Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo da Transição de Fase Magnetoestrutural de Filmes de FeRh Acoplados a Nanofios de Ni

Gerson de Carli Proença de Almeida Pessotto

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo, como requisito parcial para
a obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo - Orientador (IFUSP)

Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine (IFUSP)

Prof^a. Dr^a. Cristina Bormio Nunes (EELUSP)

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFUSCar)

Prof. Dr. José Antonio Souza (UFABC)

São Paulo
2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Pessotto, Gerson de Carli Proença de Almeida

Estudo da transição de fase magnetoestrutural de filmes de FeRh acoplados a nanofios de Ni. São Paulo, 2019.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física de Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo
Área de Concentração: Magnetismo

Unitermos: 1. Magnetismo; 2. Filmes finos; 3. Mudança de fase; 4. Materiais nanoestruturados.

USP/IF/SBI-064/2019

University of São Paulo
Physics Institute

Study of the Magnetostructural Phase Transition of FeRh Coupled to Ni Nanowires

Gerson de Carli Proença de Almeida Pessotto

Supervisor: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Thesis submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo - Orientador (IFUSP)

Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine (IFUSP)

Prof. Dr. Cristina Bormio Nunes (EELUSP)

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFUSCar)

Prof. Dr. José Antonio Souza (UFABC)

São Paulo
2019

À minha esposa Karen.
Aos meus filhos Igor e Yuri.

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo, por todo tempo dedicado sendo orientador, com seus ensinamentos, conversas e questionamentos. Por ter se tornado mais que um orientador, mas um amigo.

Ao meu filho, Igor, por ser minha inspiração diária mostrando, todos os dias, o que é ter uma vontade insaciável de aprender.

À minha esposa, Karen, pelo inesgotável apoio em todos estes anos de pós-graduação e por acreditar que amanhã sempre será melhor que hoje.

Aos meus pais, Celeste e Gerson, pelo apoio de uma vida. E pela vida dedicada à educação.

Aos meus amigos Karel e Fernanda, por todas as conversas, discussões, cafés, almoços e algumas, quase inexistentes, conclusões.

Aos professores, Carmen, Luiz e Toninho, e aos colegas do LMM pelo acolhimento que me deram no grupo e pela agradável convivência.

Aos técnicos do LMM, Renato, Sérgio, Marcelo, Marcos e Paulo pela agradável companhia diária e pelos inúmeros cafés matinais, além de todas as aulas informais, nas quais transmitiram a experiência de anos de trabalho dentro de nossos laboratórios.

Aos inúmeros colegas do departamento de Física dos Materiais pela agradável convivência e, principalmente, ao Eron pelo café de cada dia.

Ao laboratório de cristalografia do IFUSP, especialmente aos técnicos Antônio Carlos e Tarsis, por todas as medidas de XRD feitas em minhas amostras.

Ao prof. Manfredo e todo o pessoal do LAMFI pelas medidas de RBS feitas em minhas amostras e por todas as conversas e aulas informais sobre análise de dados.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica - LABMICRO da POLI, pelas inúmeras análises de MEV-FEG e EDS feitas durante minha pós-graduação.

À CNPq pelo apoio financeiro.

Rejeitar um paradigma sem simultaneamente substituí-lo
por outro é rejeitar a própria ciência.
(Thomas S. Kuhn)

Eternal vigilance is the price of liberty.
(Associado a Thomas Jefferson)

Resumo

A liga de FeRh apresenta uma transição de fase magneto-estrutural de primeira ordem próxima da temperatura ambiente, fazendo deste material um forte candidato para aplicações de gravação magnética termicamente assistida ou em refrigeradores magnéticos. Em baixas temperaturas o FeRh apresenta uma fase antiferromagnética enquanto em altas temperaturas apresenta uma fase ferromagnética. Cientes disto, neste trabalho foram analisados as transições de fase de filmes de FeRh, porém quando na presença de nanofios de Ni. Para isso foram fabricados filmes de FeRh, próximos da composição equiatômica, sobre uma matriz nanoporosa de Al_2O_3 com nanofios de Ni. A matriz nanoporosa foi produzida por um processo de anodização em dois passos, sendo preenchido os poros com Ni via eletrodeposição. O filme de FeRh foi crescido por deposição via *magnetron sputtering*, em duas temperaturas distintas, 525 e 600 °C. Um tratamento térmico *in situ* a 600 °C, por uma hora, foi feito no filme depositado na mesma temperatura. Curvas de magnetização em função de campo magnético aplicado, em temperaturas fixas, mostraram comportamentos característicos de filmes ou nanofios quando medidos nas direções preferenciais de cada componente, respectivamente, sugerindo um forte acoplamento via magnetoestrição entre os elementos. Foi analisada a dependência da transição de fase com relação a condições de magnetização dos nanofios de Ni, sendo observado clara dependência do comportamento da transição de fase com relação à estas condições. A transição de fase do FeRh é dada por nucleações e, posteriormente, por um deslocamento das paredes de domínio adjacentes a nucleação. Este comportamento é bem descrito pela somatória de duas distribuições gaussianas, sendo ajustadas na primeira derivada da magnetização em função da temperatura. Estes ajustes mostraram um claro comportamento da distribuição de nucleação com relação a magnetização remanente dos nanofios. Tal comportamento não tinha sido relatado até este momento. O filme depositado em 525 °C se mostrou mais suscetível a magnetização remanente dos nanofios do que o filme depositado em 600 °C. Posteriormente, medidas de transição de fase sob campo magnético intenso mostraram uma forte relação entre as temperaturas críticas de transição e a intensidade de campo aplicado, sendo deslocada a curva de transição para temperaturas mais baixas devido o incremento do campo. O filme depositado em 525 °C apresentou uma transição mais larga e uma menor magnetização em altas temperaturas do que o filme depositado em 600 °C.

Palavras chave: FeRh; transições de fase; magnetismo; filmes; nanofios.

Abstract

The FeRh alloy presents a first order magnetic-structural phase transition close the room temperature, making this material a strong candidate to heat-assisted magnetic recording or magnetic refrigerators. At low temperatures the FeRh shows an antiferromagnetic phase while at high temperatures shows a ferromagnetic phase. Aware of this, in this work were analyzed the FeRh films' phase transition, but under the Ni nanowires presence. For this were made FeRh films, close the equiatomic composition, over a nanoporous matrix of Al_2O_3 with Ni nanowires. The nanoporous matrix were produced by a two-step anodization process and the nanoporous film with Ni via electrodeposition. The FeRh film were grown by deposition via magnetron sputtering at two different temperatures, 525 e 600 °C. Annealing *in situ* at 600 °C for one hour was done in the film deposited at same temperature. Magnetization curves as function of applied magnetic field, at fixed temperatures, showed characteristic behaviors of the films or nanowires where measured in the preferential direction of each component, respectively, suggest a strong magnetostriction coupling between elements. The phase transition dependence was analyzed with respect to magnetization conditions of Ni nanowires, been observed a clear dependence of the phase transition behavior with these conditions. The FeRh phase transition is given by nucleations and followed by a displacement of domain walls adjacent to the nucleation. This behavior is well defined for the sum of two gaussian distributions, been fitted to the first derivative of magnetization as function of temperature. These fittings showed a clear behavior of the nucleation distribution with respect to a nanowires remanent magnetization. Such behavior has never been reported before. The film deposited at 525 °C showed more susceptible to nanowires remanent magnetization than film deposited at 600 °C. Subsequently measures of phase transition under high magnetic fields showed a strong relation between the critical temperatures of deposition and the field intensity, being displaced to lower temperatures the transition curve with the field increment. The film deposited at 525 °C presented a broader transition with lower magnetization at high temperatures than film deposited at 600 °C.

Keywords: FeRh; phase transition; magnetism; films; nanowires.

Lista de Abreviações

a	Parâmetro de rede
AFM	Antiferromagnético
bcc	Cúbica de Corpo Centrado
cgs	centímetro, grama, segundo
FEG	Field Emission Gun
FOMPT	Transição de Fase de Primeira Ordem
FM	Ferromagnético
H	Campo magnético aplicado
m	Momento magnético
M	Magnetização
μ_B	Magneton de Bohr
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PDF	Powder Diffraction File
RBS	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford
SI	Sistema Internacional de Unidades
T	Temperatura
T_C	Temperatura crítica da FOMPT
TFU	Thin Film Unit (10^{15} átomos/cm ²)
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante
XRD	Difração de Raios X

Lista de Figuras

2.1	(a) Descontinuidade da magnetização apresentada em uma FOMPT quando medida em função da temperatura. (b) Histerese térmica proveniente de um ciclo térmico.	20
2.2	Diagramas de fase H vs T hipotéticos da FOMPT para um sólido magnético no (a) aquecimento e (b) resfriamento, sendo mostrada a região metastável onde ocorre coexistência de fases.	21
2.3	Representação esquemática da energia livre através de uma transição de fase de primeira ordem no regime de temperatura $T^* < T < T_C$	23
2.4	Diagrama de fases da liga $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$. Em evidência, quadrado vermelho, se encontra a região de fase AFM da liga.	24
2.5	Representação esquemática de uma célula unitária da liga de FeRh com os momentos magnéticos dos átomos de Fe e Rh quando a liga se encontra nos estados AFM e FM	25
2.6	Histerese térmica da magnetização no filme fino $\text{Fe}_{478}\text{Rh}_{522}$ quando sobre o substrato de quartzo e retirado do mesmo (<i>peeled</i>).	26
2.7	Ciclos térmicos da magnetização feitos com distintos campos magnéticos aplicados para amostra em forma de filme fino.	27
2.8	Medidas de magnetização em função de campo magnético em diferentes temperaturas medidas no ramo das transições de fase da liga de FeRh em forma de filmes finos.	29
2.9	Evolução da fase FM em função da temperatura para filme fino de FeRh. Em (a)-(e) mostra-se o aquecimento, da fase AFM para a fase FM, e de (f)-(j) mostra-se o resfriamento, da fase FM para a fase AFM.	30
2.10	(a) Mostra a evolução da expansão média da rede através da transição de fase AFM-FM para o pico FeRh(002) obtido através de XRD. (b) Dados de nano-XRD ao longo da transição de fase obtida para uma área de $30 \times 30 \text{ nm}^2$. Vermelho (azul) indica fase de FeRh de temperatura baixa (alta).	32

2.11	Apresentação esquemática da evolução da estrutura de <i>spin</i> interfacial através da transição FM-AFM para a bicamada Co/FeRh para $d_{\text{Co}} = 13 \text{ \AA}$. A esquerda é apresentado o estado FM do FeRh e a direita o estado AFM. As setas representam as respectivas orientações de <i>spin</i> de cada material. .	33
2.12	(a) Representação esquemática dos dois estados remanentes obtidos para os dois diferentes estados de tensão. O aumento/diminuição no substrato e, conseqüentemente, do filme devido a aplicação de campo também é representado. (b) Momento magnético relativo em função da variação de campo elétrico.	35
3.1	Visão geral do equipamento <i>magnetron sputtering</i> e detalhes dos instrumentos.	37
3.2	Representação esquemática do canhão do <i>magnetron sputtering</i>	38
3.3	Porta substratos utilizado para deposição dos filmes no <i>magnetron sputtering</i>	39
3.4	Processo de anodização em dois passos. Em (a) a formação dos nanoporos desordenados. Em (b) o Al constituído por buracos em forma de semiesferas. Em (c) a formação dos nanoporos ordenados e em (d) os nanoporos preenchidos.	40
3.5	Ângulos de incidência e espalhamento para uma medida de XRD na geometria $\theta - 2\theta$	43
3.6	Montagem do VSM com o criostato, tanque de N_2 e transferidor.	45
4.1	Matriz nanoporosa medida via microscopia de força atômica com um <i>scan size</i> de (a) $3 \mu\text{m}$ e (b) $1 \mu\text{m}$. A profundidade é representada através da escala de cores.	47
4.2	Representação esquemática da amostra composta por um filme de FeRh depositado em substrato composto por uma matriz de Al_2O_3 com nanofios de Ni. Valores apresentados servem como ordem de grandeza de cada componente.	48
4.3	Medidas de MEV-FEG da amostra S500. (a) Formação dos nanoporos na matriz de alumina recobertos com filme de FeRh. (b) Imagem da superfície da amostra mostrando as fissuras superficiais utilizadas para a obtenção da imagem em (a). (c) Imagem da superfície da seção transversal da amostra após um corte feito com tesoura.	50
4.4	Medidas de MEV-FEG das seções transversais das amostras (a) Si500 e (b) Si600tt.	51

4.5	Medidas de MEV-FEG para outro substrato produzido do mesmo modo que os utilizados nesta tese. Em (a) são apresentadas duas medidas de referência, mostrando-se a espessura total do substrato e a medida máxima dos nanofios. Em (b) observa-se os nanofios de Ni (parte escura) preenchendo parcialmente os nanoporos. Em (c) é apresentada a formação da superfície dos nanoporos quando recobertos com Nb.	53
4.6	Desenho representativo e fora de escala do: (a) feixe iônico de secção circular incidindo sobre a matriz de nanofios; (b) uma imagem em detalhes da secção lateral da amostra com o feixe iônico incidente.	54
4.7	Medidas de RBS com as respectivas curvas de ajustes para detecções em 170° e 120° . Em (a) os dados da amostra Si500 e em (b) da amostra Si600tt – FeRh depositado sobre Si.	57
4.8	Perfis de composição de cada elemento químico em função da espessura na amostra. Em (a) os dados da amostra Si500 e em (b) da amostra Si600tt – FeRh sobre Si.	58
4.9	Medidas de RBS com as respectivas curvas de ajustes para detecções em 170° e 120° . Em (a) os dados da amostra S500 e em (b) da amostra S600tt.	59
4.10	Perfis de composição de cada elemento químico em função da espessura na amostra. Em (a) os dados da amostra S500 e em (b) da amostra S600tt.	60
4.11	Em (a) os difratogramas da matriz nanoporosa e da matriz nanoporosa com nanofios de Ni (Matriz + Ni) e em (b) os difratogramas das amostras S500 e S600tt.	62
4.12	Imagem representativa das células tipo cúbica simples do Fe e do Rh formando a rede cristalina bcc da liga de FeRh.	63
4.13	Em destaque os picos (a) (100) e (b) (110) do FeRh, para ambas as amostras S500 e S600tt, apresetando-se os picos simples e duplos obtidos nas respectivas amostras.	64
4.14	Medidas de momento magnético em função de campo magnético aplicado para a amostra S500. Medidas efetuadas paralela e perpendicular ao plano do filme. Medida efetuada em (a) 120 K e em (b) 450 K	66
4.15	Medidas de momento magnético em função de campo magnético aplicado para a amostra S600tt. Medidas efetuadas paralela e perpendicular ao plano do filme. Medida efetuada em (a) 120 K e em (b) 450 K	67
4.16	Dependência térmica das coercividades axial (■) e na direção do eixo principal dos nanofios (▲).	69
4.17	Em (a) e (b) são apresentado as direções de campo magnético aplicado na amostra para obtenção da magnetização remanente. Em (c) é apresentada definição do ângulo de medida θ e o ângulo ϕ_o formando entre a magnetização remanente e o plano do filme.	70

4.18	Valores de magnetização remanente em função do ângulo para a amostra S500 medidos de modo paralelo e perpendicular ao plano do filme em 120 K.	71
4.19	Curvas de magnetização remanente em função do ângulo para as amostras com o filme depositado sobre a matriz com nanofios de Ni, S500 e S600tt , e depositado sobre Si, Si500 e S600tt.	72
4.20	Representação esquemática dos estados de magnetização dos nanofios de Ni. Em (a) a condição de magnetização remanente positiva MR(+) e em (b) a condição de magnetização remanente negativa MR(-).	73
4.21	Em (a) uma representação esquemática de uma desmagnetização tipo ac e em (b) o sinal magnético da amostra S500 sob um processo de desmagnetização ac, apresentando-se $ H < 1000$ Oe.	74
4.22	Medida de magnetização em função da temperatura dos nanofios de Ni na matriz nanoporosa. Medida feita com os nanofios na condição MR(+). . .	75
4.23	Medidas de magnetização específica em função da temperatura medidas para as amostras S500 e S600tt sob diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni.	76
4.24	Ciclos térmicos medidos para filmes de FeRh depositados sobre MgO a 525 °C (1B - azul) e a 640 °C (2B - vermelho).	77
4.25	Curva de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S500 na condição MR(-) dos nanofios de Ni, juntamente da curva ajustada (vermelho) e a divisão da mesma como a somatória dos fenômenos de nucleação (verde) e das razões de propagação dos domínios magnéticos (azul). .	78
4.26	Ajustes das curvas de derivada das magnetizações em função da temperatura para a amostra S500. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. Linha contínua para os fenômenos de nucleações de linha pontilhada para os fenômenos de propagação dos domínios magnéticos.	79
4.27	Ajustes das curvas de derivada das magnetizações em função da temperatura para a amostra S600tt. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. Linha contínua para os fenômenos de nucleações de linha pontilhada para os fenômenos de propagação dos domínios magnéticos.	80
4.28	Medida de magnetização em função da temperatura dos nanofios de Ni na matriz nanoporosa com campo magnético aplicado de 11 kOe.	82
4.29	Curvas de magnetização específica em função da temperatura para as amostras S500 e S600tt sob um campo magnético de 11 kOe.	83

4.30 Ajustes das curvas de derivada das magnetizações em função da temperatura para as amostras S500 e S600tt para as medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 11$ kOe. Resultados apresentados com a soma (pontilhado) das distribuições dos fenômenos de nucleação (contínuo) e da razão de propagação dos domínios magnéticos (tracejado).	84
---	----

Lista de Tabelas

4.1	Valores de parâmetros de rede obtidos para os elementos Al, γ FeRh, Ni e Ni fase hexagonal para as amostras S500 e S600tt.	61
4.2	Valores de parâmetros de rede obtidos para a liga de FeRh nas amostras S500, S600tt, Si500, Si600tt.	63
4.3	Valores de magnetização específica de saturação da liga de FeRh obtidos na direção paralela ao plano do filme.	68
4.4	Valores de campos coercivos para as amostras cujo o filme de FeRh foi depositado em 525 °C.	68
4.5	Valores de campos coercivos para as amostras cujo o filme de FeRh foi depositado em 600 °C mais tratamento térmico.	68
4.6	Valores da fase ϕ_o ajustados a partir da figura 4.19.	72
4.7	Valores das temperaturas críticas e da magnetização específica em 450 K obtidos para a amostra S500.	76
4.8	Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S500. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. . .	79
4.9	Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S600tt. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. .	80
4.10	Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S600tt. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. .	81
4.11	Valores das temperaturas críticas T_C e variação da temperatura crítica para uma variação de campo de 11 kOe.	82
4.12	Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para as medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 11$ kOe. Índice 1 para os fenômenos de nucleação e índice 2 para os de propagação de domínios magnéticos.	83
4.13	Porcentagens de cada contribuição de sinal magnético provenientes dos fenômenos de nucleação ou propagação de domínios magnéticos.	84

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Estrutura da Monografia	18
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Transições de Fase de Primeira Ordem	19
2.2	A liga de FeRh	23
2.2.1	A primeira derivada de M vs T	30
2.2.2	Estado da Arte	31
3	Principais Técnicas Experimentais	36
3.1	<i>Magnetron Sputtering</i>	36
3.2	Processos Químicos	39
3.3	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	40
3.4	Difração de Raios X	42
3.5	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	43
3.5.1	Criostato	45
4	Resultados Experimentais	46
4.1	Produção das Amostras	46
4.2	Análises Estruturais	49
4.2.1	MEV-FEG	49
4.2.2	RBS	54
4.2.3	Raios X	61
4.3	Caracterização Magnética	65
4.3.1	Magnetização em Função do Campo Magnético Externo	65
4.3.2	Influência dos Nanofios de Ni sobre o filme de FeRh	69
4.3.3	Influência dos Nanofios na Transição de Fase	73
4.3.4	Transições de Fase sob Campo Magnético Intenso	81
5	Discussões Finais	86
5.1	Trabalhos Futuros	88

Referências Bibliográficas	89
A Procedimento para Utilização do VSM Equipado com o Criostato	94

CAPÍTULO 1

Introdução

Materiais que apresentam transições de fase estão, por muitas vezes, relacionados ao desenvolvimento de novas tecnologias e suas respectivas aplicações, o que torna a busca pela compreensão e controle dos fenômenos envolvidos imprescindível. Porém, ao olharmos apenas a parte científica relacionada à estes materiais, eles apresentam fenômenos, comportamentos e mecanismos muitas vezes desconhecidos ou pouco estudados, permitindo avanços teóricos e experimentais ou mesmo a criação de novas áreas de pesquisa.

A obtenção de materiais que apresentam transições de fase próximas da temperatura ambiente é de enorme interesse, uma vez que o controle da temperatura ocorre de maneira simplificada e com pouco gasto de energia, facilitando tanto o estudo como as aplicações. Justamente nesta situação é que a liga de FeRh se encontra, apresentando uma transição de fase com temperatura crítica em ~ 350 K, logo acima da temperatura ambiente. Apenas este motivo já permitiria que ao menos alguns estudos fossem publicados com relação à esta liga, porém os fenômenos apresentados por ela vão muito além de apenas uma simples transição de fase.

A liga de FeRh, quando submetida a uma variação de temperatura (ou campo magnético intenso) apresenta uma transição de fase magnetoestrutural de primeira ordem. A transição de fase é dada pelo comportamento antiferromagnético (AFM) da liga em baixas temperaturas (ou baixos campos) e um comportamento ferromagnético (FM) em altas temperaturas (ou altos campos), ocorrendo juntamente com a mudança de comportamento (fase) magnética uma dilatação isotrópica da rede cristalina. A transição de fase é de primeira ordem por apresentar uma descontinuidade da magnetização quando esta é apresentada em função da temperatura (ou de campo magnético aplicado).

Se não apenas se limitasse a transição de fase magnética a liga de FeRh apresenta uma gama de fenômenos ao longo da transição de fase. Efeito de magnetorresistência gigante

[1, 2], efeito magnetocalórico [3] e também de magnetoestrição gigante [4] foram relatados. Uma das buscas de aplicação desta liga se dá na refrigeração magnética [5, 6], onde ocorre absorção ou dissipação de calor do material quando submetido a variação de campo magnético. Recentemente surgiu um interesse na utilização desta liga no armazenamento de informações através de gravação magnética termicamente assistida [7], buscando-se aumentar a capacidade de armazenamento dos atuais discos rígidos e também em aplicações de dispositivos spintrônicos [8]. No caso da gravação magnética a liga de FeRh seria utilizada como um meio intermediário à camada de gravação, ora agindo como um meio de alta anisotropia gerando estabilidade à gravação e ora como um meio de baixa anisotropia, permitindo a gravação da informação.

Dados os fenômenos e motivações apresentadas acima, nosso grupo vem pesquisando a liga de FeRh, com a publicação mais recente em 2018, dada por Hardeep Kumar et al. [9], além de minha dissertação de mestrado em 2014 [10]. Ambos os trabalhos citados focaram no crescimento epitaxial de filmes de FeRh sobre substratos de MgO monocristalinos, estudando-se a dependência da temperatura crítica de transição com a temperatura de deposição e tratamento térmico.

Para o desenvolvimento desta tese focamos no estudo das transições de fase da liga de FeRh em função da temperatura quando na presença de um campo magnético próximo. Nossas amostras constituíram de um filme de FeRh depositado via *magnetron sputtering* sobre uma matriz nanoporosa de Al_2O_3 com nanofios de Ni. A escolha da matriz nanoporosa com nanofios de Ni como substrato foi feita devido a forte anisotropia de forma presente nos nanofios, permitindo que estes, ao estarem na condição de magnetização remanente, gerassem um campo magnético, o qual foi utilizado no estudo das transições de fase do filme de FeRh.

Definimos três condições de magnetização para os nanofios de Ni: remanente positiva, remanente negativa e desmagnetizados. A partir destas condições curvas de magnetização em função da temperatura foram feitas na orientação do eixo principal do plano do filme. Os resultados mostraram uma clara dependência das temperaturas críticas de transição com relação a orientação da magnetização remanente dos nanofios, incluindo variações nos mecanismos internos de transição da liga. Este resultado nunca antes foi relatado na literatura. Nós observamos esta dependência para filmes de FeRh depositados em duas temperaturas distintas.

A influência dos nanofios de Ni sobre a magnetização remanente da liga de FeRh foi analisada através de curvas de magnetização remanente em função do ângulo. Os resultados mostraram que ao estarem na presença dos nanofios de Ni era possível fixar a magnetização remanente do filme perpendicularmente ao plano do filme, enquanto na ausência

dos nanofios isto não era possível. Tal resultado possibilitou a comparação entre as diferentes orientações de magnetização dos nanofios de Ni utilizadas, reforçando a correlação entre a orientação da magnetização remanente dos nanofios com a temperatura crítica e os mecanismos de transição da liga.

1.1 Estrutura da Monografia

Uma breve introdução bibliográfica, apresentando os principais pontos teóricos necessários para a compreensão dos fenômenos estudados, é feita no capítulo 2. O capítulo se inicia com a introdução das transições de fase de primeira ordem, introduzindo-se o conceito e as principais definições a serem utilizadas. Segue-se com a introdução da liga de FeRh e os principais resultados disponíveis na literatura, porém focando-se nos resultados direcionados à compreensão deste trabalho.

No capítulo 3 são apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas, dando-se mais ou menos ênfase de acordo com o grau de utilização de cada técnica.

Os resultados experimentais estão apresentados no capítulo 4, sendo apresentados os parâmetros e procedimentos para a produção das amostras, seguindo-se para as respectivas análises estruturais. O capítulo segue com as caracterizações magnéticas, tanto para medições em função da temperatura como em função de campo magnético. Os resultados são apresentados e discutidos em sequência, ficando para o capítulo 5 o fechamento do trabalho e algumas indicações de próximos passos a serem tomados.

Com relação as unidades adotadas, estas ainda causam muitas controversas, não sendo utilizado de forma geral o Sistema Internacional de Unidades (SI). Nas pesquisas em magnetismo dentro das engenharias está havendo uma tendência na utilização do SI, porém dentro das pesquisas físicas ainda há uma forte relutância na utilização do mesmo, estando, em suma maioria, os trabalhos publicados no *cgs*. Neste trabalho não utilizaremos o SI, onde manteremos as mesmas unidades dos trabalhos apresentados em nossa área. Desta maneira, apresentaremos o momento magnético (m) em emu^{i} , a magnetização específica (σ) em emu g^{-1} ⁱⁱ e o campo magnético aplicado (H) em Oe^{iii} .

ⁱDo inglês *electromagnetic unit*. $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A m}^2$.

ⁱⁱ $1 \text{ emu g}^{-1} = 1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

ⁱⁱⁱOersted. $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A m}^{-1}$.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada de maneira mais formal as transições de fase de primeira ordem, voltadas aos sólidos magnéticos, introduzindo-se os principais conceitos e características do fenômeno. Uma breve introdução da liga de FeRh, estudada neste trabalho, é feita na sequência, apresentando-se os principais resultados e interpretações relatados na literatura.

2.1 Transições de Fase de Primeira Ordem

A possibilidade de alterar comportamentos de materiais, muitas vezes por completo, apenas com variações de parâmetros termodinâmicos (exs.: pressão, temperatura, campo magnético, etc.) abre um leque de possibilidades para aplicações e estudos. Transições de fase de primeira ordem, as quais apresentam alterações abruptas em suas características estruturais e/ou comportamentais, como exemplo mudança na estrutura cristalina ou alteração no comportamento magnético, estão diretamente associadas à aplicações tecnológicas, sendo de interesse tanto teórico quanto experimental a pesquisa tanto por novos materiais como na compreensão dos fenômenos envolvidos.

As transições de fase de primeira ordem são caracterizadas pela existência de calor latente durante a transição e por apresentarem uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre do sistema em função de algum parâmetro termodinâmico que cause as mesmas [11].

Ao se tratar de sólidos magnéticos, transições de fase magnetoestrutural de primeira ordem (FOMPTⁱ) podem ocorrer, onde as mesmas envolvem uma transição de caráter estrutural e

ⁱDo inglês *first order magneto-structural phase transition*.

outra de reordenamento de *spins*. As transições magnéticas podem ser observadas através de uma descontinuidade existente na magnetização quando medida, por exemplo, em função da temperatura ou do campo magnético. Na fig. 2.1(a) é apresentada um exemplo de transição magnética em função da temperatura. Um comportamento histerético da magnetização é observado quando submetida a um ciclo de medidasⁱⁱ sendo, deste modo, a região onde ocorre a FOMPT não reversível. Uma histerese térmica é apresentada como exemplo na fig. 2.1(b).

A explicação para o surgimento da histerese térmica pode ser feita a partir dos conceitos de sub-resfriamento e superaquecimento apresentados por líquidos. Por exemplo, ao se resfriar água de modo quase estático sob um sistema estável, é possível resfriá-la até uma temperatura abaixo do ponto de fusão sem que ela congele, entrando numa região de metaestabilidade, chamada de estado sub-resfriado. A manutenção deste estado se dá quando submetido à flutuações infinitesimais de energia, porém estando limitado a uma faixa de temperaturas entre a temperatura crítica de transição T_C ⁱⁱⁱ e uma dada temperatura limite T^* , menor que T_C . Para o aquecimento o fenômeno é análogo, sendo a nova temperatura limite T^{**} maior que T_C e o estado metaestável chamado de estado superaquecido. Desta forma, quando submetido a um ciclo térmico de medidas a existência dos estados metaestáveis implica numa variação da magnetização de forma não reversível e, como consequência, na surgimento de uma histerese térmica. Para sólidos magnéticos é frequente observar uma alteração da temperatura crítica de transição da FOMPT através

ⁱⁱDefini-se como ciclo o ato de partir de uma determinada condição inicial de um dado parâmetro termodinâmico, variá-lo e retorná-lo à condição inicial.

ⁱⁱⁱNeste caso vale ressaltar que não se está definindo T_C como a temperatura de Curie, como é feito usualmente. Caso se faça necessário a temperatura de Curie será escrita explicitamente (T_{Curie}).

Figura 2.1: (a) Descontinuidade da magnetização apresentada em uma FOMPT quando medida em função da temperatura. (b) Histerese térmica proveniente de um ciclo térmico.

da aplicação de campo magnético H , sugerindo uma possível correlação entre os graus de liberdade da rede e dos *spins*. Na fig. 2.2 são apresentados diagramas de fase hipotéticos para sólidos magnéticos que apresentam dependência da temperatura crítica com H , sendo também expressadas as temperaturas limites como uma função de H .

Materiais heterogêneos, como os que serão apresentados neste trabalho, podem apresentar uma distribuição de temperaturas críticas dentro dos mesmos. Tal distribuição pode ser atribuída à existência de flutuações locais na composição do material devido ao processo de produção, em torno de um valor médio (o valor macroscópico), quando se tratar de ligas ou de compostos dopados. No caso de materiais cristalinos os efeitos de composição podem ser somados aos defeitos cristalinos e à presença de tensões e distorções da rede. Esta heterogeneidade implica, de forma global, no alargamento da FOMPT, apresentando o material uma extensa faixa de transição de fase, estando, deste modo, diretamente correlacionados o grau de desordem do material com a largura da transição. Assim, na região de transição de fase uma delicada e complexa interação entre as fases envolvidas ocorre, ocasionando na presença de ambas as fases, fase metaestável e fase estável pós transição, durante o processo de transição, como observado na fig. 2.2. Uma maneira de se caracterizar a distribuição das temperaturas críticas existentes no material pode ser feita a partir da primeira derivada da magnetização com relação a temperatura ($\partial M/\partial T$), definindo-se a mesma como a distribuição das T_C . Estaremos, neste trabalho, definindo como a temperatura crítica de transição T_C a temperatura a qual apresenta um máximo nesta derivada.

Uma formalização matemática convencional para as FOMPT pode ser feita considerando

Figura 2.2: Diagramas de fase H vs T hipotéticos da FOMPT para um sólido magnético no (a) aquecimento e (b) resfriamento, sendo mostrada a região metastável onde ocorre coexistência de fases.

que a transição será dependente apenas da temperatura T , não havendo dependência com H . Desta forma, como caso geral, a densidade da energia livre pode ser expressada através do parâmetro de ordem S como

$$f(T, S) = \left(\frac{r(T)}{2} \right) S^2 - wS^3 + uS^4 \quad (2.1)$$

onde w e u são positivos e independentes de T , não havendo, neste caso, restrições devido a efeitos de simetria [12]. Na fig. 2.3 são apresentadas curvas da eq. 2.1 para diferentes temperaturas durante o processo de resfriamento. Quando o sistema se encontra em $T = T_C$ (curva a) dois mínimos de energia são observados, sendo estes separados por uma barreira de tamanho $f_B = w^4/256u^3$. Este resultado é de extrema importância, onde ele nos mostra que na temperatura crítica é permitida a coexistência de fases. O tamanho da barreira de energia diminui com a diminuição da temperatura (curvas b e c), havendo um mínimo global (Fase I – estável) e um mínimo local (Fase II sub-resfriada – metaestável). Neste momento vale a observação que, neste regime de temperaturas, uma flutuação da energia pode destruir o estado metaestável, ocorrendo a transição para a fase estável. Para uma temperatura limite T^* ocorre o desaparecimento da barreira e, conseqüentemente, a possibilidade de existência do estado metaestável (curva d). Por conveniência vamos considerar $r(T) = a(T_C - T^*)$ no resfriamento, o que nos permite escrever a temperatura limite como

$$T^* = T_C - \frac{w^2}{2ua} \quad (2.2)$$

sendo a independente de T e positiva. O argumento para o aquecimento é análogo ao feito para o resfriamento, sendo a temperatura limite dada por $T^{**} = T_C + \frac{w^2}{2ua}$.

Por se tratar de uma transição de fase magnetoestrutural a energia livre pode ser expressada com termos independentes dos *spins* e da rede, porém deve existir um termo de acoplamento, o qual vincula as duas entidades. Deste modo, a energia total pode ser escrita como

$$f_{Total}(T, H) = f_{spin}(T, H) + f_{rede}(T, H) + f_{spin-rede}(T, H) \quad (2.3)$$

onde o termo $f_{spin-rede}(T, H)$ é o termo de acoplamento.

Figura 2.3: Representação esquemática da energia livre através de uma transição de fase de primeira ordem no regime de temperatura $T^* \leq T \leq T_C$. Adaptado de [11].

2.2 A liga de FeRh

A liga de FeRh na condição próxima a equiatômica apresenta uma transição de fase magnetoestrutural de primeira ordem (FOMPT). A transição estrutural é caracterizada por uma expansão isotrópica da rede cristalina, sendo esta acompanhada pela transição magnética, desde um estado antiferromagnético (AFM) até um estado ferromagnético (FM).

A descoberta desta liga ocorreu no ano de 1938 por Fallot [13, 14], onde foi relatado um comportamento incomum numa liga de FeRh. Estudos sobre esta liga em diferentes composições e formas foram feitos, porém a mesma vem atraindo cada vez mais atenção, havendo um aumento significativo do número de trabalhos publicados e citações nos últimos anos, desde trabalhos de caráter teórico até voltados diretamente em aplicações. Juntamente com a FOMPT, a liga ainda pode apresentar efeitos elastocalórico e magnetocalórico gigantes [15, 16], além de magnetostricção e magnetorresistência gigantes [11], o que abre ainda mais o leque de possibilidades de aplicações e estudos. Uma das motivações para o estudo da liga de FeRh está em sua potencial aplicação em dispositivos de gravação magnética termicamente assistida (HAMR^{iv}) [7, 17]. Estes dispositivos se baseiam no controle da anisotropia a partir da mudança de temperatura, onde a informação é armazenada em temperatura ambiente em um meio de alta anisotropia, o qual confere estabilidade ao sistema, enquanto a gravação da informação é feita em altas temperaturas, as quais o material apresenta baixa anisotropia, permitindo que a gravação seja feita com um pequeno campo magnético [18]. Para tal a fase AFM da liga é utilizada como meio de alta anisotropia, enquanto o estado FM como o de baixa.

^{iv}Do inglês *heat-assisted magnetic recording*.

Para que exista a FOMPT a liga de FeRh deve estar próxima da composição equiatômica, permitindo-se uma variação de aproximadamente 10% em torno de $x = 50$ no diagrama de fases do sistema $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$, porém a FOMPT é fortemente dependente do processo de produção e da dimensionalidade da amostra (filmes, *bulks*, etc.). Na fig. 2.4 é apresentado o diagrama de fases da liga, para materiais tipo *bulk*, colocando-se em evidência (quadrado vermelho) a região onde a liga apresenta comportamento AFM. Observa-se também no diagrama de fases que a liga possui estrutura cristalográfica B2 (fase bcc^v com estrutura tipo CsCl) por uma longa extensão do diagrama. A transição estrutural não apresenta quebra de simetria da rede cristalina, resultando apenas numa expansão isotrópica da mesma, caracterizada por um incremento de aproximadamente 0,3% no parâmetro de rede da fase B2 [19].

Quando a liga se encontra na fase AFM apenas os átomos de Fe apresentam momentos magnéticos, estes de $3,3\mu_B^{vi}$ por átomo, estando antiferromagneticamente acoplados entre

^vCúbica de Corpo Centrado (do inglês *body centered cubic*).

^{vi} $\mu_B = 9,2740154 \times 10^{-21}$ emu.

Figura 2.4: Diagrama de fases da liga $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$. Em evidência, quadrado vermelho, se encontra a região de fase AFM da liga. Fonte: [10].

eles. Já na fase FM o Rh passa a apresentar um momento magnético de $0,9\mu_B$ por átomo, enquanto o Fe apresenta $3,2\mu_B$ por átomo, estando eles ferromagneticamente acoplados. Estes resultados foram apresentados por Shirane et al. [20, 21], os quais mostraram a origem do comportamento magnético desta liga. Na fig. 2.5 é apresentada uma representação esquemática de uma célula unitária e seus respectivos momentos magnéticos quando a liga se encontra na fase AFM e FM.

Figura 2.5: Representação esquemática de uma célula unitária da liga de FeRh com os momentos magnéticos dos átomos de Fe e Rh quando a liga se encontra nos estados AFM e FM. Fonte: [10].

Ligas em forma *bulk* apresentam uma T_C em aproximadamente 340 K, quando na condição equiatômica [22], e caracterizada por uma transição abrupta [23], porém a T_C é fortemente dependente da composição da liga [22] e de tratamento térmico [3]. Para filmes nanocristalinos a T_C é fortemente dependente da composição e tratamento térmico, da mesma forma que para amostras tipo *bulk*, porém dependências com o substrato, epitaxia, temperatura de deposição, técnicas de crescimento do filme, entre outros fatores foram relatados. A presença de uma larga transição de fase se faz característica em filmes finos, apresentando uma enorme faixa de coexistência de fases, sendo este resultado diretamente vinculado as tensões entre o filme e o substrato [23].

A coexistência de fases durante a transição não é exclusiva de filmes finos, onde esta foi confirmada por observações diretas através de microscopia de força magnética em amostras tipo *bulk* [24]. As amostras foram preparadas de modo a apresentarem uma larga transição de fase, forçando a coexistência de fases na transição. Neste trabalho os autores relataram que as transições ocorrem a partir de eventos de nucleações, onde uma dada região sofre a transição de fase, gerando uma coexistência de fases e modificando, de forma local, os mínimos de energia originalmente definidos pela história térmica e magnética do material. Estas nucleações podem ocorrer ao longo de todo o material e, a partir destas, há uma propagação das paredes de domínio adjacentes a nucleação e, conseqüentemente, o crescimento do domínio magnético por toda a amostra. Este fenômeno será descrito de maneira mais detalhada na próxima seção.

Figura 2.6: Histerese térmica da magnetização no filme fino $\text{Fe}_{478}\text{Rh}_{522}$ quando sobre o substrato de quartzo e retirado do mesmo (*peeled*). Adaptado de [25].

Para amostras em forma de filmes a dependência com o substrato foi relatada através de diversos tipos de análises. Uma das mais interessantes e que mostra uma influência clara do substrato no filme foi feita por Ohtani e Hatakeyama [25]. Neste, foram analisados filmes de $\text{Fe}_{0,478}\text{Rh}_{0,522}$ com ~ 200 nm de espessura, depositados via *sputtering* sobre substratos de quartzo. A amostra foi submetida a um ciclo térmico e, posteriormente, teve o filme retirado (*peeled*) do substrato e submetido, novamente, ao mesmo ciclo. Os resultados são apresentados na fig. 2.6, sendo clara a distinção entre as respectivas curvas. Os autores sugerem que as tensões existentes entre o substrato e o filme favorecem a formação da fase FM na liga, sendo este resultado observado pela presença de uma magnetização diferente de zero em baixas temperaturas (presença de fase FM) e pelas transições ocorrerem em temperaturas mais baixas quando comparado ao filme na presença do substrato, ou seja, na presença do substrato precisa-se fornecer menos energia térmica para que a transição para a fase FM ocorra.

Num trabalho recente, também relacionado à dependência do substrato, Loving et al. [26] estudaram a dependência da temperatura crítica da transição de fase em função da tensão passiva aplicada sobre o filme de FeRh. Esta tensão foi obtida através da utilização de diferentes substratos e elementos de cobertura, gerando forças de compressão ou dilatação no filme. Como substratos utilizaram Al_2O_3 e MgO e como camada de cobertura os elementos Al, Au, Cr e W. Os resultados mostraram uma variação de quase 50 K entre

as diferentes temperaturas críticas de transição, demonstrando uma clara possibilidade de controle na temperatura crítica através do controle da tensão no filme. Juntamente com o deslocamento das temperaturas críticas, os autores também relatam mudanças na variação da entropia total de acordo com a tensão, podendo ser controlada, deste modo, a capacidade de resfriamento do material.

A dependência com a temperatura de tratamento térmico foi estudada por Inoue et al. [27] e Cao et al. [28] em filmes de FeRh depositados, via *magnetron sputtering*, em substratos de MgO(001). A orientação cristalina (001) foi observada apenas em filmes depositados acima dos 300 °C, havendo uma melhora da orientação cristalográfica com o aumento da temperatura de tratamento. Com relação aos comportamentos magnéticos as amostras tratadas abaixo de 200 °C não apresentaram comportamentos ferromagnéticos, enquanto quando tratadas entre 300 e 400 °C apresentaram apenas fase FM, não havendo transição de fase. Para amostras tratadas entre 400 e 520 °C houve o surgimento da fase AFM, porém as mesmas apresentaram um sistema bifásico em baixas temperaturas, sendo observado um sistema monofásico, de fase AFM, apenas nas amostras tratadas acima dos 520 °C.

Muitos trabalhos relatam a dependência da T_C com a presença de campo magnético,

Figura 2.7: Ciclos térmicos da magnetização feitos com distintos campos magnéticos aplicados para amostra em forma de filme fino. Fonte: [25].

onde o mesmo favorece a fase FM, fazendo com que o ciclo térmico se desloque para temperaturas mais baixas. Dois estudos sobre a influência do campo magnético aplicado sobre T_C foram feitos, um para amostras tipo *bulk* [29] e outro para filmes finos [25], de maneira independentes, sendo relatado um deslocamento de $-0,82^\circ/\text{kG}$ e $-1,0^\circ/\text{kG}$ para as amostras tipo *bulk* e filmes, respectivamente. Os ciclos térmicos medidos para os filmes são apresentados na fig. 2.7. Estes valores mostram um efeito levemente mais acentuado para amostras em forma de filmes finos, sendo este relacionado às tensões entre filme e substrato.

Medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado feitas em várias temperaturas ao longo da transição de fase mostram comportamentos curiosos da liga. Nos trabalhos de Cao et al. [28] e Maat et al. [30] são relatadas estas medidas, em ambos os casos para amostras em forma de filmes finos, sendo apresentadas na fig. 2.8 (a) e (b), respectivamente. Em ambos os casos as amostras apresentam um comportamento histerético nas regiões de campo onde, de uma maneira usual, já se encontrariam na saturação. Este comportamento é denominado como metamagnético e diretamente relacionado com transformações de fase locais que ocorrem na liga devido a aplicação de campo magnético, uma vez que as amostras se encontram numa temperatura nas quais apresentam fases metaestáveis.

Efeito de magnetoestrição também foram relatados para a liga de FeRh, sendo este apresentado no trabalho de Ibarra e Algarabel [4]. Neste é relatado um efeito de magnetoestrição gigante, sendo observado logo acima da temperatura ambiente, na região de transição de fase magnetoestrutural do FeRh. As amostras analisadas eram tipo *bulk*,

(a)

(b)

Figura 2.8: Medidas de magnetização em função de campo magnético em diferentes temperaturas medidas no ramo das transições de fase da liga de FeRh em forma de filmes finos. Fontes: (a) [28], (b) [30].

2.2.1 A primeira derivada de M vs T

Como já citado anteriormente, a liga de FeRh apresenta um mecanismo de nucleações ao ser submetida a uma transição de fase magnetoestrutural. Quando submetida, por exemplo, a uma variação de temperatura pequenas regiões ao longo da liga começam a transitar, caracterizando o mecanismo de nucleação. Uma vez que ocorre a nucleação, ou a formação de um domínio magnético da fase já transitada, haverá uma propagação das paredes de domínio no entorno da nucleação, acarretando na expansão do mesmo, sendo este fenômeno caracterizado por uma razão de propagação dos domínios. Na fig. 2.9 é apresentada uma sequência de imagens mostrando a nucleação e o crescimento das fases num filme de FeRh. Nas figuras (a)-(e) é mostrada a formação da fase FM na transição da fase AFM para FM, enquanto nas figuras (f)-(j) é mostrado o desaparecimento da fase FM na transição da fase FM para AFM. [31]

Figura 2.9: Evolução da fase FM em função da temperatura para filme fino de FeRh. Em (a)-(e) mostra-se o aquecimento, da fase AFM para a fase FM, e de (f)-(j) mostra-se o resfriamento, da fase FM para a fase AFM. Fonte: [31].

Uma vez conhecido este fenômeno, no trabalho de Maat et al. [30] é sugerida uma interpretação fenomenológica da primeira derivada da magnetização com relação à temperatura, indo além da interpretação de uma distribuição de temperaturas críticas de transição. Neste trabalho atribui-se a esta derivada como sendo a somatória de duas distribuições Gaussianas, sendo uma delas relacionada ao processo de nucleação e a outra referente a razão de propagação dos domínios a partir das nucleações. Na eq. 2.4 é apresentada a formulação desta abordagem, sendo T_{nuc} e T_{prop} os centros de cada distribuição e ΔT_{nuc} e ΔT_{prop} as respectivas larguras. Aos centros de cada distribuição associa-se à máxima ocorrência de cada fenômeno. Uma vez que cada fenômeno ocorre com intensidades distintas,

os termos A_{nuc} e A_{prop} são as alturas das respectivas curvas de distribuição.

$$\frac{dM(T)}{dT} = A_{\text{nuc}} \exp \left[-\frac{(T - T_{\text{nuc}})^2}{(\Delta T_{\text{nuc}})^2} \right] + A_{\text{prop}} \exp \left[-\frac{(T - T_{\text{prop}})^2}{(\Delta T_{\text{prop}})^2} \right] \quad (2.4)$$

Ao se fazer a correlação entre a função de distribuição e o respectivo mecanismo de transição de fase deve-se levar em conta se foi feita uma medida de transição de fase durante o aquecimento ou resfriamento da amostra, uma vez que os mecanismos de transição estão diretamente relacionados ao modo como foi efetuada a transição de fase da liga. Deste modo, quando feita uma medida de aquecimento, a distribuição localizada mais a esquerda do gráfico (temperaturas mais baixas) é a referente a nucleação enquanto a distribuição localizada mais a direita (temperaturas mais altas) é a referente a razão de propagação dos domínios. Quando feita uma medida de resfriamento as interpretações se invertem com relação ao aquecimento, uma vez que primeiro ocorre a nucleação e, posteriormente, a propagação dos domínios.

Um adicional às interpretações dadas acima é que elas podem ser extendidas para medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado, onde a transição de fase magnetoestrutural geradas pelas variações de campo aplicado ocorrem de maneira análoga quando submetidas a variações de temperatura.

2.2.2 Estado da Arte

A liga de FeRh vem atraindo cada vez mais pesquisadores e de diversas áreas, uma vez que a liga apresenta inúmeras características físicas interessantes. Deste modo, uma vez que foram apresentados os principais resultados para a compreensão desta tese, será feita uma breve apresentação de resultados e publicações envolvendo a liga de FeRh, porém limitando-se apenas a trabalhos de no máximo um ano atrás.

Ao se tratar de magnetismo a liga atrai a atenção tanto de experimentais como teóricos da área. Os trabalhos de Kumar et al. [9] e Keavney et al. [32] focam no comportamento cristalográfico da liga vinculando-o ao comportamento magnético, quando submetido a uma transição de fase. No trabalho de Kumar et al. é confirmada a dependência da temperatura crítica de transição do FeRh com o substrato utilizado para deposição da filme, apresentando diferentes temperaturas críticas quando depositado sobre MgO(001), MgO(111) e Al₂O₃. Estas variações de temperaturas críticas foram correlacionadas com as diferentes tensões existentes entre o filme e o substrato, devido às diferenças entre parâmetros cristalinos. Os resultados apresentados também sugerem uma forte anisotropia

magnética proveniente dos efeitos das tensões entre o filme e o substrato, a qual sobrepõe simetrias esperadas, de quarta ordem, provenientes de termos puramente magnetocristalinos. Já no trabalho de Keavney et al. um filme fino de FeRh, de 20 nm de espessura, foi crescido epitaxialmente sobre um substrato de MgO(001). Imagens cristalográficas de alta resolução foram feitas, sendo apresentada na fig. 2.10 em (a) a dependência dos picos de difração do plano (002) do FeRh ao longo da transição de fase no aquecimento e em (b) a coexistência das fases cristalográficas ao longo da mesma transição, sendo medida numa área de $30 \times 30 \text{ nm}^2$.

Figura 2.10: (a) Mostra a evolução da expansão média da rede através da transição de fase AFM-FM para o pico FeRh(002) obtido através de XRD. (b) Dados de nano-XRD ao longo da transição de fase obtida para uma área de $30 \times 30 \text{ nm}^2$. Vermelho (azul) indica fase do FeRh de temperatura mais alta (baixa). Fonte: [32].

Seguindo com a coexistência de fases ao longo da transição, no trabalho de Temple et al. [33] é feito um estudo desta coexistência em filmes de FeRh. Após a deposição do filme, este foi organizado em pequenas ilhas quadradas, através de litografia, com laterais de 0,5, 1 e 5 μm . Os autores relatam que durante a transição de fase o FeRh apresenta três comportamentos: nucleação, crescimento (expansão da nucleação) e *merging*, ocorrendo na sequência descrita. O custo energético apresentado pelo *merging* é atribuído a energia magnetoestática da formação dos domínios magnéticos. Os autores relatam uma diferença de 17 K entre o centro da ilha e as fronteiras nas ilhas com 1 e 5 μm de lado, sendo reduzido para 10 K nas ilhas com 0,5 μm de lado, sendo associada esta variação a regiões de desordem química.

Também utilizando uma produção de maneira controlada, no trabalho de Arregi et al. [34] é apresentado uma sequência de formas de filmes de FeRh produzidos via litografia. Através de um estudo sistemático do tamanho das ilhas quadradas de FeRh, foi obtido que para laterais menores que 1 μm um decréscimo de 15–20 K na temperatura crítica é

obtido, sendo este resultado relacionado aos processos de relaxação introduzidos através do processo de litografia. Juntamente com a diminuição da temperatura crítica, os autores relatam transições de fase abruptas no resfriamento para ilhas com laterais menores que $0,5 \mu\text{m}$. Este último resultado é interessante para aplicações tecnológicas.

Estudos de amostras bicamadas foram feitos no trabalho de Griffiths et al. [35]. Um filme de FePt foi depositado sobre um filme de FeRh, gerando uma diminuição no campo coercivo quando submetidos a pequenas variações de temperatura no aquecimento. Uma máscara circular foi aplicada na amostra bicamada, produzindo um padrão circular. Os estudos mostraram que mesmo após esta aplicação não houve alteração no comportamento da amostra. Devido aos resultados apresentados os autores sugerem que este padrão bicamada pode ser futuramente utilizado em mídias termicamente assistidas de bits ordenados.

No trabalho de Drózd et al. [36] é apresentado o comportamento magnético de amostras bicamadas de FeRh recobertas por um filme de Co. Na fig. 2.11 é apresentada a figura esquemática dos resultados magnéticos obtidos pelos autores, no qual é representada a orientação do *spin* de cada material quando o FeRh se encontra no estado FM e AFM, observando-se a orientação perpendicular entre o filme de FeRh e filme de Co em baixas temperaturas. Com este resultado os autores sugerem uma possibilidade de armazenamento de bits na camada de Co através de gravação termicamente assistida.

Figura 2.11: Apresentação esquemática da evolução da estrutura de *spin* interfacial através da transição FM-AFM para a bicamada Co/FeRh para $d_{\text{Co}} = 13 \text{ \AA}$. À esquerda é apresentado o estado FM do FeRh e à direita o estado AFM. As setas representam as respectivas orientações de *spin* de cada material. Fonte: [36].

O trabalho teórico de Odkhuu [37] apresenta o comportamento magnético de filmes de FeRh quando recobertos por um metal pesado, no caso Ta. A partir de cálculos de

primeiros princípios o autor mostra que o FeRh quando na presença do Ta apresenta uma forte anisotropia magnética, com uma magnetização resultante perpendicular ao plano principal do filme. Os resultados apresentados sugerem que a transição se dá através da superfície do filme, havendo uma hibridização dos estados fortemente acoplados dos orbitais do Fe e do Ta. Esta característica apresentada com relação ao momento magnético perpendicular ao plano principal do filme faz com que o autor, do mesmo modo que trabalhos já citados, sugira a possibilidade de aplicações desta amostra em dispositivos de gravação magnética termicamente assistidos.

No trabalho teórico de Pavlukhina et al. [38] é feito um estudo das propriedades magnéticas e estruturais da liga de FeRh dopada com Mn, a partir de cálculos de primeiros princípios. A dopagem de Mn substitui os átomos de Fe, sendo estudadas as ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Rh}$ com $x = 0,125, 0,25$ e $0,375$. No trabalho é mostrado que o parâmetro de rede de equilíbrio muda com o incremento da concentração de Mn, havendo uma expansão quando comparado com a liga de FeRh. Para todas as dopagens a configuração AFM foi a energeticamente mais favorável, sendo observado uma transição martensítica para dopagens $x = 0,25$ e $0,375$. Neste trabalho não são citados possíveis aplicações, sendo focado na descrição e compreensão do papel de um terceiro elemento (no caso Mn) nas propriedades físicas da liga de FeRh.

Muitos trabalhos publicados sobre a liga de FeRh estão vinculados à spintrônica e suas aplicações. No trabalho de Chen et al. [39] é estudado o controle elétrico dos domínios anisotrópicos FM nos domínios AFM, durante a transição de fase AFM-FM, porém em ligas de FeRh dopadas com Pd. A partir da aplicação de uma corrente pulsada de 10^6 A/cm² eles conseguiram orientar os limites das fases, na transição de fase AFM-FM, de modo perpendicular à corrente aplicada. Os autores sugerem que os resultados obtidos providenciam um caminho alternativo para criar as memórias multiníveis, como exemplo as chamadas *tracetrack memory*, que são memórias baseadas na movimentação das paredes de domínio magnéticas [40].

Ligas de FeRh dopadas com Ni foram estudadas no trabalho de Chen et al. [41]. Com uma dopagem de 1 mol.% de Ni foi obtida uma temperatura crítica de transição um pouco acima de 300 K, permitindo uma transição de fase induzida por campo magnético em temperatura ambiente. Uma magnetorresistência gigante de 35% foi obtida para a liga $(\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})_{49}\text{Rh}_{51}$ em temperatura ambiente, juntamente de uma transição da fase AFM para a FM de maneira quase completa. Estes resultados, por ocorrerem pouco acima da temperatura ambiente, facilitam possíveis aplicações técnicas, permitindo a fabricação de dispositivos no campo da spintrônica.

Seguindo com resultados de resistividade, no trabalho de Mei et al. [42] é reportado

uma pronunciada modulação de resistividade, de 80%, a qual representa o maior valor termicamente assistido já reportado. Filmes de FeRh de ~ 35 nm de espessura foram depositados sobre MgO(100), com diferentes composições de liga, dadas por $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$, para $0,20 \leq x \leq 0,60$. Para se obter tal porcentagem, medidas de resistividade foram feitas em função da temperatura.

Outro tipo de montagem de amostra que vem ganhando volume de trabalhos envolve a liga de FeRh depositada sobre um piezoelétrico. No trabalho de Fina et al. [43] a transição de fase do FeRh é controlada através da aplicação de campo elétrico incidente sobre o piezoelétrico utilizado como substrato. Os autores sugerem que a dependência da transição de fase com o campo elétrico se dá através da expansão/compressão da rede cristalina do FeRh através das tensões entre o filme e o substrato. Na fig. 2.12 é apresentada uma figura esquemática, em (a), dos estados magnéticos do filme de FeRh juntamente com o aumento/diminuição da rede causada pela aplicação de campo magnético e em (b) é apresentado o momento magnético relativo em função da variação de campo elétrico.

Figura 2.12: (a) Representação esquemática dos dois estados remanentes obtidos para os dois diferentes estados de tensão. O aumento/diminuição no substrato e, consequentemente, do filme devido a aplicação de campo também é representado. (b) Momento magnético relativo em função da variação de campo elétrico. Fonte: [43].

CAPÍTULO 3

Principais Técnicas Experimentais

Neste capítulo será feita uma abordagem das principais técnicas experimentais utilizadas, tanto para a produção das amostras como para suas caracterizações, dando-se distintas ênfases de acordo com a relevância de utilização.

3.1 *Magnetron Sputtering*

A técnica de deposição de filmes via *magnetron sputtering* consiste, de uma maneira simplificada, em aprisionar um plasma logo acima de um alvo, o qual irá arrancar átomos deste através de colisões. Uma vez que os átomos se encontram soltos eles podem vagar por toda a câmara e, ocasionalmente, se depositaram num substrato devidamente posicionado.

O equipamento de *magnetron sputtering* utilizado neste trabalho é um modelo comercial ATC 2000, fabricado pela AJA International, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP. Na fig. 3.1 é apresentada uma foto deste equipamento. Este possui uma câmara de vácuo principal, onde todos os processos de deposição ocorrem, e uma câmara secundária, a qual permite a entrada e saída de substratos e amostras da câmara principal sem que seja alterado o vácuo desta. O vácuo é feito através de uma bomba turbomolecular a qual permite que a pressão da câmara principal chegue a $\sim 10^{-7}$ Torr, sendo esta pressão chamada de pressão base. Durante os processos de deposição, os alvos são atingidos por um feixe de Ar de alta pureza (99,9999% - N60), ocasionando numa atmosfera deste gás dentro da câmara principal. A pressão da atmosfera formada pode ser controlada a partir do equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o que é eliminado através de bombas. O fluxo é controlado através de uma válvula gaveta entre a bomba turbomolecular e a câmara principal, associada a um controlador eletrônico e um controlador de fluxo de massa no controle de entrada dos gases.

Visão completa do sistema de *magnetron sputtering*

Medidores de vácuo

Controlador de fluxo de Ar

Acionamento das bombas de vácuo

Motores para rotação do porta substrato

Figura 3.1: Visão geral do equipamento *magnetron sputtering* e detalhes dos instrumentos.

O equipamento possui quatro canhões nos quais são colocados os alvos, permitindo produções de filmes com mais de um elemento através de deposições simultâneas (codeposições), ou mesmo a produção de filmes multicamadas. Os alvos são discos de duas polegadas com espessura de ~ 3 mm, compostos por elementos químicos simples ou ligas, sendo estes de alta pureza. Para a formação do plasma o equipamento possui duas fontes de tensão contínua DC e duas fontes de pulsos de rádio frequência (RF). Nas amostras apresentadas neste trabalho depositou-se apenas Fe e Rh, sendo estes elementos metálicos utilizou-se apenas as fontes DC. O plasma formado acima do alvo é aprisionado através de campo magnético gerado por ímãs permanentes, justificando o termo *magnetron* no nome do equipamento. Na fig. 3.2 é apresentada de forma simplificada o canhão e seus constituintes. Devido ao aquecimento gerado pela corrente que passa pelos canhões estes são refrigerados à água. Para se direcionar a saída dos átomos dos alvos e aumentar a eficácia do equipamento coloca-se uma chaminé logo acima do canhão, a qual reduz o espalhamento lateral dos átomos. Logo acima de cada chaminé há um obturador, o qual bloqueia a passagem de átomos retirados dos alvos, sendo a abertura e fechamento destes controlada externamente através de um mecanismo pneumático. Para produção de filmes que exigem controles de tempo com alta precisão, as aberturas dos obturados podem ser feitas via *software*.

Figura 3.2: Representação esquemática do canhão do *magnetron sputtering*.

Na fig. 3.3 é apresentada uma foto do porta substratos utilizado para a deposição. Na montagem observa-se as janelas onde se localizam os substratos e os obturadores, os quais permitem que se escolha as janelas a serem utilizadas. Devido à existência de um degrau formado pela janela, efeitos de sombra (*shadowing*) podem ocorrer, ocasionando em deposições não uniformes ao longo de todo o substrato. Para minimizar este efeito o suporte do porta substrato está equipado com um motor, fazendo o porta substratos girar em torno de seu eixo, proporcionando uma deposição mais uniforme. Para deposições em temperaturas acima da ambiente, o equipamento possui um par de lâmpadas halógenas, protegidas

por um refletor de alumínio, acopladas a um controlador de temperatura. Devido às dificuldades de se medir a temperatura do substrato, todos os valores citados posteriormente se referem à temperatura apresentada pelas lâmpadas. A máxima temperatura alcançada por estas é de 600 °C.

Figura 3.3: Porta substratos utilizado para deposição dos filmes no *magnetron sputtering*.

As taxas de deposição dos filmes são influenciadas por diversos fatores, sendo os mais importantes a temperatura da câmara, o fluxo e a pressão do gás Ar e o *sputtering yield*. A temperatura da câmara, o fluxo e a pressão do gás estão diretamente ligadas ao livre caminho médio dos átomos dentro da câmara enquanto o *sputtering yield* é uma característica de cada material, sendo dependente da energia de ligação entre os átomos que compõem o alvo. O *sputtering yield* é definido como o número de átomos retirados do alvo por colisão com um íon incidente.

3.2 Processos Químicos

Um processo simples e amplamente utilizado para a obtenção de uma matriz nanoporosa e, posteriormente, a produção de nanofios se dá inicialmente através de um processo de anodização em dois passos [44, 45]. Esta anodização em dois passos se caracteriza pela formação de nanoporos desordenados no primeiro passo de oxidação do Al, formação da alumina Al_2O_3 , como mostrada na fig. 3.4(a). Ao se retirar esta camada de óxido formada no primeiro passo, fica uma matriz de Al constituída por buracos em forma de semiesferas,

como mostrado em (b). Ao se fazer o segundo passo de oxidação, estes buracos servem como guia para a formação da nova camada de alumina, porém agora formando um padrão de ordenamento hexagonal, com os poros localizados nos vértices e centro do hexágono, como apresentado em (c). [46]

Com a formação da matriz nanoporosa concluída, é feita a eletrodeposição do Ni nos nanoporos utilizando-se de uma solução de Ni e corrente alternada. Os poros preenchidos formando nanofios são apresentados na fig. 3.4(d).

Figura 3.4: Processo de anodização em dois passos. Em (a) a formação dos nanoporos desordenados. Em (b) o Al constituído por buracos em forma de semiesferas. Em (c) a formação dos nanoporos ordenados e em (d) os nanoporos preenchidos. Fonte: [47].

3.3 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Para as medidas de composição e espessura dos filmes foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBSⁱ). Esta técnica consiste em fazer incidir íons monoenergéticos (em nosso caso foi utilizado íons de He) sobre um filme e medir,

ⁱDo inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*.

por meio de detectores apropriados, a intensidade e a energia dos íons retroespalhados. Um carácter importante desta técnica é de ser não invasiva, assegurando a integridade das amostras.

Os ensaios de RBS das amostras deste trabalho foram feitos no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), localizado no Instituto de Física da USP. O acelerador é do tipo Pelletron-Tandem, modelo 5SDH, com *stripper* gasoso (Nitrogênio), construído pela National Electrostatic Corporation (NEC), dos EUA, podendo alcançar 1,7 MV de tensão no terminal, sendo o mesmo equipado com uma estação de análise multiúso a qual permite a análise por espalhamentos elásticos (RBS). Na configuração em que se encontra, o acelerador pode fornecer feixes de prótons com energias entre 0,6 e 3,4 MeV e feixes de partículas alfa com energias entre 0,6 e 5,1 MeV. A corrente máxima de feixe alcançada é de 100 nA.ⁱⁱ

Na colisão os íons incidentes perdem energia para os átomos do alvo (amostra). A taxa com que esta energia é perdida depende da razão entre as massas do íon incidente e do átomo do alvo, o que permite a identificação do material do qual é constituído o alvo, uma vez que o íon incidente é conhecido. Com os átomos do alvo identificados é possível fazer um levantamento estatístico em relação ao número de partículas incidentes e refletidas, sendo a relação entre eles dada através da seção de choque de espalhamento, o que permite a identificação da densidade de átomos do material, esta dada em átomos/cm². Ao incidir no alvo os íons podem não colidir logo ao entrar no material, mas após percorrerem certa distância. Durante o caminho percorrido os íons interagem com o meio perdendo energia, sendo esta perda proporcional à distância percorrida, o que permite a criação de uma escala referente à perda da energia do íon com a distância onde houve a colisão. No caso de uma primeira aproximação pode-se considerar apenas as interações com os elétrons do material, podendo ser descartada a colisão com os núcleos, uma vez que o tamanho reduzido dos mesmos implica numa pequena probabilidade de colisão comparada com a interação com os elétrons. [49]

Os espectros de RBS foram adquiridos utilizando detectores de barreira de silício acoplados a eletrônica padrão e analisador multicanal. O espectro foi adquirido por dois detectores simultaneamente, localizados em 170° e 120° ⁱⁱⁱ. Para elementos químicos que possuem picos de espalhamento sobrepostos, a utilização de dois ângulos de medições permite observá-los separados em um dos ângulos, uma vez que em cada geometria há diferentes seções transversais de espalhamento [50].

A análise dos espectros de espalhamento é feita através de simulações computacionais,

ⁱⁱInformações retiradas do *site* do LAMFI, ver ref. [48].

ⁱⁱⁱO zero está definido como ângulo entre o feixe incidente e a direção normal ao plano do filme.

de onde são retirados os parâmetros morfológicos da amostra. Para tal simulação os espectros são analisados numa aproximação auto-consistente [51] utilizando-se o *software* MultiSIMNRA [52]. [53]

3.4 Difração de Raios X

A técnica de análises por difração de raios X (XRD^{iv}) é amplamente utilizada, uma vez que não é danosa à amostra e muito poderosa, podendo ser aplicada para medidas de estrutura cristalina, identificação de elementos, espessura de camadas (no caso de filmes), medidas de rugosidade, tamanho de grãos estruturais, defeitos, tensões, etc. Tal técnica consiste na interação de ondas eletromagnéticas com a matéria.

Quando um feixe de radiação eletromagnética de comprimento de onda λ incide sobre um cristal as ondas são espalhadas em todas as direções, havendo superposições construtivas e destrutivas, dependendo da direção de espalhamento. Para haver uma interferência construtiva as ondas espalhadas devem obedecer à lei de Bragg (eq. 3.1), a qual relaciona o ângulo θ de incidência e reflexão da onda à distância interplanar d da rede cristalina e o comprimento de onda da radiação incidente, juntamente com a ordem n da interferência.

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

Para redes cúbicas a distância interplanar pode ser calculada através da eq. 3.2, onde a mesma utiliza os índices de Miller como identificação dos planos cristalográficos, sendo a o parâmetro de rede da célula unitária.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

As caracterizações estruturais das amostras foram feitas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP. Foi utilizado, para isso, um difratômetro comercial Discovery D8, fabricado pela Bruker, equipado com uma fonte de Cu, o qual gera uma radiação de comprimento de onda $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ e um filtro de Ni, que elimina boa parte da componente de radiação $K\beta$. Todas as medidas foram feitas na geometria $\theta - 2\theta$, sendo apresentada uma imagem esquemática na fig. 3.5. Os picos de difração dos espectros

^{iv}Do inglês *X-ray Diffraction*.

obtidos são comparados com os padrões de difração do banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*), o qual contém informações sobre uma enorme variedade de elementos e ligas policristalinas.

Figura 3.5: Ângulos de incidência e espalhamento para uma medida de XRD na geometria $\theta - 2\theta$.

3.5 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Um equipamento baseado na lei de Faraday foi apresentado por Foner num artigo publicado em 1956 [54]. A medida do momento magnético consistia em vibrar a amostra, numa frequência bem definida, e medir a corrente induzida por esta em bobinas estrategicamente posicionadas, relacionando o momento magnético com a corrente elétrica através da lei de Faraday. O sistema era composto, basicamente, por um alto falante, utilizado para vibrar a amostra, a qual estava fixada em uma haste, um par de bobinas ligadas em série, mas com orientações opostas, para a medida de momento magnético, e uma fonte de campo magnético. O funcionamento básico do equipamento utilizado em nossas medidas não se diferencia muito do apresentado por Foner.

O aparelho utilizado foi um modelo comercial VSM 7404, produzido pela LakeShore, equipado com um criostato, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da USP. Todas as medidas e controle do VSM são feitos via *software*, sendo necessário, apenas, que o alinhamento da amostra seja feito manualmente. O VSM está equipado com uma fonte de alimentação de 2450 W com corrente/tensão máxima de saída de ± 70 A/ ± 35 V. O conjunto de eletroímãs é constituído por duas bobinas com peças polares de 2 polegadas (5,28 cm) de diâmetro de face, possuindo um *gap* de abertura

variável, permitindo uma abertura um pouco maior que 11 cm. A homogeneidade do campo é de $1 \text{ cm}^3 \pm 1\%$. A medida de campo magnético é feita através de um gaussímetro equipado com um sensor de efeito Hall (sensor Hall), posicionado de modo perpendicular ao eixo do campo magnético aplicado, com uma precisão de 1% na medida do campo. O controle do campo magnético também é feito através do *software*, podendo ser feito no modo *corrente* ou no modo *campo*.

No modo corrente defini-se apenas a corrente elétrica aplicada nos eletroímãs, resultando num campo magnético proporcional à mesma. No modo campo defini-se a intensidade do campo magnético desejada e o equipamento irá aplicar uma corrente elétrica de modo a se atingir a intensidade definida, medida esta pelo sensor Hall. A grande vantagem do modo campo está no fato de se anular efeitos de possíveis magnetizações remanentes existentes nas peças polares ou mesmo do campo magnético terrestre, uma vez que o controle é feito sobre a intensidade de campo magnético total medido pelo sensor Hall e não apenas daquele gerado pelos eletroímãs. O campo máximo gerado pelo eletroímã é de 21,7 kOe para um *gap* de abertura de 16 mm, porém, para utilização do criostato o *gap* deve ser aumentado, atingindo-se, no máximo, um campo de 12 kOe.

A medida de momento magnético é feita através de quatro bobinas (*pick ups*) de 1,27 cm de diâmetro cada, dispostas duas a duas, ligadas em série em cada par e de forma oposta entre os pares. A amplificação do sinal é feita através de um amplificador tipo *lock in*. Como padrão de calibração utiliza-se uma agulha de Ni de momento magnético conhecido para um dado campo magnético aplicado, em temperatura ambiente. Todas as vezes que o *gap* sofre alteração o sistema deve ser recalibrado, uma vez que os *pick ups* se movimentam junto com as peças polares, alterando a intensidade do sinal recebido de acordo com a abertura. A incerteza apresentada na medida de momento magnético é menor do que 1%. O alinhamento da amostra deve ser feito de modo a apresentar um momento magnético máximo nos eixos perpendiculares ao eixo do campo magnético aplicado e um momento mínimo no eixo paralelo ao do campo.

O *head drive*, sistema de vibração da amostra e local onde a haste é fixada, vibra numa frequência fixa de 82 Hz. Tal sistema está equipado com um motor de passo, permitindo que se rotacione a amostra, com uma precisão $< 1^\circ$, possibilitando incidir o campo em diferentes orientações da amostra. Para fixação das amostras são utilizadas hastes inteiriças ou com porta amostras na extremidade, sendo as hastes feitas de fibra de vidro, fibra de carbono ou quartzo e os porta amostras de Kel-F (nome comercial). As hastes de fibra de vidro e os porta amostras de Kel-F possuem propriedades que permitem a utilização em temperaturas criogênicas, podendo ser aquecidos até a temperatura limite do criostato. Já as hastes de quartzo podem ser utilizadas tanto para medidas criogênicas como para medidas em altas temperaturas.

3.5.1 Criostato

Para as medidas em baixas temperaturas o VSM possui um criostato, modelo comercial fabricado pela Janis, que trabalha com fluxo contínuo de líquido criogênico, podendo este ser He ou N₂, sendo o fluxo mantido através de um tanque externo e um transferidor equipado com uma válvula de abertura. Para informações mais detalhadas do funcionamento do criostato ver o apêndice A, no qual é apresentado um procedimento de utilização do mesmo. Na fig. 3.6 é apresentada a montagem completa do VSM equipado com o criostato, mais o tanque com N₂ e o transferidor.

Figura 3.6: Montagem do VSM com o criostato, tanque de N₂ e transferidor.

A estabilização da temperatura é feita através do controlador PID (Proporcional, Integral e Derivativo), permitindo uma estabilidade de $\pm 0,2$ K quando utilizado N₂. A temperatura mínima de trabalho é dependente do líquido criogênico (~ 77 K para o N₂ e 4,2 K para o He) e a temperatura máxima é de 450 K, independente do líquido utilizado. As amostras são fixadas na haste utilizando-se fitas teflon e kapton. O sinal apresentado por todo o conjunto do porta amostra (haste e fitas) é diamagnético, sendo este facilmente subtraído do sinal total medido.

Um recurso interessante existente no *software* é de se gravar os valores da temperatura em função do tempo absoluto de medida, permitindo uma análise mais “real” da variação da temperatura sentida pela amostra, não estando limitados apenas aos valores nominais. Juntamente aos valores da temperatura, também é possível gravar os valores de potência do aquecedor e a variação instantânea da temperatura, permitindo um melhor monitoramento do experimento.

CAPÍTULO 4

Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados as partes experimentais envolvidas neste trabalho, iniciando-se pela produção das amostras a partir da produção dos nanofios de Ni seguindo-se para a deposição do filme de FeRh. Em seguida serão apresentadas as análises estruturais das amostras feitas via RBS e difração de raios X. Comentários e resultados das análises via microscopia eletrônica de varredura também serão feitos. Uma vez descritas as amostras apresentaremos os resultados das medidas de magnetização, tanto em função da temperatura com diferentes campos aplicados como em função de campo magnético aplicado em diferentes temperaturas fixas.

4.1 Produção das Amostras

Uma matriz de Al_2O_3 com nanoporos foi feita através do processo de anodização em dois passos, utilizando-se como base folhas comerciais de Al de pureza (99,997%) da Alpha Aesar. Para a oxidação foi utilizada uma solução de 0,3 M de ácido oxálico à 5 °C, sendo feita a primeira oxidação por 30 min e a segunda por 2 h. A anodização foi feita com uma voltagem dc de 40 V. Antes da segunda anodização foi feito um processo de remoção numa solução de 0,3 M de ácido crômico e 0,2 M de ácido fosfórico à 60 °C. A eletrodeposição do Ni foi feita com 20 Vrms a uma frequência de 100 Hz, por um tempo de 120 s.

Na fig. 4.1 é mostrada uma imagem obtida via microscopia de força atômica da matriz nanoporosa medida com um *scan size* de (a) 3 μm e (b) 1 μm . A partir das imagens, um diâmetro médio de 60 nm foi observado para os nanoporos, apresentando a matriz produzida um padrão hexagonal de distribuição dos nanoporos. O comprimento dos nanofios é de aproximadamente 2 μm . [46]

Figura 4.1: Matriz nanoporosa medida via microscopia de força atômica com um *scan size* de (a) $3\ \mu\text{m}$ e (b) $1\ \mu\text{m}$. A profundidade é representada através da escala de cores. Fonte: [46]

Antes da deposição do filme sobre a matriz nanoporosa com os nanofios de Ni, estes passaram por um processo de limpeza no ultrassom mergulhados em álcool isopropílico P.A. por 60 min à $\sim 45\ ^\circ\text{C}$. Uma vez concluída a limpeza a matriz foi colocada numa estufa por 60 min à $\sim 70\ ^\circ\text{C}$. A montagem para a deposição dos filmes foi feita sobre um porta substratos de cobre devido à boa condutividade térmica deste material.

Os filmes de FeRh foram co-depositados via *magnetron sputtering* a partir de alvos de Fe e Rh de alta pureza, 99,99%, sendo utilizada uma potência fixa de 200 e 110 W nos alvos de Fe e Rh, respectivamente. A deposição foi feita por 45 min sob atmosfera de gás Ar (com 99,9999% de pureza), sendo esta mantida a uma pressão contante de 5 mTorr a um *flow rate* de 20 sccmⁱ. Antes de se preencher a câmara com Ar foi feito vácuo na mesma, atingindo-se uma pressão base da ordem de 5×10^{-7} Torr em temperatura ambiente. O plasma foi mantido aberto como procedimento de limpeza, retirando-se impurezas e oxidação, por 10 e 5 min nos alvos de Fe e Rh, respectivamente, antes da primeira deposição. Durante todo o tempo de deposição o porta substratos permaneceu girando de modo a maximizar a distribuição dos átomos ao longo de toda a área de superfície do substrato, evitando também efeitos de sombreamento devido às bordas das janelas. Foi utilizado um *gap* no cabeçote de 5,4 mm.

Foram utilizadas duas temperaturas nominais, 525 e 600 $^\circ\text{C}$, de aquecimento dos substratos, sendo estas feitas em vácuo e aguardado 1 h antes do início da deposição, permitindo o equilíbrio térmico entre o porta substratos e as matrizes nanoporosas. A contagem do tempo foi iniciada assim que a temperatura desejada foi atingida. O resfriamento para a temperatura ambiente, após a deposição, foi feito apenas desligando o aquecedor, não

ⁱStandard Cubic Centimeters per Minute.

havendo nenhum resfriamento forçado. A escolha destas temperaturas se deu baseada em trabalhos passados de nosso grupo, inclusive em minha dissertação de mestrado [10], onde a deposição em 525 °C foi a mais baixa temperatura na qual conseguimos obter uma transição de fase magnetoestrutural de primeira ordem na liga de FeRh. Já a escolha da deposição em 600 °C se deu por se tratar da máxima temperatura alcançada pelo equipamento no período em que as amostras foram produzidas. Devido às temperaturas utilizadas serem razoavelmente próximas para o material trabalhado, foi feito um tratamento térmico *in situ* por 1 h, na mesma temperatura de deposição, nas amostras depositadas em 600 °C.

Por se tratar de amostras completamente heterogêneas em sua constituição, foram criadas amostras de referência para as devidas análises. Deste modo foram produzidas amostras apenas com a matriz nanoporosa, com a matriz nanoporosa mais os nanofios de Ni e com a matriz nanoporosa mais os nanofios de Ni recoberto pelo filme de FeRh. A esta última constituição daremos os nomes de S500 e S600tt, de acordo com a temperatura de deposição do filme de FeRh, respectivamente 525 e 600 °C. As demais amostras serão chamadas ao longo do texto simplesmente de matriz nanoporosa ou de nanofios de Ni.

Na fig. 4.2 é apresentada uma figura esquemática da geometria das amostras, juntamente das definições de orientação para as medidas magnéticas, onde foi adotado o plano do filme como a direção de referência, sendo chamado, assim, as direções de paralelo e perpendicular, ao plano do filme. Nesta figura os valores apresentados são de referência para a ordem de grandeza de cada componente.

Figura 4.2: Representação esquemática da amostra composta por um filme de FeRh depositado em substrato composto por uma matriz de Al_2O_3 com nanofios de Ni. Valores apresentados servem como ordem de grandeza de cada componente.

4.2 Análises Estruturais

4.2.1 MEV-FEG

As espessuras dos filmes de FeRh foram obtidas através de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com fonte de emissão FEG (*Field Emission Gun*) do Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT e do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica - LABMICRO, ambos da Escola Politécnica da USP. Algumas tentativas de se obter imagens de alta resolução das amostras S500 e S600tt foram feitas, porém os equipamentos utilizados não se encontravam em sua máxima capacidade de resolução, não permitindo uma análise quantitativa da estrutura das amostras. As imagens apresentadas na sequência correspondem as análises feitas no LCT.

Na fig. 4.3 são apresentadas duas imagens obtidas para a amostra S500. Em (a) é possível observar as estruturas tubulares provenientes da formação dos nanoporos. A parte brilhante acima dos nanotubos é a camada de FeRh, porém, devido a baixa resolução, não foi possível observar a divisão entre o óxido de alumínio e o filme de FeRh. Esta imagem foi obtida utilizando-se de uma fenda (rachadura) encontrada no material, sendo mostrada uma imagem da superfície da amostra em (b). Ambas as medidas foram feitas com uma incidência do feixe em aproximadamente 45° , utilizando-se da técnica de *backscattering*.

Diversas tentativas de se obter uma superfície bem definida de seção transversal foram feitas, dentre elas: bombardeamento por feixe de íons, corte com tesoura e corte com serra circular de diamante, quebra da amostra após congelamento em nitrogênio líquido. No bombardeamento a superfície ficava extremamente irregular, não permitindo uma análise detalhada. Para o corte com tesoura a tensão aplicada pela mesma deformava e quebrava toda a superfície da amostra, sendo apresentado uma imagem deste corte na fig. 4.3(c). Para o corte com serra circular as amostras foram embutidas em polímero, permitindo um corte preciso, porém observou-se que o Al, localizado na base da amostra, se espalhava por toda a seção transversal, sobrepondo qualquer possível característica estrutural contida ali, ocorrendo o mesmo quando feito um polimento na amostra com pasta de diamante. A última tentativa consistiu em quebrar a amostra após o congelamento em nitrogênio líquido. Para isto a amostra foi completamente mergulhada no líquido e esperado alguns minutos para a tentativa de quebra, porém a amostra se mostrou extremamente dúctil, não havendo a fratura desejada.

Uma vez cientes das dificuldades, as espessuras dos filmes foram tomadas de acordo com medidas feitas em filmes de FeRh depositados sobre Si. Estas amostras foram produzidas simultaneamente com as amostras S500 e S600tt, respectivamente, o que nos permitiu

(a)

(b)

(c)

Figura 4.3: Medidas de MEV-FEG da amostra S500. (a) Formação dos nanoporos na matriz de alumina recobertos com filme de FeRh. (b) Imagem da superfície da amostra mostrando as fissuras superficiais utilizadas para a obtenção da imagem em (a). (c) Imagem da superfície da seção transversal da amostra após um corte feito com tesoura.

fazer a correlação entre os filmes de FeRh depositados. As amostras sobre Si serão apresentadas como Si500 e Si600tt, representando o número a temperatura de deposição do FeRh, como nas amostras S500 e S600tt.

Na fig. 4.4 são apresentadas as medidas de seção transversal das amostras (a) Si500 e (b) Si600tt. Os valores adotados como espessura foi a média das quatro medidas apresentadas nas imagens, obtendo-se $0,38(1) \mu\text{m}$ para a amostra S500 e $0,23(1) \mu\text{m}$ para a amostra S600tt.

Medidas de MEV foram feitas para outros substratos, produzidos sob as mesmas con-

(a)

(b)

Figura 4.4: Medidas de MEV-FEG das seções transversais das amostras (a) Si500 e (b) Si600tt.

dições experimentais que os utilizados nesta tese, sendo constituídos apenas da matriz nanoporosa de alumina e dos nanofios de Ni, com recobrimento de Nb para proteção. As imagens obtidas são apresentadas na fig. 4.5. Em (a) e (b) mostra-se medidas de seção

transversal dos substratos, evidenciando-se a formação dos nanofios de Ni, parte escura, dentro dos nanoporos. Observa-se uma não uniformidade com relação ao comprimento dos nanofios, sendo este relacionado a quebra dos mesmos devido o processo de fratura do substrato para obtenção da seção transversal. Os valores apresentados em (b) mostram uma espessura da ordem de $\sim 3 \mu\text{m}$ da membrana e um comprimento máximo dos nanofios de $\sim 1,4 \mu\text{m}$.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.5: Medidas de MEV-FEG para outro substrato produzido do mesmo modo que os utilizados nesta tese. Em (a) são apresentadas duas medidas de referência, mostrando-se a espessura total do substrato e a medida máxima dos nanofios. Em (b) observa-se os nanofios de Ni (parte escura) preenchendo parcialmente os nanoporos. Em (c) é apresentada a formação da superfície dos nanoporos quando recobertos com Nb.

4.2.2 RBS

As composições dos filmes e a análise morfológica das amostras foram feitas através de análises via RBS em colaboração com o grupo de pesquisa do LAMFI. Deste modo, esta seção será focada na apresentação dos resultados e na dificuldade de se medir as amostras baseadas em uma matriz nanoporosa com nanofios.

Uma limitação instrumental apresentada pelo RBS está no diâmetro do feixe iônico incidente (colimado em 1,8 mm) que é extremamente maior que o diâmetro dos nanofios, sendo este apresentado, apenas em caráter visual, na fig. 4.6(a). Esta resolução implica que os íons, ao passarem pelo filme de FeRh, atinjam uma região com Ni, em forma de nanofios, Al_2O_3 , ao redor dos nanofios, e Al, nas regiões que não foram oxidadas, sendo detectada toda esta região ao mesmo tempo. Na fig. 4.6(b) é apresentada uma imagem, meramente ilustrativa, dos detalhes da seção lateral da amostra, mostrando todos os elementos que compõe a mesma, com o feixe iônico incidente. Dado isto, estas limitações se estendem na simulação dos dados experimentais, onde deve-se reproduzir a amostra através de camadas uniformes, compostas por um ou mais elementos químicos. Deste modo, por exemplo, a camada em que há nanofios de Ni será simulada como uma camada constituída por uma liga de Al, O e Ni.

Figura 4.6: Desenho representativo e fora de escala do: (a) feixe iônico de seção circular incidindo sobre a matriz de nanofios; (b) uma imagem em detalhes da seção lateral da amostra com o feixe iônico incidente.

Conscientes destas limitações, as análises foram feitas em duas etapas. A primeira consistiu em analisarmos as duas amostras de FeRh depositadas sobre Si, focando na composição do filme de FeRh. A segunda etapa consistiu em analisarmos as amostras S500 e S600tt, propriamente ditas, porém com o viés de obtermos um perfil da distribuição dos elementos químicos em função da espessura em cada amostra. Nas figuras 4.8 (a) e (b) são apresentados os valores experimentais das amostras Si500 e Si600tt, respectiva-

mente, juntamente das respectivas simulações. Os dados apresentados correspondem a dois detectores, localizados em 170° e 120° .

Nas figuras 4.8 (a) e (b) são apresentados os perfis de profundidade de cada elemento químico que constitui as amostras. A profundidade é dada em TFUⁱⁱ, equivalente a 10^{15} átomos/cm², sendo zero a superfície da amostra. No eixo y é dada as concentrações de cada elemento em função da profundidade na amostra. Cada segmento de reta corresponde a uma camada simulada.

Deste modo, a partir dos gráficos apresentados, as simulações corresponderam a uma composição média de 41(2)% de Fe e 59(3)% de Rh na amostra Si500. Já para a amostra Si600tt foi obtida uma composição média de 43(2)% de Fe e 57(3)% de Rh.

Uma vez utilizada as amostras de referência para o filme de FeRh, analisamos os dados de RBS para as amostras S500 e S600tt, as quais seguem na fig. 4.9 (a) e (b), respectivamente. Para tentarmos simular a estrutura das nossas amostras foram utilizadas 13 camadas ao todo. Para a criação de todas estas camadas inicialmente criou-se uma camada de FeRh, outra de O, Ni e Al e uma última apenas de Al. Rodou-se a primeira simulação até se obter estabilidade no fator de erro da simulação, seguindo-se pela criação de camadas de interface, acrescentando-se uma camada constituída de Fe, Rh, O, Ni e Al e outra de O e Al, além de uma camada superficial constituída por Fe, Rh e O. As demais criações de camadas constituíram na divisão das camadas mais espessas em duas camadas. A cada criação ou divisão de uma camada a simulação era reiniciada, sempre se esperando pela estabilidade para se fazer novas alterações. O limite no número de camadas se obteve quando, ao se dividir uma camada, houve um aumento no erro da simulação ao invés de diminuir, concluindo-se a simulação com o menor erro mensurado.

Observando o perfil de concentração em função da espessura das amostras S500 e S600tt, fig. 4.10 (a) e (b), respectivamente, é possível descrever, qualitativamente, a morfologia da amostra. Partindo da base da amostra, uma folha de Al, obtém-se logo acima uma camada de alumina. Seguindo-se surgem camadas nas quais aparecem o elemento Ni, sendo estas vinculadas a formação dos nanoporos preenchidos com Ni, formando-se os respectivos nanofios. Dando continuidade aparece uma camada composta apenas por Al e O, não sendo observado os elementos Ni, Fe ou Rh, sugerindo haver uma faixa em que os nanoporos estão vazios (havendo vácuo). A próxima camada observada apresenta os elementos Al, O, Fe e Rh, sugerindo que esta camada ainda pertence a matriz nanoporosa e que os nanoporos foram preenchidos com a liga de FeRh, porém, como observada na camada anterior, o FeRh não deve estar em contato direto com os nanofios de Ni, uma vez que há uma camada com nanoporos vazios. O perfil da amostra encerra-se com camadas

ⁱⁱDo inglês *Thin Film Unit*

constituídas por Fe, Rh e O, definindo-se o filme de FeRh.

A quantidade (massa) de Ni existente nas amostras é extremamente inferior a dos outros componentes, tornando a simulação deste elemento muito difícil. Deste modo, para obtermos qual a ordem de grandeza dos tamanhos dos nanofios de Ni foram utilizadas as camadas nas quais havia elemento Ni adicionado aos elementos Al e O. Deste modo, utilizando apenas a densidade da alumina para obtenção da espessura, chega-se a um valor de $\sim 2 \mu\text{m}$, podendo este valor ser associado ao comprimento dos nanofios. Esta ordem de grandeza foi obtida para ambas as amostras, S500 e S600tt.

Os resultados obtidos pela técnica de RBS permitiu que obtvêssemos um perfil estrutural das amostras, dado através da concentração de cada elemento químico em função da espessura. Com tal perfil foi possível obter a ordem de grandeza dos componentes da amostra, dando validade a técnica e aos procedimentos utilizados, mesmo sob as condições limitantes existentes, tanto experimentais quanto de simulações.

(a)

(b)

Figura 4.7: Medidas de RBS com as respectivas curvas de ajustes para detecções em 170° e 120°. Em (a) os dados da amostra Si500 e em (b) da amostra Si600tt – FeRh depositado sobre Si.

(a)

(b)

Figura 4.8: Perfis de composição de cada elemento químico em função da espessura na amostra. Em (a) os dados da amostra Si500 e em (b) da amostra Si600tt – FeRh sobre Si.

(a)

(b)

Figura 4.9: Medidas de RBS com as respectivas curvas de ajustes para detecções em 170° e 120° . Em (a) os dados da amostra S500 e em (b) da amostra S600tt.

(a)

(b)

Figura 4.10: Perfis de composição de cada elemento químico em função da espessura na amostra. Em (a) os dados da amostra S500 e em (b) da amostra S600tt.

4.2.3 Raios X

A obtenção e análise das estruturas cristalinas das amostras foram feitas em colaboração com o grupo de pesquisa do Laboratório de Cristalografia do IFUSP. Para tal foram feitas difrações de raios X na geometria $\theta - 2\theta$, iniciando-se a medida em 25° e finalizando em 105° , a um passo de $0,02^\circ$ com um tempo de contagem de 1 s/passos, permanecendo a amostra girando a uma velocidade de 60 rpm por todo o processo de medida. Todas as medidas foram feitas com as amostras ainda virgens, ou seja, antes delas serem submetidas a transições de fase ou aplicação de campo magnético.

Na fig. 4.11 é apresentado em (a) os difratogramas da matriz nanoporosa e da matriz nanoporosa com nanofios de Ni (Matriz + Ni) e em (b) os difratogramas das amostras S500 e S600tt. Devido à forte intensidade do espalhamento gerado pelo Al, todos os picos deste estão duplicados, sendo estes ocasionados pela radiação K_{α_1} e K_{α_2} da fonte de Cu, inclusive para o pico (200) é observado um pico ocasionado pela radiação K_{β} . Na tabela 4.1 são apresentados os valores para os elementos Al, Ni e os valores da fase γ do FeRh. Da figura (b) observa-se um pequeno pico em $2\theta \sim 41^\circ$, indexado como $\text{Ni}_{\text{hexagonal}}(002)$, o qual pertence a uma rede hcpⁱⁱⁱ, enquanto os picos principais pertencentes à rede cúbica devem estar sobrepostos pelos picos FeRh(001) e Al(220). Apenas no difratograma da amostra S500 é possível observar um pico referente a orientação (200) dos nanofios Ni. Usualmente o Ni apresenta uma rede cristalina tipo fcc^{iv} e apresenta uma transição de fase da rede hcp para a fcc em aproximadamente 420°C quando o Ni encontrado em pó [55]. Neste caso os fios de Ni nanodimensionados estabilizaram a rede hcp, sendo este também apresentado em outros trabalhos [56].

Tabela 4.1: Valores de parâmetros de rede obtidos para os elementos Al, γFeRh , Ni e Ni fase hexagonal para as amostras S500 e S600tt.

Amostra	Parâmetros de Rede [Å]			
	Al	γFeRh	Ni	$\text{Ni}_{\text{hexagonal}}$
S500	4,048(3)	3,776(8)	—	4,35(1)
S600tt	4,047(3)	3,774(4)	3,532(7)	4,35(1)

Os picos de difração da liga de FeRh foram indexados como (100), (110), (111), (210), (220), (310) e (222), os quais são planos da estrutura cristalina tipo CsCl, indicando uma formação estrutural policristalina. A rede cristalina é formada por duas redes cúbicas simples, uma constituída por elementos de Fe e outra de Rh, porém posicionadas de modo ao átomo de um elemento ser o átomo central da rede do outro elemento, como apresentada na fig. 4.12.

ⁱⁱⁱCristalina hexagonal compacta (do inglês *hexagonal close packed*).

^{iv}Cúbica de face centrada (do inglês *face centered cubic*).

Para a amostra S600tt foram observados picos de espalhamento do FeRh duplicados enquanto para a amostra S500 os picos são simples. Na fig. 4.13 são apresentados os picos de espalhamento do FeRh (100) em (a) e (110) em (b). Uma configuração de duas fases cristalinas na formação do filme de FeRh foi observada em nosso grupo anteriormente, no trabalho de Kumar et al. [57], onde foi feita uma correlação entre a composição e o parâmetro de rede do filme de FeRh quando depositado sobre Si. As duas fases cristalinas observadas são atribuídas as fases α' -FeRh e α'' -FeRh, sendo a primeira a fase ferromag-

(a)

(b)

Figura 4.11: Em (a) os difratogramas da matriz nanoporosa e da matriz nanoporosa com nanofios de Ni (Matriz + Ni) e em (b) os difratogramas das amostras S500 e S600tt.

Figura 4.12: Imagem representativa das células tipo cúbica simples do Fe e do Rh formando a rede cristalina bcc da liga de FeRh.

nética e a segunda antiferromagnética. Esta configuração ocorre uma vez que as medidas de XRD foram executadas em temperatura ambiente, sendo esta, por sua vez, suficiente para que possa ocorrer a coexistência de fases.

O comportamento da liga de FeRh, quando depositada sobre Si, apresentou o mesmo comportamento que quando depositada sobre a matriz de alumina, sendo observados picos duplos para a amostra Si600tt e apenas picos simples para a amostra Si500. Os valores dos parâmetros de rede estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de parâmetros de rede obtidos para a liga de FeRh nas amostras S500, S600tt, Si500, Si600tt.

Amostra	Parâmetros de Rede [Å]		Tensão
	α' -FeRh	α'' -FeRh	
S500	—	2,971(4)	-0,41%
S600tt	2,998(8)	2,988(4)	0,50%
Si500	—	2,977(4)	-0,20%
Si600tt	2,992(4)	2,983(4)	0,30%

Uma vez conhecido os valores dos parâmetros de rede de cada amostra, foi possível calcular a tensão a qual cada estrutura cristalina estava submetida, também apresentados na tabela 4.2. Para isso fez-se uso da eq. 4.1. Como parâmetro parâmetro de rede da amostra *bulk* utilizou-se 2,983 Å [22]. Para as amostras S600tt e Si600tt foram calculados valores positivos de tensão, enquanto para as amostras S500 e Si500 foram calculados valores negativos, estando os filmes submetidos a condições inversas de tensões.

$$\text{Tensão} = \frac{a - a_{\text{bulk}}}{a_{\text{bulk}}} \quad (4.1)$$

Figura 4.13: Em destaque os picos (a) (100) e (b) (110) do FeRh, para ambas as amostras S500 e S600tt, apresetando-se os picos simples e duplos obtidos nas respectivas amostras.

Os efeitos das diferentes temperaturas de deposição, juntamente com o tratamento térmico, são observados não só nos diferentes parâmetros de rede obtidos para cada amostra, mas também na presença de um sistema bifásico nas amostras depositadas em temperatura mais elevada. Também é observado uma inversão no comportamento da tensão que atua em cada filme. Para deposições em temperatura mais baixa uma tensão de compressão sob a rede é observada, apresentando a amostra um parâmetro de rede menor que o da amostra tipo *bulk*. Já para a deposição em temperatura mais elevada há uma inversão da tensão, levando as amostras a apresentarem um parâmetro de rede maior que da amostra tipo *bulk*. Estes resultados evidenciam a influência da temperatura de deposição e tratamento térmico na formação das redes cristalinas do FeRh.

4.3 Caracterização Magnética

Esta seção será dedicada a apresentação do comportamento magnético das amostras. Medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado serão apresentadas mostrando a correlação entre os nanofios de Ni e o filme de FeRh. As medidas foram feitas em duas temperaturas, 120 e 450 K, onde o FeRh se encontra AFM e FM, respectivamente, e nas duas orientações definidas, paralelo e perpendicular ao plano do filme. Posteriormente serão apresentadas medidas de aquecimento, magnetização em função da temperatura, sob diferentes estados de magnetização inicial dos nanofios de Ni. A seção se encerrará com medidas de magnetização em função da temperatura sob um campo magnético intenso.

4.3.1 Magnetização em Função do Campo Magnético Externo

Medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado foram efetuadas em 120 e 450 K, nas duas direções definidas, paralela e perpendicular ao plano do filme. Os valores apresentados serão os do momento magnético total apresentado pela amostra, havendo componentes de magnetização tanto dos nanofios de Ni quanto do filme de FeRh. Apenas serão apresentados os gráficos referentes as amostras S500 e S600tt, porém as mesmas medidas foram executadas para amostras com as seguintes composições: FeRh sobre substrato de Si; nanofios de Ni matriz nanoporosa de alumina; filme de FeRh depositado sobre matriz nanoporosa de alumina sem nanofios de Ni.

Na fig. 4.14 são apresentadas as medidas em cada direção de medida para a amostra nas temperaturas (a) 120 K e (b) 450 K. As medidas para a amostra S600tt são apresentadas na fig. 4.15. Para ambas as amostras observou-se um efeito do campo desmagnetizante do filme quando medido em 450 K na direção perpendicular ao plano do filme. Esta componente foi observada em todas as amostras que continham filmes de FeRh, porém, devido às limitações de intensidade de campo magnético gerado pelo VSM, não foi possível atingirmos a região de saturação das amostras. Nas medidas em 120 K o FeRh apresenta um comportamento AFM, o qual não apresenta sinal magnético resultante, porém não é o observado. O comportamento histerético obtido é proveniente de fases FM metaestáveis em baixas temperaturas, as quais não transitaram para a fase AFM. Este comportamento foi relatado para filmes finos de FeRh depositados sobre MgO, onde a presença de uma estrutura tipo ilha é relatada, sendo esta composta por uma fase FM aprisionada na fase AFM [58].

Para as medidas na direção paralela ao plano do filme, uma vez que foi atingida a condição de saturação das amostras em ambas as temperaturas, foi possível, utilizando-se das curvas

Figura 4.14: Medidas de momento magnético em função de campo magnético aplicado para a amostra S500. Medidas efetuadas paralela e perpendicular ao plano do filme. Medida efetuada em (a) 120 K e em (b) 450 K

(a)

(b)

Figura 4.15: Medidas de momento magnético em função de campo magnético aplicado para a amostra S600tt. Medidas efetuadas paralela e perpendicular ao plano do filme. Medida efetuada em (a) 120 K e em (b) 450 K

de magnetização de amostras contendo apenas nanofios de Ni e alumina, subtrair os valores de magnetização provenientes destes materiais da magnetização total das amostras S500 e S600tt, obtendo-se os valores de magnetização específica de saturação do FeRh. Os valores calculados são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores de magnetização específica de saturação da liga de FeRh obtidos na direção paralela ao plano do filme.

Amostra	Magnetização Específica [emu g ⁻¹]	
	T = 120 K	T = 450 K
S500	15,8(8)	59(3)
S600tt	3,6(2)	82(4)

Os valores de campo coercivo estão apresentados em duas tabelas. Na tabela 4.4 se encontram os valores para as amostras cujo o FeRh foi depositado em 525 °C, sendo apresentado os valores para a amostra completa com os nanofios de Ni na matriz nanoporosa de alumina cobertos com o filme de FeRh (alumina + Ni + FeRh), para a amostra sem os nanofios de Ni (alumina + FeRh), para a o FeRh sobre Si (Si + FeRh) e, por comparação, os valores para os nanofios de Ni. Já para o FeRh depositado em 600 °C mais tratamento térmico os valores estão apresentados na tabela 4.5.

Analizando os valores de campo coercivo, quando medido na direção paralela ao plano do filme, observa-se que os nanofios de Ni apresentam uma pequena queda nos valores quando medidos em alta temperatura comparado com a baixa. Para as amostras S500 e S600tt (ambas as amostras nas tabelas: Alumina + Ni + FeRh) o mesmo fenômeno ocorre, porém de maneira mais intensa, onde a presença do filme de FeRh sobrepõe o sinal magnético

Tabela 4.4: Valores de campos coercivos para as amostras cujo o filme de FeRh foi depositado em 525 °C.

Amostra	Paralelo [Oe] (± 5)		Perpendicular [Oe] (± 5)	
	120 K	450 K	120 K	450 K
Nanofios Ni	297	223	706	918
Alumina + Ni + FeRh	305	113	401	672
Si + FeRh	490	90	376	145
Alumina + FeRh	400	175	465	218

Tabela 4.5: Valores de campos coercivos para as amostras cujo o filme de FeRh foi depositado em 600 °C mais tratamento térmico.

Amostra	Paralelo [Oe] (± 5)		Perpendicular [Oe] (± 5)	
	120 K	450 K	120 K	450 K
Nanofios Ni	297	223	706	918
Alumina + Ni + FeRh	366	135	816	866
Si + FeRh	286	49	381	286

Figura 4.16: Dependência térmica das coercividades axial (■) e na direção do eixo principal dos nanofios (▲). Fonte: [64]

dos nanofios de Ni, apresentando um claro comportamento magnético mais duro quando a liga se encontra na fase majoritariamente AFM e um comportamento magnético mais mole quando na fase majoritariamente FM. O maior campo coercivo obtido em baixas temperaturas se dá por se tratar de uma amostra heterogênea, onde há uma distribuição de direções nas quais ocorrem o acoplamento entre as fases FM (metaestável) e AFM, resultando num incremento do campo coercivo [59, 60], diferentemente de acoplamentos altamente orientados que resultam no fenômeno de *exchange-bias* [61, 62].

Analisando os valores de campo coercivo para as medidas feitas de maneira perpendicular ao plano do filme, estes aumentam com o incremento da temperatura, sendo observado este comportamento tanto para os nanofios de Ni como para as amostras S500 e S600tt, porém, quando o filme não está na presença de nanofios de Ni ocorre uma diminuição do campo coercivo, do mesmo modo que nas medidas paralelas ao plano do filme. O incremento do campo coercivo já foi relatado em nanofios de Ni, como apresentado na fig. 4.16, estando diretamente relacionado com os efeitos de magnetoestrição [63]. Uma vez que o incremento do campo coercivo só ocorreu nas amostras com nanofios de Ni, sugere-se a existência de um acoplamento entre os nanofios de Ni e o filme de FeRh dado pela tensão existente entre os nanofios e alumina, propagando-se até o filme, intensificando os efeitos de magnetoestrição no filme.

4.3.2 Influência dos Nanofios de Ni sobre o filme de FeRh

Esta subseção será dedicada reforçar o motivo da escolha da utilização dos nanofios de Ni como base para o crescimento do filme de FeRh. Para isso serão comparados os comportamentos do FeRh depositado sobre a matriz nanoporosa com nanofios com o depositado sobre substrato de Si.

Figura 4.17: Em (a) e (b) são apresentadas as direções de campo magnético aplicado na amostra para obtenção da magnetização remanente. Em (c) é apresentada a definição do ângulo de medida θ e o ângulo ϕ_o formado entre a magnetização remanente e o plano do filme.

Medidas de magnetização remanente, obtida apenas em $\theta_o = 0$, em função do eixo de rotação da amostra θ foram feitas em 120 e 450 K. O procedimento de medida consistiu em deixar a amostra nas condições de remanência perpendicular e paralelo ao plano do filme e fazer uma varredura em função do ângulo, com campo externo nulo, como apresentado na fig. 4.17. Foi definido o plano do filme como ângulo zero, como apresentado em (c). Estas medidas foram feitas em 120 e 450 K, temperaturas onde o FeRh se encontrava majoritariamente AFM e FM, respectivamente.

Na fig. 4.18 é apresentada a medida para amostra S500 em 120 K. Observa-se uma fase de 90° entre as medidas feitas de modo paralelo e perpendicular ao plano do filme. Esta fase de 90° também é observada quando medido em 450 K. Os valores foram normalizados em função do maior valor obtido durante o ciclo de medidas. Na fig. 4.19 são apresentados os valores medidos para as amostras S500, S600tt, Si500 e Si600tt, nas duas direções, paralela e perpendicular, e nas temperaturas 120 e 450 K.

Figura 4.18: Valores de magnetização remanente em função do ângulo para a amostra S500 medidos de modo paralelo e perpendicular ao plano do filme em 120 K.

Como complemento aos pontos experimentais, ajustes de uma função cosseno, dada pela equação 4.2 foram feitos, sendo apresentados na tabela 4.6 os valores das fases ϕ_o . Pela nossa definição, no caso ideal, deveria ser observado $\phi_o = 0^\circ$ quando deixada a remanência na direção do plano do filme e $\phi_o = 90^\circ$ quando deixada a remanência na direção perpendicular ao plano.

$$f(\theta) = \cos(\theta + \phi_o) \quad (4.2)$$

Observando-se os gráficos e a tabela 4.6 é nítida a diferença de comportamento das remanências perpendiculares quando comparadas as amostras com filme depositado sobre a matriz com nanofios e com filme depositado sobre Si. Analisando os valores apresentados pelas amostras Si500 e Si600tt observa-se uma forte anisotropia de forma em ambas as amostras. Quando a liga de FeRh se encontra majoritariamente na fase AFM (120 K), ao deixar as amostras com remanência perpendicular obtém-se uma remanência em ângulos muito distintos de $\pm 90^\circ$, havendo um redirecionamento da magnetização em direção ao plano do filme. A forte anisotropia de forma é evidenciada quando a liga de FeRh se encontra majoritariamente na fase FM (450 K), uma vez que a magnetização remanente perpendicular se torna paralela, observando-se a mesma fase em ambas as direções de

remanência.

Observando agora os valores apresentados pelas amostras S500 e S600tt, a remanência perpendicular se encontra na condição quase ideal, tanto em baixas temperaturas como em altas. Este resultado nos mostra a importância dos nanofios de Ni com relação a magnetização remanente da amostra, onde a anisotropia de forma dos nanofios, a qual é perpendicular a do filme, prevalece, travando a magnetização na direção perpendicular ao filme.

Figura 4.19: Curvas de magnetização remanente em função do ângulo para as amostras com o filme depositado sobre a matriz com nanofios de Ni, S500 e S600tt, e depositado sobre Si, Si500 e S600tt.

Tabela 4.6: Valores da fase ϕ_o ajustados a partir da figura 4.19.

Amostra	Paralelo		Perpendicular	
	120 K	450 K	120 K	450 K
S500	-5,4(3)°	-0,9(2)°	89,7(3)°	87,9(5)°
S600tt	-1,1(2)°	0,6(2)°	86,5(3)°	86,2(5)°
Si500	-2,3(3)°	-3,7(3)°	-40,6(4)°	-3,4(3)°
Si600tt	-1,1(4)°	-1,0(4)°	-23,4(4)°	-0,4(4)°

4.3.3 Influência dos Nanofios na Transição de Fase

As medidas de transições de fase foram efetuadas sob diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni. Definimos três condições de magnetização (estados iniciais) as quais chamamos de magnetização remanente positiva MR(+), magnetização remanente negativa MR(-) e desmagnetização ac. Na fig. 4.20 estão representadas de maneira esquemática as condições de magnetização remanentes dos nanofios.

Figura 4.20: Representação esquemática dos estados de magnetização dos nanofios de Ni. Em (a) a condição de magnetização remanente positiva MR(+) e em (b) a condição de magnetização remanente negativa MR(-).

Todas as condições de magnetização dos nanofios foram obtidas em 120 K, sendo os nanofios deixados nestas condições imediatamente antes de se iniciar as medidas de magnetização em função da temperatura. Para se obter as condições MR(+) e MR(-) aplicou-se um campo magnético na direção perpendicular ao plano do filme (*fora do plano*), de intensidade suficiente para saturar os nanofios, em nosso caso 11 kOe, e posteriormente o campo foi retirado para deixar os nanofios na condição de remanência, diferenciando MR(+) de MR(-) pelo sentido do campo aplicado. Para MR(+) as linhas de campo “entram” pelos nanofios e saiam pelo filme, enquanto que para MR(-) as linhas entravam pelo filme e saiam pelos nanofios. Já o processo de desmagnetização ac consiste em aplicar um campo máximo H_0 , suficiente para saturar a amostra e prosseguir aplicando campos em direções opostas porém com intensidades menores ($|H_0| > |H_1| > |H_2| > |H_3| > \dots$), como apresentada na fig. 4.21 (a). Deste modo a magnetização total da amostra vai diminuindo até se obter uma resultante nula. Em nosso processo de desmagnetização foi utilizado um passo ($|H_0| - |H_1|$) de 100 Oe, sendo apresentado na fig. 4.21 (b) os valores de momento magnético da amostra S500 para campos $|H| < 1000$ Oe.

Como o interesse das medidas se encontra na transição de fase magnetoestrutural do filme de FeRh, todas as medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas na direção preferencial do filme (direção *no plano*), ou seja, perpendicular as condições de

Figura 4.21: Em (a) uma representação esquemática de uma desmagnetização tipo ac e em (b) o sinal magnético da amostra S500 sob um processo de desmagnetização ac, apresentando-se $|H| < 1000$ Oe.

magnetização dos nanofios. Uma vez deixados os nanofios de Ni em suas respectivas condições de magnetização, a amostra era rotacionada em 90° e um campo magnético de intensidade baixa era aplicado, no caso $H = 25$ Oe. Este campo magnético foi aplicado com o objetivo de proporcionar um sentido preferencial para a magnetização resultante proveniente da transição da fase AFM para a fase FM no decorrer do aquecimento. Concluída esta etapa iniciava-se o procedimento de medida variando-se a temperatura numa rampa de $\sim 1,7$ K/min.

Para podermos filtrar apenas o sinal magnético do filme de FeRh foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra que contém apenas os nanofios de Ni na matriz nanoporosa. Para as medidas os nanofios de Ni foram deixados nas mesmas condições de magnetização que as definidas anteriormente. Na fig. 4.22 são apresentados os valores de momento magnético em função da temperatura obtidos para a condição de magnetização MR(+) dos nanofios. As medidas foram feitas variando-se a temperatura entre 120 e 450 K. Os valores obtidos na condição MR(−) sobrepuseram os de MR(+), não havendo necessidade de apresentá-los. Os valores apresentam uma forte flutuação, porém deve-se atentar que estas ocorrem numa faixa de valores em torno de $10 \mu\text{emu}$, que é um sinal extremamente baixo comparado ao sinal medido para as amostras S500 e S600tt, que serão apresentados posteriormente. A dependência do momento magnético com a temperatura pôde ser ajustada a uma função quadrática do tipo $f(x) = ax^2 + bx + c$, permitindo que os sinal magnético dos nanofios fosse facilmente subtraídos das amostras S500 e S600tt. A curva ajustada encontra-se em vermelho no gráfico.

Uma vez caracterizada a curva de magnetização em função da temperatura dos nanofios

Figura 4.22: Medida de magnetização em função da temperatura dos nanofios de Ni na matriz nanoporosa. Medida feita com os nanofios na condição MR(+).

de Ni, foram feitas as medidas para as amostras S500 e S600tt. Para se minimizar os tempos de execução das medidas, as curvas para a amostra S500 iniciaram em 120 K enquanto para a amostra S600tt em 200 K, porém em ambas as amostras as condições de magnetização dos nanofios de Ni foram obtidas em 120 K. Para ambas as amostras as curvas foram finalizadas em 450 K. Os valores de magnetização específica do FeRh, para estas medidas, estão apresentados na fig. 4.23.

Para a amostra S500 as diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni resultaram em três diferentes respostas da transição de fase magnetoestrutural do filme de FeRh, podendo-se observar, de forma evidente, valores distintos de magnetização após a transição da fase AFM para a fase FM (região de altas temperaturas). Os valores de magnetização específica obtidos em 450 K e os valores das temperaturas críticas, para cada condição de magnetização dos nanofios se encontram na tabela 4.7. Definimos neste trabalho a temperatura crítica de transição T_C como sendo o ponto de máximo da primeira derivada da magnetização com relação à temperatura. Observa-se também diferentes temperaturas nas quais as transições de fase se iniciam, porém esta análise será melhor detalhada ao analisarmos as transições via nucleação e razão de propagação dos domínios magnéticos.

Com relação aos resultados apresentados pela amostra S600tt, estes apresentam comportamentos distintos dos apresentados pela amostra S500, porém apresentam comportamentos similares quando comparadas as condições de magnetização MR(+) e MR(−) dos nanofios de Ni. Obteve-se para a condição MR(+) uma $T_C = 379(1)$ K e para a condição MR(−) uma $T_C = 381(1)$ K. Com relação ao valor de magnetização em altas temperaturas, onde

Tabela 4.7: Valores das temperaturas críticas e da magnetização específica em 450 K obtidos para a amostra S500.

Mag. Nanofios Ni	T_C [K]	σ em 450 K [emu g ⁻¹]
MR(+)	356(1)	18,8(1)
Desmag. ac	358(1)	17,7(1)
MR(-)	360(1)	15,2(1)

o FeRh se encontra majoritariamente na fase FM, os valores foram os mesmos para ambas as condições, apresentando uma magnetização específica de 12,7 emu g⁻¹ em 450 K. Uma distinção entre as curvas é observado em baixas temperaturas, na região onde o FeRh se encontra majoritariamente na fase AFM, porém esta variação está associada a uma variação no alinhamento da amostra e não a um comportamento magnético distinto em cada caso.

Uma comparação importante de se fazer entre as amostras S500 e S600tt é com relação as temperaturas críticas de transição. Para simplificar a comparação vamos utilizar a média das temperaturas críticas obtidas a partir das diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni para cada amostra. Deste modo, temos para a amostra S500 $\langle T_C \rangle = 358$ K e para a amostra S600tt $\langle T_C \rangle = 380$ K, havendo assim uma variação média de 22 K entre as temperaturas críticas de transição. Este comportamento era esperado, uma vez que

Figura 4.23: Medidas de magnetização específica em função da temperatura medidas para as amostras S500 e S600tt sob diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni.

a liga de FeRh, quando depositada em temperaturas mais elevadas, apresenta transições de fase com temperatura crítica mais alta que quando depositada em temperaturas mais baixas. Este fenômeno já foi observado em filmes de FeRh antes depositados em nosso equipamento, porém em substratos de MgO, estando vinculado a T_C em temperaturas mais baixas à presença de tensões ocasionadas pela deposição em temperatura mais baixa. Na fig. 4.24 segue um exemplo dos diferentes ciclos térmicos obtidos a partir de distintas temperaturas de deposição, onde a amostra 1B (azul) foi depositada em 525 °C e a amostra 2B (vermelho) em 640 °C.

Figura 4.24: Ciclos térmicos medidos para filmes de FeRh depositados sobre MgO a 525 °C (1B - azul) e a 640 °C (2B - vermelho). Fonte: [10]

Agora vamos passar a analisar as derivas das curvas de transição de fase. Para exemplificar os valores das derivadas e os respectivos ajustes das distribuições gaussianas, na fig. 4.25 é apresentada a derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S500 na condição MR(−) dos nanofios de Ni, juntamente da curva ajustada (vermelho) e a divisão da mesma como a somatória da distribuição de nucleações (verde) com a distribuição das razões de propagação dos domínios magnéticos (azul), de acordo com a equação 2.4.

Deste modo, a análise das amostras será feita baseando-se nos ajustes do modelo utilizado. Na fig. 4.26 são apresentados os ajustes para a amostra S500. As curvas de distribuição localizadas nas temperaturas menores (linhas contínuas) se referem aos mecanismos de nucleações da transição de fase, enquanto as curvas de distribuição localizadas nas temperaturas mais elevadas (linhas tracejadas) se referem aos mecanismos de propagação dos domínios magnéticos. Na tabela 4.8 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes, correspondendo o índice 1 às distribuições dos fenômenos de nucleação e o índice 2 aos de propagação dos domínios magnéticos.

Figura 4.25: Curva de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S500 na condição MR(-) dos nanofios de Ni, juntamente da curva ajustada (vermelho) e a divisão da mesma como a somatória dos fenômenos de nucleação (verde) e das razões de propagação dos domínios magnéticos (azul).

Os efeitos das diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni podem ser observados através dos deslocamentos das curvas de distribuição, ocorrendo de maneira mais intensa com as distribuições referentes aos fenômenos de nucleação. Comparando os valores de T_{nuc} é observado um deslocamento de 339 para 328 K quando nas condições MR(-) e MR(+), respectivamente, sugerindo que a condição MR(+) favorece a fase FM, resultando numa transição de fase em temperaturas mais baixas. O deslocamento para temperaturas mais baixas é acompanhado de um incremento na largura das distribuições, resultando numa maior extensão de temperaturas no qual o fenômeno ocorre.

Ao se comparar os fenômenos de nucleação e de razão de propagação dos domínios magnéticos observa-se que os de nucleação ocorrem de maneira pouco intensa, mas se estendem por toda a faixa de temperaturas de transição de fase. Já o fenômeno de propagação dos domínios magnéticos ocorre de maneira muito intensa e por uma pequena extensão na variação da temperatura, comparado aos de nucleações.

Na fig. 4.27 estão apresentados os ajustes das derivadas da magnetização para a amostra S600tt. Claramente observa-se um comportamento distinto do apresentado pela amostra S500, primeiramente com relação a intensidade das distribuições, havendo um maior equilíbrio por parte dos fenômenos na amostra depositada em temperatura mais elevada. Na

Figura 4.26: Ajustes das curvas de derivada das magnetizações em função da temperatura para a amostra S500. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. Linha contínua para os fenômenos de nucleações de linha pontilhada para os fenômenos de propagação dos domínios magnéticos.

tabela 4.9 são apresentados os parâmetros dos ajustes das derivadas da amostra S600tt. Nela observa-se uma dependência menos evidente dos fenômenos de transição de fase com relação as condições de magnetização dos nanofios de Ni. Para os valores de T_{nuc} observa-se uma variação de ~ 4 K e uma alteração não significativa em ΔT_{nuc} , fenômenos de nucleação, quando comparado as transições de fase nas condições de magnetização MR(+) e MR(-) dos nanofios. Porém, ao compararmos com a amostra S500, observa-se uma elevação de quase 40 K em T_{nuc} juntamente de uma diminuição de ΔT_{nuc} . Tais resultados podem ser relacionados com a maior tensão existente na amostra S500 quando comparada com a S600tt, onde a temperatura mais elevada na deposição do filme de FeRh, juntamente do tratamento térmico, resultam por favorecer o fenômeno de nucleação, caracterizando-se por ocorrer num intervalo menor de temperaturas. Porém a baixa

Tabela 4.8: Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S500. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe.

Amostra	A_{nuc} [emu g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{nuc} [K]	ΔT_{nuc} [K]	A_{prop} [emu g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{prop} [K]	ΔT_{prop} [K]
MR(-)	$0,09 \pm 0,02$	339 ± 2	33 ± 2	$0,428 \pm 0,004$	358 ± 2	11 ± 2
AC	$0,090 \pm 0,002$	332 ± 2	38 ± 2	$0,441 \pm 0,003$	357 ± 2	12 ± 2
MR(+)	$0,089 \pm 0,002$	328 ± 2	38 ± 2	$0,417 \pm 0,004$	356 ± 2	12 ± 2

Figura 4.27: Ajustes das curvas de derivada das magnetizações em função da temperatura para a amostra S600tt. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe. Linha contínua para os fenômenos de nucleações de linha pontilhada para os fenômenos de propagação dos domínios magnéticos.

temperatura de deposição do filme acaba por favorecer a formação da fase FM na liga, resultando em T_{nuc}^{S500} e T_{prop}^{S500} menores que T_{nuc}^{S600tt} .

Tabela 4.9: Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S600tt. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe.

Amostra	A_{nuc} [emu g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{nuc} [K]	ΔT_{nuc} [K]	A_{prop} [emu g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{prop} [K]	ΔT_{prop} [K]
MR(-)	$0,236 \pm 0,005$	372 ± 2	20 ± 2	$0,235 \pm 0,006$	382 ± 2	8 ± 2
MR(+)	$0,214 \pm 0,008$	368 ± 2	20 ± 2	$0,27 \pm 0,01$	380 ± 2	10 ± 2

Destaca-se aqui que uma interferência nos fenômenos de transição de fase da liga de FeRh, do modo como apresentado, não foi relatada na literatura. Como foi observado apenas uma influência mais acentuada na amostra S500, cujo o filme de FeRh foi depositado em temperatura mais baixa, também foram feitas medidas para o filme depositado sobre um substrato de Si e sobre uma matriz nanoporosa sem nanofios de Ni. Os valores de T_{nuc} , ΔT_{nuc} , T_{prop} e ΔT_{prop} , ajustados para cada amostra são apresentados na tabela 4.10. Os valores das amplitudes foram omitidos para que o foco seja mantido nas temperaturas. Analisando os valores não se observa uma variação significativa entre os parâmetros apresentados, diferentemente do que ocorre quando na presença dos nanofios de Ni. Estes resultados sugerem que os efeitos de superfície existentes entre o filme de FeRh e a ma-

triz de alumina adquiram uma componente não apenas unidirecional, mas sim de sentido preferencial quando na presença dos nanofios, como ocorre no fenômeno de *exchange-bias*, ocasionando num efeito de magnetoestrição com sentido preferencial.

Tabela 4.10: Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra S600tt. Medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 25$ Oe.

Amostra / Estado inicial	T_{nuc} [K]	ΔT_{nuc} [K]	T_{prop} [K]	ΔT_{prop} [K]
Si500				
MR(+)	354 ± 2	12 ± 2	387 ± 2	16 ± 2
AC	351 ± 2	14 ± 2	382 ± 2	14 ± 2
MR(-)	357 ± 2	19 ± 2	390 ± 2	14 ± 2
Alumina + FeRh				
MR(+)	328 ± 2	18 ± 2	357 ± 2	14 ± 2
MR(-)	330 ± 2	11 ± 2	359 ± 2	15 ± 2

4.3.4 Transições de Fase sob Campo Magnético Intenso

Uma vez caracterizadas as transições de fase magnética em função de diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni, elas foram refeitas, porém agora sob um campo magnético de 11 kOe. Este é o valor máximo de campo obtido na condição de abertura de *gap* utilizada para o criostato, porém para esta intensidade de campo todos os componentes das amostras, nanofios de Ni e filme de FeRh, se encontram magneticamente saturados, não havendo, deste modo, a possibilidade de se estudar as transições de fase sob diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni. As medidas foram efetuadas na direção do plano do filme.

Do mesmo modo que para as medidas feitas com campo aplicado de 25 Oe, medidas de momento magnético em função da temperatura foram feitas para a matriz nanoporosa com os nanofios de Ni. O resultado obtido é apresentado na fig. 4.28.

Na fig. 4.29 são apresentadas as curvas de magnetização específica do FeRh para as amostras S500 e S600tt. Os valores das temperaturas críticas de transição são apresentados na tabela 4.11. Comparando-se os valores de T_C , medidos com 11 kOe, com as médias de T_C , medidos com 25 Oe, observa-se um deslocamento ΔT_C de 20 e 18 K para as amostras S500 e S600tt, respectivamente. Este deslocamento ocorre devido a aplicação do campo magnético favorecer a transição de fase, como apresentado no diagrama de fase H vs T (fig. 2.2 (a)).

A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a dependência das temperaturas críticas em função do campo magnético, sendo apresentados os valores, em K/kOe, na mesma tabela. Para ambas as amostras o deslocamento da temperatura em função de campo

Figura 4.28: Medida de magnetização em função da temperatura dos nanofios de Ni na matriz nanoporosa com campo magnético aplicado de 11 kOe.

magnético aplicado foi maior que os valores conhecidos, apresentados na tabela, para amostras tipo *bulk* e filme. Comparando os valores entre as amostras, a amostra S500 apresentou uma maior dependência com a intensidade de campo aplicado do que a amostra S600tt, podendo este resultado se relacionar com uma tensão maior existente no filme de FeRh da amostra S500 devido a deposição em temperatura mais baixa.

Analisando as curvas de magnetização específica através de suas derivadas, obtém-se as curvas apresentadas na fig. 4.30. Os parâmetros obtidos nos ajustes encontram-se na tabela 4.12. Do mesmo modo que nas medidas com 25 Oe de campo aplicado, as distribuições referentes aos mecanismos de nucleações são mais largas que as distribuições referentes as propagações de domínios, ocorrendo por toda a região de temperaturas na qual ocorre a transição de fase. Para ambas as amostras houve um alargamento das distribuições devido o aumento na intensidade do campo magnético aplicado. Do mesmo modo que nas medidas com 25 Oe de campo aplicado, as T_1^{S500} e T_2^{S500} ocorrem abaixo de T_1^{S600tt} .

Tabela 4.11: Valores das temperaturas críticas T_C e variação da temperatura crítica para uma variação de campo de 11 kOe.

Amostra	T_C [K]	$\Delta T_C(H = 11 \text{ kOe})$ [K]	$\partial T_C / \partial H$ [K/kOe]
S500	338	-20	-1,8
S600tt	362	-18	-1,6
<i>Bulk</i>			-0,82 [29]
Filme			-1,0 [25]

Figura 4.29: Curvas de magnetização específica em função da temperatura para as amostras S500 e S600tt sob um campo magnético de 11 kOe.

Para podermos ter uma comparação normalizada entre os diferentes comportamentos apresentados por cada amostra, foram calculadas as integrais de cada distribuição e a respectiva porcentagem com relação a área total. Esta área pode ser interpretada como o sinal magnético proveniente de cada mecanismo interno de transição, nucleação ou propagação de domínios magnéticos. Para as medidas tomadas com 25 Oe de campo magnético aplicado foram utilizadas as médias dos valores das diferentes condições de magnetização dos nanofios de Ni. Os valores calculados estão apresentados na tabela 4.13.

Analisando as porcentagens obtidas, observa-se que a aplicação de um campo magnético não desloca as transições de fase para temperaturas mais baixas, como também altera os modos como as transições ocorrem dentro filme. Para a amostra S500 uma inversão na porcentagem de cada contribuição ocorre, sendo majoritária a contribuição do sinal mag-

Tabela 4.12: Parâmetros dos ajustes das curvas de derivada da magnetização em função da temperatura para as medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 11$ kOe.

Amostra	A_{nuc} [emu g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{nuc} [K]	ΔT_{nuc} [K]	A_{prop} [emu g ⁻¹ K ⁻¹]	T_{prop} [K]	ΔT_{prop} [K]
S500	$0,396 \pm 0,007$	300 ± 1	40 ± 2	$0,48 \pm 0,02$	$338,8 \pm 0,3$	$14,2 \pm 0,6$
S600tt	$1,07 \pm 0,04$	347 ± 1	$22,0 \pm 0,7$	$2,02 \pm 0,07$	$363,1 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,3$

Figura 4.30: Ajustes das curvas de derivada das magnetizações em função da temperatura para as amostras S500 e S600tt para as medidas feitas com $H_{\text{ext}} = 11$ kOe. Resultados apresentados com a soma (pontilhado) das distribuições dos fenômenos de nucleação (contínuo) e da razão de propagação dos domínios magnéticos (tracejado).

Tabela 4.13: Porcentagens de cada contribuição de sinal magnético provenientes dos fenômenos de nucleação ou propagação de domínios magnéticos.

Amostra	H [Oe]	Nucleação	Propagação dos Domínios
S500	25	40%	60%
	11 k	70%	30%
S600tt	25	66%	34%
	11 k	52%	48%

nético proveniente das propagações dos domínios quando medida com 25 Oe e passando a ser majoritária a contribuição das nucleações quando medida com 11 kOe. Porém, para a amostra S600tt, ocorre o inverso onde a maior contribuição quando medido com 25 Oe vem das nucleações e apresentam uma contribuição similar entre os fenômenos quando medido com 11 kOe.

Uma vez conhecido os valores de variação da magnetização específica em função da temperatura e as respectivas variações das temperaturas críticas em função de campo magnético aplicado é possível, a partir da relação termodinâmica dada pela equação 4.3 [29], calcular a variação da entropia na transição da fase AFM para a fase FM sob um campo aplicado

de 11 kOe.

$$\frac{\partial T_C}{\partial H} = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta S} \quad (4.3)$$

Deste modo foram obtidos $\Delta S_{S500} = 2,4$ mJ/Kg e $\Delta S_{S600tt} = 4,8$ mJ/Kg, sendo estes valores menores que o apresentado para uma amostra tipo *bulk*, $\Delta S_{bulk} = 14,0$ mJ/Kg [29]. O pequeno valor da entropia está diretamente relacionado com a largura da transição, onde ambas as amostras apresetam transições extremamente largas.

CAPÍTULO 5

Discussões Finais

Para este trabalho foi proposto o estudo de filmes da liga FeRh, na condição próxima a equiatômica, depositados sobre uma matriz nanoporosa com nanofios de Ni. O principal objetivo consistiu no estudo da dependência da temperatura crítica de transição com diferentes condições de magnetização dos nanofios.

Deste modo uma matriz nanoporosa foi produzida via anodização em dois passos e posteriormente eletrodepositado Ni nos nanoporos. A deposição do filme de FeRh foi feita via *magnetron sputtering*, depositando-se aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ de material sobre a matriz.

As amostras foram analisadas via difração de raios X, RBS e MEV-FEG, obtendo-se a estrutura cristalográfica e morfológica. Para amostras no qual o FeRh foi depositado em 525°C (amostra S500) obteve-se uma contração da rede cristalina do FeRh, enquanto ao se depositar em 600°C e tratar termicamente (amostra S600tt) por uma hora na mesma temperatura de deposição, obteve-se uma expansão da rede, ambas comparadas a rede cristalina de uma amostra tipo *bulk*.

Com relação as análises via RBS, foi obtido uma espessura de $6,9 \mu\text{m}$ para a camada de alumina. Para os filmes de FeRh as composições $\text{Fe}_{41(2)}\text{Rh}_{59(3)}$ e $\text{Fe}_{43(2)}\text{Rh}_{57(3)}$ foram obtidas para as amostras S500 e S600tt, respectivamente. O perfil de composição em função da espessura foi traçado para cada amostra, obtendo-se a formação do filme, seguido pelos nanofios na matriz nanoporos e encerrando-se com a alumina.

Medidas de magnetização em função de campo magnético em temperaturas onde a liga de FeRh se encontra majoritariamente na fase AFM e FM, mostraram comportamentos distintos quando medidas paralelas e perpendicular ao plano do filme. Para medidas na direção perpendicular um aumento no campo coercivo, com o aumento da tempera-

tura, é observado. Este incremento é característico dos nanofios de Ni, além de que ao se incrementar a temperatura o FeRh passa da fase majoritariamente AFM para a fase majoritariamente FM, diminuindo o campo coercivo. Quando medido na orientação do plano do filme o campo coercivo diminui com o incremento da temperatura, mostrando a predominância do comportamento magnético do filme. Quando na ausência dos nanofios o FeRh apresenta o mesmo comportamento nas duas direções de medida, havendo uma diminuição do campo coercivo com o incremento da temperatura. Deste modo os mecanismos de magnetoestrição que ocorrem nos nanofios de Ni interferem nos mecanismos de superfície entre a liga de FeRh e a alumina.

Os estudos das transições de fase magnetoestrutural de primeira ordem da liga de FeRh mostraram uma dependência da temperatura crítica com relação a condição de magnetização dos nanofios de Ni (MR(+), MR(-) e desmagnetização ac), havendo um deslocamento das curvas de transição de fase. A dependência com estas magnetizações se mostrou mais evidente ao analisarmos as transições de fase através da derivada da magnetização em função da temperatura, assimilando-se a esta derivada como sendo uma somatória das distribuições dos fenômenos de nucleação e propagação dos domínios magnéticos. Para a amostra S500 uma variação de aproximadamente 10 K é obtida na temperatura T_{nuc} , relacionada à temperatura de máxima ocorrência do fenômenos de nucleações. Nas medidas de transição de fase do FeRh na ausência dos nanofios de Ni não observou-se tal dependência.

Resultados similares ainda não foram relatados. Estes resultados sugerem que os efeitos de superfície existentes entre o filme de FeRh e a matriz de alumina, quando na presença dos nanofios de Ni, adquiram uma componente não apenas unidirecional, mas sim de sentido preferencial, como ocorre no fenômeno de *exchange-bias*, ocasionando num efeito de magnetoestrição com sentido preferencial.

Para medidas com alto campo magnético em ambas as amostras S500 e S600tt um deslocamento das transições para temperaturas mais baixas foi observado, sendo calculado um deslocamento de $-1,8$ e $-1,6$ K/kOe, respectivamente, valores estes acima do apresentado na literatura para um filme de FeRh ($-1,0$ K/kOe). Porém, quando calculado a variação da entropia durante a transição de fase com campo de 11 kOe aplicado, valores abaixo do relatado na literatura são obtidos, obtendo-se uma menor variação na amostra S500.

Claras distinções entre os comportamentos magnéticos das amostras devido as diferentes temperaturas de deposição foram observadas. Apesar da amostra depositada em temperaturas mais altas apresentar uma transição de fase mais abrupta e em temperatura mais alta, sendo isto diretamente relacionado a maior uniformidade da liga de FeRh, a deposição em temperatura mais baixa favoreceu a dependência com a proximidade de

um campo gerado pelos nanofios, relacionando-se diretamente com a heterogeneidade e tensões existentes no filme.

5.1 Trabalhos Futuros

Os resultados apresentados nesta tese abriram um leque de possibilidades de fabricação e análises de novas amostras. Novos trabalhos podem ser focados em duas frentes distintas, mas não exclusivas: filme e substratos. Com relação ao filme pode-se analisar a dependência da FOMPT, na presença dos nanofios, com a espessura, temperatura de deposição, composição, tratamento térmico, etc. Para o substrato mudanças no material utilizado na composição dos nanofios podem ser feitas, utilizando-se Co no lugar do Ni, por exemplo, ou alterando-se a densidade ou diâmetro dos nanoporos na matriz nanoporosa.

Referências Bibliográficas

- [1] C.J. Schinkel, R. Hartog, and F.H.A.M. Hochstenbach. On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered ferh alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 4(9):1412, 1974.
- [2] N.V. Baranov and E.A. Barabanova. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified ferh compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 219(1-2):139–148, 1995.
- [3] S. A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A. M. Tishin, M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, and A. L. Tyurin. The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound. *Physics Letters A*, 148(6-7):363–366, 1990.
- [4] M.R. Ibarra and P.A. Algarabel. Giant volume magnetostriction in the ferh alloy. *Physical Review B*, 50(6):4196, 1994.
- [5] M.P. Annaorazov, H.M. Guven, and K. Barner. Cop of cooling cycles around the af–f transition in ferh based on experimental data. *Journal of alloys and compounds*, 397(1-2):26–30, 2005.
- [6] A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, and T.G. Woodcock. Giant adiabatic temperature change in ferh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions. *Acta Materialia*, 106:15–21, 2016.
- [7] Jan Ulrich Thiele, Stefan Maat, and Eric E. Fullerton. FeRH/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media. *Applied Physics Letters*, 82(17):2859–2861, 2003.
- [8] X Marti, I Fina, C Frontera, Jian Liu, P Wadley, Q He, R J Paull, J D Clarkson, J Kudrnovský, I Turek, J Kuneš, D Yi, J-h Chu, C T Nelson, L You, E Arenholz, S Salahuddin, J Fontcuberta, T Jungwirth, and R Ramesh. Room-temperature antiferromagnetic memory resistor. *Nature materials*, 13(January):367–374, 2014.
- [9] H. Kumar, D.R. Cornejo, S.L. Morelhao, S. Kycia, I.M. Montellano, N.R. Álvarez, G. Alejandro, and A. Butera. Strain effects on the magnetic order of epitaxial ferh thin films. *Journal of Applied Physics*, 124(8):085306, 2018.
- [10] Gerson de Carli Proença de Almeida Pessotto. *Propriedades Magnéticas de Filmes Nanoestruturados de FeRh e FeRh/Fe*. Dissertação de Mestrado, USP, 2014.
- [11] Sindhunil Barman Roy. First order magneto-structural phase transition and associated multi-functional properties in magnetic solids. *Journal of physics. Condensed matter*, 25(18):183201, 2013.

- [12] P. C. Chaikin and T. Lubenky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [13] M. Fallot. *Ann. Phys.*, 10:291, 1938.
- [14] M. Fallot. *Rev. Sci.*, 77:498, 1939.
- [15] Meghmalhar Manekar and S B Roy. Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in fe-rh. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19):192004, 2008.
- [16] Enric Stern-Taulats, Antoni Planes, Pol Lloveras, Maria Barrio, Josep Lluís Tamarit, Sabyasachi Pramanick, Subham Majumdar, Carlos Frontera, and Lluís Mañosa. Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 89(21):214105, 2014.
- [17] R.E. Rottmayer, S. Batra, D. Buechel, W.a. Challener, J. Hohlfeld, Y. Kubota, Lei Li Lei Li, Bin Lu Bin Lu, C. Mihalcea, K. Mountfield, K. Pelhos, Chubing Peng Chubing Peng, T. Rausch, M.a. Seigler, D. Weller, and XiaoMin Yang XiaoMin Yang. Heat-Assisted Magnetic Recording. *IEEE Transactions on Magnetism*, 42(10):2417–2421, 2006.
- [18] M. Sharma, H. M. Aarbogh, J. U. Thiele, S. Maat, E. E. Fullerton, and C. Leighton. Magnetotransport properties of epitaxial MgO(001)/FeRh films across the antiferromagnet to ferromagnet transition. *Journal of Applied Physics*, 109(8):083913, 2011.
- [19] François de Bergevin and Léonard Muldaweb. Étude Cristallographique de Certains Alliages Fer-rhodium. 252(9):1347, 1961.
- [20] G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, and R. Nathans. Mossbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys. *Physical Review*, 131(1):183, 1963.
- [21] G. Shirane, R. Nathans, and C. W. Chen. Magnetic Moments and Unpaired Spin Densities in the Fe-Rh Alloys. *Physical Review*, 134(6A):A1547, 1964.
- [22] L. J. Swartzendruber. The Fe-Rh (Iron-Rhodium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(5):456–462, 1984.
- [23] J. M. Lommel. Magnetic and electrical properties of ferh thin films. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1483–1484, 1966.
- [24] M. Manekar, C. Mukherjee, and S. B. Roy. Imaging of time evolution of the first-order magneto-structural transition in fe-rh alloy using magnetic force microscopy. *EPL (Europhysics Letters)*, 80(1):17004, 2007.
- [25] Y. Ohtani and I. Hatakeyama. Features of Broad Magnetic Transition in FeRh Thin Film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 131(3):339–344, 1994.
- [26] M.G. Loving, R. Barua, C. Le Graet, C.J. Kinane, D. Heiman, S. Langridge, C.H. Marrows, and L.H. Lewis. Strain-tuning of the magnetocaloric transition temperature in model ferh films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(2):024003, 2017.
- [27] Sho Inoue, Nguyen T. Nam, Nguyen N. Phuoc, Jiangwei Cao, Hnin Yu Yu Ko, and Takao Suzuki. Magnetic and magneto-optical properties of FeRh thin films. *Journal of Applied Physics*, 320(22):3113–3116, 2008.

- [28] Jiangwei Cao, Nguyen T. Nam, Sho Inoue, Hnin Yu Yu Ko, Nguyen N. Phuoc, and Takao Suzuki. Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07F501, 2008.
- [29] J. S. Kouvel. Unusual nature of the abrupt magnetic transition in FeRh and its pseudobinary variants. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1257–1258, 1966.
- [30] S. Maat, J.-U. Thiele, and Eric E. Fullerton. Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial ferh films. *Physical Review B*, 72(21):214432, 2005.
- [31] C. Baldasseroni, C. Bordel, A. X. Gray, A. M. Kaiser, F. Kronast, J. Herrero-Albillos, C. M. Schneider, C. S. Fadley, and F. Hellman. Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in ferh thin films. *Applied Physics Letters*, 100(26):262401, 2012.
- [32] D.J. Keavney, Y. Choi, M.V. Holt, V. Uhlír, D. Arena, E.E. Fullerton, P.J. Ryan, and J.-W. Kim. Phase coexistence and kinetic arrest in the magnetostructural transition of the ordered alloy ferh. *Scientific reports*, 8(1):1778, 2018.
- [33] R.C. Temple, T.P. Almeida, J.R. Massey, K. Fallon, R. Lamb, S.A. Morley, F. Maccherozzi, S.S. Dhesi, D. McGrouther, S. McVitie, T.A. Moore, and C.H. Marrows. Antiferromagnetic-ferromagnetic phase domain development in nanopatterned ferh islands. *Physical Review Materials*, 2(10):104406, 2018.
- [34] J.A. Arregi, M. Horky, K. Fabianová, R. Tolley, E.E. Fullerton, and V. Uhlír. Magnetization reversal and confinement effects across the metamagnetic phase transition in mesoscale ferh structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(10):105001, 2018.
- [35] R.A. Griffiths, J.L. Warren, C.W. Barton, J.J. Miles, P.W. Nutter, and T. Thomson. Temperature-dependent studies of coupled fe 55 pt 45/fe 49 rh 51 thin films. *Physical Review Applied*, 10(5):054015, 2018.
- [36] P. Drózd, M. Slezak, K. Matlak, B. Matlak, K. Freindl, D. Wilgocka-Slezak, N. Spiridis, J. Korecki, and T. Slezak. Switching of co magnetization driven by antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition of ferh alloy in co/ferh bilayers. *Physical Review Applied*, 9(3):034030, 2018.
- [37] D. Odkhuu. Interfacial magnetic-phase transition mediated large perpendicular magnetic anisotropy in ferh/mgo by a heavy transition-metal capping. *Scientific reports*, 8(1):6900, 2018.
- [38] O. Pavlukhina, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, and M. Zagrebin. Investigation of electronic, magnetic and structural properties of the fe1- xmnxrh. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476:325–328, 2019.
- [39] X.Z. Chen, H. Liu, L.F. Yin, C. Song, Y.Z. Tan, X.F. Zhou, F. Li, Y.F. You, Y.M. Sun, and F. Pan. Electrical control of anisotropic ferromagnetic domains during antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition. *Physical Review Applied*, 11(2):024021, 2019.
- [40] S.S.P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas. Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science*, 320(5873):190–194, 2008.

- [41] J.-h. Chen, J. Ma, Y.-j. Zhang, L. Wu, and C.W. Nan. Magnetic phase transition and large room temperature magnetoresistance in ni doped ferh films. *Journal of Alloys and Compounds*, 741:557–561, 2018.
- [42] A.B. Mei, Y. Tang, J.L. Grab, J. Schubert, D.C. Ralph, and D.G. Schlom. Structural, magnetic, and transport properties of fe1- x rh x/mgo (001) films grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 113(8):082403, 2018.
- [43] I. Fina, A. Quintana, X. Martí, F. Sánchez, M. Foerster, L. Aballe, J. Sort, and J. Fontcuberta. Reversible and magnetically unassisted voltage-driven switching of magnetization in ferh/pmn-pt. *Applied Physics Letters*, 113(15):152901, 2018.
- [44] Hideki Masuda, Hideki Masuda, Kenji Fukuda, and Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216):1466–1468, 1995.
- [45] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao, and Toshiaki Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19):2770–2772, 1997.
- [46] Karel Montero Rey. *Estudo de anisotropias e processos de magnetização em nanofios de Ni e nanotubos de NiB*. Tese de Doutorado, USP, 2018.
- [47] V. Vega, W. O. Rosa, J. Garcia, T. Sánchez, J. D. Santos, F. Béron, K. R. Pirota, V. M. Prida, and B. Hernando. Template-assisted copd nanowire arrays: magnetic properties and forc analysis. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(6):4736–4743, 2012.
- [48] Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/Hist.htm>>. Acesso em: Janeiro/2017.
- [49] M. H. Manfredo. *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/pixe&rbs.pdf>>. Acesso em Janeiro/2017.
- [50] Chris Jeynes and Julien L. Colaux. Thin film depth profiling by ion beam analysis. *The Analyst*, 141(21):5944–5985, 2016.
- [51] M. V. Moro, T. F. Silva, A. Mangiarotti, Z. O. Guimarães-Filho, M. A. Rizzutto, N. Added, and M. H. Tabacniks. Traceable stopping cross sections of Al and Mo elemental targets for 0.9–3.6-MeV protons. *Physical Review A*, 93(2):022704, 2016.
- [52] T. F. Silva, C. L. Rodrigues, M. Mayer, M. V. Moro, G. F. Trindade, F. R. Aguirre, N. Added, M. A. Rizzutto, and M. H. Tabacniks. MultiSIMNRA: A computational tool for self-consistent ion beam analysis using SIMNRA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 371:86–89, 2016.
- [53] M. V. Moro, T. F. Silva, and M. H. Tabacniks. Aplicação de técnicas de feixes iônicos para o estudo de filmes de Rh depositados sobre matriz de Ni. 2015 (Não Publicado).
- [54] Simon Foner. Vibrating Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 27(7):548, 1956.
- [55] Giovanni Carturan, Giorgio Cocco, Stefano Enzo, Renzo Ganzerla, and Maurizio Le-

- narda. Hexagonal close packed nickel powder: Synthesis, structural characterization and thermal behavior. *Materials Letters*, 7(1-2):47–50, 1988.
- [56] Mireille Richard-Plouet, Murielle Guillot, Serge Vilminot, Cédric Leuvrey, Claude Estournès, and Mohamedally Kurmoo. hcp and fcc nickel nanoparticles prepared from organically functionalized layered phyllosilicates of nickel(II). *Chemistry of Materials*, 19(4):865–871, 2007.
 - [57] Hardeep Kumar, Márcia C. A. Fantini, and Daniel R. Cornejo. Evidence of coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic phases in nearly equiatomic ferh. *IEEE Transactions on Magnetism*, 49(8):4506–4509, 2013.
 - [58] M. Loving, F. Jimenez-Villacorta, B. Kaeswurm, D.A. Arena, C.H. Marrows, and L.H. Lewis. Structural evidence for stabilized ferromagnetism in epitaxial ferh nanoislands. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(16):162002, 2013.
 - [59] KD Sossmeier, D Schafer, Arthur Paulo Ozelame Bastos, Joao Edgar Schmidt, and J Geshev. Tailoring coercivity of unbiased exchange-coupled ferromagnet/antiferromagnet bilayers. *Journal of Applied Physics*, 112(1):013904, 2012.
 - [60] R Cichelero, A Harres, KD Sossmeier, JE Schmidt, and J Geshev. Magnetic interactions in exchange-coupled yet unbiased irmn/nicu bilayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(42):426001, 2013.
 - [61] William H. Meiklejohn and Charles P. Bean. New magnetic anisotropy. *Physical review*, 102(5):1413, 1956.
 - [62] William H. Meiklejohn and Charles P. Bean. New magnetic anisotropy. *Physical Review*, 105(3):904, 1957.
 - [63] A. Kumar, S. Fähler, H. Schloerb, K. Leistner, and L. Schultz. Competition between shape anisotropy and magnetoelastic anisotropy in ni nanowires electrodeposited within alumina templates. *Physical Review B*, 73(6):064421, 2006.
 - [64] M. Vázquez, K. Pirota, J. Torrejón, D. Navas, and M. Hernández-Vélez. Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of ni nanowires: Influence of geometric characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294(2):174–181, 2005.

APÊNDICE A

Procedimento para Utilização do VSM Equipado com o Criostato

A utilização do VSM equipado com o criostato requer uma série de cuidados e uma certa experiência de utilização. Desta forma, este apêndice será dedicado a dar uma luz sobre o funcionamento deste equipamento de forma prática e objetiva, voltando-se para a execução de uma medida.

Vácuo

Tanque de líquido criogênico (Dewar): um bom vácuo no Dewar evita perda excessiva de líquido criogênico e permite um melhor funcionamento do equipamento, desta forma, caso este permaneça vazio por muito tempo, mais de um mês, recomenda-se que se refaça o vácuo.

Transferidor: refazer o vácuo sempre que for iniciar uma série de experiências, podendo ser feito após uma semana de uso. Este procedimento melhora as flutuações de fluxo do líquido no mesmo. Além do vácuo é interessante fazer uma purga gás N_2 por algumas horas, o que evita a formação de umidade e, conseqüentemente, possíveis entupimentos.

Criostato: a bomba de vácuo deve ficar em funcionamento contínuo. Porém, para a situação exclusiva de experiências feitas a baixas temperaturas (< 200 K), é possível ser feito vácuo criogênico na câmara. Para isto, deve-se fazer vácuo em temperatura ambiente e atingir, no mínimo, 10^{-5} Torr, após isto basta fechar a válvula verde (do criostato) e resfriar o sistema.

Tanque de líquido criogênico – Dewar

Preferencialmente deve-se encher o Dewar um dia antes da utilização, permitindo que o mesmo entre num regime de equilíbrio. Caso se faça o enchimento no momento da medida deve-se evitar encher até o limite de volume máximo, assim o sistema entrará num regime estável mais rapidamente. Mas, caso o limite seja atingido, o equipamento começará a apresentar uma maior estabilidade com ~ 30 min de uso.

A pressão de funcionamento deve ser ajustada para $\sim 0,4$ kgf/cm², sendo esta utilizada tanto para N₂ como para He. Este valor é diferente do recomendado pelo fabricante, porém ele foi definido após uma sequência de testes nos quais se observou uma melhora no comportamento da temperatura.

Experimento em temperatura constante

Para experimentos realizados em temperaturas fixas o criostato apresenta uma estabilidade de $\pm 0,1$ K, não havendo maiores problemas para a utilização do mesmo. Recomenda-se, apenas, que se espere ~ 20 min antes de se iniciar as medidas, para uma melhor estabilização da temperatura.

No caso de um experimento muito longo, de algumas horas, deve-se estabilizar a potência do aquecedor em ~ 50 % (procedimento feito controlando-se o fluxo de líquido através da válvula do transferidor). Ao diminuir o volume de líquido no Dewar o fluxo de líquido também diminui.

Experimento em temperatura variável

Informação extremamente importante: ao executar um experimento em função da temperatura o *software* não permite que o aquecedor esteja com ~ 100 % da potência durante 30 s. Caso isto ocorra ele irá desligar o aquecedor, havendo a necessidade de religá-lo manualmente.

Atenção para os valores! 100% da potência não se refere a potência real, apresentada no controlador de temperatura, o qual possui a precisão nos décimos (100,0%), mas sim a potência apresentada no *software* – 99,5% no controlador representa 100% no *software*.

Faixa de temperaturas

A faixa de temperaturas de maior estabilidade do criostato é entre 100 K (N_2) – ou 10 K (He) – e 450 K. Para medidas abaixo desta faixa deve-se fazer uma excelente estabilização inicial para minimizar os efeitos do controlador de temperatura e, preferencialmente, o Dewar deve estar dentro das condições de trabalho citadas na seção *Tanque de líquido criogênico – Dewar*.

Estabilização inicial

A estabilização inicial deve ser feita utilizando $\sim 20\%$ de potência do aquecedor, sendo este valor recomendado pelo fabricante. Este controle deve ser feito através da abertura de válvula do transferidor. Este valor de potência é recomendável para estabilizações em temperaturas < 150 K para o N_2 . Como o sistema é de fluxo contínuo, **sempre** deve haver fluxo no criostato, desta forma, para estabilizações em temperaturas acima de 150 K, porcentagens de potência acima dos 20% se farão necessárias.

Abertura de válvula no transferidor

Para cada remontagem uma nova abertura de válvula! Devido uma série de fatores – quantidade de líquido criogênico, estabilidade do mesmo, pressão, qualidade do vácuo no Dewar e mais alguns fatores que podem vir a aparecer – a abertura de válvula vai sofrer certas alterações. Sendo assim, é mais importante o procedimento de estabilização inicial do que, simplesmente, memorizar qual deve ser o valor da abertura para uma certa medida, porém espera-se que as variações ocorram entre $\pm 10^\circ$ a cada remontagem.

Importante! Durante a execução da medida dificilmente será evitado um ajuste na abertura da válvula, sendo este momento crítico, onde apenas o ato de tocar no transferidor pode ser uma fonte de instabilidade.

Procedimentos a tomar:

- x Alterar a abertura com firmeza nas mãos, sendo necessária uma mão para segurar o transferidor na posição de equilíbrio e a outra mão para fazer a alteração. Deve-se tomar cuidado ao colocar a mão no transferidor, pois o ato de girá-lo, por exemplo, é análogo ao de abrir ou fechar a válvula.
- x Não fazer alterações maiores que 10° . Caso esteja numa região crítica de medi-

das (transição de fase da amostra, temperaturas acima de 400 K ou simplesmente medindo amostras fortemente dependentes da temperatura), não variar mais do 5°.

- ✓ **Ter paciência é uma dádiva!** O sistema não faz alterações instantâneas (infelizmente!), portanto as alterações feitas na válvula são observadas com, no mínimo, 3 min de *delay*, considerando alterações feitas como as citadas acima.

Controlando a temperatura

Duas opções de medidas podem ser escolhidas: tomar os dados estabilizando-se a temperatura a cada ponto ou fazer uma varredura contínua.

Para medidas estabilizadas a cada ponto a principal recomendação é que não se utilize $\Delta T > 10$ K, sendo o mais aconselhado 5 K. Esta preocupação surge, principalmente, em temperaturas mais elevadas, onde o aquecedor está operando acima dos 90%.

No caso de uma varredura contínua, deve-se ter muito cuidado ao fazer o balanço da faixa de temperaturas permitida para a temperatura ($T(x) \pm dT(x)$) com a rampa da mesma ($\Delta T/\text{min}$) e o respectivo tempo de estabilização (dentro da faixa de temperaturas permitida a cada ponto). De um modo geral, vale a escolha de uma rampa pequena com $dT(x)$ grande e um tempo pequeno.

Abaixo segue uma pequena explicação do funcionamento dos parâmetros de controle do equipamento.

1. Faixa de temperaturas ($dT(x)$)

No *software* este parâmetro é nomeado como *Settle Band*, sendo este a faixa de temperaturas na qual o *software* irá considerar como estabilizada a temperatura. Apenas como exemplo, caso seja definido $dT = 4$ K será considerada estabilizada a temperatura dentro de ± 4 K, ou seja, se estiver estabilizando em 200 K a faixa de estabilidade será no intervalo [196, 204] K.

2. Tempo de estabilização (min/ponto)

No *software* este parâmetro é nomeado como *Settle Time*, sendo este o tempo mínimo em que a temperatura deve permanecer na faixa de dT para que seja dada como estabilizada. A contagem do tempo se dá assim que a temperatura entra na faixa de dT . Como exemplo, se for definido 0,2 min/ponto e se estiver estabilizando a temperatura em 80 K com $dT = 2$ K, a temperatura deverá permanecer por 0,2 min

(ou 12 s) dentro de 80 ± 2 K para ser considerada como estabilizada. A contagem de tempo será inicializada assim que a temperatura atingir 78 K aquecendo (ou 82 K esfriando), independente do sistema atingir os 80 K.

3. Rampa de temperatura ($\Delta T/\text{min}$)

Simplesmente *Ramp*, esta é a velocidade no qual a temperatura **teórica** será alterada, não a **real**. Ou seja, o *software* vai variar a temperatura de *set point* com a velocidade definida na rampa, independentemente de como está sendo variada a temperatura real do sistema. Como a resposta da temperatura não é imediata a interferência do controlador, muitas vezes a temperatura de *set point* já atingiu a próxima temperatura de medida enquanto a temperatura do sistema está começando a se alterar, fazendo com que a nova temperatura seja estabilizada a qualquer rampa de velocidade, independente da rampa definida. Como exemplo, se estiver variando a temperatura de 150 a 160 K com uma rampa de 5 K/min o *set point* irá levar 2 min para atingir 160 K, porém, uma vez iniciada a mudança de temperatura no *set point*, o controlador irá dar potência ao aquecedor de modo a atingir a nova temperatura, levando, muitas vezes, mais que dois minutos para a temperatura “responder” à esta nova potência, acabando por já estar definido 160 K no *set point* e a temperatura real estar em 150 K. Tal situação fará com que o sistema seja aquecido de forma independente da rampa definida, importando apenas, para o controlador, estabilizar a nova temperatura.

Descrito os principais parâmetros de controle da temperatura segue um exemplo prático, o qual foi amplamente testado (e utilizado) e com um funcionamento muito aceitável (podendo ser utilizado para toda a faixa de temperatura de medida do criostato, tanto para N_2 como para He):

$$\begin{aligned}dT(x) &= 0,5 \text{ K} \\ \text{rampa} &= 3 \text{ K/min} \\ \text{estabilização} &= 0,1 \text{ min/ponto} \\ \Delta T &= 0,5 \text{ K}\end{aligned}$$

A justificativa para tais valores vem de uma série de fatores:

↪ Como se deseja uma varredura contínua na temperatura, a não aquisição de um determinado ponto forçará o sistema a resfriar (ou aquecer) até a respectiva temperatura “perdida”. Este procedimento pode influenciar diretamente no resultado da medida, principalmente quando se está estudando uma transição de fase de primeira

ordem.

- ↔ Com uma boa estabilização inicial a rampa real da temperatura será muito próxima da definida, mas não igual, havendo muitas flutuações ao longo da experiência. Caso a rampa experimental seja a definida, a temperatura irá variar apenas 1,5 K durante o tempo de estabilização. Porém, caso haja uma flutuação durante a estabilização, $dT(x)$ é suficientemente grande para que a temperatura não saia desta faixa, permitindo que o *software* adquira o ponto.
- ↔ Estas condições permitem que a abertura de válvula seja alterada durante a experiência de modo a não influenciar nas medidas – mas isso nem sempre acontece!
- ↔ Temperaturas acima de 420 K são difíceis de controlar, estando o aquecedor próximo de 100%. Estes parâmetros permitem que se consiga alterar a temperatura de modo linear até 450 K, porém ainda há uma forte dependência com o controle da potência utilizada antes de atingir as temperaturas críticas.
- ↔ O passo de 0,5 K faz com que a temperatura de *set point* nunca fique muito distante da temperatura real, fazendo com que o uso do aquecedor seja bem controlado.

Religando o aquecedor

Como já informado anteriormente, quando o aquecedor permanecer por 30 s em 100 %, o *software* irá desligar o mesmo, havendo a necessidade de religá-lo manualmente. Caso isso ocorra, segue um pequeno roteiro a ser seguido:

1. Abrir o painel de controle manual da temperatura e colocar uma temperatura acima da qual se estava medindo naquele instante. Quando o *software* desliga o aquecedor, ao religá-lo o mesmo vai dando potência lentamente, levando muito tempo para atingir a potência correta e, conseqüentemente, a uma grande variação de temperatura.
2. Abortar o experimento.
3. Para o caso de medidas feitas a campo constante é preciso religá-lo também, uma vez que ao abortar o experimento o *software* zera o campo.
4. Alterar a experiência para que se reinicie de onde o *software* parou.
5. Aproveitar para ajustar a válvula de acordo com a necessidade.

6. Reiniciar a experiência.

Para facilitar um possível problema com o aquecedor, ao se fazer experiências de aquecimento e resfriamento (ZFC – FC, por exemplo), criar duas experiências separadas para cada etapa da medida.