



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Bruno Veríssimo de Miranda Farias

Preparação por sol-gel de filmes granulares de $CoCr_2O_4$

Recife
2015

Bruno Veríssimo de Miranda Farias

**Preparação por sol-gel de filmes
granulares de $CoCr_2O_4$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciência de Materiais da Universidade
Federal de Pernambuco como parte dos requisitos
para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

F224p Farias, Bruno Veríssimo de Miranda.
Preparação por sol-gel de filmes granulados de CoCr_2O_4 / Bruno Veríssimo de Miranda Farias. – Recife: O Autor, 2015.
74 f.: fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2015.
Inclui referências.

1. Magnetismo. 2. Materiais magnéticos. I. Padrón, Eduardo (Orientador). II. Título.

538 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-05

BRUNO VERÍSSIMO DE MIRANDA FARIAS
PREPARAÇÃO POR SOL-GEL DE FILMES GRANULARES DE COCr_2O_4

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 02/07/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Yurimiler Leyet Ruiz (Examinador Externo)
Universidade Federal do Amazonas

Prof^a. Gilvânia Lúcia da Silva Vilela (Examinadora Externa)
Universidade de Pernambuco

À minha família.

Agradecimentos

Ninguém vence sozinho. Seria impossível terminar este trabalho sem a ajuda, direta ou indireta, de várias pessoas. Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por ter me dado a capacidade de compreender um pouco de sua obra.

Aos meus pais e à minha irmã pelo apoio, carinho, ninho e amor incondicionais.

A Laura pelo amor, carinho, ajuda e por entender minha ausência.

Ao meu professor Eduardo Padrón pela orientação, lições, apoio e incentivo em todas as atividades, dentro e fora da academia. Professor, muito obrigado!

A todos os meus colegas de laboratório que fizeram essa jornada ser muito divertida.

A Ariel e Yusettt pelos cafés, conversas, ideias e todo suporte.

A Raudel por toda ajuda com o trabalho e toda amizade. Mio brother, muchas gracias!

Aos professores Rogério Porto e Osmar Matos pelo apoio e carinho.

A Arthur Costa, Fernando Beltrão e toda a equipe de Fernandinho e Cia pelo incentivo e compreensão.

Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades estruturais e magnéticas de filmes granulares de cromita de cobalto sobre substrato de silício. Aqui os filmes foram fabricados a partir do método químico sol-gel, técnica de centrifugação *spin coating* e tratamento térmico apropriado. Toda família de filmes foi fabricada sobre substrato de silício (100) e submetida a tratamento térmico. A diferença de um filme para outro está na quantidade de material depositado. Isto possibilitou o estudo das propriedades supracitadas em função da quantidade de material depositado para fabricação do filme. A cristalinidade de todas as amostras obtidas foi confirmada por difração de raios-X (XRD). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou filmes granulares com boa homogeneidade e que a espessura de todas as amostras aumenta com a quantidade de gotas depositadas durante o *spin-coating*. As propriedades magnéticas foram medidas usando magnetometria de amostra vibrante (VSM). O campo aplicado durante a medição foi orientado paralelo ao plano do filme e observou-se uma alta coercividade e que esta diminui quase linearmente com o aumento de temperatura.

Palavras claves: *Sol-gel. Filmes granulares. Spin coating.*

Abstract

In this work we have made a study of the structural and magnetic properties of cobalt chromite granular films over silicon substrate. Here the films were fabricated by the chemical method sol-gel, spin coating technique and appropriate heat treatment. The entire Family was deposited over silicon substrate (100) and submitted to heat treatment. The difference between a film to another is the quantity of deposited material. This allowed the study of the above properties as a function of the deposited material. The crystallinity of all samples obtained was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The scanning electron microscopy (SEM) showed granular films with good homogeneity and the thickness of all samples increases when the number of drops increases during spin-coating. The magnetic properties were measured using vibrating sample magnetometry (VSM). The applied field during the measurement was oriented parallel to the film plane and observed a high coercivity and that decreases approximately linearly with increasing temperature.

Keywords: *Sol-gel. Granular film. Spin coating.*

Lista de Figuras

Figura 2. 1: Célula unitária do espinélio normal cúbico.....	17
Figura 2. 2: Localização do íon divalente A^{+2} na célula unitária.....	18
Figura 2. 3: Localização do íon trivalente B^{+3} na célula unitária.....	19
Figura 2. 4: Esquema representativo dos momentos magnéticos orbital (a) e de spin (b).....	20
Figura 2. 5: Esquema que representa os momentos magnéticos de um material ferromagnético. Na ausência de campo magnético externo esses momentos permanecem alinhados.....	21
Figura 2. 6: Esquema representativo dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético.....	22
Figura 2. 7: Esquema representativo dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético.....	22
Figura 2. 8: Esquema de um laço de histerese magnética. O eixo vertical M está associado a magnetização do material. O eixo horizontal está associado ao campo magnético externo aplicado H	23
Figura 2. 9: Esquema do ordenamento ferrimagnético (a). Esquema do ordenamento ferrimagnético na estrutura espinélio da cromita de cobalto(b). Como os momentos magnéticos não possuem a mesma magnitude, a magnetização resultante é não nula.....	24
Figura 2. 10: Ordenamento magnético espiralado.....	25
Figura 2. 11: Esquema do processo sol-gel.....	26
Figura 2. 12: Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme.....	29
Figura 2. 13: Imagens de MEV (ângulo 45°) de filmes depositados a 600°C durante: (a) 50 min; (b) 100 min; (c) 200 min; and (d) 400 min. [33].....	30
Figura 2. 14: Imagens de MEV (ângulo 0°) de filmes depositados durante 200 minutos a: (a) 600°C ; (b) 650°C ; (c) 700°C ; and (d) 750°C . A imagem inserida em (c) está a um ângulo de 45° . [33].....	31
Figura 4. 1: Difractograma dos filmes de cromita de cobalto sobre substrato de silício (100) da amostra 2.....	39
Figura 4. 2: Imagem de MEV com ampliação x1000 e escala $10\ \mu\text{m}$ da amostra 1.....	40
Figura 4. 3: Imagem de MEV com ampliação x10.000 e escala $1\ \mu\text{m}$ da amostra 2.....	41

Figura 4. 4: Imagem de MEV com ampliação x10.000 e escala 1µm da amostra 3.....	41
Figura 4. 5: micrografia de um filme de cromitas de cobalto obtida pelo método sputtering. A temperature e o tempo de deposição foram 750°C e 400 minutos, respectivamente. A ampliação da imagem não foi informada pelo autor [27].	42
Figura 4. 6: Micrografia da Amostra 2 após a trituração.	43
Figura 4. 7: Micrografia da Amostra 3 após a trituração.	44
Figura 4. 8: Micrografia do perfil da amostra 3, onde observamos a amostra cuja espesura total é de 345,8 micrometros e o filme na face inferior tem espesura de 27 micrometros.....	45
Figura 4. 9: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 50 K.	47
Figura 4. 10: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 60 K.	47
Figura 4. 11: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 70 K.	48
Figura 4. 12: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 80 K.	48
Figura 4. 13: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 90 K.	49
Figura 4. 14 Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 100 K.	49
Figura 4. 15: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 110 K.	50
Figura 4. 16: Gráfico da Coercividade em função da temperatura na qual cada amostra foi submetida para análise M x H.....	51
Figura 4. 17: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.....	51
Figura 4. 18 Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 50 K.	53
Figura 4. 19: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 60 K.	53
Figura 4. 20: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 70 K.	54
Figura 4. 21: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 80 K.	54
Figura 4. 22: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 90 K.	55

Figura 4. 23: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 100 K.....	55
Figura 4. 24: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 110 K.....	56
Figura 4. 25: Gráfico da Coercividade em função da temperatura na qual cada amostra foi submetida para análise M x H.....	56
Figura 4. 26: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.....	57
Figura 4. 27: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 50 K.....	59
Figura 4. 28: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 60 K.....	59
Figura 4. 29: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 70 K.....	60
Figura 4. 30: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 80 K.....	60
Figura 4. 31: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 90 K.....	61
Figura 4. 32: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 100 K.....	61
Figura 4. 33: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 110 K.....	62
Figura 4. 34: Gráfico da coercividade em função da temperatura.....	62
Figura 4. 35: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.....	63
Figura 4. 36: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 50 K.....	64
Figura 4. 37: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 60 K.....	64
Figura 4. 38: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 70 K.....	65
Figura 4. 39: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 80 K.....	66
Figura 4. 40: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 90 K.....	66
Figura 4. 41: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 100 K.....	67

Figura 4. 42: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 110 K.	67
Figura 4. 43: Gráfico da coercividade em função da temperatura.....	68
Figura 4. 44: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.....	68
Figura 4. 45: Gráfico comparativo da coercividade em função da temperatura das amostras 2, 3, 4 e 5.	69
Figura 4. 46: Comparação entre o Momento de saturação em função da temperatura das amostras 2, 3, 4 e 5.	70

Sumário

Introdução	13
Fundamentação Teórica	17
2.1. Estrutura Cristalina da Cromita de Cobalto (CoCr₂O₄)	17
2.2 Comportamento magnético da Cromita de Cobalto	20
2.2.1 Conceitos básicos de magnetismo	20
2.2.2 Comportamento Magnético da Cromita de Cobalto	23
2.3 Método sol-gel e deposição por centrifugação.....	25
2.4 Filmes de Cromita de Cobalto	29
Método de obtenção e procedimento de caracterização dos filmes granulares cromita de cobalto	33
3.1. Preparação dos Filmes de Cromita de Cobalto	33
3.2 Difração de raios X (DRX).....	35
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.4 Magnetômetro da amostra vibrante (VSM).....	37
Resultados e Discussões.....	38
4.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X.....	38
4.2 Análise da Morfologia dos Filmes de Cromita de Cobalto por MEV	40
4.3 Comportamento Magnético dos Filmes de Cromita de Cobalto	45
4.3.1 Caracterização magnética da amostra 2.....	46
4.3.2 Caracterização magnética da amostra 3.....	52
4.3.3 Caracterização Magnética da amostra 4.....	58
4.3.4 Caracterização magnética da amostra 5.....	63
Considerações Finais.....	71
5.1 Conclusões.....	71
5.2 Perspectivas para trabalhos futuros	71
Referências Bibliográficas	72

CAPÍTULO 1

Introdução

As pesquisas de diversos tipos de materiais possibilitaram o desenvolvimento de uma gama de dispositivos para aplicações na vida cotidiana do homem. Dos recentes avanços da ciência e da tecnologia, muitos resultam do progresso nas áreas de física e química da matéria condensada. Nessas pesquisas, destaca-se a composição química e a configuração atômica e a sua correlação com as propriedades físicas dos sólidos. Esses aspectos contribuem significativamente para solucionar diversos problemas, sejam estes de ordem prática ou tecnológica [1].

Os materiais magnéticos podem ser aplicados em diversos dispositivos tecnológicos, como memórias magnéticas, dispositivos de gravação magnética, spintrônica etc. Dentre os materiais magnéticos mais estudados, destacam-se aqueles ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Cobalto, ferro, níquel, suas ligas e óxidos, são os materiais magnéticos mais utilizados. Os óxidos magnéticos possuem muitas propriedades tais como a condutividade muito baixa, tangente de perda dielétrica na ordem de ($\sim 10^{-4}$) e baixa perda magnética [1].

Ao se estudar partículas e filmes, os efeitos magnéticos de superfície tornam-se significativos por causa da relação entre as quantidades dos átomos da superfície e átomos do volume do material. Adicionamos também a isso a mudança da simetria cristalina nesta região, deixa de ser aquela que experimentam os átomos no interior do material. Conseqüentemente, alguns dos comportamentos magnéticos em partículas e filmes tornam-se dependentes do seu tamanho. Diversos óxidos de metais de transição com estrutura espinélio são exemplos de materiais magnéticos importantes. Dentre eles está a cromita de cobalto que é um material paramagnético em temperatura ambiente, mas que em função da temperatura pode sofrer transição para a fase ferrimagnética [2], [3], [4].

A cromita de cobalto ($CoCr_2O_4$) apresenta comportamento ferrimagnético abaixo de 100 K, podendo sofrer uma transição de fase magnética de ferrimagnética para uma estrutura magnética espiralada, o que induz a ferroeletricidade, em temperatura menores

que 26 K [5]. Trata-se de um material multiferróico, ou seja, que exhibe comportamento magneto-elétrico, tornando-se um material com aplicabilidade em dispositivos de memórias dinâmicas de acesso aleatório, em armazenamento de dados, em sistemas de telecomunicação, em sensores eletromagnéticos, etc. [6]. Os materiais multiferróicos são raros, daí a importância de se estudarem materiais constituídos de cromita de cobalto.

A cromita de cobalto é conhecida por diversas aplicações. Por exemplo, é usada como tinta de coloração azul, como catalisador na combustão de gás natural por ter capacidade de oxidar completamente o gás metano (GNV), e também como substrato para crescimento de filmes. Entretanto, ainda são poucos os estudos sobre as propriedades magnéticas de nanoestruturas de cromita de cobalto, em especial quando o material tem formato de filme [7].

A cromita de cobalto é um óxido espinélio do tipo AB_2O_4 . De maneira geral, óxidos complexos com essa estrutura chamaram atenção nas últimas décadas por apresentarem uma rica variedade de propriedades, por exemplo: supercondutividade em altas temperaturas, ferroeletricidade, ferromagnetismo, multiferrocidade, magnetorresistência colossal, etc.

De início, o crescimento auto-organizado de objetos nanométricos foi intensamente estudado para aplicações no campo dos materiais semicondutores e sua utilidade baseia-se na capacidade de se obter uma distribuição de objetos nanométricos de mesma forma. Isso de fato foi encontrado em alguns materiais semicondutores, embora comumente sejam encontradas distribuições de objetos nanométricos de diferentes formas [8]. O crescimento de ligas de SiGe sobre substrato Si(001) dá origem ao crescimento tridimensional (3D) de objetos nanométricos piramidais com base retangular ou quadrada, mas que podem sofrer transição de forma quando submetidos a tratamentos térmicos com elevada temperatura.

Os filmes de cromita de cobalto também podem apresentar crescimento de objetos tridimensionais. Depois de formados, esses objetos não apresentam transição de forma. No filme de cromita de cobalto, os objetos possuem formato piramidal de base quadrada ou retangular. O crescimento deles acontece apenas quando o filme depositado atinge uma espessura crítica, o que também depende do tipo de substrato utilizado. Este último, além de influenciar na estrutura do filme, também influencia nas propriedades magnéticas dos filmes [9].

Na literatura pesquisada foram encontrados apenas filmes de cromita de cobalto produzidos através do método *sputtering* [9] [8]. Porém essa técnica apresenta algumas desvantagens, tais como o alto custo do equipamento, a necessidade de o material a ser depositado ter a fase desejada e a maior incorporação de impurezas.

O processo sol-gel tem se mostrado bastante vantajoso quando comparado com as técnicas tradicionais. Esse processo possibilita o preparo de materiais em diversas formas, tais como filmes finos e materiais particulados, dentre outros. O processo permite também o planejamento de propriedades destes materiais, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza [10]. Nesse método, os materiais de partida são misturados em nível molecular, resultando na formação tanto de nanopartículas como de filmes finos com excelente homogeneidade em baixas temperaturas de reação. A utilidade do método de sol-gel, ao se estudar nanopartículas e filmes granulares de cromita de cobalto, está fortemente influenciada tanto pelas propriedades físicas e químicas obtidas como pelo baixo custo do método.

Logo entre as questões descritas, o presente trabalho tem como objetivo fundamental: obter filmes granulares de cromita de cobalto a partir do método sol-gel e realizar estudos sobre as propriedades estruturais e magnéticas destes filmes em função da quantidade de material depositado sobre o substrato. Também se faz importante o estudo em função da temperatura, pois, devido ao formato bem definido de objetos, poderemos ter comportamentos inesperados que podem dar passo ao uso desses filmes em aplicações diversas.

Incluindo esta introdução, a dissertação está organizada em cinco capítulos. No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica. Primeiro é apresentada a estrutura cristalina da cromita de cobalto e em seguida as propriedades magnéticas da nanoestrutura dessa substância, para dessa forma melhor introduzir ao leitor no conteúdo referente ao material deste trabalho. Depois, o método sol-gel é apresentado, já que este foi o método base utilizado para fabricar as estruturas obtidas neste trabalho. O capítulo é finalizado com uma revisão sobre os filmes de cromita de cobalto reportados na literatura para atualizar o leitor no assunto e deixar mais fácil a compreensão das conclusões do trabalho.

Em seguida, o Capítulo 3 apresenta todo o procedimento experimental utilizado neste trabalho tanto para a fabricação como para os métodos de caracterização dos

filmes. Mostramos nesse capítulo, as técnicas específicas utilizadas e cada etapa da fabricação das nossas estruturas. A importância de detalhar é devido ao fato de que cada conclusão está relacionada com a forma de preparo do material.

No Capítulo 4, os resultados desta pesquisa são apresentados, com as propriedades estruturais e magnéticas dos filmes fabricados e uma discussão que compara os resultados aqui encontrados com aqueles encontrados em outras pesquisas. Apresentamos basicamente os resultados de DRX em que detectamos a fase fabricada depois de tratamentos térmicos e junto a isso apresentamos um estudo por microscopia eletrônica de varredura, que permite verificar o formato dos objetos fabricados e as características gerais dos filmes preparados.

No Capítulo 5 são apresentadas as considerações finais desta pesquisa e perspectivas para o desenvolvimento deste material e também possíveis aplicações.

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

2.1. Estrutura Cristalina da Cromita de Cobalto (CoCr_2O_4)

A cromita de cobalto (CoCr_2O_4) possui estrutura cristalina espinélio normal cúbico. Essa estrutura foi determinada por Bragg [10] e Nishikawa [11]. Consiste em uma estrutura regular de empacotamento cúbico de face centrada com grupo espacial do tipo $O_h^7 Fd3m$. A estrutura cristalina espinélio pode ser vista como 8 cubos unidos, para formar uma célula unitária, levando a 32 ânions e 24 cátions, em um total de 56 átomos. Existem 96 interstícios entre os ânions da célula unitária cúbica, sendo 64 tetraédricos e 32 octaédricos, mas apenas 24 são ocupados por cátions. Desses, 8 são tetraédricos e 16 octaédricos. Assim, 56 sítios tetraédricos e 16 octaédricos permanecem vazios no espaço intersticial da estrutura, os quais, conceitualmente, poderiam conter cátions. A ocupação simultânea desses sítios não é permitida, devido às curtas distâncias e às interações coulômbicas entre os íons hóspedes em sítios intersticiais e os íons nos sítios A e B [12]. O espinélio normal cúbico descrito acima está representado na Figura 2.1.

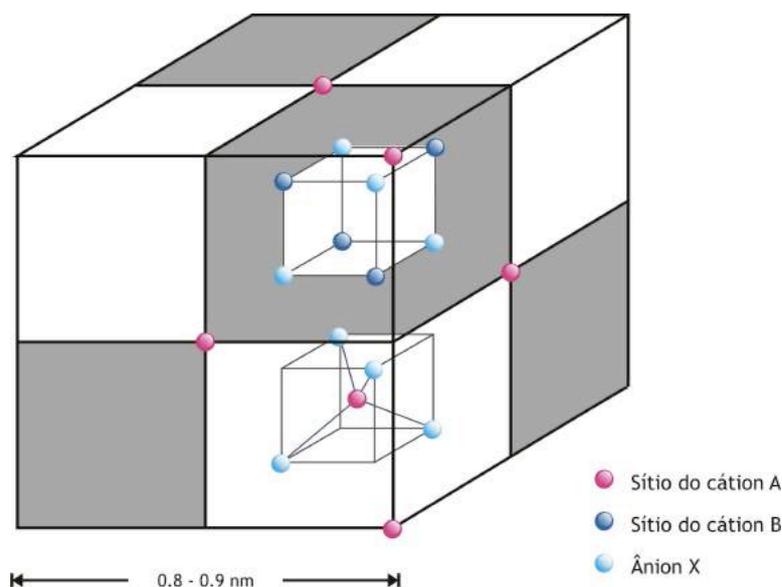


Figura 2. 1: Célula unitária do espinélio normal cúbico

A fórmula química geral desse tipo de espinélio é $\mathbf{AB}_2\text{O}_4$, e também pode ser representada por $A^{(Td)}B^{(Oh)}\text{O}_4$. Os íons \mathbf{A}^{+2} ocupam sítios de coordenação tetraédricos, com simetria local Td e possuem papel de modificador da rede cristalina, Figura 2.2. Os elementos capazes de ocupar essas posições são: cobalto, magnésio, ferro, níquel, manganês, zinco e chumbo [12], [13]. No caso da cromita de cobalto, os íons Co^{+2} correspondem ao íon metálico **A**.

A formação da rede cristalina é devido aos íons \mathbf{B}^{3+} . Esses ocupam posições octaédricas e possuem simetria local do tipo $D3d$. Os elementos capazes de ocupar essas posições são: alumínio, ferro, cromo e manganês [12], [13]. Na cromita de cobalto, os íons Cr^{+3} correspondem ao íon metálico **B**.

A dopagem com íons Fe(III) na cromita de cobalto conduz a formação de uma estrutura espinélio invertida [14]. O espinélio invertido apresenta fórmula geral $B^{(Td)}B^{(Oh)}A^{(Oh)}\text{O}_4$. Metade dos íons \mathbf{B}^{3+} ocupam posições octaédricas e a outra metade posicionamento tetraédrico. Os íons \mathbf{A}^{2+} e \mathbf{B}^{3+} ocupam os sítios octaédricos em proporções iguais, Figura 2.3. Entre estes dois extremos, existe a fase intermediária com distribuição aleatória de cátions [14], [15], [16].

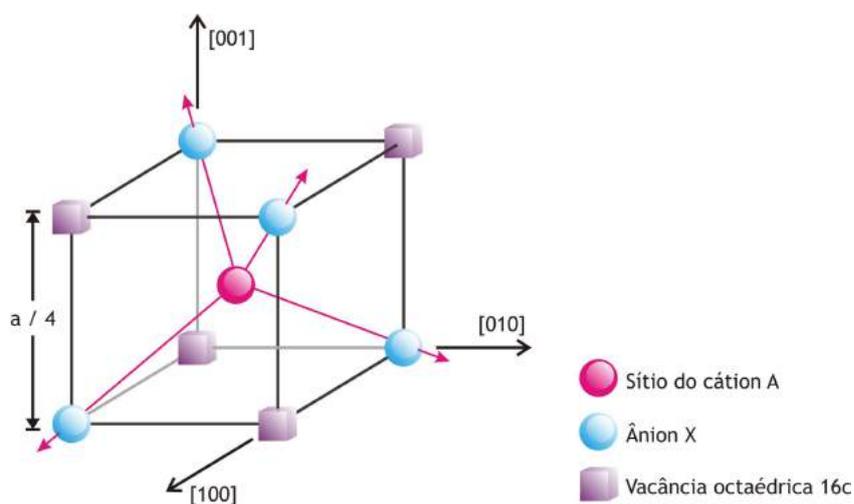


Figura 2. 2: Localização do íon divalente \mathbf{A}^{+2} na célula unitária.

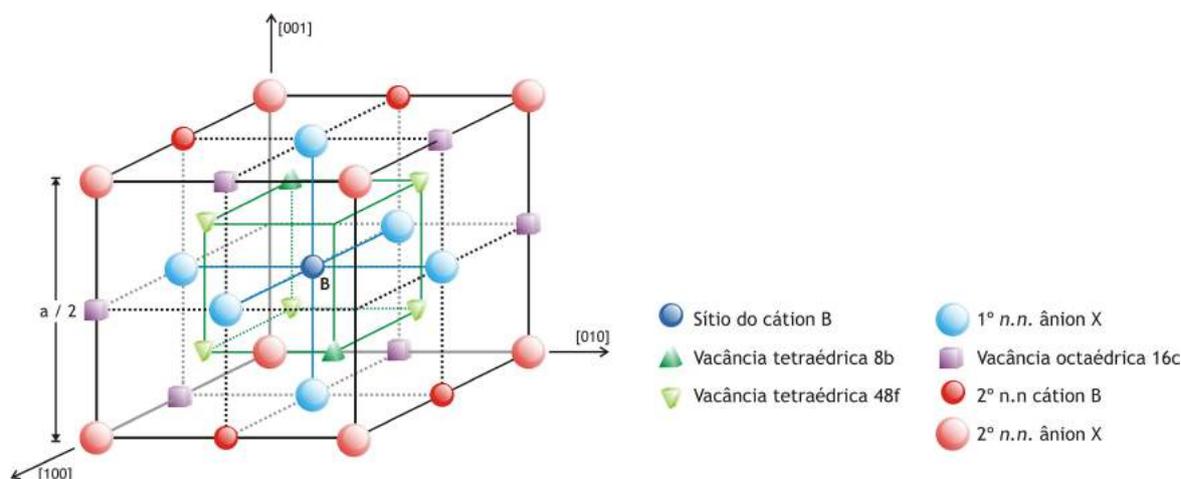


Figura 2. 3: Localização do íon trivalente B³⁺ na célula unitária.

Na prática, a maioria dos espinélios podem formar estruturas intermediárias entre normal e invertida, onde os íons A^{2+} e B^{3+} estão localizados em ambas as posições; tetraédricas (Td) e octaédricas (Oh). Para evidenciar as fases parcialmente invertidas, define-se um grau de inversão, ou parâmetro de desordem (λ), que é a fração de sítios octaédricos ocupados por A^{2+} ou sítios octaédricos ocupados por B^{3+} , já que eles ocupam sítios octaédricos em proporções iguais. A fórmula estrutural desses espinélios tornam-se $(B_{2\lambda}, A_{1-2\lambda}) [A_{2\lambda} B_{2-2\lambda}] O_4$. A fração λ varia de 0 para o espinélio normal até 0,5 para o invertido [14], [15].

Análises de FT - IR (*Fourier transforms infrared spectroscopy*) mostram que os óxidos do tipo espinélio apresentam duas bandas de ligação entre as regiões 700–400 cm^{-1} , as quais correspondem à vibração de alongamento da ligação metal-oxigênio. A banda por volta de 500 cm^{-1} é atribuída à vibração do metal **A** na posição tetraédrica ($A - O$) e a banda por volta de 600 cm^{-1} corresponde à vibração do metal **B** no sítio octaédrico do espinélio. Nanopartículas de cromitas de cobalto preparadas pelo método sol-gel apresentaram a banda com valor 615 cm^{-1} correspondendo ao modo de vibração da ligação $Cr - O$ nos sítios octaédricos e o valor 496 cm^{-1} ao modo de vibração da ligação $Co - O$ [17].

Nas cromitas de cobalto, o Co^{2+} ocupa os sítios tetraédricos e o Cr^{3+} ocupa os sítios octaédricos formando um sistema ferrimagnético do tipo $[Co^{2+}]_t [Cr^{3+}]_o O_4$. Em estruturas espinélio ferrimagnéticas colineares as ligações do tipo $A-O-B$ e $B-O-B$ formam ângulos de 125° e 90°, respectivamente [5].

2.2 Comportamento magnético da Cromita de Cobalto

2.2.1 Conceitos básicos de magnetismo

As propriedades magnéticas macroscópicas apresentadas pelos materiais estão relacionadas com os momentos magnéticos dos seus elétrons. Existem dois momentos magnéticos associados a cada elétron de um átomo. Um devido ao movimento do elétron em torno do átomo: *momento magnético orbital*. E o outro relacionado com o movimento de rotação do elétron em torno de seu próprio eixo: *momento magnético de spin*.

Cargas elétricas em movimento dão origem a campos magnéticos. Na Figura 2.4 (a) o movimento no sentido anti-horário do elétron origina um pequeno campo magnético, o qual chamaremos de momento magnético orbital. Analogamente, a rotação do elétron em torno do seu próprio eixo dá origem a um outro momento magnético orientado de baixo para cima, Figura 2.4 (b). [18] [19]

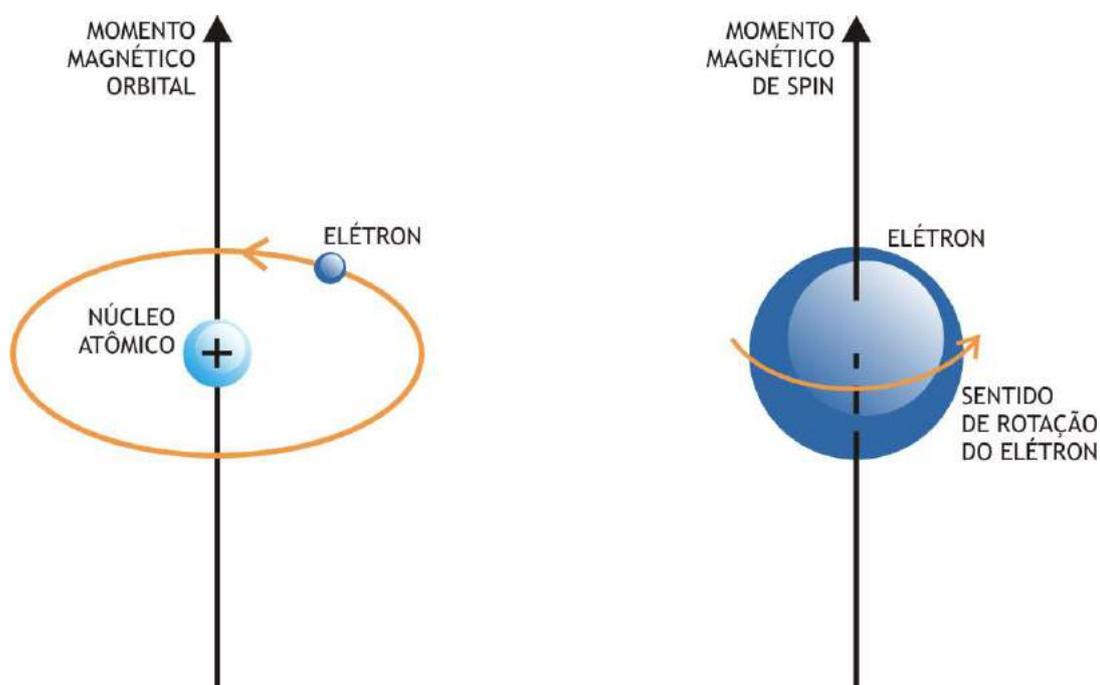


Figura 2. 4: Esquema representativo dos momentos magnéticos orbital (a) e de spin (b)

Em cada átomo os momentos magnéticos de pares de elétrons se cancelam. O momento magnético resultante de um átomo é dado pela soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons. Os átomos com camadas eletrônicas

completamente preenchidas apresentam momento magnético resultante nulo. Em alguns materiais o cancelamento incompleto dos momentos magnéticos dá origem a magnetização não nula.

Alguns materiais na ausência de um campo magnético externo contêm esses momentos magnéticos com orientações aleatórias, tal que o material não apresenta magnetização macroscópica resultante diferente de zero. Mas esses momentos estão livres para girar e na presença de um campo magnético externo eles se alinham favoravelmente a este. Os materiais com essa propriedade são chamados de materiais paramagnéticos.

Materiais que macroscopicamente podem apresentar magnetização sem a presença de um campo externo são chamados de materiais ferromagnéticos. Na ausência de campo magnético externo os momentos magnéticos estão alinhados em um sentido preferencial, Figura 2.5. Alinhamento que ocorre por interações de troca. [20]



Figura 2. 5: Esquema que representa os momentos magnéticos de um material ferromagnético. Na ausência de campo magnético externo esses momentos permanecem alinhados.

O antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são subclasses dos materiais ferromagnéticos. No primeiro, Figura 2.6, o alinhamento dos momentos de spin dos átomos ou íons vizinhos é antiparalelo promovendo o cancelamento do momento magnético resultante, e como consequência o material como um todo apresenta magnetização nula.

O ferrimagnetismo é semelhante ao antiferromagnetismo, mas com duas sub-redes diferentes. Os materiais ferrimagnéticos e os ferromagnéticos apresentam características magnéticas semelhantes e a diferença entre eles está na fonte do momento magnético resultante. O ferrimagnetismo é uma fase intermediária entre o

ferromagnetismo e o antiferromagnetismo, a Figura 2.7 apresenta um esquema do comportamento dos momentos magnéticos nos materiais ferrimagnéticos. Pode ser vista como duas sub-redes iguais e antiparalelas.



Figura 2. 6: Esquema representativo dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético.

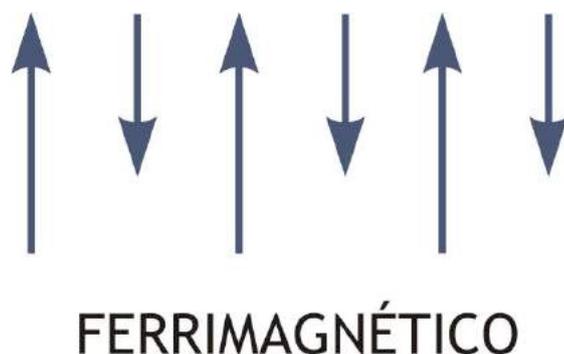


Figura 2. 7: Esquema representativo dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético.

Quando aplicamos um campo magnético externo em uma amostra de material podemos magnetizá-lo. A magnetização de saturação é a máxima magnetização possível que um material pode apresentar em uma dada temperatura.

Com isso percebemos que a temperatura pode influenciar nas características magnéticas dos materiais já que seu aumento acarreta o aumento das vibrações atômicas e conseqüentemente maior aleatoriedade na orientação dos momentos magnéticos. Dito isto, um aumento de temperatura provoca, quase sempre, diminuição da magnetização de saturação de um material. A temperatura na qual a magnetização de um ferromagnético cai bruscamente até zero é chamada de temperatura de Curie.

Para uma temperatura abaixo da temperatura de Curie à medida que aumentamos, a partir de zero, a intensidade de um campo magnético externo a

magnetização aumenta. Quando a magnetização da amostra torna-se independente do campo aplicado, diz-se que ela atingiu a magnetização de saturação. A partir deste ponto, quando a intensidade do campo externo aplicado é reduzida a magnetização da amostra não se reduz da mesma forma como aumentou, produzindo um efeito de histerese. A figura 2.8 mostra um laço de histerese típico de ferromagnético e ferrimagnético [21].

A partir da Figura 2.8 percebemos que, após a magnetização de saturação ser atingida, a redução do campo externo H reduz a magnetização da amostra. Entretanto, quando o campo externo atinge o valor zero, o material apresenta uma magnetização remanescente M_r . A intensidade do campo externo aplicado, capaz de zerar a magnetização da amostra, é chamado de campo coercivo, H_c . Este tipo de medida será importante em nosso trabalho.

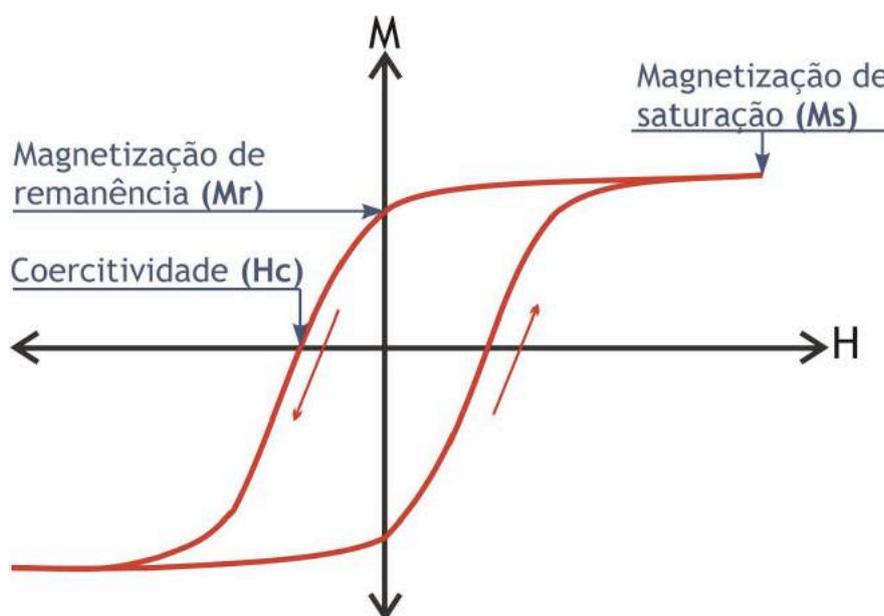


Figura 2. 8: Esquema de um laço de histerese magnética. O eixo vertical M está associado a magnetização do material. O eixo horizontal está associado ao campo magnético externo aplicado H .

2.2.2 Comportamento Magnético da Cromita de Cobalto

As estruturas espinélio possuem “habilidade” de hospedar cátions magnéticos tanto na sub-rede de coordenação tetraédrica A quanto na de coordenação octaédrica B . As interações magnéticas dominantes nessa estrutura ocorrem por causa dos íons magnéticos nas sub-redes A e B . A natureza magnética complexa da estrutura espinélio ocorre porque as interações de supertroca nos sítios A são mediadas pelos átomos nos

sítios B , mesmo quando estes não são magnéticos. Da mesma forma as interações $B - B$ são mediadas pelos íons no sítio A . A alta conectividade das redes do tipo espinélio condicionam uma vasta gama de fenômenos magnéticos interessantes, como: transição ferroelétrica, anomalias dielétricas e magneto resistência colossal [22].

Na estrutura espinélio cúbica da Cromita de Cobalto, tanto monocristais como policristais apresentam ordenamento ferrimagnético abaixo da temperatura de Curie ($T_C \sim 100 K$) [23], [24]. Um material ferrimagnético pode apresentar magnetização espontânea diferente de zero abaixo da temperatura crítica. O ordenamento ferrimagnético ocorre quando a disposição dos momentos magnéticos no material é composta por duas sub-redes intercaladas com momentos magnéticos diferentes e orientação relativa antiparalela, Figura 2.9. Como resultado surge um momento magnético total não nulo na amostra. A susceptibilidade desse material é da mesma ordem de grandeza dos materiais ferromagnéticos e diminui com o aumento de temperatura do material [25].

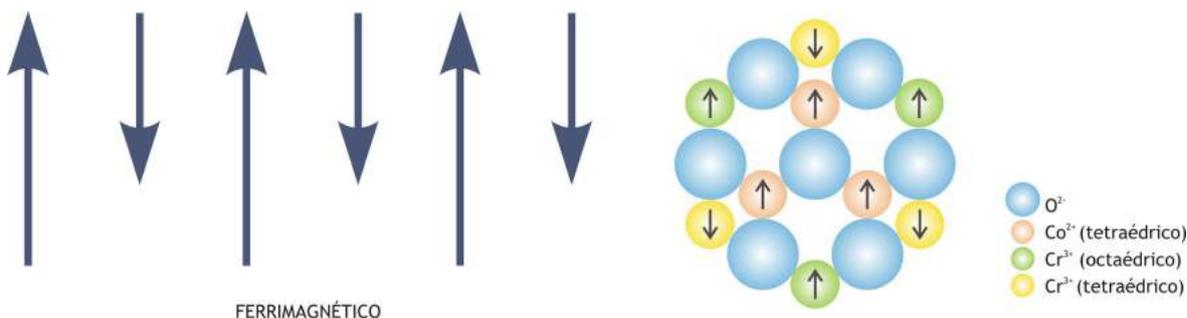


Figura 2. 9: (a) Esquema do ordenamento ferrimagnético. (b) Esquema do ordenamento ferrimagnético na estrutura espinélio da cromita de cobalto. Como os momentos magnéticos não possuem a mesma magnitude, a magnetização resultante é não nula.

Abaixo de $25 K$, a cromita de cobalto começa a apresentar ordenamento magnético espiralado Figura 2.10, o que induz polarização elétrica e magnetização espontânea, características de materiais multiferróicos [25], [27]. Nesses materiais, a ferroeletricidade e o ferromagnetismo podem coexistir, induzindo o efeito magnetoeletrônico. Esse efeito consiste na indução da polarização elétrica, ou magnética, pela aplicação de um campo elétrico, ou magnético, externo. A descoberta desse efeito ampliou o campo de pesquisa da spintrônica, pois permite o controle elétrico do estado de rotação dos spins. Yamasaki, et. al, reportaram que a polarização elétrica da cromita de cobalto pode ser revertida com a reversão da magnetização [28].

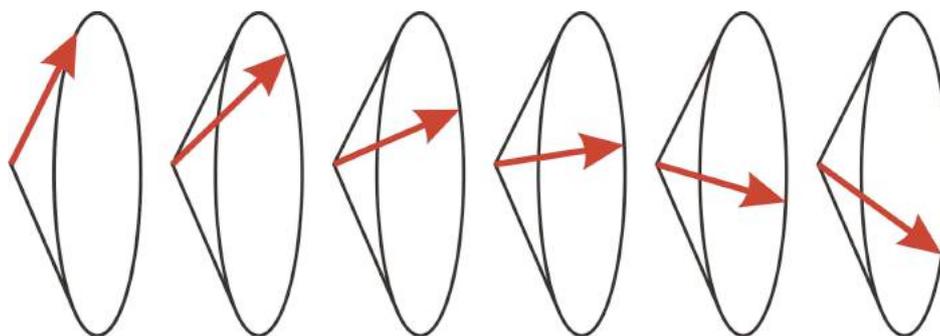


Figura 2. 10: Ordenamento magnético espiralado.

É raro observar comportamento multiferróico em materiais que exibem magnetização espontânea, mas a cromita de cobalto e outras cromitas com estrutura espinélio podem exibi-lo por apresentarem estrutura de spin cônico, por exemplo cromita de manganês MnCr_2O_4 e cromita de ferro FeCr_2O_4 . Esses materiais pertencem a uma nova classe de materiais, os magnetoeletrônicos, nos quais as propriedades ferromagnética, antiferromagnética e ferroeletricidade ocorrem simultaneamente. Na década de 1960 alguns materiais com propriedades multiferróicas foram encontrados, mas não atraíram muita atenção de pesquisadores devido a seus baixos valores de polarização. Atualmente, com o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados para aumento da densidade de armazenamento de memórias, processos mais rápidos e recuperação de dados, reacenderam o interesse na pesquisa desses materiais para essas aplicações.

2.3 Método sol-gel e deposição por centrifugação

A técnica sol-gel foi utilizada pela primeira vez por volta do século XIX [28]. Esta técnica consiste em um modo de preparação de materiais a baixas temperaturas com a utilização de reagentes químicos com pureza e homogeneidade similares aquelas resultantes nos métodos convencionais a altas temperatura. Este processo possibilita a fabricação de uma diversidade de compostos, em sua maioria de óxidos, em diversas formas: pós, fibras, filmes finos e membranas porosas que permitem a produção de cerâmicas e vidros.

Entende-se sol como a dispersão de partículas coloidais em um líquido e gel como uma estrutura rígida preenchida com uma fase que ainda permanece fluida [29]. De modo geral, o processo sol-gel caracteriza-se por ser um processo químico para a síntese do sol e transformação do gel. O processo cria um material de fase dupla de um corpo sólido preenchido com o solvente, o chamado gel úmido. Neste momento, o gel é caracterizado por ser uma rede tridimensional sólida ocupada com uma segunda fase de com características coloidais, seja em estado de líquido ou gás, que forma também uma rede interconectada. Ao se remover o solvente, o gel úmido é convertido em um xerogel através da secagem a pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de pressão e temperatura críticas [28].

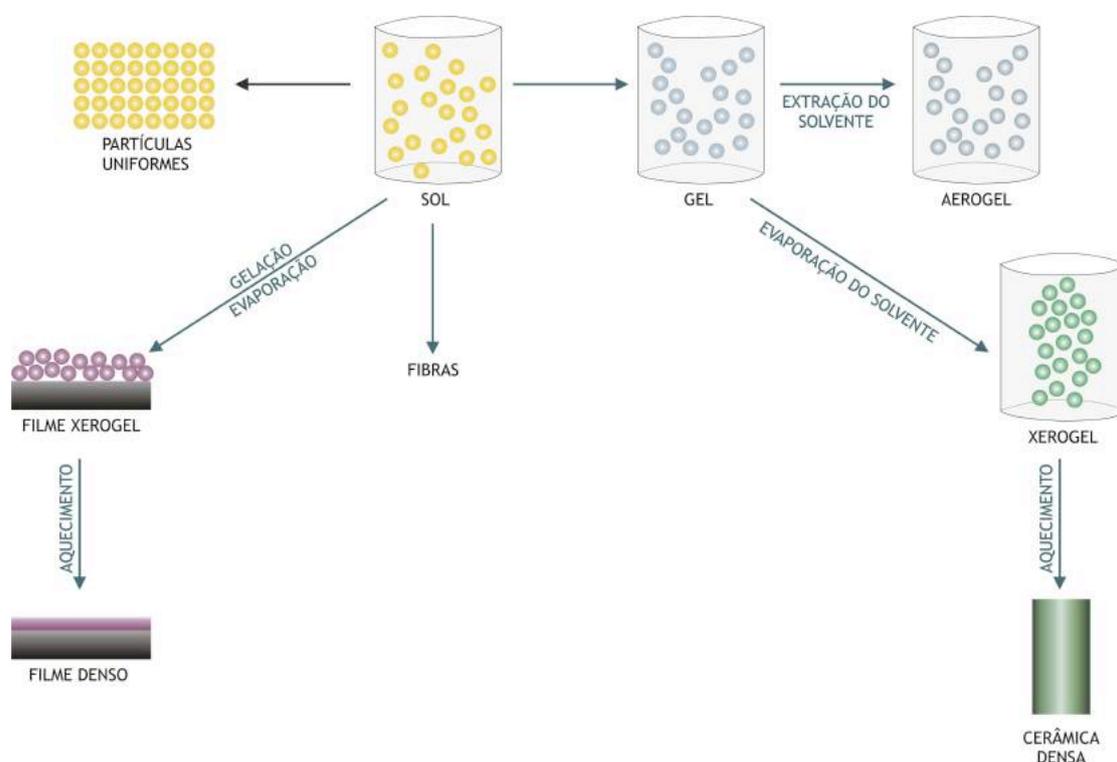
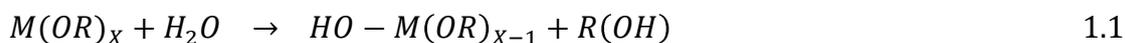


Figura 2. 11: Esquema do processo sol-gel.

Os precursores, compostos iniciadores que consistem de um metal ou um elemento metalóide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação do sol: hidrólise e condensação ou polimerização. Tipicamente com um ácido ou uma base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou 'cluster' em um líquido (ou orgânico ou solvente aquoso). As partículas sólidas são tão pequenas que as forças

gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como as de Van de Waals e de cargas superficiais [10]. Na Figura 2.11 é mostrado um esquema geral do processamento sol-gel, no qual se pode apreciar que a partir da suspensão coloidal (sol) podem ser obtidas partículas, filmes, fibras, cerâmicas densas e aerogéis. Uma das mais conhecidas reações de transição do estado sol para o gel é aquela que utiliza um organometálico hidrolisável, chamado metal alcóxido, $M(OR)$ (OR é um grupo alcóxido). Este composto ao entrar em contato com a água sofre uma hidrólise (equação 1.1) capaz de provocar reações de adição (equação 1.2), gerando estruturas complexas (condensação), que podem levar à formação de polímeros. Inicia-se com adição da água que solvata o metal alcóxido. O metal realiza ligações com a hidroxila liberando um hidrogênio para a formação de um álcool. Este metal alcóxido logo em seguida se liga a outro através de uma ponte de oxigênio, liberando um hidrogênio. No sol, este procura se ligar a uma hidroxila e formar a água, que então volta a reagir com outro metal alcóxido. As pontes e o número de ligações do metal alcóxido dependem do metal e do grupo alcóxido [30].

Reação de Hidrólise



Reação de Condensação



A escolha dos reagentes é uma das dificuldades do processo porque o sol precisa apresentar baixa cinética, sendo estável e possibilitando a formação de camadas na obtenção de filmes finos. Por outro lado, se o sol apresentar uma cinética muito lenta pode haver o comprometimento na formação do gel. O processo de agregação das espécies contidas no sol dependerá de vários fatores químicos e físicos, tais como: pH do sol, concentração dos reagentes, eletronegatividade do(s) metal(is) envolvido(s), temperatura, solvente envolvido, entre outras características dos sóis. O controle desses

parâmetros leva o sol ao ponto gel. Nesta etapa do processo as últimas ligações são realizadas na formação das macromoléculas [30].

O aspecto mais importante do processo sol-gel neste trabalho é que o sol apresenta características ideais para a preparação de filmes finos por técnicas bastante comuns, como por exemplo, *spin-coating*, *dip-coating*, *drain-coating* e *spray-coating*. Comparado com os processos convencionais como o CVD e *sputtering*, a formação de filmes finos pelo processo sol-gel apresenta um baixo custo e utiliza um número reduzido de equipamentos. No entanto, a vantagem, mas importante do processo sol-gel comparado com outros métodos é a possibilidade de controlar precisamente a microestrutura do filme depositado através do método de deposição, de um tratamento térmico adequado e do processo químico de preparação do sol [31]. Também, o método sol-gel permite a fabricação de filmes grossos.

A deposição por centrifugação (*spin-coating*) é o método utilizado na preparação de filmes finos uniformes em substratos lisos. Uma gota da solução do sol-gel é colocada sobre o substrato e, em seguida, o substrato é girado em alta velocidade afim de espalhar o líquido sobre a superfície do substrato [32]. Os solventes utilizados nas soluções precursoras são tipicamente voláteis, com o objetivo de garantir sua fácil evaporação e a formação de uma camada homogênea. A espessura final dos filmes finos preparados utilizando este método depende da viscosidade da solução, da densidade do gel e da velocidade e tempo de rotação utilizado durante o processo de deposição. O método de *spin-coating* tem vantagens sobre outros métodos de deposição, por diversos fatores. Entre os mais significativos temos: rápida produção e processamento, a necessidade de uma pequena quantidade de líquido para a preparação de uma área relativamente grande do substrato, fácil operação do sistema de deposição, entre outros. Este método de preparação é usado principalmente na indústria microeletrônica e por muitos campos de pesquisa. No entanto, a dependência do processo sobre a forma e tamanho do substrato limita muito suas aplicações [30], [31].

A formação de filmes com boa aderência ao substrato é dada por ligações do tipo $M' - O - M$ (nas quais M' é o cátion presente no substrato e M o cátion presente no gel) como mostrado na Figura 2.12.

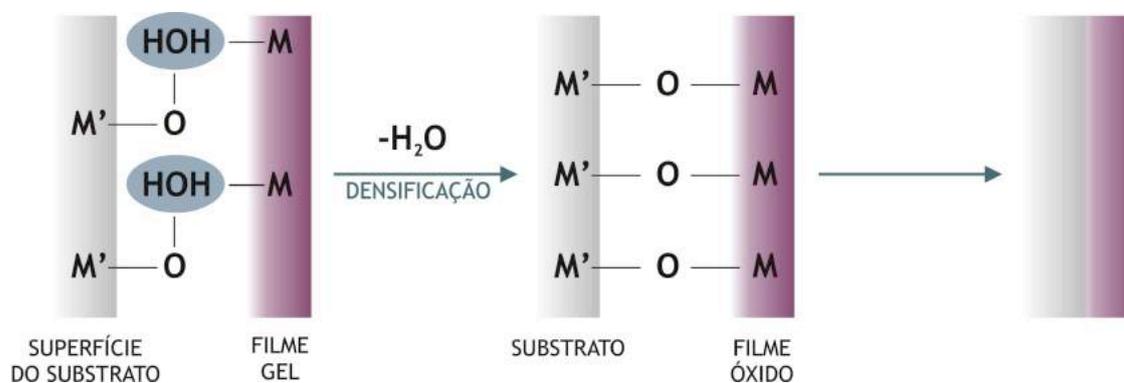


Figura 2. 12: Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme.

2.4 Filmes de Cromita de Cobalto

Poucas foram as pesquisas identificadas sobre filmes de cromita de cobalto, dentre elas destacam-se aquelas desenvolvidas por Lüders, Sánchez e Fontcuberta do *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* [9], [32-35]

As pesquisas mostram que os filmes de cromitas de cobalto podem apresentar crescimento auto-organizado de objetos nanométricos de forma piramidal. Em outros tipos de filmes esse crescimento vem sendo extensivamente estudado por conta de suas aplicações tecnológicas, por exemplo no campo dos semicondutores. A utilidade dessas nanoestruturas está na capacidade delas apresentarem uma distribuição de objetos de formato semelhantes. Isto já se tinha observado em estruturas de semicondutores, apesar de que neles é mais comum encontrarmos uma distribuição multimodal de objetos. Apesar do interesse na fabricação de óxidos complexos tanto na ciência quanto na tecnologia, o crescimento auto-ordenado de óxidos ainda precisa ser estudado.

Os filmes de cromita de cobalto são ferrimagnéticos abaixo de 100 K e em condições apropriadas apresentam crescimento auto-ordenado de objetos piramidais com faces $\{111\}$. O tamanho e a distribuição destes objetos podem ser controlados pelo tempo e/ou pela temperatura durante o processo de preparação do material. As imagens de MEV desses filmes mostram a presença de ilhas piramidais com bases retangular e quadrada, e faces triangulares com formas bem definidas quando os filmes são preparados em temperaturas inferiores a 750 °C . O formato destes objetos sugere

fortemente que sejam monocristais. Imagens de AFM confirmam a tridimensionalidade dos objetos e fornecem informações mais precisas sobre a morfologia e a altura deles.

Lüders et. al, produziram filmes de cromitas de cobalto sobre substrato de Aluminato de magnésio $MgAl_2O_4$ (001) por meio do método *rf magnetron sputtering* e compararam a evolução morfológica dos filmes variando o tempo de deposição e a temperatura. Seus resultados mostraram que, para uma mesma temperatura, o tamanho das pirâmides aumenta com o tempo de deposição. Esse fato foi confirmado por uma análise quantitativa da evolução das dimensões dos objetos.

O estudo da morfologia dos filmes revela que o tamanho das ilhas piramidais decresce com o aumento de temperatura de deposição, mas a uniformidade da superfície do filme torna-se maior.

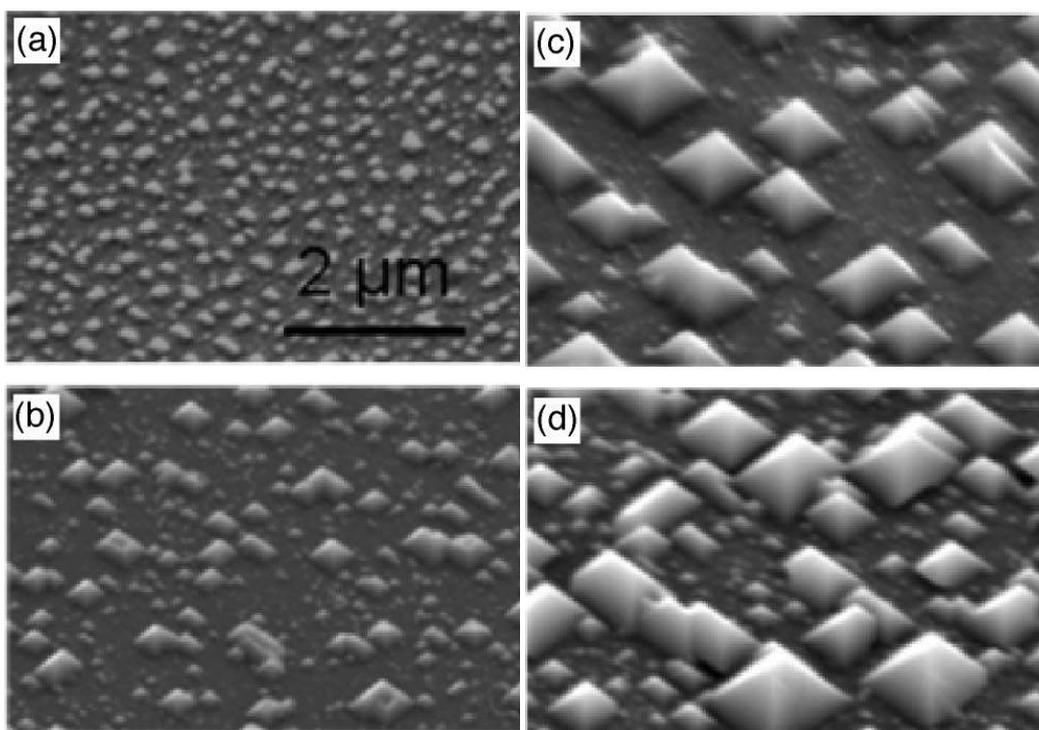


Figura 2. 13: Imagens de MEV (ângulo 45°) de filmes depositados a 600°C durante: (a) 50 min; (b) 100 min; (c) 200 min; and (d) 400 min. [34]

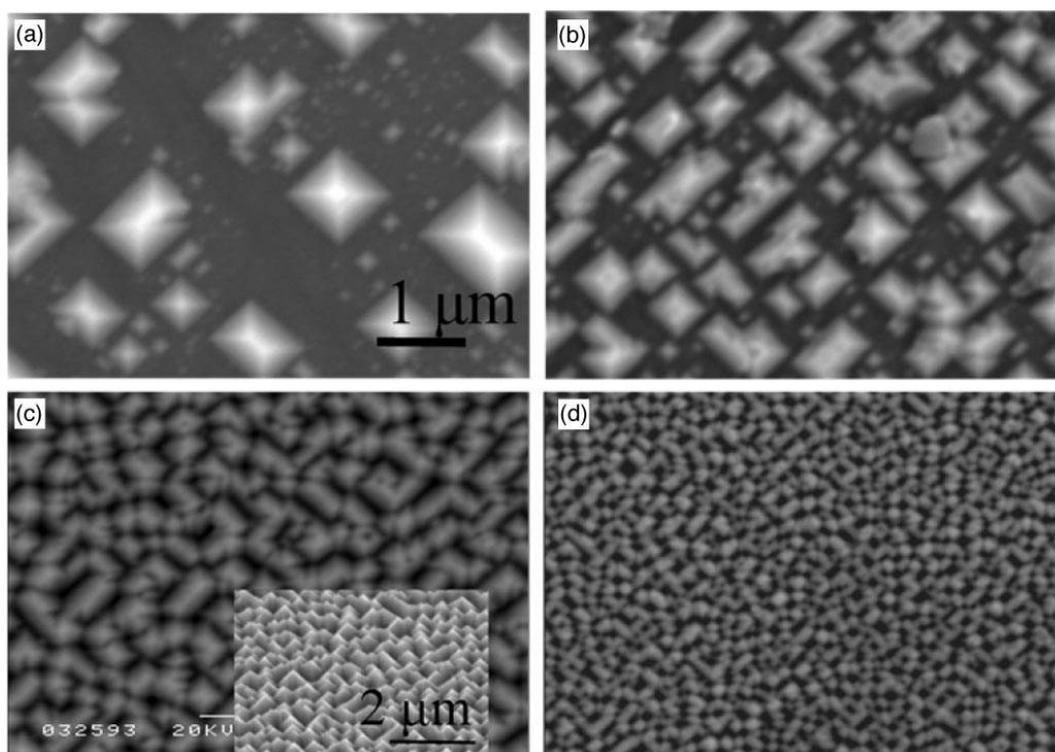


Figura 2. 14: Imagnes de MEV (ângulo 0°) de filmes depositados durante 200 *minutos* a: (a) 600 °C; (b) 650 °C; (c) 700 °C; and (d) 750 °C. A imagem inserida em (c) está a um ângulo de 45°. [34]

Os objetos de cromita de cobalto mantém sua forma piramidal bem definida durante o crescimento. Isto contrasta com estudos feitos com filmes de *Si – Ge*. Nestes ocorre uma transição de forma dos objetos que deixam de ser piramidais e passam a ter formato de cúpula durante a fabricação do filme. Essa transição de forma dificulta a fabricação de objetos com uma única forma dos filmes de Si-Ge.

A estabilidade dos objetos nos filmes de cromita de cobalto pôde ser demonstrada quando um filme preparado por 100 *minutos* a 600 °C foi cortado em dois pedaços e um deles foi reauecido a mesma temperatura durante 120 *minutos*. Nesta siruação o filme reauecido não apresentou diferenças notáveis em relação ao outro pedaço.

As propriedades magnéticas de filmes de cromita de cobalto fabricados sobre substratos diferentes também foram estudadas por Lüders et. al [5]. Os filmes foram fabricados sob os mesmos parâmetros, mas em substratos diferentes. Um fabricado sobre substrato com estrutura espinélio, o aluminato de magnésio espinela ($MgAl_2O_4$), e o outro sobre substrato de óxido de magnésio (MgO) que possui estrutura *rocksalt*. A magnetização em função da temperatura do filme de cromita de cobalto fabricado sobre $MgAl_2O_4$ apresentou resultados concordantes com o *bulk*. Mas a magnetização em função da temperatura do filme fabricado sobre MgO apresentou valores consideravelmente

menores. Lüders et. al [5] reportaram que um possível motivo para a redução da magnetização seria devido a difusão do magnésio do substrato para o filme. Sabe-se também que quando um cristal é crescido sobre outro e ambos possuem diferença em suas estruturas cristalinas, há uma tensão na interface dos cristais. Essa tensão provoca um crescimento pseudomórfico, ou seja, o cristal que cresce tenta imitar a estrutura cristalina do substrato.

Juntando tudo isto, propomos neste trabalho a fabricação de filmes de cromita de cobalto utilizando o método sol-gel. Neste caso utilizamos o substrato de $Si(100)$. A ideia surge para verificar a eficiência do sol-gel na fabricação destas estruturas. A escolha do substrato é devido a universalidade deste na indústria microeletrônica.

Junto a isso nos concentramos no estudo magnético dos filmes com a finalidade de entender os efeitos da quantidade de material (espessura do filme) sobre as propriedades.

CAPÍTULO 3

Método de obtenção e procedimento de caracterização dos filmes granulares cromita de cobalto

3.1. Preparação dos Filmes de Cromita de Cobalto

Neste trabalho os filmes de cromitas de cobalto foram fabricados através do método sol-gel. Para a obtenção do sol foram utilizados como reagentes o nitrato de cobalto hexahidratado (Vetec, 98%) cuja fórmula química é $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e o anidro crômico que possui fórmula CrO_3 (Vetec, 98%) O solvente utilizado foi o 2-metóxi-etanol (Sigma-Aldrich, 99,8%) cuja fórmula é $C_3H_8O_2$, devido a sua contribuição para molhar a superfície do substrato. Este fator é importante para a obtenção de filmes com boa homogeneidade.

Foram medidas as massas dos reagentes para serem adicionados a um volume de 10 mL de 2-metóxi-etanol afim de se obter uma solução de concentração 2 mol/litro. A massa de nitrato de cobalto hexahidratado utilizada foi $m_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 0,582 \text{ g}$ e a massa de anidro crômico foi $m_{CrO_3} = 0,203 \text{ g}$. Essas massas foram colocadas em um béquer contendo 10 mL de 2-metóxi-etanol e a solução foi vedada com um papel polimérico para evitar a evaporação do solvente. Após a vedação a solução foi mantida em um agitador magnético durante duas horas até que apresentasse boa homogeneidade. Após a agitação mediu-se o pH da solução em temperatura de 25 °C com um pHmetro (Quimis modelo Q400AS) o valor encontrado para o *pH* foi 3, característico de soluções ácidas.

Depois de preparada, a solução os filmes de cromita de cobalto foram obtidos mediante: a deposição do sol sobre substratos de silício *Si* (100), o método de centrifugação ou *spin coating* e do tratamento térmico descrito abaixo. Na centrifugação foi utilizado um spin-coater automático da marca "SCS", modelo "P 6204-A".

Uma família contendo cinco amostras de filmes foi preparada afim de se obter diferentes espessuras. Inicialmente colocou-se o substrato em cima do orifício central no

prato do spin-coater aonde com o auxílio de uma bomba de vácuo o substrato ficasse fixo e não fosse deslocado devido à alta velocidade de rotação. Então depositou-se a primeira gota do sol sobre o substrato e todo o conjunto foi posto a girar com uma frequência de 3000 *rpm* durante 30 segundos. Após um intervalo de cinco minutos a segunda gota foi depositada e todo conjunto foi posto novamente a girar sob os mesmos parâmetros. Repetiu-se esse procedimento até a deposição da quinta gota. Todos os filmes subsequentes foram preparados da mesma maneira. Porém, no segundo filme foram depositadas 4 gotas, no terceiro 3 gotas e assim por diante. Usaremos as informações da tabela abaixo para a identificação das amostras relativamente ao número de gotas depositadas.

Tabela 3. 1: Nomenclatura das amostras de acordo com o número de gotas

NÚMERO DE GOTAS DEPOSITADAS	NOME DA AMOSTRA
1	Amostra 1
2	Amostra 2
3	Amostra 3
4	Amostra 4
5	Amostra 5

As amostras foram inseridas no forno (EDG 3000, Forno Mufla 3000 3p) e o tratamento térmico do filme foi realizado em cinco etapas, descritas abaixo.

- **Etapa 1:** A temperatura inicial de 20 °C foi elevada a uma taxa de 0,1 °C/*minuto* até atingir a temperatura de 90 °C.
- **Etapa 2:** A temperatura de 90 °C foi mantida durante 2 *horas* para a evaporação do solvente.
- **Etapa 3** Após o patamar de 90 °C a temperatura foi variada na mesma taxa da etapa 1 até a temperatura de 350 °C, onde permaneceu constante durante 30 *minutos* para a eliminação de toda fase orgânica do material.
- **Etapa 4:** Com uma nova taxa de 3 °C/*minuto* a temperatura foi elevada até o valor de 900 °C onde permaneceu constante durante 2 *horas* para a formação da fase do material desejado.

- **Etapa 5:** A temperatura decresceu a uma taxa de $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as amostras foram então retiradas do forno e guardadas em recipientes adequados.

Depois disso passamos a caracterizar para verificar a formação do material e observar a morfologia dos filmes.

3.2 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas, formadas durante os tratamentos térmicos, é tipicamente realizada pela técnica de difração de raios - X. Ela consiste na interação da amostra com os raios que são difratados pela família de planos cristalográficos e a partir da interferência dos raios podemos obter o difratograma.

Por meio de um difratograma é possível analisar qualitativa e quantitativamente as fases cristalinas presentes no material, determinar a orientação dos cristais e os parâmetros de rede.

As medidas de difração neste trabalho foram realizadas num difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação de Cu K(alfa) e filtro de níquel instalado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

A técnica de difração de baixo ângulo foi aplicada para a caracterização dos filmes de cromita de cobalto. Aqui é muito importante ter em conta as condições para a interpretação dos resultados:

- *Separações de picos.* Com a utilização de ângulos de incidência baixa, para alcançar um maior sinal do filme, é possível a aparição de picos secundários. Assim, é comum a utilização de $\alpha_i < 5^{\circ}$ para evitar o efeito de separação dos picos [36].

- *Deslocamento angular.* Utilizando ângulos de incidência muito baixos, pode haver um pequeno deslocamento das posições em 2θ dos picos obtidos devido a refração, com isso deveremos fazer correções das posições angulares, de acordo com a expressão:

$$\Delta(2\theta) = \alpha_i - \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)} . [36]$$

aonde α_i e α_c são, respectivamente, os ângulos de incidência e crítico.

- *Aparecimento de picos adicionais.* Em outras situações podem aparecer, nos difratogramas, picos muito estreitos que se movimentam em 2θ igual ao dobro da

variação do ângulo de incidência. Estes picos que aparecem, e que modificam sua posição em 2θ , são devido à natureza cristalina do substrato utilizado, e originam a reflexão Laue [36], [37].

Nos nossos filmes, utilizou-se um intervalo de varredura 2θ entre 10 e 80 graus com passo de 0,03 graus e taxa de aquisição de 10 segundos. A partir dos espectros de raios-X foram determinados os parâmetros de rede e da cela unitária. Utilizamos para o efeito, o ajuste dos espectros de DRX experimentais com uma função Pseudo-Voigt de tipo 2 (que combina uma Gaussiana e Lorentziana). Os ajustes foram feitos através do programa X-pert High Score Plus versão 3.0.

Os resultados são apresentados na seção 4.1.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção de imagens topográficas em escala nanométrica, pode-se utilizar o microscópio eletrônico de varredura (MEV). A interação do feixe de elétrons incidentes com a amostra pode resultar na emissão de elétrons Auger, elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios - X característicos, etc. [38] Destas as de maior interesse são as emissões dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são originados a partir da superfície da amostra, portanto são sensíveis à topografia dela e também pelo posicionamento do detector. Os elétrons retroespalhados podem ser usados para estudar a diferença de composição de uma região para a outra e, também, para estudar a topografia da amostra.

A utilização da emissão de elétrons retroespalhados para o estudo da topografia da amostra não é muito eficaz porque compromete a resolução espacial. Para gerar sinais fortes é preciso acelerar o feixe de elétrons incidentes com alta tensão, desta forma a interação elétron-amostra é intensificada comprometendo a resolução espacial da imagem.

A emissão de elétron retroespalhado é mais usada para fazer o estudo da composição da amostra porque ela é sensível ao raio atômico médio da região atingida pelo feixe incidente. Então, em uma interface filme/substrato, onde os números atômicos deles não forem próximos, teremos um sinal que define bem o filme do substrato.

As imagens apresentadas neste trabalho foram adquiridas na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) usando um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL-JSM5900 com capacidade de resolução entre 5 *nm* e 20 *nm*. Os resultados destas análises são apresentados no capítulo 4.

3.4 Magnetômetro da amostra vibrante (VSM)

As medidas magnéticas dos filmes de cromita de cobalto deste trabalho foram realizadas num VSM da marca VersaLab, do programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE; utilizando uma configuração paralela do campo aplicado com a direção do filme. As medidas foram realizadas em temperaturas de 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110 *K* e campo máximo de 1000 *Oe*. O equipamento aqui mencionado, gera um campo magnético estático por meio de um dipolo supercondutor que trabalha em ciclo fechado de helio. O campo máximo gerado pelo equipamento é de 5 Tesla e o sistema de detecção se encontra na configuração típica de um sistema VSM supercondutor. Ou seja, é medida a componente do momento ao longo do campo aplicado por um sistema pick up com eixo de simetria paralelo ao eixo do dipolo supercondutor. Uma haste especial sustenta a amostra no centro do sistema de detecção e o conjunto todo vibra por meio de um transdutor de movimento a uma frequência de 75 Hz, longe das frequências típicas dos sistemas elétricos de corrente alternada. A sensibilidade deste VSM é de 10^{-6} emu, aspecto que foi determinante em nossas medidas. Todas as amostras foram estudadas detalhadamente com a finalidade de entender o comportamento delas em baixas temperaturas, já que o nosso material deverá ser utilizado em sistemas detectores que utilizarão as propriedades magnéticas como ponto principal.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo mostraremos todos os resultados obtidos ao longo da pesquisa e dentro de cada seção discutiremos as medidas realizadas em diferentes técnicas. É importante ressaltar que após intensa busca, não encontramos nenhum trabalho reportando filmes de cromita de cobalto fabricados através do método sol-gel em substrato de *Si* (100). Nesse aspecto conseguimos resultados importantes, pois os filmes aqui fabricados tiveram custo muito baixo se comparados com os do mesmo material fabricados por outros métodos. Porém, ajustes nos parâmetros de fabricação devem ser testados para trabalhos posteriores.

Isto porque o silício *Si* é amplamente utilizado em microeletrônica e dentro das nossas projeções está a utilização dos filmes como elemento de sensor ativo.

4.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X

Lüders *et. al* fabricaram filmes de cromita de cobalto de ótima qualidade utilizando *rf magnetron sputtering*, mas essa técnica além de consideravelmente cara, se comparada com a técnica sol-gel, necessita que o material depositado sobre o substrato já tenha a fase desejada. Nesse aspecto, a técnica sol-gel também é mais vantajosa porque a partir de reagentes baratos e fáceis de serem obtidos, conseguimos fabricar os filmes [8] [9] [32] [33] [34].

Melhores comparações das propriedades dos filmes obtidos pelas duas técnicas seriam obtidas se o substrato utilizado tivesse sido o mesmo que os reportados por Lüders *et. al*. Nesta pesquisa optamos por substrato de *Si*(100) ao invés de utilizar os substratos de *MgAl₂O₄* e *MgO* pela facilidade com a qual o primeiro pode ser obtido e por conta da sua aplicabilidade na indústria microeletrônica.

A formação da fase dos filmes de cromita de cobalto obtidos pelo método sol-gel, foi confirmada pela análise de difração de raios-X. A reflexão característica da cromita de cobalto foi confirmada pela ficha cristalográfica ICDD 96-591-0125. O difratograma

também foi comparado com o obtido em outros trabalhos e todos os picos marcados com os índices de Miller correspondem àqueles da cromita de cobalto já reportados na literatura [23].

A Figura 4.1 apresenta os resultados de DRX de baixo ângulo para a Amostra 2. Todas as medidas de DRX apresentaram as mesmas características, apresentando a fase de cromita de cobalto como composto único. É claro que outras medidas mais refinadas podem eventualmente detectar outras fases. Dependendo do resultado da transição magnética, poderemos suspeitar da existência de outras fases.

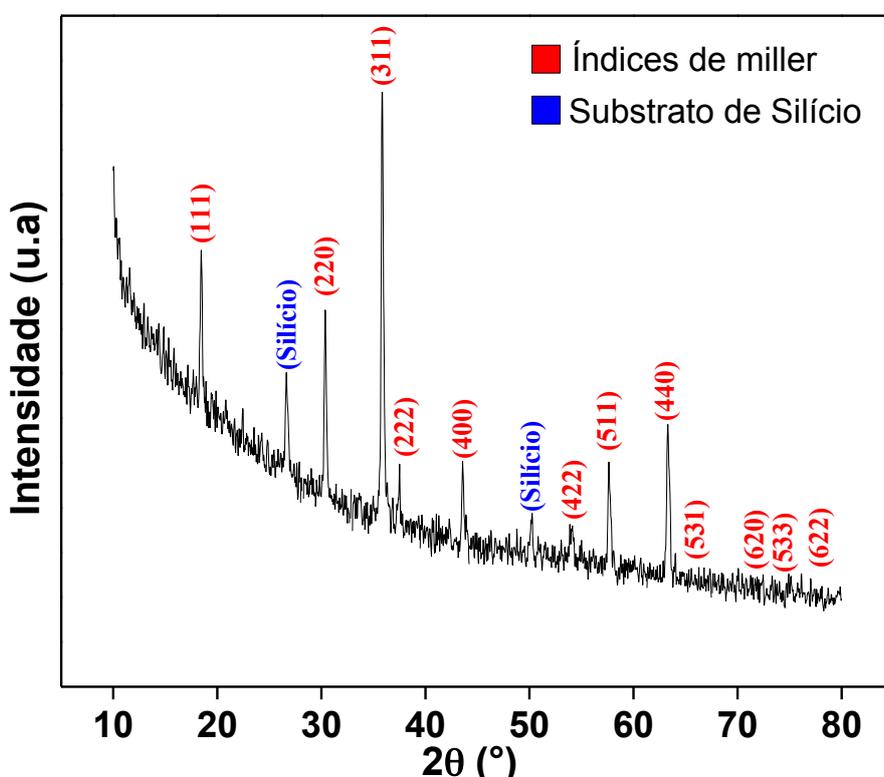


Figura 4. 1: Difratograma dos filmes de cromita de cobalto sobre substrato de silício (100) da amostra 2.

A Amostra 1 também apresentou os picos de cromita de cobalto, mas com ruídos significativos que podem ser atribuídos a pouco material no filme. Por essa razão não demos continuidade ao estudo dessa amostra. É importante lembrar que a Amostra 1 é a amostra com uma única gota depositada durante o *spin-coating*.

Para verificar melhor este comportamento, fizemos análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que são apresentadas no próximo tópico.

4.2 Análise da Morfologia dos Filmes de Cromita de Cobalto por MEV

Nesta parte do trabalho mostramos os resultados da morfologia dos filmes de cromita de cobalto obtidos pelo método sol-gel e discutimos levando em consideração o que foi mostrado na Seção 2.4 deste trabalho.

As amostras nas quais a quantidade de solução depositada foi maior, apresentam superfícies com texturas cada vez mais rugosas. Isto ocorre porque, para um mesmo tratamento térmico, os objetos nanométricos adquirem maiores dimensões quando a quantidade de solução depositada é maior.

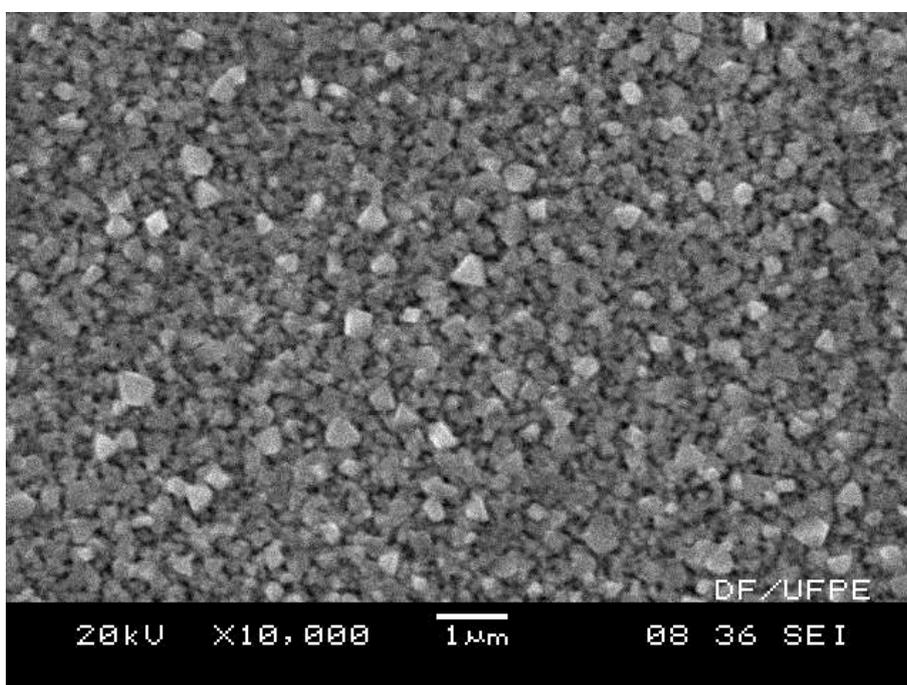


Figura 4. 2: Imagem de MEV com ampliação x10.000 e escala 1µm da amostra 2.

Na nossa pesquisa o tratamento térmico além de parâmetro de estudo para o crescimento dos objetos nanométricos, também foi responsável pela formação da fase do material. Esta última foi confirmada pela análise de DRX. Logo, conseguimos fabricar filmes de cromita de cobalto por meio de uma técnica consideravelmente mais barata se comparada com o método utilizado por Lüders *et al* [34] [35].

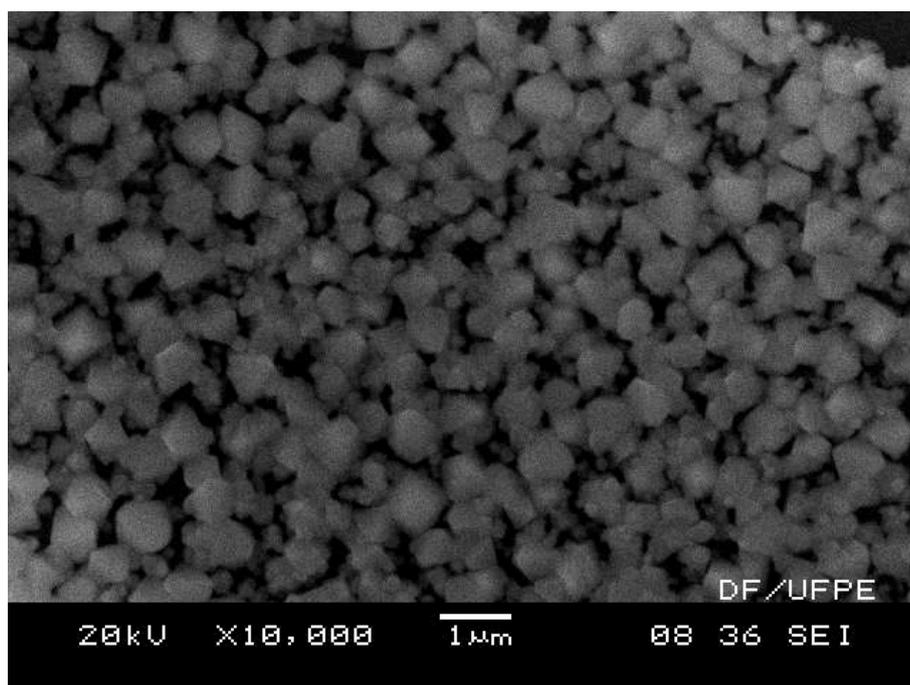


Figura 4. 3: Imagem de MEV com ampliação x10.000 e escala 1µm da amostra 3.

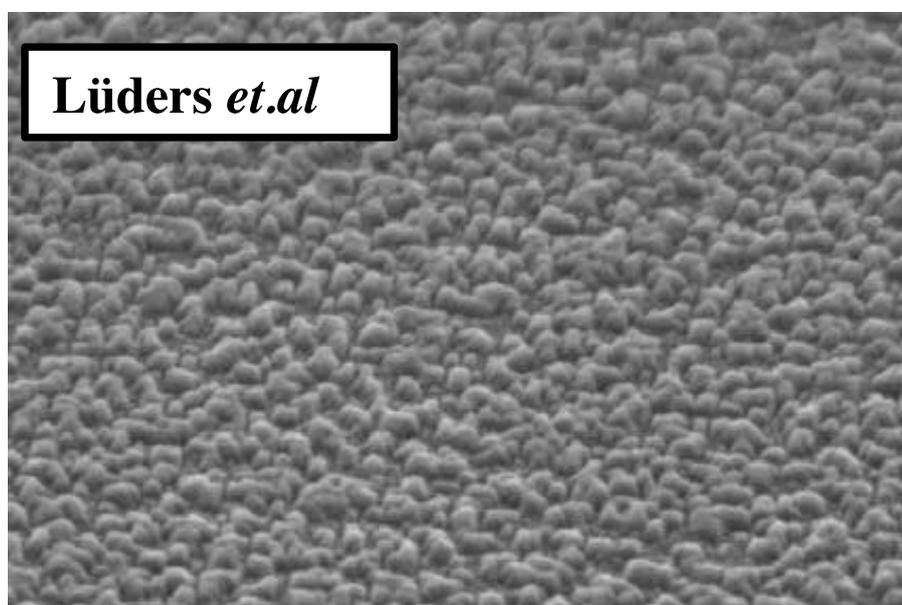


Figura 4. 4: micrografia de um filme e cromita de cobalto obtido pelo método sputtering. A temperature e o tempo de deposição foram 750°C e 50 minutos, respectivamente.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3 pode-se notar que os objetos da Amostra 3 são maiores do que os da Amostra 2. Esse resultado já era esperado porque quanto maior a quantidade de material depositado, maior o tamanho dos objetos crescidos sobre o filme. O tamanho médio dos objetos das amostras 2 e 3 valem 180 nm e 430 nm , respectivamente. É possível notar também que a geometria dos objetos em ambas as amostras é piramidal e que para uma mesma amostra há uniformidade nos tamanhos dos objetos. Nota-se também nas nossas imagens a ausência das ilhas observadas nos trabalhos de Lüders *et al* [9] [32] [33] [34] [35]. Atribuímos esse fato a elevada temperatura, 900 °C , utilizada durante o tratamento térmico para a formação da fase de nosso material.

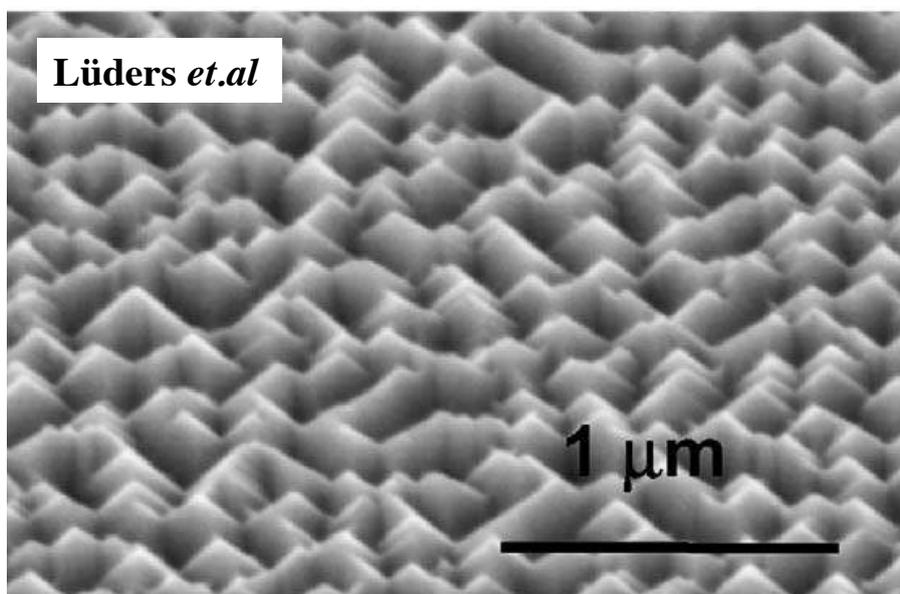


Figura 4. 5: micrografia de um filme de cromitas de cobalto obtido pelo método sputtering. A temperatura e o tempo de deposição foram 750 °C e 400 minutos, respectivamente. [27].

Nosso resultado é semelhante àquele reportado por Lüders *et.al* [34] [35]. Naqueles trabalhos, os filmes foram produzidos a partir do método *sputtering* e o material depositado já possuía fase de cromita de cobalto. Eles verificaram que para uma temperatura de deposição constante, as dimensões dos objetos nanométricos crescidos sobre o filme são maiores quando o tempo de deposição de material é maior. Eles também verificaram que para um tempo de deposição constante quanto maior a temperatura de deposição menores seriam os objetos, entretanto a distribuição destes seria mais homogênea. Nas Figuras 4.2 a 4.5 é possível observar a semelhança no formato e na distribuição dos objetos nanométricos obtidos nessa pesquisa com aqueles obtidos por Lüders *et.al*.

Observando o formato dos objetos nas imagens de MEV vemos que no nosso caso eles encontram-se mais agrupados do que no trabalho de Lüders *et.al* [34]. Dessa forma decidimos avaliar dois fatores dos nossos filmes: A aderência no substrato e a espessura de cada filme em função do número de gotas durante o *spin-coating*.

Para avaliar a aderência, trituramos uma pequena parte das Amostras 2 e 3 em um almofariz de ágata. Logo depois fizemos a análise por MEV para verificar os estados das amostras. Nas Figuras 4.6 e 4.7 podemos observar que o filme se separou do substrato de *Si* (100) depois do esforço mecânico realizado sobre ele. Esse resultado deixa incógnitas sobre o tipo de ligação real entre nossos filmes e substrato. Aspecto que teremos em conta nos próximos trabalhos.

Mesmo tendo observado que os filmes se separam do substrato, podemos verificar que as rachaduras que podem ser observadas nas micrografias das Figuras 4.8 e 4.9 possibilitaram a visualização de boa distribuição espacial dos objetos nanométricos sobre o substrato. Isto nos faz pensar que o crescimento dos nossos objetos não é epitaxial, mas isso é uma conclusão preliminar.

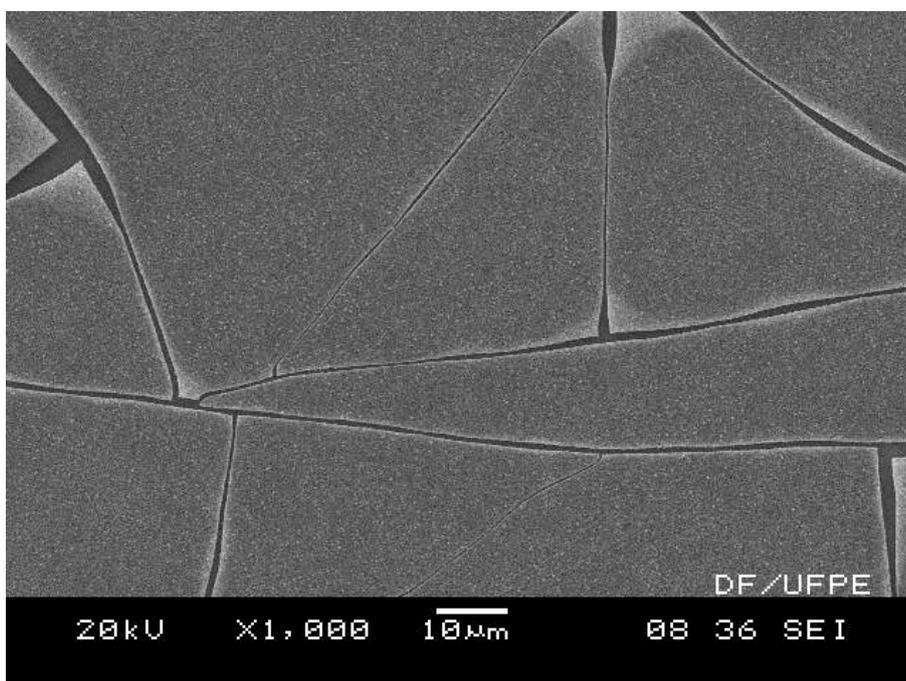


Figura 4. 6: Micrografia da Amostra 2 após a trituração.

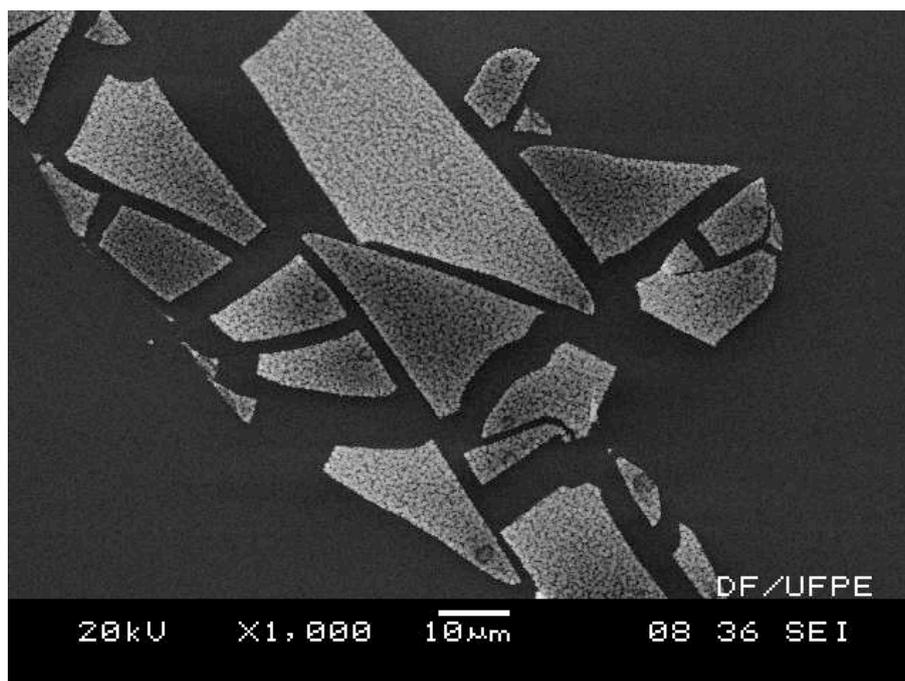


Figura 4. 7: Micrografia da Amostra 3 após a trituração.

A análise da espessura dos nossos filmes também foi feita utilizando MEV cujos resultados se encontram na Figura 4.8. As imagens mostram o perfil dos filmes confirmando a uniformidade e permitindo medir a espessura. A tabela 4.1 mostra os valores obtidos em função da quantidade de material depositado. Observe que não analisamos a Amostra 1 já que esta se apresentou diferente de todas as outras.

Tabela 4. 2: Nomenclatura das amostras de acordo com o número de gotas

ESPESSURA DO FILME	NOME DA AMOSTRA
14 µm	Amostra 2
27 µm	Amostra 3
38 µm	Amostra 4
50 µm	Amostra 5

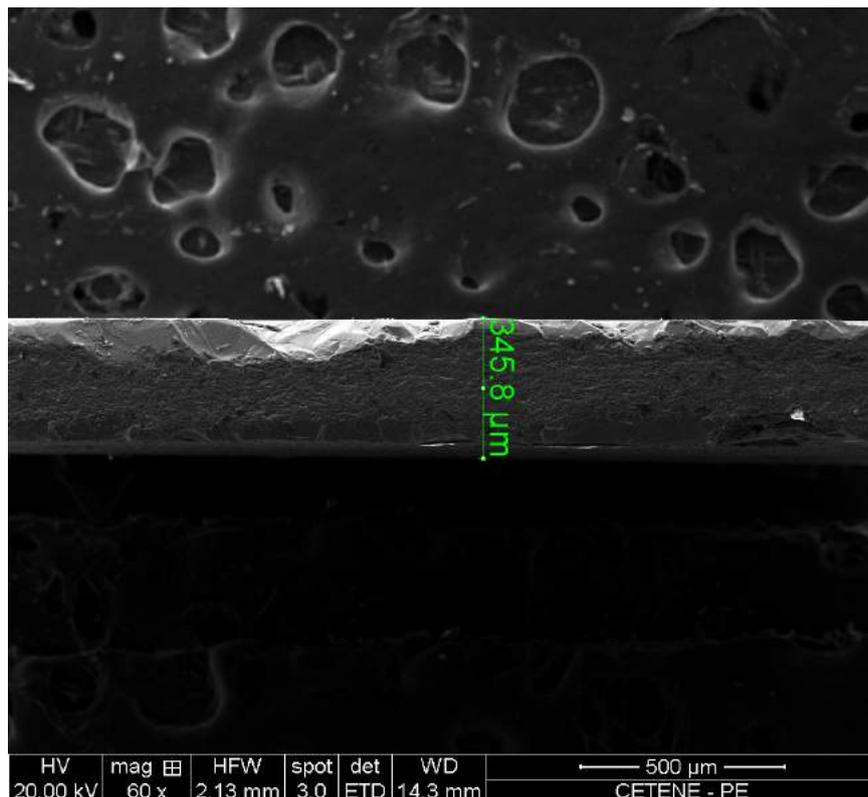


Figura 4. 8: Micrografia do perfil da amostra 3, onde observamos a amostra cuja espessura total é de 345,8 micrometros e o filme na face inferior tem espessura de 27 micrometros.

Uma vez feita esta análise estrutural e morfológica dos filmes, demos início a parte mais importante do nosso estudo, a caracterização magnética. Como comentado anteriormente pretendemos utilizar os filmes como elemento ativo em sensores de gás. Para isso pretendemos verificar mudanças no comportamento magnético dos filmes antes de serem utilizados na mencionada aplicação.

É importante deixar claro que neste trabalho não expomos ainda o material ao GNV pois antes devemos criar condições e conhecer melhor nosso material. Para isso, a próxima seção mostra um estudo magnético detalhado do material.

4.3 Comportamento Magnético dos Filmes de Cromita de Cobalto

A magnetização das amostras obtidas foi estudada por meio das curvas de histerese magnética geradas por magnetometria da amostra vibrante (VSM). Foram obtidas curvas de magnetização em função do campo aplicado. Em cada amostra aplicamos um campo externo máximo de 10 *kOe* submetendo-as a temperaturas de 50 K,

60 K, 70 K, 80 K, 90 K, 100 K e 110 K. A partir desses dados obtivemos os valores dos campos coercivos e do momento de saturação de cada amostra. A forma das curvas de histerese das amostras de cromita de cobalto fornecem informações sobre seu estado remanescente de magnetização e também sobre o mecanismo pelo qual os momentos magnéticos respondem à aplicação de um campo magnético externo.

Para desenvolver os resultados, separamos as medidas de cada amostra em uma seção individual. Depois de visto o comportamento em função da temperatura em cada amostra, fizemos uma análise comparativa.

4.3.1 Caracterização magnética da amostra 2

As Figuras 4.9 até 4.5 apresentam medidas de $M \times H$ para a Amostra 2. Estas medidas foram feitas em 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110 K. O motivo da escolha desta faixa de temperatura é devido ao fato de que a cromita de cobalto em 100 K sofre transição de fase de ferrimagnético para paramagnético. Não foi possível neste período fazer medidas abaixo de 50 K por falta de Hélio líquido. Em trabalhos futuros pretendemos explorar o comportamento espiralado dos momentos.

A figura 4.9 mostra a medida em 50 K. É importante destacar, antes de tudo, o sinal baixo das amostras, próximo do limite do instrumento. Por isso decidimos apresentar cada medida em uma figura independente. Observando as medidas em 50, 60 e 70 K, podemos ver um valor de coercividade alta, Figuras 4.9 - 4.11. O sinal é característico de um ferrimagnético duro já que $H_c > 500 Oe$ em todos os casos.

Com o aumento da temperatura podemos verificar a diminuição de H_c e um leve aumento do momento de saturação acima de $2 \cdot 10^{-5} emu$. É esperada a diminuição de H_c com o aumento da temperatura pois o sistema consegue superar barreiras de energia que não superaria em baixa temperatura. Isto ajuda a inversão do momento global da amostra.

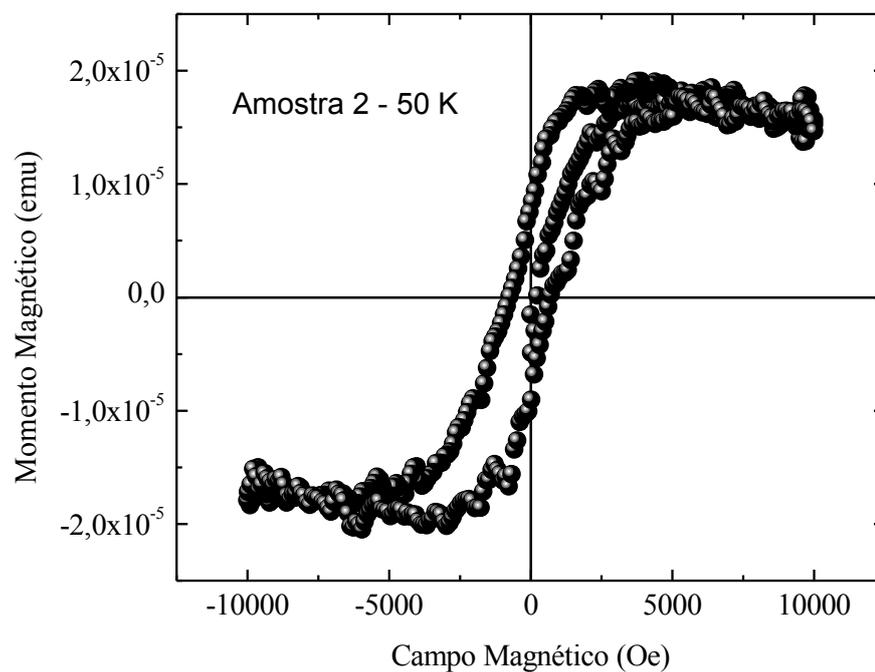


Figura 4. 9: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 50 K.

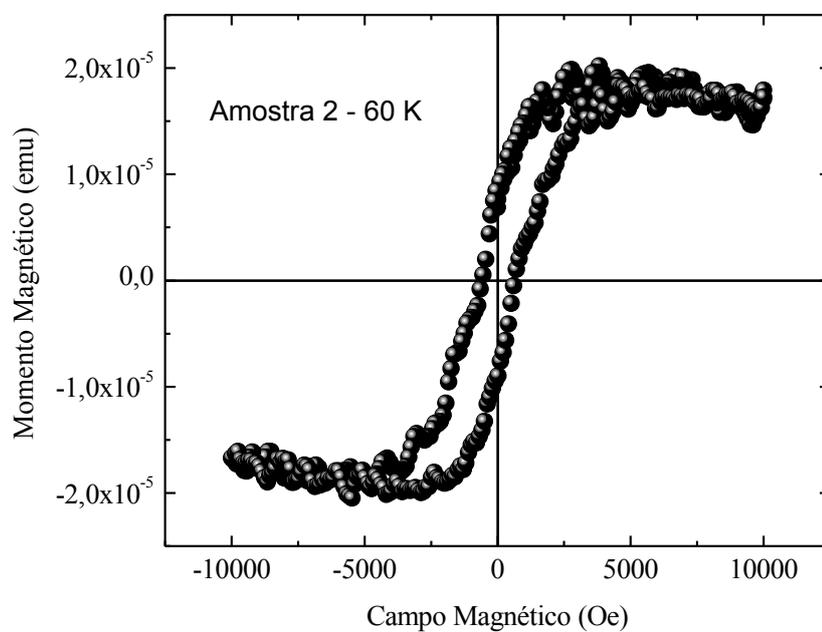


Figura 4. 10: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 60 K.

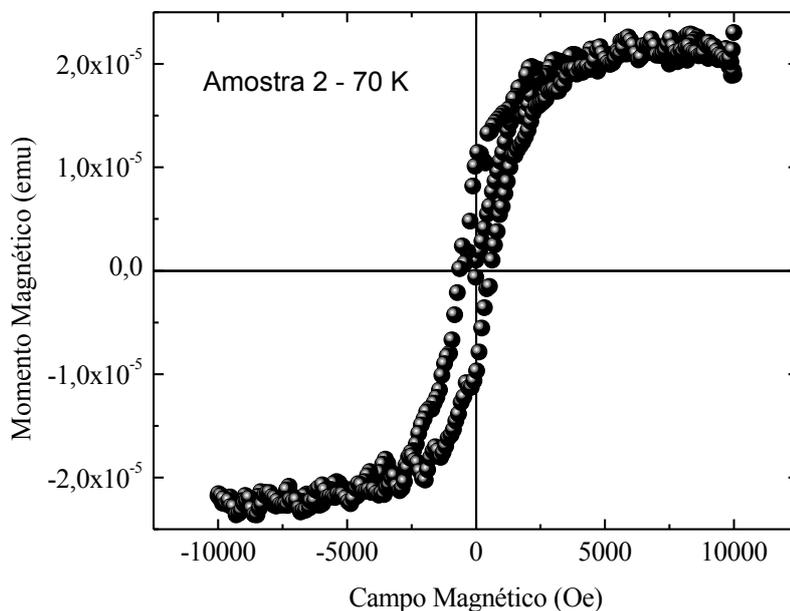


Figura 4. 11: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 70 K.

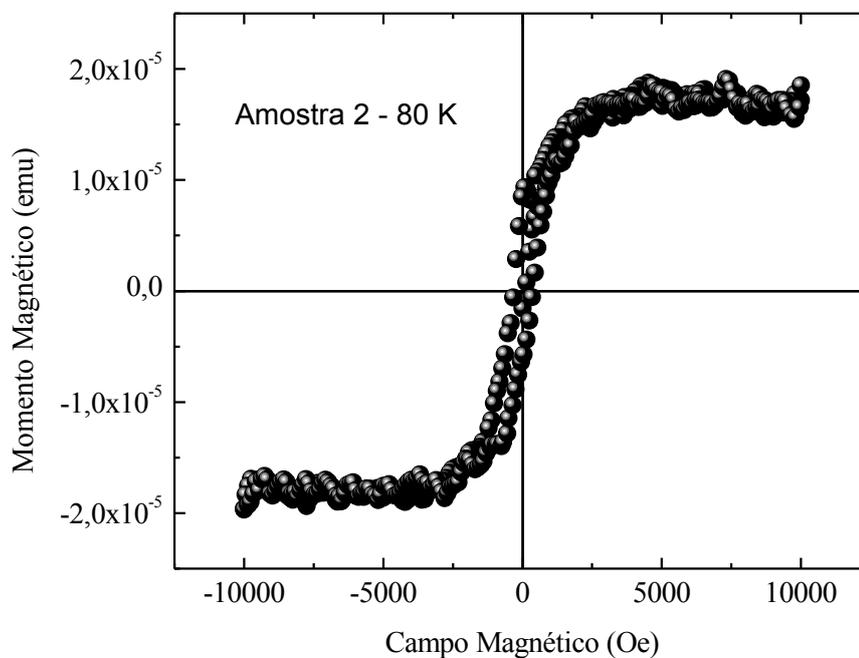


Figura 4. 12: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 80 K.

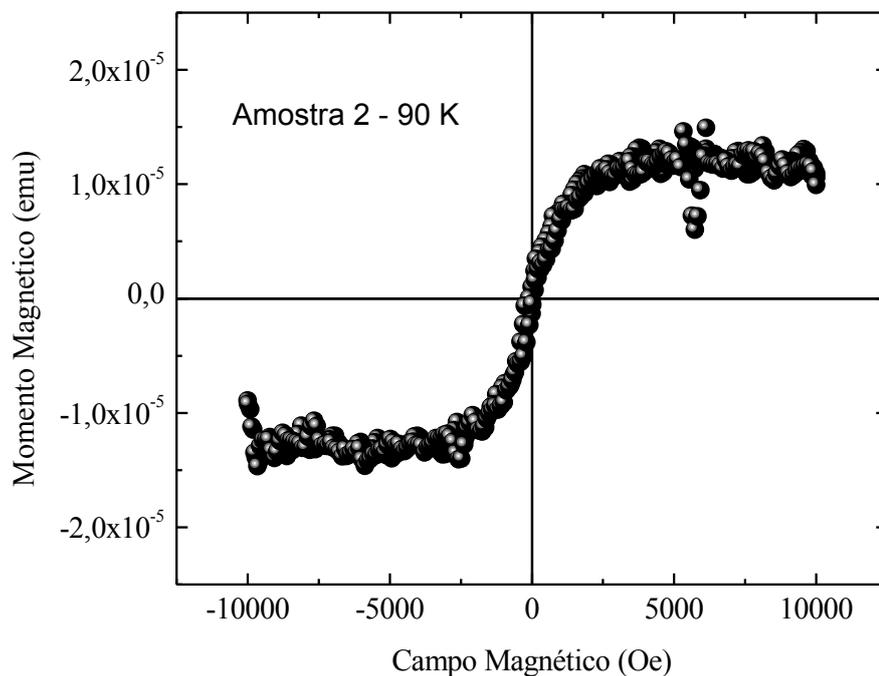


Figura 4. 13: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 90 K.

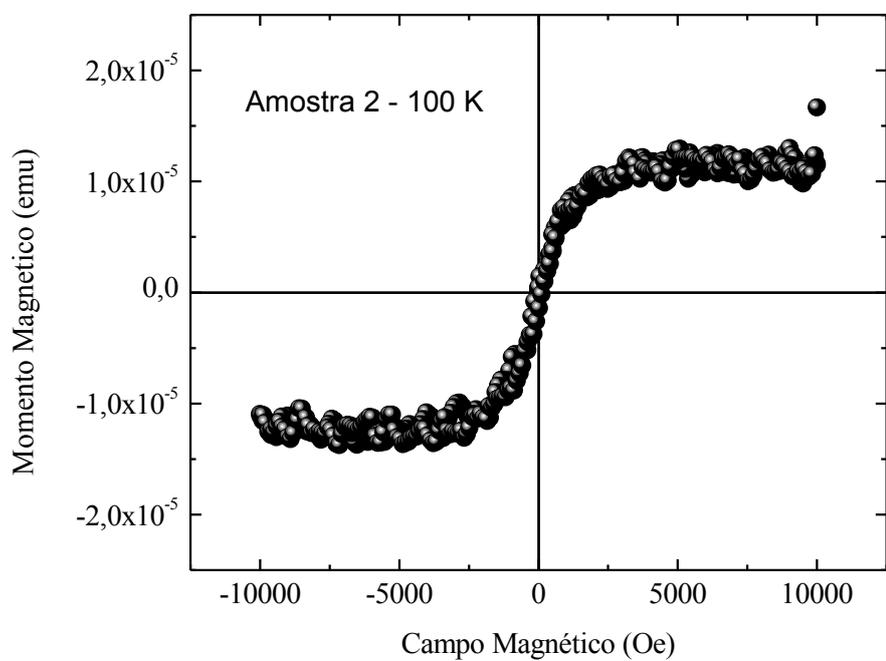


Figura 4. 14 Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 100 K.

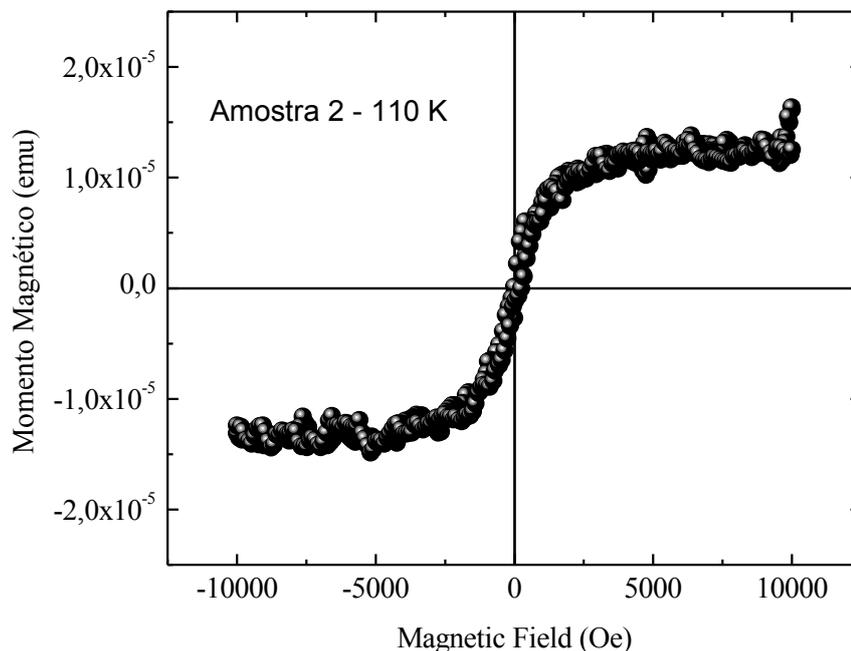


Figura 4. 15: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 2 a 110 K.

Nas medidas do momento magnético em função do campo aplicado sobre o filme de cromita de cobalto é possível perceber que a área no interior do ciclo de histerese diminui com o aumento de temperatura na qual a amostra foi submetida.

No gráfico da coercividade em função da temperatura para a Amostra 2 (Figura 4.16) percebe-se um decaimento de H_c com o aumento de temperatura. Os valores nulos para este campo acima de 90 K era esperado, considerando a temperatura crítica da cromita de cobalto. O comportamento de H vs T lembra uma linha reta, mas para confirmar devemos registrar mais medidas.

Observamos na figura 4. 17 que o maior momento de saturação é registrado em 70 K. Isto vai de encontro às previsões teóricas segundo as quais para maiores valores de temperatura, menor valor de momento de saturação. Ou seja, o aumento de agitação dos átomos que formam o material tendem a desalinhar os momentos magnéticos tornando mais difícil a magnetização. Entretanto, podemos esperar que o aumento de temperatura de 50 K para 70 K sejam ativados mecanismos que estimulam elétrons a formar parte do ferrimagnetismo da amostra. O aumento poderia também ser explicado em função do comportamento das constantes de intercâmbio com a temperatura.

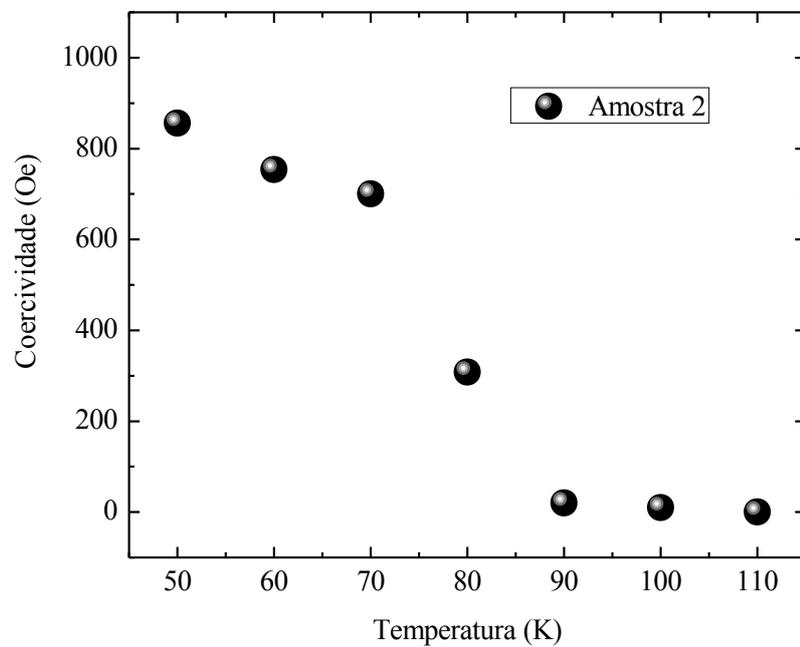


Figura 4. 16: Gráfico da Coercividade em função da temperatura na qual cada amostra foi submetida para análise M x H.

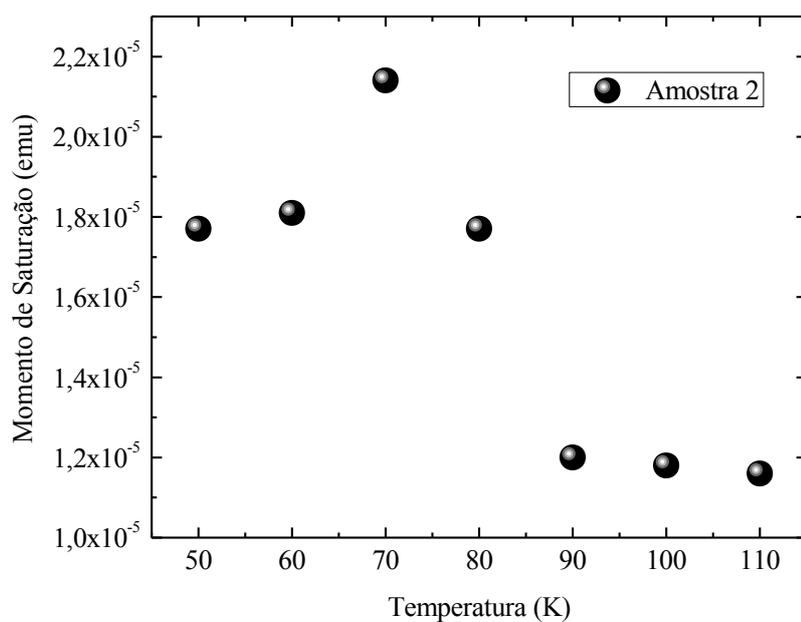


Figura 4. 17: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.

4.3.2 Caracterização magnética da amostra 3

As medidas nas Figuras 4.18 – 4.24 mostram a curva de magnetização da Amostra 3 para campo máximo de 10 kOe numa faixa de temperaturas desde 50 até 110 K. Estas medidas foram realizadas também em 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110 K. A ideia inicial de tomar estes valores é devido ao fato de que a temperatura de transição ferromagnética das cromitas de cobalto tem sido reportada em 100 K. Observando os gráficos podemos verificar um sinal típico de filme fino que mostra o comportamento ferromagnético claro da Amostra 3 no intervalo medido. Como esperado, a coercividade aumenta com a diminuição da temperatura e há uma diminuição do momento magnético total quando passamos para temperaturas cada vez maiores. Para fazer uma comparação dos valores para cada temperatura mostramos os gráficos da magnetização de saturação e da coercividade em função da temperatura nas Figuras 4.25 e 4.26.

O comportamento das curvas é semelhante ao apresentado nas medidas da Amostra 2. Por outro lado vale ressaltar algumas diferenças. A mais notável é que o aumento no momento de saturação de 50 K para 70 K, apresentado na amostra 2 não é observado na amostra 3. É possível que o aumento das partículas de uma amostra para outra seja o responsável por não observar mais o mencionado efeito.

Para o campo coercitivo podemos verificar novamente que em $T > 90 \text{ K}$, $H_c \approx 0$ o que mais uma vez mostra a transição perto deste valor.

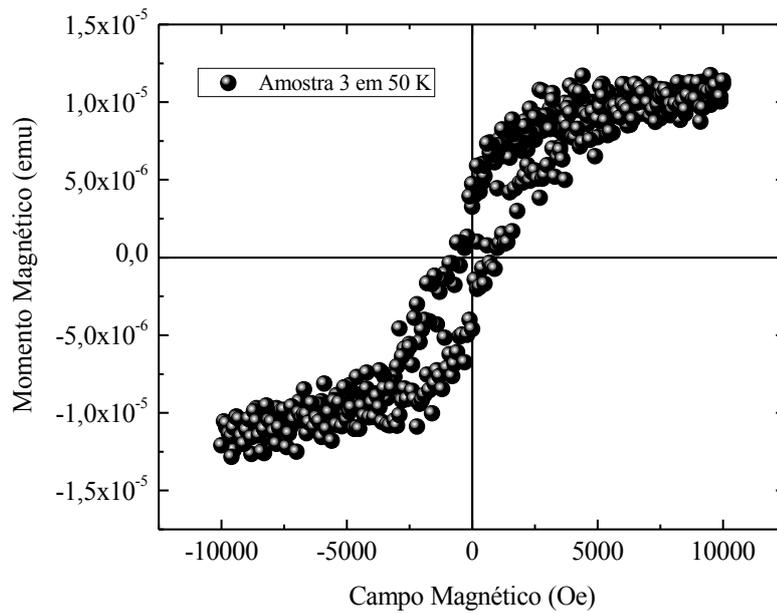


Figura 4. 18 Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 50 K.

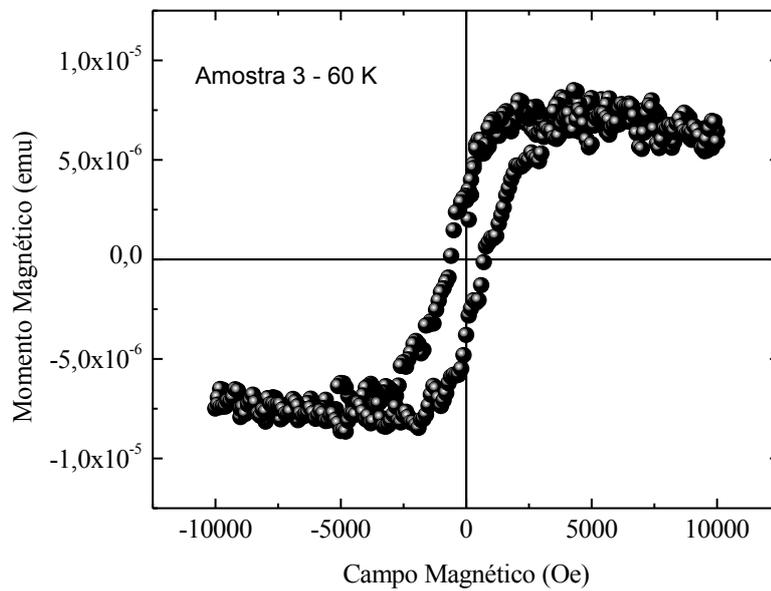


Figura 4. 19: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 60 K.

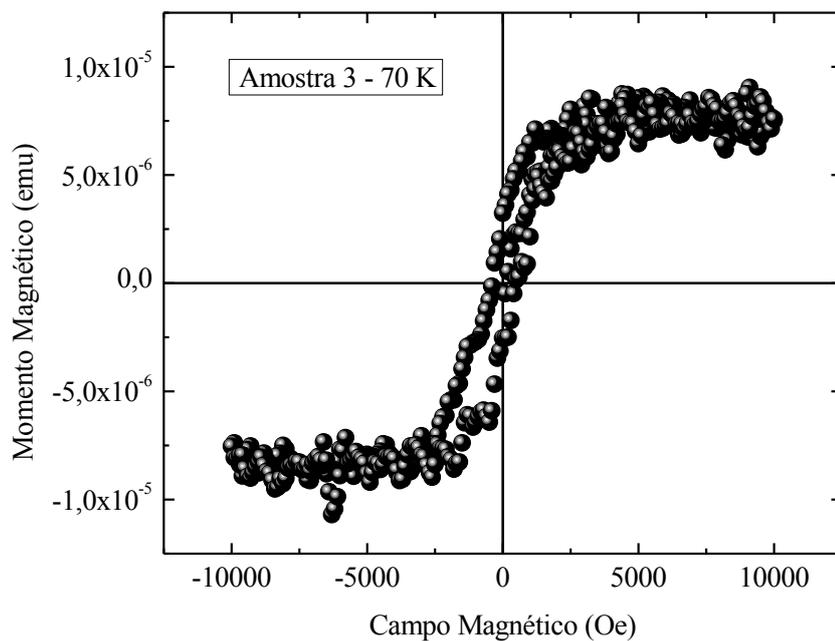


Figura 4. 20: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 70 K.

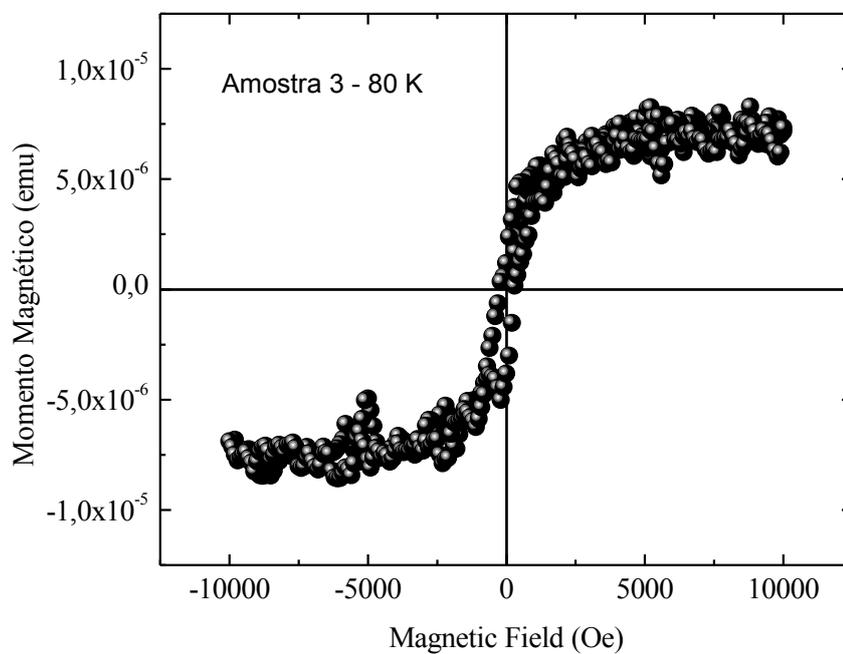


Figura 4. 21: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 80 K.

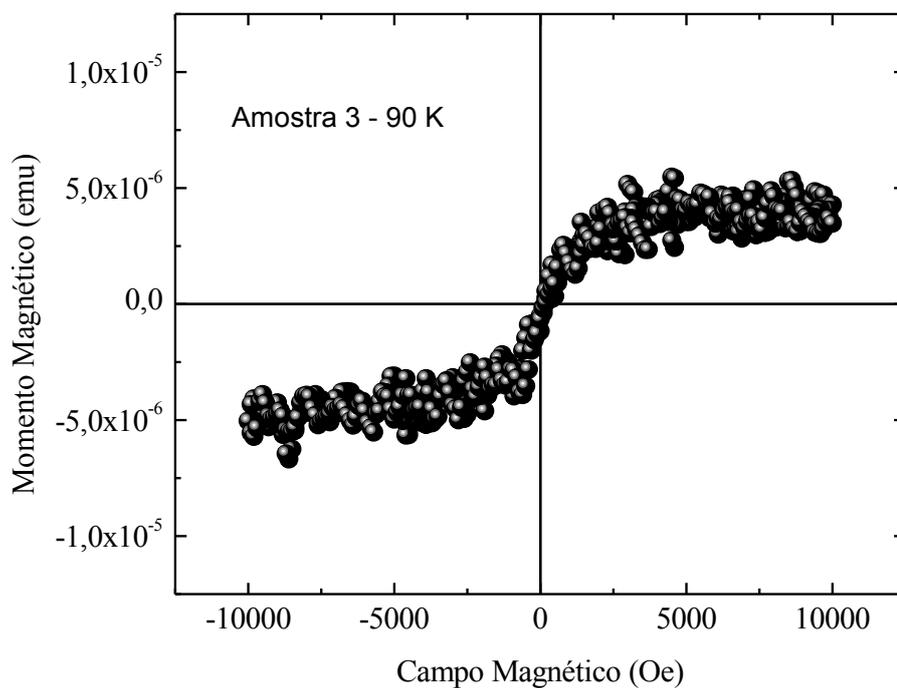


Figura 4. 22: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 90 K.

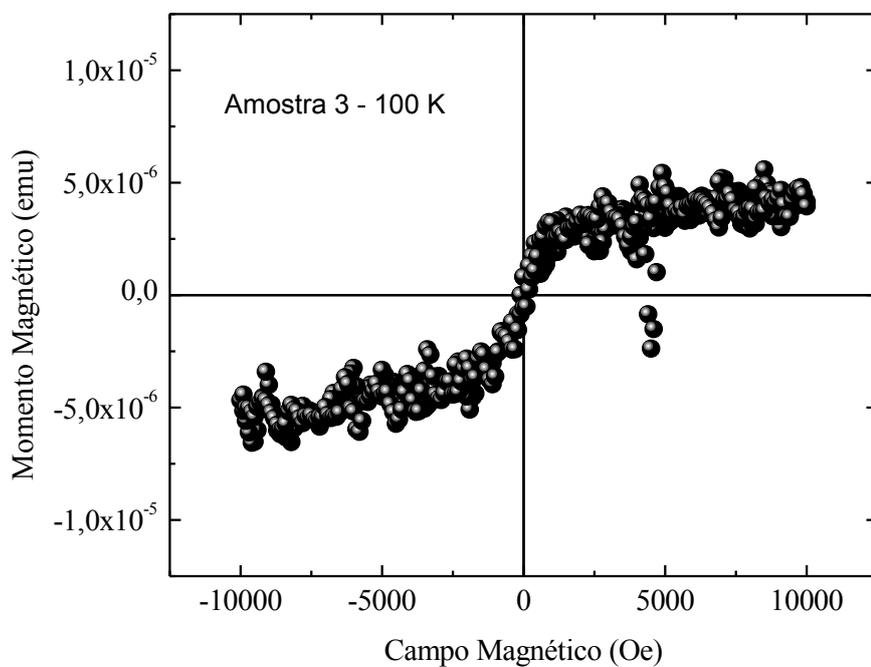


Figura 4. 23: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 100 K.

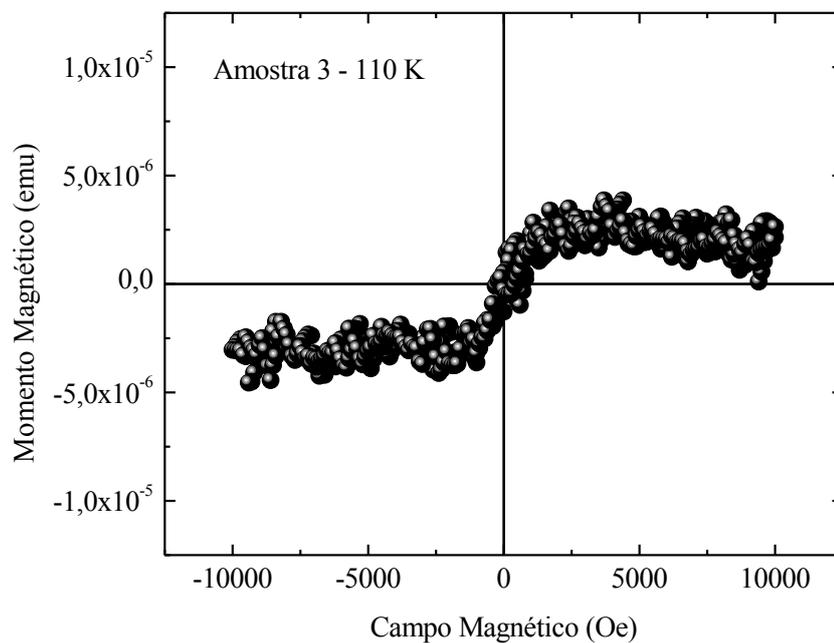


Figura 4. 24: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 3 a 110 K

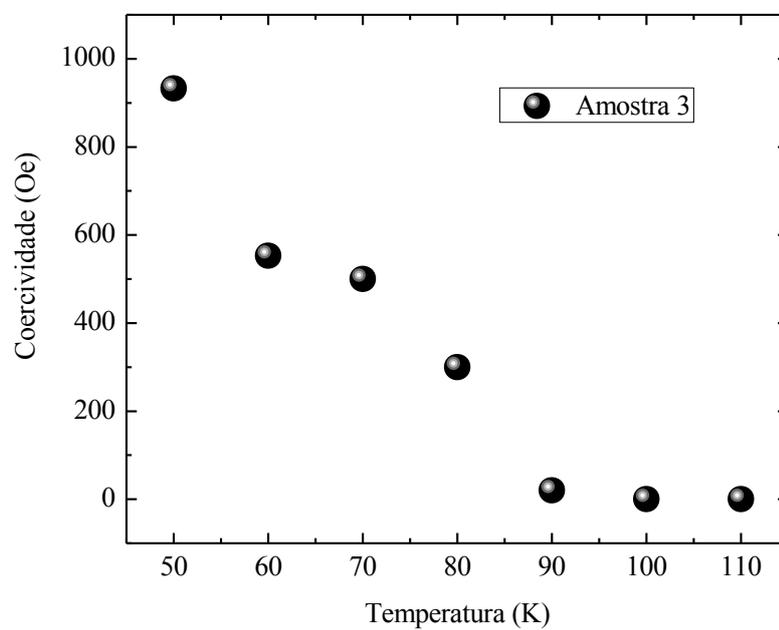


Figura 4. 25: Gráfico da Coercividade em função da temperatura na qual cada amostra foi submetida para análise M x H.

No gráfico da Figura 4.25 da coercividade podemos observar a queda quase linear com a temperatura e para temperaturas acima de 90 K podemos verificar uma diminuição a valor nulo como esperado. Por outro lado observando a curva da magnetização de saturação verificamos que este parâmetro se mantém acima de zero mesmo com a temperatura acima de T_N . É importante verificar que estes valores foram retirados de curva de magnetização e que no experimento, o valor do campo aplicado é maior de 10 kOe . Ver Figura 4.26

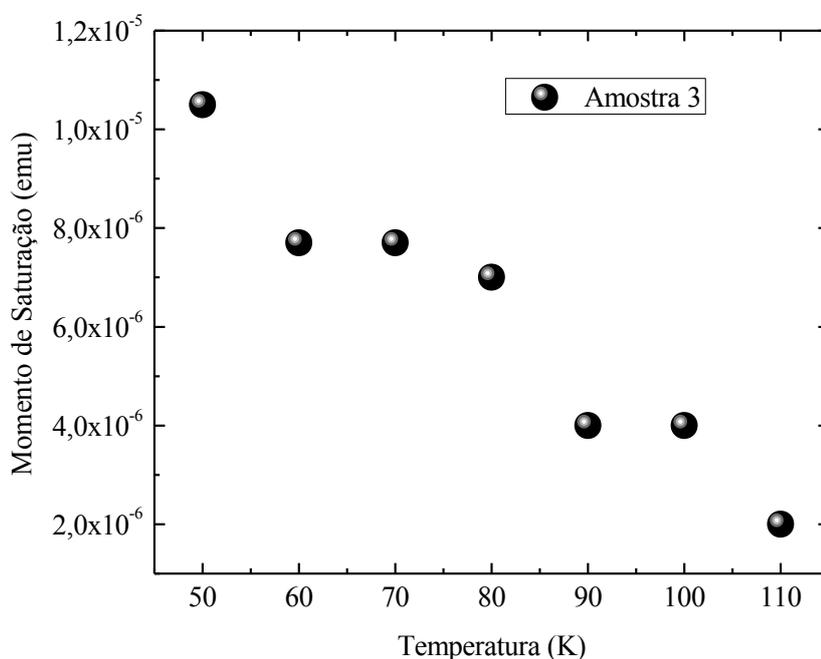


Figura 4. 26: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.

O gráfico da figura 4.26 mostra que o momento de saturação mais alto corresponde ao da amostra quando submetida a menor temperatura. Este resultado é esperado uma vez que a elevação da temperatura tende a desordenar os momentos magnéticos da amostra. É importante lembrar que na Amostra 2 este gráfico apresenta pico em 70 K , atribuído a diversas causas que precisam ser investigadas com mais cuidado.

4.3.3 Caracterização Magnética da amostra 4.

As figuras 4.27 – 4.33 mostram as medidas de $M \times H$ obtidas da Amostra 4 que apresenta laços de histerese mais suaves do que os das Amostras 2 e 3. Para a amostra 4 submetida a temperatura de 60 K (Figura 4.28) é possível estimar o campo remanente positivo da amostra em $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$.

Nota-se também, como observado nas medidas das Amostras 2 e 3, que o comportamento ferromagnético persiste mesmo acima da temperatura crítica reportada na literatura.

O comportamento da coercividade em função da temperatura é como o esperado, ou seja, diminua com o aumento da temperatura da medida.

O gráfico da magnetização de saturação também apresenta comportamento esperado, mostrando que o alinhamento de todos os momentos magnéticos é mais fácil quando a temperatura sob a qual a amostra é submetida é menor.

Na comparação entre cada uma das curvas em cada valor de temperatura da Amostra 4 e as Amostras 2 e 3, vemos um aumento significativo do sinal da Amostra 4. Cabe ressaltar que o tamanho das amostras medidas é de $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ e podemos atribuir o tamanho do sinal à espessura maior do filme da Amostra 4.

Pode-se observar também, que o valor de H_c da Amostra 4 e das Amostras 2 e 3 é bem semelhante em $T = 50 \text{ K}$. A transição em $T \simeq 100 \text{ K}$ também é reportada para a Amostra 4.

As Figuras 4.34 e 4.35 apresentam a dependência do campo coercitivo e do momento de saturação com a temperatura, respectivamente. Mais uma vez obtemos uma dependência quase linear de H_c com T . Por outra parte, em uma análise mais detalhada vemos que a derivada da curva que une os pontos muda levemente em $T \simeq 60 \text{ K}$ e em $T \simeq 80 \text{ K}$. Isto nos faz pensar que esse comportamento é não linear.

Na Figura 4.35 vemos que o momento de saturação cai bruscamente de 50 a 60 K e que acima de 70 K diminui suavemente de forma linear.

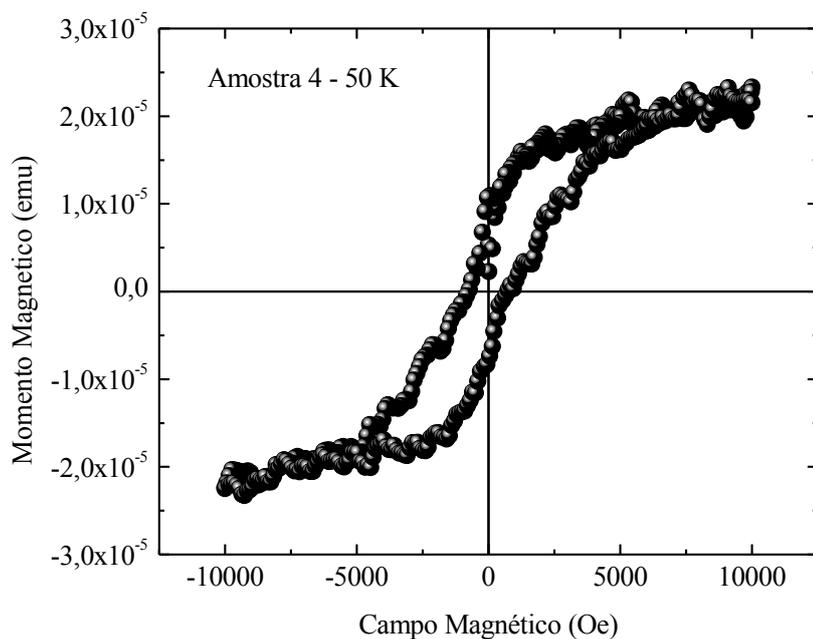


Figura 4. 27: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 50 K.

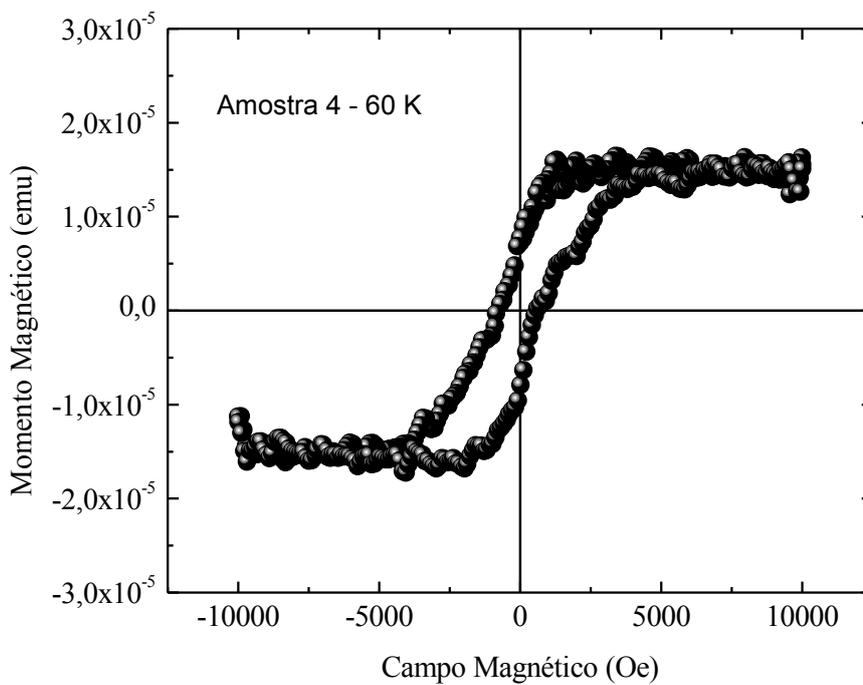


Figura 4. 28: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo

aplicado da amostra 4 a 60 K.

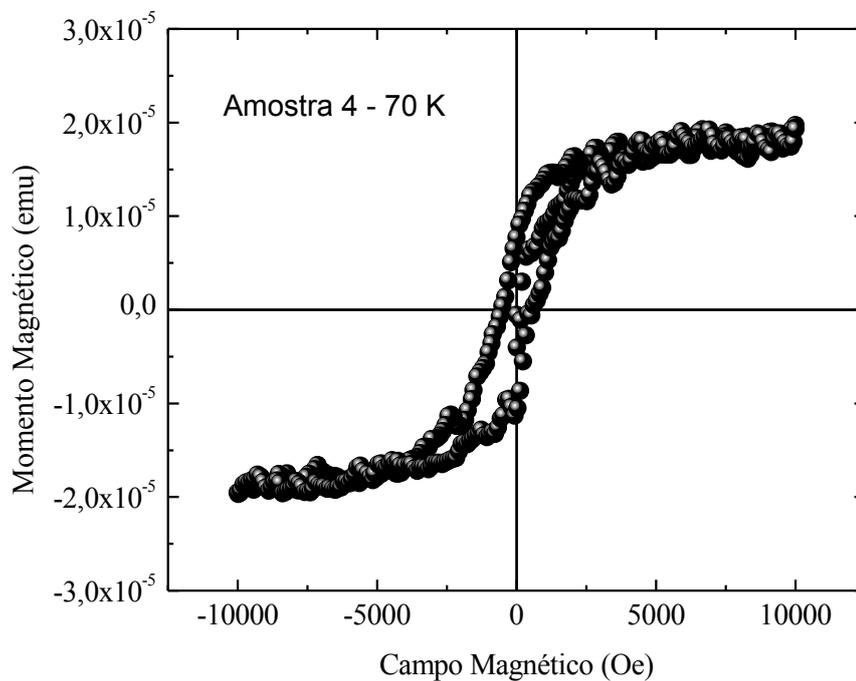


Figura 4. 29: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 70 K.

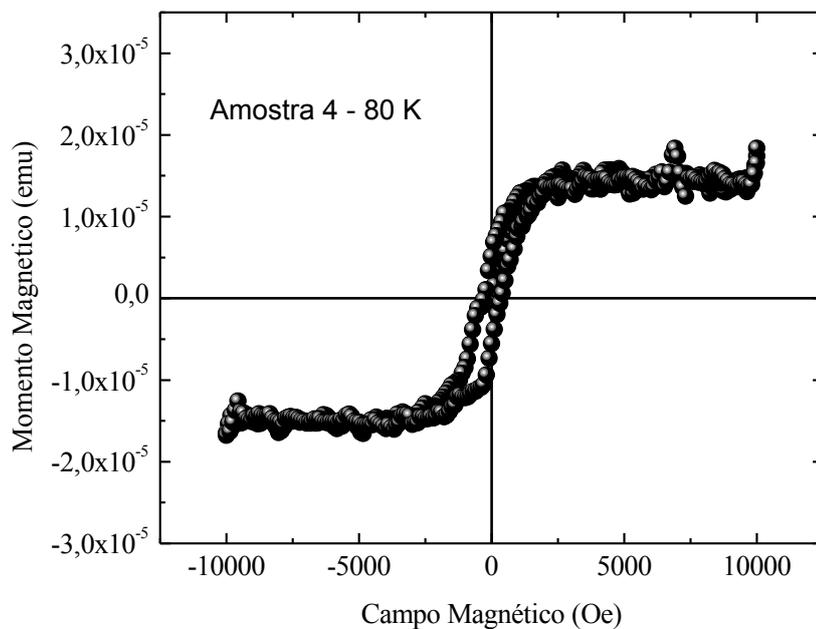


Figura 4. 30: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 80 K.

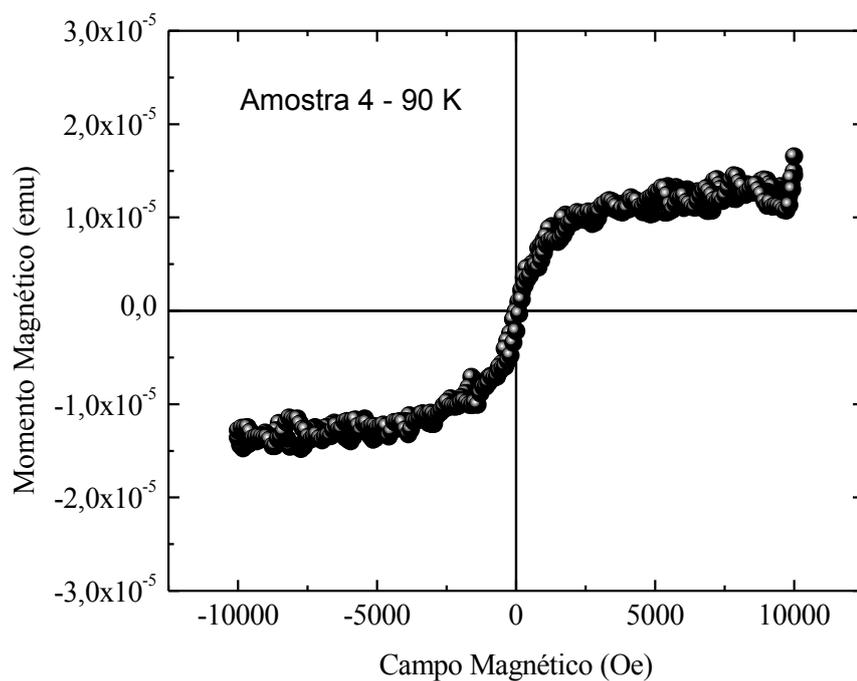


Figura 4. 31: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 90 K.

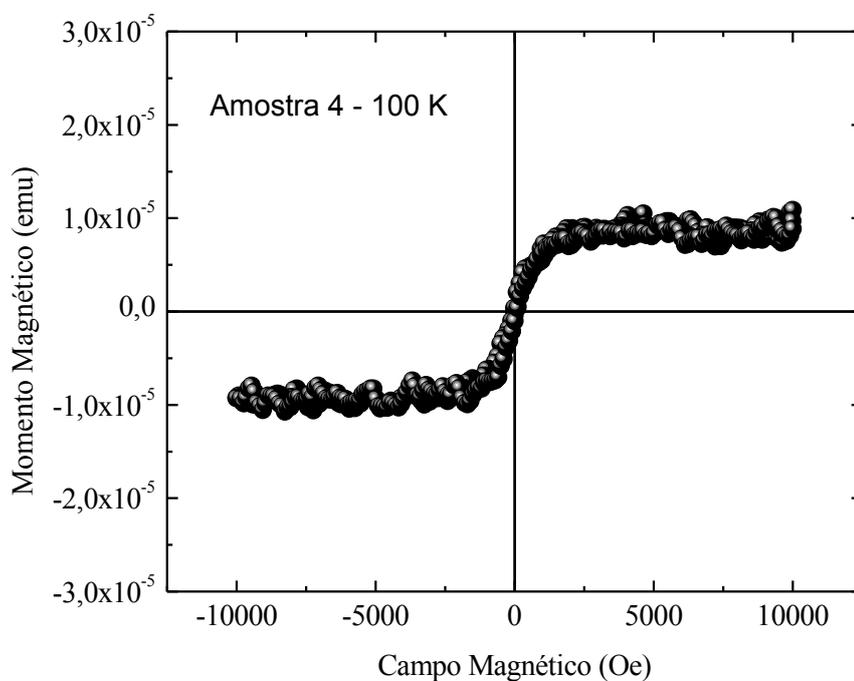


Figura 4. 32: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 100 K.

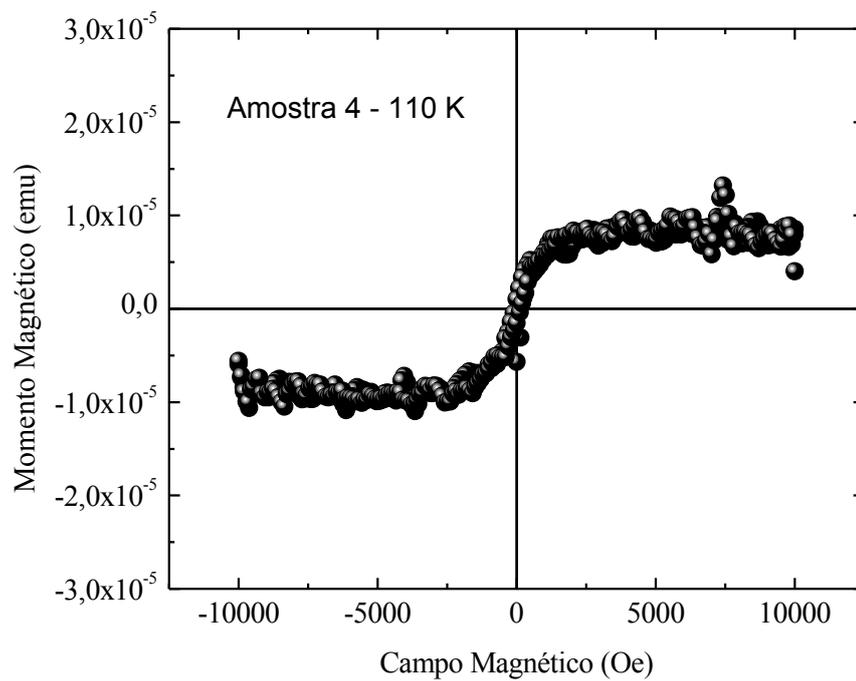


Figura 4. 33: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 4 a 110 K.

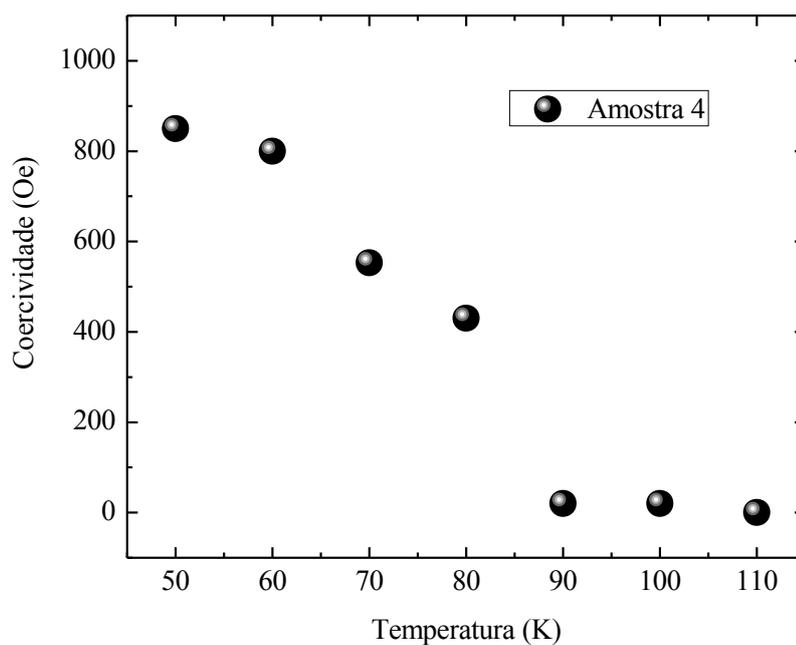


Figura 4. 34: Gráfico da coercividade em função da temperatura.

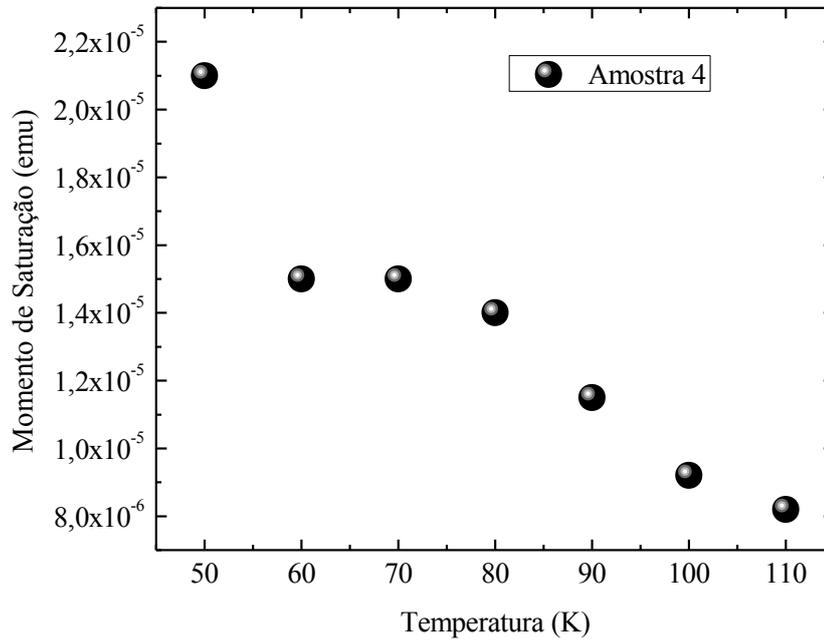


Figura 4. 35: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.

4.3.4 Caracterização magnética da amostra 5

As Figuras 4.36 - 4.42 mostram as mesmas curvas $M \times H$ da Amostra 5. Esta amostra foi cortada em tamanho menor do que as Amostras 2, 3 e 4. As medidas novamente foram feitas entre 50 e 110 K em $\Delta T = 20$ K. De forma geral observamos uma amostra com coercividade muito alta de 1,6 kOe para 50 K o que deixa a amostra em uma situação bem diferente das demais.

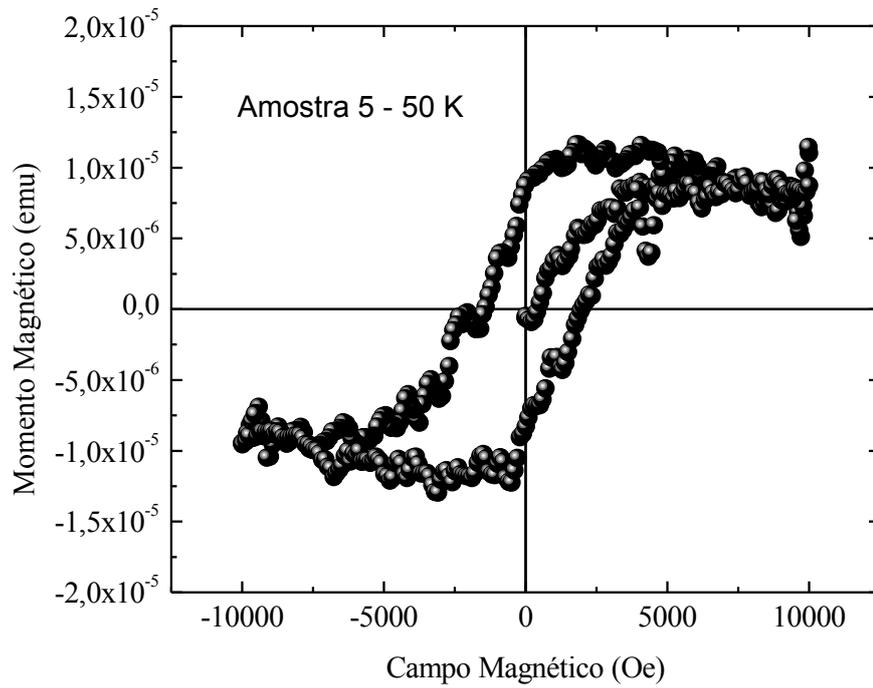


Figura 4. 36: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 50 K.

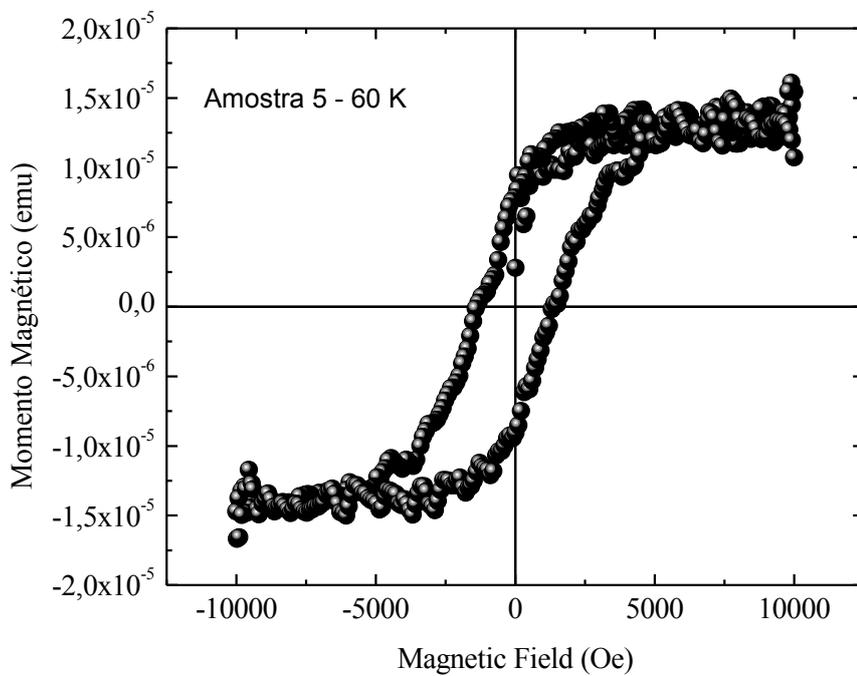


Figura 4. 37: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 60 K.

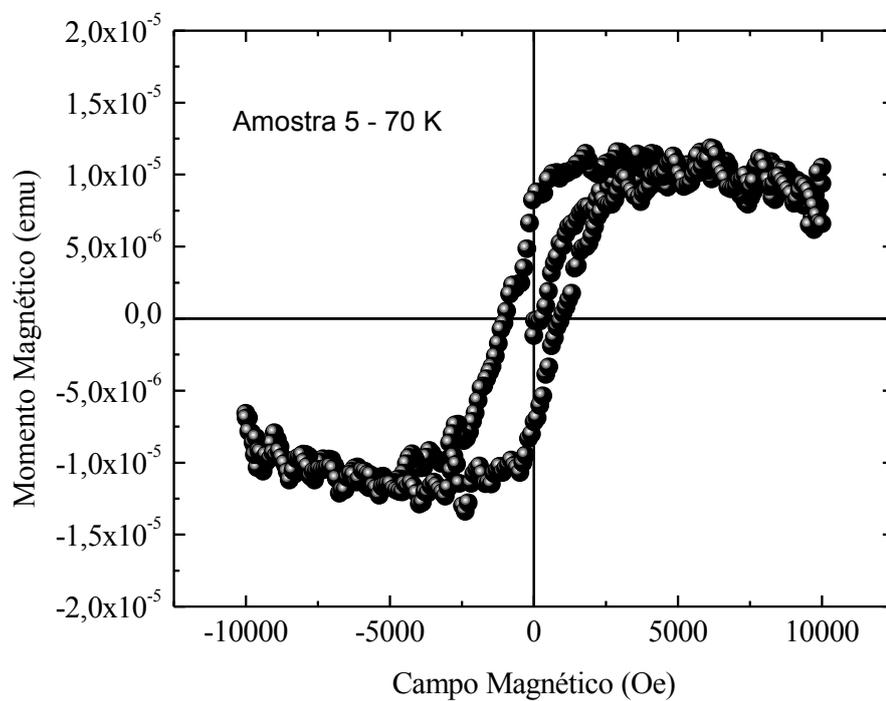


Figura 4. 38: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 70 K.

Nesta amostra H_c e o momento de saturação diminuem fortemente com a temperatura e mais uma vez $H_c = 0$ em $T > 90$ K. A grande diferença com relação às outras amostras é que a saturação cai 25 % de 50 a 110 K.

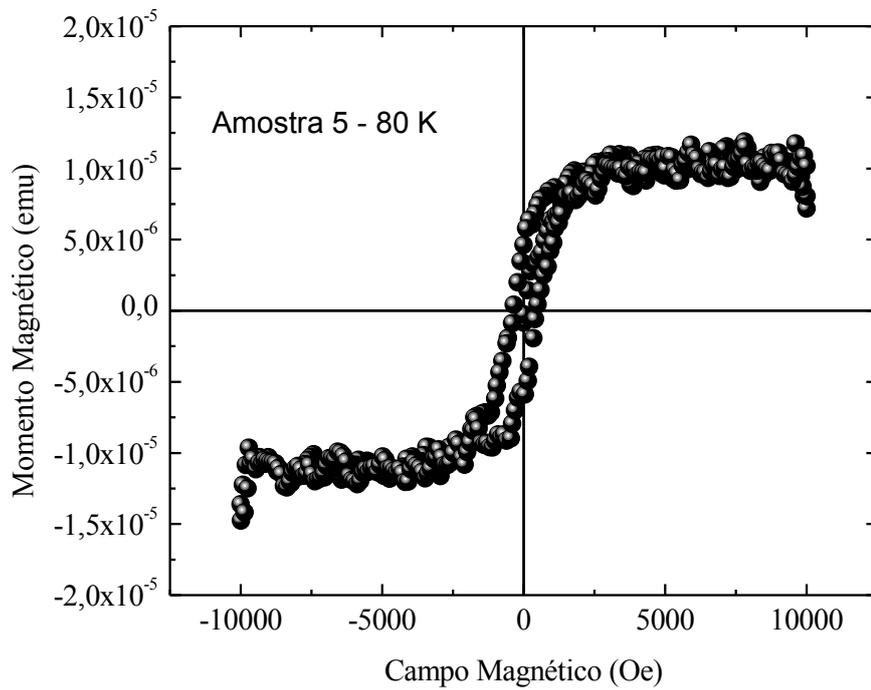


Figura 4. 39: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 80 K.

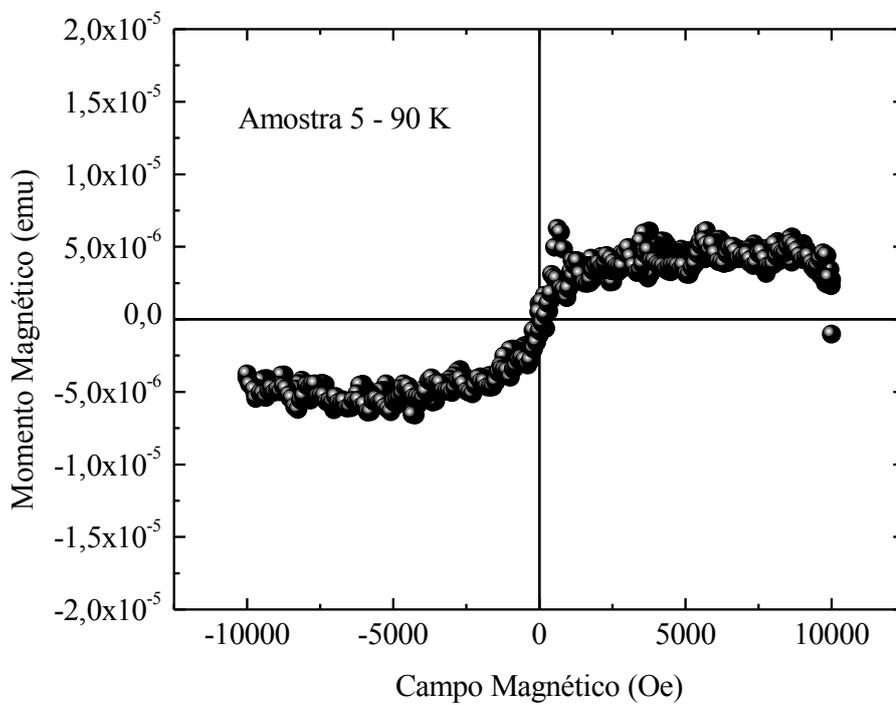


Figura 4. 40: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 90 K.

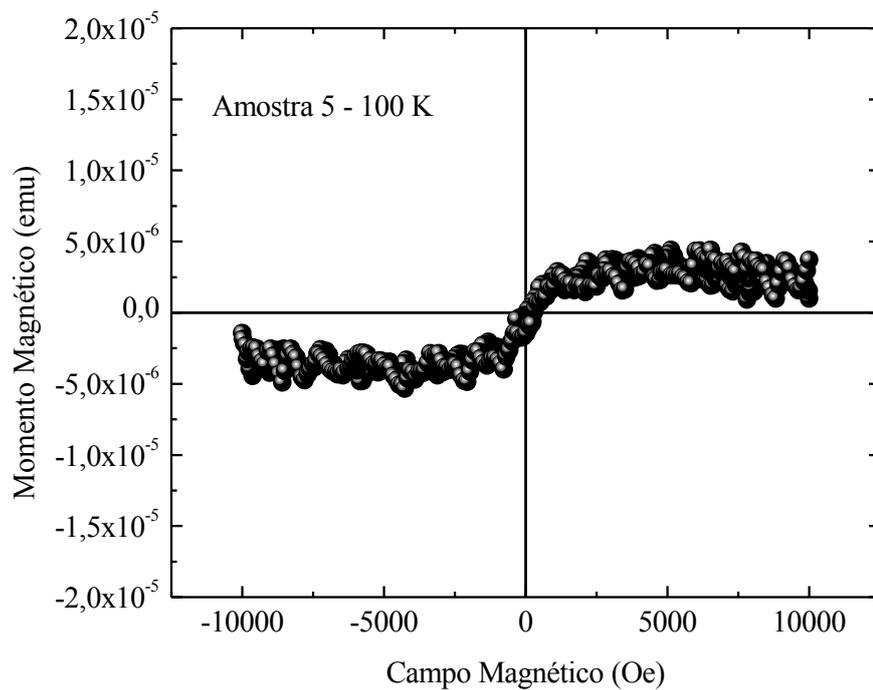


Figura 4. 41: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 100 K.

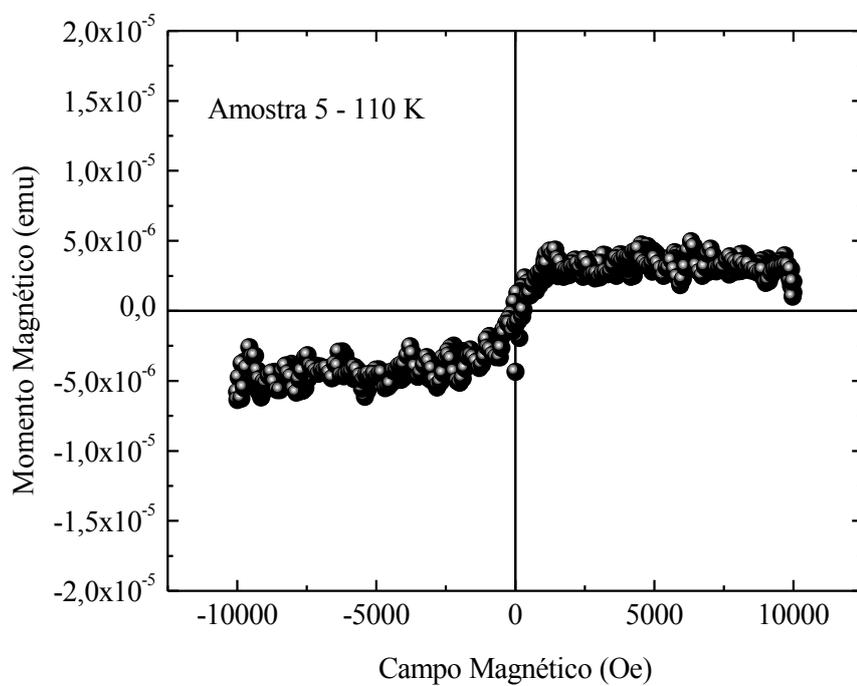


Figura 4. 42: Gráfico do comportamento do momento magnético em função do campo externo aplicado da amostra 5 a 110 K.

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram que para a Amostra 5 H_c é linear com T e a saturação apresenta um comportamento típico de uma curva de Brillouin como esperado em ferromagnéticos.

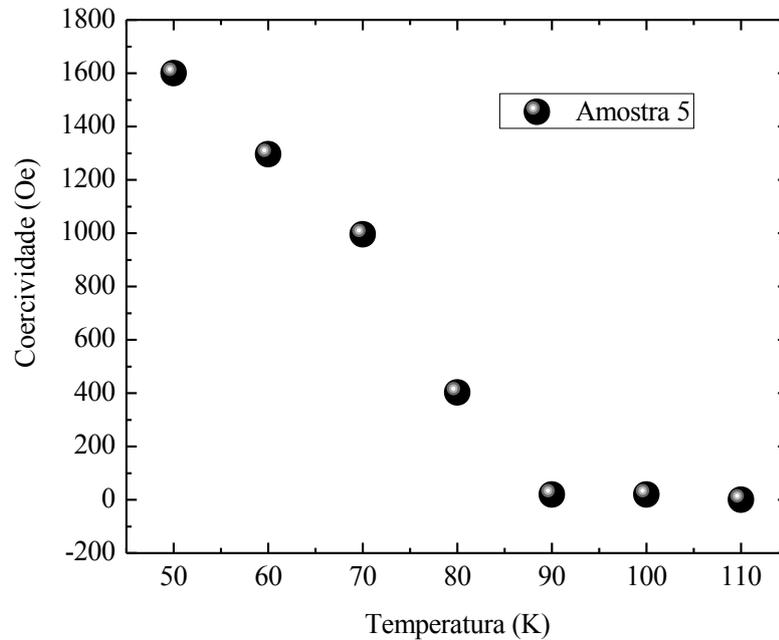


Figura 4. 43: Gráfico da coercividade em função da temperatura.

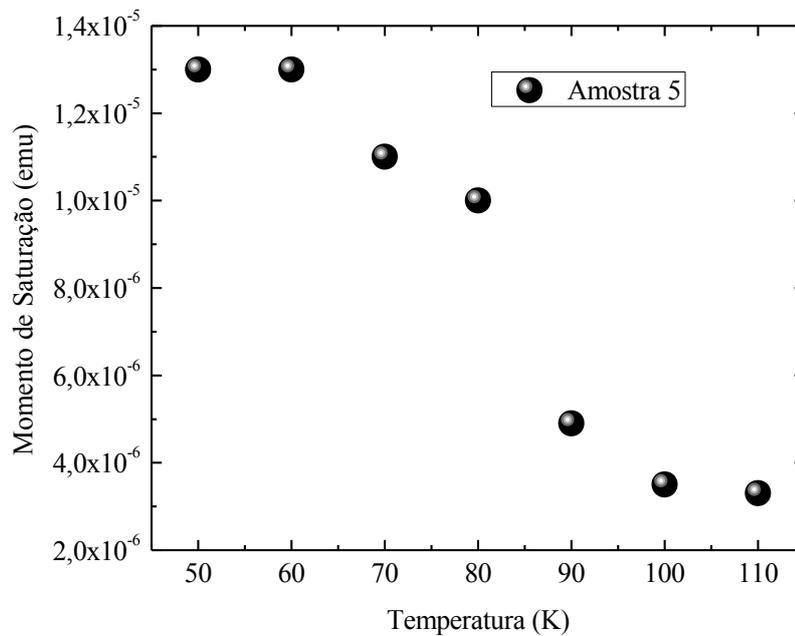


Figura 4. 44: Gráfico do momento de saturação em função da temperatura.

O laço de histerese da Amostra 5 submetida a 50K, indica que esta amostra que mais se aproximou de apresentar comportamento de um material magneticamente duro, comparando com as outras estudadas. A discrepância do valor da coercividade dessa amostra em relação às outras também é notável. Enquanto o máximo valor do campo coercitivo das Amostras 2, 3, e 4 fica por volta de 800 *Oe*, o da Amostra 5 atingiu o valor de 1600 *Oe*. Sofreu uma redução brusca se comparada com o campo coercitivo apresentado a uma temperatura de 80K, 400 *Oe*, e se anula acima de 90 K.

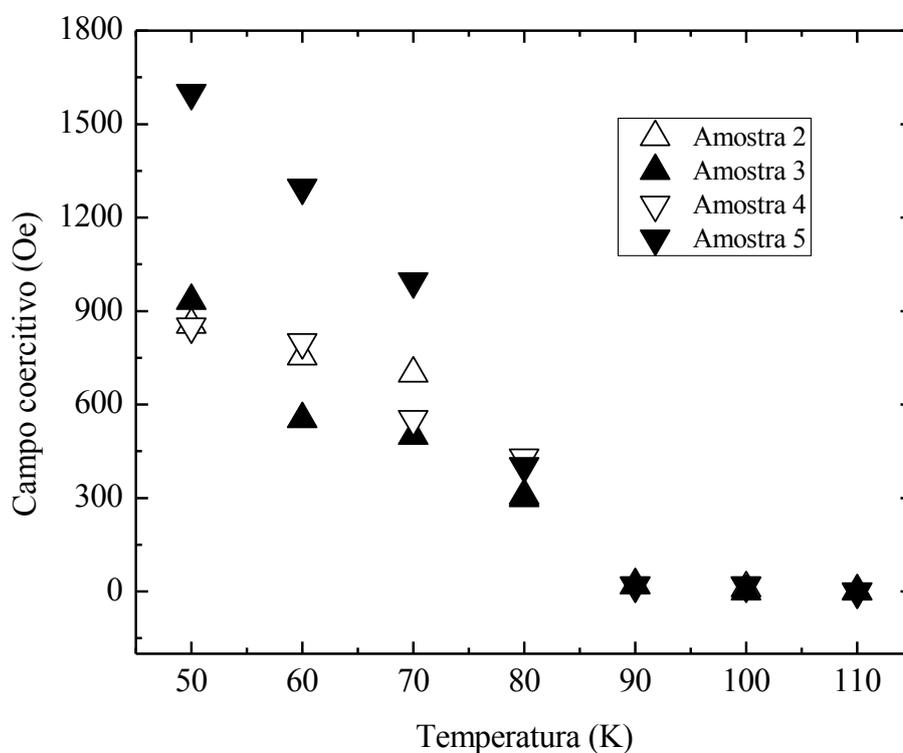


Figura 4. 45: Gráfico comparativo da coercividade em função da temperatura das amostras 2, 3, 4 e 5.

O gráfico da Figura 4.45 mostra a variação do campo coercivo de todas as amostras em função da temperatura. Através dele pode-se perceber que as coercividades das Amostras 2, 3 e 4 são muito semelhantes. A coercividade da Amostra 5 se destaca porque apresenta comportamento aproximadamente linear com relação à coercividade quando a amostra é submetida às temperaturas 50 K, 60 K e 70 K. Em 80 K já apresenta coercividade igual à das Amostras 2, 3 e 4 atingindo o valor nulo em 90 K.

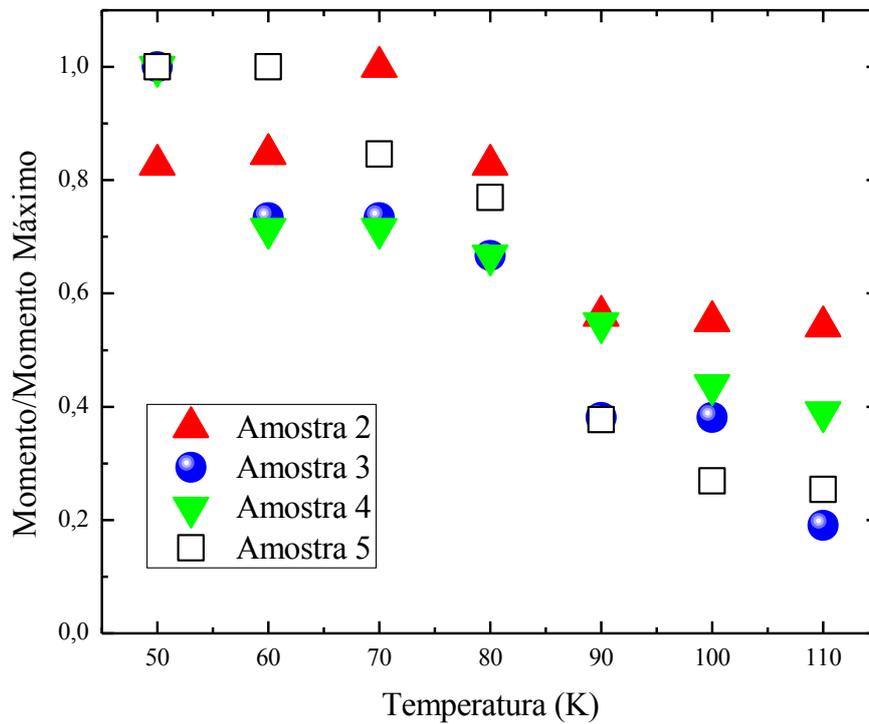


Figura 4. 46: Comparação entre o Momento de saturação em função da temperatura das amostras 2, 3, 4 e 5.

Na figura 4.46 podemos comparar o momento de saturação de todas as amostras. O gráfico mostra a dependência com a temperatura. Observando o momento magnético normalizado em relação ao valor máximo em cada amostra vemos que as Amostras 3, 4 e 5 apresentam uma queda com a temperatura. A queda se faz mais suave na amostra 4, símbolos verdes. Já na Amostra 2, símbolos vermelhos, observamos um aumento do momento no início do gráfico e depois uma queda suave a 60 % do valor máximo.

Os comportamentos relatados com gráficos desta seção são fundamentais para os próximos passos desta pesquisa.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais

5.1 Conclusões

Durante todo este trabalho pudemos observar os resultados significativos para nossos objetivos:

1 - A técnica sol-gel e o substrato de *Si (100)* são apropriados para fabricar filmes granulares de cromita de cobalto.

2 - Foi possível obter resultados semelhantes aos reportados na literatura.

3 - Com o aumento da espessura do filme podemos variar H_c e o momento de saturação dos filmes.

4 - O sinal da Amostra 5 é apropriado para uso da dependência de H_c com T na fabricação de dispositivos.

5.2 Perspectivas para trabalhos futuros

Neste trabalho muitas incógnitas permaneceram e um estudo mais aprimorado poderá resolver os problemas apresentados. Pretendemos em trabalhos futuros:

- a) Investigar a aderência do filme no substrato.
- b) Repetir a Amostra 5 para estudar estatisticamente o comportamento de H_c vs T .
- c) Fazer testes catalíticos no INT - Rio de Janeiro para verificar o nosso material em processos envolvendo *GNV*.

Referências

- [1] O. d'Allivy Kelly et al., "Inverse spin Hall effect in nanometer-thick yttrium iron garnet/Pt system," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 8, p. 082408, 2013.
- [2] Zhaoming Tian et al., "Size dependence of structure and magnetic properties of CoCr_2O_4 nanoparticles synthesized by hydrothermal technique," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 176-182, 2015.
- [3] Jianan Hu et al., "Catalytic activity of spinel oxides MgCr_2O_4 and CoCr_2O_4 for methane combustion," *Materials Research Bulletin*, vol. 57, pp. 268-273, 2014.
- [4] Jinghuan Chen, Wenbo Shi, and Junhua Li, "Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts," *Catalysis Today*, vol. 175, no. 1, pp. 216-222, 2011.
- [5] Dimple P. Dutta, J. Manjanna, and K Tyagi, "Magnetic properties of sonochemically synthesized CoCr_2O_4 nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 4, p. 043915, 2009.
- [6] Shandong Li et al., "Synthesis and anomalous magnetic properties of CoCr_2O_4 nanocrystallites with lattice distortion," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 305, pp. 448-451, 2006.
- [7] M Maczka, M Ptak, M Kurnatowska, and J Hanuza, "Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr_2O_4 ," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, no. 2-3, pp. 682-688, 2013.
- [8] U Lüders, F Sánchez, and J Fontcuberta, "Self-organized structures in $\text{CoCr}_2\text{O}_4(001)$ thin films: Tunable growth from pyramidal clusters to a
- [9] U. Lüders, F. Sánchez, and F. Fontcuberta, "Growth and magnetic properties of CoCr_2O_4 epitaxial films," *Materials Science and Engineering B*, vol. 109, pp. 200-202, 2004.
- [10] W. H. Bragg, "The structure of the spinel group of crystals," *Philosophical Magazine*, vol. 30, no. 176, pp. 305-315, 1915.
- [11] Shôji Nishikawa, "Structure of Some Crystals of the Spinel Group," *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, vol. 8, no. 7, pp. 199-209, 1914.
- [12] Kurt E Sickafus, John M. Wills, and Norman W. Grimes, "Structure of Spinel," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 12, pp. 3279-3292, 1999.
- [13] William Qu, Josephine M. Hill, and Douglas G. Ivey, "Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects," *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 114-124, 2006.

- [14] M. Ptak, M. Maćzka, A. Pikul, P.E. Tomaszewski, and J. Hanuza, "Magnetic and low temperature phonon studies of CoCr₂O₄ powders doped with Fe(III) and Ni(II) ions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 212, pp. 218-226, 2014.
- [15] Shang-Di Mo and W.Y. Ching, "Electronic Structure of Normal, Inverse, and Partially Inverse Spinels in the MgAl₂O₄ Sy," *Physical Review B*, vol. 54, no. 23, pp. 16555-16561, 1996.
- [16] L.P. Sosman, R.J.M. da Fonseca, A. Dias Tavares Jr., and T. Abritta, "Fotoluminescência em amostras policristalinas de Ni²⁺," *Cerâmica*, vol. 52, no. 322, pp. 200-204, 2006.
- [17] S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, and D. Salari, "MCr₂O₄ (M_Co, Cu, and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion," *Ceramics International*, vol. 39, no. 8, pp. 9253-9261, 2013.
- [18] R.N. Faria and L.F.C.P. Lima, *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. São Paulo, Brasil: Editora Livraria da Física, 2005.
- [19] Nicola A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2013.
- [20] William D. Callister Jr. and David G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2012.
- [21] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. New York, USA: Wiley, 2005.
- [22] Brent C. Melot, Jennifer E. Drewes, Ram Seshadri, E. M. Stoudenmire, and Arthur P. Ramirez, "Magnetic phase evolution in the spinel compounds Zn_{1-x}Co_xCr₂O₄," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 21, 2009.
- [23] Dana Gingasu et al., "Structural, magnetic and catalytic properties of cobalt chromite obtained through precursor method," *Materials Research Bulletin*, vol. 62, pp. 52-64, 2015.
- [24] G. Lawes et al., "Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr₂O₄," *Physical Review B*, vol. 74, no. 2, p. 024413, 2006.
- [25] N. Menyuk, K. Dwight, and A. Wold, "Ferrimagnetic Spiral Configurations in Cobalto Chromite," *Journal de Physique*, vol. 25, no. 5, pp. 528-536, 1964.
- [26] Chandana Rath, P. Mohanty, and A. Banerjee, "Magnetic properties of nanoparticles of cobalt chromite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 12, pp. 1698-1702, 2011.
- [27] Y. Yamasaki et al., "Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 20, p. 207204, 2006.
- [28] Larry L. Hench and Jon K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, no. 1, pp. 33-72, 1990.
- [29] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of*

- sol-gel processing*.: Elsevier, 1990.
- [30] Renato Satoshi Hiratsuka, Celso Valentim Santilli, and Sandra Helena Pulcinelli, "O processo sol-gel: uma visão físico-química," *Química Nova*, vol. 18, no. 2, pp. 171-180, 1995.
- [31] Xiaodong Wang et al., "A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films," *Thin solid films*, vol. 548, pp. 34-39, 2013.
- [32] U. Lüders, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, "Self-organized growth of nanometric pyramids in ferrimagnetic CoCr_2O_4 ," *Materials Science and Engineering B*, vol. 126, pp. 212-216, 2006.
- [33] U. Lüders, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, "Self-organized growth of pyramidal clusters in epitaxial spinel CoCr_2O_4 films on rock salt $\text{MgO}(001)$ substrates," *Applied Physics A*, vol. 81, no. 1, pp. 103-108, 2005.
- [34] U. Lüders, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, "Self-organized structures in $\text{CoCr}_2\text{O}_4(001)$ thin films: tunable growth from pyramidal clusters to a
- [35] F. Sánchez et al., "Self-organization in complex oxide thin films: from 2D to 0D nanostructures of SrRuO_3 and CoCr_2O_4 ," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. S190-S196, 2005.
- [36] Walter J. Merz, "Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO_3 Single Crystals," *Physical Review*, vol. 95, no. 3, pp. 690-698, 1954.
- [37] Richard A. Vaia, Maura S. Weathers, and William A. Basset, "Anomalous Peaks in Grazing Incidence Thin Film X-Ray Diffraction," *Powder Diffraction*, vol. 9, no. 1, pp. 44-53, 1994.
- [38] Max Knoll, "Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper," *Zeitschrift für technische Physik*, vol. 16, pp. 467-475, 1935.
- [39] Ioana Mindru et al., "Cobalt chromite obtained by thermal decomposition of oxalate coordination compounds," *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, Part B, pp. 15249-15258, 2014.
- [40] Yu Wang, Ai-Pin Jia, Meng-Fei Luo, and Ji-Qing Lu, "Highly active spinel type CoCr_2O_4 catalysts for dichloromethane oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 477-486, 2015.
- [41] S.N. Anchary, O.D. Jayakumar, and A.K. Tyagi, "Multiferroic Materials," in *Functional Materials: Preparation, Processing and Applications*.: Elsevier, 2012, pp. 155-191.
- [42] S. M. Rezende and A Azevedo, "Self-oscillations in spin-wave instabilities," *Physical Review B*, vol. 45, no. 18, pp. 10387-19389, 1992.