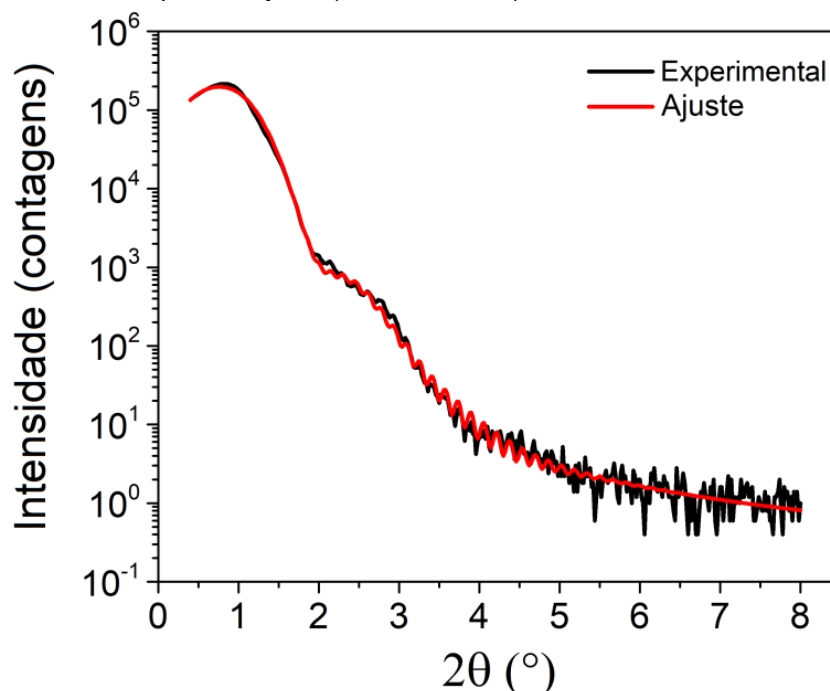


Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste da curva RRX da amostra de controle [Si(100)/Gd(50 nm)/Pt(3 nm)] depositada à temperatura ambiente.

Camada	Densidade (g/cm ³)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
Pt	21,13	5,2 (3)	0,8 (1)
Gd	7,87	49,0 (6)	1,2 (2)
Si	2.33	-	0.2 (2)

Portanto, diante dos resultados estruturais apresentados, pode-se salientar que quando T_S aumenta de TA para 673 K: (i) o eixo c dos cristalitos Gd-hcp tem um redirecionamento da direção fora do plano para a direção no plano, de maneira mais pronunciada quando a tensão de polarização é aplicada anteriormente (Amostra C); (ii) a estrutura preferencialmente orientada Gd-cfc (111) surgiu provavelmente devido à deformação compressiva do filme, de forma mais pronunciada na Amostra B depositada sem a tensão de polarização, onde a razão c_{hcp}/a_{hcp} diminuiu cerca de 0,6%; (iii) a fase Gd-cfc tende a seguir os resultados relatados na literatura [17], em que ela cresce primeiro sobre o substrato (Amostras B e C), e, acima de uma espessura crítica, haverá um efeito relaxante estrutural que favorece novamente a estabilização do Gd-hcp (no entanto, nesse trabalho, destaca-se que a maioria dos cristais de Gd-hcp tem seu eixo c paralelo ao plano do substrato a 673 K); (iv) o valor

L dos cristalitos Gd-hcp é constante dentro da barra de erro e (v) o valor L para os cristalitos Gd-cfc foi reduzido à metade quando a tensão de polarização foi aplicada.

4.2.2 Caracterização magnética

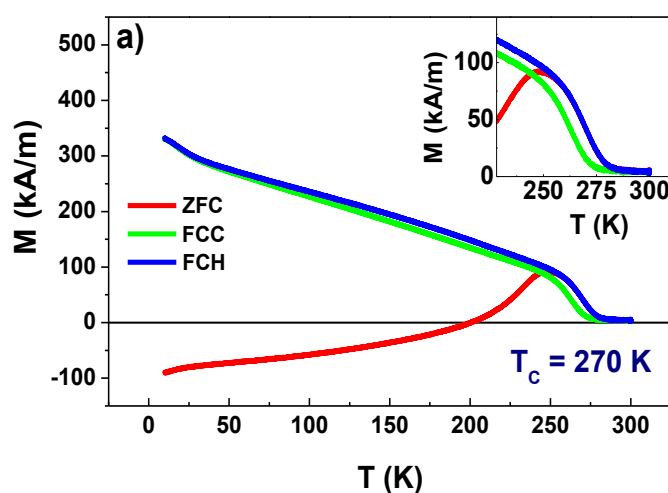
4.2.2.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante

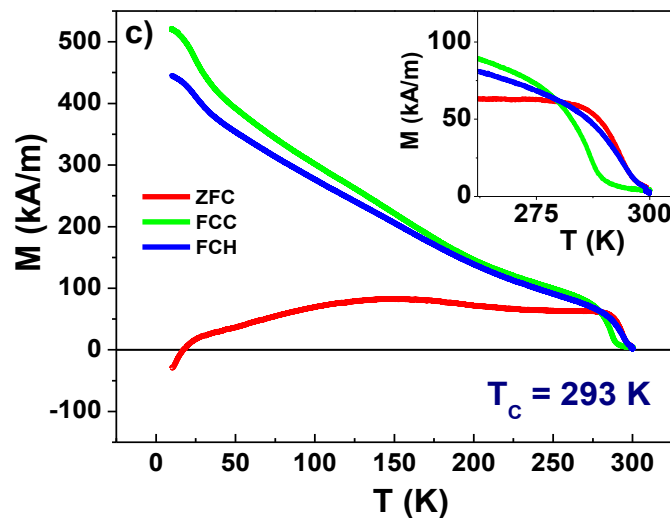
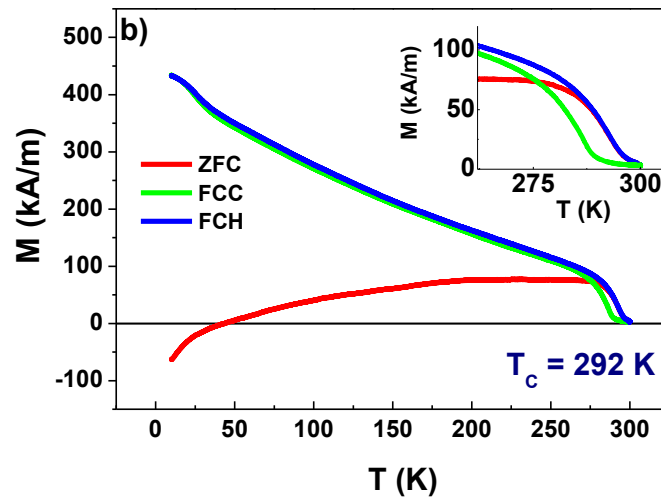
4.2.2.1.1 Curvas de magnetização em função da temperatura [M(T)]

As curvas M(T) obtidas nos procedimentos ZFC, FCC e FCH das Amostras A, B e C extraídas entre 10 e 300 K sob um campo de prova de 10 mT, estão representadas na Figura 4.10.

É possível observar que o comportamento das curvas M(T) nos protocolos térmicos FCC e FCH é semelhante para as Amostras A, B e C. A temperatura de Curie (T_C), obtida do ponto de inflexão na região da transição magnética no procedimento ZFC, foram 270 K, 292 K e 293 K para as Amostras A, B e C, respectivamente. Isso informa que T_C atinge seu valor macroscópico padrão nas amostras preparadas em T_S mais alto (673 K). Um comportamento semelhante da T_C ocorreu em amostras de Vidro/Ti/Gd/Ti após aquecimento a 673 K em ultra alto vácuo [19].

Figura 4.10 – Curvas M(T) sob os procedimentos ZFC (vermelho), FCC (azul) e FCH (verde) para a (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C. Uma histerese térmica entre FCC e FCH (ou ZFC) é claramente observada na inserção da figura.





Além disso, nota-se uma histerese térmica de aproximadamente 6(1) K entre as curvas $M(T)$, obtidas com os procedimentos térmicos FCC e FCH para todas as amostras [ver inserção da Figura 4.10 em (a), (b) e (c)]. Esse efeito térmico pode ser interpretado como consequência do efeito magnetocalórico encontrado na fase macroscópica do Gd [6-8]. No procedimento FCC, o campo magnético aplicado reduz a variação da entropia magnética (ΔS_M) dos spins desordenados do Gd (estado paramagnético) durante o resfriamento da amostra. Portanto, gera-se um aumento da variação da entropia da rede (ΔS_{rede}) que favorece um aquecimento interno da amostra, uma vez que a variação total de entropia deve ser zero ($\Delta S_T = \Delta S_M + \Delta S_{rede} = 0$) [103, 110]. Nessa condição de FCC, o ordenamento magnético da

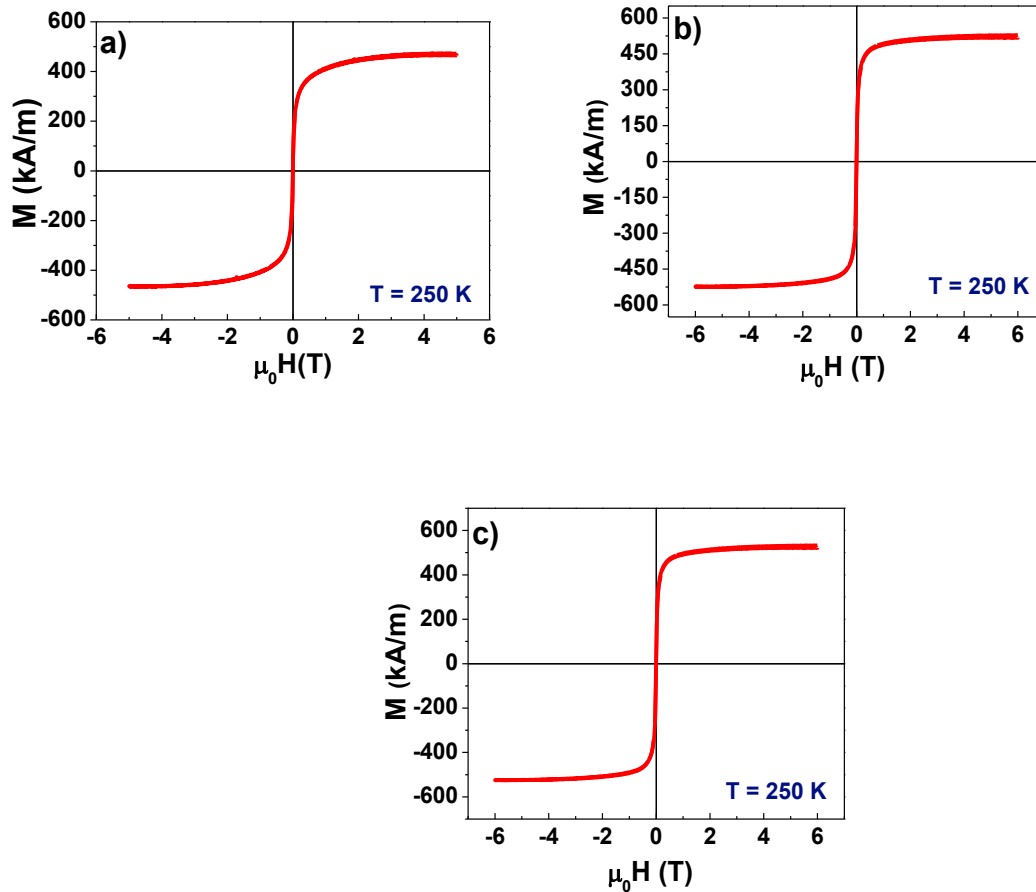
amostra acontecerá em temperatura mais baixa, devido às contribuições da variação de entropia, quando comparado com o T_C obtido no protocolo térmico FCH (ou ZFC) no qual o sistema parte de baixas (estado magneticamente ordenado) para altas temperaturas (estado magneticamente desordenado).

Ademais, vale salientar que o valor de M negativa, obtido para o processo ZFC em todas as amostras, é devido a um pequeno campo remanente aprisionado na bobina supercondutora, conforme relatado na literatura [111]. Uma vez que no PPMS mesmo após realizar o procedimento para zerar o campo no modo oscilante a partir de 2 T, realizando laços de histerese menores até chegar em $H = 0$, por termos partido de um campo positivo, sempre haverá um campo magnético remanente com sinal inverso, ou seja, negativo. Em outras palavras, na realidade, o resfriamento ocorre em um campo magnético baixíssimo negativo que o medidor do PPMS não detecta, e a magnetização não consegue reverter a 10 K sob em um $\mu_0 H$ de 0,01 T. Devido ao campo H_C (ver Figura 4.13 e sua discussão) do filme a uma dada temperatura e a outros fatores como a anisotropia, efeitos interfaciais e energia de parede de domínios. Durante o aquecimento, o campo H_C e K_{ef} diminuem facultando a reversão da magnetização. No estado paramagnético em que H_C e K_{ef} tendem a zero, as curvas ZFC e FCH se superpõem.

4.2.2.1.2 Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado [M(H)]

As curvas de histerese $M(H)$ obtidas a 250 K para campos de varredura $\mu_0 H$ de ± 5 T das Amostras A, B e C, estão representadas na Figura 4.11. Observa-se que as Amostras A, B e C apresentaram comportamento da curva $M(H)$ semelhante. Não somente, há valores do campo coercitivo muito baixo, $\mu_0 H_C = 1,6(3)$ mT, $2,0(5)$ mT, $3,4(1)$ mT, respectivamente, similares aos encontrados, por alguns autores, em filmes de Gd tensionados [112]. O valor extraído da M_S das Amostras A, B e C foi de $467(4)$ kA/m, $524(3)$ kA/m e $526(3)$ kA/m, respectivamente. Contudo, o valor reduzido de M_S também foi observado na literatura em filmes finos de Gd mais espessos (750 nm), depositados diretamente sobre substratos de Si [113]. Vale destacar que os valores de $\mu_0 H_C$ e M_S foram estimados através do seu valor médio e seu respectivo desvio padrão da média.

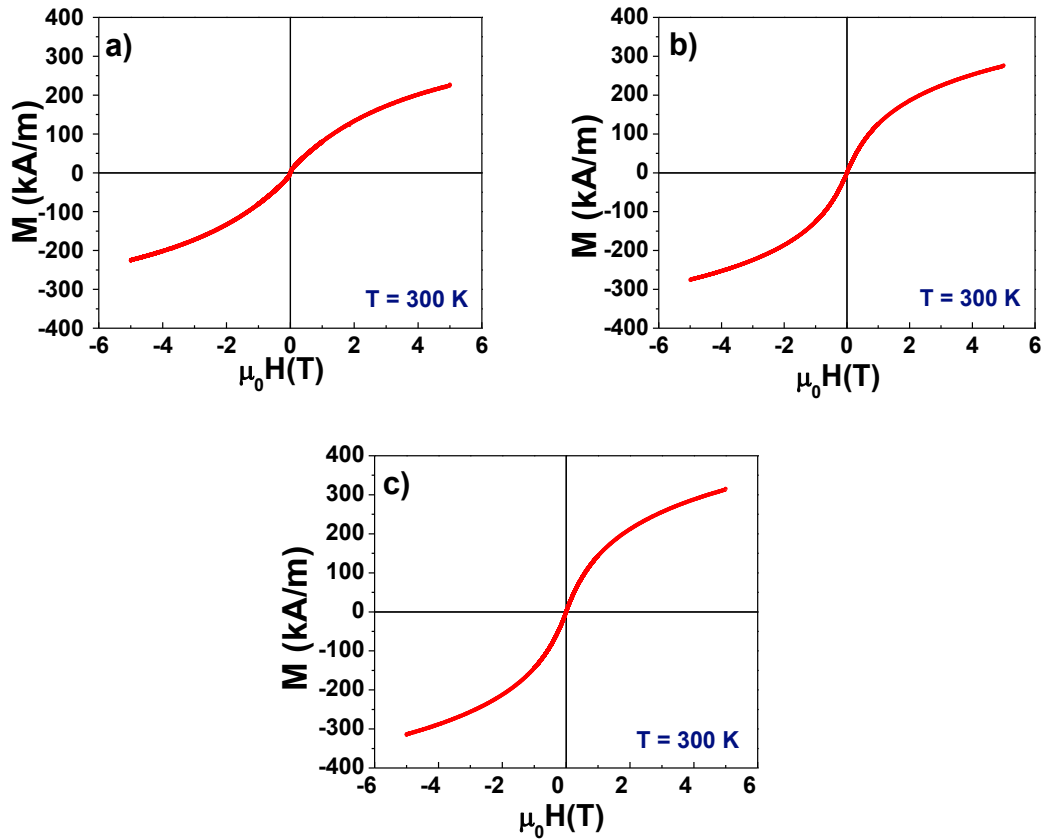
Figura 4.11 – Curvas de histerese $M(H)$ obtidas em 250 K da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C.



As curvas de histerese $M(H)$ realizadas em 300 K para campos de varredura $\mu_0 H$ de ± 5 T para as Amostras A, B e C, estão representadas na Figura 4.12.

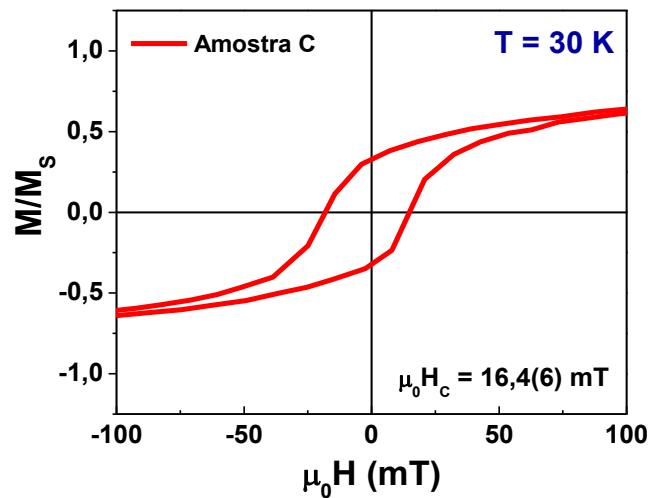
Nota-se que todas as amostras apresentaram fase paramagnética. O valor obtido da magnetização das Amostras A, B e C, em um campo de 5 T, foram respectivamente: 225(2) kA/m, 275(2) kA/m e 312(1) kA/m.

Figura 4.12 – Curvas de histerese $M(H)$ obtidas em 300 K da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C.



Para acrescentar na discussão sobre o valor da magnetização negativa, obtido no processo ZFC em todas as amostras, devido a um pequeno campo remanente aprisionado na bobina supercondutora, foi realizada uma curva de histerese $M(H)$ da Amostra C, obtida a 30 K, sob campo $\mu_0 H$ de $\pm 6 \text{ T}$. A Figura 4.13 apresenta a ampliação dessa curva e foi possível constatar que $\mu_0 H_C (30 \text{ K}) = 16,4(6) \text{ mT} > \mu_0 H_{ZFC} = 10 \text{ mT} > \mu_0 H_C (250 \text{ K}) = 3,4(1) \text{ mT}$. Sendo assim, para a Amostra C, o fato de $\mu_0 H_C (10 \text{ K}) > 16,4(6) \text{ mT}$ combinado ao efeito com K_{ef} , faz com que o campo magnético aplicado durante o ZFC (H_{ZFC}) não seja suficiente para reverter a magnetização a 10 K. Ao observar a Figura 4.10 (c), nota-se que em 250 K a magnetização já reverteu, e isso é explicado pela contribuição de outras fontes como já mencionado anteriormente (anisotropia, energia de paredes de domínios e efeitos interfaciais).

Figura 4.13 – Curva de histerese $M(H)$ da Amostra C obtida em 30 K.



4.2.2.2 Ressonância Ferromagnética

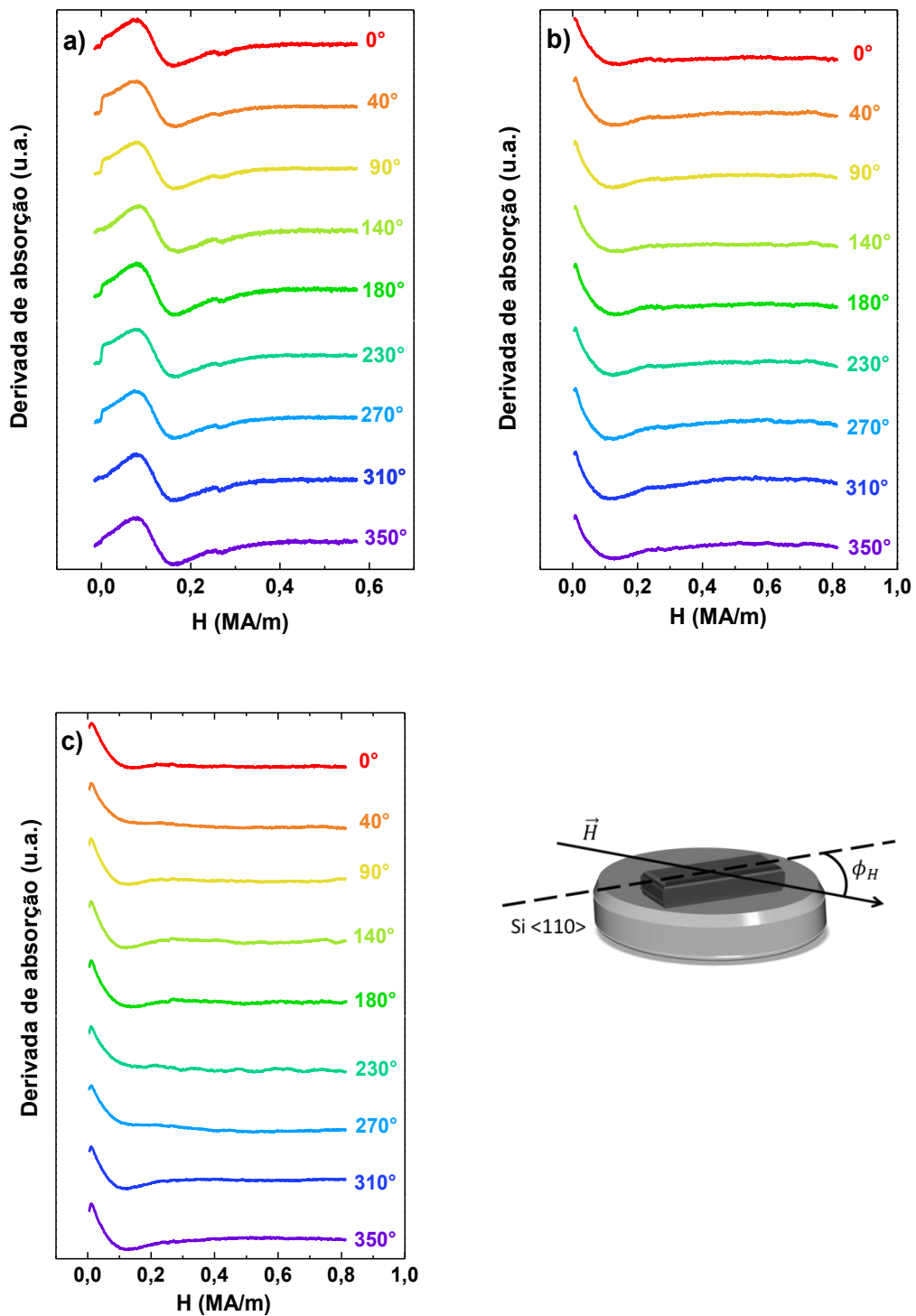
Os espectros de RFM no plano e fora do plano foram obtidos usando o Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) Bruker EMX-Plus com o campo magnético variando no intervalo de $0 \leq H \leq 1$ MA/m e obtidos na temperatura de 250K.

4.2.2.2.1 Espectros de RFM no plano

Os espectros de RFM no plano das Amostras A, B e C obtidos a 250 K em uma frequência constante de micro-ondas de 9,4 GHz, para ângulos polares ϕ_H (H paralelo à direção plana primária $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si [100]) variando de 0° a 350° são mostrados na Figura 4.14.

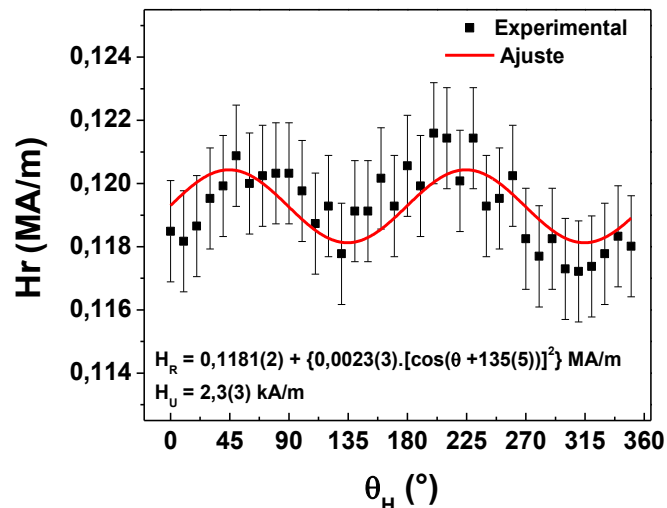
Observa-se que os espectros da Amostra A apresentam comportamento de um material ferromagnético com baixa anisotropia magnética. No entanto, devido ao fato dos espectros das Amostras B e C estarem deslocados para campos magnéticos negativos e serem muito assimétricos, não foi possível determinar os valores do campo de ressonância (H_r) e da largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}). Os valores de H_r e ΔH_{pp} da Amostra A foram extraídos a partir dos espectros usando ajustes de função de Dyson [114].

Figura 4.14 – Espectros de RFM no plano da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C obtidos a 250 K em uma frequência constante de micro-ondas de 9,4 GHz, em ângulos ϕ_H do campo magnético paralelo à direção plana primária $\langle 110 \rangle$ do substrato de Si [100]. Alguns espectros foram omitidos para não sobrecarregar a figura. Na parte inferior direita está esquematizada a variação do ângulo planar (ϕ_H) em relação ao campo magnético.



A Figura 4.15 apresenta a dependência angular do H_r da Amostra A e o respectivo ajuste utilizando as relações de dispersão de Smit-Beljers [115, 116], Equação 2.38, as condições de equilíbrio da magnetização no plano, $\theta = \frac{\pi}{2}$, e as Equações 2.35 e 2.36. De maneira que se considerou que a energia magnética livre por unidade de volume das amostras tem contribuições da energia de Zeeman, energia magnetostática e energia de anisotropia magnética planar. O valor do campo de anisotropia planar uniaxial (H_U) encontrado por meio do ajuste foi de 2,3(3) kA/m. Este valor corrobora com o baixo campo H_C obtido nas curvas $M(H)$.

Figura 4.15 – Dependência angular correspondente do campo de ressonância (H_r) da Amostra A e o respectivo ajuste utilizando as relações de dispersão de Smit-Beljers [115, 116].

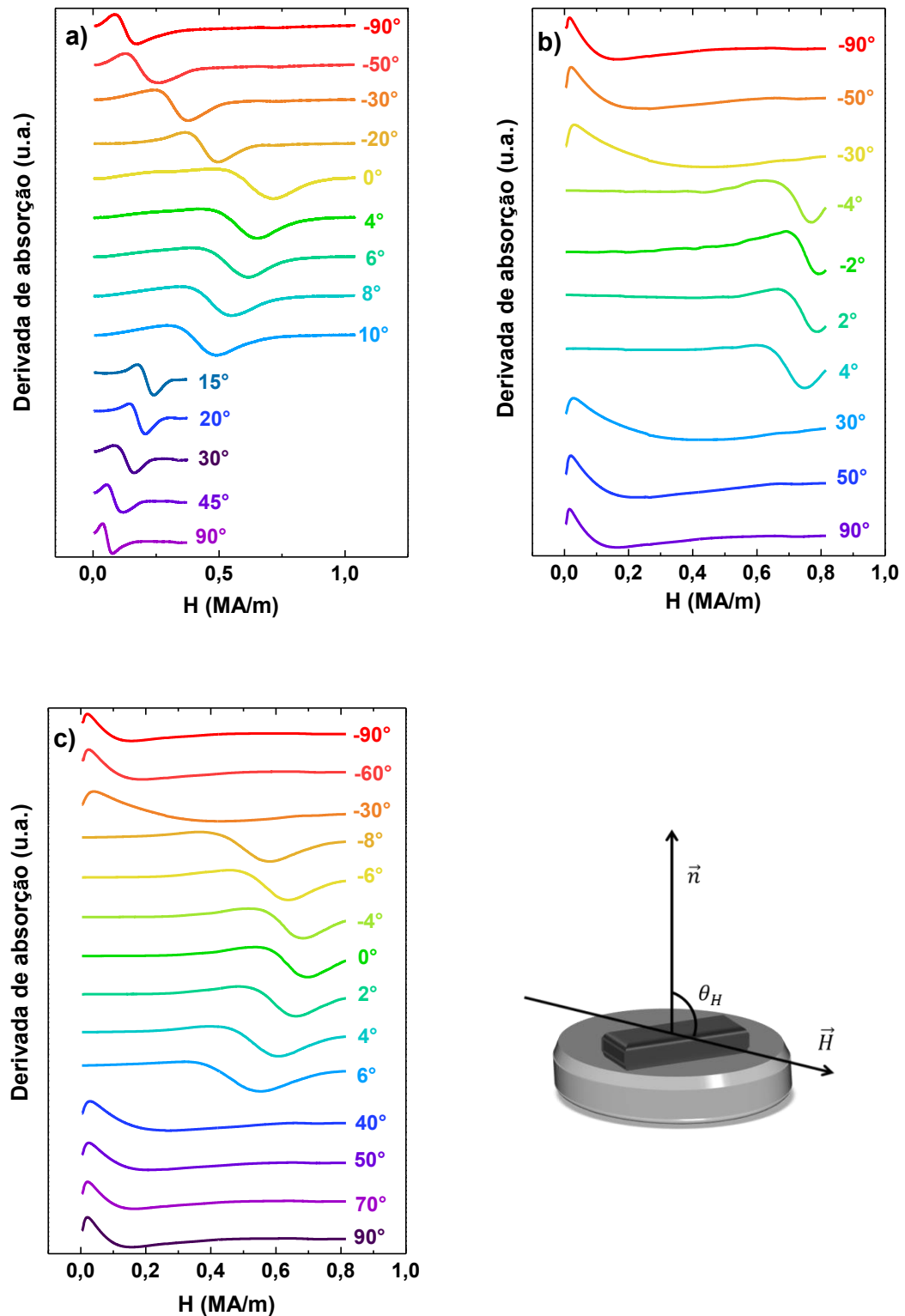


4.2.2.2 Espectros de RFM fora do plano

Os espectros de RFM fora do plano das Amostras A, B e C obtidos a 250 K em uma frequência constante de micro-ondas de 9,4 GHz, para ângulos polares θ_H variando de 0° ($H//n$) a 90° ($H \perp n$), no qual o parâmetro n é o vetor normal ao plano do filme, são mostrados na Figura 4.16.

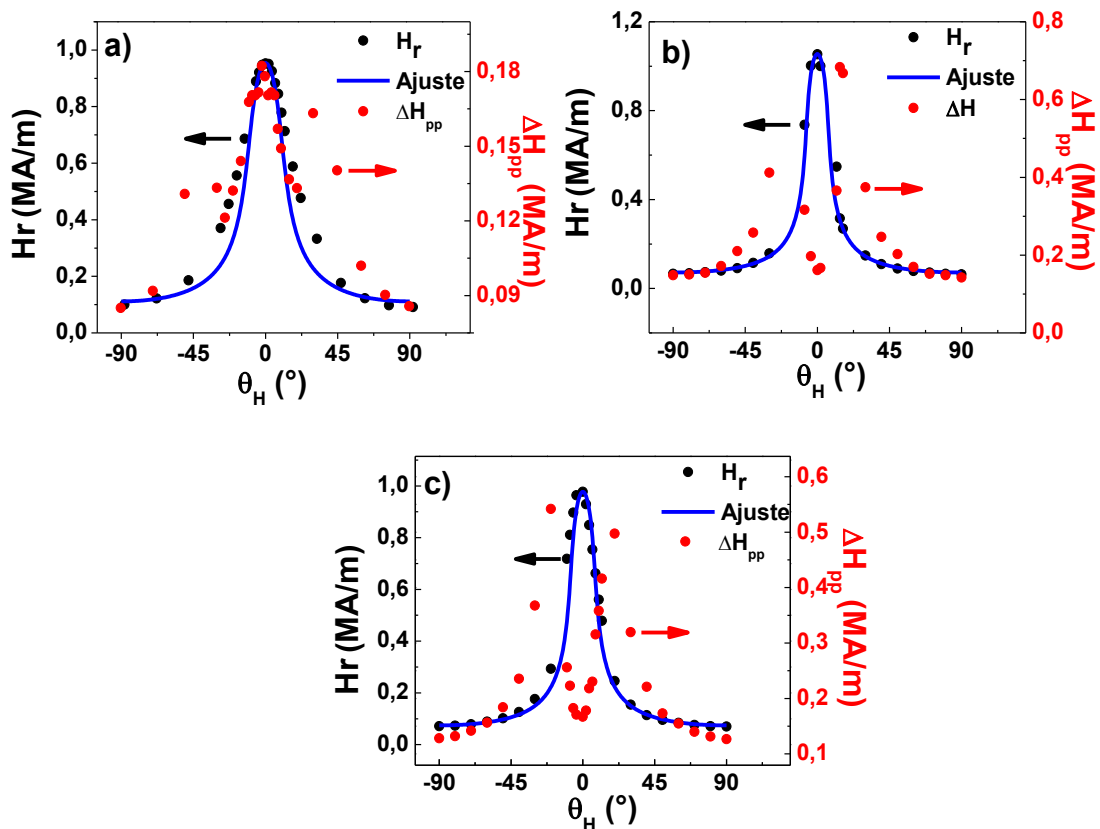
O campo de ressonância (H_r) e os valores de largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}) foram obtidos a partir dos espectros assimétricos usando ajustes de função de Dyson [114]. Foi estimado uma barra de erro média de 4 kA/m e 7 kA/m para H_r e ΔH_{pp} , respectivamente, pois foi considerado que as barras de erro fornecidas pelo ajuste foram (em alguns casos) subestimadas para espectros tão assimétricos e amplos.

Figura 4.16 – Espectros de RFM fora do plano da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C obtidos a 250 K, em uma frequência constante de micro-ondas de 9,4 GHz, em função do ângulo θ_H do \vec{H} com o vetor normal ao plano do filme. Alguns espectros foram omitidos para não sobrecarregar a figura. Na parte inferior direita está esquematizada a variação do ângulo (θ_H) em relação ao campo magnético.



Na Figura 4.17 estão dispostas a dependência angular dos campos de ressonância (H_r – círculo preto), seu ajuste (linha azul) e a largura linha pico a pico (ΔH_{pp} – círculo vermelho) das Amostras A, B e C, respectivamente.

Figura 4.17 – Dependência angular correspondente do campo de ressonância (H_r - círculo preto) e largura de linha pico a pico (ΔH_{pp} - círculos vermelhos) da (a) Amostra A, (b) Amostra B e (c) Amostra C. A linha azul representa o ajuste da variação angular do H_r usando as relações dispersivas de Smit-Beljers [115, 116].



A partir da análise dos dados de RFM, pode-se obter a anisotropia magnética efetiva das amostras de Gd, ao utilizar juntamente o valor de M_S estimado na medida de MAV. O ajuste foi realizado usando a condição de ressonância desenvolvida a partir da relação de dispersão de Smit-Beljers [115, 116], Equação 2.37, e das condições de equilíbrio da magnetização no plano, Equações 2.33, 2.34, e $\phi = \frac{\pi}{2}$. De forma que foi considerado que a energia magnética livre por unidade de volume das amostras tem contribuições da energia de Zeeman, energia magnetostática e energia de anisotropia magnética perpendicular.

Os parâmetros de RFM e M_s (estimado por MAV) obtidos para todas as amostras estão listados na Tabela 4.4. Para o fator-g de Landé foi utilizado o valor igual a 2,0, sendo esse valor determinado experimentalmente na literatura para o Gd em sua forma macroscópica [117].

Tabela 4.4 – Parâmetros RFM obtidos a partir dos ajustes da varredura angular fora do plano de H_r das Amostras A, B e C usando a relação de dispersão de Smit-Beljers [115, 116].

Amostra	M_{ef} (kA/m)	M_s (kA/m)	H_K (x10 kA/m)	K_{ef} (kJ/m ³)	K_{\perp} (kJ/m ³)
A	671(7)	467(4)	- 20(1)	- 197(4)	- 60(4)
B	812(8)	524(3)	- 29(1)	- 267(4)	- 95(5)
C	753(8)	526(3)	- 23(1)	- 249(4)	- 75(4)

Os valores negativos para K_{ef} indicam que os momentos magnéticos estão confinados no plano do filme na ausência de \vec{H} [118]. Ao considerar que os resultados de raios X sugeriram que a Amostra A é praticamente dominada pela estrutura Gd-hcp e um aumento gradual na fração da fase Gd-cfc é encontrado nas outras duas Amostras (B e C), de forma mais pronunciada para a Amostra B. Não somente, a Amostra B também apresenta a maior magnitude de K_{ef} , portanto, isso é uma forte indicação de que a estrutura Gd-cfc favorece a magnetização no plano.

É possível verificar na Figura 4.16 que as amostras apresentaram larguras de linha pico a pico (ΔH_{pp}) amplas. Observando a dependência de θ_H das Amostras A, B e C [Figura 4.17], nota-se que os valores de ΔH_{pp} variam conforme listado na Tabela 4.5, e esse efeito é frequentemente encontrado em filmes finos granulares.

Tabela 4.5 – Valores mínimos e máximos da ΔH_{pp} para as Amostras A, B e C.

Amostra	Mínimo ΔH_{pp} (kA/m)	Máximo ΔH_{pp} (kA/m)
A	85 (7)	175 (7)
B	148 (7)	684 (7)
C	128 (7)	542 (7)

É importante salientar que a largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}) é composta por componentes homogêneos e não homogêneos:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{pphom} + \Delta H_{ppnãohom} \quad (4.1)$$

A parte homogênea (ΔH_{pphom}) é devida ao mecanismo de amortecimento intrínseco da magnetização em amostras ferromagnéticas, que depende da

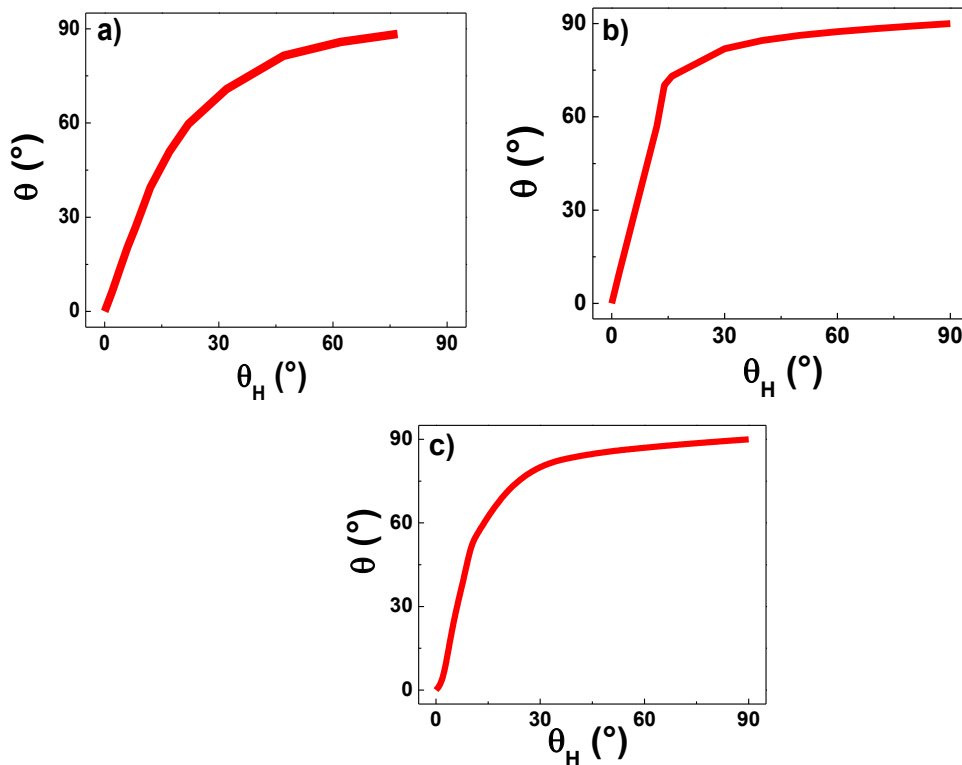
frequência de micro-ondas e do parâmetro de amortecimento de Gilbert da equação de Landau-Lifshitz [119, 120]:

$$\Delta H_{pphom} = \frac{4\pi\alpha f}{\sqrt{3}\gamma} \quad (4.2)$$

Em contrapartida, a contribuição não homogênea ($\Delta H_{ppn\grave{a}ohom}$) está relacionada com as imperfeições da amostra como, por exemplo, a dispersão nas orientações dos eixos cristalográficos entre os vários grãos da amostra fora do plano ou no plano; a não homogeneidade do campo magnético interno do material e ao processo de espalhamento de dois magnons na superfície do filme [121-123].

A dependência do ângulo da magnetização θ em função do ângulo do campo magnético θ_H (estimada pela condição de equilíbrio da magnetização) é exibida na Figura 4.18. É possível observar que ΔH_{pp} aumenta à medida que o ângulo de fase entre θ e θ_H aumenta.

Figura 4.18 – Comportamento do ângulo de magnetização θ versus o ângulo de campo aplicado θ_H das Amostras A, B e C, respectivamente.



Portanto, embora nem todas as variáveis que contribuem para ΔH_{pp} tenham sido investigadas nesse trabalho, a combinação dos resultados DRX, DRXIR e RFM leva ao fato de que o aumento de ΔH_{pp} das Amostras B e C, quando comparadas à Amostra A, têm forte contribuição de sua dispersão nas orientações cristalinas fora do plano observadas pelas técnicas DRX e DRXIR. Em outras palavras, a Amostra A é altamente orientada preferencialmente na direção Gd-hcp [002] com baixa dispersão fora do plano quando comparada às Amostras B e C. Além disso, ela não possui polimorfismo, portanto a Amostra A possui ΔH_{pp} inferior.

4.2.2.2.3 Estudo do campo de ressonância versus temperatura

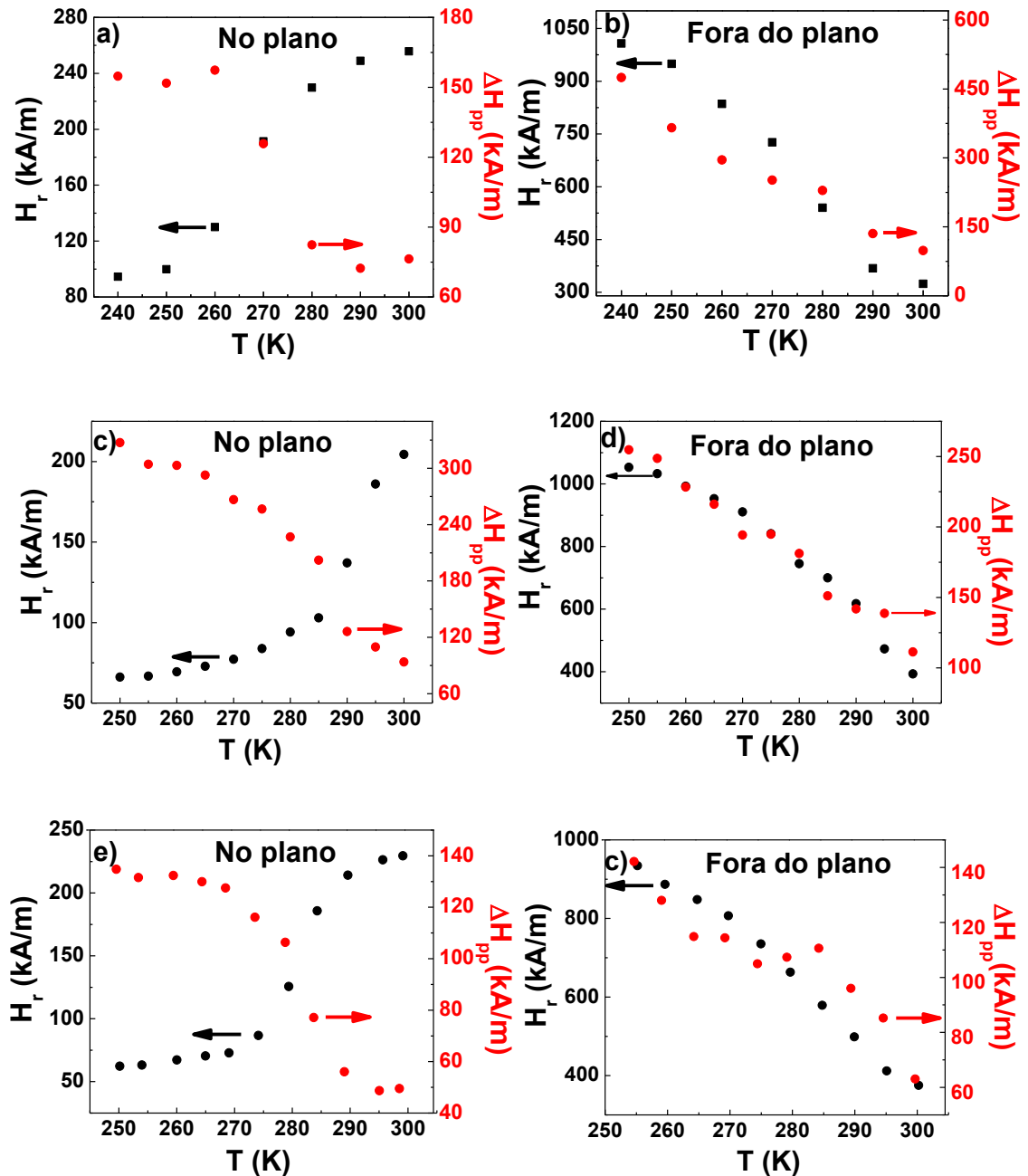
A Figura 4.19 apresenta o comportamento de H_r e ΔH_{pp} em função da temperatura para campos aplicados no plano ($\theta_H = 90^\circ$) e fora do plano ($\theta_H = 0^\circ$) para as Amostras A, B, C. O campo de ressonância e os valores de largura de linha pico a pico foram obtidos a partir dos espectros usando ajustes de função de Dyson [114].

Todas as amostras, em ambos os casos, ΔH_{pp} aumenta à medida que a temperatura diminui, mas atingem um platô no intervalo de temperatura 240 K - 260 K para a configuração no plano [Figura 4.19 (a), (c) e (e)].

Para estimativa dos valores de M_{ef} , K_{ef} e K_{\perp} , uma vez que dispomos dos parâmetros de RFM no plano e fora do plano para diferentes temperaturas, recorreremos às Equações 2.37 a 2.40.

Em todas as amostras, o valor do H_r aumenta conforme a temperatura diminui para a configuração fora do plano, e, em contrapartida, H_r diminui conforme a temperatura diminui para a configuração no plano. Esse comportamento é de se esperar uma vez que a M_{ef} tende a ser maior em baixas temperaturas. Em outras palavras, o valor da M_{ef} está diretamente correlacionado com a diferença entre os valores de H_r para as configurações fora do plano e no plano (ver Equação 2.41).

Figura 4.19 – Dependência de temperatura de H_r e ΔH_{pp} para campos aplicados no plano ($\theta_H = 90^\circ$) (a) Amostra A, (c) Amostra B e (e) Amostra C e fora do plano ($\theta_H = 0^\circ$) (b) Amostra A, (d) Amostra B e (f) Amostra C.

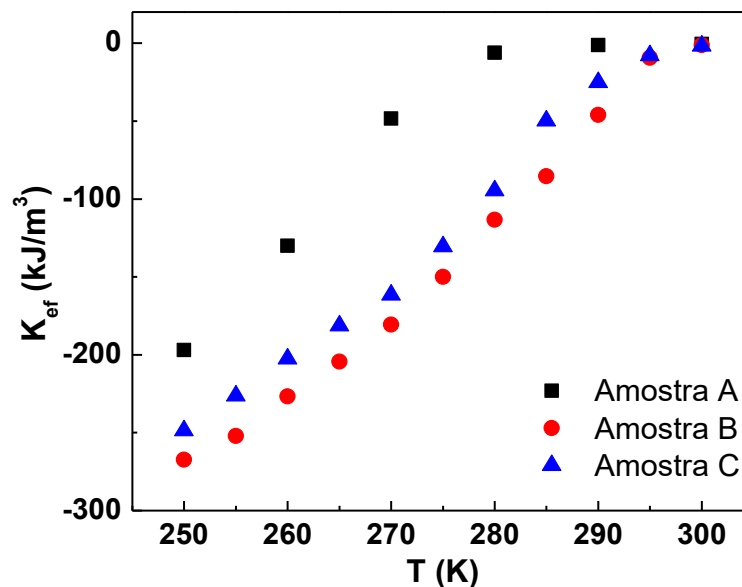


Por outro lado, conforme mostrado na Figura 4.20 o valor de K_{ef} das Amostras A, B e C em função da temperatura diminui (tornam-se mais negativos) à medida que a temperatura diminui. Dessa maneira, como apontam os resultados do RFM, K_{ef} atinge valor mais negativo para as amostras que contêm a fase Gd-cfc. Assim, a Amostra B tem o maior valor de magnitude do K_{ef} em temperaturas abaixo de 290 K,

favorecendo assim uma magnetização no plano. No entanto, a Amostra A tem o menor valor de magnitude do K_{ef} em temperaturas abaixo de 290 K, logo há um desfavorecimento da \vec{M} no plano.

As amostras B e C têm comportamento e valores de K_{ef} semelhantes. Isso se deve ao fato de apresentarem o mesmo valor de T_C e M_S (dentro da incerteza). E, conseqüentemente, o valor de K_{ef} é reduzido após o mesmo ponto (T_C). Além disso, denotam as mesmas contribuições de anisotropias de forma (dentro da incerteza).

Figura 4.20 – Dependência da constante de anisotropia efetiva em função da temperatura para as Amostras A, B e C.

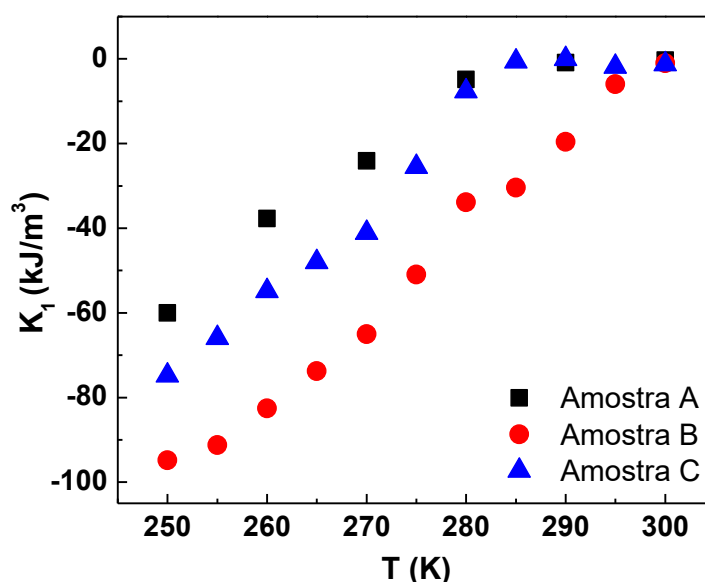


Com isso, torna-se interessante analisar o comportamento da constante de anisotropia magnética perpendicular efetiva excluindo a energia de desmagnetização (K_1) (Figura 4.21). Nesse caso, observa-se um desdobramento maior entre as Amostras B e C, informando com mais clareza o comportamento da constante de anisotropia magnética perpendicular. Portanto, o comportamento térmico encontrado para a grandeza K_{ef} pode ser explicado por, pelo menos, dois fatores: (i) o valor de $M(T)$ aumenta à medida que a temperatura diminui, em uma primeira aproximação, seguindo o comportamento tipo Brillouin e, por isso, K_{ef} torna-se mais negativo à medida que a temperatura diminui; (ii) os valores de M_S para as Amostras B e C são iguais (dentro da incerteza conforme mostrado na Tabela 4.5),

porém, são maiores que os da Amostra A e (iii) os valores de K_1 , do maior para o menor, estão relacionados à Amostra A, Amostra C e Amostra B, respectivamente (ver Figura 4.16).

Seguindo a Equação 2.41 e combinando os três fatores discutidos acima, pode-se descrever o comportamento de K_1 em função da T conforme apresentado na Figura 4.21.

Figura 4.21 – Dependência da constante de anisotropia magnética perpendicular efetiva de primeira ordem, excluindo a anisotropia de forma, (K_1) em função da temperatura para as Amostras A, B e C.



De fato, a análise torna-se mais simples se verificarmos o comportamento do parâmetro K_1 que inclui apenas as anisotropias de volume e de superfície. Logo, nota-se que a Amostra B com maior quantidade da fase Gd-cfc apresenta o valor mais negativo (maior magnitude) de anisotropia, ao passo que a Amostra A com apenas a estrutura Gd-hcp apresenta o valor menos negativo (menor magnitude). Isso indica que a fase cristalina Gd-cfc está favorecendo a anisotropia magnética no plano. Em contrapartida, isso também sugere que, caso se pretenda induzir a magnetização fora do plano em filmes ultrafinos de Gd ($\approx 4 - 8 \text{ \AA}$), crescidos diretamente sobre Si, para aumentar a contribuição da anisotropia da superfície em temperaturas na qual não há reorientação de spin (em 240 K – 290 K) e, conseqüentemente, o eixo c da estrutura Gd-hcp aponte perpendicularmente ao

plano da amostra, se deve utilizar as condições utilizadas para depositar a Amostra A.

É importante ressaltar que o polimorfismo encontrado em filmes finos de Gd é crucial para a determinação de suas propriedades magnéticas, tais como a T_C e as anisotropias magnéticas planares e perpendiculares. Além disso, o efeito de reorientação de spin encontrado na estrutura do Gd-hcp e, geralmente, relatado na literatura, pode se tornar muito complicado quando uma pequena quantidade de Gd-cfc (fase encontrada em filmes finos tensionados) está presente. Nesse caso, o polimorfismo deve ser detectado, por técnicas experimentais apropriadas, para um completo entendimento do comportamento magnético da amostra.

5. CONCLUSÕES

Nessa tese de doutorado, através do DRX e DRXIR ao comparar os filmes finos de Gd com espessura de 200 nm, verifica-se que o eixo c dos cristalitos Gd-hcp teve um redirecionamento da direção fora do plano para a direção no plano, ao aumentarmos a T_s da TA para 673 K. Isso é mais pronunciado na Amostra C quando antes da deposição dos materiais é aplicada a tensão de polarização de -50 V no substrato. Não somente, também observa-se que a estrutura Gd-cfc (111) preferencialmente orientada surgiu para amostras depositadas a 673 K devido às deformações internas do filme, efeito mais pronunciado na Amostra B. O valor da T_C é de cerca de 270 K para a Amostra A e próximo do valor macroscópico padrão do Gd de 293 K para as Amostras B e C. Ademais, uma histerese térmica de 6(1) K foi encontrada para todos os filmes de Gd e associada ao seu efeito magnetocalórico. A fase cristalina Gd-hcp é dominante na Amostra A, que por sua vez, apresenta o valor mais baixo da M_s . Mediante os espectros de RFM, a 250 K, observa-se que as amostras possuem larguras de linha muito amplas (entre 0,1 T e 0,9 T), sendo mais pronunciado na Amostra B, em que os dados de DRX e DRXIR sugerem uma quantidade mais alta da fase Gd-cfc e também uma maior dispersão nas orientações cristalinas. Além disso, o valor encontrado para o campo de anisotropia planar uniaxial da Amostra A é de 2,3(3) kA/m. Verifica-se que os valores negativos das anisotropias efetivas das três amostras, obtidas por RFM, indicam que os momentos magnéticos do gadolínio estão confinados nos planos dos filmes. A Amostra B com OPC Gd-hcp (100) e com maior quantidade da estrutura cristalina Gd-cfc apresenta a K_{ef} mais negativa. Em síntese, é de suma importância ter um cuidado especial ao analisar filmes finos de Gd em que o polimorfismo (cfc e hcp) está presente. Uma vez que a competição entre as contribuições das anisotropias magnéticas pode ser modificada completamente dependendo da orientação do eixo c do Gd-hcp em relação ao plano da amostra e da proporção da estrutura Gd-cfc.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para metas futuras vale ressaltar que a competição entre as contribuições das anisotropias magnéticas pode ser modificada completamente dependendo da orientação do eixo c do Gd-hcp em relação ao plano da amostra e da proporção da estrutura Gd-cfc. Assim, na Figura 4.17 observa-se que a largura de linha pico a pico da Amostra A apresenta seu máximo em $\theta = 0^\circ$, ao passo que nas Amostras B e C em $\theta = 0^\circ$, a largura de linha pico a pico está reduzida drasticamente. Além disso, como a reorientação de spin inicia-se próximo de 240 K em sistema de Gd macroscópico, surge o seguinte questionamento: para esse sistema de estudo será que o eixo c do Gd-hcp terá reorientação? E, se tiver, começará a se reorientar exatamente em 240 K? Importante realizar essa investigação, tendo em vista que caso esse sistema apresente a reorientação de spin, na Amostra A o eixo c do Gd-hcp se direcionará para o plano do filme e, dessa forma, será difícil magnetizar fora do plano. Em contrapartida, nas amostras B e C, o eixo c do Gd-hcp sairá do plano e se direcionará para próximo da perpendicular, deste modo será mais fácil magnetizar na perpendicular. Entretanto, como a anisotropia de forma contribui para uma magnetização planar, para estudar este processo de reorientação, se faz necessário crescer no *Magnetron Sputtering* mais amostras com espessuras mais finas de Gd, para aumentar a anisotropia de superfície e induzir uma magnetização fora do plano, além de realizar varreduras tanto no MAV quanto no RFM abaixo de 240 K.

7. REFERÊNCIAS

1. Castor, S.B. and J.B. Hedrick, *Rare earth elements*. Industrial minerals and rocks, 2006. 7: p. 769-792.
2. Smith, W.F. and J. Hashemi, *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. 2013: Amgh Editora.
3. Zhang, Y.-Z., et al., *Structural properties and crystal orientation of polycrystalline Gd films*. Rare Metals, 2017: p. 1-6.
4. Errandonea, D., et al., *Structural studies of gadolinium at high pressure and temperature*. Physical Review B, 2007. 75(1): p. 014103.
5. Chen, C.-W., *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*. 2013: Courier Corporation.
6. Bouchekara, H.R.E.H., et al., *Multiphysics modeling of a magnetic refrigeration system based on superconductors*. Progress In Electromagnetics Research M, 2012. 23: p. 229-247.
7. Koshkid'ko, Y.S., et al., *Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. 433: p. 234-238.
8. Liu, W., et al., *A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen*. Applied Materials Today, 2022. 29: p. 101624.
9. Kim, Y., et al., *Reclaiming Power Potential from Low Temperature Waste Heat by Thermomagnetic Heat Engines*. Energies, 2022. 15(8): p. 2817.
10. Scheunert, G., et al., *Magnetization of 2.6 T in gadolinium thin films*. Applied Physics Letters, 2012. 101(14): p. 142407.
11. Ward, C., et al., *Realizing a high magnetic moment in Gd/Cr/FeCo: The role of the rare earth*. Applied Physics Letters, 2013. 102(9): p. 092403.
12. Scheunert, G., et al., *Influence of strain and polycrystalline ordering on magnetic properties of high moment rare earth metals and alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. 47(41): p. 415005.
13. Yi, J.-H., *Development of samarium-cobalt rare earth permanent magnetic materials*. Rare Metals, 2014. 33(6): p. 633-640.
14. Hussain, A. and T. Al-Bassam, *Effects of deposition parameters on the structure of thin gadolinium films*. Thin Solid Films, 1979. 59(1): p. 77-89.

15. Dan'Kov, S.Y., et al., *Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium*. Physical Review B, 1998. 57(6): p. 3478.
16. Yamada, Y., et al., *The Curie temperature dependence on preparation conditions for Gd thin films*. Thin Solid Films, 2004. 459(1-2): p. 191-194.
17. Bertelli, T., et al., *Ferromagnetic properties of fcc Gd thin films*. Journal of Applied Physics, 2015. 117(20): p. 203904.
18. Kumar, N.P., et al. *Structural, magnetic and magnetocaloric properties of sputtered Gd films*. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing LLC.
19. Svalov, A., et al. *Structure evolution and magnetic properties of annealed nanoscale Gd/Ti multilayers*. in *EPJ Web of Conferences*. 2013. EDP Sciences.
20. Basha, M., et al., *Interface induced magnetic properties of Gd/Co heterostructures*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018. 20(33): p. 21580-21589.
21. Marczyńska, A., et al., *Hydrogen absorption in Gd thin films*. Acta Physica Polonica A, 2018. 133(3): p. 624-627.
22. Yue, M., et al., *Preparation, microstructure, and magnetic properties of bulk nanocrystalline Gd metal*. Applied Physics Letters, 2006. 89(23).
23. Döbrich, F., et al., *Grain-boundary-induced spin disorder in nanocrystalline gadolinium*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. 21(15): p. 156003.
24. Hsu, C.-J., et al., *Magnetic anisotropy in nanostructured gadolinium*. Journal of Applied Physics, 2012. 111(5).
25. Chizhov, P., A. Kostigov, and V. Petinov, *Structure and magnetic properties of rare earth small particles*. Solid State Communications, 1982. 42(4): p. 323-326.
26. Liu, X., et al., *Microstructure and magnetic properties of graphite-coated Gd nanocapsules*. Applied Physics Letters, 2009. 94(10).
27. Lu, N., X. Song, and J. Zhang, *Microstructure and fundamental properties of nanostructured gadolinium (Gd)*. Materials Letters, 2009. 63(12): p. 1089-1092.

28. Farle, M., et al., *Thickness-dependent Curie temperature of Gd (0001)/W (110) and its dependence on the growth conditions*. Physical Review B, 1993. 47(17): p. 11571.
29. Aspelmeier, A., F. Gerhardter, and K. Baberschke, *Magnetism and structure of ultrathin Gd films*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1994. 132(1-3): p. 22-30.
30. CD, J., *Magnetocrystalline anisotropy of gadolinium*. Journal of the Physical Society of Japan, 1962. 17(8): p. 1310-1310.
31. Corner, W., W. Roe, and K. Taylor, *The magnetocrystalline anisotropy of gadolinium*. Proceedings of the Physical Society, 1962. 80(4): p. 927.
32. Milstein, F. and L.B. Robinson, *Direction of easy magnetization in gadolinium*. Physical Review, 1969. 177(2): p. 904.
33. André, G., et al., *Temperature dependence of surface and volume anisotropy in GdW (110)*. Surface Science, 1995. 326(3): p. 275-284.
34. O'Handley, R.C., *Magnetic Materials*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R.A. Meyers, Editor. 2003. p. 919-944.
35. Dumesnil, K. and S. Andrieu, *Epitaxial magnetic layers grown by MBE: Model systems to study the physics in nanomagnetism and spintronic*. Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production, 2012: p. 487.
36. Cardoso, V.F., et al., *Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications*. Advanced healthcare materials, 2018. 7(5): p. 1700845.
37. Atrak, K., A. Ramazani, and S.T. Fardood, *Eco-friendly synthesis of MgO. 5NiO. 5Al_xFe_{2-x}O₄ magnetic nanoparticles and study of their photocatalytic activity for degradation of direct blue 129 dye*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. 382: p. 111942.
38. Tran, N. and T.J. Webster, *Magnetic nanoparticles: biomedical applications and challenges*. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(40): p. 8760-8767.
39. Machado, K.D., *Teoria do Eletromagnetismo*. Vol. 2. 2002, Ponta Grossa - PR.
40. O'handley, R.C., *Modern magnetic materials: principles and applications*. 1999.

41. Kumar, A. and A. Arockiarajan, *Evolution of nonlinear magneto-elastic constitutive laws in ferromagnetic materials: A comprehensive review*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022. 546: p. 168821.
42. Eckertová, L., *Physics of Thin Films*. 1977.
43. Rezende, S.M., *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2004: Editora Livraria da Física.
44. Guimarães, A.P. and I. Oliveira, *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009: p. 22.
45. Cullity, B. and C. Graham, *Introduction to Magnetic Materials, A John Wiley & Sons. Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2009. 361.
46. Lone, I.H., et al., *Multiferroic ABO₃ transition metal oxides: a rare interaction of ferroelectricity and magnetism*. Nanoscale research letters, 2019. 14(1): p. 1-12.
47. Kittel, C., *Introdução À Física Do Estado Sólido*. 2000: Grupo Gen-LTC.
48. Coey, J.M., *Magnetism and magnetic materials*. 2010: Cambridge university press.
49. Dieny, B., et al., *Spin-valve effect in soft ferromagnetic sandwiches*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1991. 93: p. 101-104.
50. Berkowitz, A. and K. Takano, *Exchange anisotropy—a review*. Journal of Magnetism and Magnetic materials, 1999. 200(1-3): p. 552-570.
51. Rudziński, W. and J. Barnaś, *Tunnel magnetoresistance in ferromagnetic junctions: Tunneling through a single discrete level*. Physical Review B, 2001. 64(8): p. 085318.
52. Sugahara, S. and J. Nitta, *Spin-transistor electronics: An overview and outlook*. Proceedings of the IEEE, 2010. 98(12): p. 2124-2154.
53. Jensen, P. and K. Bennemann, *Surface and thin film magnetization of transition metals*. Langmuir, 1996. 12(1): p. 45-50.
54. Von Sovskii, S.V.e., *Ferromagnetic resonance: the phenomenon of resonant absorption of a high-frequency magnetic field in ferromagnetic substances*. 2016: Elsevier.
55. Visintin, A., *On Landau-Lifshitz'equations for ferromagnetism*. Japan journal of applied mathematics, 1985. 2: p. 69-84.

56. Griffiths, J.H., *Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals*. Nature, 1946. 158(4019): p. 670-671.
57. Kittel, C., *Interpretation of anomalous Larmor frequencies in ferromagnetic resonance experiment*. Physical Review, 1947. 71(4): p. 270.
58. Lifshitz, L.D.L.a.E.M., *On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies*. Phys. Z. Sowjetunion, 8, 153-164, 1935.
59. Montoya, E., et al., *Broadband ferromagnetic resonance system and methods for ultrathin magnetic films*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2014. 356: p. 12-20.
60. Rezende, S.M., *Fundamentals of magnonics*. Vol. 969. 2020: Springer.
61. Farle, M., *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*. Reports on progress in physics, 1998. 61(7): p. 755.
62. Smit, J. and H. Beljers, *Philips Research Repts*. 1955.
63. Nascimento, V.P., *Estudo das Interfaces Nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2005.
64. Barreto, P.G., *Estudo do Fenômeno de Exchange bias em Tricamadas NiFe/FeMn/Co*. 2014.
65. Sousa, M.A.d., *Estudo por ressonância ferromagnética das anisotropias uniaxial e unidirecional em bicamadas e tricamadas magnéticas*. 2009.
66. Miyazaki, T. and H. Jin, *The physics of ferromagnetism*. Vol. 158. 2012: Springer Science & Business Media.
67. Bland, J.A.C., *Ultrathin Magnetic Structures I: An Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties*. Vol. 1. 1994: Springer Science & Business Media.
68. Chikazumi, S., S. Chikazumi, and C.D. Graham, *Physics of ferromagnetism*. 1997: Oxford University Press.
69. Haines, W.G., *Anisotropy in thin-film media—origins and applications*. Journal of applied physics, 1987. 61(8): p. 3497-3502.
70. Goryunov, Y.V., et al., *FMR studies of magnetic properties of Co and Fe thin films on Al₂O₃ and MgO substrates*. Journal of Applied Physics, 1994. 76(10): p. 6096-6098.

71. Getzlaff, M., *Fundamentals of magnetism*. 2007: Springer Science & Business Media.
72. Özgür, Ü., Y. Alivov, and H. Morkoç, *Microwave ferrites, part 1: fundamental properties*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009. 20(9): p. 789-834.
73. Mendes, J.B.S., et al., *Possible interplay between intrinsic and extrinsic ferromagnetic damping mechanisms*. *IEEE transactions on magnetics*, 2010. 46(6): p. 2293-2296.
74. Morrish, A.H., *The physical principles of magnetism*. 2001.
75. Baptista, A., et al., *On the physical vapour deposition (PVD): Evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications*. *Procedia Manufacturing*, 2018. 17: p. 746-757.
76. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. *Vacuum*, 2000. 56(3): p. 159-172.
77. Maurya, D., A. Sardarinejad, and K. Alameh, *Recent developments in RF Magnetron sputtered thin films for pH sensing applications—an overview*. *Coatings*, 2014. 4(4): p. 756-771.
78. Glang, R. and L.I. Maissel, *Handbook of thin film technology*. 1970: McGraw-Hill Book Company.
79. Behrisch, R., *Sputtering by Particle Bombardment I*, ed. T.I.A. Physics. Vol. 47. 1981: Springer-Verlag Berlin Heidelberg
80. Maissel, L.I., *The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering*, ed. P.o.T. Films. Vol. 3. 1996: Academic Press
81. Kim, T.H. and G.Y. Yeom, *A review of inductively coupled plasma-assisted magnetron sputter system*. *Applied Science and Convergence Technology*, 2019. 28(5): p. 131-138.
82. Sarkar, J., *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*. 2010: William Andrew.
83. Krohling, A.C., *Manipulação das Direções de Anisotropias Magnéticas em Válvulas de Spin Depositadas em Incidência Oblíqua*. 2019, Universidade Federal do Espírito Santo.

84. Freitas, T., *Filmes finos supercondutores de Nb e híbridos Nb/[Co/Pd]: nanoestruturação e caracterização estrutural, magnética e transporte elétrico*. 2017.
85. Maissel, L.I. and R. Glang, *Handbook of thin film technology McGraw-Hill*. New York, 1970: p. p12-21.
86. Elzo, M., et al., *X-ray resonant magnetic reflectivity of stratified magnetic structures: Eigenwave formalism and application to a W/Fe/W trilayer*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2012. 324(2): p. 105-112.
87. MacDonald, C. and W. Gibson, *Applications and advances in polycapillary optics*. X-Ray Spectrometry: An International Journal, 2003. 32(3): p. 258-268.
88. Mallick, B., *X-ray diffraction analysis of polymeric solid using Bragg-Brentano geometry*. Int. J. Mater. Chem. Phys, 2015. 1: p. 265-270.
89. Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*. 1956: Addison-Wesley Publishing.
90. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics, Cornell University*. 1976, Saunders College Publishing, Harcourt Brace Jovanovich College Publishers
91. Colombi, P., et al., *Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment*. Journal of Applied Crystallography, 2008. 41(1): p. 143-152.
92. Veldhuis, S.A., et al., *A facile method for the density determination of ceramic thin films using X-ray reflectivity*. Journal of sol-gel science and technology, 2014. 71: p. 118-128.
93. Belova, V., et al., *Employing surface curvature for spatially resolved X-ray reflectivity: graphene domains on liquid copper*. Advanced Materials Interfaces, 2023: p. 2300053.
94. Mandić, V., et al., *Utilization of conventional PXRD apparatus for characterization of thin-films using reconsidered equations for XRR*. Surfaces and Interfaces, 2023. 36: p. 102554.
95. Silva, A.M.d.P., *Instrumentação para produção e caracterização de filmes finos nanoestruturados*. 2002, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
96. van der Lee, A., *Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications*. Solid State Sciences, 2000. 2(2): p. 257-278.

97. Parratt, L.G., *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*. Physical review, 1954. 95(2): p. 359.
98. Takeuchi, A.Y., *Técnicas de medidas magnéticas*. Editora livraria da Física, 2010.
99. Celinski, Z., K. Urquhart, and B. Heinrich, *Using ferromagnetic resonance to measure the magnetic moments of ultrathin films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997. 166(1-2): p. 6-26.
100. Yalçın, O., *Ferromagnetic Resonance: Theory and Applications*. 2013: BoD–Books on Demand.
101. Arias, R. and D. Mills, *Extrinsic contributions to the ferromagnetic resonance response of ultrathin films*. Physical review B, 1999. 60(10): p. 7395.
102. Bertrand, P., *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*. 2020: Springer.
103. Alves, A., et al., *Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler alloy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. 43(34): p. 345001.
104. Morozkin, A., *Gd–Co–Ge system at 870/1070 K*. Intermetallics, 2012. 25: p. 136-138.
105. Klemm, W. and H. Bommer, *Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1937. 231(1-2): p. 138-171.
106. Curzon, A. and H. Chlebek, *The observation of face centred cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1973. 3(1): p. 1.
107. Ward, C., et al., *Realizing a high magnetic moment in Gd/Cr/FeCo: The role of the rare earth*. Applied Physics Letters, 2013. 102(9).
108. Scheunert, G., et al., *Magnetization of 2.6 T in gadolinium thin films*. Applied Physics Letters, 2012. 101(14).
109. Saiki, A.I., Nobuo ; Mizutani, Nobuyasu et al., *STRUCTURAL CHANGE OF C-RARE EARTH SESQUIOXIDES Yb₂O₃ AND Er₂O₃ AS A FUNCTION OF TEMPERATURE*. In: *Yogyo Kyokai Shi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1985. 93: p. 649-654.

110. Passamani, E., et al., *In γ -Fe₂MnGa Heusler alloy do Fe and Mn sublattices magnetically couple parallel or antiparallel at low temperatures?* Journal of Alloys and Compounds, 2015. 628: p. 164-169.
111. Kumar, N. and A. Sundaresan, *On the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process.* Solid State Communications, 2010. 150(25-26): p. 1162-1164.
112. Pang, A., A. Berger, and H. Hopster, *Magnetization behavior of thick epitaxial Gd (0001) films on W (110).* Physical Review B, 1994. 50(9): p. 6457.
113. Kumar, N.P., et al. *Structural, magnetic and magnetocaloric properties of sputtered Gd films.* in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing.
114. Popovych, V., et al., *Dyson line and modified Dyson line in the EPR measurements.* Nukleonika, 2015. 60(3, part 1): p. 385--388.
115. Chappert, C., et al., *Ferromagnetic resonance studies of very thin cobalt films on a gold substrate.* Physical Review B, 1986. 34(5): p. 3192.
116. Naik, R., et al., *Ferromagnetic-resonance studies of epitaxial Ni, Co, and Fe films grown on Cu (100)/Si (100).* Physical Review B, 1993. 48(2): p. 1008.
117. Ogata, Y., et al., *Gyroscopic g factor of rare earth metals.* Applied Physics Letters, 2017. 110(7).
118. Johnson, M., et al., *Magnetic anisotropy in metallic multilayers.* Reports on Progress in Physics, 1996. 59(11): p. 1409.
119. Bland, A., B. Heinrich, and J. Bland, *Ultrathin Magnetic Structures II: Measurement Techniques and Novel Magnetic Properties.* Vol. 2. 1994: Springer Science & Business Media.
120. Figueiredo, L., et al., *Uncovering magnetic properties of NiFe/WTi multilayers by FMR and SWR analyses.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020. 498: p. 166183.
121. Platow, W., et al., *Correlations between ferromagnetic-resonance linewidths and sample quality in the study of metallic ultrathin films.* Physical Review B, 1998. 58(9): p. 5611.
122. Yuan, S., et al., *Interfacial effects on magnetic relaxation in Co/Pt multilayers.* Physical Review B, 2003. 68(13): p. 134443.

123. Alayo, W., et al., *Oscillations of the ferromagnetic resonance linewidth and magnetic phases in Co/Ru superlattices*. Physical Review B, 2008. 78(13): p. 134417.