

Filmes multicamadas são depositados alternando-se camadas nanométricas (1 a 20 nm) com diferentes propriedades. Esta alternância de características permite obter propriedades sinérgicas, as quais não são possíveis de serem obtidas em materiais convencionais. No caso de multicamadas magnéticas propriedades diferenciadas nas áreas de micromagnetismo, magnetoeletrônica, magnetoóptica, magnetorresistência e efeito magnetocalórico são obtidas por efeitos de dimensões reduzidas, assim como por efeitos de interface. No presente trabalho, filmes multicamadas de gadolínio (Gd) e nitreto de gadolínio (GdN) foram depositados com diferentes arranjos de espessuras para investigar os efeitos da proporção de GdN na variação isotérmica da entropia magnética (ΔS). Os filmes multicamadas Gd/GdN foram depositados por *grid-assisted magnetron sputtering* reativo sobre substratos de silício (Si) em temperatura ambiente e em 300 °C. Filmes com espessura total da ordem de 200 nm foram obtidos através da interposição de camadas de Gd e GdN com espessuras entre 10 nm e 20 nm. Medidas de magnetização em função da temperatura, com campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra, mostram que o ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos das amostras multicamadas diminuem em relação aos filmes de Gd puro. Porém, quando há a formação de camadas de GdN, uma transição de fase magnética adicional ocorre em torno de 75 K, além da transição próxima a 260 K, observada em filmes de Gd puro. O valor do máximo em 75 K é maior que o do localizado em 260 K para filmes com maior concentração de GdN. Portanto, a modulação Gd/GdN, com espessura de camadas entre 10 nm e 20 nm, é um parâmetro determinante para o controle da intensidade de ΔS e para o controle da faixa de temperatura em que esta variação será máxima.

Orientador: Luis Cesar Fontana

Coorientador: Julio César Sagás

JOINVILLE, 2019

ANO
2019

FRANCISCO ALFARO | VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA DE
FILMES FINOS MULTICAMADAS EM Gd/GdN



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA DE FILMES FINOS MULTICAMADAS EM Gd/GdN

FRANCISCO ALFARO

JOINVILLE, 2019

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS
TECNOLÓGICAS – CCT UDESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PGCEM**

FRANCISCO ALFARO

**VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA
MAGNÉTICA DE FILMES FINOS MULTICAMADAS
EM Gd/GdN**

JOINVILLE, 2019

FRANCISCO ALFARO

**VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA DE FILMES FINOS
MULTICAMADAS EM Gd/GdN**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Luis Cesar Fontana

Coorientador: Julio César Sagás

JOINVILLE

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

ALFARO, FRANCISCO
VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA
DE FILMES FINOS MULTICAMADAS EM Gd/GdN /
FRANCISCO ALFARO. -- 2019.
108 p.

Orientador: Luis César Fontana
Coorientador: Julio César Sagás
Tese (doutorado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina,
Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação ,
Joinville, 2019.

1. Filmes finos multicamadas. 2. Nitreto de gadolínio. 3.
Gadolínio. 4. Magnetização. 5. Variação isotérmica da entropia
magnética. I. Fontana, Luis César. II. Sagás, Julio César. III.
Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências
Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação . IV. Título.

**Variação Isotérmica da Entropia Magnética de Filmes Finos Multicamadas em
Gd/GdN**

por

Francisco Alfaro

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de

DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Área de concentração “Ciência e Engenharia de Materiais”
e aprovada em sua forma final pelo

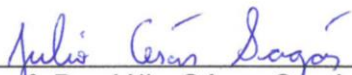
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.



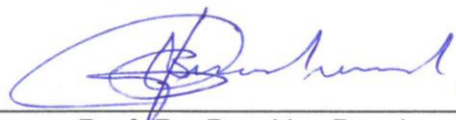
Prof. Dr. Luis César Fontana
CCT/UDESC(Orientador/Presidente)



Prof. Dr. Alexandre Werner Arins
IFSC-Joinville
Membro da Banca Examinadora



Prof. Dr. Júlio César Sagás
CCT/UDESC(Coorientador)
Membro da Banca Examinadora



Prof. Dr. Ben Hur Bernhard
CCT/UDESC
Membro da Banca Examinadora



Prof. Dr. Dante Homero Mosca Júnior
UFPR-Curitiba
Membro da Banca Examinadora



Profa. Dra. Daniela Becker
CCT/UDESC
Membro da Banca Examinadora

Joinville,SC, 26 de abril de 2019.

Ao amor da minha vida, Grasi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha esposa Grasi por todo apoio, conversas, companheirismo inigualável e acima de tudo pelo amor.

Agradeço minhas primas Deli e Nora por me trazerem paz e serem os maiores exemplos de humanidade que conheço pessoalmente.

Agradeço meu sobrinho Rafael e seus pais Marcia e Edward, pelo incentivo e pelos ótimos momentos juntos.

Agradeço meu orientador professor Dr. Luis César Fontana pela valiosa orientação, indagações e boa vontade em conversar e discutir sobre a pesquisa e sobre a vida.

Um agradecimento especial ao meu coorientador professor Dr. Julio César Sagás por estar sempre disposto a discutir sobre Física, por falar muito com poucas palavras, por ter aceitado esse desafio e pelas conversas na volta para casa.

Agradeço meus pais, Vilma da Silva Alfaro e José Alfaro, mesmo não estando mais presentes em corpo, as lembranças, o carinho, o amor e a educação que me deram foi o combustível indispensável em toda minha jornada acadêmica.

Agradeço o Laboratório de Caracterização de Materiais (LabMat) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pelas medidas de difração de raios-X.

Agradeço o Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LabCAM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis pelas medidas de magnetização, em especial aos Professores Dr. André Avelino Pasa e Dr. Fabrício Luiz Fanta por me receberem bem e por toda ajuda prestada a essa pesquisa.

Agradeço à empresa CEITEC S.A pela doação das lâminas de silício.

Pelo apoio financeiro e estrutural, sou grato à Universidade do Estado de Santa Catarina e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Agradeço os professores Dr. Abel André Cândido Recco, Dra. Daniela Becker e Dr. Enori Gemelli pelas ótimas aulas e Dr. Ben Hur Bernhard pelas discussões e apoio.

Agradeço ao professor Dr. Joe Trodahl por me receber num sábado pela manhã em suas férias para discutir sobre nitreto de gadolínio, me apresentar o laboratório da Universidade de Victoria e estar sempre disposto a trocar alguns e-mails para discutir sobre Ciência.

Deixo um agradecimento aos colegas do Laboratório de Plasma pelas conversas, pró-atividades e ajudas a mim prestadas, em especial: Sthefany Selhorst, Júlia Karnopp, Thais

Macedo Vieira, Teresa Tromm Steffen, Paula Fin, Rafael Bona, Marcus Vinícius Florêncio Schoroeder e Deivison Daron Paim.

Durante a caminhada tive muito apoio de meus amigos e agradeço à Maiko Becker, Carini Coelho, Thiago Bazzo, Poliana Bazzo, Douglas Nascimento e sua família, Junior Koch, Elisa Philippsen Missner, Augusto Henrique Missner, Luizildo Pitol Filho e família.

Agradeço aos Tamanui-Fransen, nossa família maori neozelandesa: Ginia, Sjim, Moeawa, Sjimmy-Zev, Apenti, Kito e Ngwari, obrigado por nos receber tão bem em vossa casa e oportunizar minha conversar com professor Joe.

Aos meus alunos e ex-alunos, amigos professores, coordenadores, obrigado pelo incentivo.

Agradeço também alguns seres não humanos, que fazem parte da minha família e são muito valiosos por todo amor que me deram durante esses anos de estudo, coelho Planck, chinchila Pastel, cachorros Pitoco, Tuka e principalmente Lani, que se foi cedo demais.

“Galadriel: Mithrandir... Why the halfling?”

Gandalf: Saruman believes it is only great power that can hold evil in check, but that is not what I have found. I found it is the small everyday deeds of ordinary folk that keep the darkness at bay. Small acts of kindness and love. Why Bilbo Baggins? I don't know. Perhaps because I am afraid, and he gives me courage”

Adaptado do filme The Hobbit: An Unexpected Journey, dirigido por Peter Jackson.

RESUMO

Filmes multicamadas são depositados alternando-se camadas nanométricas (1 a 20 nm) com diferentes propriedades. Esta alternância de características permite obter propriedades sinérgicas, as quais não são possíveis de serem obtidas em materiais convencionais. No caso de multicamadas magnéticas propriedades diferenciadas nas áreas de micromagnetismo, magnetoeletrônica, magnetoóptica, magnetorresistência e efeito magnetocalórico são obtidas por efeitos de dimensões reduzidas, assim como por efeitos de interface. No presente trabalho, filmes multicamadas de gadolínio (Gd) e nitreto de gadolínio (GdN) foram depositados com diferentes arranjos de espessuras para investigar os efeitos da proporção de GdN na variação isotérmica da entropia magnética (ΔS). Os filmes multicamadas Gd/GdN foram depositados por *grid-assisted magnetron sputtering* reativo sobre substratos de silício (Si) em temperatura ambiente e em 300 °C. Filmes com espessura total da ordem de 200 nm foram obtidos através da interposição de camadas de Gd e GdN com espessuras entre 10 nm e 20 nm. Medidas de magnetização em função da temperatura, com campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra, mostram que o ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos das amostras multicamadas diminuem em relação aos filmes de Gd puro. Porém, quando há a formação de camadas de GdN, uma transição de fase magnética adicional ocorre em torno de 75 K, além da transição próxima a 260 K, observada em filmes de Gd puro. O valor do máximo em 75 K é maior que o do localizado em 260 K para filmes com maior concentração de GdN. Portanto, a modulação Gd/GdN, com espessura de camadas entre 10 nm e 20 nm, é um parâmetro determinante para o controle da intensidade de ΔS e para o controle da faixa de temperatura em que esta variação será máxima.

Palavras-Chave: Filmes finos multicamadas. Nitreto de gadolínio. Gadolínio. Magnetização. Variação isotérmica da entropia magnética.

ABSTRACT

Usually, multilayer films are deposited by alternating nanometric layers (1 to 20 nm) with different properties. This alternation of characteristics allows to obtain synergistic properties, which are not possible to be obtained in conventional materials. In the case of magnetic multilayers, different properties in the areas of micromagnetism, magnetoelectronics, magnetooptics, magnetoresistance and magnetocaloric effect are a function of both the reduced dimensions and the interfacial effects. In the present work, gadolinium (Gd) and gadolinium nitride (GdN) films were deposited with different thickness arrangements to investigate the effects of the GdN ratio on the isothermal magnetic entropy (ΔS) variation. The Gd / GdN multilayer films were deposited by grid-assisted magnetron sputtering reactive on silicon (Si) substrates at room temperature and at 300 °C. Films with total thickness of the order of 200 nm were obtained by the interposition of Gd and GdN layers with thicknesses between 10 nm and 20 nm. Magnetization measurements as a function of temperature, with applied magnetic field parallel to the sample surface, show that the magnetic moments of the ferromagnetic ordering of multilayer samples are reduced if compared to pure Gd films. However, a magnetic phase transition occurs around 75 K, in addition to the 260 K transition observed in pure Gd films. The value of 75 K peak is greater than the maximum at 260 K for films with higher concentration of GdN. Therefore, the Gd / GdN modulation is a determinant parameter for the control of ΔS magnitude, and of the temperature range of maximum ΔS .

Keywords: Multilayers thin films. Gadolinium nitride. Gadolinium. Magnetization. Isothermal magnetic entropy change.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva IxV de uma descarga elétrica de corrente contínua.....	22
Figura 2 – Interação de íons com a superfície do alvo.	24
Figura 3 – Características do processo magnetron <i>sputtering</i>	26
Figura 4 – Modos de crescimento de filmes.....	27
Figura 5 – Representação do modelo de zona estrutural de um filme metálico depositado via <i>sputtering</i>	28
Figura 6 – Diagrama de zonas estruturais energética de deposição.	29
Figura 7 – Representação da estrutura cristalina do Gd (hcp) e seu eixo de fácil magnetização que corresponde a direção cristalográfica [0001].....	30
Figura 8 – Curvas de magnetização nos protocolos ZFC-FC para filme fino de Gd de 25 nm de espessura.	31
Figura 9 – DRX normalizado de uma amostra de GdN de 55 nm de espessura antes (vermelho) e depois de entrar em contato com o ar (azul).	32
Figura 10 – Diagrama explicativo do efeito magnetocalórico.	34
Figura 11 – Representação dos domínios magnéticos (a) desorientados sem a presença de um campo magnético e (b) alinhados com a presença de um campo magnético.	34
Figura 12 – Diagrama $S \times T$ para análise do efeito magnetocalórico.	35
Figura 13 – ΔS e $\Delta S/\Delta S_{max}$ para amostras de Gd (“+” <i>bulk</i> - em preto; “□” filme fino de 30 nm crescido em 450 °C; “o” filme fino de 30 nm - em vermelho).	37
Figura 14 – $\Delta S \times T$ para $\Delta B = 7$ T para (a) amostra de Gd puro de 300 nm de espessura e (b) filme multicamada [Gd(3nm)/Ti(2nm)] ₃₀	38
Figura 15 – Curvas $M \times T$ para: (a) amostra de 300 nm de espessura de Gd puro e filmes multicamadas (b) [Gd(12nm)/Ti(2nm)] ₁₀ e (c) [Gd(3nm)/Ti(2nm)] ₃₀ . $H = 120$ Oe.....	39
Figura 16 – (a) Perfil da concentração de Gd (linha tracejada) e da magnetização em 100 K (linha sólida) próximo a interface Gd/W (Gadolínio/Tungstênio). (b) Momento magnético por átomo de Gd para várias temperaturas. As linhas verticais delimitam a região de interface. ...	39
Figura 17 – Fotografia da parte traseira não polida das lâminas de Si clivadas e utilizadas como substrato.....	41
Figura 18 – Fotografia das amostras dentro do reator.	42
Figura 19 – Configuração interna do reator.....	43
Figura 20 – Ciclo de histerese da tensão aplicada em função do fluxo de N ₂ , para $i = 0,40$ A e fluxo de Ar de 2,6 <i>sccm</i>	44
Figura 21 – a) Amostra de Gd puro; b) Amostra [Gd(20nm)/GdN(20nm)] ₄	45
Figura 22 – a) Filme crescido no substrato e no fragmento; b) Vale ocasionado pelo fragmento.....	48
Figura 23 – Posições das linhas percorrida pela ponta do perfilômetro nos vales das amostras para estimar a espessura do filme.	49
Figura 24 – Tela do software do perfilômetro para uma das medidas de espessura do filme da amostra [Gd(5)] ₁₀ /[GdN(5)] ₁₁	49

Figura 25 – Fotografia do fragmento da amostra [Gd(5)] ₁₀ /[GdN(10)] ₁₁ encaminhada ao <i>PPMS</i> .	52
Figura 26 – Exemplificação da medida de magnetização de uma amostra no <i>VSM</i> .	53
Figura 27 – Fotografia do fragmento da amostra [Gd(10)/GdN(5)] ₁₁ encaminhada ao <i>PPMS</i> .	54
Figura 28 – Planilha de dados importados pelo software Origin da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	55
Figura 29 – Distribuição dos dados de magnetização em função da temperatura da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	56
Figura 30 – Distribuição dos dados da derivada da magnetização em função da temperatura da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	57
Figura 31 – Difratoograma de raios X de filmes finos de Gd puro e diferentes amostras multicamadas de Gd hcp (ICDD 03-065-0372 - azul), Gd cfc (ICDD 03-065-8099 - cinza), e GdN (ICDD 00-015-0888 - vermelho).	61
Figura 32 – Representação dos planos (100) e (002) em uma rede cristalina hcp.	62
Figura 33 – Imagem de microscopia de força atômica para a amostra [Gd(10)/GdN(10)] ₈ , em duas dimensões com área de 1 μm^2 .	63
Figura 34 – Imagem de microscopia de força atômica para a amostra [Gd(10)/GdN(10)] ₈ , em três dimensões com área de 1 μm^2 .	63
Figura 35 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	64
Figura 36 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	64
Figura 37 – Concentração atômica de Gd, N e O em função da profundidade das camadas da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	65
Figura 38 – Evolução do fotopico Gd 4d para posições de 10, 30, 50 e 70 nm ao longo do perfil de profundidade para amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	67
Figura 39 – Evolução do fotopico Gd 4d ao longo da profundidade das camadas da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	68
Figura 40 – Evolução do fotopico N 1s ao longo da profundidade das camadas da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	68
Figura 41 – Evolução do fotopico O 1s ao longo da profundidade das camadas da amostra [Gd(20)/GdN(20)] ₄ .	69
Figura 42 – Concentração atômica de Gd, N e O em função do tempo de <i>sputtering</i> da amostra [Gd(20)] ₅ /[GdN(10)] ₆ .	70
Figura 43 – Concentração atômica de Gd, N e O em função do tempo de <i>sputtering</i> da amostra [Gd(10)/GdN(10)] ₈ .	70
Figura 44 – Concentração atômica de Gd, N e O em função do tempo de <i>sputtering</i> da amostra [Gd(5)/GdN(5)] ₁₆ .	71
Figura 45 – Oito imagens em ordem cronológica de um conjunto de amostras de GdN puro após a retirada da câmara de deposição.	73
Figura 46 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 30 vezes da amostra [Gd(10)] ₅ /[GdN(20)] ₆ , a qual apresentou algumas bolhas dias depois da deposição.	74
Figura 47 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 400 vezes de uma bolha criada na superfície da amostra [Gd(10)] ₅ /[GdN(20)] ₆ .	74

Figura 48 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, do interior de uma das regiões de erupção criadas na superfície da amostra $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$	75
Figura 49 – Fotografia de duas amostras envelhecidas por 2 anos em condições ambientais: (a) não sofreu degradação $[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(5)]_{11}$ e (b) houve degradação $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$	76
Figura 50 – Análise <i>XPS</i> sobre as regiões esbranquiçadas da superfície da amostra $[\text{GdN}(20)]_6/[\text{Gd}(10)]$. (a) Espectro deformado pelo carregamento eletrostático da superfície. (b) Espectro com a superfície neutralizada.	76
Figura 51 – Fotografias de duas amostras $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$ oxidadas (a) e (b) e outras duas $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$ não oxidada (c) e oxidada (d).....	78
Figura 52 – Gráfico de $M \times T$ de todas as amostras para indução magnética nula com a temperatura variando de 350 K a 2 K.....	79
Figura 53 – Gráfico de $M \times T$ de todas as amostras para indução magnética de 1 T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.....	80
Figura 54 – Gráficos de $M \times T$ de todas as amostras para induções magnéticas de 2 T, 3T, 4T e 5T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.....	82
Figura 55 – Gráficos de $M/M_{\text{máx}} \times T$ para campo magnético nulo e temperatura variando de 350 K a 2 K.....	83
Figura 56 – Gráficos de $M/M_{\text{máx}} \times T$ para indução magnética de 1 T e temperatura variando de 350 K a 25 K.....	84
Figura 57 – Gráfico de $M/M_{\text{máx}} \times T$ para indução magnética de 2 T e temperatura variando de 350 K a 25 K para todas amostras.	85
Figura 58 - Gráficos de $\Delta S \times T$ de todas as amostras para $\Delta B = 2 \text{ T}$, 3T, 4T e 5T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.....	87
Figura 59 – Gráficos de $\Delta S \times T$ normalizado de todas as amostras para $\Delta B = 2 \text{ T}$ com a temperatura variando de 350 K a 25 K.....	90
Figura A1 – Espectro de <i>XPS</i> do nível de caroço Gd 4d para uma amostra de Gd puro.	102
Figura A2 – Espectros de <i>XPS</i> dos níveis de caroços O 1s e Gd 4d de um filme de Gd_2O_3 depositado sobre Si.....	103
Figura A3 – Espectros de <i>XPS</i> dos níveis de caroços Gd 4d, N 1s e O 1s e de um filme de uma amostra de GdN.	103
Figura A4 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico Gd 4d para baixa concentração de nitrogênio.	104
Figura A5 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico Gd 4d para alta concentração de nitrogênio.....	105
Figura A6 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico O 1s para a amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$	105
Figura A7 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico N 1s para a amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$	106
Figura A8 – Diagrama elétrico simplificado do chaveamento acoplado ao fluxímetro.....	106
Figura A9 – Reprodução do programa <i>Arduino</i> de controle do relé.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação das espessuras usadas na modulação composicional das amostras.	46
Tabela 2 – Porcentagem composicional teórica de Gd e GdN das amostras.	47
Tabela 3 – Medidas de espessura (h_1 a h_6) em seis posições diferentes, a média (h_m) e o desvio padrão dessa medida (σ) para cada amostra.	59
Tabela 4 – Parâmetros relacionados do sistema e da dinâmica de deposição dos filmes.....	60
Tabela 5 – Porcentagem composicional teórica de Gd e GdN das amostras (Tabela 2 modificada).....	80

LISTA DE SIGLAS

Ar	- Argônio
A	- Ampère
AlN	- Nitreto de alumínio
<i>B</i>	- Indução magnética
cfc	- Cúbica de face centrada
cm	- Centímetro
CCT	- Centro de Ciências Tecnológicas
DZE	- Diagrama de zona estrutural
DRX	- Difração de raios-X
DL	- Descarga luminescente
EMC	- Efeito magnetocalórico
EMCG	- Efeito magnetocalórico gigante
eV	- elétron-volt
<i>FC</i>	- <i>field cooled</i>
GaN	- Nitreto de gálio
Gd	- Gadolínio
GdN	- Nitreto de gadolínio
Gd/W	- Gadolínio/Tungstênio
<i>H</i>	- Campo magnético
Hz	- Hertz
hcp	- Hexagonal compacta
ICDD	- Centro internacional de dados de difração
ITA	- Instituto Tecnológico de Aeronáutica
K	- Kelvin
LabCAM	- Laboratório multiusuário de caracterização magnética de materiais
LabMat	- Laboratório de caracterização de materiais
min	- Minuto
<i>M</i>	- Magnetização
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MFA	- Microscopia de força atômica
MNTR	- Mononitreto de terra rara

N_2	- Nitrogênio
$NaCl$	- Cloreto de sódio
nm	- Nanômetro
Oe	- Oersted
p	- Pressão
P	- Potência
$PPMS$	- Sistema de medições de propriedades físicas
Si	- Silício
t^*	- Espessura do filme no DEZ
T	- Tesla
Ti	- Titânio
T_C	- Temperatura de Curie
T_h	- Temperatura homóloga
T_M	- Temperatura de fusão do material
T_{pot}	- Temperatura relacionada a energia potencial das partículas que chegam ao substrato
T_S	- Temperatura do substrato
T^*	- Temperatura generalizada
S	- Segundo
$sccm$	- centímetros cúbicos por segundo.
S	- Entropia
S_e	- Entropia eletrônica
S_{mag}	- Entropia magnética
S_r	- Entropia da rede cristalina
XPS	- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
UDESC	- Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	- Universidade Federal de Santa Catarina
V	- Volt
V	- Tensão
V_f	- Potencial flutuante
VSM	- Magnetômetro de amostra vibrante
W	- Watt
ZFC	- <i>Zero field cooled</i>
ΔT_{ad}	- Variação adiabática da temperatura

ΔS	- Variação isotérmica da entropia magnética
ΔS_{mag}	- Variação isotérmica da entropia magnética
Φ	- Fluxo de gás
μ_B	- Magneton de Bohr
\AA	- Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celsius

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	22
2.1 FÍSICA DE DESCARGAS ELÉTRICAS À BAIXA PRESSÃO.....	22
2.2 PROCESSOS DE <i>SPUTTERING</i>	24
2.2.1 Magnetron Sputtering	25
2.3 CRESCIMENTO E ESTRUTURA DE FILMES	26
2.4 GADOLÍNIO	29
2.5 NITRETO DE GADOLÍNIO	32
2.6 EFEITO MAGNETOCALÓRICO.....	33
2.7 EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM FILMES FINOS DE Gd.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 SUBSTRATOS	41
3.2 CÂMARA DE DEPOSIÇÃO.....	42
3.3 DINÂMICA DA DEPOSIÇÃO	44
3.4 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	45
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47
3.5.1 Perfilômetro	48
3.5.2 Difração de Raios-X (DRX)	50
3.5.3 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	51
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	51
3.5.6 Magnetometria.....	52
3.5.7 Variação isotérmica da entropia magnética.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1 PERFILOMETRIA	59
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	60
4.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	62
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	64
4.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X	65
4.6 ESTABILIDADE DOS FILMES FINOS DE Gd/GdN	72
4.7 MAGNETOMETRIA.....	79

4.8 VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA	86
5 CONCLUSÕES.....	92
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	94
7 REFERÊNCIAS	95
8 ANEXOS	102
8.1 ANEXO A: Deconvolução de espectros de <i>XPS</i> de Gd e GdN reportados na literatura.....	102
9 APÊNDICES	104
9.1 APÊNDICE A: Deconvolução de espectros de <i>XPS</i> de Gd e GdN dessa pesquisa.	104
9.2 APÊNDICE B: Circuito de Chaveamento.....	106
9.3 APÊNDICE C: Artigo.....	108

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

Em 1997, Pecharsky e Gschneider reportaram sobre o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, o qual superou por um fator de 2 o efeito magnetocalórico (EMC) dos materiais magnéticos conhecidos até aquela época (Pecharsky e Gschneider, 1997). Em 1998, Zimm e colaboradores relataram sobre o funcionamento de um promissor protótipo de refrigerador magnético a base de gadolínio (Gd), que operava próximo a temperatura ambiente sob uma indução magnética de 5 T, ultrapassando 500 W de potência de refrigeração e apresentando um coeficiente de performance de refrigeração de 6 (ZIMM et al., 1998). Desde então, pesquisas envolvendo protótipos de refrigeradores magnéticos e novos materiais para otimização do EMC se intensificaram. O intuito é substituir o sistema de refrigeração convencional dos refrigeradores domésticos, ar condicionados e *freezers* atuais por um sistema que opere de maneira mais limpa e que não utilize materiais que agredam o meio ambiente. No desenvolvimento de novos materiais, as principais estratégias tem sido ajustar a estequiometria, aplicar vários estímulos como pressão, temperatura e campo magnético concomitantemente e reduzir as dimensões, analisando se o material apresenta características magnéticas diferentes em macro, micro e nano escala (BELO et al., 2019).

Estudos de EMC em filmes finos começaram sua ascensão em meados de 1990. Em 2013, de 400 artigos publicados sobre EMC, aproximadamente 30 eram sobre o efeito em filmes finos (MILLER et al., 2014) e até então, apesar da aplicação da refrigeração em microescala ser um motivador futurista dos estudos de EMC, ainda não se percebeu avanços notórios. Gerar mudanças significativas de temperatura com campos magnéticos que não interfiram em dispositivos de micro e nano escala não parece ser viável. No entanto, uma opção aparentemente mais próspera é buscar mecanismos que possam desencadear grandes variações de entropia magnética, e portanto, criar filmes combinando materiais que possuam diferentes temperaturas de Curie (T_C) é uma forma possível de melhorar o EMC em filmes finos (MILLER et al., 2014).

Filmes finos com distintas propriedades magnéticas relacionadas a dimensões reduzidas, efeitos de interface e combinação de diferentes materiais tem sido estudados com

expectativa de se desenvolver novos semicondutores magnéticos para área de spintrônica (VIDYASAGAR et al., 2017), (ELIZALDE-GALINDO et al., 2015), (ARINS et al., 2013), (BARTHÉLÉMY, FERT E PETROFF, 1999) ou materiais com EMC atraente para aplicação na área da refrigeração magnética (LIEROP, VAN et al., 2016), (DUC DUNG et al., 2012), (MOSCA, VIDAL E ETGENS, 2008). As propriedades magnéticas de filmes multicamadas envolvendo Gd, tais como Fe/Gd (WANG et al., 2018), Gd-Co/Ti (SVALOV, et al., 2016), Fe/Cr/Gd (RYABUKHINA, et al., 2017), Gd/Ti (SVALOV, et al., 2014), Gd/Cr (GADIOLI et al., 2013) e Gd/W (BAUER et al., 2011), têm sido estudado extensivamente, com intuito de contribuir para futuras aplicações em nano refrigeração e gravação magnética de dados.

Com o intento de contribuir para o estudo do EMC, questionou-se a viabilidade de se produzir filmes multicamadas de Gd ($T_C \approx 290$ K) com algum outro material que poderia contribuir para o alargamento do máximo de variação de entropia magnética. A procura por materiais com diferentes T_C conduziu ao nitreto de gadolínio (GdN) como um candidato notável, pois para esse material $T_C = 70$ K e para filmes com deficiência de nitrogênio $T_C > 200$ K (RUCK et al., 2012). Portanto, a possibilidade de combinar dois materiais com valores diferentes de T_C e utilizar apenas um alvo de Gd para produzir filmes finos multicamadas via *magnetron sputtering* se mostrou viável e tentadora.

Esse trabalho teve como objetivo principal produzir filmes finos multicamadas de Gd e GdN para investigar como a combinação desses dois materiais influencia na variação isotérmica da entropia magnética.

Para viabilizar esse trabalho, alguns objetivos secundários foram estabelecidos:

- a) Produzir filmes finos com diferentes espessuras de camadas de Gd e GdN para investigar alterações na magnetização em função da temperatura e a consequente variação isotérmica da entropia magnética.
- b) Caracterizar as amostras por difração de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar a distribuição dos planos cristalinos paralelos à superfície do filme, cristalinidade da superfície e da seção transversal dos exemplares.
- c) Identificar por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) a composição química da superfície e das camadas das amostras.
- d) Obter curvas de magnetização em função da temperatura para diversos campos magnéticos e calcular a variação isotérmica da entropia magnética das amostras.
- e) Comparar os resultados dos filmes multicamadas entre si, com os filmes de Gd puro e com resultados da literatura.

Capítulo II

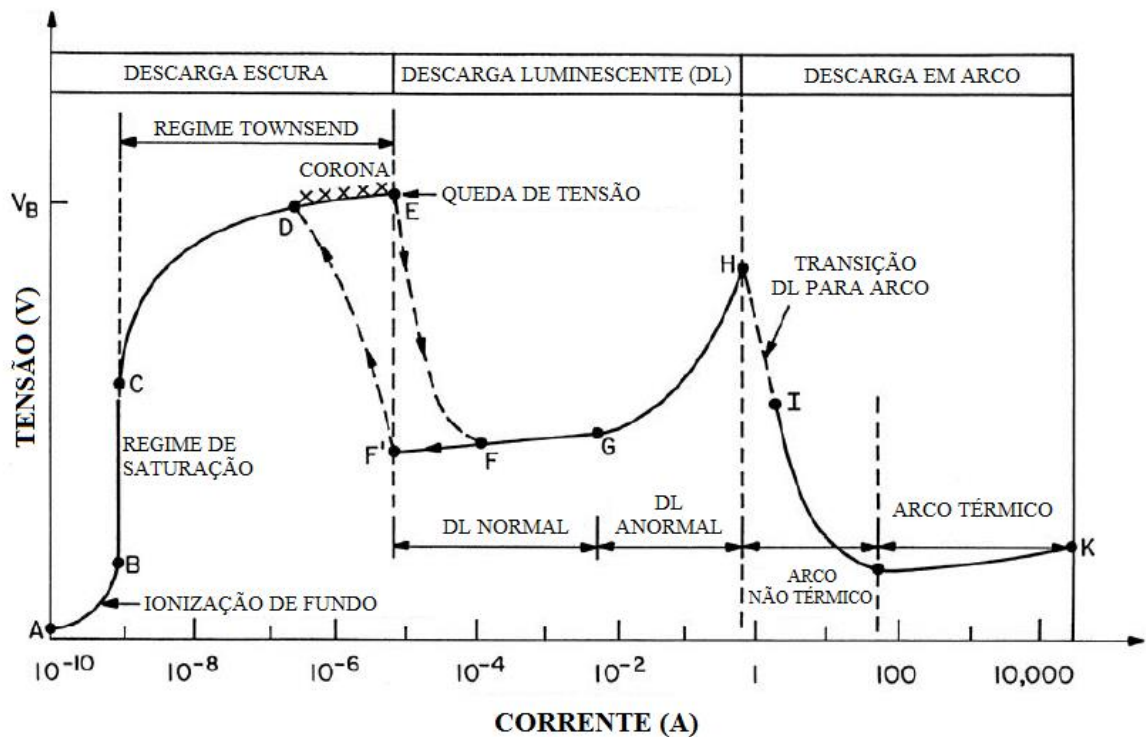
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Para embasar os métodos e os resultados dessa tese, descreve-se a seguir o básico sobre a técnica de deposição adotada, a teoria do efeito magnetocalórico (EMC), características dos filmes de gadolínio (Gd) e nitreto de gadolínio (GdN) e as pesquisas atuais sobre filmes finos magnéticos.

2.1 FÍSICA DE DESCARGAS ELÉTRICAS À BAIXA PRESSÃO

Quando se aplica uma tensão contínua entre dois eletrodos imersos em um gás à baixa pressão, uma descarga elétrica é formada. A relação entre corrente e tensão dessa descarga está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Curva IxV de uma descarga elétrica de corrente contínua.



Fonte: Adaptado de (ROTH et al., 2005).

Os pontos A e B limitam a região conhecida como ionização de fundo. Nessa região, quando se aplica uma tensão ao gás em baixa pressão, detecta-se uma corrente muito baixa que existe pela ionização do gás gerada por radiação cósmica e radiação proveniente do núcleo terrestre. Um aumento de tensão implica em um acréscimo de corrente até o regime de saturação, também conhecido como regime Geiger (ROTH, 1995).

Após a saturação, o incremento de tensão permite a ocorrência de ionização por impacto eletrônico, pois a energia adquirida por um elétron entre colisões sucessivas é igual ou maior que a energia de ionização dos átomos ou moléculas que formam o gás. Tal condição resulta em uma avalanche de elétrons, de modo que há um aumento exponencial na densidade de elétrons. Este processo começa no ponto C, quando a descarga entra no chamado regime de *Townsend* (ROTH, 1995).

Quando a tensão atinge a chamada tensão de ruptura, a descarga se torna autossustentada, ou seja, a produção de pares elétron-íon se torna independente de qualquer fonte externa, como a radiação cósmica. Isto marca a passagem de gás para plasma.

A queda abrupta de tensão após o ponto E, mostrando que menos tensão é necessária para manter a corrente é resultado da transição gás (dielétrico) para plasma (condutor). Nessa região o gás torna-se luminescente e essa descarga é comumente intitulada descarga luminescente (*glow discharge*). A descarga luminescente pode ser caracterizada como normal e abnormal, a região normal (até o ponto G) é caracterizada por um grande crescimento na corrente para uma pequena variação de tensão. Isto ocorre porque no regime normal a densidade de corrente é constante, mas a descarga não cobre toda a superfície dos eletrodos. Deste modo, o acréscimo na corrente é resultado do aumento da área de condução da descarga, que vai cobrindo os eletrodos. Quando não há mais área a ser coberta pela descarga, ela entra no regime abnormal (região DL ANORMAL no gráfico da Figura 1), onde um acréscimo de tensão produz um acréscimo na corrente de descarga. A região abnormal de descarga é a região mais utilizada nos processos de deposição por plasma (DEPLA, MAHIEU E GREENE, 2010).

Para maiores valores de densidade de corrente, a temperatura da superfície do cátodo aumenta e ele passa a emitir elétrons por efeito termiônico, o que leva a formação de canais preferenciais de condução, à contração da descarga e ao regime de arco (ROTH, 1995).

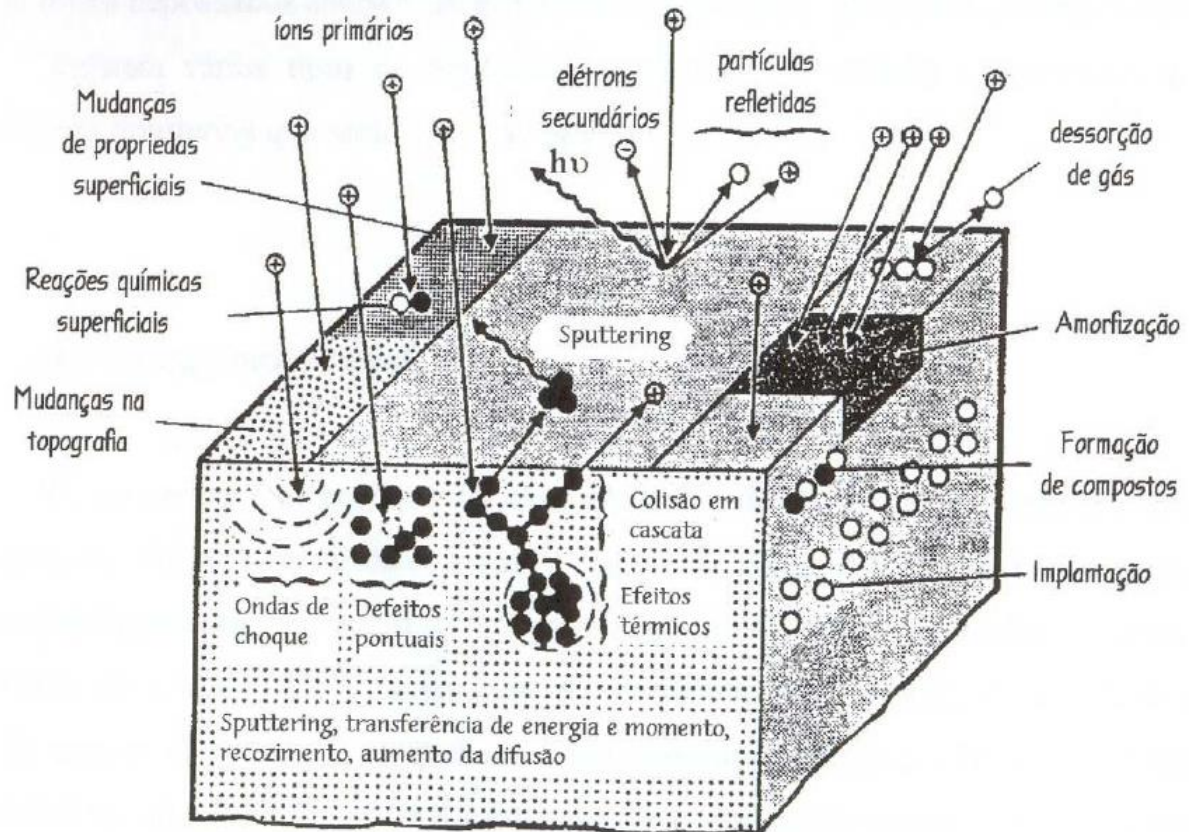
Nesse trabalho utilizar-se-á um processo de pulverização catódica (*sputtering*), especificamente o processo de *magnetron sputtering*, no qual existe uma descarga luminescente abnormal assistida por campo magnético não-homogêneo.

2.2 PROCESSOS DE SPUTTERING

Quando um íon está imerso em um campo elétrico, ele é acelerado em direção ao cátodo, aqui denominado alvo. A característica do alvo e a energia do íon podem proporcionar os diferentes fenômenos listados abaixo e ilustrados na Figura 2 (ROHDE e MÜNZ, 1991):

- Reflexão e neutralização do íon.
- Ejeção de elétrons do alvo (elétrons secundários).
- Implantação iônica, neste caso o íon penetra o alvo.
- Rearranjo da estrutura do material.
- Ejeção de átomos do alvo.

Figura 2 – Interação de íons com a superfície do alvo.



Fonte: Adaptado de ROHDE e MÜNZ, 1991.

Esse último fenômeno (o processo de ejeção de átomos do alvo) é denominado pulverização catódica ou *sputtering*. O processo de *sputtering* permite a deposição de filmes sobre praticamente qualquer material utilizado como substrato, pela simples condensação dos átomos ejetados do alvo. Esse processo pode ser classificado em *sputtering* convencional e

magnetron sputtering. A pesquisa descrita nesta tese utilizou a técnica de *magnetron sputtering*, a qual será discutida a seguir.

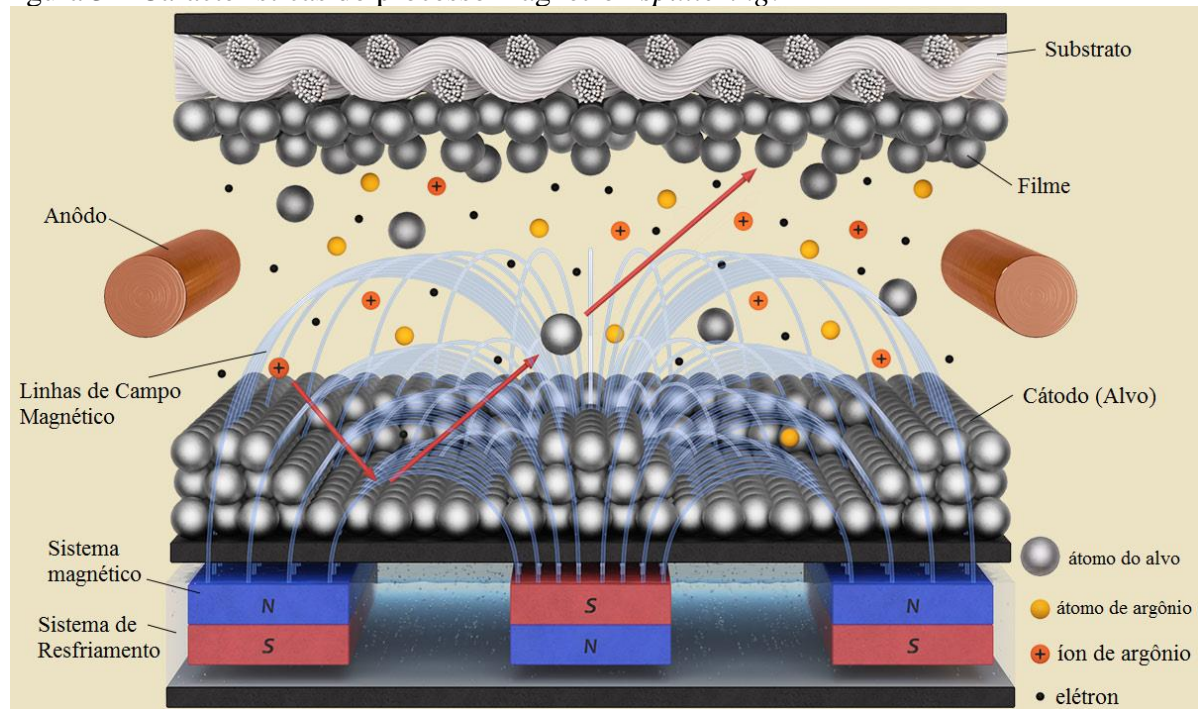
2.2.1 Magnetron Sputtering

A técnica de *magnetron sputtering* é semelhante a convencional, exceto pela existência de campos magnéticos posicionados estrategicamente perto do alvo para aprisionar elétrons secundários numa região próxima à superfície do cátodo, resultando em um incremento significativo da taxa de *sputtering*, pois o plasma se restringe à área próxima à superfície do cátodo, diminuindo a perda de íons e elétrons para as paredes da câmara. Tais campos magnéticos também provocam um aumento na trajetória percorrida pelos elétrons secundários, os quais apresentam uma trajetória helicoidal e aumentam a probabilidade de se chocarem com átomos do gás, aumentando a taxa de ionização e, conseqüentemente, o bombardeamento do alvo. Isto gera taxas de deposição 1000 vezes maior que o *sputtering* convencional. Outro fator importante é a possibilidade de trabalhar com baixas pressões na ordem de mTorr (0,13 Pa) e baixas tensões (~ 400 V), e obter densidades de correntes elevadas (mA/cm^2). Pressões dessa ordem de grandeza permitem que os átomos ejetados do alvo atinjam o substrato sem colisões no caminho, melhorando as propriedades do filme, pois se depositam com maior energia (ELUTÉRIO FILHO, 1991).

Existem diferentes tipos de *magnetrons*, diferenciados por sua geometria (planar, retangular e cilíndrico) e pelo campo magnético gerado (ímãs permanentes ou eletroímãs) (Swann, 1988). A Figura 3 ilustra o processo de *magnetron sputtering* de forma lúdica. Nota-se a existência de uma atmosfera de átomos e íons de argônio, elétrons e átomos do material que compõe o alvo. No cátodo existem duas regiões com menos camadas atômicas, as quais representam a zona de erosão do alvo, região em que o *sputtering* é mais efetivo e geralmente é pequena em relação à área do alvo. Percebe-se que a zona de erosão ocorre nas regiões em que as linhas de campo magnético são aproximadamente paralelas ao alvo, na prática, quão mais paralelas estiverem as linhas de campo sobre o alvo, maior será a zona de erosão (ENGSTRÖM et al., 2000).

O arranjo de ímãs do *magnetron* afeta a distribuição espacial dos elétrons no plasma, o que influencia na pressão mínima de deposição, na tensão de ruptura, no tamanho da zona de erosão do alvo e na relação corrente-tensão. A configuração mais comum para o campo magnético de um *magnetron* tem uma parte externa e outra central, ambas com polos opostos entre si para as linhas de campo situarem-se na frente do alvo (Swann, 1988).

Figura 3 – Características do processo magnetron *sputtering*.



Fonte: Adaptado de FAROTEX, 2016.

Se o fluxo de campo magnético na região central for igual ao da parte externa diz-se que o *magnetron* é balanceado, se o fluxo é maior no centro do que nas partes externas então o *magnetron* é desbalanceado do tipo I (menor pressão mínima de trabalho) e caso contrário, no qual o fluxo é menor no centro do que nas partes externas, o *magnetron* é desbalanceado do tipo II (plasma mais espalhado e maior zona de erosão) (WINDOW E SAVVIDES, 1986).

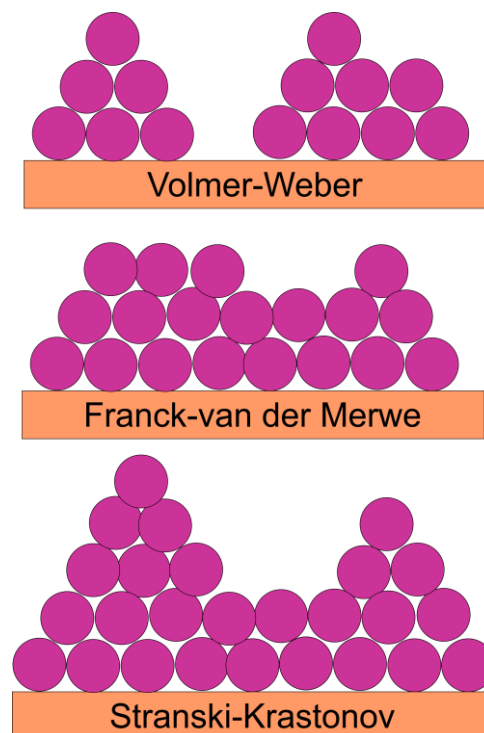
2.3 CRESCIMENTO E ESTRUTURA DE FILMES

O crescimento de filmes via *sputtering* proporciona uma variedade de microestruturas em relação ao tamanho, morfologia e orientação relativa dos grãos. A microestrutura é primeiramente determinada pelo processo de difusão na superfície e no interior do material, o que é controlado pela temperatura do substrato T_s e pela concentração de impurezas que agem como inibidores do crescimento cristalino (ADAMIK, BARNA e TOMOV, 1998; PETROV et al., 2003).

Existem três modos de crescimento de filmes sob um substrato: por ilhas (Volmer-Weber), camada por camada (Frank-van der Merwe) e uma mistura de ilhas com camadas (Stranski-Krastanov) (CAO, 2004). Em geral os filmes são formados pela deposição átomo a átomo que se condensam no substrato, para isso ocorrer a pressão parcial dos átomos do filme

na fase gasosa deve ser menor ou igual à pressão de vapor na fase condensada (NEUGEBAUER, 1959). O substrato ainda pode adsorver átomos de vapor que ainda não estão ligados com outros átomos já adsorvidos. A combinação de átomos adsorvidos resulta em alguns agrupamentos chamados de *clusters* ou núcleos e sua formação é denominada nucleação. O alargamento do núcleo é chamado crescimento.

Figura 4 – Modos de crescimento de filmes.



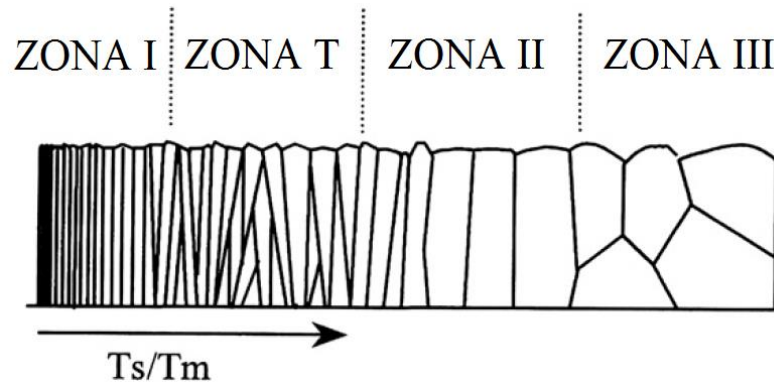
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 4 é uma representação das formas de crescimento de um filme. O crescimento de Volmer-Weber acontece quando núcleos estáveis iniciais coalescem e crescem nas três dimensões espaciais formando ilhas. Essa característica de crescimento deve-se a ligação entre os átomos do filme ser mais forte do que com o substrato. No crescimento Frank-van der Merwe os núcleos estendem-se em duas dimensões, pois os átomos estão mais ligados ao substrato do que entre eles mesmos. A mistura de crescimentos de ilhas e camadas de Stranski-Krastonov acontece logo depois da formação de uma ou mais monocamadas, com o surgimento de ilhas, pois o crescimento por camada passa a ser desfavorável.

Para analisar o efeito da temperatura na formação cristalina do filme define-se uma razão entre as temperaturas do substrato e de fusão do material T_m , denominada temperatura

homóloga $T_h = T_s/T_m$ (Barna e Adamik, 1998). A Figura 5 é uma representação qualitativa do modelo de zona estrutural (MZE) para deposição via *sputtering* de filmes metálicos.

Figura 5 – Representação do modelo de zona estrutural de um filme metálico depositado via *sputtering*.



Fonte: Adaptado de (Barna e Adamik, 1998).

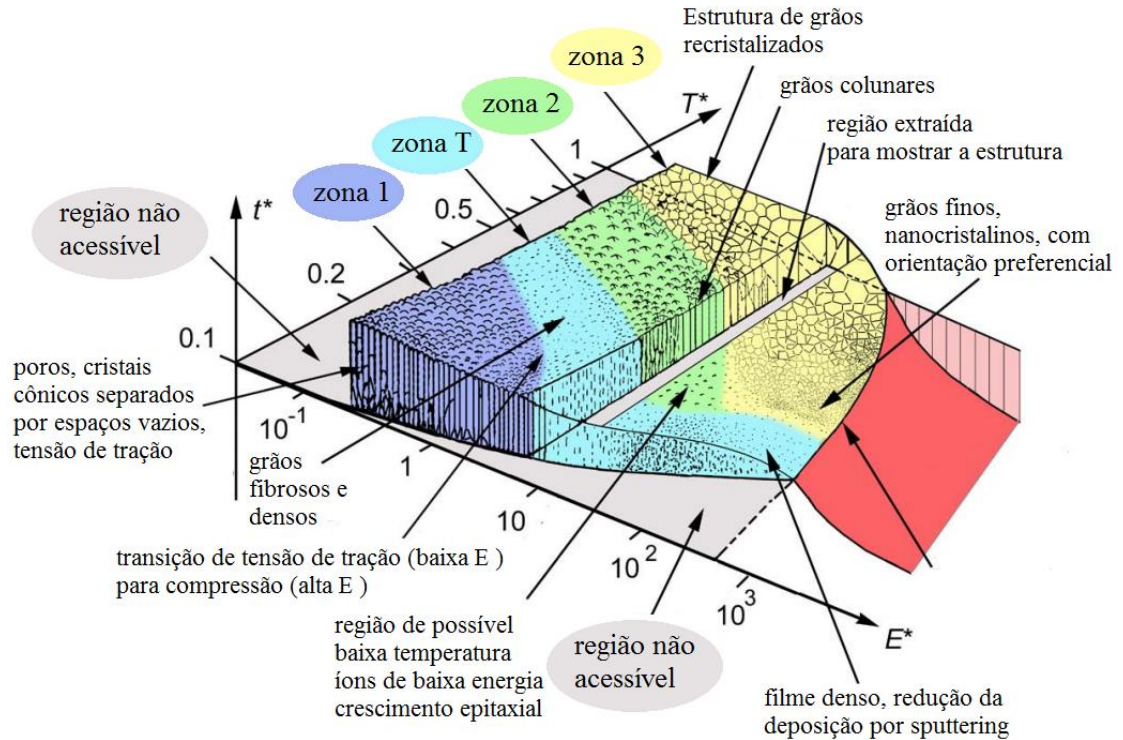
As zonas I, T e II referem-se a um crescimento cristalino sem impurezas, pois não se identifica quebras ou inibição no aumento de tamanho dos cristais. Para $T_h < 0,2$, referente à zona I, a estrutura acompanha as rugosidades do substrato e a difusão ainda não influencia no crescimento do filme. No intervalo $0,2 < T_h < 0,4$, que corresponde à zona T, a difusão superficial passa a ter uma influência considerável no crescimento para se sobrepor às rugosidades do substrato e à orientação da nucleação inicial. A zona II acontece para $T_h > 0,4$ e apresenta grãos mais largos conforme aumenta a temperatura, com microestrutura colunar mais densa. A última zona (zona III) é comum para altas temperaturas no substrato e é caracterizada por grãos tridimensionais e equiaxiais e com bloqueios periódicos no crescimento dos cristais. Essa estrutura tem sua característica atribuída a presença de inibidores (impurezas com uma concentração menor que 0,5% no filme) que podem existir para qualquer temperatura no substrato (SARAKINOS, 2010).

Em 2010, Anders propôs um novo diagrama de zona estrutural (DZE), no qual substituiu T_h por T^* , que é uma temperatura generalizada que inclui T_h adicionada à temperatura T_{pot} , a qual está relacionada à energia potencial das partículas chegando ao substrato. Anders também relacionou ao DZE um eixo logarítmico que representa uma energia normalizada E^* , que descreve o deslocamento e o aquecimento ocasionado pela energia cinética das partículas que chegam ao substrato, além do eixo que se refere à espessura t^* do filme (ANDERS, 2010a).

A Figura 6 é a reprodução do DZE proposto por Anders e percebem-se algumas características do diagrama proposto por Thornton (THORNTON, 1974), apresentado de forma

resumida na Figura 5, mais os efeitos das energias cinética e potencial das partículas que chegam à superfície do substrato.

Figura 6 – Diagrama de zonas estruturais energética de deposição.



Fonte: Adaptado de ANDERS, 2010.

Uma análise breve do diagrama permite identificar duas regiões não-acessíveis, uma para baixa energia e outra para alta energia com dependência da temperatura generalizada. Percebe-se também que para energias maiores existe um predomínio de crescimento das zonas T e 3 relacionada a temperatura T^* e a espessura do filme diminui, decorrente da taxa de *sputtering* aumentar no substrato, reduzindo a taxa de deposição.

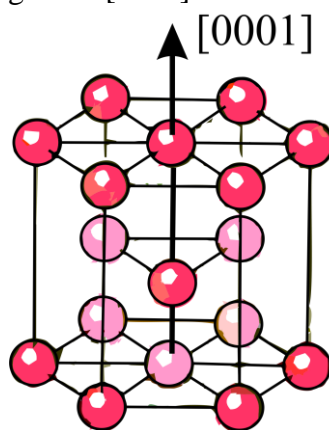
2.4 GADOLÍNIO

O gadolínio (Gd) é possivelmente um dos materiais mais investigados em sistemas metálicos fortemente correlacionados (OROSZLÁNY, 2015), no qual o momento magnético localizado do subnível eletrônico 4f interage com os elétrons itinerantes da banda de condução (JENSEN e MAKINTOSH, 1991; BUSCHOW, 2002). O momento magnético do Gd é relativamente grande e isso é devido aos sete elétrons do subnível 4f que somam um momento magnético de spin de $7 \mu_B$ e energeticamente eles são bem separados dos elétrons das bandas de

condução *spd*. No estado fundamental ferromagnético os alinhamentos dos momentos magnéticos localizados induzem uma polarização dos elétrons da banda de condução resultando em um acréscimo no momento magnético de spin de $0,6 \mu_B$ (ROELAND et al., 1975).

De acordo com estudos de difração de nêutrons, a ordenação ferromagnética do Gd ocorre abaixo da temperatura de Curie $T_C \sim 293$ K e permanece ferromagnético abaixo da temperatura de hélio líquido. O Gd possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp) e o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo de sêxtupla simetria cristalográfica, que corresponde a direção [0001], ver Figura 7. Existe uma reorientação dos spins em 230 K, abaixo disso o vetor de fácil magnetização sai de [0001] e assume outras direções que mudam com a temperatura (DAN'KOV et al., 1998).

Figura 7 – Representação da estrutura cristalina do Gd (hcp) e seu eixo de fácil magnetização que corresponde a direção cristalográfica [0001].



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Essas características magnéticas do Gd fazem desse material uma referência para estudos envolvendo sistemas de absorção de energia termomagnética (UJIHARA, 2007) e refrigeração baseada no efeito magnetocalórico (TISHIN e SPICHKIN, 2003). Portanto, o Gd é tradicionalmente o material usado como referência para análise do EMC de outros materiais (MILLER et al., 2010).

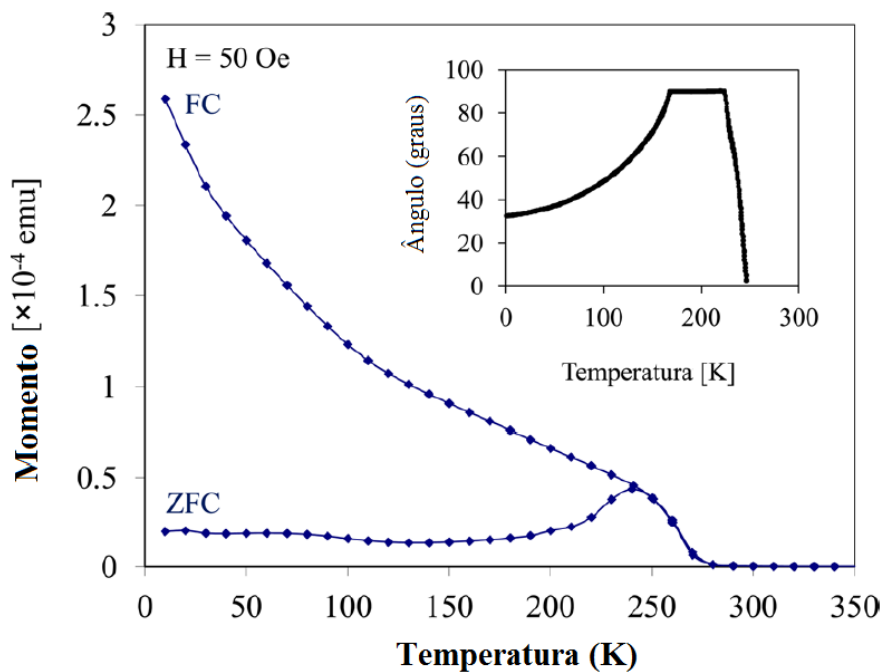
Concomitantemente aos estudos sobre as propriedades magnéticas do Gd em seu tamanho macro, existem pesquisas para investigar possíveis alterações nessas propriedades magnéticas em nanopartículas e filmes finos de Gd (HSU et al., 2012; MANSANARES et al., 2013; KIRBY et al., 2013; SCHEUNERT et al., 2012; MILLER, BELYEA e KIRBY, 2014; OROSZLÁNY, 2015).

Hsu e colaboradores, em 2012 reportaram sobre um comportamento peculiar de um filme fino texturizado de Gd de ~ 25 nm de espessura que apresentou uma anisotropia

magnetocristalina induzindo uma reorientação de spin devido a textura hcp (002), resultado não obtido para filmes finos epitaxiais de espessuras similares e muito menos para quantidades macro do material. O plano (002) reescrito na forma de quatro índices para planos de cristais hexagonais é (0002).

A Figura 8 é um diagrama com curvas de esfriamento com campo magnético nulo e não nulo (*ZFC-FC*, *zero field cooled and field cooled*) para o filme de Gd texturizado. Nota-se que na curva *FC* o momento magnético aumenta enquanto para a curva *ZFC* observa-se uma rampa com um máximo em ~ 240 K.

Figura 8 – Curvas de magnetização nos protocolos *ZFC-FC* para filme fino de Gd de 25 nm de espessura.



Fonte: Adaptado de HSU et al., 2012.

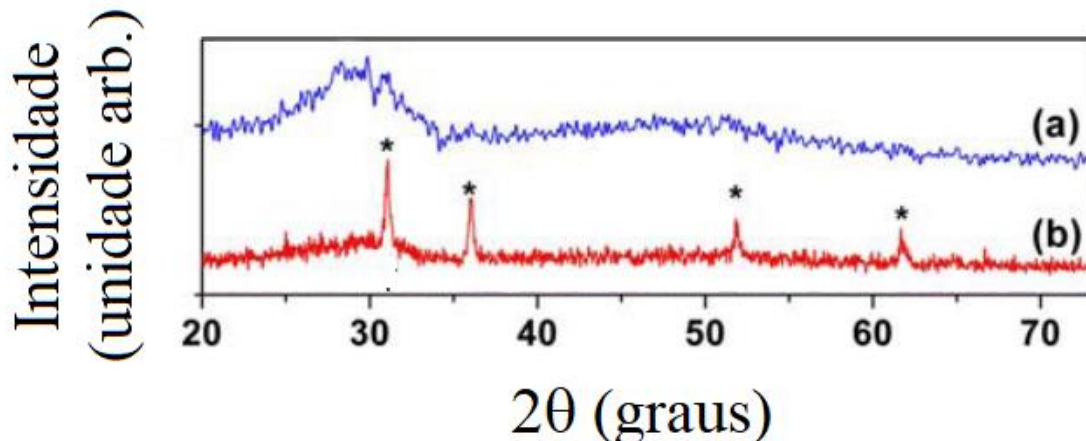
Na Figura 8 está inserido um gráfico do comportamento do ângulo formado pelo eixo de fácil magnetização e a direção [0001]. Percebe-se que para temperaturas entre 165 e 225 K o eixo de fácil magnetização é perpendicular à direção [0001], e a comparação entre os dois gráficos indica que a rampa da curva *ZFC* é uma reorientação dos spins associada à anisotropia magnetocristalina do Gd. Diferente do que acontece para uma amostra natural de Gd, no filme produzido por Hsu e colaboradores, uma reorientação de spin começa em ~ 180 K e termina em ~ 240 K. Esse resultado mostra que a cristalinidade do Gd tem impacto na anisotropia magnética de nanoestruturas de Gd.

2.5 NITRETO DE GADOLÍNIO

O nitreto de gadolínio (GdN) é um mononitreto de terra rara (MNTR), traduzido do termo em inglês *rare-earth mononitride*. Estudos de filmes finos de MNTR têm sido reportados ao redor do mundo por dezenas de laboratórios que o colocam como um promitente composto para aplicações na área da spintrônica (NATALI et al., 2013).

Quando exposto ao ar o nitreto de gadolínio se degrada por oxidação. Pesquisadores alemães relataram que um filme fino de GdN com 55 nm de espessura oxidou em algumas dezenas de segundos (GERLACH et al., 2007). A Figura 9 é um difratograma de raios-X (DRX) normalizado de GdN, as estrelas sobre a curva em vermelho indicam o padrão para o nitreto de gadolínio, essa curva foi obtida um dia antes da curva em azul que é referente a mesma amostra de GdN após passar um dia em contato com o ar (SI et al., 2008). Percebe-se que os padrões referentes ao GdN não foram mais detectados e a curva azul é similar a padrões amorfos.

Figura 9 – DRX normalizado de uma amostra de GdN de 55 nm de espessura antes (vermelho) e depois de entrar em contato com o ar (azul).



Fonte: (SI et al., 2008).

Para evitar a reação com a atmosfera, algumas camadas amorfas ou policristalinas foram utilizadas como cobertura para proteger os MNTR, sendo AlN e GaN policristalinos os mais comumente aplicados (NATALI et al., 2013).

A temperatura de Curie máxima reportada para o GdN é 70 K (Schumacher e Wallace, 1965). No entanto, para filmes com deficiência de nitrogênio a temperatura de Curie fica acima de 200 K (RUCK et al., 2012). Seu momento magnético de spin é de $6,84\mu_B$ e $6,88\mu_B$ para temperaturas de 4,2 e 1,6 K e com indução magnética próximo a 2 T (LI et al., 1994), podendo chegar a $7\mu_B$ (SHIMOKAWA et al., 2015). No entanto, o momento magnético do GdN pode

sofrer uma considerável diminuição, assim como a temperatura de Curie caso exista uma concentração de oxigênio maior que 5% (Cutler e Lawson, 1975).

A estrutura cristalina do GdN é idêntica ao cloreto de sódio NaCl e o parâmetro de rede medido é de 4,974 Å (KIDO et al., 2002). Existem indícios de que o tamanho do cristalito interfere nas propriedades magnéticas do GdN, no qual o campo coercitivo por exemplo, varia de 200 a 10 Oe para cristalitos variando de 15 a 30 nm, respectivamente. (LUDBROOK et al., 2009).

2.6 EFEITO MAGNETOCALÓRICO

Todos os materiais magnéticos trocam calor ou mudam sua temperatura quando estão submetidos a um campo magnético variável. Este fenômeno foi reportado em 1881 pelo físico alemão E. Warburg (WARBURG, 1881) e intitulado de efeito magnetocalórico (EMC). Em 1933, o físico canadense W. F. Giauque aplicou o EMC para resfriar substâncias paramagnéticas a temperaturas abaixo de 1 K, utilizando processos de desmagnetização adiabática (GIAUQUE, 1927; GIAUQUE & MACDOUGALL, 1933), o que lhe concedeu o prêmio Nobel de química em 1949.

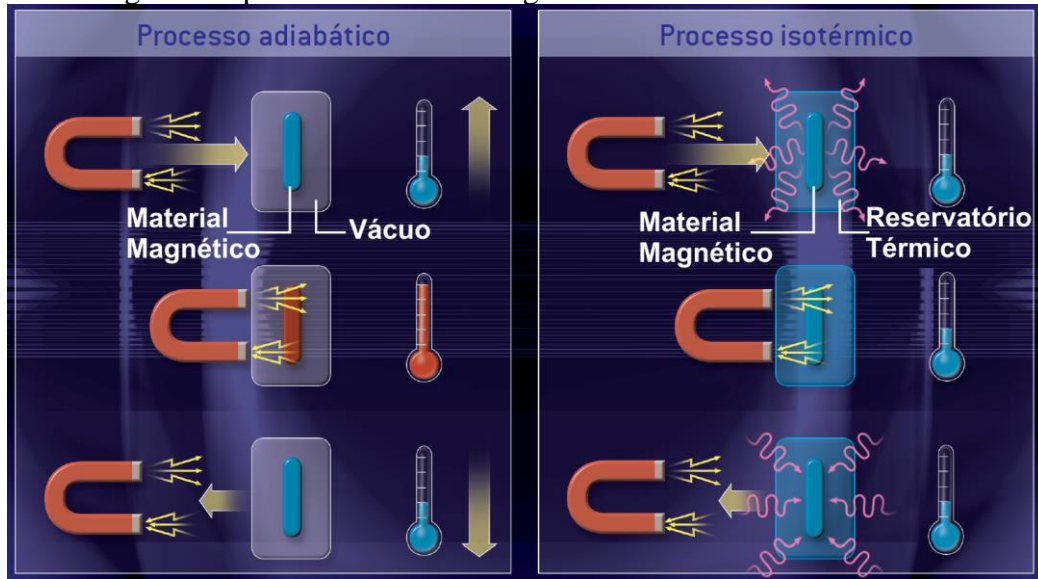
Em 1997, o EMC foi encarado com maior interesse pela comunidade científica, pois os pesquisadores Pecharsky e Gschneidner reportaram sobre o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) no composto $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ (PECHARSKY E GSCHNEIDNER, 1997). Desde então, muitas pesquisas experimentais e teóricas vêm sendo desenvolvidas com a motivação de tornar viável o uso comercial de um refrigerador magnético doméstico.

Recentemente tem-se desenvolvido pesquisas investigando o EMC em filmes finos, pois os dispositivos eletrônicos modernos requerem técnicas de refrigeração em microescala e o EMC pode ser uma alternativa (AKKERA, CHOUDHARY e KAUR, 2015; KIM et al., 2015; GADIOLI et al., 2008).

O EMC é a característica que os materiais magnéticos têm de variar sua temperatura ou de trocar calor quando se aplica um campo magnético ao sistema.

A Figura 10 indica que para um processo adiabático, o aumento da intensidade do campo magnético causa um acréscimo na temperatura do material. Para um processo isotérmico, o incremento do campo magnético provoca uma transferência de calor do material para o ambiente, conseqüentemente diminui-se a entropia deste material. Isso acontece, pois, alguns materiais apresentam seus domínios magnéticos desordenados e quando um campo magnético externo é aplicado, tais domínios se alinham.

Figura 10 – Diagrama explicativo do efeito magnetocalórico.

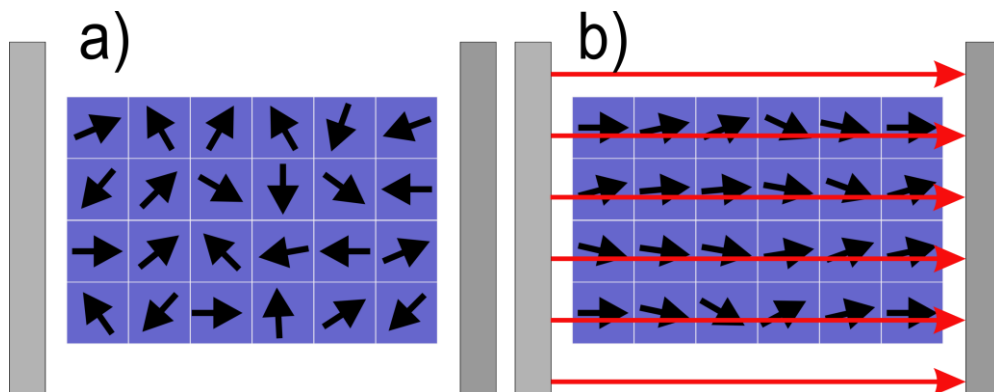


Fonte: REIS, 2005.

A Figura 11 representa os domínios magnéticos (a) desordenados, sem aplicação de um campo magnético, e (b) ordenados, com campo magnético aplicado.

Esse ordenamento magnético representa uma diminuição na entropia magnética e uma consequente perda de calor do material para o ambiente em um processo isotérmico. Já para um processo adiabático, manter a entropia constante durante o alinhamento dos spins implica em uma diminuição na temperatura do material.

Figura 11 – Representação dos domínios magnéticos (a) desorientados sem a presença de um campo magnético e (b) alinhados com a presença de um campo magnético.

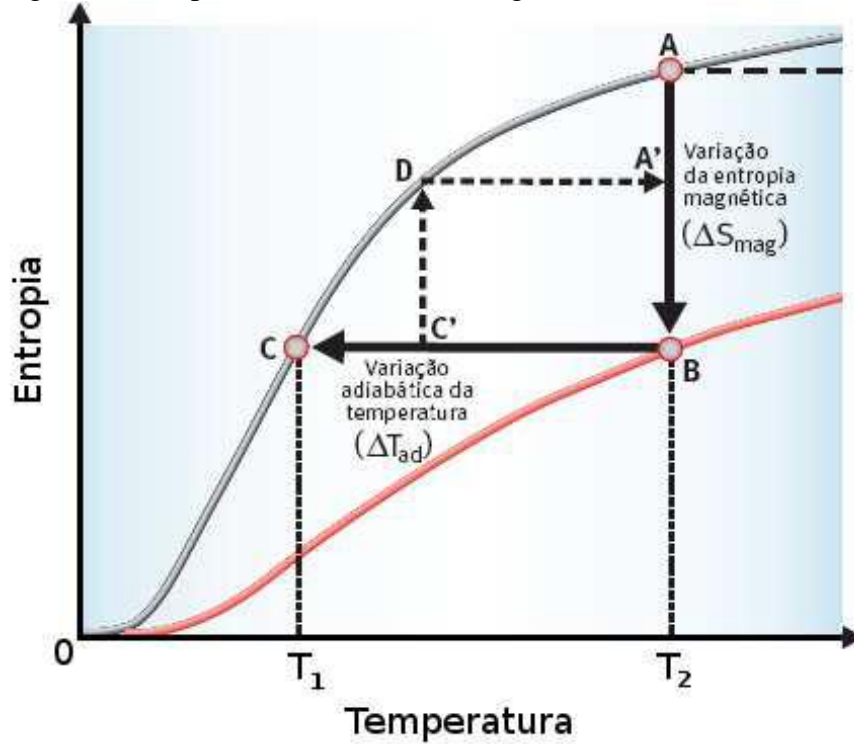


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} e a variação isotérmica da entropia ΔS_{mag} magnética são as grandezas que caracterizam o EMC. O diagrama $S \times T$ da Figura 12 contém

duas curvas de entropia em função da temperatura, uma para campo magnético aplicado nulo (superior) e outra para campo magnético aplicado diferente de zero (inferior). As duas grandezas ΔT_{ad} e ΔS_{mag} estão apresentadas na figura.

Figura 12 – Diagrama $S \times T$ para análise do efeito magnetocalórico.



Fonte: PERLINGEIRO, 1999.

A entropia total, sob pressão constante, para materiais magnéticos de terras raras é a soma das entropias magnética (S_{mag}), eletrônica (S_e) e da rede cristalina (S_r). Para outros materiais a base de metais de transição essa separação de contribuições para entropia total não é tão evidente (TISHIN, 1990).

Em uma primeira aproximação faz-se que as entropias eletrônica e da rede cristalina dependam apenas da temperatura, ou seja:

$$S(H, T) = S_{mag}(H, T) + S_r(T) + S_e(T). \quad (1)$$

Tal aproximação implica que a variação isotérmica da entropia total dependa apenas da contribuição magnética:

$$\Delta S(H, T) = S_{mag}(H + \Delta H, T) - S_{mag}(H, T). \quad (2)$$

A partir daqui o índice *mag* será suprimido.

Para descrição termodinâmica do efeito magnetocalórico, define-se a energia livre de Gibbs em função da temperatura T , pressão p e campo magnético H :

$$G(T, p, H) = U - TS + pV - HM, \quad (3)$$

na qual M é a magnetização, U é a energia interna do material e V o volume. Manipulações e integrações elementares de relações de Maxwell apropriadas fornecem as seguintes equações para o efeito magnetocalórico:

$$\Delta T_{ad}(T, H) = - \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (4)$$

$$\Delta S(T, H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (5)$$

sendo $C(T, H)$ a capacidade térmica do material em função da temperatura e do campo magnético.

As equações (4) e (5) expressam de forma quantitativa o efeito magnetocalórico, as quais descrevem a capacidade que o material tem de variar sua temperatura ou trocar calor com o ambiente sob influência de um campo magnético externo variável.

2.7 EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM FILMES FINOS DE Gd

A exploração do efeito magnetocalórico em nanoestruturas está lado a lado com o desafio de estudar fenômenos nanomagnéticos (SRAJER et al., 2006). O nanomagnetismo está relacionado com objetos de dimensões entre 1 e 100 nm, grãos de filmes de gravação magnética, por exemplo, estão inclusos nesse intervalo. Objetos com dimensões entre 100 e 1000 nm são ditos mesoscópicos e podem apresentar um comportamento intermediário com características nano e macroscópicas (GUIMARÃES, 2009).

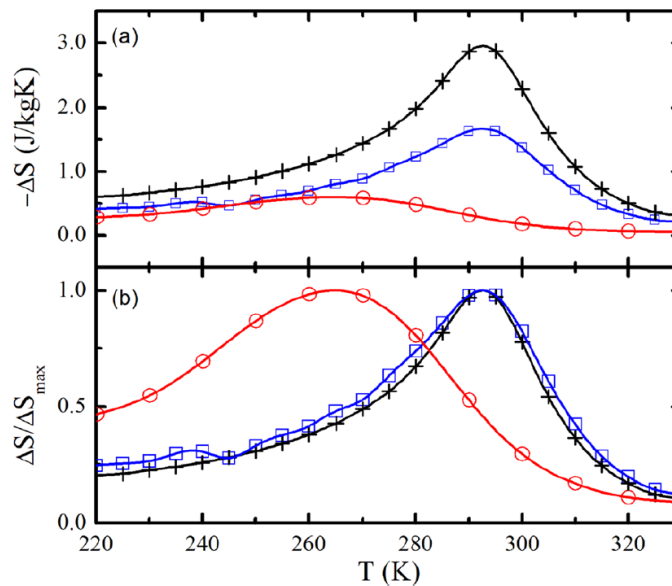
Novos fenômenos estão relacionados aos objetos com nanomagnetismo (BADER, 2006), pois o magnetismo de amostras nanoscópicas ou mesoscópicas é diferente das macroscópicas, devido à limitação de dimensão dos domínios magnéticos, da quebra de simetria translacional e por apresentarem maior proporção de superfície ou interface. Outro fator

importante que pode modificar as propriedades magnéticas dos nano-objetos é a forte ligação com outro sistema físico, tais como substrato ou outras camadas, que é o que acontece na maioria dos filmes finos e multicamadas (GUIMARÃES, 2009).

O Gd é referência nos estudos sobre o efeito magnetocalórico (DAN'KOV et al., 1998), e diversos trabalhos já desenvolvidos e em andamento utilizam o Gd em filmes finos multicamadas devido suas características magnéticas e seu efeito magnetocalórico ser máximo em temperatura ambiente (KIRBY et al., 2013).

Dois gráficos são plotados na Figura 13 para comparar os valores de altura e largura dos máximos de ΔS (T , ΔH) de amostras de Gd no tamanho macro (*bulk*) e em nanoescala (filme fino).

Figura 13 – ΔS e $\Delta S/\Delta S_{max}$ para amostras de Gd (“+” *bulk* - em preto; “□” filme fino de 30 nm crescido em 450 °C; “o” filme fino de 30 nm - em vermelho).



Fonte: Adaptado de MILLER, BELYEA e KIRBY, 2014.

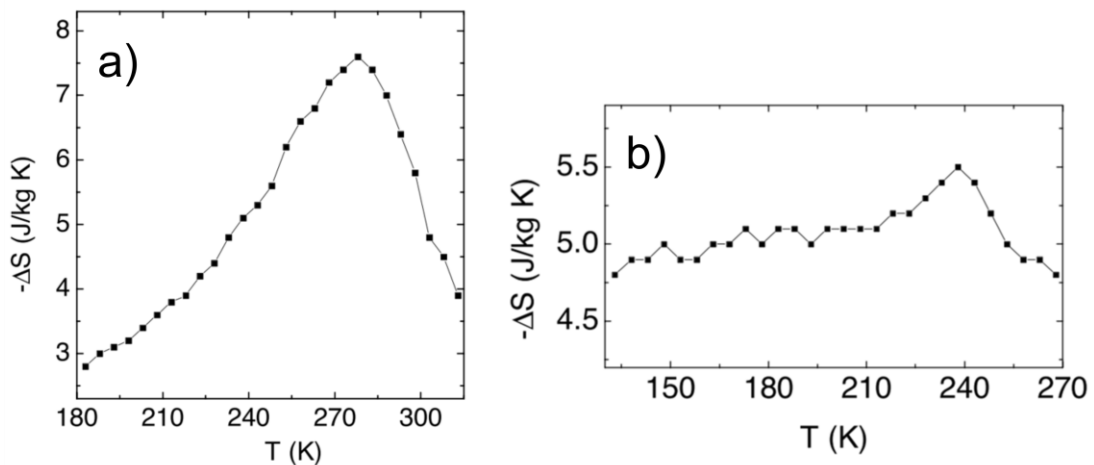
A curva vermelha com círculos na Figura 13 é referente a um filme de Gd de 300 Å de espessura crescido a temperatura ambiente, a azul com quadrados refere-se a um filme de mesma espessura crescido a 450 °C e a curva preta com cruzes é do Gd em tamanho macro (*bulk*). O gráfico (a) é ΔS em função de T para um $\Delta H = 10$ kOe e o (b) é a normalização de (a).

Ao analisar os gráficos da Figura 13 percebe-se que T_C foi reduzida de 292 K (*bulk*) para 265 K (filme fino) ao mesmo tempo em que a largura a meia altura do máximo de ΔS aumentou de 34 K para 65 K, respectivamente. Tais mudanças reportadas por Miller, Belyea e Kirby podem estar relacionadas aos defeitos do filme, controle da formação de heteroestruturas

na fabricação do filme e consequentemente relações de efeitos de interface e de ordem atômica, além de possíveis alterações nas propriedades magnéticas do material (MILLER et al., 2014).

Filmes multicamadas de Gd/Ti com diferentes espessuras para camadas de Gd foram depositados via *magnetron sputtering* (SVALOV et al., 2014), tais filmes exibiram diferentes temperaturas para transição magnética de segunda ordem, além de reduções no valor máximo de variação de entropia magnética e consequentes aumentos na sua largura a meia altura, ver Figura 14.

Figura 14 – $\Delta S \times T$ para $\Delta B = 7$ T para (a) amostra de Gd puro de 300 nm de espessura e (b) filme multicamada [Gd(3nm)/Ti(2nm)]₃₀.



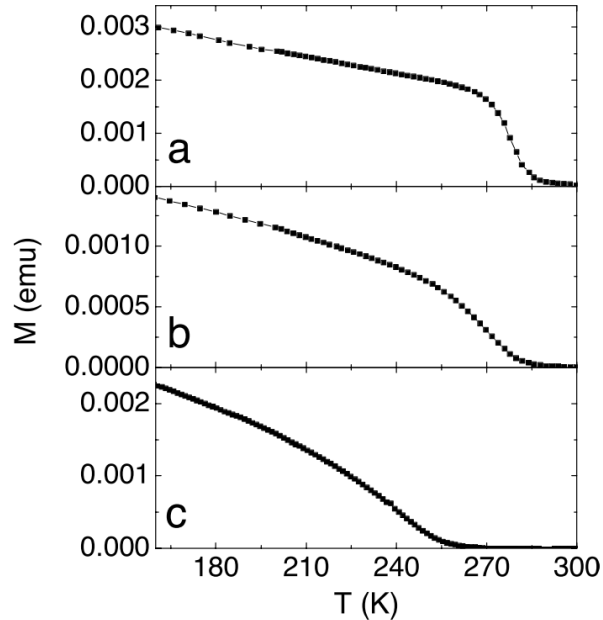
Fonte: Adaptado de SVALOV et al., 2014.

O gráfico (a) da Figura 14 corresponde a curva de $\Delta S \times T$ para $\Delta B = 7$ T para uma amostra de Gd puro de 300 nm de espessura e o valor máximo para a variação da entropia é aproximadamente metade do valor máximo correspondente ao *bulk* de Gd (Gschneidner e Pecharsky, 2000). O gráfico (b) é referente às mesmas condições do gráfico (a) aplicadas à amostra multicamada [Gd(3nm)/Ti(2nm)]₃₀, nota-se que o valor de ΔS é menor em relação a amostra de 300 nm de espessura e isso se deve ao ordenamento magnético, que pode ser analisado na Figura 15. Conforme a espessura da camada de Gd diminui (gráficos b e c) a magnetização torna-se mais suave, sem a transição abrupta que ocorre em (a) e isso afeta a forma das curvas de $\Delta S(T)$.

Os autores apontam que essas medidas de magnetização são diferentes entre os exemplares a, b e c, referentes ao gráfico da Figura 15, pelo fato de que camadas mais finas de Gd afetam a estrutura cristalina e a homogeneidade magnética da amostra como um todo. Contudo, eles também indicam a possibilidade de isso ocorrer devido a efeitos de interface ao

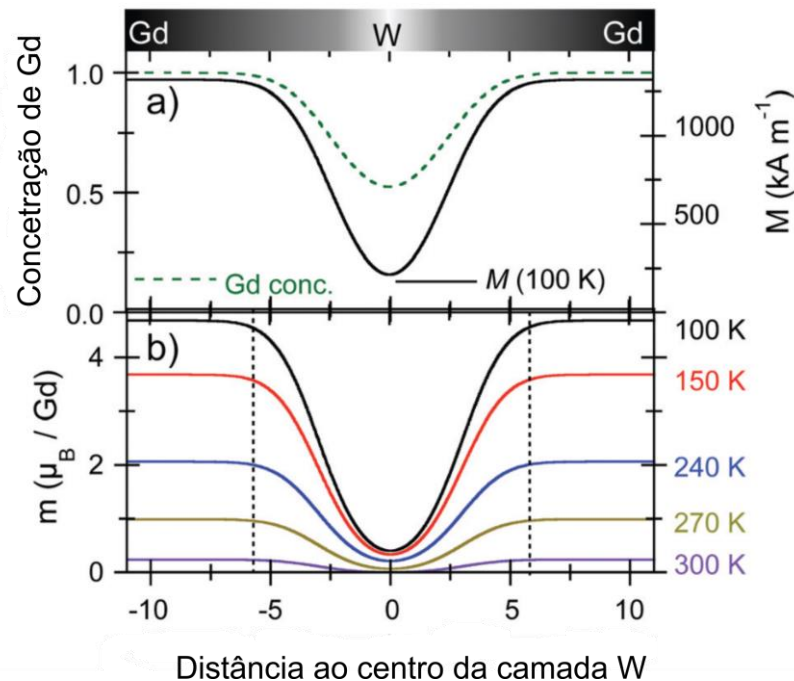
longo da junção das camadas. Isso foi discutido no trabalho referente a filmes multicamadas de Gd/W (BAUER et al., 2011).

Figura 15 – Curvas $M \times T$ para: (a) amostra de 300 nm de espessura de Gd puro e filmes multicamadas (b) $[\text{Gd}(12\text{nm})/\text{Ti}(2\text{nm})]_{10}$ e (c) $[\text{Gd}(3\text{nm})/\text{Ti}(2\text{nm})]_{30}$. $H = 120$ Oe



Fonte: SVALOV et al., 2014.

Figura 16 – (a) Perfil da concentração de Gd (linha tracejada) e da magnetização em 100 K (linha sólida) próximo a interface Gd/W (Gadolínio/Tungstênio). (b) Momento magnético por átomo de Gd para várias temperaturas. As linhas verticais delimitam a região de interface.



Fonte: Adaptado de BAUER et al., 2011.

Bauer e colaboradores verificaram que próximo a interface Gd/W a magnetização diminui mais rápido do que a concentração de Gd, o que indica que próximo a interface existe uma redução no momento magnético do Gd, ver Figura 16. Isso indica que filmes multicamadas possuem momentos magnéticos variados próximo a interface, mesmo para materiais que têm característica magnética bem definida no tamanho macro, como o próprio Gd (BAUER et al., 2011).

De modo geral, o efeito magnetocalórico é mais significativo em termos de magnitude para materiais que apresentam transições de fase magnética e estrutural. Ademais, o EMC é favorecido por processos de magnetização dominados por mecanismos de reversão abrupta. Os filmes em nano-escala apresentam uma redução no valor máximo e um alargamento da variação isotérmica de entropia magnética, além de existir uma mudança na temperatura onde ocorre o máximo de EMC, i.e., a temperatura de Curie decresce. Filmes finos de Gd também têm grande tendência em se oxidar quando exposto ao ambiente e isso pode influenciar diretamente nos valores de EMC (BELO et al., 2019).

Capítulo III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo minucia as características das amostras, os aspectos relevantes da deposição, as caracterizações realizadas e os métodos para obter os resultados dessa pesquisa.

3.1 SUBSTRATOS

Os filmes cresceram sobre substratos de Si (100), submetidos a banho ultrassônico de 10 minutos em álcool isopropílico antes das deposições. Nenhum processo para remoção da camada nativa de óxido foi realizado. A Figura 17 ilustra a forma dos substratos e a Figura 18, suas posições no reator.

Figura 17 – Fotografia da parte traseira não polida das lâminas de Si clivadas e utilizadas como substrato.

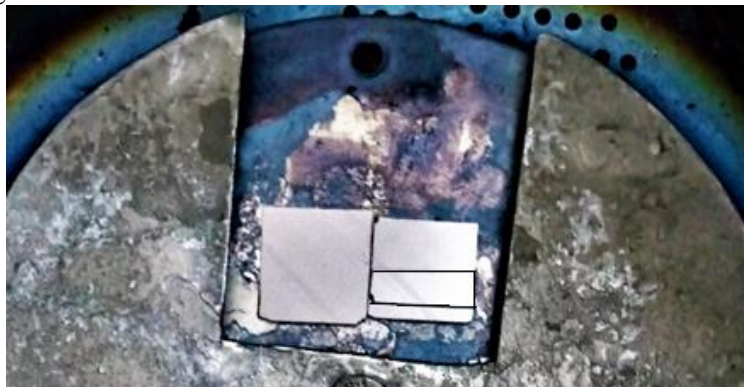


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 17 é uma fotografia da parte traseira não polida das lâminas de Si clivadas e utilizadas como substrato. No geral todas as amostras tiveram forma semelhante as fraturas da fotografia, das quais uma era menor com área superficial entre 0,3 e 0,5 cm² para facilitar as medidas de magnetização, e outras duas tinham área superficial entre 1,0 e 1,5 cm², uma era destinada para medidas de perfilometria para estimativas de espessura de cada filme e a outra para as demais caracterizações. A posição das amostras no reator é exemplificada pela Figura 18, a qual foi editada com a inserção de um contorno na fratura de menor superfície para facilitar a visualização. A fratura menor ficou acima de uma das maiores para criar um degrau durante

a deposição para possibilitar as medidas de espessura total dos filmes pela técnica de perfilometria.

Figura 18 – Fotografia das amostras dentro do reator.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

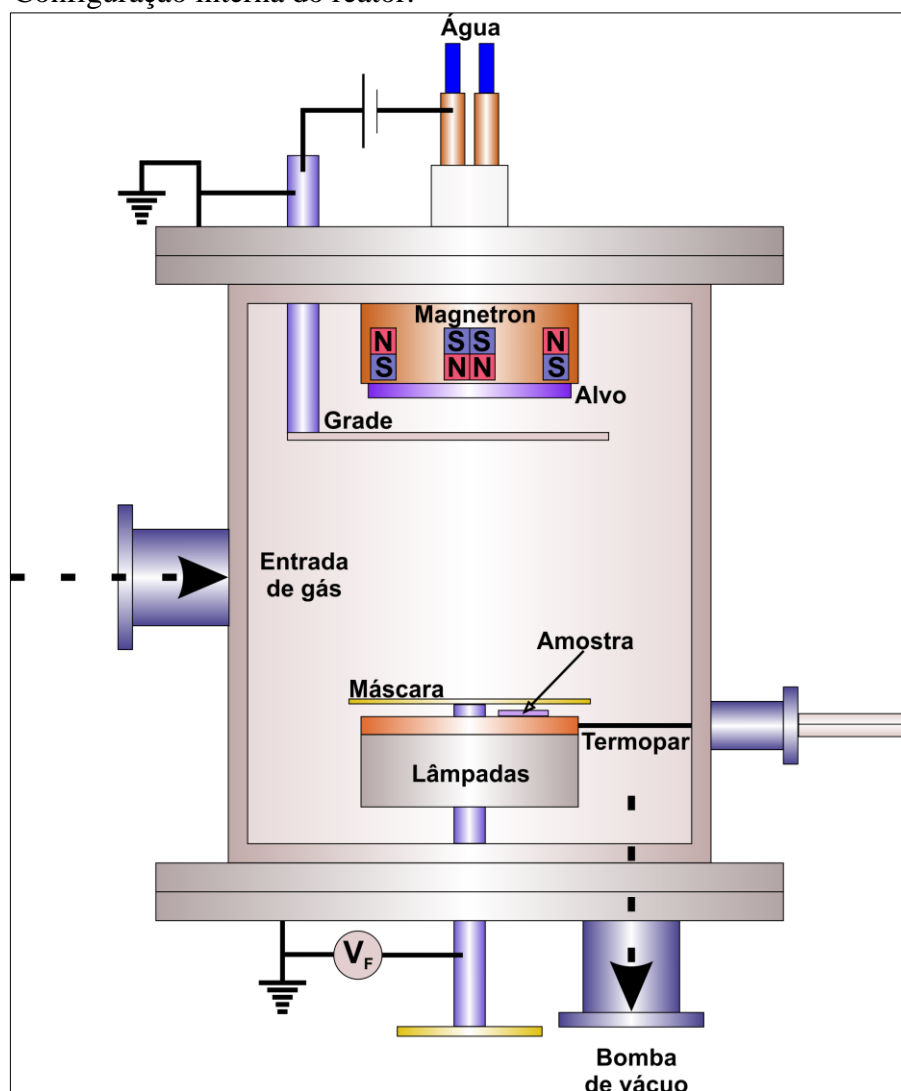
Na Figura 18 identifica-se que os substratos foram posicionados sobre uma base circular e ficavam sempre mais próximos ao centro do disco do que da periferia. Essa região foi escolhida por apresentar maiores taxas de deposição.

3.2 CÂMARA DE DEPOSIÇÃO

O reator de deposição utilizado foi uma câmara de aço inoxidável de geometria cilíndrica com 28 cm de diâmetro e 24 cm de altura, sua estrutura interna está esboçada na Figura 19. O *magnetron* (desbalanceado do tipo II) era refrigerado por um circuito de água corrente e ficava na parte superior da câmara. O alvo era de Gd com 99,5% de pureza conforme as informações do fornecedor (Testbourne Ltd) e ficava preso ao *magnetron*. A distância entre o alvo e o substrato foi fixada em 7 cm e entre eles foi inserida uma tela aterrada que ficava à 2,0 cm do alvo, na configuração *grid-assisted magnetron sputtering* (FONTANA, 1997). Os substratos foram posicionados sobre uma base circular que tinha um orifício para inserção do termopar e podia ser aquecida pelo acionamento de lâmpadas halógenas que ficavam abaixo dela. Acima das amostras havia um disco plano com uma abertura, denominado máscara (*shutter*), que podia ser rotacionado durante o processo de deposição para proteger ou expor os substratos aos átomos arrancados do alvo. Duas bombas de vácuo foram utilizadas, uma mecânica *Two Stage 5* modelo *E2M5* da Edwards, e outra turbomolecular *HiCUBE* da marca *PFEIFFER VACUUM* que submetia a câmara a uma pressão de 10^{-3} Pa depois da limpeza do alvo por *sputtering*.

Na Figura 19 não estão representados os medidores de pressão, que foram fixados na parte superior da câmara e eram dois, um capacitivo da marca *ADIXEN* modelo *ACM 2000*, capaz de medir pressões da ordem de mTorr (0,13 Pa) e outro do tipo *Penning* da *EDWARDS*, modelo *505*, que consegue medidas da ordem de μ Torr (0,13 mPa). A entrada de gás foi controlada por fluxímetros da marca *HORIBASTEC* modelo *PS-4-SHR*, ao qual foi acoplado um sistema para regular o tempo de fornecimento de nitrogênio à câmara.

Figura 19 – Configuração interna do reator.



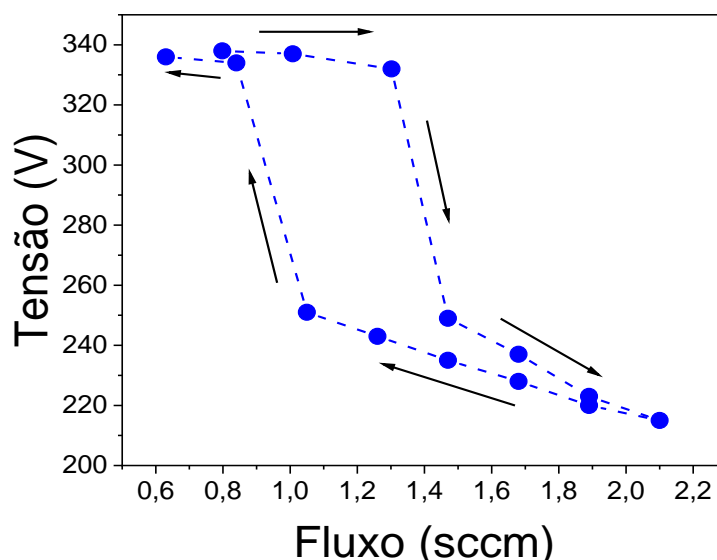
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 19 é um esboço da configuração interna da câmara de deposição para exemplificar a localização do *magnetron*, da amostra, sistema de aquecimento das amostras (lâmpadas), grade, alvo, sistema de refrigeração (água), entrada de gás, saída de gás (bomba de vácuo) e da configuração elétrica, onde estão localizadas a entrada e saída da fonte, além do aterramento.

3.3 DINÂMICA DA DEPOSIÇÃO

A fonte de tensão utilizada foi uma *Pinnacle Plus DC* da marca *ADVANCED ENERGY*, a corrente elétrica era contínua e fixada em 0,40 A, ocasionando uma diferença de potencial da ordem de 325 V e uma potência de 130 W, na qual o alvo era o cátodo e a tela o ânodo. A pressão em todas as deposições ficou em torno de 0,40 Pa e o fluxo de argônio (Ar) foi de 2,6 sccm (*standard cubic centimeters per minute – sccm*) e 1,3 sccm para o nitrogênio (N₂). O valor de vazão de N₂ foi escolhido com base na curva de histerese da tensão aplicada em função do fluxo de N₂ com a corrente elétrica fixada em 0,40 A, ver Figura 20.

Figura 20 – Ciclo de histerese da tensão aplicada em função do fluxo de N₂, para $i = 0,40$ A e fluxo de Ar de 2,6 sccm



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

No gráfico da Figura 20 percebe-se que ao aumentar o fluxo de N₂ de 0,8 sccm para 1,4 sccm a tensão permanece praticamente constante, no entanto, quando o fluxo passa de 1,4 sccm existe uma queda abrupta de tensão, ocasionada pelo acúmulo de nitrogênio na superfície do alvo (DEPLA E GRYSE, 2004). As deposições foram realizadas com o fluxo de N₂ igual a 1,3 sccm para evitar o ponto de envenenamento e consequentemente tornar mais fácil o controle de todo processo de crescimento dos filmes.

As deposições ocorreram em temperatura ambiente para oito das nove amostras e em apenas uma o substrato foi aquecido até 300 °C. Em todas as deposições o substrato foi mantido em potencial flutuante.

Com essas condições as taxas de crescimento das camadas foram estimadas em 0,8 nm/s para o gadolínio (Gd) e 0,5 nm/s para o nitreto de gadolínio (GdN). Para estimar a taxa de crescimento foi depositado Gd puro durante 20 min e depois levada a amostra ao perfilômetro para medir a espessura do filme. Para o GdN a única diferença é que se precisou de uma camada protetora de Gd. O método para se medir a espessura do filme está descrito mais adiante na subseção 3.4.1.

Para criar camadas intercaladas de GdN e Gd ora permitia-se o fluxo de N₂ para dentro da câmara, ora não. O sistema de chaveamento tinha uma precisão de milésimo de segundo e precisava de 6,5 s para produzir uma camada de 5 nm de Gd e 9,5 s para produzir a mesma espessura de GdN. O tempo de abertura da chave para permitir o fluxo de N₂ era definido conforme os valores desejados para as espessuras das camadas de GdN e Gd. Para todas as amostras foram feitas réplicas, ou seja, uma segunda deposição nas mesmas condições de modo a verificar a reprodutibilidade do processo.

3.4 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Nove amostras diferentes foram produzidas obedecendo a dinâmica e os parâmetros descritos na seção anterior. Além da amostra de Gd puro, oito amostras continham camadas intercaladas de Gd e GdN com as espessuras variando entre 5 nm e 20 nm, todas com uma cobertura protetora de 40 nm de Gd para evitar a oxidação e a consequente degradação das camadas de GdN. As camadas e a capa protetora de todas as amostras, inclusive a de Gd puro, foram produzidas para se obter uma espessura total de 200 nm. A Figura 21a é análoga a amostra de Gd puro e a Figura 21b, análoga a amostra denominada [Gd(20nm)/GdN(20nm)]₄. A amostra [Gd(20nm)/GdN(20nm)]₄ indica que ambas camadas de Gd e GdN possuem 20 nm de espessura e existem quatro repetições de Gd/GdN.

Figura 21 – a) Amostra de Gd puro; b) Amostra [Gd(20nm)/GdN(20nm)]₄.

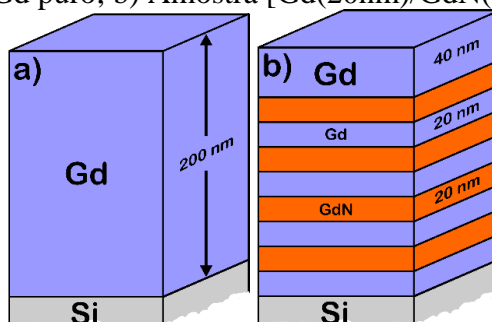











Tabela 1 – Especificação das espessuras usadas na modulação composicional das amostras.

Nomenclatura	Descrição
Gd	Filme de Gd puro com 200 nm de espessura. 
[Gd(20nm)/GdN(20nm)] ₄ [Gd(20)/GdN(20)] ₄	Filme com quatro camadas de Gd de 20 nm e quatro camadas de GdN de 20 nm. 
[GdN(20nm)/Gd(10nm)] ₅ /GdN(20nm) [Gd(10)] ₅ /[GdN(20)] ₆	Filme com cinco camadas de Gd de 10 nm e seis camadas de GdN de 20 nm. 
[GdN(10nm)/Gd(20nm)] ₅ /GdN(10nm) [Gd(20)] ₅ /[GdN(10)] ₆	Filme com cinco camadas de Gd de 20 nm e seis camadas de GdN de 10 nm. 
[Gd(10nm)/GdN(10nm)] ₈ [Gd(10)/GdN(10)] ₈	Filme com oito camadas de Gd de 10 nm e oito camadas de GdN de 10 nm. 
[GdN(10nm)/Gd(5nm)] ₁₀ /GdN(10nm) [Gd(5)] ₁₀ /[GdN(10)] ₁₁	Filme com dez camadas de Gd de 5 nm e onze camadas de GdN de 10 nm. 
[Gd(10nm)/GdN(5nm)] ₁₁ [Gd(10)/GdN(5)] ₁₁	Filme com onze camadas de Gd de 10 nm e onze camadas de GdN de 5 nm. 
[Gd(5nm)/GdN(5nm)] ₁₆ [Gd(5)/GdN(5)] ₁₆	Filme com dezesseis camadas de Gd de 5 nm e dezesseis camadas de GdN de 5 nm. 
[Gd(10nm)/GdN(5nm)] ₁₁ – 300 °C [Gd(10)/GdN(5)] ₁₁ ^{300 °C}	Filme depositado a 300 °C com onze camadas de Gd de 10 nm e onze camadas de GdN de 5 nm. 

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Tabela 1 contém os dados de cada amostra quanto a nomenclatura, o número de camadas e suas espessuras. Por conveniência, a nomenclatura usada ao longo do texto para cada amostra será aquela identificada em negrito na primeira coluna.

A arquitetura dos filmes foi planejada conforme as especificações da Tabela 1 para possibilitar comparações entre as amostras relacionando quantidade de GdN e espessura das camadas com as medidas de magnetização e ΔS . A porcentagem composicional teórica de Gd e GdN das amostras estão descritas na Tabela 2, considerando uma espessura total de 200 nm para a maioria das amostras, 210 nm para $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$ e 205 nm para $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}$ e $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}^{300^\circ\text{C}}$.

Tabela 2 – Porcentagem composicional teórica de Gd e GdN das amostras.

Amostra	%Gd	%GdN
Gd	100	0
$[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$	60	40
$[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$	43	57
$[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$	70	30
$[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$	60	40
$[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(10)]_{11}$	45	55
$[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}$	73	27
$[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$	60	40
$[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}^{300^\circ\text{C}}$	73	27

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

As segunda e terceira colunas da Tabela 2 são as porcentagens de Gd e GdN das amostras. No capítulo 4 essa tabela será reapresentada com algumas modificações de formatação para auxiliar na discussão de alguns resultados.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

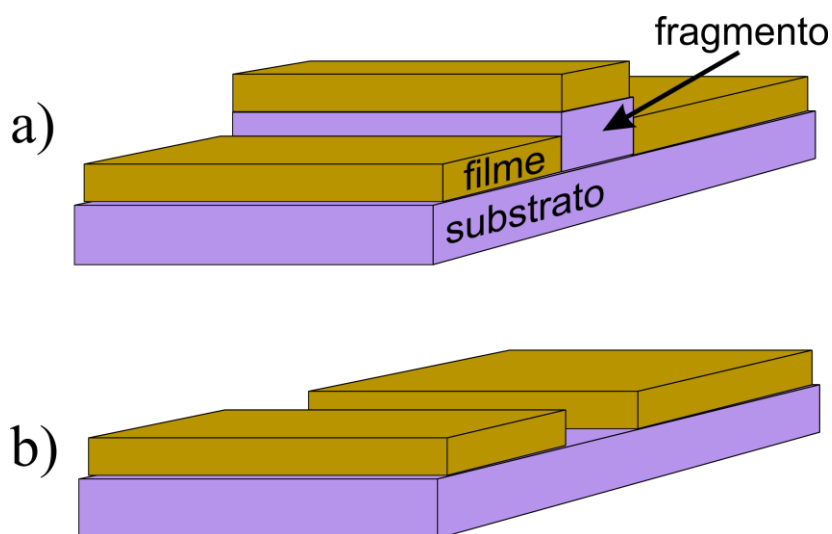
As amostras foram caracterizadas por perfilometria, difração de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV),

espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e magnetometria. Cada uma dessas caracterizações está descrita nas subseções adiante.

3.5.1 Perfilômetro

O perfilômetro de contato é geralmente utilizado para medir o perfil de rugosidade de ao longo de uma linha da superfície da amostra, no entanto, o equipamento também pode ser aplicado para medir a espessura total de um filme fino. Para isso, um fragmento do próprio substrato é deixado sobre sua superfície para criar um degrau ou um vale conforme o filme é depositado. A Figura 22 é um esboço dessa dinâmica, na parte (a) o fragmento está sobre a superfície enquanto o filme cresce no substrato e a parte (b) exemplifica o vale deixado quando se remove o fragmento.

Figura 22 – a) Filme crescido no substrato e no fragmento; b) Vale ocasionado pelo fragmento.



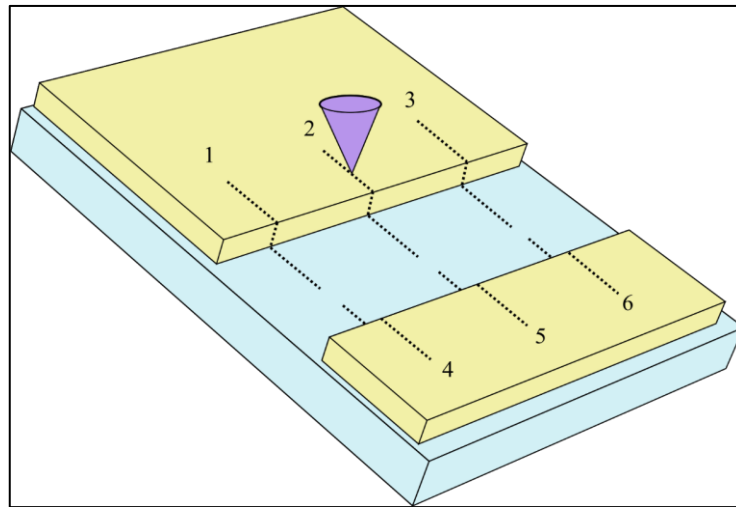
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O crescimento do filme sobre o substrato não é uniforme, em razão disto, o procedimento para se medir a espessura média dos filmes consistia em programar a agulha do perfilômetro para percorrer seis distintas linhas sobre a superfície e calcular a média dessas seis medições. A Figura 23 é um desenho de uma amostra com as posições e os comprimentos das seis linhas percorridas pela agulha do perfilômetro.

Primeiro ajustava-se o nível onde a amostra ficava e efetuava-se a obtenção das medidas com a agulha percorrendo uma distância de aproximadamente 2,0 ou 3,0 mm em um tempo de 20 ou 30 segundos, respectivamente. Mesmo após o nivelamento, a região na qual se sabia que

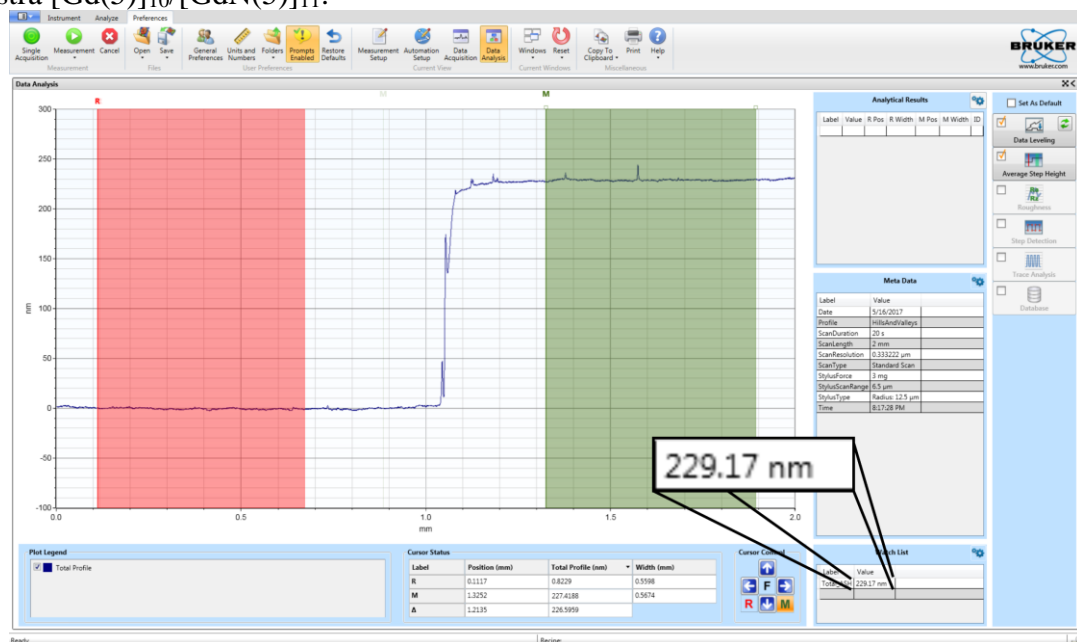
o substrato estava exposto era referência para nivelar as medidas via software e analisar o desnível entre as superfícies do filme e do substrato. As perturbações de elevação ou abaixamento da agulha do perfilômetro eram enviadas para um *software* que mostrava graficamente o perfil de rugosidade medido. A Figura 24 mostra uma das medições. A espessura do filme foi obtida analisando a diferença de altura entre as regiões sombreadas de vermelho e verde.

Figura 23 – Posições das linhas percorrida pela ponta do perfilômetro nos vales das amostras para estimar a espessura do filme.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 24 – Tela do software do perfilômetro para uma das medidas de espessura do filme da amostra $[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(5)]_{11}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Na Figura 24 percebe-se o desnível entre a região vermelha (substrato) e verde (filme) e o valor estimado pelo *software* entre essas duas regiões, 229,17 nm neste caso específico.

O aparelho utilizado é da marca *BRUCKER*, modelo *DektakXT* e o software disponibilizado pelo fabricante é o Vision 64.

3.5.2 Difração de Raios X (DRX)

O equipamento utilizado para obter os difratogramas de raios X foi um *PANALYTICAL*, modelo *Empyrean* do Laboratório de Caracterização de Materiais (LabMat) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Todas as medições foram realizadas no modo de reflexão com goniômetro de geometria Bragg-Brentano e varredura *theta-2theta* usando radiação Cu K α (1,5406 Å), operando com 400 kV de tensão, 400 mA de corrente elétrica, varredura 2 θ entre 10° e 67° aproximadamente, com passo de 0,013° e tempo médio de 29 segundos para cada passo.

Os difratogramas de raios X contêm picos característicos, isto é, determinados valores de 2 θ a intensidade das ondas refletidas é mais acentuada, por causa das interferências construtivas das ondas de raios X após serem refletidas pelos planos cristalinos das amostras. A difração de raios X é descrita pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (06)$$

na qual n é a ordem da reflexão (pode ser qualquer número inteiro), λ é o comprimento de onda dos feixes incidentes, d_{hkl} é a distância interplanar, que é função dos índices de Miller h , k e l e de parâmetros da rede cristalina e θ é o ângulo entre o plano da superfície da amostra e o feixe incidente.

Para estruturas cristalinas com simetria cúbica, a separação interplanar é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (07)$$

para estruturas hexagonais:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (08)$$

sendo a e c parâmetros da rede cristalina (dimensões das arestas da célula unitária).

3.5.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para caracterizar a superfície das amostras, algumas medidas de MFA foram realizadas. As imagens foram obtidas com o aparelho Nanosurf modelo Nanite B operando no modo estático com uma ponta não magnética de Si com raio de ~20 nm.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar algumas degradações sofridas em uma das amostras e a seção transversal de um dos filmes, algumas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas. O equipamento utilizado é do Laboratório de Metalografia do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da UDESC.

3.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

O XPS foi utilizado para análise da composição química das multicamadas ao longo da profundidade do filme. O aparelho é um sistema *K-alpha* da *Thermo Scientific* instalado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT-UDESC. A técnica consiste na irradiação da amostra por raios X (Al K α , neste caso). Os fotoelétrons detectados têm sua energia cinética medida e, portanto, sua energia de ligação determinada. Isto permite a identificação do átomo de origem deste elétron e do estado químico deste átomo. Esta informação é extremamente superficial, pois os fotoelétrons detectados são provenientes de uma profundidade máxima de aproximadamente 10 nm.

Para a caracterização dos filmes multicamadas, o XPS operou no modo *depth profile*, no qual *sputtering* era realizado em passos para análise das ligações químicas presentes no filme ao longo das camadas, ou seja, porções das camadas dos filmes eram retiradas gradativamente com uso de um canhão de íons de Ar⁺ e para cada passo o espectro de XPS era gravado para fornecer a composição química da respectiva porção analisada. Os parâmetros do canhão de íons (tensão e corrente) eram ajustados de acordo com a espessura das camadas, de modo a detectá-las.

Em cada medida, um espectro amplo (0,00 a 1350,00 eV) foi obtido para a análise química das camadas com passo de 1,00 eV, *pass energy* de 200,00 eV e tempo de aquisição (*dwell time*) de 10 ms. Para análise das ligações químicas, também foram registrados em cada medida as regiões de fotopicos de caroço eletrônico 4d do Gd (137,00 a 165,00 eV), 1s do N

(392,00 a 410,00 eV) e 1s do O (525,00 a 545,00 eV) com passo de 0,10 eV, *pass energy* de 50,00 eV e tempo de aquisição (*dwell time*) de 50 ms.

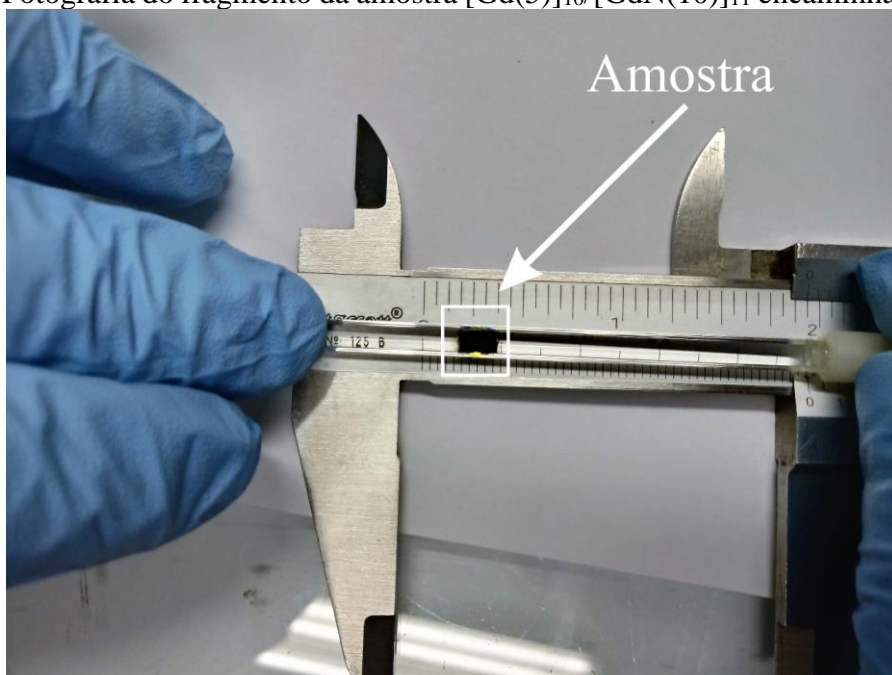
3.5.6 Magnetometria

Para medidas de magnetização dos filmes foi utilizado um sistema de medições de propriedades físicas (*Physical Properties Measurement System – PPMS*) do fabricante Quantum Design, denominado *PPMS DynaCool* do Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LabCAM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis.

No *PPMS* foram realizadas medidas de momento magnético em função da temperatura para campos magnéticos estáticos de 0 a 50 kOe, com passos de 10 kOe, o que corresponde a uma indução magnética de 0 a 5 T, com passo de 1 T. A temperatura variou de 25 K a 350 K para a maioria dos campos, ora aquecendo a amostra, ora resfriando. Para o campo magnético aproximadamente nulo a temperatura variou de 2 K a 350 K.

As medidas de magnetização foram feitas nos fragmentos de substrato retangulares utilizados para criar um vale nas amostras encaminhadas ao perfilômetro. No entanto, tais fragmentos tiveram que ser fraturados em tamanhos menores para ser possível a medição no *PPMS*. A Figura 25 é uma fotografia de uma das amostras que foi inserida no *PPMS*.

Figura 25 – Fotografia do fragmento da amostra $[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(10)]_{11}$ encaminhada ao *PPMS*.

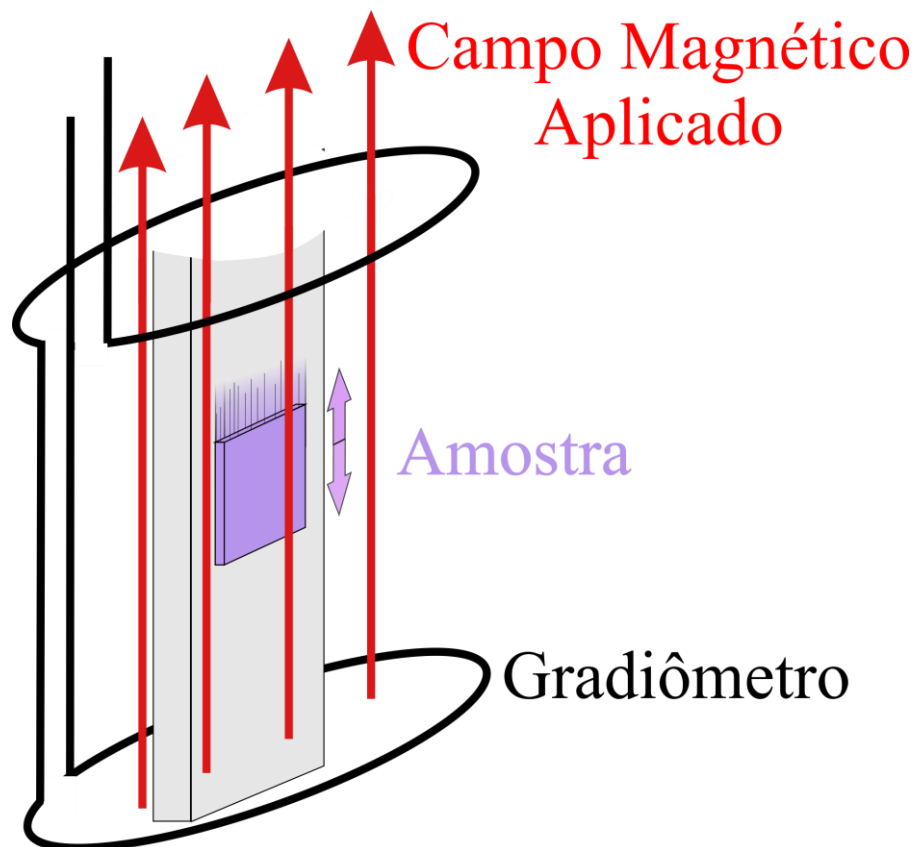


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Existem várias opções de medidas no *PPMS*, uma delas é o magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer – VSM*), no qual a amostra oscila próxima a uma bobina de detecção e mede-se de maneira sincronizada a tensão induzida nessa bobina. A amplitude de oscilação varia entre 1 e 3 mm com frequência de 40 Hz e o sistema de detecção contém um gradiômetro que é capaz de detectar mudanças de magnetização menores que 1 nAm^2 ($1 \text{ } \mu\text{Oe}$) em uma frequência de 1 Hz.

A Figura 26 é um esboço simplificado do processo de medição no *VSM*. A amostra é colada a uma haste (Figura 25) e esse conjunto oscila na vertical. O gradiômetro, que está representado esquematicamente por duas espiras, funciona como um sensor que capta as variações de tensão, que são induzidas pela proximidade e vibração da amostra.

Figura 26 – Exemplificação da medida de magnetização de uma amostra no *VSM*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

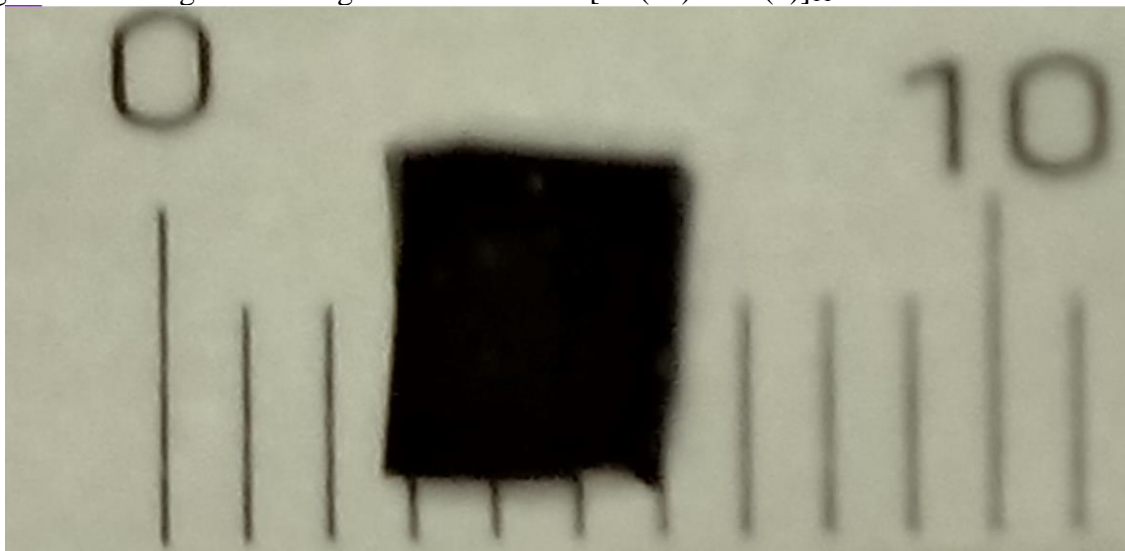
O campo magnético aplicado pelo *VSM* era longitudinal, ou seja, paralelo à superfície das amostras, por isso as linhas em vermelho na Figura 26 estão representadas paralelas a superfície da amostra.

3.5.7 Variação isotérmica da entropia magnética

As medidas de magnetização provenientes do *PPMS* geraram arquivos que contém dados referentes a temperatura, campo magnético, momento magnético e outras informações referentes a operação do aparelho. Os dados de momento magnético são fornecidos em *emu* (electromagnetic units), que equivale a 10^{-3} Am^2 . Para conseguir os dados de magnetização dividiu-se os dados de momento magnético pelo volume de filme fino da referida amostra. A unidade de medida da magnetização no SI é A/m e a relação com emu/cm^3 é $1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$.

A estimativa de volume baseou-se nas áreas das amostras que foram ao *PPMS* e os valores de espessura total das multicamadas medidos no perfilômetro. Para o cálculo da área, todas as amostras levadas ao *PPMS* foram fotografadas e a imagem dessas amostras foram ampliadas numa TV de 40 polegadas e com uma trena mediu-se várias vezes as dimensões das amostras.

Figura 27 – Fotografia do fragmento da amostra $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}$ encaminhada ao *PPMS*.



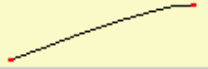

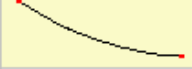
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O procedimento foi medir a distância entre dois pontos conhecidos do paquímetro, de 0 a 10 na Figura 27, por exemplo, e depois medir o comprimento e a largura em algumas posições diferentes, obter uma média e fazer a conversão de escala consequentemente para ter um valor da área geométrica da amostra.

A maioria das superfícies das amostras teve a geometria aproximada de um retângulo e outras de um trapézio.

Os dados do *PPMS* foram importados pelo *software* Origin em planilhas e para cada amostra foi aplicada a divisão do momento magnético pelo volume e a conversão necessária para se obter a magnetização no SI. A Figura 28 contém uma das planilhas importadas pelo *software* Origin, na qual a coluna D(Y) contém os dados da magnetização em emu/cm³ e a coluna E(Y) contém os mesmos dados em A/m.

Figura 28 – Planilha de dados importados pelo software Origin da amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name	T	Magnetic Field (Oe)	Moment (emu)	M	M
Units	K			emu/cm ³	A/m
Comments	heating				
F(x)=				C/3,12E-6	D*1000
Sparklines					
1	24,9982	49999,83008	0,00369	1183,6868	1183686,80375
2	24,99784	49999,84766	0,00369	1183,46281	1183462,81359
3	24,99793	49999,83594	0,00369	1183,83757	1183837,57269
4	24,99843	49999,83008	0,00369	1183,6765	1183676,49507
5	25,00253	49999,83008	0,00369	1184,21123	1184211,23271
6	25,03141	49999,83008	0,00369	1183,52344	1183523,43846
7	25,07851	49999,84766	0,00369	1183,30113	1183301,12906
8	25,16165	49999,85352	0,00369	1183,33703	1183337,03273
9	25,26168	49999,8418	0,00369	1183,08825	1183088,2499
10	25,39114	49999,83594	0,00369	1182,66039	1182660,39087
11	25,53212	49999,8418	0,00369	1181,93684	1181936,83901
12	25,68631	49999,8418	0,00369	1181,63814	1181638,14169
13	25,84307	49999,84766	0,00369	1181,15654	1181156,53507

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

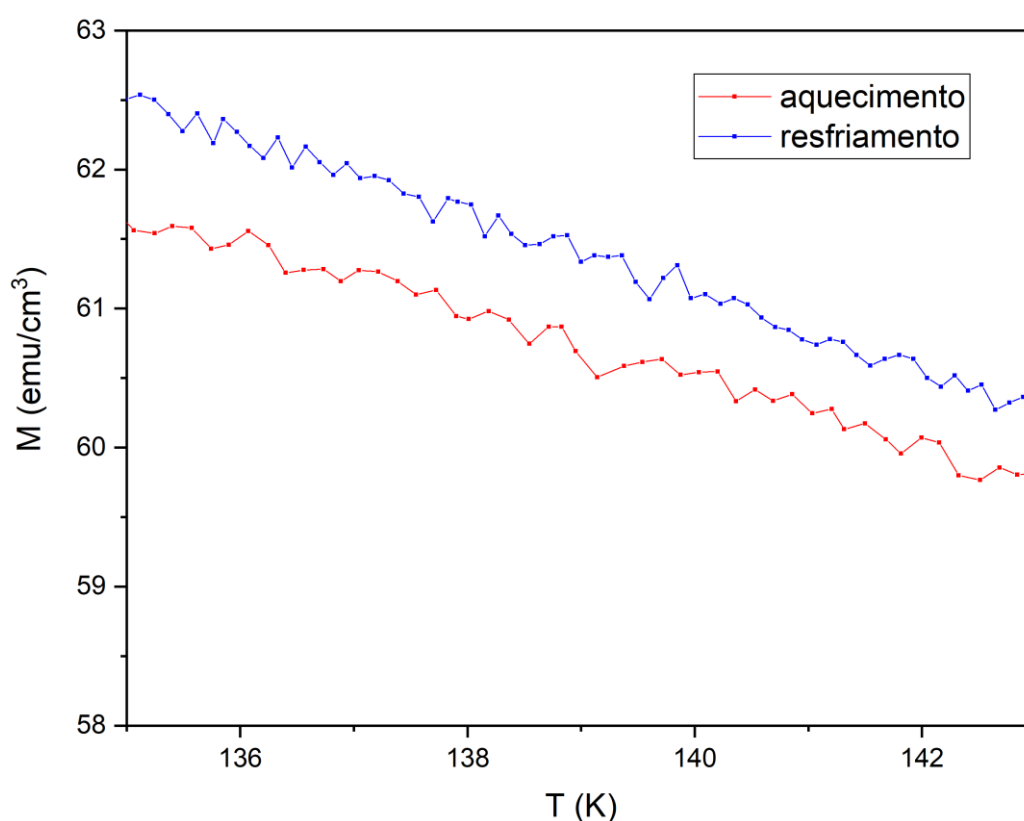
Observa-se que os passos entre duas temperaturas subseqüentes não são regulares, o que exigiu um tratamento estatístico desses dados para os cálculos da variação isotérmica da entropia magnética ΔS , que será descrito adiante.

A Figura 29 é um *zoom* de um gráfico de M “versus” T da amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄ para campo magnético nulo, no qual verifica-se a curva de magnetização ponto a ponto e percebe-se que apesar das curvas de magnetização nos gráficos do capítulo de resultados parecerem suaves, a distribuição dos dados não é tão comportada e isso gerou curvas da derivada da magnetização e ΔS com muito ruído, mas com uma possibilidade clara de se obter uma linha de tendência que representasse de forma adequada o comportamento da grandeza física referida.

Para obter a derivada da magnetização em relação a temperatura, utilizou-se a análise matemática do próprio *software* Origin e outras planilhas foram criadas para abrigar esses dados e facilitar o cálculo da variação isotérmica da entropia magnética ΔS .

Para o cálculo de ΔS (equação 05) é necessário que se compare dois pontos da derivada da magnetização que estejam na mesma temperatura e com campos magnéticos aplicados distintos. Para isso criou-se numa planilha em Excel um interpolador, o qual calculava a média da derivada da magnetização para um intervalo de 1,0 K de temperatura, ou seja, o *software* fazia uma varredura nos valores da derivada da magnetização correspondentes aos valores entre 202,5 K e 203,5 K, por exemplo, e a média desses valores foi definido como a derivada da magnetização para 203,0 K.

Figura 29 – Distribuição dos dados de magnetização em função da temperatura da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.

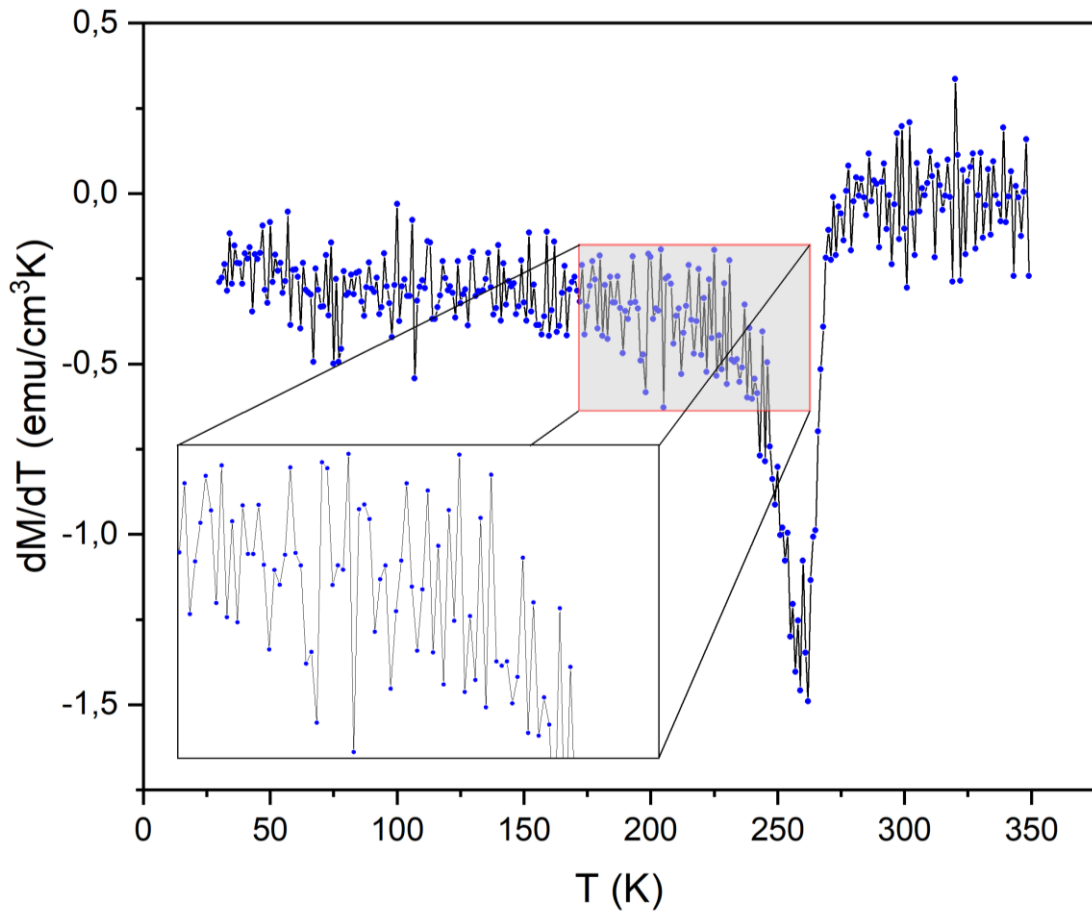


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 30 contém um gráfico da derivada da magnetização em função da temperatura e um *zoom* em uma região arbitrária que ajuda a perceber que a tendência de distribuição desses dados não é suave. Para suavizar a distribuição desses pontos, uma ferramenta do Origin chamada *smooth* foi aplicada aos conjuntos de dados. O método aplicado que distribuiu os

pontos mais suavemente sem mascarar a tendência de distribuição foi uma média ponderada por proximidade de vinte pontos vizinhos (dez de cada lado) do ponto analisado.

Figura 30 – Distribuição dos dados da derivada da magnetização em função da temperatura da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para se obter os resultados da variação isotérmica da entropia magnética a partir das medidas de magnetização, foi utilizado a relação já descrita no capítulo anterior e colocada novamente adiante por conveniência:

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (14)$$

As derivadas da magnetização em função da temperatura para distintos campos foram utilizadas para calcular a integral da equação 14 de forma numérica, na qual a regra trapezoidal composta foi aplicada:

$$\int_a^b f(x)dx \cong \frac{h}{2}[f(x_1) + 2f(x_2) + 2f(x_3) + \cdots + f(x_n)], \quad (15)$$

para $h = x_{n+1} - x_n$, $x_1 = a$ e $x_n = b$. Essa regra é aplicada para situações em que o grau da função a ser integrada é igual ou menor que 2, o que é uma boa aproximação para as medidas de derivada de magnetização dessa pesquisa. Portanto, para os cálculos numéricos de ΔS para uma determinada temperatura T_0 , utilizou-se a equação (15) da seguinte forma:

$$\Delta S_{T_0} \cong \frac{1 \text{ Tesla}}{2} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{T_0, H=0T} + 2 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{T_0, H=1T} + \cdots + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{T_0, H=5T} \right], \quad (16)$$

na qual o passo h da equação (15) é 1 Tesla, pois as medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas para induções magnéticas de 0 a 5 Teslas com intervalo de 1 T.

Capítulo IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões a respeito dos filmes multicamadas de Gd/GdN e suas caracterizações estão descritas nesse capítulo.

4.1 PERFILOMETRIA

A Tabela 3 contém os dados referentes a espessura média dos filmes depositados e o desvio padrão. Devido ao crescimento do filme não ser uniforme, os resultados das medidas obtidas no perfilômetro para uma mesma amostra tiveram uma diferença de até 50 nm entre as regiões de maior e menor espessuras.

Tabela 3 – Medidas de espessura (h_1 a h_6) em seis posições diferentes, a média (h_m) e o desvio padrão dessa medida (σ) para cada amostra.

Amostra	h_1 (nm)	h_2 (nm)	h_3 (nm)	h_4 (nm)	h_5 (nm)	h_6 (nm)	h_m (nm)	σ (nm)
Gd	200	200	200	236	230	220	214	17
[Gd(20)/GdN(20)]₄	217	211	196	226	245	225	220	18
[Gd(10)]₅/[GdN(20)]₆	-	-	-	-	-	-	-	
[Gd(20)]₅/[GdN(10)]₆	201	208	224	210	201	199	207	12
[Gd(10)/GdN(10)]₈	217	215	211	210	230	244	221	15
[Gd(5)]₁₀/[GdN(10)]₁₁	228	227	224	192	200	205	213	16
[Gd(10)/GdN(5)]₁₁	180	199	192	209	220	-	200	22
[Gd(5)/GdN(5)]₁₆	216	221	230	217	206	207	216	9
[Gd(10)/GdN(5)]₁₁^{300 °C}	218	193	213	227	213	230	216	13

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A amostra [Gd(10)]₅/[GdN(20)]₆ não pôde ser submetida a esta medição por estar com regiões em degradação devido a oxidação e a amostra [Gd(10)/GdN(5)]₁₁ foi medida em apenas cinco pontos. Lembrando que estas medidas se referem a profundidade do vale criado por um fragmento deixado sobre o substrato durante a deposição. As espessuras médias ficaram entre 200 e 221 nm, o que corresponde a uma variação de aproximadamente 10% entre a maior e

menor espessura. Essa variação é ocasionada pela não uniformidade de crescimento do filme e por pequenas variações nas condições de deposição, como potência P , temperatura T , pressão p , fluxo de gás Φ e potencial flutuante V_f , dados que estão apresentados na Tabela 4, a qual contém também dados referentes a tensão aplicada pela fonte de tensão, o tempo que a chave do fluxímetro ficava fechada e permitia a entrada de N_2 na câmara de deposição (t_{GdN}) e o tempo que a chave permanecia aberta (t_{Gd}) impedindo o fluxo de nitrogênio.

Tabela 4 – Parâmetros relacionados do sistema e da dinâmica de deposição dos filmes.

Amostra	T (°C)	V (V)	P (W)	Φ_{Ar} (sccm)	p (mTorr)	V_{f-Gd} (V)	V_{f-GdN} (V)	t_{Gd} (s)	t_{GdN} (s)
Gd	31	322	129	2,3	3,0	0,36			
[Gd(20)/GdN(20)]₄	23	325	130	2,6	2,9	0,15	-0,17	26,0	38,0
[Gd(10)]₅/[GdN(20)]₆	26	328	131	2,7	3,0	0,28	-0,02	13,0	38,0
[Gd(20)]₅/[GdN(10)]₆	25	324	130	2,6	2,9	0,10	-0,12	26,0	19,0
[Gd(10)/GdN(10)]₈	22	327	131	2,6	2,9	0,01	-0,39	13,0	19,0
[Gd(5)]₁₀/[GdN(10)]₁₁	29	323	130	2,4	3,0	0,05	-0,27	6,5	19,0
[Gd(10)/GdN(5)]₁₁	26	321	128	2,3	2,9	0,06	-0,45	13,0	9,5
[Gd(5)/GdN(5)]₁₆	25	322	129	2,8	3,1	0,12	0,00	6,5	9,5
[Gd(10)/GdN(5)]₁₁^{300 °C}	300	321	128	2,8	3,0	0,40	0,31	13,0	9,5

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

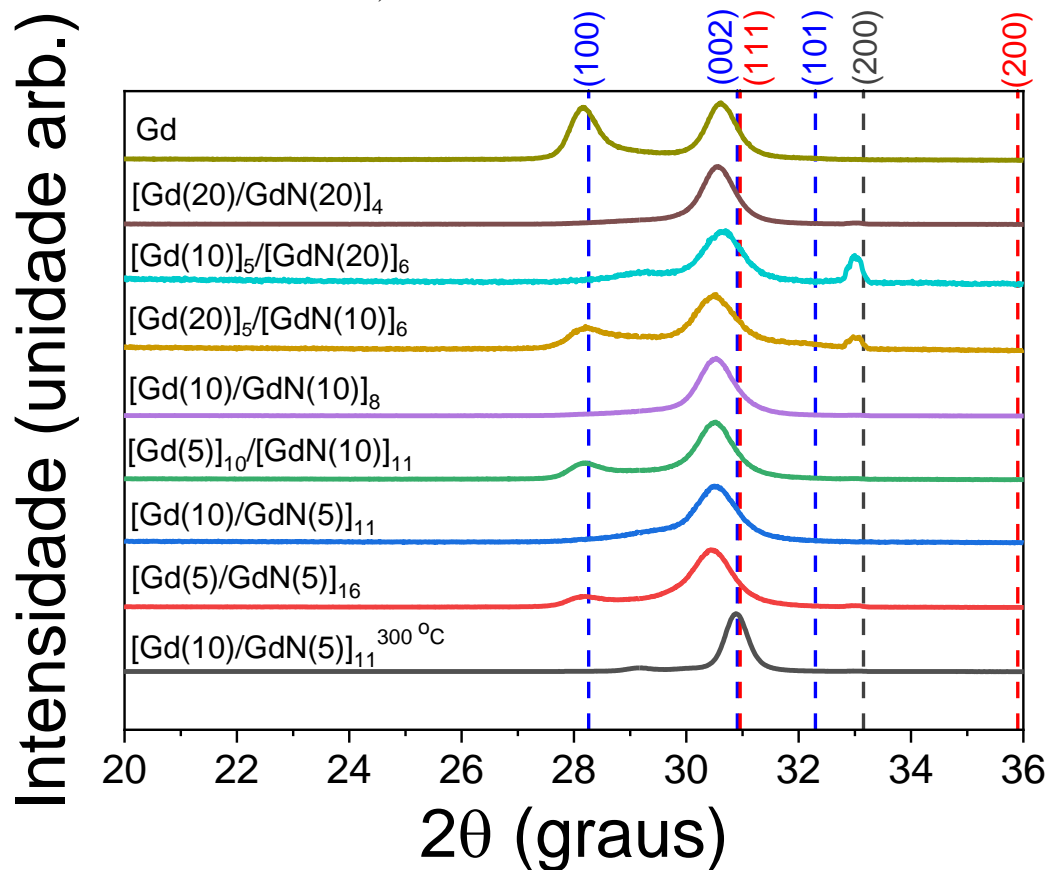
Os valores de potencial flutuante da Tabela 4 para as amostras não aquecidas variaram de 0,01 V a 0,36 V para a deposição de camadas de Gd puro e de -0,45 V a 0,0 V para deposição de GdN. Isso significa que as correntes eletrônica e iônica que chegavam ao substrato se igualavam para diferentes polaridades, ou seja, o substrato ficava carregado eletricamente com cargas positivas para a deposição de Gd e negativas para GdN.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 31 mostra os difratogramas de raios X para as diferentes amostras produzidas. As principais reflexões de Bragg observadas nos padrões de difração do Gd e do GdN foram usados para traçar as retas verticais tracejadas em azul e vermelho respectivamente, cujos planos estão identificados na parte superior da figura. Nota-se que o plano (002) do Gd hexagonal é muito próximo ao plano (111) do GdN e, portanto, o pico que se encontra próximo

a esses padrões pode ser o resultado da superposição de dois picos. A amostra Gd apresenta dois picos bem definidos, mas deslocados à esquerda das linhas referentes aos planos (002) e (100), isso implica que a distância interplanar está maior que o padrão, ou seja, o filme está tensionado e os planos estão tracionados.

Figura 31 – Difratoograma de raios X de filmes finos de Gd puro e diferentes amostras multicamadas de Gd hcp (ICDD 03-065-0372 - azul), Gd cfc (ICDD 03-065-8099 - cinza), e GdN (ICDD 00-015-0888 - vermelho).



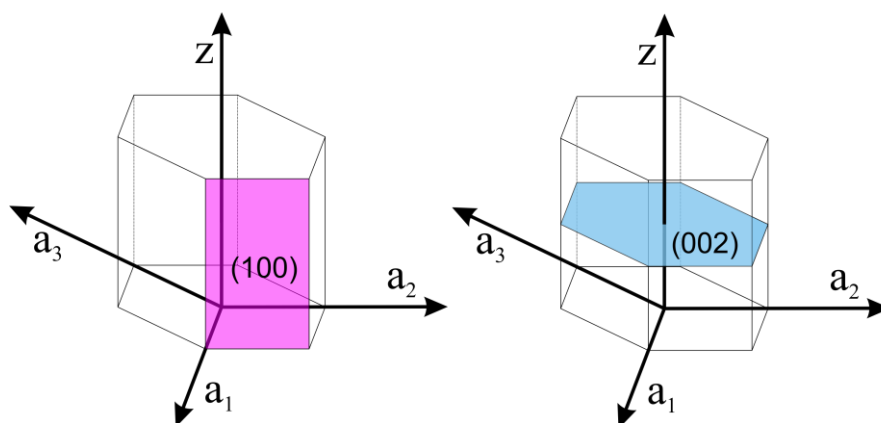
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

As demais amostras também apresentam esse deslocamento e uma nítida atenuação do plano (100) do Gd. A amostra aquecida apresenta a mesma atenuação, mas o pico referente ao plano (002) não está deslocado, indicando que o filme não está tensionado. Para facilitar a visualização e a discussão destes resultados, os planos (100) e (002) de uma rede cristalina hcp, referente ao Gd estão representados na Figura 32.

O DRX do filme fino de Gd indica que os planos (100) e (002) ficaram preferencialmente paralelos à superfície, enquanto para as demais amostras apenas o plano (002) manteve essa preferência. Sabe-se que o eixo de fácil magnetização do Gd [0001] é paralelo ao plano (100) e que o campo magnético aplicado pelo VSM também era paralelo à

superfície das amostras, portanto, as camadas de Gd nos filmes com GdN não devem ter se magnetizado com a mesma intensidade que a amostra de Gd puro quando submetidos a um campo magnético não nulo. Entretanto, abaixo de 230 K o eixo de fácil magnetização pode mudar de direção (DAN'KOV et al., 1998).

Figura 32 – Representação dos planos (100) e (002) em uma rede cristalina hcp.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O eixo de fácil magnetização do Gd [0001] (representado pelo eixo z , Figura 32) é paralelo ao plano (100) e perpendicular ao plano (002). Portanto, se o plano (100) estiver paralelo a superfície e, conseqüentemente, ao campo magnético externo, isso facilita a orientação dos momentos magnéticos das camadas de Gd. No entanto, os difratogramas de raios-X da Figura 31 indicam que tal facilidade ocorreu apenas para o filme de Gd puro.

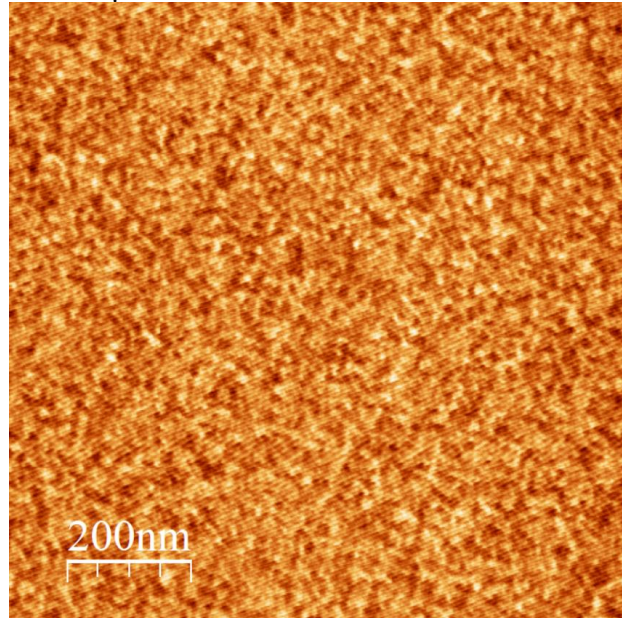
Percebe-se, ainda na Figura 31, que as amostras $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$ e $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ apresentaram um pico próximo a 33° que corresponde ao padrão para o Gd com estrutura cristalina cfc, o que indica que tais amostras podem ter uma mescla de Gd com estruturas hcp e cfc, possivelmente pela influência das camadas de GdN que possuem estrutura cristalina cúbica.

4.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada para todas as amostras, varrendo áreas de $1 \mu\text{m}^2$ em 512 linhas. A Figura 33 é uma imagem obtida através de microscopia de força atômica da amostra $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$ em duas dimensões e a Figura 34 mostra um imagem em três dimensões. As demais amostras apresentaram topografia semelhante e percebe-

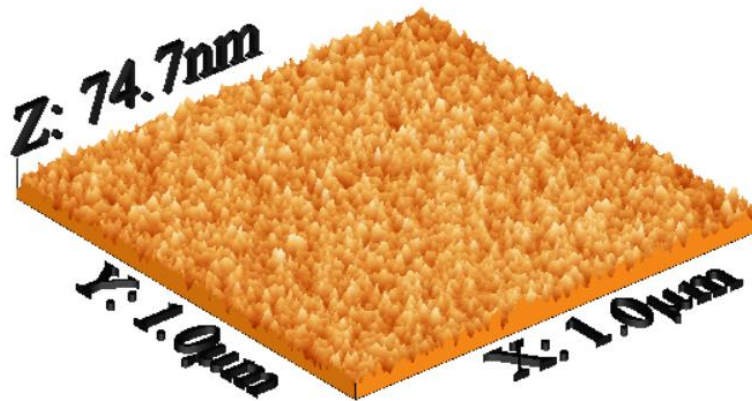
se que as superfícies não apresentaram nenhuma geometria bem definida relacionada às formas dos grãos para as condições de medições aplicadas.

Figura 33 – Imagem de microscopia de força atômica para a amostra $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$, em duas dimensões com área de $1 \mu\text{m}^2$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 34 – Imagem de microscopia de força atômica para a amostra $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$, em três dimensões com área de $1 \mu\text{m}^2$.



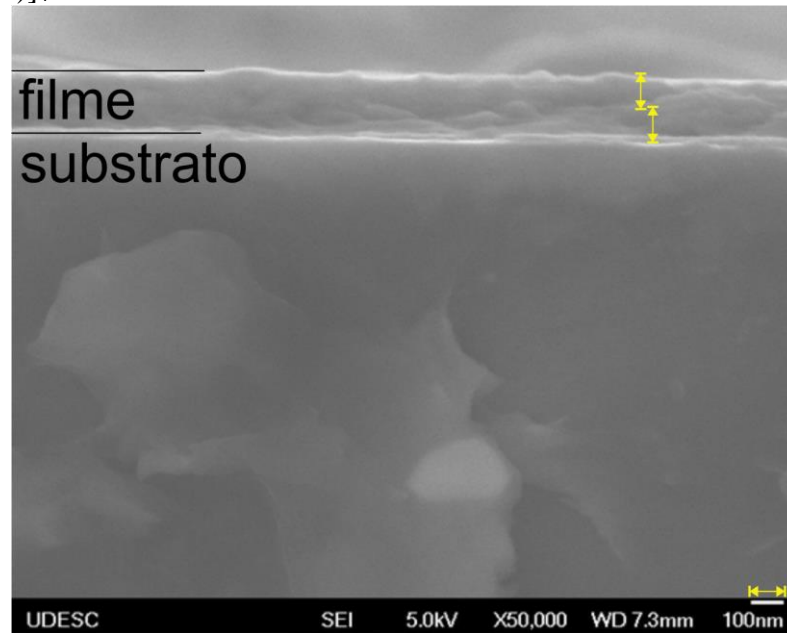
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os resultados provenientes da técnica de MFA indicam que apesar das amostras terem diferentes configurações internas no que se refere a número e a espessura das camadas, isso não afetou a topografia da capa de 40 nm de Gd presente em todas elas.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (FEG)

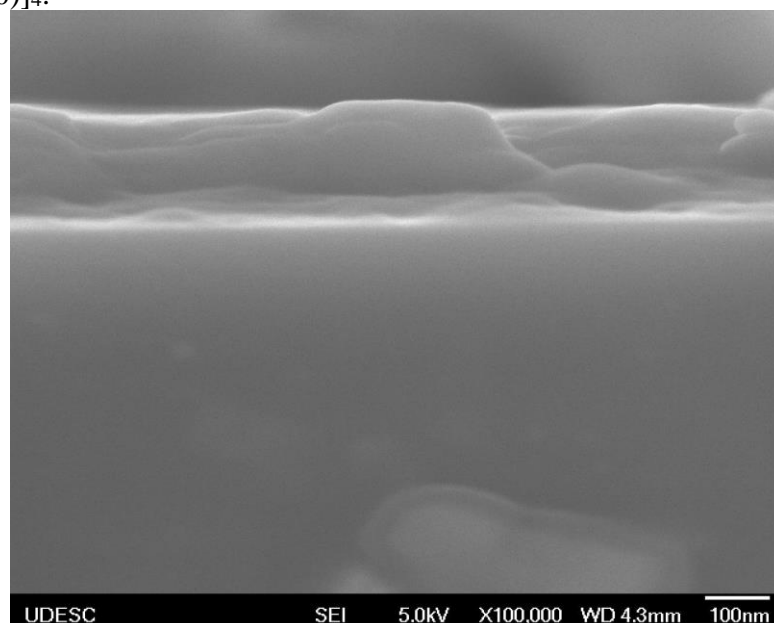
As Figura 35 e Figura 36 são imagens de microscopia eletrônica de uma seção transversal da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.

Figura 35 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 36 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.



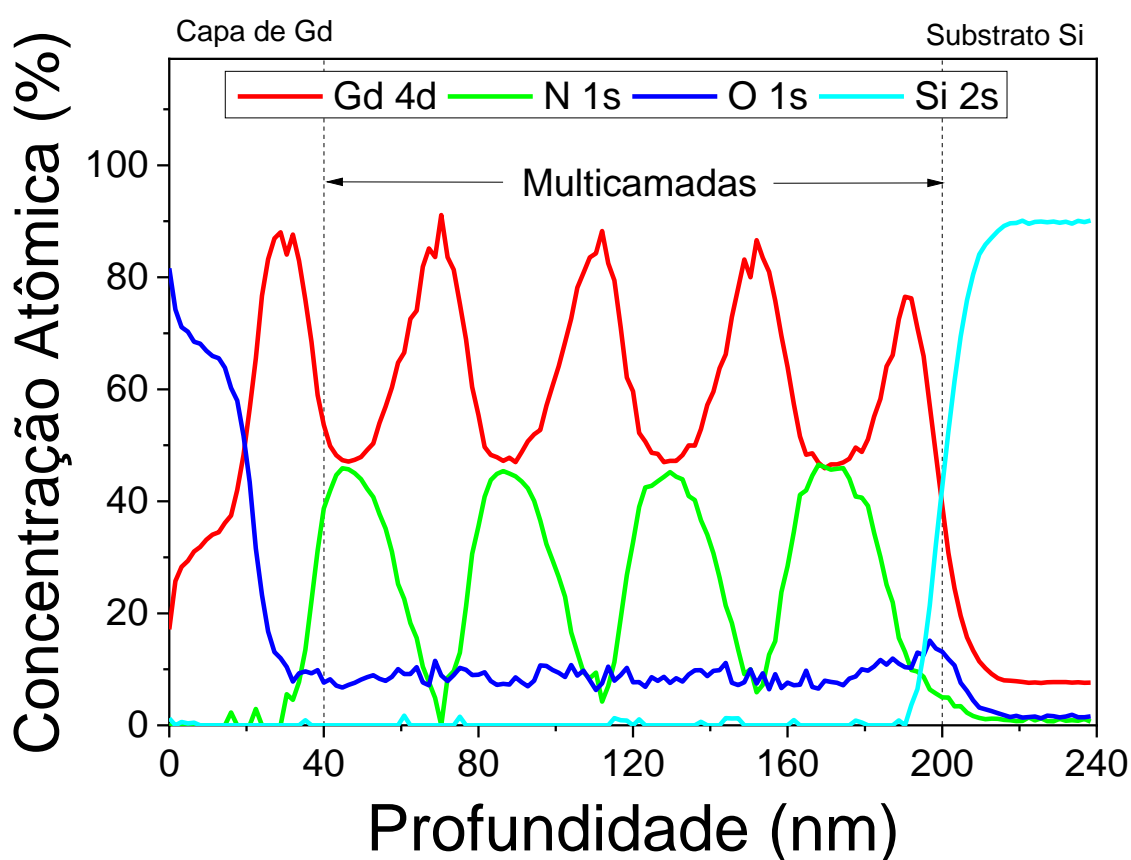
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Percebe-se na Figura 35, com ajuda das setas amarelas que a espessura do filme é de aproximadamente 200 nm conforme indicado pelas medidas de perfilometria. A Figura 36 indica que a fratura do filme proporcionou uma deformação plástica da seção transversal exposta, pois não se observa regiões planas e sim algumas protuberâncias no formato de finas elevações. Em ambas figuras fica impossível perceber a formação das multicamadas de Gd e GdN.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

A composição química da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$ ao longo da profundidade do filme é mostrada no gráfico da Figura 37, lembrando que esta amostra foi planejada para ter camadas de 20 nm de espessura de Gd e GdN além de uma capa protetora de 40 nm de Gd.

Figura 37 – Concentração atômica de Gd, N e O em função da profundidade das camadas da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.



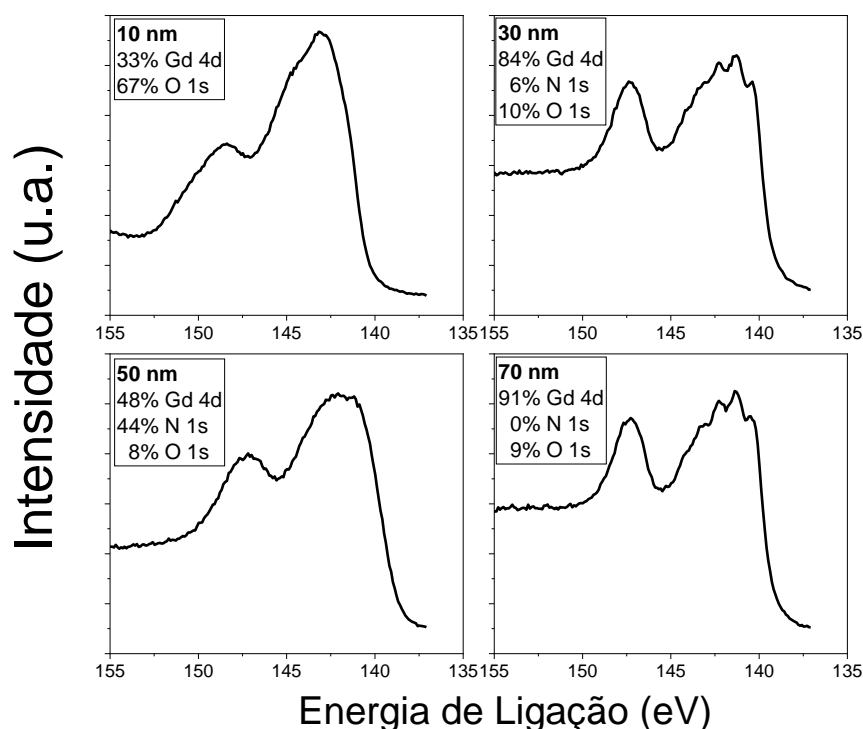
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A superfície tem 80% de oxigênio e ao longo dos primeiros 30 nm cai para valores inferiores a 20% e mantém-se assim até 200 nm, onde se encontra o substrato. A concentração de Gd aumenta nos mesmos 30 nm iniciais, de 20% até 80%, depois percebe-se uma periodicidade em relação a quantidade de nitrogênio e gadolínio, quando um aumenta o outro diminui, evidenciando a formação das multicamadas. Enquanto a porcentagem atômica de Gd varia de 80% até 45%, a de nitrogênio varia de 5% até 45%. Depois das oito camadas, quatro de GdN mais quatro de Gd, o substrato de Si foi detectado, ou seja, após 210 nm uma concentração de Si aparece no gráfico. Devido a superposição dos fotopicos de Gd 4d e Si 2s no espectro de XPS, um falso sinal de Gd também aparece no substrato. Esse resultado permite identificar camadas bem definidas de Gd e GdN, perceber a presença de oxigênio durante todo perfil de profundidade e o aumento do fotopico de O 1s na superfície, o que indica que filmes de Gd submetidos à atmosfera têm propensão a se oxidar. De acordo com Miller e colaboradores, durante o crescimento do filme é difícil evitar a presença de oxigênio ligados ao Gd (MILLER et al., 2014). Portanto, mesmo com deposição em atmosfera controlada, em que a quantidade de oxigênio no gás residual é pequena, ainda assim ocorre oxidação devido a esse gás residual (O₂ e vapor de água adsorvidas nas paredes do reator), além de uma progressiva oxidação quando a amostra é exposta ao ar após a deposição dos filmes.

Para se obter as medidas do gráfico da Figura 37, uma média de dez varreduras foi aplicada em cada passo do *sputtering* durante as medidas de XPS, com tempo de 0,10 s por espectro para cada varredura e uma região analisada de 400 µm de diâmetro.

Ao decorrer das próximas páginas haverá uma sucessão de quatro figuras relacionadas as alterações dos fotopicos de Gd 4d, N 1s e O1s em relação ao perfil de profundidade da amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄. A primeira é a Figura 38 que permite analisar a evolução do fotopico de Gd 4d para as profundidades de 10, 30, 50 e 70 nm. As duas primeiras posições correspondem a regiões da capa de Gd, uma mais próxima a superfície com 67 % de concentração de oxigênio e outra mais afastada com 10 % de oxigênio. As duas últimas posições correspondem às camadas de GdN e Gd subsequentes a capa, com maior e menor concentração de nitrogênio, 44 % e 0 % respectivamente. De modo geral existem dois fotopicos bem definidos em 142 eV e 147 eV aproximadamente. Percebe-se que a presença de oxigênio acentua o fotopico referente a 142 eV e atenua o outro em 147 eV, semelhante ao que acontece quando aumenta a concentração de nitrogênio. Nota-se ainda que, para as posições de 30 e 70 nm com alta concentração de Gd, o fotopico em 142 eV apresenta pequenas ondulações características do espectro de XPS do Gd 4d (GUPTA et al., 2001) para o Gd metálico, ver Figura A1 nos anexos e A4 nos apêndices.

Figura 38 – Evolução do fotopico Gd 4d para posições de 10, 30, 50 e 70 nm ao longo do perfil de profundidade para amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄.



Fonte: Produção do próprio autor.

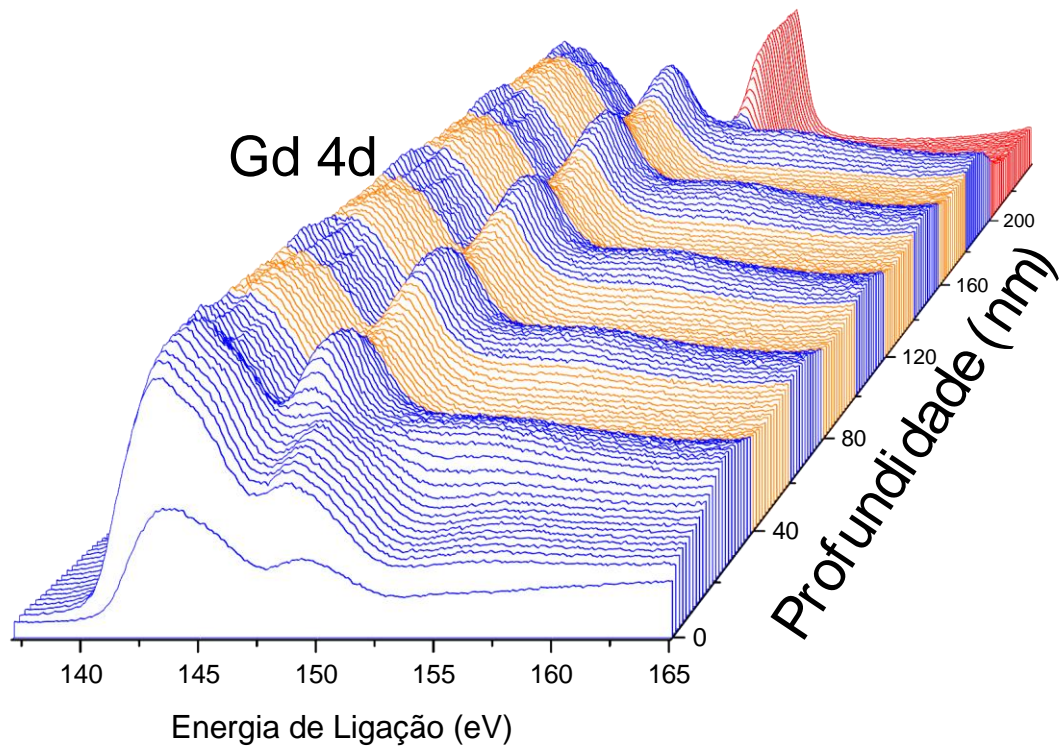
Os resultados de *XPS* para as posições de 10 nm e 50 nm de profundidade, que correspondem à alta concentração de oxigênio e nitrogênio, respectivamente, estão de acordo com resultados apresentados nos artigos de Gupta e Thiede, ver Figura A2 e Figura A3 nos anexos.

Apesar dos resultados de DRX não terem deixado evidente uma formação cristalina de GdN nas diversas amostras, os resultados da Figura 38 e de Thiede e seus colaboradores permitem confirmar que existe ligação química entre Gd e N para a amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄ (THIEDE et al., 2011).

As Figuras Figura 39, Figura 40 e Figura 41 são gráficos da evolução dos fotopicos Gd 4d, N 1s e O 1s ao longo da profundidade da amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄. As regiões azuis correspondem a maior concentração de Gd, as laranjas fazem referência as camadas de GdN e a vermelha ao substrato de Si.

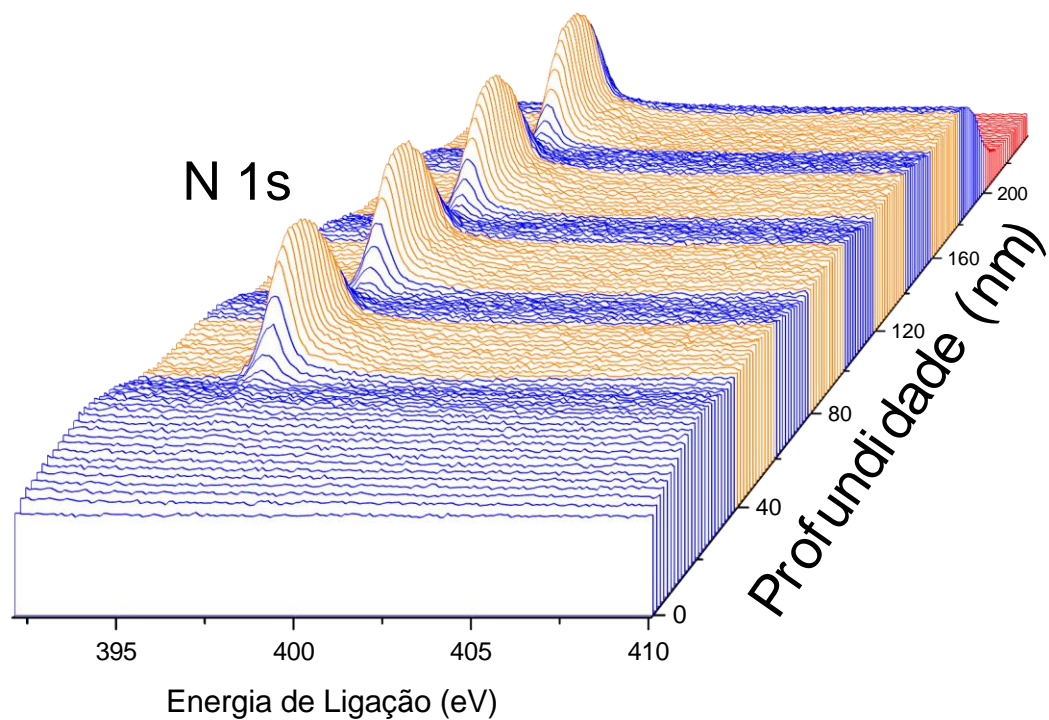
Na Figura 39 é possível identificar a periodicidade já apresentada na Figura 38 para o Gd. Após os primeiros 40 nm observa-se a mudança no espectro pela diminuição de oxigênio e pela periodicidade do fotopico localizado em 147 eV, o qual atenua conforme aumenta a concentração de nitrogênio. A região vermelha apresenta um fotopico composto pela sobreposição dos fotopicos de Gd 4d e Si 2s no espectro de *XPS*.

Figura 39 – Evolução do fotopico Gd 4d ao longo da profundidade das camadas da amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄.



Fonte: Produção do próprio autor.

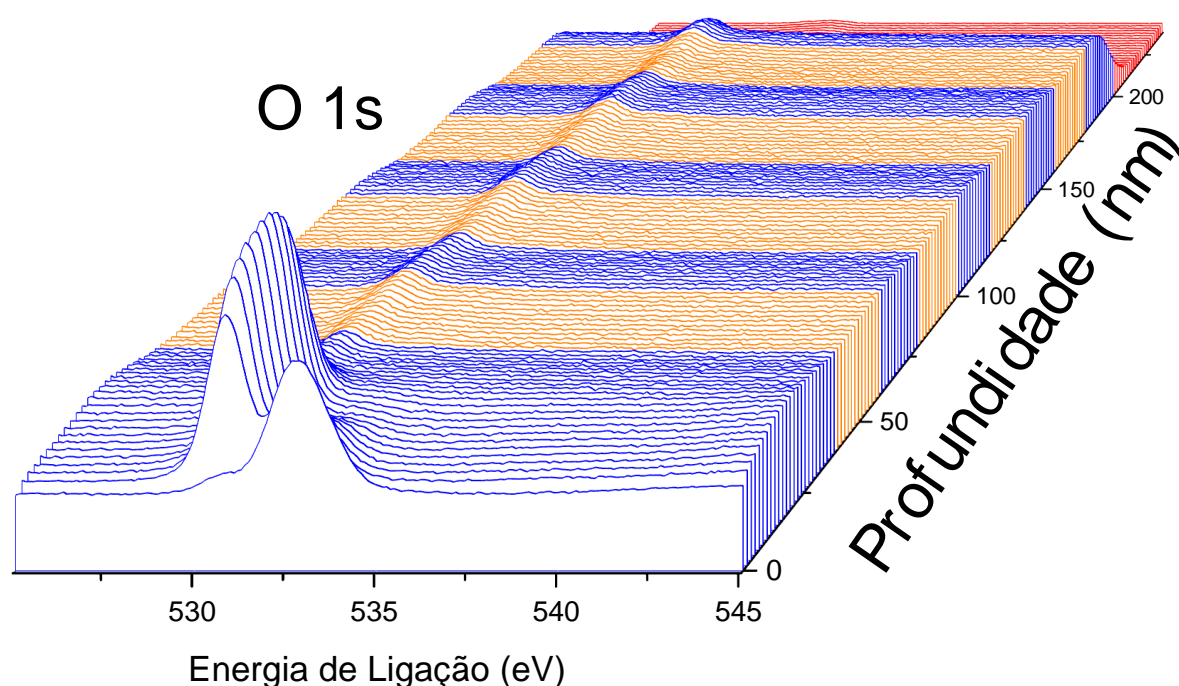
Figura 40 – Evolução do fotopico N 1s ao longo da profundidade das camadas da amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 40, referente a evolução do espectro N 1s ao longo da profundidade, possibilita a identificação de quatro regiões bem definidas com presença de nitrogênio, relacionadas as camadas de GdN. A evolução do fotopico O 1s, correspondente a Figura 41, evidencia a oxidação de uma região equivalente a aproximadamente 70% da capa protetora, o qual fica atenuado no decorrer da profundidade.

Figura 41 – Evolução do fotopico O 1s ao longo da profundidade das camadas da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.

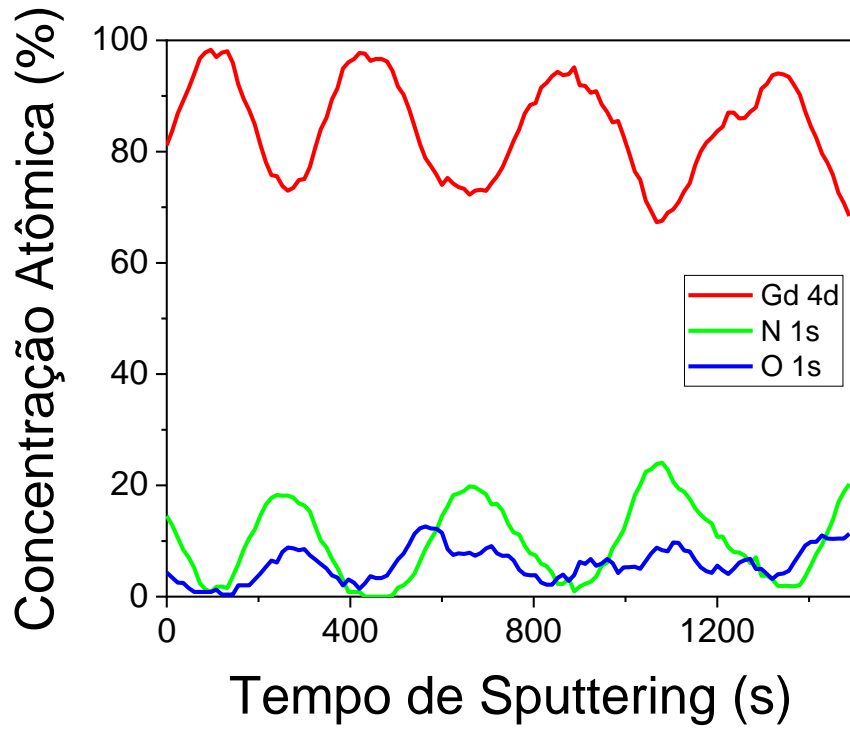


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A concentração atômica também foi medida para outras amostras ao longo da profundidade. As Figura 42 e Figura 43 são gráficos da composição química em função do tempo de *sputtering* para as amostras $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ e $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$ respectivamente. Nestes gráficos a análise foi realizada para apenas algumas camadas internas localizadas abaixo da capa protetora.

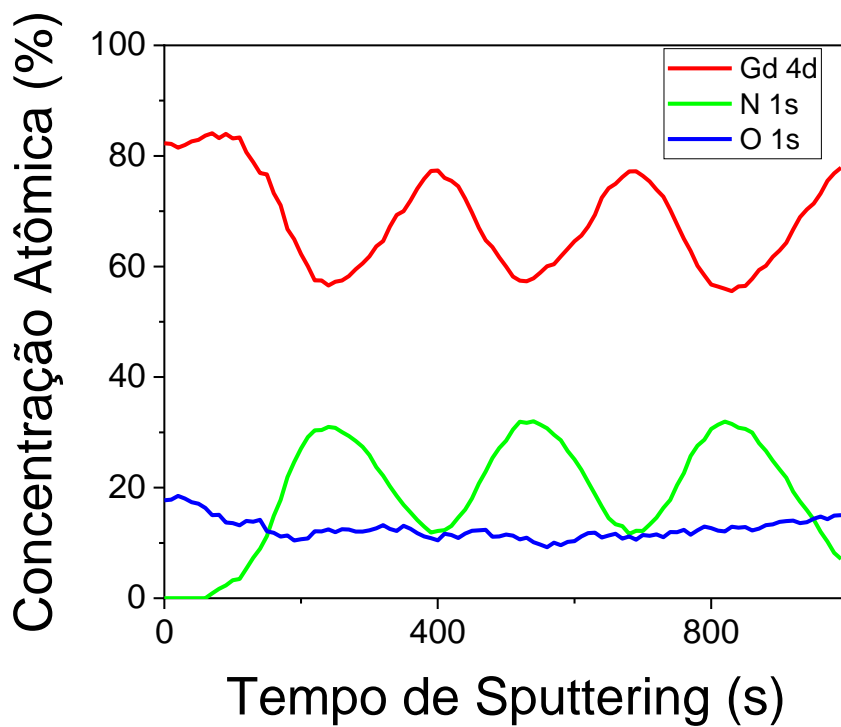
Para se obter as medidas dos gráficos das Figura 42 e Figura 43, uma média de dez varreduras foi aplicada em cada passo do *sputtering*, com tempo de 0,05 s e 0,10 s, respectivamente, por espectro para cada varredura e uma região analisada com 30 μm de diâmetro.

Figura 42 – Concentração atômica de Gd, N e O em função do tempo de *sputtering* da amostra $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 43 – Concentração atômica de Gd, N e O em função do tempo de *sputtering* da amostra $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$.

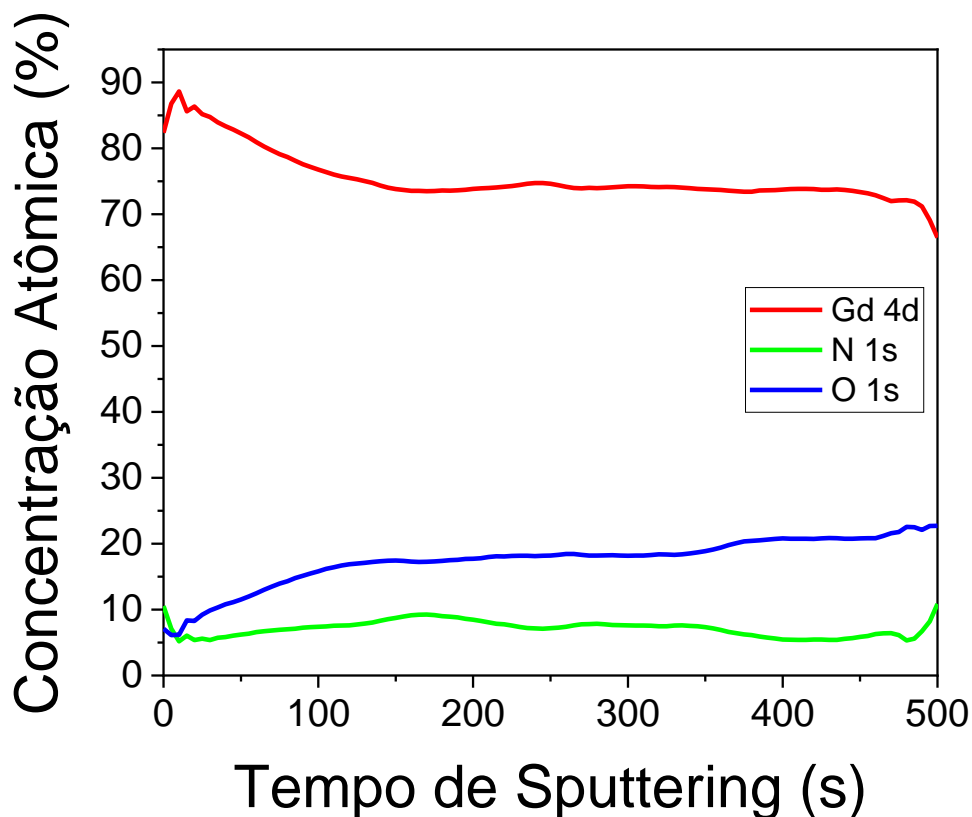


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Nas Figura 42 e Figura 43 identifica-se a presença de oxigênio ao longo das camadas dos filmes e a concentração de nitrogênio que varia com o tempo de *sputtering* e, consequentemente, com a profundidade do filme. No entanto, diferente da amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$, o valor da concentração de nitrogênio é menor, atingindo picos de 20% para $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ e 30% para $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$. Esses resultados dão um indício de problemas no procedimento experimental: o tempo de abertura do fluxímetro para a inserção de N_2 na câmara não foi suficiente (há uma inércia para a abertura da válvula dos fluxímetros após o acionamento elétrico dos mesmos) ou o valor do fluxo de N_2 para formar camadas de 10 nm de GdN não foi tão eficiente quanto na amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$, a qual tem 20 nm de espessura de GdN.

A Figura 44 é um gráfico da concentração atômica em função do tempo de *sputtering* para amostra $[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$, percebe-se que não existe periodicidade na concentração de nitrogênio como nas figuras anteriores, portanto, não é possível afirmar que tenha se formado camadas de GdN ao longo do filme.

Figura 44 – Concentração atômica de Gd, N e O em função do tempo de *sputtering* da amostra $[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O mesmo resultado foi obtido para as amostras com estimativas de 5 nm de espessura de GdN, o que indica que 9,5 segundos para inserção de nitrogênio na câmara para a formação de 5 nm de GdN não foram suficientes e eficazes para a produção de multicamadas de Gd/GdN.

Quanto aos valores de concentração de N ao longo das camadas, cabe ressaltar que o procedimento realizado para erodir o material pode causar o efeito de *sputtering* preferencial, ou seja, arrancar mais átomos de N do que de Gd. Neste caso, as concentrações de N apresentadas estão subestimadas.

4.6 ESTABILIDADE DOS FILMES FINOS DE Gd/GdN

Nessa seção será descrito e discutido algumas informações referentes a estabilidade estrutural e química dos filmes finos de Gd/GdN, no que se refere basicamente a arquitetura das camadas e a oxidação.

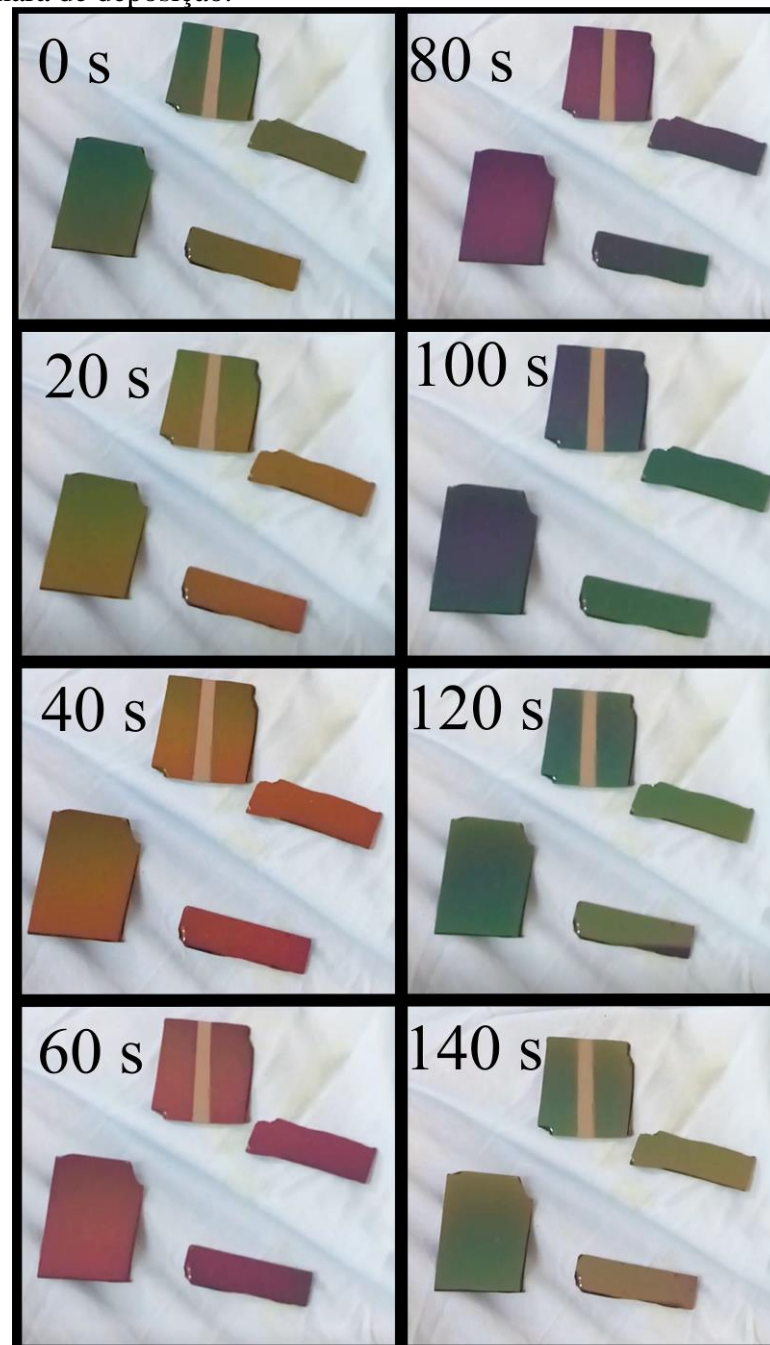
Algumas amostras de GdN puro foram produzidas sobre Si sem capa protetora e sofreram oxidação após serem expostas à atmosfera. Logo após a abertura da câmara, as amostras inicialmente com uma coloração dourada evoluíram para uma coloração azulada após alguns segundos. A Figura 45 é um conjunto de oito imagens obtidas em ordem cronológica desse processo dinâmico de oxidação, com intervalo de 20 segundos entre as imagens. Constata-se nesse conjunto de imagens a sequência de troca de coloração e um gradiente na coloração, em 40 e 100 s. Além dos artigos citados na revisão bibliográfica que comentam sobre a oxidação do GdN, Brewer e seus colaboradores descreveram em seu artigo que a mudança de cor no GdN demorou cerca de 30 minutos e também teve início com uma cor dourada escura até ficar incolor (BREWER et al., 2010).

Ao final da dinâmica de troca de cores o filme ficou totalmente destruído, restando apenas pequenas partículas (forma de pó) sobre o substrato. Além da mudança química causada pela oxidação, a degradação dos filmes e a consequente alteração na espessura dele, pode contribuir para a mudança de cor, devido a efeitos de interferência para alguns comprimentos de onda na faixa da luz visível.

Para evitar o contato das camadas de GdN com o oxigênio atmosférico e preservar as camadas internas do filme, uma capa de Gd de aproximadamente 40 nm de espessura foi depositada em todas as amostras, acima das estruturas multicamadas. Analisando todas as deposições, ainda assim, dois exemplares apresentaram sinais de rompimento dos filmes, atribuídos ao processo de oxidação deles. A amostra [Gd(10)]₅/[GdN(20)]₆ começou a degradar alguns dias após sua fabricação e pequenas erupções se formaram na superfície. Imagens dessas

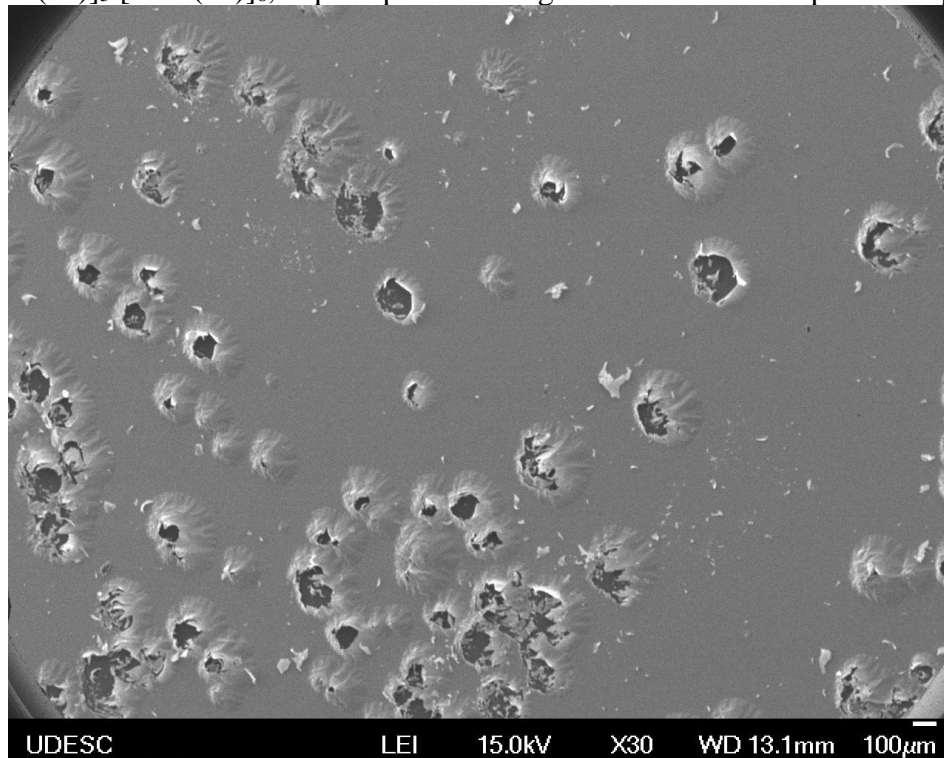
erupções, obtidas através de MEV (Figuras Figura 46, Figura 47 e Figura 48) mostram essas “erupções” como sendo fraturas nos filmes. Essas fraturas na forma de erupções podem ser devido à oxidação por “pit”, originadas em falhas nos filmes. Os óxidos resultantes são acompanhados de aumento volumétrico, os quais provocam tensões residuais catastróficas que levam à ruptura dos filmes e regiões localizadas.

Figura 45 – Oito imagens em ordem cronológica de um conjunto de amostras de GdN puro após a retirada da câmara de deposição.



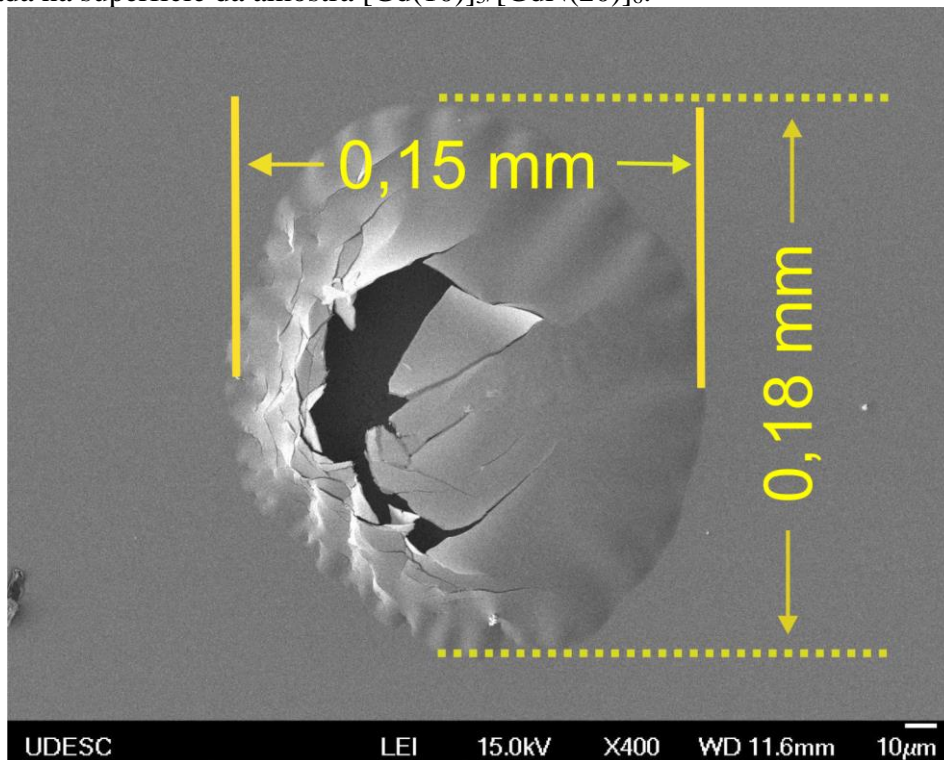
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 46 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 30 vezes da amostra $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$, a qual apresentou algumas bolhas dias depois da deposição.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 47 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 400 vezes de uma bolha criada na superfície da amostra $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$.



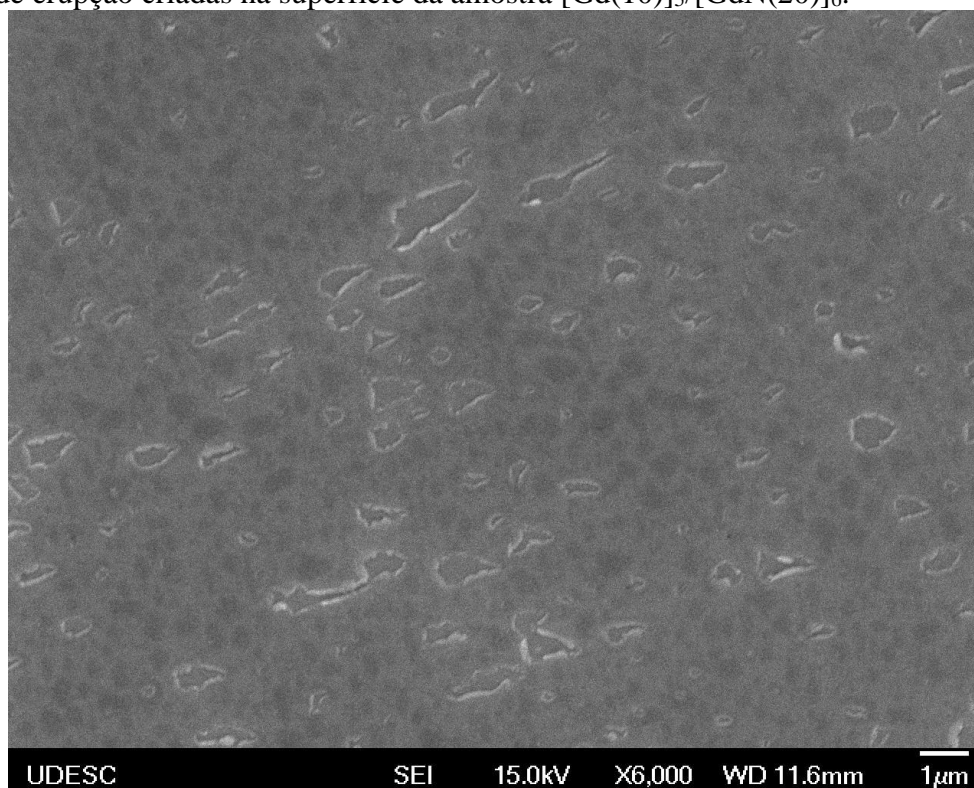
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Na imagem da Figura 46 nota-se várias deformações na superfície do filme, as quais foram intituladas de erupções por sua aparência a olho nu. Essas erupções eram diferentes nos tamanhos e nas condições, isto é, algumas pareciam ter apenas elevado a superfície e outras já haviam se rompido. Isso indica que a oxidação ocorre na subsuperfície (abaixo da capa de Gd), formando óxidos de baixa densidade (com aumento volumétrico) provocando regiões de erupção da capa de Gd.

A Figura 47 é uma imagem de uma única bolha, cujas dimensões estão indicadas na figura apenas por curiosidade, pois esse tamanho não é padrão para as demais. A análise dessas deformações a olho nu indica que as deformações presentes nas Figuras Figura 46 e Figura 47 são eclosões na superfície do filme e por isso parece uma bolha que rompe.

A Figura 48 mostra o interior de uma das bolhas. Percebe-se que existem fragmentos da ordem de 1 μm , mas a análise da imagem não permite concluir se são pedaços micrométricos resultantes do rompimento da capa de Gd ou continuação do processo de formação de novas erupções nas subcamadas devido à oxidação do GdN exposto à atmosfera.

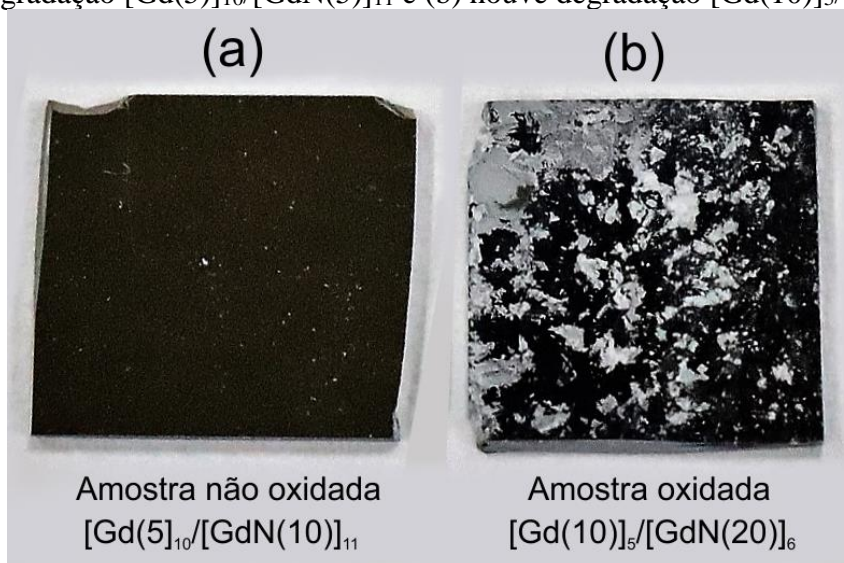
Figura 48 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, do interior de uma das regiões de erupção criadas na superfície da amostra $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

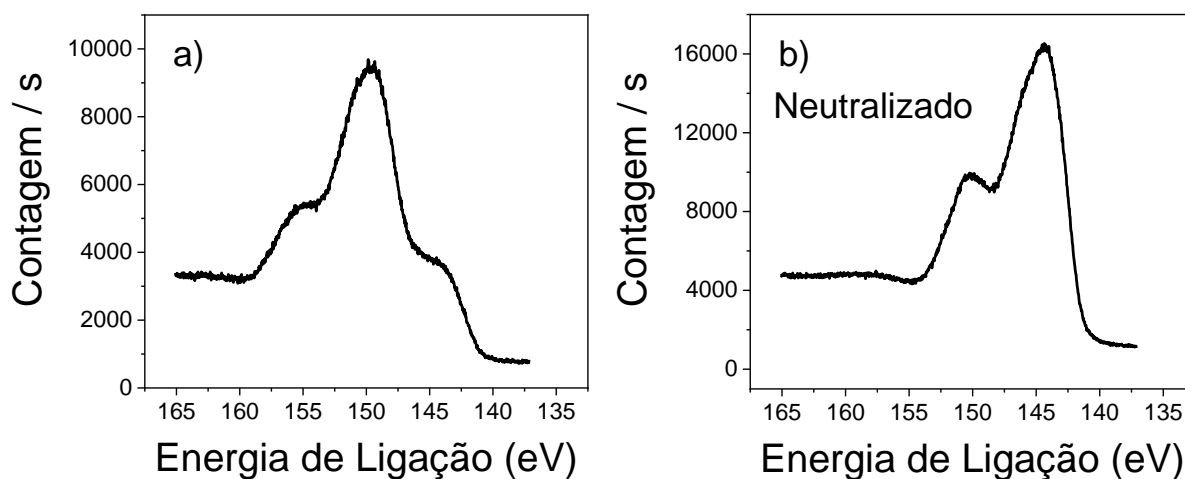
A Figura 49 apresenta duas fotografias de amostras envelhecidas em condições ambientais, durante 2 anos, sendo que uma não sofreu ruptura do filme (esquerda, $\text{GdN(10)}_{11}/[\text{Gd(5)}]_{10}$) e outra sofreu degradação ($[\text{Gd(10)}]_5/[\text{GdN(20)}]_6$). A superfície da amostra degradada em meio ambiente (direita) contém pequenos fragmentos brancos que se revelaram óxidos de gadolínio após uma análise realizada por XPS feita sobre a região degradada, ver Figura 50.

Figura 49 – Fotografia de duas amostras envelhecidas por 2 anos em condições ambientais: (a) não sofreu degradação $[\text{Gd(5)}]_{10}/[\text{GdN(5)}]_{11}$ e (b) houve degradação $[\text{Gd(10)}]_5/[\text{GdN(20)}]_6$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 50 – Análise XPS sobre as regiões esbranquiçadas da superfície da amostra $[\text{GdN(20)}]_6/[\text{Gd(10)}]$. (a) Espectro deformado pelo carregamento eletrostático da superfície. (b) Espectro com a superfície neutralizada.



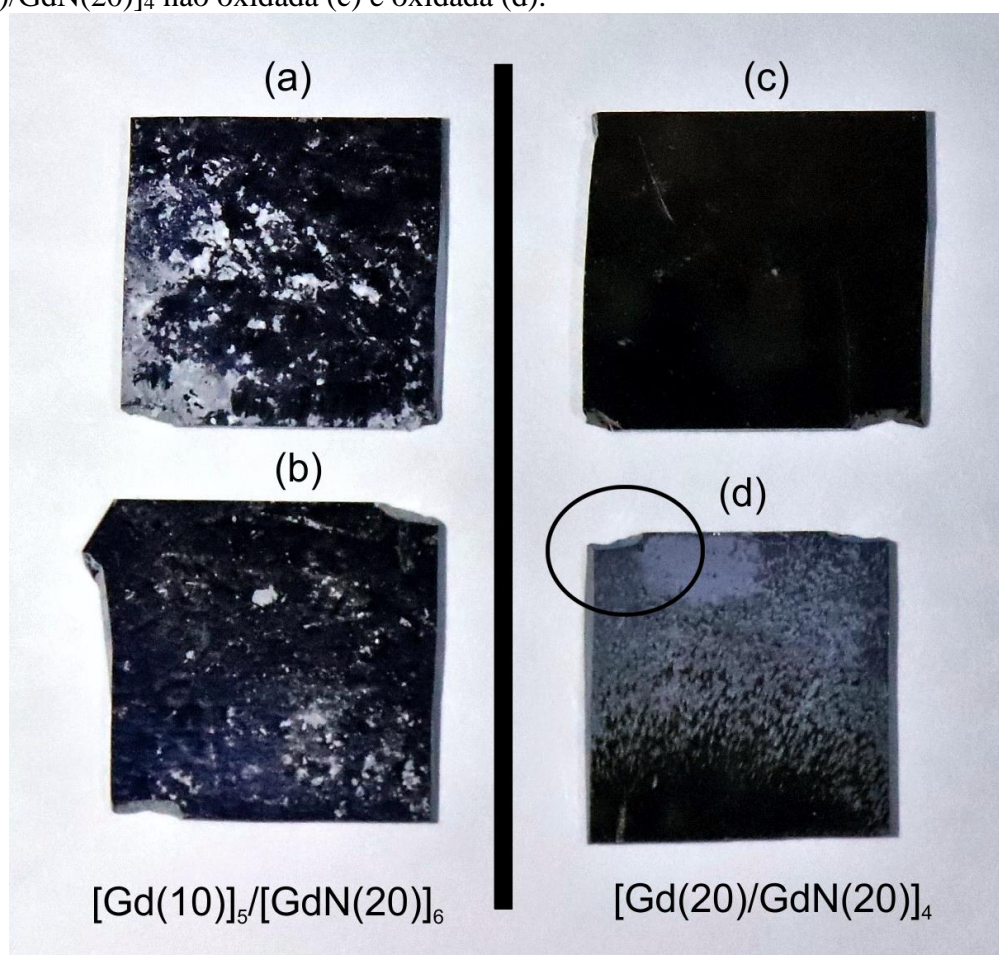
Fonte: Produção do próprio autor.

Por toda a superfície foi detectado a presença de oxigênio, assim como nos demais filmes, como já mostrado na discussão sobre os resultados de XPS. No entanto, observa-se que, apenas sobre as regiões esbranquiçadas, o espectro ficou deformado devido ao carregamento eletrostático da superfície (Figura 50a) decorrente da emissão de fotoelétrons, confirmando a presença de material isolante. Ao neutralizar a superfície (Figura 50b) com o uso de um recurso de neutralização da superfície denominado “*flood gun*”, a análise de XPS da região Gd 4d revelou espectro similar ao da superfície das demais amostras em que há uma alta concentração de oxigênio, como pode ser visto no espectro da Figura 38 obtido a uma profundidade de 10 nm da superfície. Ressalta-se, porém, que os espectros obtidos em regiões sem sinais visíveis de oxidação (regiões brancas) não apresentam efeito de carregamento, indicando que o oxigênio está adsorvido, formando subóxidos ou não oxidando completamente a região. O fato da superfície da amostra oxidada ser isolante é um indício de que as regiões brancas são óxidos de gadolínio Gd_2O_3 , que é um material com uma constante dielétrica relativamente alta (KAO et al., 2010).

As amostras $[Gd(10)]_5/[GdN(20)]_6$ e $[Gd(20)/GdN(20)]_4$ apresentam uma característica em comum: as monocamadas de GdN em ambas amostras tem 20 nm de espessura, ou seja, elas têm uma quantidade de GdN maior que as outras configurações de multicamadas criadas. Com base nisso vamos discutir algumas hipóteses para responder a seguinte questão: qual característica inerente desta amostra ocasionou esse comportamento peculiar de degradação? A Figura 51 mostra fotografias das amostras em questão, duas $[Gd(10)]_5/[GdN(20)]_6$ e duas $[Gd(20)/GdN(20)]_4$, após 2 anos de envelhecimento em condições ambientais. Vale ressaltar que todas as amostras com a configuração $[Gd(10)]_5/[GdN(20)]_6$ oxidaram, tanto a original quanto a réplica (Figura 51a e 51b, respectivamente), diferente da amostra $[Gd(20)/GdN(20)]_4$, na qual apenas um único exemplar oxidou (Figura 51d). Essa oxidação parece ter acontecido por uma falha no filme ocasionada pela fratura do substrato, região que está evidenciada na amostra da direita na Figura 51d. Portanto, ela é diferente do que ocorreu com as amostras $[Gd(10)]_5/[GdN(20)]_6$, que desencadeou uma deformação diferente (criação de erupções) em um momento distinto. A hipótese para a peculiar degradação da amostra $[Gd(10)]_5/[GdN(20)]_6$ é uma possível difusão de oxigênio entre as camadas de GdN e Gd, a partir de falhas nos filmes que expõem as camadas de GdN ao ar atmosférico. Do ponto de vista da termodinâmica, camadas mais espessas têm maior probabilidade de formar grãos estáveis e isso contribui para criar espaços que facilitam a mobilidade do oxigênio de uma camada para outra (CWIK et al., 2017).

Das oito configurações diferentes de multicamadas, duas oxidaram a ponto de mudar a aparência e a topografia da superfície, mudando assim o volume total do filme, o que aconteceu especificamente para a amostra $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$, a qual chegou a formar resíduos brancos na superfície, identificados como óxidos de gadolínio. Pode-se afirmar que a capa de 40 nm de Gd não foi suficiente para proteger a oxidação dos filmes quando existiam camadas de GdN mais espessas, com 20 nm. Possivelmente a arquitetura das camadas da amostra $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$ tenha contribuído para facilitar a difusão do oxigênio ao longo do filme, já que está foi a única configuração em que a oxidação ocorreu em ambas amostras (original e réplica) depositadas sob as mesmas condições.

Figura 51 – Fotografias de duas amostras $[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$ oxidadas (a) e (b) e outras duas $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$ não oxidada (c) e oxidada (d).



Fonte: Produção do próprio autor.

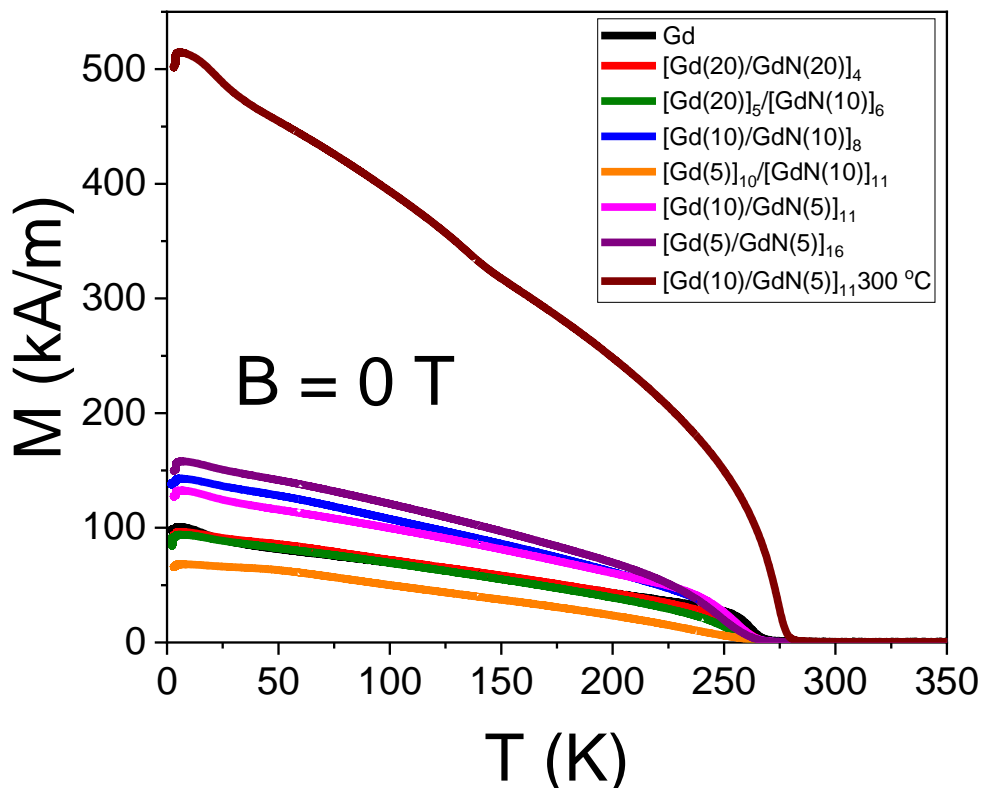
Outro fato evidente é a instabilidade do GdN, quando exposto ao oxigênio, em termos estruturais e termodinâmicos. Por isso, apesar de duas amostras terem oxidado, a capa de Gd de 40 nm funcionou bem para proteger da oxidação as camadas internas de GdN menos espessas, em seis das oito amostras multicamadas.

4.7 MAGNETOMETRIA

A magnetização em função da temperatura foi medida para diversos campos e os gráficos com esses resultados são apresentados e discutidos nessa seção.

A Figura 52 apresenta resultados de $M \times T$ para todas as amostras em campo magnético externo aproximadamente nulo e com resfriamento de 350 K até 2 K. Aproximadamente nulo significa que durante as medições foi detectado um campo magnético residual de 0,15 Oe. A amostra $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}$ 300 °C, que corresponde a única amostra que foi depositada fora da temperatura ambiente sendo aquecida até 300 °C apresentou uma magnetização absoluta três vezes maior que as demais. A amostra de Gd puro (curva em preto) teve desempenho parecido com as amostras $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ (curva em verde) e $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$ (vermelho). Dentre as amostras depositadas em temperatura ambiente, a que teve maior magnetização foi a $[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$.

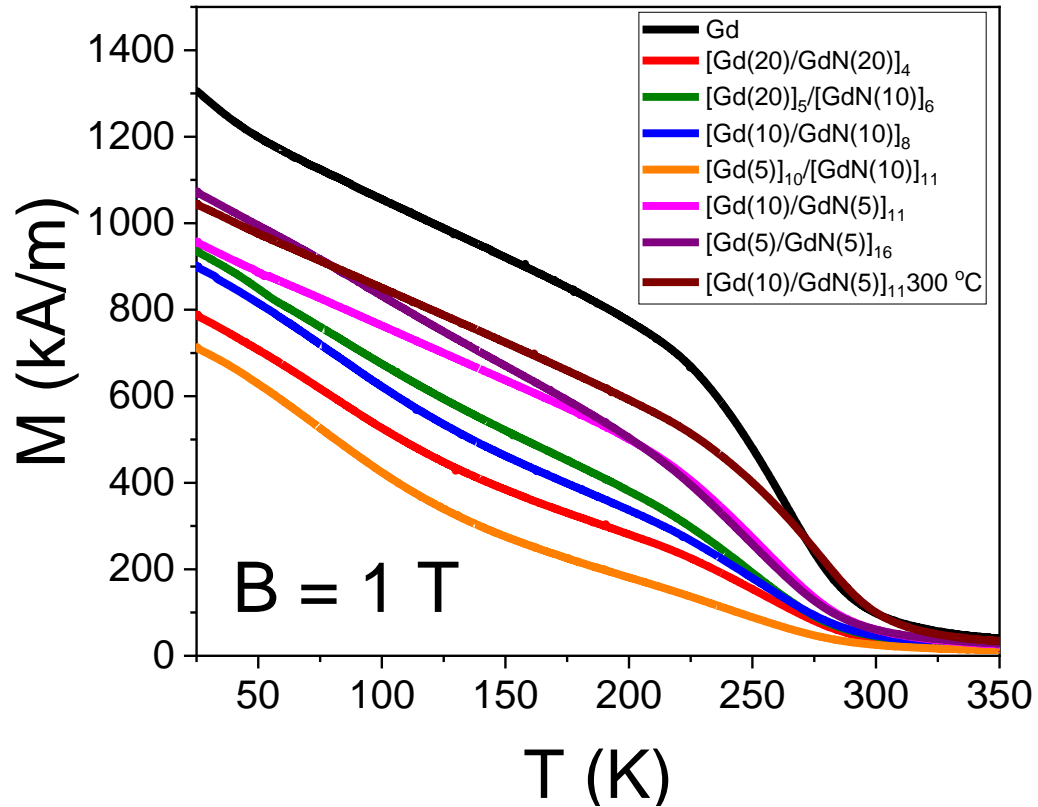
Figura 52 – Gráfico de $M \times T$ de todas as amostras para indução magnética nula com a temperatura variando de 350 K a 2 K.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 53 é o gráfico de $M \times T$ de todas amostras para um indução magnética de 1 T e com resfriamento de 350 K até 25 K.

Figura 53 – Gráfico de $M \times T$ de todas as amostras para indução magnética de 1 T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 5 – Porcentagem composicional teórica de Gd e GdN das amostras (Tabela 2 modificada).

Amostra	%Gd	%GdN
$[\text{Gd}(10)]_5/[\text{GdN}(20)]_6$	45	55
$[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(10)]_{11}$	43	57
$[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$	60	40
$[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$	60	40
$[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$	60	40
$[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$	70	30
$[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}$	73	27
$[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11} 300^\circ\text{C}$	73	27
Gd	100	0

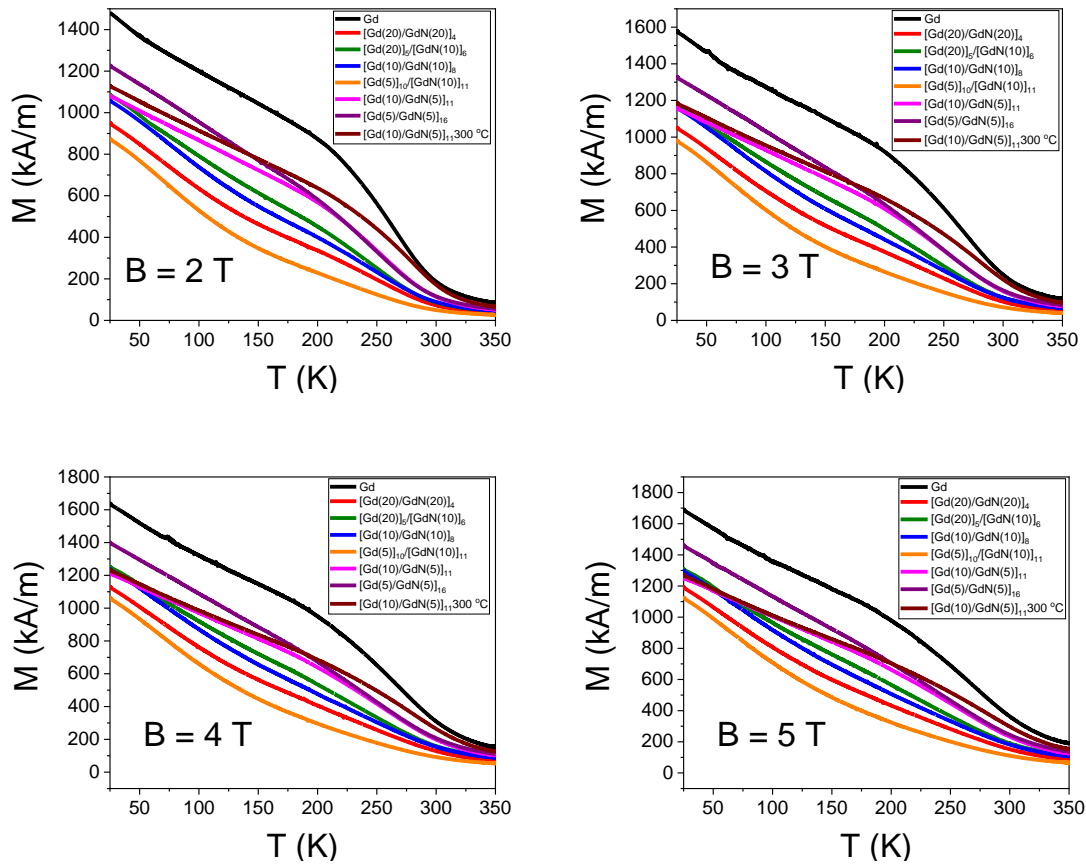
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A distribuição das curvas de magnetização para $B = 1$ T é diferente daquelas obtidas para $B = 0$ T. Ao analisar o gráfico no sentido de diminuição da temperatura, identifica-se que em 250 K a amostra de Gd puro apresenta maior magnetização que as demais e assim persiste até a temperatura de 25 K. Para as outras amostras, aquelas com camada de GdN da ordem de 5 nm têm maior magnetização para o intervalo de temperatura medido. Os exemplares $[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(5)]_{11}$, $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$, $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$ e $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ resultaram em magnetizações menores. Em valor absoluto todas amostras aumentaram sua magnetização em relação ao campo magnético nulo.

A Tabela 5 está colocada abaixo da Figura 53 para ajudar na análise das curvas de magnetização para $B = 1$ T. Esta tabela é a Tabela 2 modificada, na qual as amostras foram colocadas em ordem crescente em relação ao valor da porcentagem composicional de Gd e as linhas foram pintadas conforme as cores utilizadas nos gráficos das curvas de magnetização. Nota-se que existe um padrão em relação a magnitude de magnetização e a porcentagem composicional teórica de GdN nas multicamadas, isto é, quanto maior a porcentagem de GdN, menor é a magnetização. Existe apenas uma troca na ordem da tabela e nas curvas de magnetização, é entre as amostras $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ e $[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$, apesar da última teoricamente ter mais GdN, o tempo em que se permitiu a entrada de N_2 é menor, portanto acredita-se que na prática $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ possua maior porcentagem composicional de GdN comparado a amostra $[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$. Analisando a Figura 53 e a Tabela 5 nota-se que a porcentagem composicional de GdN nas multicamadas afeta os valores da magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado paralelamente a superfície da amostra. Quanto mais GdN tem, menor é número de momentos magnéticos ordenados na faixa de temperatura de 350 K a 25 K.

Para valores de indução magnética de 2 T, 3 T, 4 T e a distribuição das curvas de magnetização de cada amostra não foi muito diferente da analisada na Figura 53, exceto pelos maiores valores absolutos de M e pelas curvas das amostras $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(5)]_{11}$ aquecida e não aquecida se misturarem com as outras em pontos ligeiramente diferentes conforme o valor do campo é alterado. A Figura 54 é a junção dos quatro gráficos de $M \times T$ de todas amostras para induções magnéticas de 2 T, 3 T, 4 T e 5 T com resfriamento de 350 K até 25 K. Analisando esses resultados com a magnetização à 1 T percebe-se a mesma regularidade de quanto maior é a porcentagem composicional de GdN menor é a magnetização para o intervalo de temperatura de 350 K a 25 K.

Figura 54 – Gráficos de $M \times T$ de todas as amostras para induções magnéticas de 2 T, 3T, 4T e 5T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.



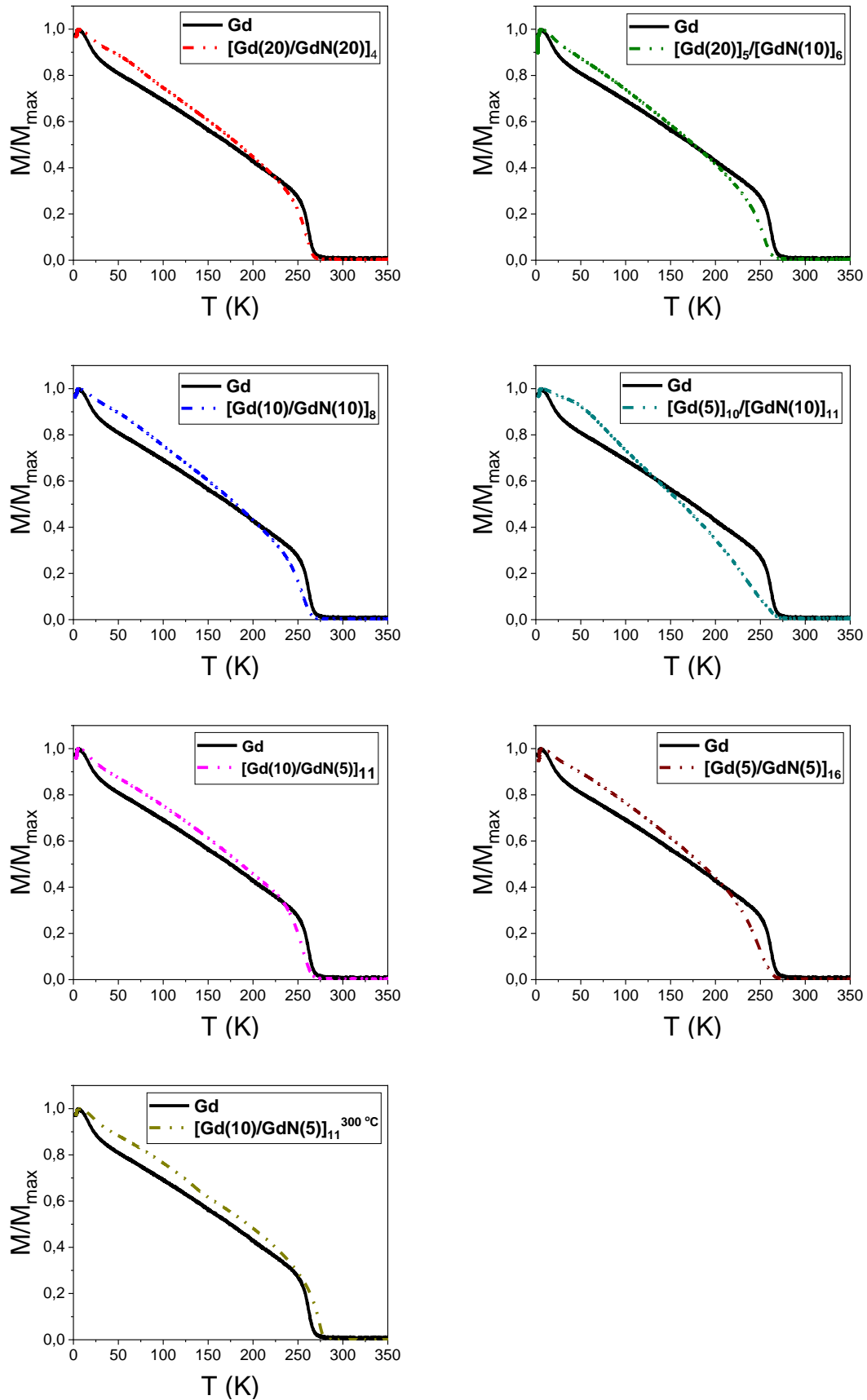
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para facilitar a análise entre as curvas de magnetização das amostras multicamadas em relação ao filme de Gd puro, gráficos normalizados de $M/M_{\text{máx}} \times T$ foram gerados para todos os campos magnéticos aplicados. As Figuras

Figura 55 e Figura 56 são a junção de sete gráficos da magnetização normalizada em função da temperatura para indução magnética nula e 1 T, respectivamente.

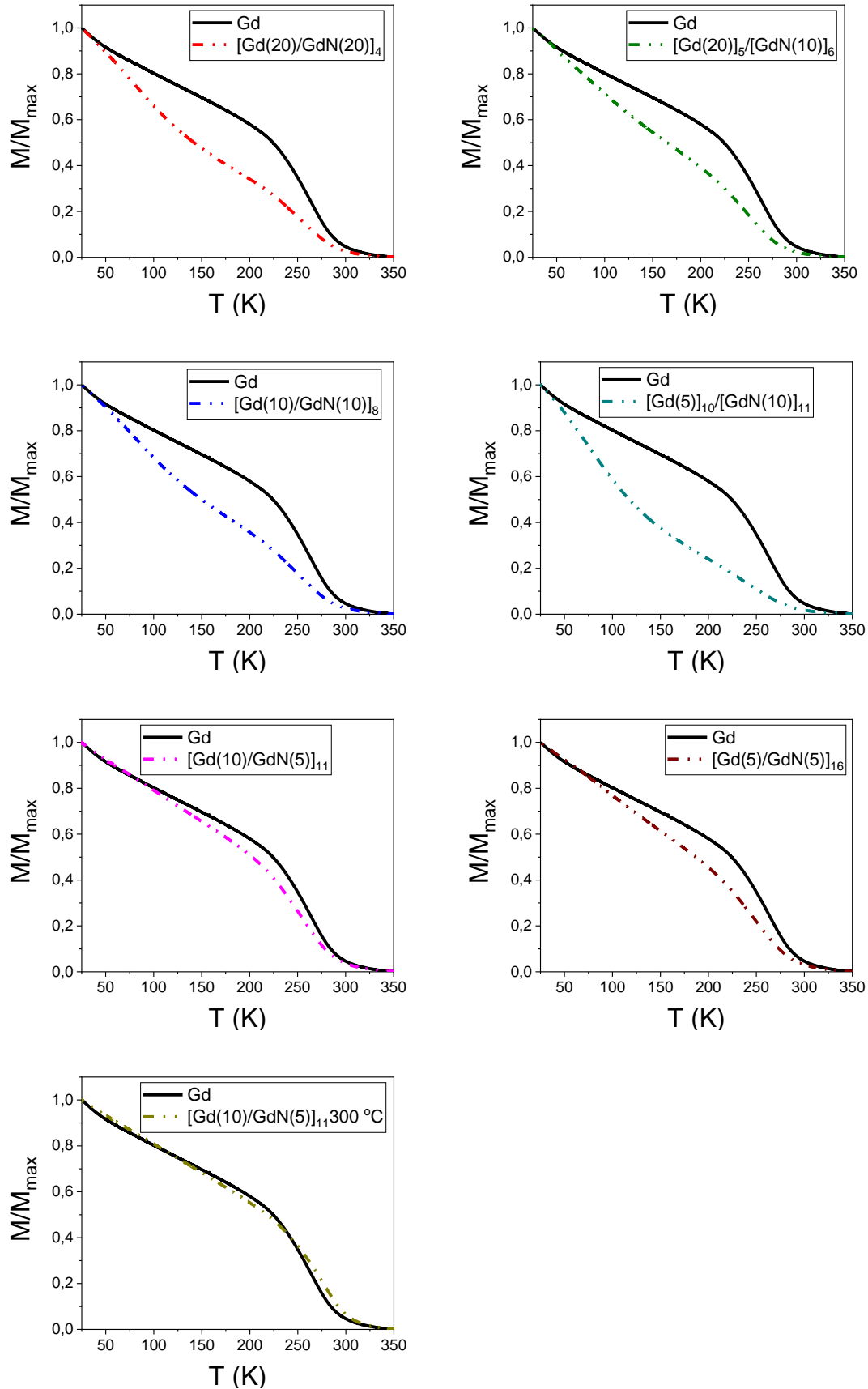
Para os gráficos com $B = 0\text{ T}$ a transição de fase magnética para o filme de Gd puro é mais acentuada em relação a maioria das amostras multicamadas (exceto a aquecida). A amostra [Gd(5)]₁₀/[GdN(5)]₁₁ apresenta uma curva de magnetização mais monótona que as demais, isso implica que conforme a temperatura diminui o percentual de domínios magnéticos alinhados em um mesmo sentido cresce mais lentamente quando comparado aos outros exemplares. Em todas as amostras multicamadas não se percebe uma transição de fase magnética além da que ocorre em torno de 260 K, isso é comprovado quando se faz a primeira derivada de M em relação a T , a qual apresenta apenas um pico em todo intervalo de temperatura.

Figura 55 – Gráficos de M/M_{\max} x T para campo magnético nulo e temperatura variando de 350 K a 2 K.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 56 – Gráficos de M/M_{\max} x T para indução magnética de 1 T e temperatura variando de 350 K a 25 K.



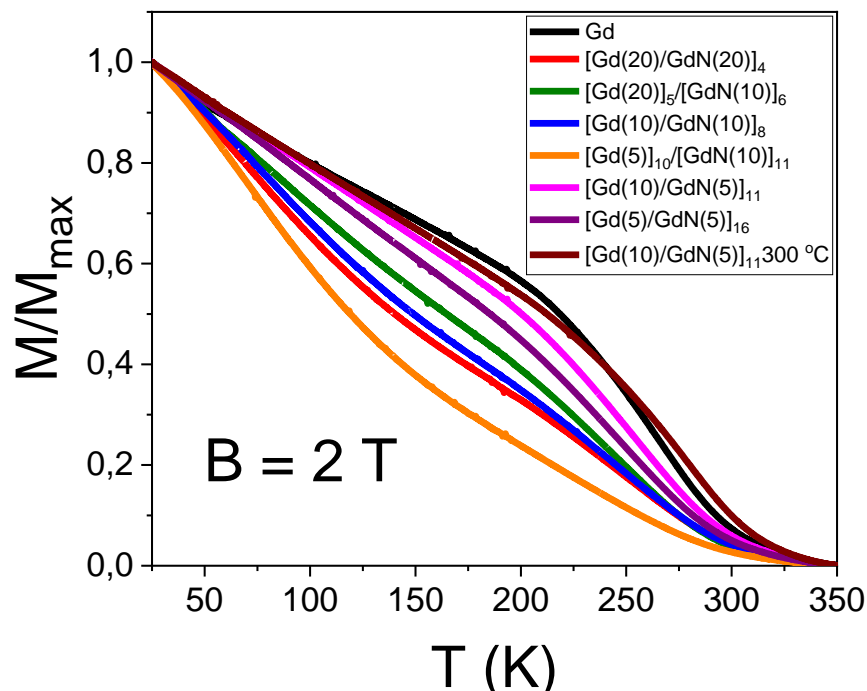
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para os gráficos com $B = 1$ T a transição de fase magnética para o filme de Gd puro também é mais acentuada em relação a maioria das amostras multicamadas (exceto a aquecida). A primeira vista pode se pensar que as curvas da Figura 56 são muito diferentes da

Figura 55, no entanto, vale ressaltar que para os gráficos com campo magnético nulo o intervalo de temperatura começa em 2 K e para $B = 1$ T, começa em 25 K, por isso algumas curvas de amostras multicamadas parecem estar mais distantes do filme de Gd puro e não se cruzam quando existe um campo magnético não nulo. Apesar disso, no último conjunto de gráficos a amostra aquecida tem a magnetização normalizada semelhante ao exemplar de Gd, as outras com camadas de GdN de 5 nm de espessura continuam apresentando apenas um ponto nítido de transição de fase, enquanto que os exemplares $[\text{Gd}(5)]_{10}/[\text{GdN}(10)]_{11}$, $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$, $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$ e $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ têm dois pontos com transição de fase magnética, um em torno de 260 K e outro em torno de 75 K, os quais correspondem as temperaturas de Curie para Gd puro e GdN puro respectivamente. Esses resultados ficarão explícitos na seção seguinte onde se apresenta os dados da variação isotérmica da entropia magnética.

A Figura 57 é o gráfico da magnetização normalizada de todos exemplares em função da temperatura para um indução magnética de 2 T, que é muito semelhante ao que acontece para os campos de 1, 3, 4 e 5 T.

Figura 57 – Gráfico de $M/M_{\text{máx}} \times T$ para indução magnética de 2 T e temperatura variando de 350 K a 25 K para todas amostras.



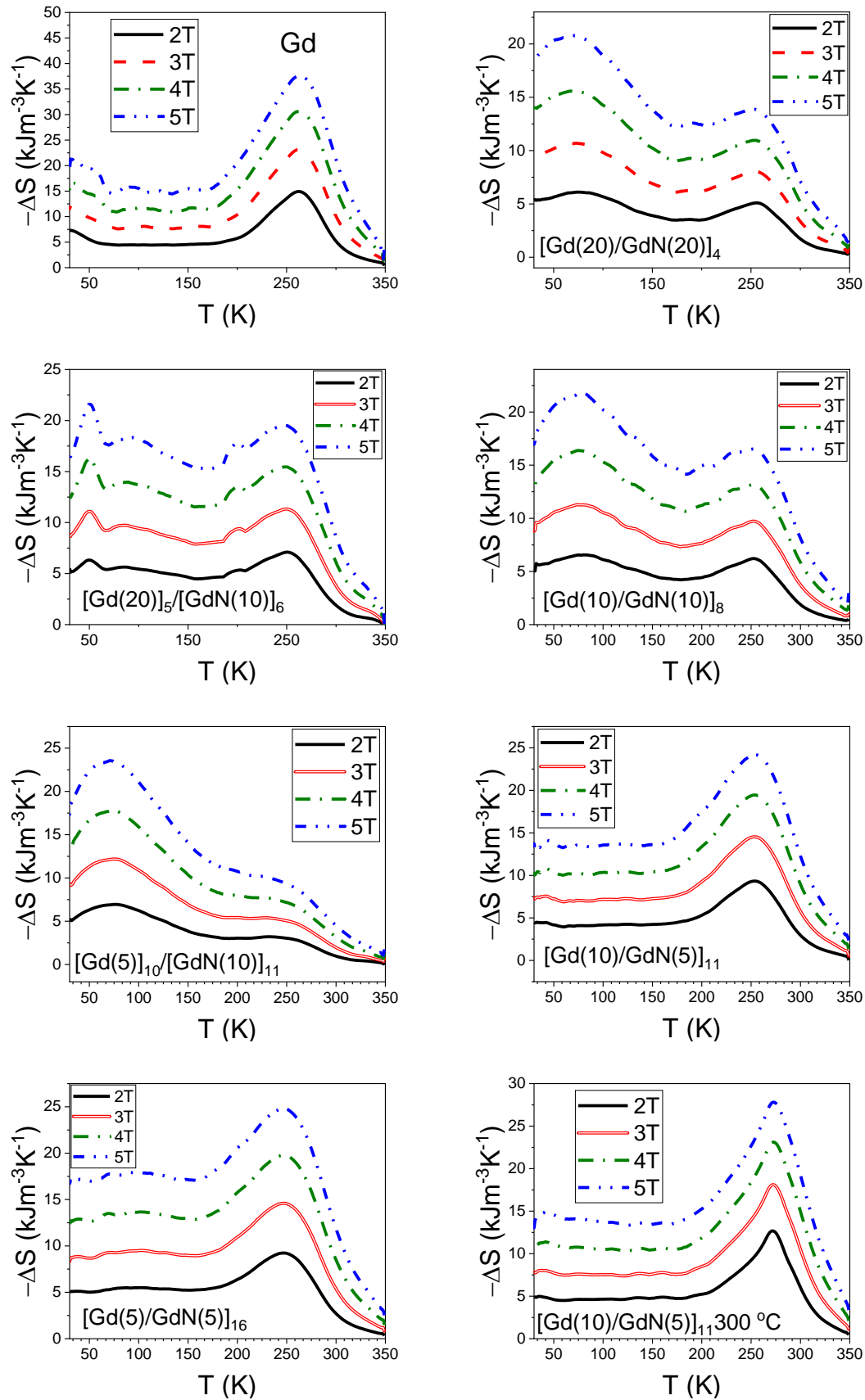
No gráfico da Figura 57 identifica-se um padrão, no qual as amostras com menor porcentagem de GdN apresentam curvas de magnetização normalizadas mais próximas à curva do Gd (Ver Tabela 5). A amostra [Gd(5)]₁₀/[GdN(10)]₁₁ tem a curva $M \times T$ normalizada abaixo das demais, pois é a que tem mais GdN na sua composição, depois seguem os exemplares [Gd(20)/GdN(20)]₄, [Gd(10)/GdN(10)]₈ e [Gd(20)]₅/[GdN(10)]₆. Ao comparar [Gd(5)/GdN(5)]₁₆ com [Gd(20)]₅/[GdN(10)]₆ verifica-se que a primeira possui uma proporção de GdN maior que a segunda, mas a magnetização não é menor, o que parece contradizer que mais GdN implica em uma menor magnetização. Além de analisar a espessura estimada de GdN é preciso olhar para o tempo de abertura da chave de N₂, que foi de 9,5 s para 5 nm de espessura de GdN e 19 s para 10 nm e lembrar que os dados da análise de XPS indicam que menos tempo de inserção de N₂ resultaram em menores concentrações desse elemento nas camadas de GdN. Os exemplares com 5 nm de espessura de GdN não apresentaram uma transição magnética em torno de 75 K como as demais, indicando que 9,5 s deve ter sido insuficiente para abrir completamente a válvula do fluxímetro de N₂ e possibilitar uma atmosfera com nitrogênio suficiente formar camadas de GdN nos 5 nm desejados. A deficiência de nitrogênio nesses filmes também foi observada pela análise de XPS no gráfico de concentração atômica em função do tempo de *sputtering* para amostra [Gd(5)/GdN(5)]₁₆ com camadas de 5 nm de GdN (Figura 44).

4.8 VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA

Ao longo dessa seção apresenta-se e discute-se os resultados referentes a variação isotérmica da entropia magnética em função da temperatura das amostras produzidas.

A Figura 58 é um conjunto de oito gráficos de $\Delta S \times T$ para campos de indução magnética variando de zero a 2 T, 3 T, 4 T e 5 T em um intervalo de 350 K a 25 K de temperatura. Conforme discutido na revisão bibliográfica, ΔS depende da derivada da magnetização em função da temperatura para diferentes campos e por isso o valor máximo de ΔS aparece nas transições de fase magnética. A amostra de Gd puro possui valores máximos em módulo para ΔS de aproximadamente 35 kJ m⁻³ K⁻¹ ($\Delta B = 5$ T) e 22 kJ m⁻³ K⁻¹ ($\Delta B = 3$ T). Se essa unidade de medida for transformada para J kg⁻¹ K⁻¹ e supondo que a densidade de Gd do filme é a mesma que o *bulk* (7520 kg m⁻³) encontra-se os valores de 4,6 J kg⁻¹ K⁻¹ ($\Delta B = 5$ T) e 2,9 J kg⁻¹ K⁻¹ ($\Delta B = 3$ T), o primeiro valor corresponde a aproximadamente metade do valor máximo do *bulk* que é de 9,8 J kg⁻¹ K⁻¹ com mesmo intervalo de 5 T (DAN'KOV et al., 1998b), o segundo valor é

Figura 58 - Gráficos de $\Delta S \times T$ de todas as amostras para $\Delta B = 2$ T, 3T, 4T e 5T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

consideravelmente próximo de $3,4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, valor reportado para filmes finos de Gd puro de 40 nm de espessura submetidos a $\Delta B = 3 \text{ T}$ (SHINDE et al., 2015). Essa comparação indica que os resultados obtidos de ΔS estão de acordo com o que já foi reportado na literatura. Vale ressaltar que a prática de estimar a massa específica do filme fino igual à do *bulk* não é coerente para comparação exata de valores, apenas para fins de comparação de proximidade de ordem de grandeza.

Analisando o conjunto de gráficos da Figura 58 identifica-se que o filme de Gd puro resultou em máximos de ΔS superiores quando comparados às demais amostras. Isso já era esperado após a análise dos dados de magnetização, pois o filme de Gd deu um salto nos valores em termos de magnetização absoluta quando se aplicou o campo magnético. Os exemplares multicamadas com maior concentração de GdN ($[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$, $[\text{Gd}(10)/\text{GdN}(10)]_8$ e $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$) apresentaram dois máximos bem definidos de ΔS , um em torno de 75 K e outro em 260 K, correspondentes as transições de fase magnética do GdN e do Gd, respectivamente. Esse resultado confirma a formação de GdN entre as camadas de Gd para as amostras em questão, corroborando os dados de XPS. No entanto, as amostras com camadas de GdN estimadas em 5 nm de espessura não apresentaram o máximo em 75 K. Verifica-se, portanto, que a chave que controlava a entrada de N_2 não tenha ficado tempo suficiente fechada para permitir uma formação de camadas bem definidas de GdN, o que também ratifica a análise de XPS, novamente citando o gráfico da Figura 44, a qual relaciona concentração atômica com função do tempo de *sputtering* para amostra $[\text{Gd}(5)/\text{GdN}(5)]_{16}$ com camadas de 5 nm de GdN.

De forma geral afirma-se que a inserção de N_2 para a formação de filmes multicamadas de Gd e GdN pela técnica e com as condições usadas nessa pesquisa foi adequada para algumas amostras, nas quais o tempo de fechamento da chave foi superior a 19 s. Os resultados de XPS e magnetometria mostram que foram criadas camadas de GdN bem definidas para esses casos, ao mesmo tempo em que é notório que 9,5 s de abertura foi pouco tempo para ter camadas de GdN consistentes (para esse tempo de acionamento, possivelmente não houve abertura completa da válvula devido à inércia do acionamento elétrico da mesma).

Observa-se que a inserção de N_2 não contribuiu para aumentar os valores máximos de ΔS quando comparados ao filme de Gd puro. Isso pode ter sido ocasionado tanto pela formação de GdN que diminuiu a proporção do momento magnético por átomo de Gd, quanto pela atenuação do plano (100) das amostras (resultado da DRX, ver Figura 31), prejudicando o alinhamento dos momentos magnéticos pelo fato do campo magnético aplicado não estar paralelo ao eixo de fácil magnetização. Além disto, não foi observado que efeitos de interface

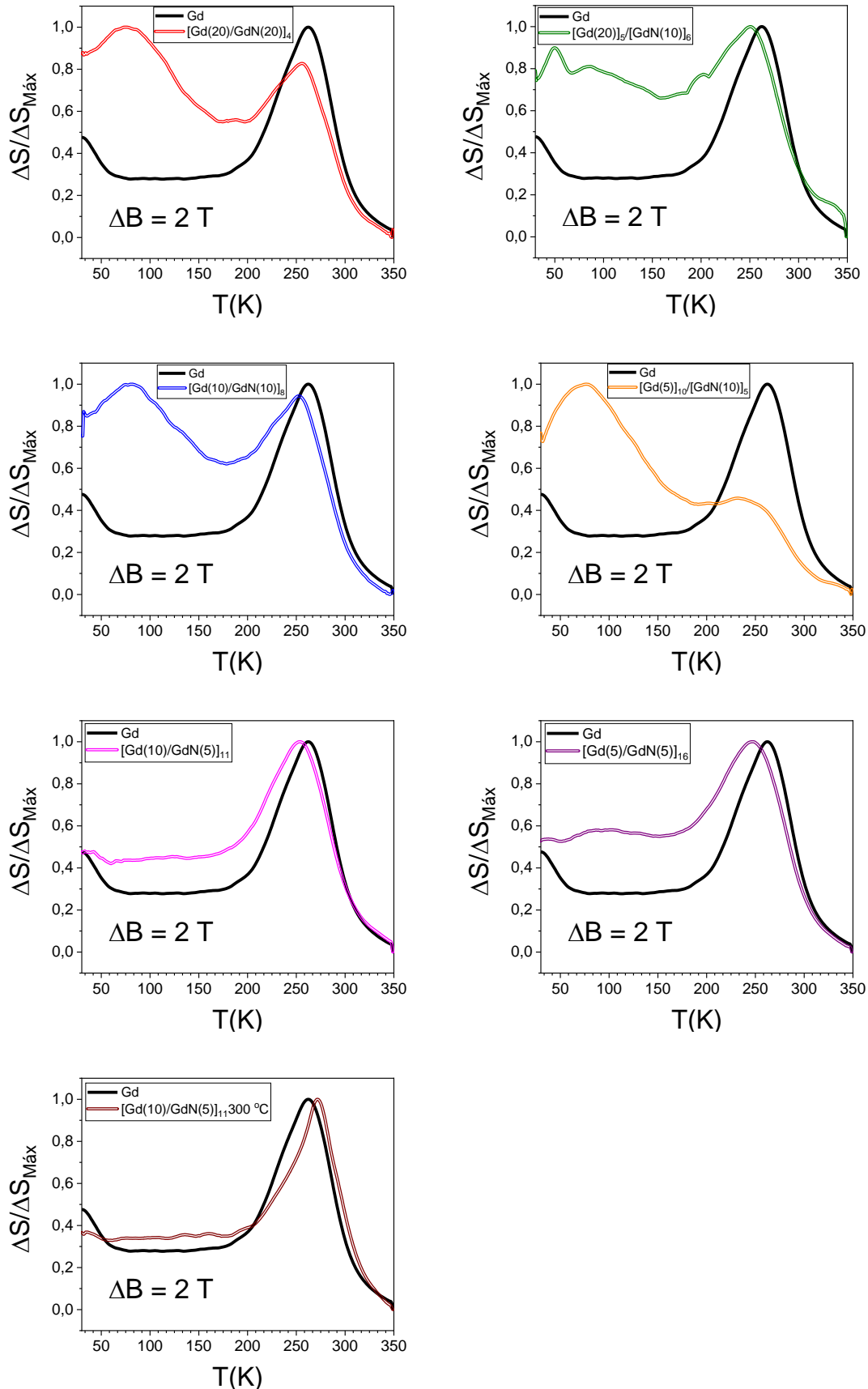
entre as camadas tenham contribuído de forma relevante para o aumento do máximo de ΔS . Apesar das camadas de GdN terem atenuado o máximo de ΔS na temperatura de Curie do Gd, vale ressaltar que as formas das curvas de ΔS ficaram diferentes dos filmes de Gd puro, isto é, mais de um máximo de ΔS surge pelo fato de se misturar dois materiais com diferentes temperaturas de Curie.

Para ajudar na análise das formas das curvas de ΔS em função de T , os mesmos gráficos da Figura 58 foram normalizados e plotados na Figura 59. Nesse conjunto de gráficos nota-se que a amostra aquecida foi a que teve a forma da curva de ΔS mais semelhante ao filme de Gd puro, isso deve-se ao fato de que ela é uma das amostras com menor concentração de N conforme a análise de *XPS* e pela notória ausência de transição de fase magnética em 75 K. Percebe-se ainda que essa amostra ([Gd(10)/GdN(5)]₁₁^{300 °C}) foi a única que teve o máximo de ΔS em uma temperatura ligeiramente acima do filme de Gd puro, possivelmente esse resultado deve-se a cristalinidade, pois conforme a caracterização de DRX, o exemplar aquecido foi o único em que não se constatou deslocamento do pico do plano (002), o que indica que o filme não estava tensionado, por isso a T_C da amostra deve se aproximar mais do Gd no tamanho macro.

Os gráficos da Figura 59 indicam que as amostras com maior concentração de GdN tiveram máximos de ΔS mais largos e mais intensos em 75 K do que em 260 K, além de que o máximo próximo a T_C do Gd ficou um pouco abaixo de 260 K, o que pode ser resultado das espessuras menores das camadas de Gd, pois conforme descrito na revisão bibliográfica uma espessura menor do filme de Gd resulta em uma diminuição de T_C .

Em termos de valores absolutos de ΔS , o filme de Gd puro tem a capacidade de ordenar um maior número de momentos magnéticos quando um campo magnético é aplicado, por isso ΔS é maior para esse filme. Nos filmes com multicamadas o máximo em 75 K é mais largo e maior que em 260 K, porque apesar da capacidade dos momentos magnéticos se alinharem ao campo aplicado ser menor, esse ordenamento relacionado aos momentos magnéticos de GdN ocorre em um intervalo de temperatura maior, o que provoca um alargamento desse máximo. Esse efeito pode estar relacionado ao gradiente de nitrogênio nas camadas de GdN constatado na análise de *XPS*, pois à medida que a concentração de nitrogênio diminui a temperatura de Curie aumenta (RUCK et al., 2012). O máximo de ΔS ser maior em 75 K do que em 260 K deve-se ao fato de que na temperatura menor existem os alinhamentos dos momentos magnéticos das camadas de Gd e GdN, enquanto na temperatura maior apenas os momentos relacionados as camadas de Gd contribuem para a variação da entropia magnética.

Figura 59 – Gráficos de $\Delta S \times T$ normalizado de todas as amostras para $\Delta B = 2$ T com a temperatura variando de 350 K a 25 K.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A amostra $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ apresentou um comportamento atípico quando comparado as demais amostras. Ela apresenta um máximo de ΔS próximo a 50 K, outro mais atenuado e largo em 75 K, em torno de 200 K mais uma pequena elevação e finalmente o tradicional máximo comum à todas amostras perto de 260 K. Os máximos em 75 K e 260 K da amostra $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ são causados pela presença de Gd e a formação de GdN nas multicamadas, os máximos em 50 K e 200 K podem ser ocasionados por uma pequena formação de Gd com estrutura cristalina cfc. Ward e colaboradores reportaram que filmes de 4 nm de Gd cfc apresentaram uma transição de fase magnética em 225 K (WARD et al., 2013) e Takeuchi e colaboradores reportaram uma transição anômala de aumento de magnetização em 50 K para filmes de Gd de 10 e 20 nm de espessura (TAKEUCHI et al., 2015). Esses resultados reforçam a hipótese de que a amostra $[\text{Gd}(20)]_5/[\text{GdN}(10)]_6$ pode ter uma mescla de estrutura cristalina hcp e cfc para o Gd.

Capítulo V

5 CONCLUSÕES

O processo utilizado para a deposição de filmes finos sob substratos de Si na configuração *grid-assisted magnetron sputtering* permite a obtenção de filmes multicamadas de Gd e GdN para condições em que se permita a entrada de N₂ na câmara durante um tempo superior a 19 segundos. Nesses casos a análise de XPS revelou uma periodicidade na concentração atômica de nitrogênio em conformidade com as espessuras planejadas. Uma concentração atômica máxima de 30% de nitrogênio foi medida para filmes com 10 nm de espessura de GdN e 45% para 20 nm. As camadas estimadas em 5 nm de GdN, nas quais a inserção de N₂ foi de 9,5 segundos, não tiveram dados de XPS condizentes com a formação de faixas intercaladas de GdN e Gd, pois os resultados obtidos para essas amostras não denotaram periodicidade na concentração atômica de nitrogênio, portanto, essa condição não é favorável para a formação de filmes multicamadas de Gd e GdN.

A adição de nitrogênio durante o crescimento de filmes finos de 200 nm com preponderância de gadolínio modifica a orientação cristalina deste material, visto que os difratogramas de raios-X expuseram a atenuação do plano (100) em todas as amostras multicamadas, mesmo para aquelas em que não foi constatado uma intercalação de camadas de Gd e GdN, isso significa que dos planos (100) e (002) que se mostraram paralelos a superfície do filme de Gd puro apenas o plano (002) manteve tal preferência de orientação nas multicamadas.

A arquitetura das camadas interfere na estabilidade dos filmes multicamadas de Gd e GdN no que se refere a oxidação. Apesar de todos os filmes multicamadas conterem uma capa de Gd de 40 nm para proteger uma possível degradação do GdN, para alguns exemplares esta estratégia não funcionou. Duas configurações de filmes finos com 20 nm de camada de nitreto de gadolínio oxidaram, a degradação ocorreu em todas as amostras com a mesma arquitetura [Gd(10)]₅/[GdN(20)]₆, já na outra [Gd(20)/GdN(20)]₄ apenas um dos exemplares oxidou, por isso acredita-se que os motivos para a oxidação destes dois casos sejam diferentes.

Medidas de magnetização em função da temperatura mostraram que filmes multicamadas de Gd e GdN quando resfriados apresentam duas temperaturas de transição de fase magnética, uma próxima a 260 K e outra a 75 K, referentes ao alinhamento dos momentos magnéticos do Gd e do GdN, respectivamente.

Quando as amostras estão sob ação de um campo magnético externo ao mesmo tempo que são resfriadas, o alinhamento dos momentos magnéticos abrange um intervalo de temperatura maior para os filmes multicamadas de Gd e GdN comparado ao filme de gadolínio puro. As curvas de magnetização das amostras com 10 nm ou 20 nm de GdN não apresentam transições de fases magnéticas tão acentuadas quanto o filme de Gd puro, em outras palavras, no resfriamento de 350 K a 25 K, um filme de Gd puro tem 50% de seus domínios magnéticos alinhados em 225 K aproximadamente, já os filmes multicamadas atinge a mesma capacidade de ordenamento entre 150 K e 100 K aproximadamente, conforme a arquitetura das camadas.

A variação isotérmica da entropia magnética de filmes finos multicamadas de Gd e GdN apresentam dois máximos bem definidos próximos as respectivas temperaturas de transição de fase magnética do material de cada camada. Quanto maior a concentração atômica de nitrogênio mais intenso é o máximo em 75 K e menos intenso em 260 K, isso deve-se ao fato de que para a temperatura menor todas as camadas contribuem para o aumento da magnetização.

Filmes multicamadas de GdN e Gd não aumentam a intensidade dos máximos de ΔS comparado a filmes de Gd puro, no entanto, a presença de dois máximos, referentes ao material de cada camada, provoca um alargamento nessa curva característica, ou seja, aumenta o intervalo de temperatura em que ocorre o ordenamento dos momentos magnéticos do filme.

As diferentes combinações de Gd e GdN influenciam na variação isotérmica da entropia magnética, primeiro por apresentar dois máximos de ΔS e segundo pela magnitude dos dois máximos de ΔS depender das espessuras das camadas de Gd e GdN, sendo que o valor do primeiro máximo em torno de 75 K é maior que o segundo máximo em torno de 265 K para filmes com maior concentração de GdN. Portanto, a modulação Gd/GdN, com espessura de camadas entre 10 nm e 20 nm, é um parâmetro determinante para o controle da intensidade de variação isotérmica da entropia magnética e para o controle da faixa de temperatura em que esta variação será máxima.

Capítulo VI

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros dentro do tema desta pesquisa recomenda-se:

- a) Avaliar espessuras de capas de Gd que protejam filmes mais espessos de GdN.
- b) Aplicar melhores controles para entrada de N_2 na câmara de deposição.
- c) Obter medidas de $M \times H$, e $M \times T$ para valores menores de campo magnético aplicado.
- d) Depositar e avaliar os filmes em diferentes substratos.
- e) Investigar os fatores que estão relacionados a oxidação de determinadas amostras.

Capítulo VII

7 REFERÊNCIAS

ADAMIK, M.; BARNA P. B.; TOMOV, I.; **Columnar structures in polycrystalline thin films developed by competitive growth**. Thin Solid Films, v. 317, p. 64-68, 1998.

AKKERA, H.S.; CHOUDHARY, N.; KAUR, D., **Martensitic phase transformations and magnetocaloric effect in Al co-sputtered Ni-Mn-Sb alloy thin films**. Mater. Sci. Eng. B. v. 198, p. 113-119, 2015.

ANDERS, A. **A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching**. Thin Solid Films, v. 518, 2010, p. 4087-4090.

ARINS, A. W.; JURCA, H. F.; ZARPELLON, J.; VARALDA, J.; GRAFF, I. L.; OLIVEIRA, A. J. A. DE; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H. **Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs(111) substrates**. Applied Physics Letters, v. 102, n. 10, 2013.

BADER, S. D. Colloquium: **Opportunities in nanomagnetism**. Reviews of Modern Physics, v. 78, n. 1, 2006.

BARNA, P. B.; ADAMIK, M. **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models**. Thin Solid Films, v. 317, n. 1-2, p. 27-33, 1998.

BAUER, C. A.; MILLER, C. W.; LAU, J. W.; KIRBY, B. J.; WILLIAMS, D. V. **Impact of interfacial magnetism on magnetocaloric properties of thin film heterostructures**. Journal of Applied Physics, v. 109, n. 6, p. 063905, 2011.

BELO, J. H.; PIRES, A. L.; ARAÚJO, J. P.; PEREIRA, A. M. **Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale**. Journal of Materials Research, v. 34, n. 1, p. 134-157, 2019.

BREWER, J. R.; GERNHART, Z.; LIU, H. Y.; CHEUNG, C. L. **Growth of [100]-textured gadolinium nitride films by CVD**. Chemical Vapor Deposition, v. 16, n. 7-9, p. 216-219, 2010.

BUSCHOW, Kurt H. J.; **Handbook of Magnetic Materials**, v. 14, Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2002. 434 p.

CAO, Guozhong; **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, London: Imperial College Press, 2004. 448 p.

CUTLER, R. A.; LAWSON, A. W. **Synthesis and magnetic behavior of GdN**. Journal of Applied Physics, v. 46, n. 6, p. 2739–2744, 1975.

CWIK, S.; BEER, S. M. J.; HOFFMANN, S.; KRASNOPOLSKI, M.; ROGALLA, D.; BECKER, H. W.; PEETERS, D.; NEY, A.; DEVI, A. **Integrating AlN with GdN Thin Films in an in Situ CVD Process: Influence on the Oxidation and Crystallinity of GdN**. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017.

DAN'KOV, S. Y.; TISHIN, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K. **Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v. 57, n. 6, p. 3478–3490, 1998.

DEPLA, D.; GRYSSE, R. DE. **Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation**. Surface and Coatings Technology, v. 183, n. 2–3, p. 184–189, 2004.

DEPLA D, MAHIEU S, GREENE J. **Sputter deposition processes**. In: Martin PM, editor. **Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology**. 3rd ed. Oxford, UK: William Andrew; 2010. p. 253–96.

DUC DUNG, D.; ANH TUAN, D.; THIET, D. VAN; SHIN, Y.; CHO, S. **Giant magnetocaloric effect of Mn_{0.92}Ba_{0.08}As thin film grown on Al₂O₃(0001) substrate**. Journal of Applied Physics, v. 111, n. 7, p. 2010–2013, 2012.

ELEUTÉRIO FILHO, Sebastião; **Magnetron sputtering planar construção e aplicação**. 1991. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

ELIZALDE-GALINDO, J. T.; GUTIÉRREZ-PÉREZ, R. M.; OLIVE-MÉNDEZ, S. F.; HOLGUÍN-MOMACA, J. T.; ESPINOSA-MAGAÑA, F. **Giant magnetization on Mn₃Ga ultra-thin films grown by magnetron sputtering on SiO₂/Si(001)**. Journal of Applied Physics, v. 117, n. 12, p. 123902, 2015.

ENGSTRÖM, C.; BERLIND, T.; BIRCH, J.; HULTMAN, L.; IVANOV, I. P.; KIRKPATRICK, S. R.; ROHDE, S. **Design, plasma studies, and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil**. Vacuum, v. 56, n. 2, p. 107–113, 2000.

FAROTEX; **Technology: A brief explanation of how magnetron sputtering works**. Disponível em: < <http://farotex.com/technology.html> > Acesso em 19 set. 2016

FETISOV, I.K.; FILIPPOV, A.A.; KHODACHENKO, G.V.; MOZGRIN, D.V.; PISAREV, A.A.; **Impulse irradiation plasma technology for film deposition**. Vacuum, v. 53, p. 133–136, 1999.

FONTANA, Luis César; **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

GADIOLI G.Z.; ROUXINOL, F.P.; GELAMO, R.V.; SANTOS A.O.; CARDOSO, L.P.; MORAES, M.A.B., **Magnetism in Gd-W films**. J. Appl. Phys. v. 103, p. 096916, 2008.

GADIOLI, G. Z.; ROUXINOL, F. P.; GELAMO, R. V.; CARDOSO, L. P.; GAMA, S.; MORAES, M. A. B. DE. **Magnetic and structural studies on nanostructured Gd/Cr multilayer films**. Thin Solid Films, v. 545, p. 496–502, 2013.

GERLACH, J. W.; MENNIG, J.; RAUSCHENBACH, B. **Epitaxial gadolinium nitride thin films**. Applied Physics Letters, v. 90, n. 6, 2007.

GIAUQUE, W.F.; **A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute**. J. Am. Chem. Soc. 49, 1870 (1927).

GIAUQUE, W.F.; MACDOUGALL D. P.; **Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of Gd₂(SO₄)₃·8H₂O**. Phys. Rev. v. 43, p. 768 (1933).

GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. **Magnetocaloric materials**. n. 1, p. 387–429, 2000.

GUPTA, J. A.; LANDHEER, D.; SPROULE, G. I.; MCCAFFREY, J. P.; GRAHAM, M. J.; YANG, K. C.; LU, Z. H.; LENNARD, W. N. **Interfacial layer formation in Gd₂O₃ films deposited directly on Si(0 0 1)**. Applied Surface Science, v. 173, n. 3–4, p. 318–326, 2001.

HELMERSSON, Ulf; LATTEMANN, Martina; BOHLMARK, Johan; EHISARIAN, Arutun P.; GUDMUNDSSON, Jon T; **Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications**. Thin Solid Films, v. 513, p. 1-24, 2006.

HSU, Chin-Jui; PRIKHODKO, Sergey V.; WANG, Chiu-Yen; CHEN, Lih-Juann; CARMAN, Gregory P.; **Magnetic anisotropy in nanostructured gadolinium**. J. Appl. Phys., v. 111, p. 053916, 2012.

JENSEN, Jens; MACKINTOSH, Allan R.; **Rare earth magnetism: structures and excitations**, Oxford: Claredon Press, 1991.

KAO, C.-H.; CHEN, H.; PAN, Y. T.; CHIU, J. S.; LIN, S. P.; LAI, C. S. **The Investigation of the High-k Gd₂O₃ (Gadolinium Oxide) Interdielectrics Deposited on the Polycrystalline Silicon**. Journal of The Electrochemical Society, v. 157, n. 10, p. H915, 2010.

KIDO, G.; KWON, Y. S.; SHIDA, H.; LI, D. X.; SUZUKI, T.; HAGA, Y. **Magnetic properties of stoichiometric Gd mononitrides**. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 9, n. 48, p. 10777–10788, 2002.

KIM, M.; JUNG, M.; KIM, C.M.; LIM, S.H., **Effects of Ar pressure on magnetic and magnetocaloric properties of sputtered Er-Co thin films**. Phys. B, v. 476, p. 175-178, 2015.

KIRBY, H. F.; BELYEA, D. D.; WILLMAN, J. T.; MILLER, C. W. **Effects of preparation conditions on the magnetocaloric properties of Gd thin films**. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 31, n. 3, p. 031506, 2013.

- LI, D. X.; HAGA, Y.; SHIDA, H.; SUZUKI, T. **Magnetic properties of ferromagnetic GdN**. Physica B, p. 631–633, 1994.
- LIEROP, J. VAN; FREELAND, J. W.; DESAUTELS, R. D.; LIN, K.-W.; SHUEH, C. **Dynamical freezing, magnetic ordering, and the magnetocaloric effect in nanostructured Fe/Cu thin films**. Applied Physics Letters, v. 108, n. 17, p. 172410, 2016.
- LUDBROOK, B. M.; FARRELL, I. L.; KUEBEL, M.; RUCK, B. J.; PRESTON, A. R. H.; TRODAHL, H. J.; RANNO, L.; REEVES, R. J.; DURBIN, S. M. **Growth and properties of epitaxial GdN**. Journal of Applied Physics, v. 106, n. 6, p. 1–5, 2009.
- MANSANARES, A. M.; GANDRA, F. C. G.; SOFFNER, M. E.; GUIMARÃES, A. O., DA SILVA, E. C.; VARGAS, H.; MARIN, E.; **Anisotropic magnetocaloric effect in gadolinium thin films: Magnetization measurements and acoustic detection**. J. Appl. Phys. v. 114, p. 163905, 2013.
- MILLER, Casey W.; WILLIAMS, D. V.; BINGHAM, N. S.; SRIKANTH H.; **Magnetocaloric effect in Gd/W thin film heterostructures**. J. Appl. Phys., v. 107, p. 09A903, 2010.
- MILLER, C. W.; BELYEA, D. D.; KIRBY, B. J. **Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures**. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 32, n. 4, p. 040802, 2014.
- MOSCA, D. H.; VIDAL, F.; ETGENS, V. H. **Strain engineering of the magnetocaloric effect in MnAs epilayers**. Physical Review Letters, v. 101, n. 12, p. 1–4, 2008.
- NATALI, F.; RUCK, B. J.; PLANK, N. O. V.; TRODAHL, H. J.; GRANVILLE, S.; MEYER, C.; LAMBRECHT, W. R. L. **Rare-earth mononitrides**. Progress in Materials Science, v. 58, n. 8, p. 1316–1360, 2013.
- NEUGEBAUER, Constantine A.; **Structure and Properties of Thin Films: Proceedings**, Michigan: Wiley, 1959. 561 p.
- OROZLÁNY, L.; DEÁK, A.; SIMON, E.; KHMELEVSKYI, S.; SZUNYOGH L.; **Magnetism of Gadolinium: A First-Principles Perspective**. Phys. Rev. Lett., v. 115, p. 096402, 2015.
- PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. **Giant Magnetic Effect in Gd₅(Si₂Ge₂)**. Physical Review Letters, v. 78, n. 23, p. 4494–4497, 1997.
- PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER Jr., K.A.; PECHARSKY, V.K.; TISHIN, A.M; **Thermodynamics of the magnetocaloric effect**. Phys. Rev. B. v. 64, p. 144406, 1997.
- PERLINGEIRO, Pedro J. von Ranke; **Desmagnetização adiabática: opção econômica e ecológica para refrigeração**. Ciência Hoje, v. 26, p. 34-40, 1999.
- PETROV, I.; BARNA, P. B.; HULTMAN, L.; GREENE, J. E.; **Microstrutural evolution during film growth**, Vac. Sci. Technol., v. 21, p. S117-S128, 2003.
- REIS, Mário; **A reinvenção da geladeira**. Scientif American Brasil, ed. 34, p. 44-49, 2005.

ROELAND, L. W.; COCK, G. J.; MULLER, F. A.; MOLEMAN, A. C.; JORDAN, R. G.; JONES, D. W.; **Conduction electron polarization of gadolinium metal**. J. Phys. F, v. 5, p. L233, 1975.

ROHDE, S.L., e W.D. MUNZ. “**Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**.” Rickerby and Matthews, 93-129, 1991.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering**. v. 1 Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1995.

ROTH, J. R.; RAHEL, J.; DAI, X.; SHERMAN, D. M. **The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDPTM) reactors for surface treatment applications**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 38, n. 4, p. 555–567, 2005.

RUCK, B. J.; NATALI, F.; PLANK, N. O. V; LE, B. DO; AZEEM, M.; ALFHEID, M.; MEYER, C.; TRODAHL, H. J. **The influence of nitrogen vacancies on the magnetic behaviour of rare-earth nitrides**. Physica B: Condensed Matter. Anais...2012

RYABUKHINA, M. V; KRAVTSOV, E. A.; NAUMOVA, L. I.; PROGLYADO, V. V; KHAIDUKOV, Y. N.; USTINOV, V. V. **Crystal Structure and Magnetic Properties of Fe/Cr/Gd Superlattices**. Fizika Metallov i Metallovedenie, v. 118, n. 2, p. 143–149, 2017.

SARAKINOS, K.; ALAMI, J.; KONSTANTINIDIS, S. **High power pulsed magnetron sputtering: A review of scientific and engineering state of the art**. Surf. Coat. Technol., v. 204, p. 1661-1684, 2010.

SCHEUNERT, G.; HENDREN, W. R.; WARD, C.; BOWMAN, R. M.; **Magnetization of 2.6 T in gadolinium of thin films**. Appl. Phys. Lett., v. 101, p. 142407, 2012.

SCHUMACHER, D. P.; WALLACE, W. E. **Magnetic characteristics of gadolinium, praseodymium, and thulium nitrides**. Journal of Applied Physics, v. 36, n. 3, p. 984–985, 1965.

SHIMOKAWA, T.; FUKUOKA, Y.; FUJISAWA, M.; ZHANG, W.; OKUBO, S.; SAKURAI, T.; OHTA, H.; VIDYASAGAR, R.; YOSHITOMI, H.; KITAYAMA, S.; KITA, T. **Microscopic properties of degradation-free capped GdN thin films studied by electron spin resonance**. Journal of Applied Physics, 2015.

SHINDE, K. P.; SINHA, B. B.; OH, S. S.; KIM, H. S.; HA, H. S.; BAIK, S. K.; CHUNG, K. C.; KIM, D. S.; JEONG, S. **Fabrication of Gd films by vacuum evaporation and its magnetocaloric properties**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 374, p. 144–147, 2015.

SI, P. Z.; CHOI, C. J.; TEGUS, O.; BRÜCK, E.; GENG, D. Y.; ZHANG, Z. D. **Air stability and magnetic properties of GdN, TiN, and (Gd,Ti)N nanoparticles**. Journal of Nanoparticle Research, v. 10, n. 1, p. 53–58, 2008.

SRAJER, G. et al. **Advances in nanomagnetism via X-ray techniques**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 307, n. 1, p. 1–31, 2006.

SVALOV, A. V.; KURLYANDSKAYA, G. V.; VAS'KOVSKIY, V. O.; LARRAÑAGA, A.; PACE, R. D. DELLA; CID, C. C. P. **Thickness-dependent Curie temperature in ferrimagnetic Gd-Co/Ti multilayers**. Superlattices and Microstructures, v. 90, p. 242–246, 2016.

SVALOV, A. V.; VAS'KOVSKIY, V. V.; BALYMOV, K. G.; ALONSO, J.; FDEZ-GUBIEDA, M. L.; KURLYANDSKAYA, G. V. **Magnetic properties and magnetic entropy change in Gd/Ti multilayers**. IEEE Transactions on Magnetics, v. 50, n. 11, p. 5–8, 2014.

SWANN, S. **Magnetron Sputtering Sources**. Phys Technol, v. 19, 1988.

TAKEUCHI, A. Y.; BERTELLI, T. P.; NASCIMENTO, V. P.; PASSAMANI, E. C.; PESSOA, M. S.; LARICA, C. **Ferromagnetic properties of fcc Gd thin films**. Journal of Applied Physics, v. 117, n. 20, p. 203904, 2015.

THIEDE, T. B.; KRASNOPOLSKI, M.; MILANOV, A. P.; LOS ARCOS, T. DE; NEY, A.; BECKER, H. W.; ROGALLA, D.; WINTER, J.; DEVI, A.; FISCHER, R. A. **Evaluation of homoleptic guanidinate and amidinate complexes of gadolinium and dysprosium for MOCVD of rare-earth nitride thin films**. Chemistry of Materials, v. 23, n. 6, p. 1430–1440, 2011.

THORNTON, J. A. **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings**. Journal of Vacuum Science and Technology, v. 11, n. 4, p. 666–670, 1974.

THORNTON, John A.; **Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons**. Vac. Sci. Technol. v. 15, p. 171-177, 1978.

TISHIN, A. M. **Magnetocaloric effect in strong magnetic fields**. Cryogenics, v. 30, n. 2, p. 127–136, 1990.

TISHIN, A.M.; SPICHKIN Y.I., **Series in Condensed Matter Physics: The Magnetocaloric Effect and its Applications**, Institute of Physics, London, 2003, 476 p.

UJIHARA M.; CARMAN, G. P.; LEE, D. G.; **Thermal energy harvesting device using ferromagnetic materials**. Appl. Phys. Lett., v. 91, p. 093508, 2007.

VIDYASAGAR, R.; KITA, T.; SAKURAI, T.; SHIMOKAWA, T.; OHTA, H. Ferromagnetic resonance features of degenerate GdN semiconductor. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 381, n. 22, p. 1905–1909, 2017.

WANG, T. T.; LIU, W.; DAI, Z. M.; ZHAO, X. T.; ZHAO, X. G.; ZHANG, Z. D. **Magnetic bubbles and domain evolution in Fe/Gd multilayer nanodots**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 451, p. 660–664, 2018.

WARBURG, E.; **Magnetische Untersuchungen**, Ann. Phys. Chem. v. 13, p. 141 (1881).

WARD, C.; SCHEUNERT, G.; HENDREN, W. R.; HARDEMAN, R.; GUBBINS, M. A.; BOWMAN, R. M. **Realizing a high magnetic moment in Gd/Cr/FeCo: The role of the rare earth.** Applied Physics Letters, v. 102, n. 9, 2013.

WINDOW, B.; SAVVIDES, N. **Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources.** Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 4, n. 2, p. 196–202, 1986.

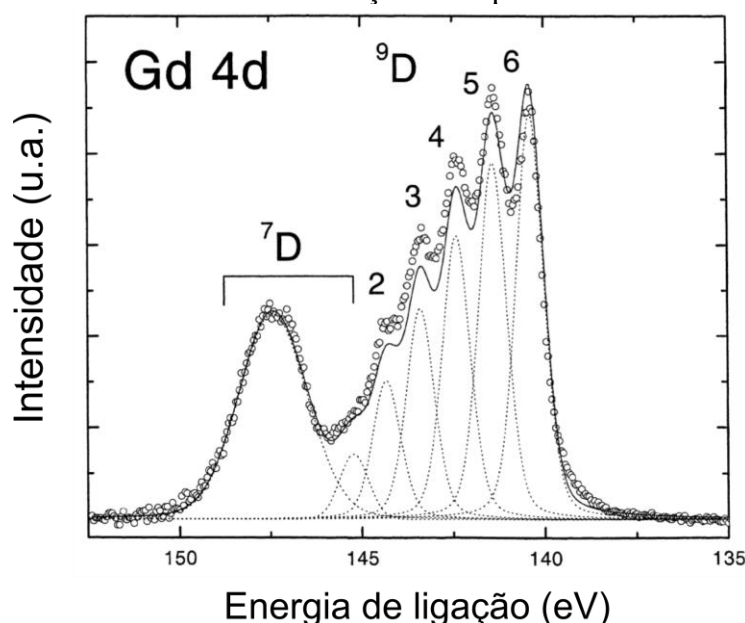
ZIMM, C.; JASTRAB, A.; STERNBERG, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K.; OSBORNE, M.; ANDERSON, I. **Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator.** Advances in Cryogenic Engineering, v. 43, p. 1759–1766, 1998.

8 ANEXOS

8.1 ANEXO A: Deconvolução de espectros de *XPS* de Gd e GdN reportados na literatura.

Gupta e seus colaboradores estudaram a formação da camada de interface em filmes de Gd_2O_3 depositados em Si (001), (GUPTA et al., 2001). Para isso a técnica de *XPS* foi aplicada. A Figura A1 é um espectro de *XPS* de alta resolução de uma folha de Gd de 99% de pureza, a qual está de acordo com os espectros obtidos nessa pesquisa, ver Figura 38, posições de 30 e 70 nm de profundidade, página 67 e Figura A4 nos apêndices deste trabalho, página 104.

Figura A1 – Espectro de *XPS* do nível de caroço Gd 4d para uma amostra de Gd puro.



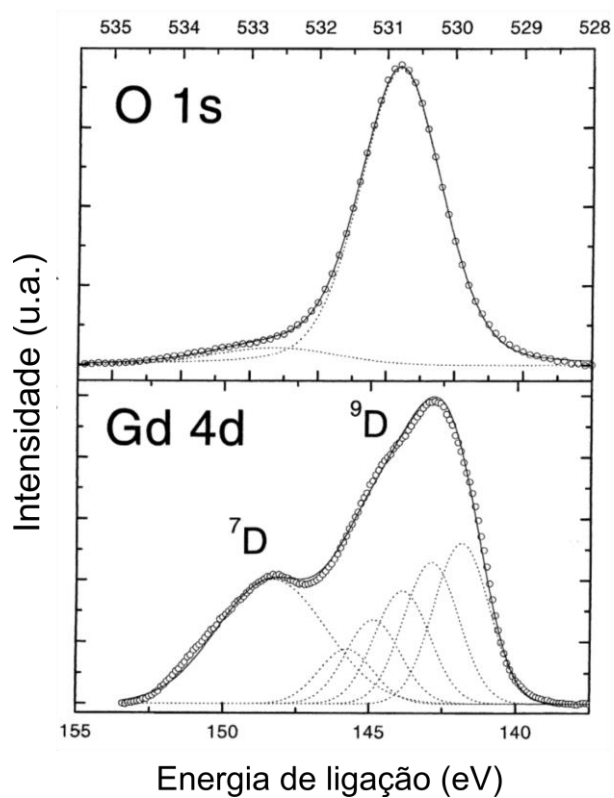
Fonte: adaptado de GUPTA, 2001.

A Figura A2 também é referente ao artigo de Gupta, ela corresponde aos espectros de *XPS* O 1s e Gd 4d de um filme de Gd_2O_3 , os quais estão em concordância com os resultados dessa pesquisa, ver Figura 38, posição de 10 nm de profundidade, página 67.

Thiede e colaboradores reportaram em seu artigo de 2011 espectros de *XPS* Gd 4d, N 1s e O 1s de uma amostra de GdN (THIEDE et al., 2011), ver Figura A3, os quais estão em concordância com os resultados dessa pesquisa, ver Figura 38, posição de 50 nm de profundidade, página 67.

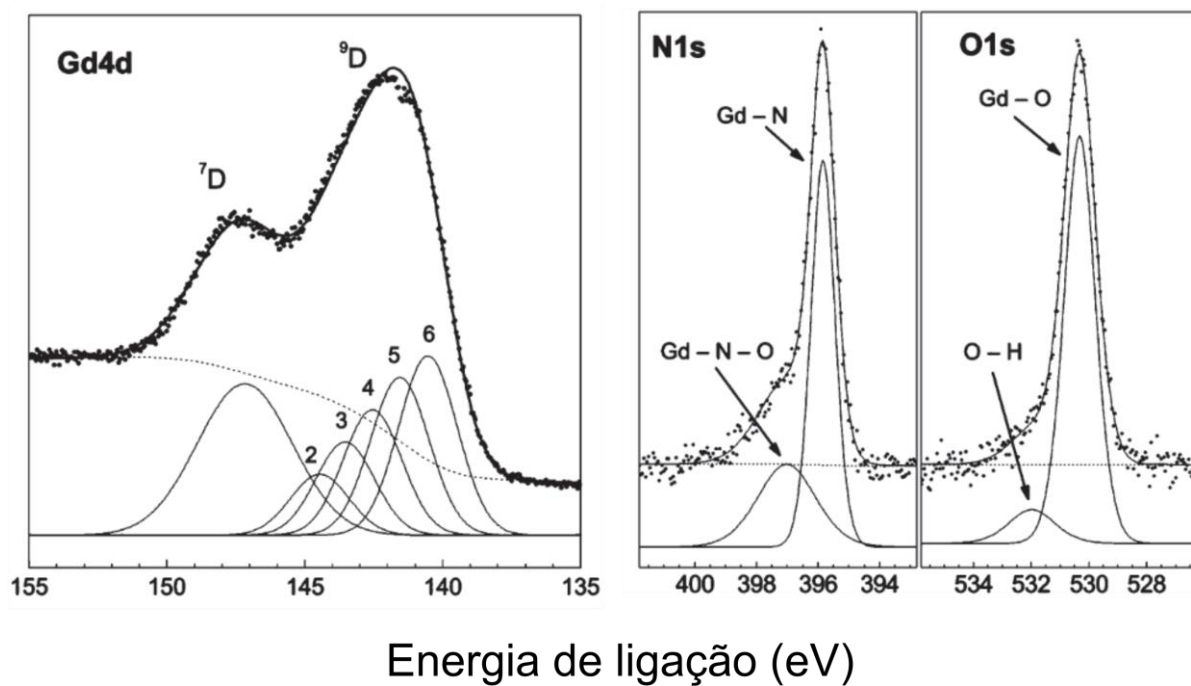
Essas deconvoluções do espectro de *XPS* para as regiões de Gd 4d, N 1s e O 1s também foram investigadas e os gráficos delas estão representados nas Figuras Figura A5, Figura A6 e Figura A7 nos apêndices deste trabalho, páginas 105, 105 e 106, respectivamente.

Figura A2 – Espectros de XPS dos níveis de caroços O 1s e Gd 4d de um filme de Gd_2O_3 depositado sobre Si.



Fonte: adaptado de GUPTA, 2001.

Figura A3 – Espectros de XPS dos níveis de caroços Gd 4d, N 1s e O 1s e de um filme de uma amostra de GdN.



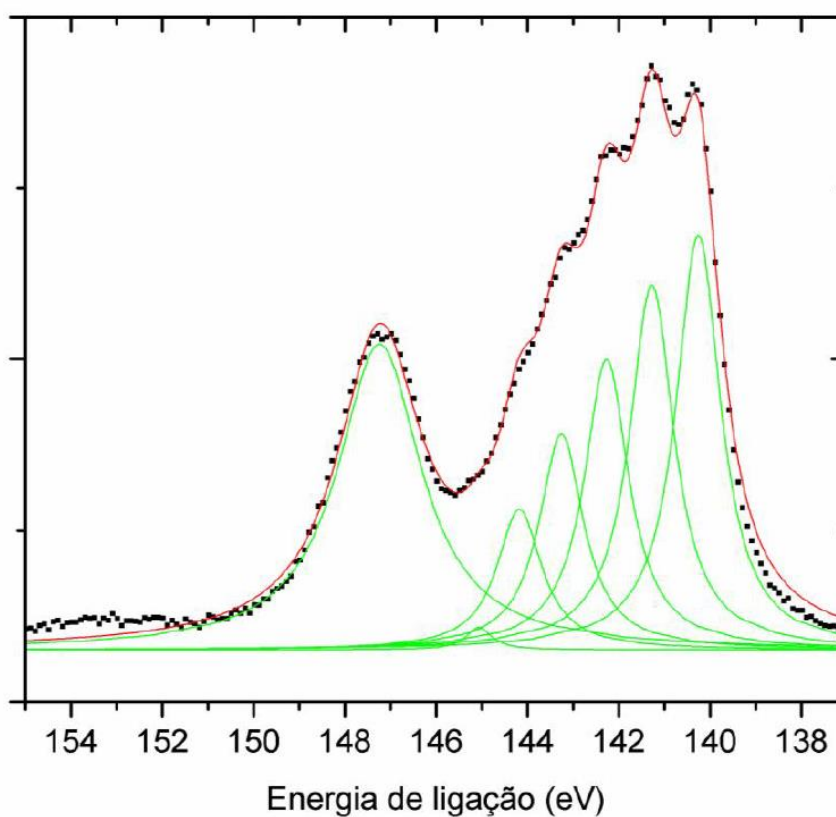
Fonte: adaptado de THIEDE, 2011.

9 APÊNDICES

9.1 APÊNDICE A: Deconvolução de espectros de XPS de Gd e GdN dessa pesquisa.

As quatro figuras a seguir são deconvoluções do espectro de XPS obtidos nessa pesquisa para a amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$ das regiões Gd 4d (com baixa e alta concentração de N_2), N 1s e O 1s.

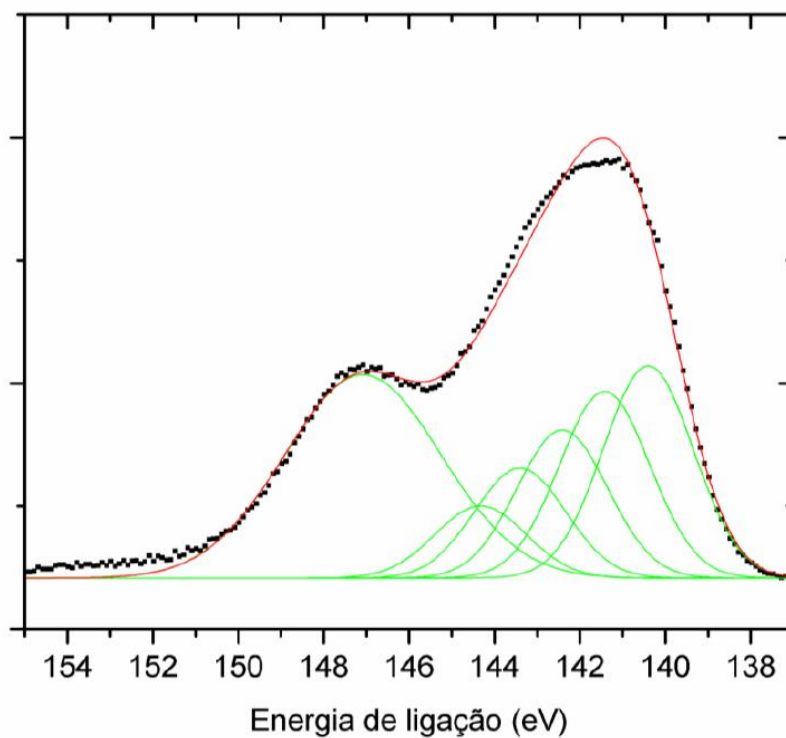
Figura A4 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico Gd 4d para baixa concentração de nitrogênio.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

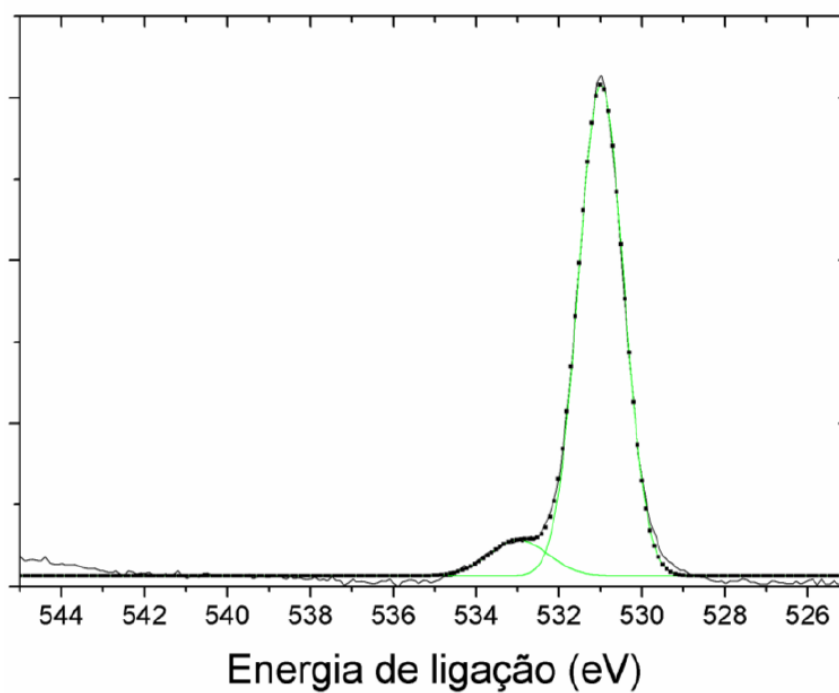
Nota-se que todos os gráficos estão em conformidade com os resultados reportados na literatura e que estão colocados no Anexo deste trabalho.

Figura A5 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico Gd 4d para alta concentração de nitrogênio.



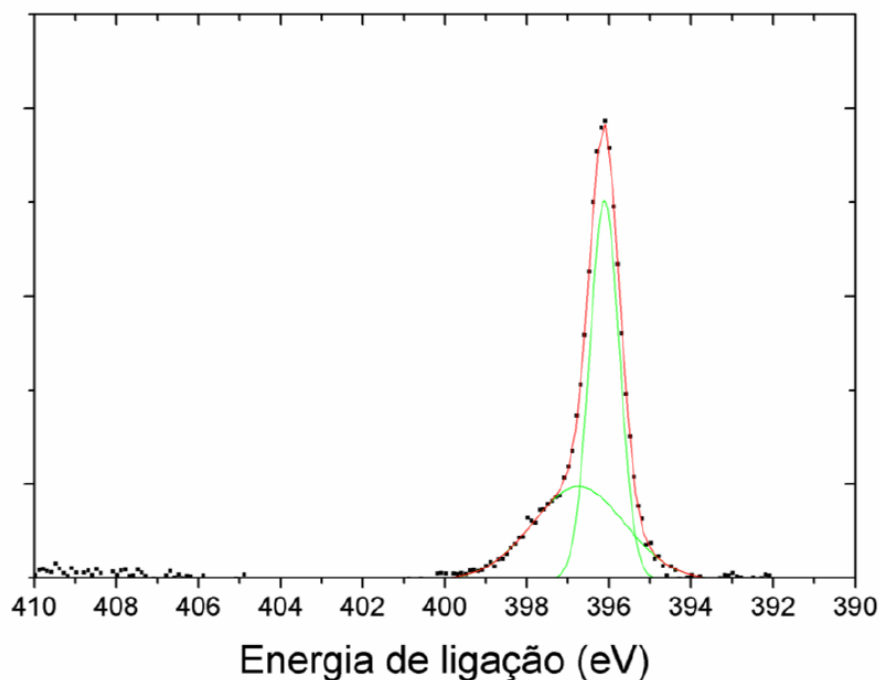
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura A6 – Exemplo de deconvolução da região do fotopico O 1s para a amostra $[\text{Gd}(20)/\text{GdN}(20)]_4$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura A7 – Exemplo de deconvolução da região do foto pico N 1s para a amostra [Gd(20)/GdN(20)]₄.

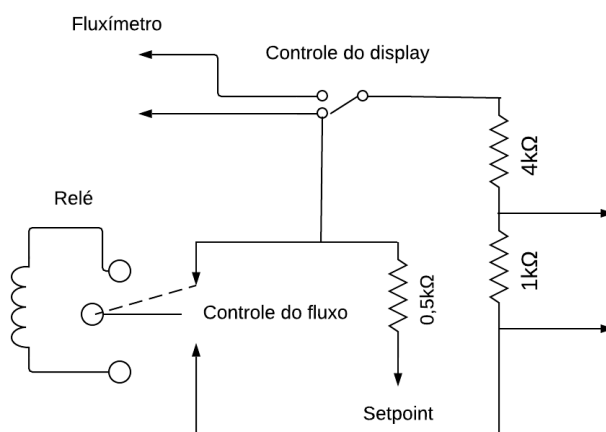


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

9.2 APÊNDICE B: Circuito de Chaveamento.

O chaveamento do fluxímetro funcionou por meio de um módulo relé acoplado a um Arduino. O diagrama elétrico simplificado está plotado na Figura A8.

Figura A8 – Diagrama elétrico simplificado do chaveamento acoplado ao fluxímetro.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Basicamente o relé era programado para permitir a entrada do fluxo de N₂ por algum tempo e depois desligava. O código para controlar o tempo de fechamento da chave para permissão da entrada de nitrogênio pode ser visto na Figura A9.

Figura A9 – Reprodução do programa *Arduino* de controle do relé.

```
*/

#include <SerialRelay.h>

const byte NumModules = 1;
SerialRelay relays(4,5,NumModules); // (data, clock, number of modules)

// the setup routine runs once when you press reset:
void setup() {
    // nothing to do here
}

// the loop routine runs over and over again forever:
void loop() {
    relays.SetRelay(1, SERIAL_RELAY_ON, 1);    // turn the relay ON
    delay(19000);                               // wait for a 19 seconds GdN
    relays.SetRelay(1, SERIAL_RELAY_OFF, 1);    // turn the relay OFF
    delay(6500);                                // wait for a 6,5 seconds Gd
}
```

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

9.3 APÊNDICE C: Artigo.

O artigo apresentado a seguir foi elaborado, submetido e aceito com base nesse trabalho de pesquisa desenvolvido sob a orientação do Professor Doutor Luís César Fontana e do coorientador Professor Doutor Julio César Sagás e com a colaboração do Professor Doutor Ben Hur Bernhard na Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Materials Letters 239 (2019) 37–39



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue



Isothermal magnetic entropy change in Gd/GdN superlattices

Francisco Alfaro, Julio César Sagás*, Ben Hur Bernhard, Luís César Fontana

Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, Santa Catarina 89219-710, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2018

Received in revised form 10 December 2018

Accepted 12 December 2018

Available online 19 December 2018

Keywords:

Multilayer structure

Magnetic materials

Sputtering

Thin films

ABSTRACT

Superlattices of Gd/GdN were grown on silicon substrates with different thickness ratio between nanolayers of Gd and GdN. Films were characterized through XRD, XPS and magnetization measurements. Results indicate that different multilayer arrangements, with layers between 5 and 20 nm thickness, promote: (1) a broadening of the peak of isothermal magnetic entropy change around 250–270 K and (2) the emergence of a second peak around 70 K.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.