

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$   
produzidos por sol-gel e spin coating**

**Jean Lui Salazar Cuaila**

Pelotas, 2015



**Jean Lui Salazar Cuaila**

**Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$   
produzidos por sol-gel e spin coating**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Willian Alayo Rodriguez  
Coorientador: César Oropesa Avellaneda

Pelotas, 2015



**Jean Lui Salazar Cuaila**

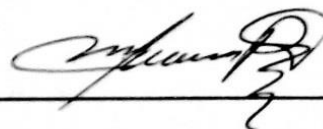
**Título:** Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  produzidos por sol-gel e spin coating

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 24 de Abril de 2015

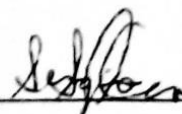
Banca examinadora:

Willian E. Alayo Rodriguez (Orientador)



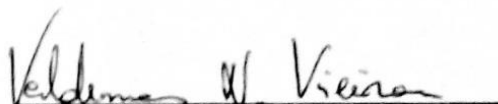
Dr. em Física  
Univ. Federal de Pelotas

Sérgio da Silva Cava



Dr. em Química  
Univ. Federal de Pelotas

Valdemar das Neves Vieira



Dr. em Física  
Univ. Federal de Pelotas



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Willian Alayo Rodriguez e ao meu coorientador César Oropesa Avellaneda, pelos ensinamentos, dedicação, paciência, orientação e oportunidade de trabalhar em conjunto durante estes dois anos de Mestrado.

Ao Professor Eduardo Rodriguez e novamente ao professor Willian por ter-me dado a oportunidade de vir ao Brasil.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

A todos os profissionais pesquisadores que contribuíram ao desenvolvimento deste trabalho, entre eles Douglas Langie da Silva, Mario Lucio Moreira, Marcos Antonio de Sousa, Noemi Raquel Checca Huaman, Isabel Castro Merino, Faili Cintia Tomsen, Enri Almeida dos Santos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e ao curso de Engenharia de Materiais da UFPel, pela disponibilidade na utilização dos equipamentos e aos funcionários pelo apoio.

Ao professor Alexandre Diehl e a todo o corpo docente do programa de Pós-graduação em Física da UFPel.

Aos colegas e amigos do Mestrado em Física pelo apoio, convivência e bons momentos durante estes dois anos.

Um especial agradecimento a meus pais Esther e Nicolas por acreditar em mim e apoiar-me na minha formação como pesquisador, assim como a meu irmão Josue e a minha noiva Maristela por suas palavras e apoio incondicional. A todos eles dedico este trabalho.





## RESUMO

SALAZAR CUAILA, J.L., Jean Lui Salazar Cuaila, **Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  produzidos por sol-gel e spin coating** 2015, 86p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

Filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  ( $x=0-0,10$ ) com três concentrações molares de  $TiO_2$  (0,3mol/L, 0,5mol/L e 0,7mol/L) foram preparados por sol-gel e spin coating e suas propriedades estruturais e magnéticas foram caracterizadas. Neste trabalho foi investigado principalmente o efeito da dopagem de Co e da molaridade do Ti nas propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$ . Os difratogramas obtidos por XRD mostraram que os átomos de Co entraram na rede de  $TiO_2$  o que levou a uma alteração da fase anatase para a fase rutilo. Para elevadas concentrações e molaridades foi observada a fase secundária do  $CoTiO_3$ . Medidas de refletividade de raios-X (XRR) revelaram que os filmes têm espessuras entre 100 e 220nm, são rugosos e são menos densos que o rutilo em bulk. Medidas de magnetização mostraram que os filmes finos resultaram ser ferromagnéticos a temperatura ambiente. O valor máximo de magnetização de saturação obtido foi de  $18,3\text{emu/cm}^3$  para uma concentração de Co de 3at% e molaridade de 0,5mol/L. Observou-se que o comportamento ferromagnético depende da concentração da dopagem de Co e da molaridade do Ti, sendo otimizados em baixas concentrações de Co e baixas molaridades de Ti. Além disso, uma estrutura com boa cristalinidade, espessura fina e rugosidade baixa ajuda a melhorar o comportamento magnético dos filmes. A predominância da fase rutilo favorece a magnetização no  $TiO_2$ . Por último, com a baixa magnetização obtida se comprova que obteve-se uma boa distribuição dos íons de Co dentro da rede de  $TiO_2$ , sem a formação de clusters de Co nem de fases secundárias abaixo de concentrações de  $\leq 5\text{at\%}$  e molaridades  $\leq 5\text{mol/L}$ , o que descarta a possibilidade que o comportamento ferromagnético a temperatura ambiente seja devido a clusters de Co, sendo as fases secundárias fatores que reduzem a magnetização.

**Palavras-Chave:** filmes finos,  $Ti_{1-x}Co_xO_2$ , ferromagnetismo



## ABSTRACT

SALAZAR CUAILA, J.L., Jean Lui Salazar Cuaila, **Structural and magnetic properties of  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  thin films prepared by sol-gel and spin coating** 2015, 86p. Dissertation (Master Degree in Physics) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

$Ti_{1-x}Co_xO_2$  ( $x=0-0,10$ ) thin films for three different  $TiO_2$  molar ratio 0,3mol/L, 0,5mol/L, 0,7mol/L, were prepared by sol-gel and spin coating, and their structural and magnetic properties were characterized. In this work it was mainly investigated the effect of Co dopant and Ti molar ratio on the structural and magnetic properties of  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  films. The diffractograms obtained by XRD showed that the magnetic Co impurity atoms entered into the  $TiO_2$  lattice causing a phase transition from anatase to rutile. When dopant concentration and Ti molar ratio is high,  $CoTiO_3$  secondary phase was observed. XRR measurements showed that films thickness is between 100-220nm, with some roughness and less dense than bulk rutile. Vibrating sample magnetometer measurement showed that the films have ferromagnetic behavior at room temperature. The maximum value of the spontaneous magnetic moment per volume (M) was  $18,3emu/cm^3$  for a dopant concentration of 3at% and Ti molar ratio 0,5mol/L. It is found that ferromagnetic behaves strongly depend of dopant concentration and Ti molar ratio, being optimized for low values of both. In addition, a crystalline, thinner and low roughness structure improves the magnetization of the films. The predominance of rutile phase contributes to increase the magnetization of the  $TiO_2$ . Finally, the low value of M obtained in this work, comparing with the Co bulk value, means that Co ions were well distributed into the  $TiO_2$  lattice, without any presence of Co clusters neither secondary phases to low dopant level  $\leq 5at\%$  and low Ti molar ratio  $\leq 5mol/L$ , reducing a possibility that room temperature ferromagnetic could be produced by Co clusters, while secondary phases are factors that reduce the magnetization.

**Keywords:** thin films,  $Ti_{1-x}Co_xO_2$ , ferromagnetism



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	4
1.1 Dióxido de titânio: propriedades e aplicações.....	4
1.1.1 Propriedades estruturais.....	4
1.1.2 Propriedades magnéticas .....	7
1.1.3 Aplicações tecnológicas .....	9
1.2 Macromagnetismo e nanomagnetismo .....	10
1.2.1 Macromagnetismo .....	10
1.2.2 Nanomagnetismo .....	15
CAPÍTULO 2: MÉTODOS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO .....	20
2.1 Métodos de síntese .....	20
2.1.1 Processo sol-gel.....	20
2.1.2 Técnica do spin coating.....	22
2.2 Métodos de caracterização.....	25
2.2.1 Difração de raios-X.....	25
2.2.2 Refletividade de raios-X.....	28
2.2.3 Magnetometria de amostra vibrante .....	32
2.2.4 Dicroísmo magnético circular de raios-X.....	33
CAPÍTULO 3: DETALHES EXPERIMENTAIS.....	36
3.1 Produção dos filmes .....	36
3.1.1 Preparação da solução.....	36
3.1.2 Preparação dos substratos.....	38
3.1.3 Preparação das amostras.....	39

3.1.4	Tratamento térmico.....	40
3.2	Caracterização dos filmes.....	43
3.2.1	Difração de raios-X.....	43
3.2.2	Refletividade de raios-x .....	46
3.2.3	Magnetometria de amostra vibrante .....	46
3.2.4	Dicroísmo magnético circular de raios-X.....	48
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		51
4.1	Obtenção dos parâmetros de síntese .....	51
4.2	Análise estrutural por XRD .....	57
4.3	Análise estrutural por XRR .....	63
4.4	Análise magnética por VSM.....	68
CONCLUSÕES.....		75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		77

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1	Células unitarias do rutilo, anatase e brookite.....5
1.2	Estrutura cristalina do anatase, rutilo e brookite..... 6
1.3	Representação esquemática da rede de $TiO_2$ sem defeitos..... 6
1.4	Estrutura cristalina versus temperatura, apresentando a transição do anatase para o rutilo ..... 7
1.5	Momentos magnéticos de spin e orbital relacionados aos momentos angulares do elétron ..... 11
1.6	Comportamento magnético dos materiais quando um campo magnético externo é aplicado ..... 13
1.7	Momentos magnéticos em materiais ferrimagnetos e antiferromagnetos..... 13
1.8	Densidade de estados eletrônicos em função da energia dos elétrons para diferentes dimensionalidades..... 16
1.9	Energias das paredes de domínios tipo Bloch e Néel em função da espessura do filme..... 18
1.10	Os dois tipos de paredes de domínios: Bloch e Néel ..... 18
2.1	Processo sol-gel simplificado..... 20
2.2	As quatro etapas da técnica spin coating..... 22
2.3	Defeitos no filme fino após o espalhamento..... 24
2.4	Esquema básico de um experimento de difração de raios-X..... 26
2.5	Difração de raios-X e a Lei de Bragg ..... 27
2.6	Esquema básico da técnica de XRR..... 29
2.7	Franjas de refletividade para um filme de tri(8-hidroxiquinolato) de alumínio ..... 31
2.8	Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante..... 32
2.9	Espectros de absorção obtidos por XMCD do Fe em bicamada de NiO/Fe ..... 34
2.10	Representação do modelo de dois passos para os metais de transição 3d ..... 35
3.1	Clivagem e limpeza dos substratos..... 38
3.2	Spin coater modelo KW-4A. Esquema da deposição da solução sobre o substrato..... 40

3.3	Solução obtida por sol-gel. Solução convertido a pó a 80°C. Pó tratado termicamente a 1000°C por 3h. Pó de TiO <sub>2</sub> puro tratado termicamente a 1000°C por 3h.....	41
3.4	Esquema dos processos na produção dos filmes finos.....	42
3.5	Esquema das linhas de luz em operação no LNLS.....	44
3.6	Esquema da linha de luz XRD2 do LNLS.....	45
3.7	Difratômetro Huber da linha XRD2 do LNLS.....	46
3.8	Preparação das amostras para as medidas de VSM.....	47
3.9	Esquema da magnetômetro de amostra vibrante Versalab. Sistema instalado no CBPF, RJ.....	47
3.10	Esquema da linha de luz PGM do LNLS.....	48
3.11	Câmara de medida do XMCD conformada por um superconductor.....	48
3.12	Condicionamento das amostras antes da medição.....	49
4.1	Espectros de absorção nas bordas L <sub>2</sub> e L <sub>3</sub> do Co e Ti e na borda K do O, obtidos com raios-X polarizados em sentido horário e anti-horário, ressaltando a sinal de dicroísmo, do filme Ti <sub>0,93</sub> Co <sub>0,07</sub> O <sub>2</sub> e 0,3mol/L.....	51
4.2	Difratogramas dos filmes da primeira etapa com molaridade de 0,3mol/L e diferentes concentrações de Co, todos com tratamento térmico de 800°C por 30min.....	54
4.3	Difratogramas de amostras de pó com 0at% e 5at% de Co e tempos de tratamento térmico de 1, 2 e 3 horas a 1000°C.....	55
4.4	Comportamento magnético da amostra de pó com 5at% de Co e tempos de tratamento térmico de 1, 2 e 3 horas a 1000°C.....	56
4.5	Difratograma do substrato utilizado na síntese dos filmes finos, comparado com o filme fino de Ti <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> com 0,3mol/L.....	57
4.6	Difratograma dos filmes de TiO <sub>2</sub> puro com distintas molaridades.....	58
4.7	Difratogramas dos filmes finos com molaridade de 0,3mol/L de Ti para diferentes concentrações de Co.....	59
4.8	Difratogramas dos filmes finos com molaridade de 0,5mol/L de Ti para diferentes concentrações de Co.....	60
4.9	Difratogramas dos filmes finos com molaridade de 0,7mol/L de Ti para diferentes concentrações de Co.....	61
4.10	Curvas de refletividade experimentais e seus respectivos ajustes para filmes com 0,3mol/L de Ti e diferentes concentrações de Co.....	64
4.11	Curvas de refletividade experimentais e seus respectivos ajustes para filmes com 0,5mol/L de Ti e diferentes concentrações de Co.....	65



4.12	Curvas de refletividade experimentais e seus respectivos ajustes para filmes com 0,7mol/L de Ti e diferentes concentrações de Co .....	66
4.13	Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para o filme de TiO <sub>2</sub> puro sem a contribuição diamagnética do substrato .....	68
4.14	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os filmes de Ti <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> com molaridade de 0,3mol/L e diferentes concentrações de Co. ....	70
4.15	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os filmes de Ti <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> com molaridade de 0,5mol/L e diferentes concentrações de Co .....	71
4.16	Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para o filme Ti <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> com molaridade de 0,7mol/L .....	72
4.17	Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano do filme de Ti <sub>0,97</sub> Co <sub>0,03</sub> O <sub>2</sub> com molaridade 0,5mol/L .....	73
4.18	Curvas de magnetização em função da concentração de Co dos filmes finos de Ti <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> com molaridades de 0,3mol/L e 0,5mol/L.....	74

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1.1	Propriedades cristalográficas do anatase, rutilo e brookite ..... 6
1.2	Alguns comprimentos característicos e suas magnitudes respectivas ..... 16
1.3	Momentos magnéticos modelados por computador segundo dimensionalidade para amostras de Fe e Ni ..... 17
3.1	Precusores e dissolventes utilizados na preparação da solução..... 38
3.2	Características do spin coater..... 40
4.1	Resumo das características estruturais dos filmes produzidos com diferentes molaridades e dopagens de Co..... 67



## INTRODUÇÃO

Na atualidade, os filmes finos magnéticos são de grande interesse na indústria da tecnologia pois graças a eles tem sido possível desenvolver equipamentos com melhor desempenho e tamanhos cada vez mais reduzidos, tais como celulares, televisores, discos rígidos e em geral equipamentos eletromagnéticos. Por meio da spintrônica, a procura de novos materiais que exibam ambas as propriedades ferromagnéticas e semicondutoras, tem recebido considerável interesse devido a que permitirão o controle dos portadores de carga e do seu estado de spin, o que resultaria em equipamentos com melhores características. Esses novos materiais, conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos, estão compostos de um material semicondutor dopado com um metal de transição [1].

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), semicondutor por natureza, tem recebido grande atenção desde a descoberta de comportamentos ferromagnéticos a temperatura ambiente feita por Matsumoto *et al.* [2] ao dopar o  $\text{TiO}_2$  com pequenas concentrações de Cobalto (Co). Essa descoberta foi de grande relevância a nível mundial pois o  $\text{TiO}_2$  é comumente utilizado na indústria da estética (produção de cremes faciais, protetores solares, etc), é de baixo custo e está entre os dez minerais mais abundantes do planeta [3]. Após da descoberta, foram feitas diversas pesquisas neste composto, utilizando diferentes técnicas convencionais para a fabricação de filmes finos, como a deposição por laser pulsado (PLD), o qual envolve a deposição do filme fino diretamente pela vaporização de um precursor sólido conhecido como target, utilizando pulsos de laser de alta energia numa câmara com ultra vácuo em presença de um gás inerte; a deposição por Sputtering, a qual é outra técnica que também utiliza vapor e alto vácuo, mas os átomos do target são extraídos por bombardeio de plasma e logo condensados para formar o filme fino; o crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE), o qual se dá de forma lenta pela sublimação das moléculas do precursor aquecido a altas temperaturas e em alto vácuo.

Devido às condições de operação necessárias no crescimento dos filmes finos pelas técnicas convencionais, o custo de produção é elevado. Assim, as técnicas

sol-gel e spin coating, complementares entre si, tomam importância pois têm mostrado ser eficientes, simples de operar e com custos muito reduzidos em condições ambientais, incrementando os tipos de substratos possíveis e as aplicações dos filmes finos. Portanto, existe a necessidade de investigar detalhadamente a produção de filmes finos magnéticos de  $\text{TiO}_2$  dopado com Co pelas técnicas sol-gel e spin coating com o finalidade de otimizar as características deste materiais obtendo assim filmes finos magnéticos de boa qualidade.

Por outro lado, a pesar das diversas pesquisas feitas no composto  $\text{Co}:\text{TiO}_2$ , o exato mecanismo que da origem ao ferromagnetismo a temperatura ambiente observado, é ainda um tema de controvérsia. Tem se reportado que quando o  $\text{TiO}_2$  é contaminado com Co, os íons de  $\text{Co}^{2+}$  substituem os espaços dos íons de  $\text{Ti}^{4+}$  [4, 5], gerando vacâncias de oxigênio na rede do  $\text{TiO}_2$ . Existe forte evidencia que essas vacâncias de oxigênio originam o ferromagnetismo [6, 7, 8], reportando-se ainda que a magnetização das amostras melhoram quando aumentam as vacâncias [9], ou inclusive, reportando-se ferromagnetismo em filmes de  $\text{TiO}_2$  puro com presença de vacâncias de O na rede [10, 11, 12], reforçando esta hipótese. Também tem sido reportado que os átomos de Co ocupam posições intersticiais na rede do  $\text{TiO}_2$  [13, 14] o que pode levar à formação de fases secundarias ou clusters de Co [15, 16], incitando aos pesquisadores a acreditar que a origem do ferromagnetismo não é totalmente intrínseco, problema que se intensifica pela dificuldade de detectar clusters de cobalto menores a 4nm [1].

Pelo explicado anteriormente, neste trabalho tem-se como objetivo sintetizar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  dopado com íons de Co, de acordo com a estequiometria  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0-10\text{at}\%$ ), por meio das técnicas de sol-gel e spin coating. Logo, analisar sistematicamente as propriedades estruturais e magnéticas em função da concentração de Co e da molaridade do  $\text{TiO}_2$ , contribuindo ao entendimento da origem do ferromagnetismo a temperatura ambiente.

O trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 1 são apresentados alguns tópicos importantes do  $\text{TiO}_2$  e do magnetismo a macro e nano escala, dando ênfases aos fenômenos relacionados com filmes finos. No capítulo 2 são apresentadas as técnicas de síntese de filmes finos e os métodos de

caracterização estrutural e magnética utilizados no trabalho. Os detalhes experimentais da preparação e caracterização dos filmes são relatados no capítulo 3. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões obtidos na pesquisa. Finalizamos com as conclusões e referências bibliográficas.

## CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 Dióxido de titânio: propriedades e aplicações

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , também conhecido como titânia ou dióxido de titânio IV) tem sido produzido desde os inícios do século XX e é comumente usado como pigmento em pinturas, recobrimentos, protetores solares, pomadas e até em pasta de dentes, devido a suas propriedades de branqueamento. As principais fontes de  $\text{TiO}_2$  encontrados na natureza estão combinados com outros minerais na forma de ilmenite, rutilo, anatase e leucóxene. Com o desenvolvimento da tecnologia o  $\text{TiO}_2$  tem ampliado suas aplicações. Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  tais como nanotubos, filmes finos e nanofibras, têm sido produzidos mostrando novas propriedades que não são habituais a escala macroscópica, gerando grande interesse por seu baixo custo em comparação com outros nanomateriais.

#### 1.1.1 Propriedades estruturais

O titânio (Ti) é um elemento com número atômico 22, massa atômica de 47,867g/mol, densidade de 4,506g/cm<sup>3</sup> e tem estados de oxidação de +1, +2, +3 e +4. A temperatura ambiente o titânio puro tem uma estrutura cristalina tipo hexagonal compacto (a fase  $\alpha$ ) com parâmetros de rede  $a = 0,295\text{nm}$  e  $c = 0,468\text{nm}$ . Submetendo o Ti a temperaturas maiores a 882°C, pode-se alterar sua estrutura para cubica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) com parâmetro de rede  $a = 0,332\text{nm}$  [17]. Na natureza, o Ti não se encontra puro, o que restringe suas aplicações por seu elevado preço.

O  $\text{TiO}_2$  é a forma natural de encontrar o Ti na natureza, em forma de pó de cor branco com um peso molecular de 79,86 g/mol, densidade de 4,23g/cm<sup>3</sup>, sendo não solúvel em água. O  $\text{TiO}_2$  pode ser classificado geralmente por suas fases magneli  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (onde n representa o número de átomos), estas incluem o TiO,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  até  $n=10$ , as quais são geradas pela influência dos defeitos na rede produzidos em

condições de altas temperaturas ou altas pressões [18]. O  $\text{TiO}_2$  é a forma de óxido de titânio mais abundante e mais resistente, com uma grande gama de aplicações, por isto, este trabalho somente refere-se a este tipo de cristal. Mas de maneira geral o  $\text{TiO}$  (monóxido de Titânio) tem uma estrutura parecida ao cloruro de sódio, com boa condutividade elétrica e é estável em dimensões reduzidas.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (trióxido de dititânio) tem estrutura parecida ao óxido de alumínio e apresenta condutividade metálica a elevadas temperaturas e é semicondutor a baixas temperaturas. O  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  tem estrutura monoclinica em quanto que das outras fases magneli não se tem muita informação.

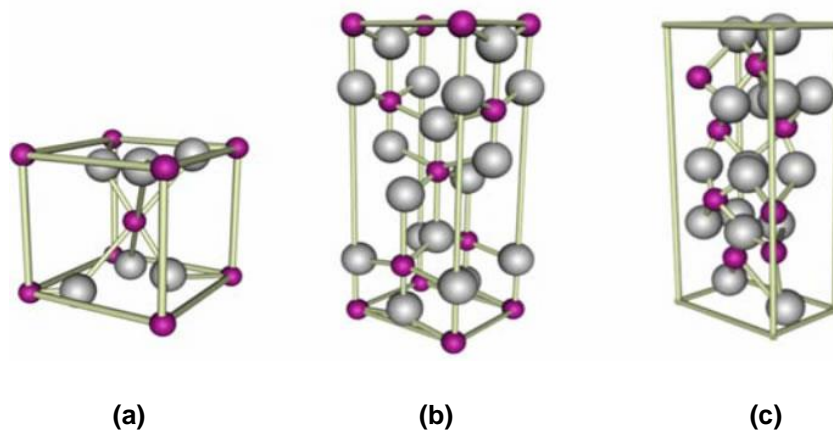


Figura 1.1 - Células unitarias do (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookite. As esferas de cor cinza e lilás representam os átomos de Oxigênio e Titânio respectivamente. Adaptado de [18].

Três fases polimorfas são formadas pelo  $\text{TiO}_2$  (figura 1.1): a tetragonal rutilo com parâmetros de rede  $a = 0,459\text{nm}$  e  $c = 0,295\text{nm}$ , sendo o cristal de cor vermelho, a tetragonal anatase com parâmetros de rede  $a = 0,378\text{nm}$  e  $c = 0,951\text{nm}$ , a qual é transparente, e a fase brookite, a qual tem uma forma ortorrômbica dipiramidal com parâmetros de rede  $a = 0,546\text{nm}$ ,  $b = 0,918\text{nm}$  e  $c = 0,514\text{nm}$ .

Na figura 1.2 se observa que a rede dos três tipos de cristais do  $\text{TiO}_2$  está composta por octaedros (um íon de  $\text{Ti}^{4+}$  rodeado de 6 íons de  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{TiO}_6$ ) os quais estão organizados de diferentes formas. No rutilo, cada octaedro compartilha suas arestas com outros oito vizinhos e está ligado a outros dois vizinhos por meio de seus eixos, formando uma rede retilínea (figura 1.2(a)). Na rede do anatase, cada octaedro compartilha arestas com quatro vizinhos e compartilha seus eixos com outros quatro mais, formando uma rede zigzag (figura 1.2(b)). No brookite os



octaedros ligam-se tanto pelos eixos como pelas arestas, formando uma estrutura ortorrômbica (figura 1.2(c)). Assim, geram-se as células unitárias da figura 1.1, tipo tetragonal com os átomos de Ti nos vértices no caso do anatase e rutilo e de tipo romboédrico para o brookite, sendo a base 1 íon de  $Ti^{4+}$  ligado com 2 íons de  $O^{2-}$  (figura 1.3). Alguns parâmetros importantes destas células unitárias se apresentam na tabela 1.1.

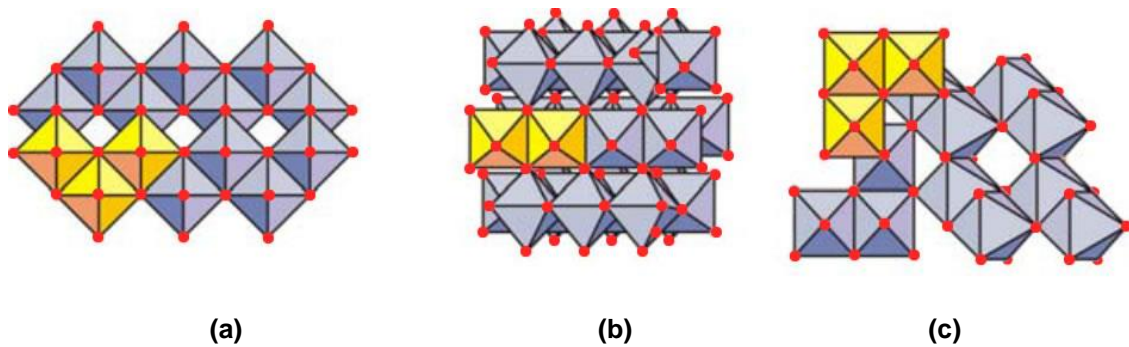


Figura 1.2 - Estrutura cristalina do (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookite. As esferas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio. Adaptado de [19].

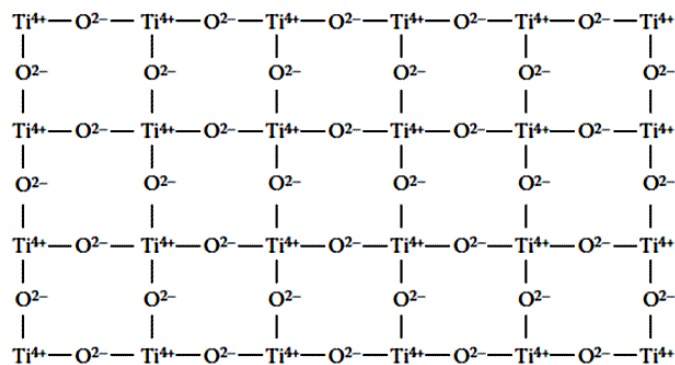


Figura 1.3 - Representação esquemática da rede de  $TiO_2$  sem defeitos. Adaptado de [20].

Estrutura cristalina	Densidade ( $kg/m^3$ )	Célula unitaria	Grupo espacial	Parâmetros da célula (Å)		
				a	b	c
Rutilo	4240	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	4,584	4,584	2,953
Anatase	3830	Tetragonal	$D_{4a}^{19} - I4_1/amd$	3,758	3,758	9,514
Brookite	4170	Romboedro	$D_{2h}^{15} - Pbca$	9,166	5,436	5,135

Tabela 1.1 - Propriedades cristalográficas do anatase, rutilo e brookite. Adaptado de [21]

O tamanho das partículas tem influência na fase do  $TiO_2$ . Neste contexto, o rutilo é a fase mais estável em partículas com tamanho maior que 35nm, o anatase

para tamanhos de partícula abaixo de 11nm em quanto o brookite é a fase mais estável para tamanhos de partícula no intervalo de 11-35nm. Além disso, a estabilidade da fase também depende da temperatura à qual o  $\text{TiO}_2$  é exposto, assim as fases anatase e brookite tendem a transformar-se em fase rutilo a temperaturas maiores de  $600^\circ\text{C}$  (figura 1.4) [22], porém, o anatase e rutilo são os mais comercializados por sua facilidade de obtê-los com alta pureza em comparação com o brookite.

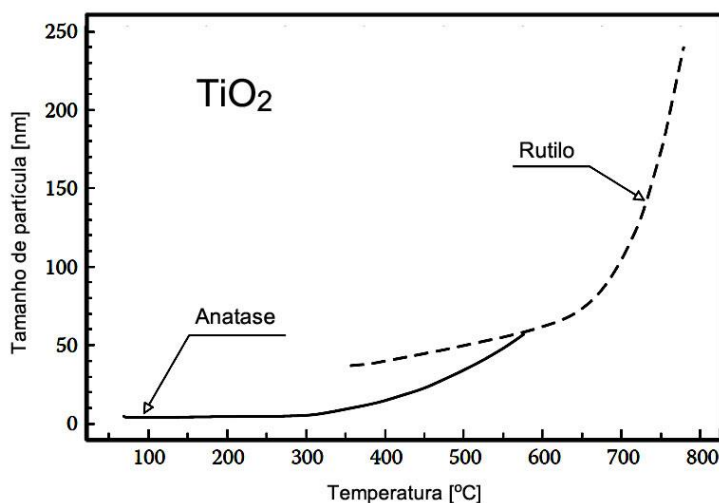


Figura 1.4 - Estrutura cristalina versus temperatura, apresentando a transição do anatase para o rutilo. Adaptado de [23].

### 1.1.2 Propriedades magnéticas

O titânio é um metal de transição, com baixa condução elétrica e de comportamento paramagnético. Seu estado de oxidação  $\text{Ti}^{4+}$  permite interagir com os íons de  $\text{O}^{2-}$  para formar moléculas estáveis de  $\text{TiO}_2$ . Quando isto acontece, fenômenos de hibridização entre os orbitais  $2p^6$  do O com os 3d e 4s do Ti ocorrem, fazendo que a energia da banda proibida (gap) incremente causando uma mudança nas propriedades de ambos. Assim, pelas propriedades elétricas, o  $\text{TiO}_2$  é classificado como um semicondutor com ampla energia de banda proibida que vai entre  $3,02\text{eV}$  para a fase rutilo a  $3,20\text{eV}$  para a fase anatase. Por outro lado, desde o ponto de vista magnético o  $\text{TiO}_2$  tem sido catalogado como um material paramagnético. É um fato interessante que tanto o comportamento como

semicondutor e como paramagneto baseia-se no estudo da interação entre os íons, ou mais exatamente, entre os elétrons que conformam os cristais, sem que a existência de um implique no comportamento do outro, quer dizer, existem cristais paramagnéticos que podem ter condução de elétrons tipo metálico, ou no outro caso, semicondutores que podem ser ferromagnéticos. Isto vai depender da temperatura ou pressão às quais o cristal é submetido, como também do número de elétrons, defeitos na rede, ou se o cristal está contaminado com outros elementos químicos.

Pesquisas na área da spintrônica conseguiram produzir semicondutores magnéticos diluídos (SMD) a temperatura ambiente partir de óxidos, sendo o  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  um dos sistemas com maior temperatura de Curie ( $T_c \sim 400K$ ). Estes materiais combinam as propriedades semicondutoras e magnéticas destes três elementos, podendo criar correntes 100% spin-polarizadas e um bom controle dos efeitos eletromagnéticos dentro de dispositivos, por exemplo, de armazenamento não volátil, sempre e quando algum modelo teórico possa explicar de maneira geral este fenômeno. Devido ao elevado  $T_c$  dos SMD baseados em óxidos e os diferentes momentos por cátion metálico reportados [24] fazem que os modelos convencionais que explicam as interações ferromagnéticas não possam ser aplicados a estes sistemas. Assim, existem vários modelos teóricos os quais tentam explicar o ferromagnetismo observado nestes sistemas, tais como a interação de dupla-troca de Zener [25], a interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [1], a super interação de troca [26] e o modelo das ligações magnéticas por polarões (BMP) [27]. Desde que a concentração da dopagem é muito diluída, o modelo de interação de troca indireta falha para explicar a interação de longo alcance. O modelo da super interação de troca é de curto alcance e resulta num acoplamento antiferromagnético. O mecanismo da dupla interação de Zener pode produzir grandes momentos mas isto requer de uma combinação da valência dos cátions  $3d^n \leftrightarrow d^{n+1}$  tal que de lugar ao movimento eletrônico, mas não se tem evidência de camadas de valência mistas. Assim, os modelos RKKY e BMP, baseados na interação ferromagnética entre spins localizados nas camadas d dos íons magnéticos com os spins dos elétrons na banda de condução, são os mais esperados a serem validados. Com a presente pesquisa se espera aportar mais evidências que ajudem a explicar este ferromagnetismo.

### 1.1.3 Aplicações tecnológicas

Por sua natureza semicondutora, o  $\text{TiO}_2$  é bem usado como fotocatalizador para degradar contaminantes do ar e da água quando um feixe de luz é irradiado sobre materiais compostos de  $\text{TiO}_2$  originando pares elétron-buraco e, devido à lenta recombinação destes pares, facilita as reações de oxidação e redução com os contaminantes. Esta mesma propriedade tem sido aproveitada para usar o  $\text{TiO}_2$  como bactericida, pois as bactérias dos ambientes como banheiros, cozinhas, hospitais, etc., quando estão em contato com o  $\text{TiO}_2$  são suscetíveis à oxidação do  $\text{TiO}_2$  durante uma reação fotocatalítica.

Outra aplicação está relacionada com a propriedade superhidrofílica do  $\text{TiO}_2$ , ou seja, quando moléculas de água estão em contato com superfícies de estruturas de  $\text{TiO}_2$ , ao incidir luz UV (que pode vir do sol) as moléculas de água se espalham na superfície do  $\text{TiO}_2$  criando uma camada de água em vez de evaporar-se, evitando assim que elementos gordurosos interagem com a superfície. Mesmo assim, alguns elementos gordurosos podem grudar-se nas superfícies tornando o material hidrofóbico, mas pelas propriedades fotocatalizadoras do  $\text{TiO}_2$  é possível decompor a matéria gordurosa, fazendo que a limpeza dos materiais seja mais fácil e recuperando sua propriedade superhidrofílica.

Devido a seu alto índice de refração e uma elevada absorção da luz UV, o  $\text{TiO}_2$  tem sido utilizado também em forma de filmes finos que recobrem células solares, aumentando assim a transmitância da luz incidente e a eficiência dos mesmos, como pigmento, na medicina em forma de comprimidos, em cosméticos como na pasta para dentes, recobrimentos de espelhos de lasers ou como filtro de interferências, pinturas e papel.

Em resumo, o  $\text{TiO}_2$  é um material bastante estudado, devido à estabilidade da sua estrutura química, o que permite ser um material resistente à corrosão e permanece inerte ante quase todos os ácidos e bases fortes, é biocompatível e tem ótimas propriedades físicas, ópticas e elétricas. Além disso, o  $\text{TiO}_2$  possui uma

elevada estabilidade termodinâmica e devido à abundância do  $\text{TiO}_2$  no planeta tem um baixo custo [28].

## 1.2 Macromagnetismo e nanomagnetismo

Nesta seção apresenta-se um breve estudo do comportamento magnético de sólidos com dimensões macroscópicas e nanométricas considerando os seguintes pontos: a origem do magnetismo, características principais e diferenças.

### 1.2.1 Macromagnetismo

O magnetismo é um fenômeno físico pelo qual os objetos exercem forças de atração ou repulsão entre eles. Todo objeto sem exceção revela atividade magnética, sendo os responsáveis destas propriedades magnéticas as partículas elementares que compõem os átomos. Entre estas partículas temos os prótons, nêutrons e elétrons, todos eles apresentam momentos dipolares magnéticos, mas a contribuição dos momentos dipolares magnéticos dos prótons e nêutrons para o campo magnético dos átomos é cerca de mil vezes menor que a contribuição dos elétrons. Por isso, ao estudar as propriedades magnéticas dos sólidos se acostuma pensar que estas são devidas aos elétrons.

Cada elétron dentro de um átomo possui um momento dipolar magnético orbital (gerado pela interação spin-orbita) e um momento dipolar magnético de spin (gerado pela interação de troca entre os spins), que se combinam vetorialmente (figura 1.5). A resultante dessas duas grandezas vetoriais de um elétron se combina vetorialmente com as resultantes dos outros elétrons do átomo, resultando um momento dipolar magnético resultante por átomo o qual se combina vetorialmente com as resultantes dos outros átomos que fazem parte de um material. As propriedades magnéticas dos materiais são o resultado da combinação de todos esses momentos magnéticos dipolares. Assim, dentro de um material temos duas possibilidades:

1) Os elétrons estão alinhados de tal maneira que ocorre um cancelamento mútuo entre seus momentos magnéticos e o material como um todo não apresenta um momento magnético.

2) O cancelamento dos momentos magnéticos dos elétrons é apenas parcial. Logo o material fica com um momento magnético diferente de zero.

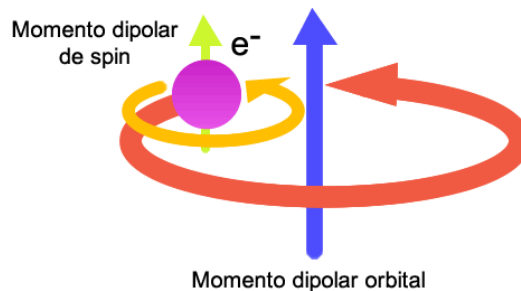


Figura 1.5 - Momentos magnéticos de spin e orbital relacionados aos momentos angulares do elétron. Adaptado de [29].

Uma das principais características magnéticas dos materiais é sua magnetização ( $\vec{M}$ ), definida como:

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (1)$$

Onde  $\vec{m}$  é o momento magnético total e  $V$  é o volume da amostra. Por outro lado, a presença de um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) reordena os momentos magnéticos atômicos. Além disso, a magnetização aumenta quando  $\vec{H}$  aumenta até um ponto de saturação onde a magnetização torna-se constante, de acordo com:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2)$$

Onde  $\chi_m$  é a suscetibilidade magnética. Assim, de acordo com  $\chi_m$  e ao reordenamento dos momentos magnéticos é possível classificar os materiais magnéticos nas seguintes categorias:

### Diamagnéticos

Em presença de  $\vec{H}$ , o sentido do vetor de magnetização é oposto ao sentido do vetor do campo aplicado e  $\chi_m < 0$ . Se  $\vec{H}$  é removido, a magnetização do material volta ser zero. Os materiais diamagnéticos são repelidos pelos ímãs [30].

### Paramagnéticos

Em ausência de  $\vec{H}$ , os momentos magnéticos atômicos estão orientados aleatoriamente dando como resultado uma magnetização zero. Na presença de  $\vec{H}$ , os momentos atômicos tentam alinhar-se em direção ao campo aplicado, originando uma magnetização paralela a  $\vec{H}$  e  $\chi_m > 0$ . A magnetização do material paramagnético cresce em forma linear a medida que aumenta  $\vec{H}$ . Quando este campo externo é removido, a magnetização volta ser zero. Os materiais paramagnéticos são debilmente atraídos pelos ímãs [30].

### Ferromagnéticos

Num material ferromagnético, inicialmente existem domínios magnéticos com spins paralelos. Estes domínios estão dispostos aleatoriamente gerando uma magnetização zero. Quando aplicamos  $\vec{H}$ , esses momentos magnéticos se alinham na mesma direção do campo aplicado e, uma vez removido esse campo ficam alinhados devido à interação de troca entre eles, apresentando uma magnetização remanente observado na curva de histerese da figura 1.6, sendo o valor de  $\chi_m \gg 0$ . O ferromagnetismo é dependente da temperatura tendo como limite a temperatura critica conhecida como temperatura de Curie no qual o material comporta-se como um paramagneto. Os materiais ferromagnéticos são atraídos pelos ímãs. Exemplos de materiais ferromagnéticos são o cobalto, ferro, níquel [31].

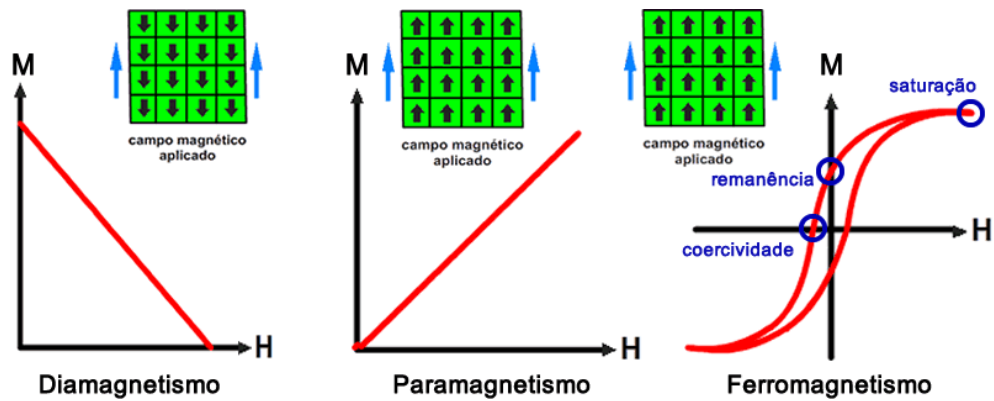


Figura 1.6 - Comportamento magnético dos materiais quando um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) é aplicado. As curvas representam a magnetização ( $\vec{M}$ ) em função de  $\vec{H}$  [31].

Além dos casos mencionados acima, podemos citar também o ferrimagnetismo [32] e o antiferromagnetismo [30]. Nos materiais ferrimagnéticos, não todos os momentos magnéticos estão orientados na mesma direção após remover o campo externo, porém o ferrimagneto apresenta uma fraca magnetização. Nos materiais antiferromagnéticos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados antiparalelamente entre eles gerando uma magnetização total igual a zero (ver figura 1.7). Para maiores detalhes sobre estes tipos de magnetismo é possível consultar as referências [30, 32, 33].

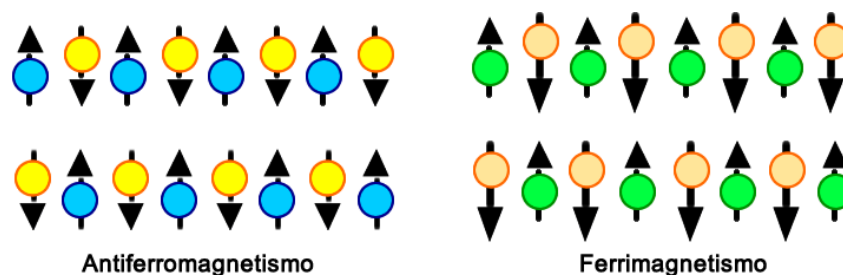


Figura 1.7 - Momentos magnéticos em materiais ferrimagnéticos e antiferromagnéticos [30, 31].

### Domínios magnéticos

A interação dipolar entre os momentos magnéticos dos átomos estão em constante “competição” aumentando a energia do sistema. Para minimizar esta energia, o sistema se divide em várias regiões chamados domínios magnéticos. Os domínios magnéticos estão limitados por paredes formando regiões em que o



alinhamento dos momentos magnéticos atômicos é praticamente perfeito, ou seja, dentro de cada domínio magnético em particular, todos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados na mesma direção. Usualmente, em todo o volume do material, os domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente, dando uma magnetização zero, mas a magnetização dentro de cada domínio não é zero. Um material ferromagnético submetido a um campo magnético externo adquire um grande momento dipolar magnético na direção de  $\vec{H}$  devido à mudança da orientação dos momentos magnéticos dentro de um domínio no sentido de se aproximarem na direção do campo  $\vec{H}$ . Isso faz aumentar o tamanho dos domínios que estão orientados no mesmo sentido que  $\vec{H}$ , enquanto os domínios com outras orientações diminuem.

As paredes que limitam os domínios são estreitas regiões de transição dos momentos magnéticos. Em macroestruturas, o momento magnético de um domínio gira em torno do plano da parede do domínio até atingir o domínio mais próximo. Estas paredes são conhecidas como paredes de Bloch (figura 1.10) e têm dimensões finitas entre 100 a 150 vezes o tamanho dos átomos [34].

### Anisotropia magnética

O magnetismo nos materiais, além de depender das intensidades dos momentos magnéticos associados aos átomos com seus vizinhos e da distancia entre eles, também depende da simetria da rede cristalina [35]. Assim, as propriedades magnéticas da maioria dos materiais ferromagnéticos são dependentes da direção em que foi aplicado o campo magnético externo. Isto é conhecido como anisotropia magnética, existindo três tipos principais [36]: magnetocristalina (ou uniaxial), magnetostrictiva (ou magnetoelástica) e magnetostática (ou de forma). A anisotropia magnetocristalina está relacionada com a estrutura cristalina afetando os processos de troca entre os momentos magnéticos, fazendo com que existam determinados eixos preferenciais de magnetização. Estes eixos são denominados de eixos de fácil de magnetização. A anisotropia magnetostrictiva está relacionada ao fenômeno físico conhecido como magnetoestrição. Este fenômeno consiste na mudança das distancias entre as

ligações dos átomos para reduzir sua energia de interação quando um campo magnético externo é aplicado ao material. Assim, a magnetoestrição será positiva se o material se alongar na direção do eixo de fácil magnetização e será negativa se o material se alongar na direção do eixo de difícil magnetização. A anisotropia magnetostática está relacionada à forma externa do material. Estes três tipos de anisotropias contribuem a energia de anisotropia magnética, a qual determina a orientação da magnetização de um sistema e pode ser expressa como [35]:

$$E = K_{ef} V \sin^2 \theta \quad (3)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização,  $V$  é o volume da amostra e  $K_{ef}$  é a constante de anisotropia efetiva. A anisotropia magnética é necessária para a existência da histerese nos ferromagnetos, caso contrario o ferromagneto se comportaria como um superparamagneto<sup>1</sup> [37].

### 1.2.2 Nanomagnetismo

O estudo da nanociência trata dos fenômenos envolvidos em objetos de dimensões usualmente entre 1-100nm (embora alguns autores consideram nanomateriais a objetos com dimensões menores a 1 $\mu$ m, mas estes são mais conhecidos como objetos mesoscópicos). O magnetismo em amostras nanoscópicas ou mesoscópicas apresenta importantes diferenças comparado com amostras macroscópicas devido a que suas dimensões são da ordem de comprimentos característicos, como por exemplo, o tamanho limite dos domínios magnéticos e outros mencionados na tabela 1.2.

---

<sup>1</sup>Material com susceptibilidade magnética maior à de um paramagneto, que apresenta magnetismo quando um campo magnético é aplicado, mas, quando este é removido sua magnetização volta a ser zero.

Símbolo	Parâmetro físico	Magnitude (nm)
$d_{ex}$	Alcance da interação de troca	$\sim 10^{-1} - \sim 1$
$D_{cr}$	Tamanho máximo de domínio	$\sim 10 - \sim 10^4$
$\delta$	Largura da parede do domínio	$\sim 10 - \sim 10^2$
$\lambda_{lcm}$	Livre caminho meio do elétron	$\sim 1 - 10^2$
$\lambda_F$	Comprimento de onda de Fermi (para metal)	$\sim 10^{-1}$
$\lambda_F$	Comprimento de onda de Fermi (para semiconductor)	$\sim 10^2$

Tabela 1.2 - Alguns comprimentos característicos e suas magnitudes respectivas [38]

As propriedades magnéticas dos materiais são fortemente dependentes das suas dimensões. Quando estas dimensões são reduzidas e comparáveis ao comprimento de onda de Fermi  $\lambda_F = 2\pi/k_f$  existirão efeitos de confinamento quântico, alterando a densidade de estados eletrônicos tal como apresenta-se na figura 1.8.

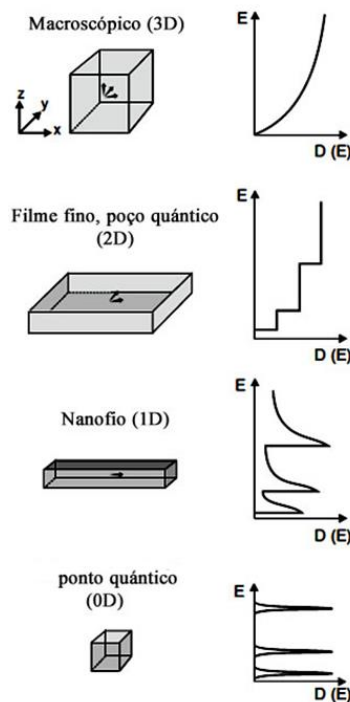


Figura 1.8 - Densidade de estados eletrônicos  $D(E)$  em função da energia dos elétrons para diferentes dimensionalidades. Adaptado de [39].

Na figura 1.8 é possível observar que a medida que as dimensões das estruturas reduzem os níveis de energia permitidos para os elétrons passa de um contínuo a ser discreto devido a que o confinamento quântico aumenta a energia de interação entre os elétrons. Na mesma figura se observa que os materiais podem

ser classificados segundo sua dimensionalidade. Assim, se o confinamento quântico se dá nas três dimensões então teremos um ponto quântico. Mas se o objeto tem duas dimensões confinadas, isto é, se a terceira dimensão do objeto é macroscópica, teremos um fio quântico ou um nanofio. Logo, se os elétrons são confinados em uma dimensão nanoscópica (com duas dimensões macroscópicas), teremos um filme fino. Finalmente, se nenhuma dimensão está confinada então teremos um objeto macroscópico. Momentos magnéticos do níquel e do ferro têm sido calculados teoricamente para diferentes dimensionalidades (ver tabela 1.3) mostrando, por exemplo, que o momento magnético do ferro varia desde 2,27 $\mu$ B, quando é um objeto em 3D, até 4,0  $\mu$ B para 0D.

Elemento	Dimensões			
	3D	2D	1D	0D
Ni	0,56	0,68	1,10	2,00
Fe	2,27	2,96	3,30	4,00

Tabela 1.3 - Momentos magnéticos modelados por computador (em  $\mu$ B, magneton de Bohr) segundo dimensionalidade para amostras de Fe e Ni [40].

A redução do tamanho dos objetos causa também a quebra da simetria de translação o qual resulta na redução do número de coordenação, quebrando as ligações e interações entre os átomos do objeto macroscópico, e na alteração da sua estrutura cristalina, como por exemplo, o cobalto metálico, que com tamanhos de partícula de aproximadamente 30nm modifica sua estrutura hcp para fcc [35].

Outro fato que modifica as propriedades magnéticas dos nano-objetos é que eles regularmente estão em contato com outro material, por exemplo, com algum substrato ou alguma capa adjacente, no caso dos filmes finos e multicamadas. Isto modifica a temperatura de Curie no caso de filmes de Co depositados sobre Cu (001). Além disso, objetos nanoscópicos ou mesoscópicos apresentam maior proporção de átomos superficiais (ou interfaciais), por exemplo, num cubo com 10 átomos por lado a metade de seus átomos está na superfície, e no caso extremo de filmes finos formados somente por uma ou duas capas atômicas, cada átomo da amostra é um átomo superficial [35].

A anisotropia magnética também é afetada quando se reduzem as dimensões do material. No caso de filmes finos, na equação (3) a dependência de  $K_{ef}$  com a espessura do filme ( $t$ ) implica que se  $t$  decresce o vetor de magnetização tende a ser paralelo ao plano do filme e portanto o eixo de fácil magnetização é paralelo a esse plano. Por outro lado, se  $t$  cresce, aumenta a contribuição das interfaces, até uma espessura crítica ( $t_{cr}$ ) onde a anisotropia magnética passa a favorecer a magnetização perpendicular.

Em quanto aos domínios magnéticos, grãos ferromagnéticos constituem monodomínios quando são suficientemente pequenos. As paredes dos domínios formadas em nanoestruturas são conhecidas como paredes de Néel (figura 1.9). Nas paredes de domínio de Néel, as quais são comumente encontradas em filmes finos magnéticos cujo plano principal é o plano perpendicular ao eixo  $z$ , os spins giram  $180^\circ$  sem sair do plano principal (figura 1.10).

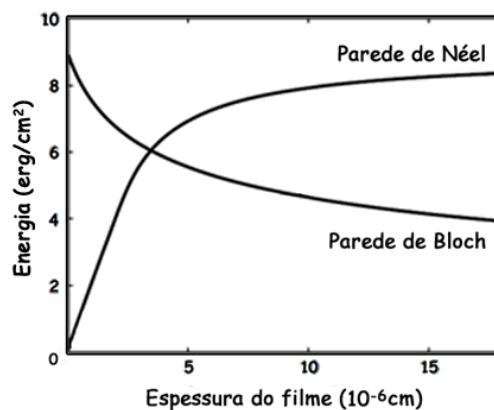


Figura 1.9 - Energias das paredes de domínios tipo Bloch e Néel em função da espessura do filme. Os gráficos mostram que para filmes ultrafinos, o tipo Néel é a configuração com mais baixa energia. Adaptado de [35].

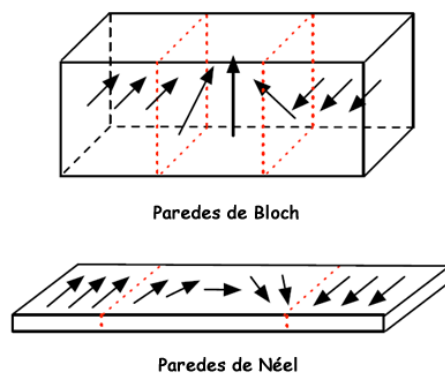


Figura 1.10 - Os dois tipos de paredes de domínios: Bloch e Néel. A linha em vermelho representa as fronteiras das paredes de domínios. Adaptado de [41].

Uma partícula monodomínio pode inverter sua magnetização, isto é, sua direção pode mudar de  $+z$  a  $-z$  se sua temperatura estiver acima de certa temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). Este efeito tem importantes implicações, pois se a magnetização dessas partículas for usada para o armazenamento de informação, acima de  $T_B$  a informação seria perdida<sup>2</sup>. Além disso, se a energia de anisotropia é pequena comparada com a energia térmica  $K_B T$ , os momentos magnéticos dos grãos ferromagnéticos podem ser desalinhados por estas flutuações térmicas. Finalmente, nos sistemas nanoestruturados a presença de imperfeições e defeitos na rede são bastante relevantes, fazendo que alguns parâmetros físicos como os parâmetros de rede sejam modificados e que a obtenção de nanoobjetos idênticos não seja uma tarefa simples. Portanto, as propriedades das nanoestruturas dependem das condições de preparação.

---

<sup>2</sup>A temperatura de bloqueio está relacionada com a frequência com que o spin muda de sentido sobre o eixo de fácil magnetização.

## CAPÍTULO 2: MÉTODOS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

### 2.1 Métodos de síntese

#### 2.1.1 Processo Sol-gel

Uma solução e um gel são duas fases que a matéria pode apresentar e podem ser produzidos de forma natural ou artificial. O processo sol-gel parte da obtenção de uma solução estável constituída de partículas coloidais em suspensão dentro de um líquido. Para que a solução exista, as partículas, que são mais densas que o líquido, devem ter um tamanho entre 2nm e 0,2 $\mu$ m. Isto corresponde a  $10^3$  e  $10^9$  átomos por partícula [42]. Um esquema gráfico do processo sol-gel é apresentado na figura 2.1.

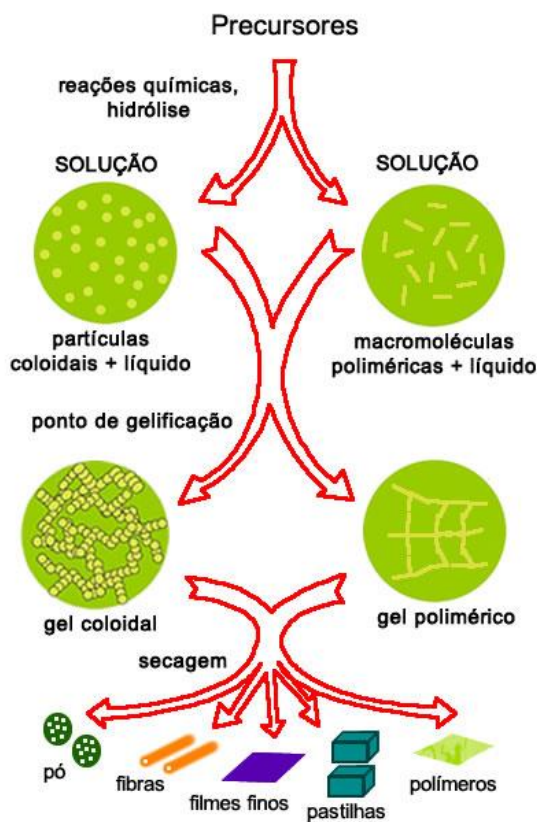


Figura 2.1 - Processo sol-gel simplificado. Adaptado de [42].

Os materiais utilizados como precursores são normalmente compostos de metais orgânicos ou inorgânicos que são dissolvidos em solução aquosa ou alcóxidos por reações de hidrólise, onde as ligações dos átomos dos precursores são quebradas devido à eletronegatividade dos átomos de água ou a alta reatividade dos alcóxidos, seguido de um processo de polimerização onde os átomos dissolvidos juntam-se formando o gel. Este gel é uma rede homogênea sólida interconectada tridimensionalmente de forma estável por todo o meio líquido e é somente limitado pelas paredes do recipiente. Especificamente, o gel é um material viscoelástico composto de fases sólidas e líquidas interpenetrantes [43]. A natureza do gel depende da coexistência entre a rede sólida e o meio líquido, assim, se esse gel é formado por partículas grandes (entre 2nm e 0,2µm) então é chamado de gel coloidal. Se o gel é formado por partículas pequenas então teremos um polímero [44]. Por outro lado, se o meio líquido está composto por água e a fase líquida predomina perante a fase sólida, o gel obtido é um hidrogel. No mesmo sentido, se o meio líquido está composto por álcool então obteremos um alcogel. Finalmente, se a maior parte da fase líquida é removida, o gel obtido será um xerogel ou um aerogel, dependendo do método de secagem. Esta transformação em xerogel leva a uma diminuição do volume e à formação de aglomerados sólidos. Para minimizar este efeito, o gel é tratado termicamente com taxas lentas de aquecimento. Usualmente, o gel é tratado termicamente com temperaturas entre 573-773K para remover os grupos orgânicos presentes nele quando não são desejados no produto final.

O processo sol-gel é um processo químico e versátil que serve para produzir materiais do tipo cerâmico e vidro em diferentes formas: pó ultrafino ou de forma esférica, recobrimentos de filmes finos, fibras cerâmicas, membranas inorgânicas microporosas, estruturas monolitas, aerogéis extremamente porosos, etc. O processo sol-gel tem várias vantagens na produção de materiais, como por exemplo, permite produzir sistemas híbridos entre materiais orgânicos-inorgânicos os quais não existem na natureza. Além disso, este processo é feito a temperatura ambiente o que minimiza as interações químicas entre a solução e as paredes do recipiente, evitando a diminuição das concentrações desejadas. Com este processo podem ser produzidos materiais de alta pureza através do uso de reagentes de alta pureza. Permite o controle sobre a estequiometria desejada, obtendo soluções homogêneas



a nível atômico e estáveis que podem ser utilizadas para o recobrimento e formação de geometrias complexas.

Por outro lado, este processo tem como desvantagens o baixo potencial para ser usado a grande escala porque as moléculas do gel ficariam fracamente ligadas. Além disso, os recobrimentos têm baixa resistência ao desgaste, elevada permeabilidade e têm-se dificuldade para o controle da porosidade. Por último, a deposição dos resíduos da solução gera contaminação ambiental se não tem-se o cuidado adequado.

Existem outras técnicas químicas parecidas ao sol-gel, assim temos a decomposição química a vapor (CVD), onde os precursores são decompostos por aquecimento utilizando um laser. Outro processo é o processo hidrotermal, onde os precursores são dissolvidos em solução o qual é colocado num ambiente a altas temperaturas e com elevada pressão em comparação com o processo sol-gel.

### 2.1.2 Técnica do spin coating

A técnica do spin coating é constituída por quatro etapas, sendo que três destas ocorrem sequencialmente: deposição, rotação inicial e rotação final. A quarta etapa, a evaporação, ocorre durante todo o processo (figura 2.2) [45].

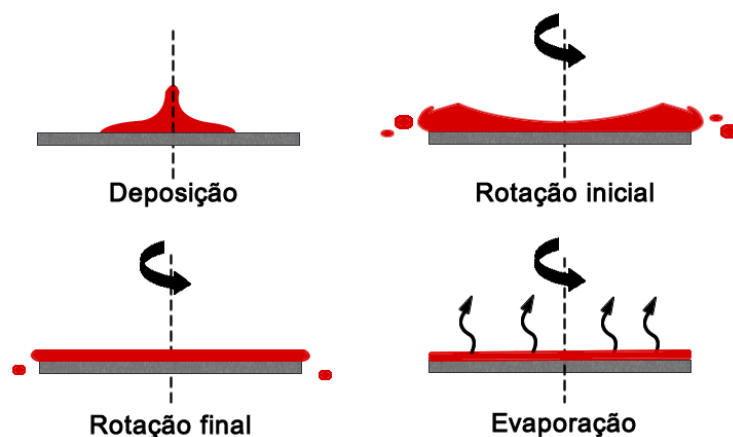


Figura 2.2 - As quatro etapas da técnica spin coating. Adaptado de [43]

A etapa de deposição consiste na colocação do gel obtido no processo sol-gel sobre o centro de um substrato estacionário utilizando uma pipeta. Logo, programam-se os parâmetros de rotação no spin coater. Uma quantidade excessiva de gel é depositada para evitar descontinuidades causadas pela evaporação do fluido antes que consiga chegar às bordas do substrato.

Na etapa seguinte inicia-se a rotação do substrato com uma velocidade angular constante. Pela rotação formam-se ondas que se propagam pelo fluido desde o eixo de rotação até as bordas do substrato, deixando uma camada ligeiramente uniforme.

Na etapa da final da rotação é a etapa do recobrimento onde o gel excessivo é expulso fora da superfície do substrato, o qual está sendo acelerado a velocidades entre 2000 e 8000rpm. As forças centrífugas da etapa anterior continuam agindo até que uma quantidade suficiente do gel tenha sido removida para incrementar sua viscosidade fazendo que pare de fluir e assim obter o filme fino. Em média, esta etapa final de rotação inicia-se após 10 segundos da etapa anterior.

A etapa de evaporação é um processo complexo onde uma porção do gel é absorvido pela atmosfera. Se esta evaporação ocorre significativamente no início do processo spin coating, finas camadas sólidas serão formadas na superfície do fluido impedindo a evaporação abaixo daquela superfície, causando defeitos no filme fino.

A qualidade do filme fino também vai depender de outros fatores tais como a velocidade de rotação, aceleração, tempo de rotação, taxa de evaporação, viscosidade do gel, tamanho das partículas coloidais [46]. Estes parâmetros variam entre os diferentes géis e substratos. Por tanto, não existem regras fixas para o processo de spin coating, só uma guia geral. Os defeitos mais comuns apresentados nos filmes finos estão descritos na figura 2.3.

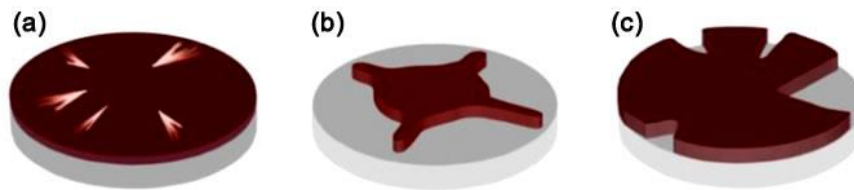


Figura 2.3 - Defeitos no filme fino após o espalhamento. (a) Raias no filme, provavelmente devido a material particulado presente na solução, (b) expansão do líquido não uniforme, principalmente devido ao umedecimento do substrato, (c) partes da área do substrato não são revestidas pela solução, o que ocorre quando o volume aplicado na superfície não é o suficiente. Adaptado de [47].

Um dos grandes desafios da técnica de spin coating é a repetitividade. Pequenas variações nos parâmetros de rotação podem resultar em variações drásticas na qualidade e espessura do filme fino. Em geral, elevadas velocidades de rotação geram filmes mais finos, segundo a relação da equação (4), onde  $t$  é a espessura do filme,  $x$  representa a fração de peso inicial do gel e  $k$  é uma constante que depende do substrato.

$$t = k x \omega^{-\beta} \quad (4)$$

O valor de  $\beta$  na equação (4) tem sido estabelecido como 0,5 para a maioria de materiais usados para recobrimentos, embora algumas variações pudessem ocorrer, como no caso de polímeros conjugados cujo valor de  $\beta$  é 0,4. Este valor envolve a viscosidade do gel utilizado para o recobrimento.

A forma do substrato também influi na qualidade do filme. Para substratos de área circular, a velocidade angular e as forças centrífugas conseguem espalhar de forma homogênea o gel. Quando tem-se substratos de área retangular ou quadrada, o gel não chega ser espalhado até as esquinas dos substratos ou também pode existir uma aglomeração do gel nas partes mais afastadas do eixo de rotação.

A principal vantagem desta técnica é a facilidade de operação e a obtenção de filmes finos homogêneos em intervalos curtos de tempo. É uma técnica relativamente econômica onde os filmes finos obtidos podem ficar uniformes por muito tempo. Mas esta técnica não pode ser aplicada em substratos grandes devido

à rápida evaporação e secagem do gel antes de chegar às bordas do substrato. A desvantagem desta técnica é o desperdício do gel, tipicamente esta técnica utiliza só 2-5% do gel colocado acima do substrato, em quanto o 95-98% restante é arremessado para fora do substrato, o qual é prejudicial desde o ponto de vista econômico quando trabalha-se com precursores de alta pureza.

## **2.2 Métodos de caracterização**

### **2.2.1 Difração de raios-X**

Desde sua descoberta em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen os raios-X têm sido utilizados para a caracterização estrutural de materiais. Em 1912 Max Von Laue foi o primeiro em realizar experimentos de cristalografia por difração raios X (XRD) e desde aquela data vários cientistas se dedicaram a melhorar a técnica, como William Henry Bragg e William Lawrence Bragg que desenvolveram as bases teóricas desta técnica. Nos sólidos cristalinos, os átomos que compõem o cristal estão distribuídos de forma regular e simétrica em todo o volume formando uma rede tridimensional. Para poder fazer possível a difração nos sólidos deve-se utilizar ondas de comprimento menor ou da mesma ordem que o interespacamento dos átomos do material. Como sabemos, o espaço entre os átomos num sólido cristalino, assim como as dimensões dos átomos, é da ordem de Ångströms (Å), conseqüentemente a importância de utilizar raios-X que têm comprimentos de onda entre 100-1Å (com energias entre 100eV á 10keV) conhecidos como raios-X moles e entre 1-0,1Å (com energias entre 10keV á 100keV) conhecidos como raios-X duros [48].

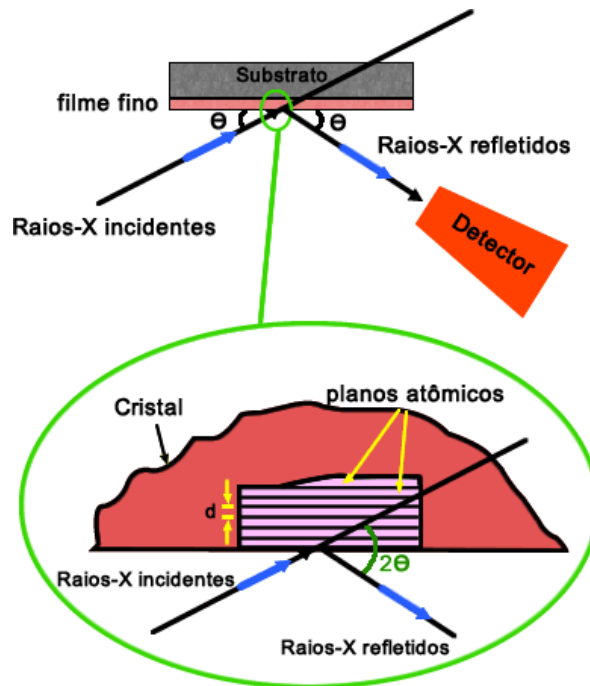


Figura 2.4 - Esquema básico de um experimento de difração de raios-X. Adaptado de [47].

Na experimentação, um feixe de raios-X é incidido sobre o cristal com um determinado ângulo  $\theta$ , em princípio formado com o plano da superfície da amostra. Este feixe vai ser difratado pelos átomos que formam diferentes tipos de planos no material. Para poder observar todos os planos internos do cristal, tanto o ângulo de incidência quanto a orientação da amostra podem ser variados. Ao outro extremo encontra-se um detector que vai estar em constante movimento para garantir um ângulo de  $2\theta$  tal como apresenta-se na figura 2.4. É por isto que a medida é chamada de  $\theta$ - $2\theta$  (também conhecida como configuração Bragg-Bretano) [49].

Entre dois planos adjacentes e consecutivos, o raio incidente do segundo plano percorre uma maior distancia que o raio incidente do primeiro plano. É nesta diferença de caminho que William Henry Bragg e William Lawrence Bragg fizeram seus estudos estabelecendo finalmente que para que exista interferência construtiva após a difração, deve cumprir-se:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Onde  $d$  é o espaçamento interplanar,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\theta$  é o ângulo formado pelos planos da rede com o raio incidente,  $n$  pode assumir qualquer valor inteiro consistente com  $\sin\theta$  ( $|\sin\theta| \leq 1$ ) e é igual ao número de comprimentos de onda existentes na diferença do caminho percorrido pelos raios difratados entre planos adjacentes (ver figura 2.5).

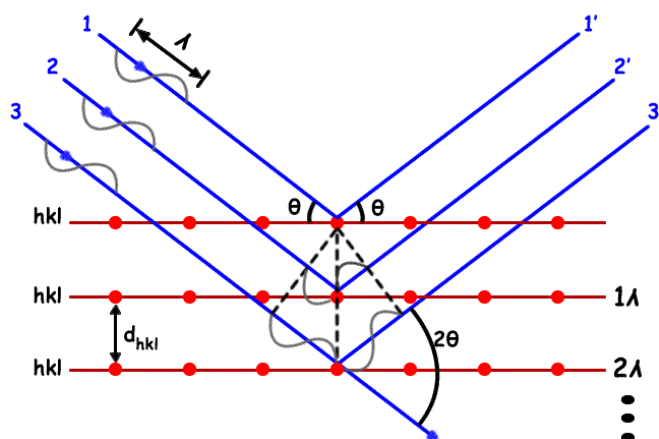


Figura 2.5 - Difração de raios-X e a Lei de Bragg. Adaptado de [49].

Portanto, para valores fixos de  $\lambda$  e  $d$  existem diferentes valores de  $\theta$  nos que pode ocorrer a difração. Dos raios difratados pelos átomos nos planos, somente vão formar interferência construtiva aqueles que estão completamente em fase e que satisfaçam a Lei de Bragg. Os demais raios difratados estão desfasados e anulando-se entre eles gerando interferência destrutiva. Tanto as interferências construtivas e destrutivas dos raios difratados são consequência do arranjo de periodicidade dos átomos na estrutura.

Existem diferentes fontes de raios-X, o mais comum é aquele obtido desde um ânodo de Cobre que emite radiação de Cu do tipo  $\text{CuK}_{\alpha,1}$ ,  $\text{CuK}_{\alpha,2}$  e  $\text{CuK}_{\beta}$ . Outro de menos intensidade é o  $\text{TaK}_{\alpha,1}$ . Com o avance tecnológico-científico no século XX implementou-se o uso de radiação síncrotron para a produção de raios-X. Este tipo de radiação gera-se pelo desvio da trajetória de elétrons que viajam a grandes velocidades num acelerador de partículas, emitindo um feixe de raios-X em cada desvio. A resolução das franjas de interferência construtiva, visualizadas como picos de intensidade num difratograma, vai depender do tipo de fonte de raios-X escolhido

e do cristal em análise. Para obter a informação dos difratogramas obtidos eles são comparados com difratogramas padrões obtidos de bases de dados internacionais como o JCPDS/ICDD (Joint Committree on Powder Diffraction Standards/ International Centre for Diffraction Data) ou o ICSD, FIZ, Karlsruhe [50]. Por meio dos difratogramas podem ser identificadas as fases cristalinas, a composição química do cristal, a orientação preferencial, os parâmetros de rede e ter uma ideia da cristalinidade do sistema ao analisar a largura dos picos e o tamanho médio do cristalito que pode ser quantificada utilizando a equação de Scherrer [51]:

$$D_p = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

Onde:

$D_p$ : Tamanho médio do cristalito

$\beta$ : Largura a meia altura do pico mais intenso (em radianos)

$\theta$ : Ângulo de Bragg

$\lambda$ : Comprimento de onda dos raios-X

### 2.2.2 Refletividade de Raios-X

Esta técnica permite obter a informação da espessura dos filmes finos no intervalo de 2-200nm, assim como também da densidade  $\rho$  e da rugosidade  $\sigma$  (0-2nm) com uma resolução de 1Å [52]. Em comparação com a difração de raios-X, o material em estudo não precisa ser cristalino inclusive sistemas de multicamadas podem ser estudados.

A refletividade de raios-X (XRR) consiste em medir a intensidade dos raios-X incidentes refletidos pela amostra em função de um ângulo de reflexão. Considerando um sistema constituído por um substrato e uma camada fina homogênea acima de ele (ver figura 2.6), o feixe de raios-X incidente vai ser refletido nas diferentes interfaces do filme fino. O feixe refletido terá ondas que vão interferir construtivamente criando uma série de máximos e mínimos conhecidos como as

franjas de Kiessig [53]. Especificamente, estas franjas de interferência são geradas devido à diferença do caminho percorrido pelo raio refletido na superfície da amostra (ponto A), com o raio refletido na interface (ponto B).

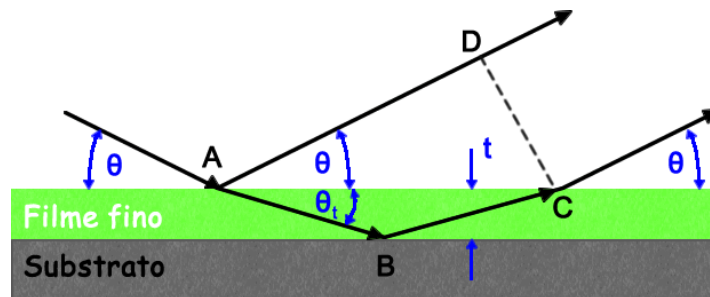


Figura 2.6 - Esquema básico da técnica de XRR.

Para obter-se a espessura dos filmes finos a partir das franjas de interferência, analisaremos como o feixe de raios-X interage com o sistema. A radiação incidente que viaja pelo ar e entra no filme fino sofre uma refração descrita pela Lei de Snell [54]:

$$n_0 \cos \theta = n_1 \cos \theta_t \quad (7)$$

Onde  $n_0$  é o índice de refração do ar,  $n_1$  é o índice de refração do filme,  $\theta$  é o ângulo de raio incidente e  $\theta_t$  é o raio transmitido (ver figura 2.6). O índice de refração de um meio é definido como a relação da velocidade de fase de uma onda eletromagnética no vácuo ( $c$ ) com a velocidade de fase da mesma onda dentro de um material ( $v$ ):

$$n = \frac{c}{v} \quad (8)$$

O índice de refração de um material é definido como [55]:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (9)$$

Onde  $\delta$  e  $\beta$  são coeficientes relacionados à dispersão e absorção respectivamente. Para radiação de raios-X, ambos  $\beta$  e  $\delta$  são pequenos, positivos e da ordem de  $10^{-8}$  e



$10^{-6}$  respectivamente, fazendo que a parte real do índice de refração seja ligeiramente menor que a unidade [56].

Logo, da figura 2.6 observa-se que a medida que o ângulo de incidência  $\theta$  diminui, o ângulo entre a onda transmitida e a superfície,  $\theta_t$ , também diminui. Disso se conclui que existirá uma reflexão externa e uma transmitância do raio incidente na interface ar /filme fino sempre que  $\theta > \theta_t$ . Se  $\theta \gg \theta_t$  a refletância vai gerar-se desde a superfície do filme, nos planos cristalinos internos e até a parte inferior do filme, obtendo interferência em forma de picos tal como vimos na técnica do XRD. Devido a isso é que se recomenda usar incidência rasante com ângulos  $\theta$  entre  $0,3^\circ$  a  $5^\circ$ . Se  $\theta \ll \theta_t$  (para ângulos menores a  $0,3^\circ$ ), gera-se uma refletância total externa do raio incidente. Este ângulo é conhecido como o ângulo crítico  $\theta_c$ , onde não existe mais transmitância ( $\theta_t=0$ ). Assim, se os raios-X incidentes viajam primeiramente pelo ar ( $n_0=1$ ), o ângulo crítico  $\theta_c$  pode ser obtido usando a Lei de Snell da equação (7):

$$\cos \theta_c = n_1 \cos(0) \Rightarrow \cos \theta_c = n_1 \Rightarrow n_1 \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} + \dots \quad (10)$$

Idealizando que não existe absorção dos raios-X por parte dos átomos do filme fino, então  $\beta = 0$ . Logo, o ângulo crítico é obtido das equações (9) e (10):

$$n_1 = 1 - \delta + i(0) \Rightarrow 1 - \frac{\theta_c^2}{2} = 1 - \delta \Rightarrow \theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (11)$$

Logo, da figura 2.6 é possível obter por cálculos trigonométricos as condições para gerar as franjas de interferência (lei de Bragg modificada) [53]:

$$m\lambda = 2t \sin \theta_c \quad (12)$$

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

$$\sin^2 \theta = \left( \frac{\lambda n}{2t} \right)^2 + 2\delta \quad (13)$$

Por ultimo, fazendo  $f(x)=\text{sen}^2\theta$  e  $x = n$ , o coeficiente angular da função de 2º grau formada é:

$$a = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 \quad (14)$$

De onde obtém-se a espessura do filme:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (15)$$

Por outro lado, a superfície do filme e a interface do filme/substrato com grande rugosidade podem espalhar os raios-X, diminuindo a intensidade dos raios refletidos. Além disso, a densidade entre a superfície e a interface está diretamente relacionada com a amplitude das franjas de Kiessig. Na figura 2.7 apresenta-se um resumo das características das franjas de interferência.

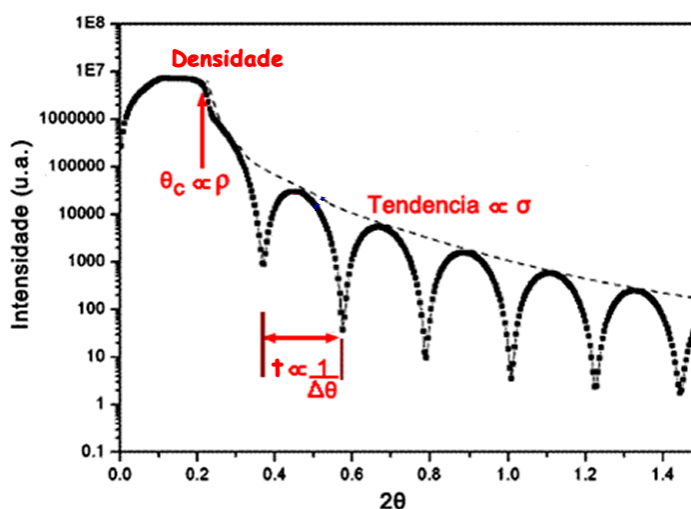


Figura 2.7 - Franjas de refletividade para um filme de tri(8-hidroxiquinolato) de alumínio. Na figura o valor do ângulo crítico ( $\theta_c$ ) está relacionado à densidade da amostra, entretanto, a amplitude das franjas está relacionada à espessura ( $t$ ) e à sua rugosidade ( $\sigma$ ) das mesmas. Adaptado de [57].

### 2.2.3 Magnetometria de amostra vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM) é um instrumento comumente utilizado para o estudo dos momentos magnéticos de diferentes materiais em função de um campo magnético aplicado e/ou da temperatura [58]. O princípio de funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) é fundamentado na lei de indução de Faraday [31].

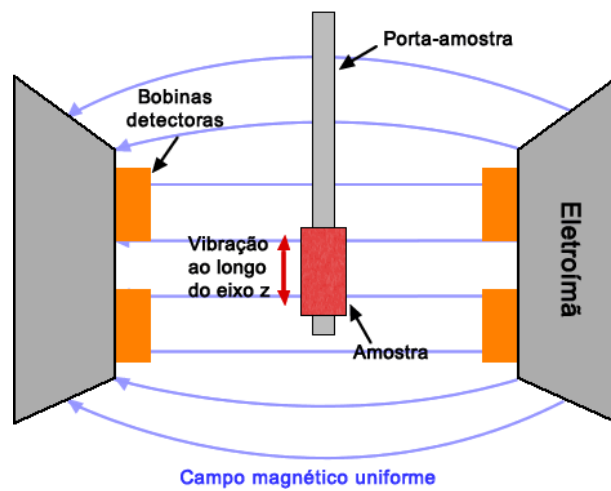


Figura 2.8 - Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante. Adaptado de [31].

Dentro do VSM (figura 2.8) encontram-se as bobinas que quando submetidas a aplicação de uma corrente elétrica geram um campo magnético. Logo, a amostra é colocada dentro deste campo e como resultado tem-se um alinhamento de seus momentos magnéticos em direção ao campo aplicado, dependendo da natureza da amostra (ferromagnética, paramagnética, diamagnética, etc). Mas, como medimos esta resposta?

Para isto, se faz vibrar a amostra ao longo do eixo z, o que gera um fluxo magnético e segundo a lei de indução, causa uma força eletromotriz induzida (fem) nas bobinas detectoras [78]:

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (16)$$

Na equação (16) o termo do lado esquerdo envolve uma integral de linha que se estende por todas as bobinas, agrupando as pequenas diferenças de potencial nas espiras destas bobinas detectoras. O termo do lado direito é a taxa de variação do fluxo magnético  $\Phi$ . A equação (16) pode ser reescrita como [58]:

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (17)$$

onde  $V$  é a diferença de potencial induzida total. Se assumimos que a amostra está vibrando com movimento harmônico de amplitude  $A$  e frequência  $\omega$  fixas, então a fem total é proporcional ao momento magnético (e portanto à magnetização) da amostra segundo a equação [58]:

$$V = G.m.A.\omega.\sin(\omega.t) \quad (18)$$

onde  $A$ ,  $\omega$  e  $t$  são parâmetros conhecidos,  $m$  é o momento magnético da amostra e  $G$  é um parâmetro que depende da estrutura das bobinas detectoras.

#### 2.2.4 Dicroísmo magnético circular de raios-X

O Dicroísmo magnético circular de raios-X (XMCD) é uma técnica experimental que, em comparação com o VSM, permite analisar o magnetismo de um material quantificando os momentos orbitais e de spin dos elétrons de cada um dos elementos que o compõem [53]. Esta técnica é sensível a pequenas quantidades de material o qual faz possível o estudo de amostras altamente diluídas como filmes ultrafinos magnéticos e nanoestruturas magnéticas. O dicroísmo se caracteriza pela obtenção de transições eletrônicas entre níveis de caroço e níveis desocupados logo acima do nível de Fermi [59], quando radiação eletromagnética é incidida sobre uma amostra e logo absorvida, existindo uma dependência dos coeficientes de absorção dos elétrons, que se encontram em níveis com energias bem definidas, com os distintos estados de polarização da radiação incidente.

O efeito produzido pelo XMCD nos metais de transição 3d pode ser explicado pelo modelo de dois passos [59]. Assumindo que a magnetização ( $\vec{M}$ ) e o vetor de onda ( $\vec{k}$ ) da radiação incidente são colineares, o feixe de raios-X circularmente polarizado tem seu momento angular paralelo ( $+\hbar$ ) ou antiparalelo ( $-\hbar$ ) a  $\vec{M}$ . Assim, em um primeiro passo os fótons são absorvidos pelos elétrons e seu momento angular é transferido aos fotoelétrons polarizando seus spins. Se a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis internos, então a absorção aumenta, provocando um salto no espectro de absorção (ver figura 2.9). Pelo princípio físico da conservação do momento angular, não todas as transições eletrônicas entre as camadas são permitidas, somente para aquelas camadas de número inteiro  $\Delta l = \pm 1$ , quer dizer, quando a polarização é a direita ( $\hbar = +1$ ) os fotoelétrons somente podem transicionar para camadas  $\Delta l = 1$  ( $l = +1, +2$ ), caso contrario, quando a polarização é à esquerda, somente transições para camadas  $\Delta l = -1$  são permitidas ( $l = -1, -2$ ). Até aqui é evidente que as duas helicidades da luz polarizada excitam um número igual de fotoelétrons spin-polarizados dos níveis 2p, e, portanto, as propriedades magnéticas entram no segundo passo.

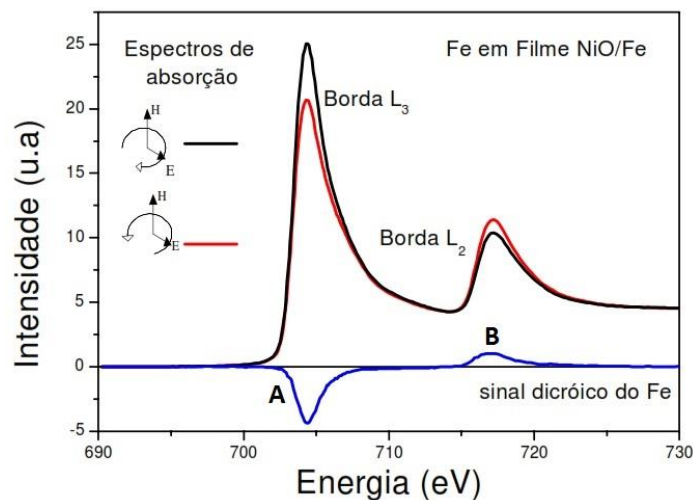


Figura 2.9 - Espectros de absorção obtidos por XMCD do Fe em bicamada de NiO/Fe, utilizando radiação incidente circularmente polarizada a esquerda (cor preto) e a direita (vermelho). Adaptado de [59].

No segundo passo, elétrons provenientes dos orbitais  $L_2$  e  $L_3$  ocuparão os estados vazios das sub-bandas de energia da banda de valência 3d. Como os fotoelétrons de spin up (spin down) dos estados de caroço 2p podem ser excitados

somente para preencher buracos 3d de spin up (spin down), então pode-se excitar preferencialmente fotoelétrons de spin up numa medida (polarização à direita) e fotoelétrons de spin down em outra medida (polarização à esquerda), (ver figura 2.10). Assim, a intensidade de absorção de raios-X polarizados circularmente à esquerda (direita) será aumentada (reduzida) na borda  $L_3$  e reduzida (aumentada) na borda  $L_2$

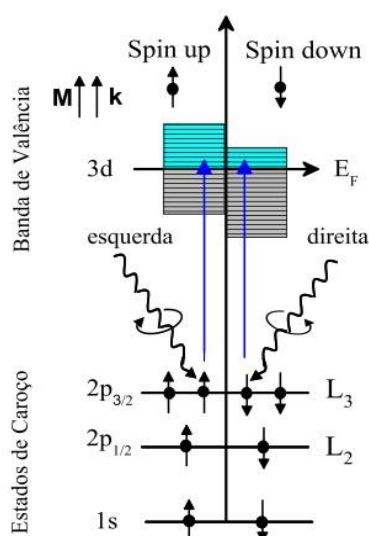


Figura 2.10 - Representação do modelo de dois passos para os metais de transição 3d. Neste tipo de material existe um desequilíbrio nos estados vazios spin up e spin down, portanto, a transição envolvendo uma orientação de spin será favorecida [53].

A diferença das duas intensidades de transição da figura 2.9, resultaria simplesmente na diferença entre o número de buracos de spin up e spin down da banda 3d, isto é o momento de spin [53]. Se a diferença das intensidades de cada estado de polarização no pico  $L_3$  da figura 2.9 é chamada de A, em quanto a diferença entre as intensidades destes estados de polarização no pico  $L_2$  é chamada de B, então de acordo com a regra da soma,  $A+B$  é proporcional ao momento magnético orbital do elemento. O momento magnético de spin é proporcional a  $A-2B$ .

Uma forma equivalente à explicada acima de obter um espectro XMCD é fixar um dos estados de polarização ao dos fótons (circular à direita ou à esquerda) e tomar dois espectros de absorção, sendo um com a direção da magnetização da amostra paralela à direção de propagação dos fótons e o outro com a magnetização no sentido oposto.

## CAPÍTULO 3: DETALHES EXPERIMENTAIS

Nesta pesquisa o processo de produção dos filmes finos magnéticos a temperatura ambiente foi dividido em duas etapas. A primeira foi uma etapa exploratória na qual foram sintetizadas 11 amostras com estequiometria  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  ( $x=0-10at\%$ ) e molaridade de 0,3mol/L, com tratamento térmico de 800°C por 30min, seguindo uma rota adaptada no laboratório considerando os trabalhos reportados por C.W.Jia *et al.* [60], Jianping Xu *et al.* [61], e S.Barboux *et al.* [62]. Análises estruturais por XRD mostraram que estes filmes apresentaram estruturas maiormente amorfas. As propriedades magnéticas destes filmes foram analisadas pela técnica de dicroísmo magnético circular de raios-X a qual mostrou que estes filmes não apresentaram comportamento ferromagnético. Assim, se passou a uma segunda etapa onde se aumentou a temperatura e o tempo do tratamento térmico a 1000°C por 3 horas, variando a molaridade do Ti, obtivendo filmes finos policristalinos com comportamentos ferromagnéticos a temperatura ambiente. Detalhes na produção e caracterização dos filmes das duas etapas são apresentados a continuação.

### 3.1 Produção dos filmes

#### 3.1.1 Preparação da solução

Este foi o primeiro passo para a produção das amostras onde a escolha dos precursores e da técnica de preparação da solução vão influir nas propriedades físicas desejadas e na qualidade da solução final que será depositada sobre os substratos, respectivamente. Neste trabalho foram utilizados como reagentes os mencionados na tabela 3.1. O butóxido de titânio (IV) (que chamaremos de BuTi) e o acetato de cobalto (II) tetrahidratado (que chamaremos de AcCo) foram os precursores do titânio (Ti) e do cobalto (Co), respectivamente. A síntese da solução foi feita pela técnica sol-gel a partir da dissolução do AcCo em 1ml de ácido acético. Para calcular a massa de AcCo a utilizar, foi obtida a seguinte expressão [60]:

$$m_{\text{Co}} = \frac{\rho_{\text{BuTi}} V_{\text{BuTi}} P_{\text{AcCo}} x}{P_{\text{BuTi}} (1-x)} \quad (19)$$

Onde:

$\rho_{\text{BuTi}}$ : densidade do butóxido de titânio

$V_{\text{BuTi}}$ : volume do butóxido de titânio

$P_{\text{AcCo}}$ : peso molecular do acetato de cobalto

$P_{\text{BuTi}}$ : peso molecular do butóxido de titânio

A variável “x” é a porcentagem atômica dos íons de Co definida como:

$$x = \frac{[\text{Co}]}{([\text{Co}] + [\text{Ti}])} \quad (20)$$

Assim, foram utilizados porcentagens atômicas de Co no intervalo de 1at% até 10at% segundo a estequiometria  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Uma solução de  $\text{TiO}_2$  puro feita para comparação.

Na solução obtida de AcCo com ácido acético por agitação magnética numa estufa a velocidade de 5rpm por 5 minutos, foi agregado 1ml de BuTi. Esta nova solução foi colocada novamente em agitação magnética por 5 minutos para logo agregar o álcool isobutilico. Para o controle da molaridade do Ti na solução, na primeira etapa o volume do álcool isobutilico foi de 10ml para obter uma molaridade de Ti de 0,3mol/L. Na segunda etapa foi utilizada a mesma molaridade do Ti da primeira etapa mais outras duas molaridades de 0,5mol/L e 0,7mol/L para as quais utilizou-se 6ml e 4ml de álcool isobutilico, respectivamente. Por último, as soluções deixaram-se agitando magneticamente por 30 minutos para gerar a quebra das moléculas por hidrólise e formar uma solução homogênea pela polimerização dos átomos na solução.



Produto	Procedência	Fórmula	Pureza
Butóxido de titânio (IV)	Sigma-Aldrich	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	97%
Acetato de cobalto (II) tetra hidratado	Sigma-Aldrich	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co*4H <sub>2</sub> O	≥ 99,7%
Ácido acético	Sigma-Aldrich	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Não especifica
Álcool isobutílico	Synth	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99%

Tabela 3.1 - Precursores e dissolventes utilizados na preparação da solução

### 3.1.2 Preparação dos substratos

Todos os filmes analisados neste trabalho foram crescidos sobre substratos de Si monocristalino com orientação (111) e dopagem tipo n. Antes da preparação dos filmes, estes substratos foram cortados em pedaços de dimensões aproximadas de 1cmx1cm. O procedimento e condições para a preparação e limpeza dos substratos seguem uma rotina desenvolvida no próprio laboratório. Para a limpeza os substratos cortados foram submersos em 30ml de acetona e colocado em uma máquina de ultrassom durante aproximadamente 20 minutos para assim eliminar possíveis sujeiras e gorduras da superfície. Logo os substratos foram secados a temperatura ambiente. Entretanto, num béquer de plástico foi preparada uma solução de 40ml de água destilada com 20ml de ácido fluorídrico (HF) e em outro do mesmo material foi colocado 50ml de água destilada (figura 3.1).

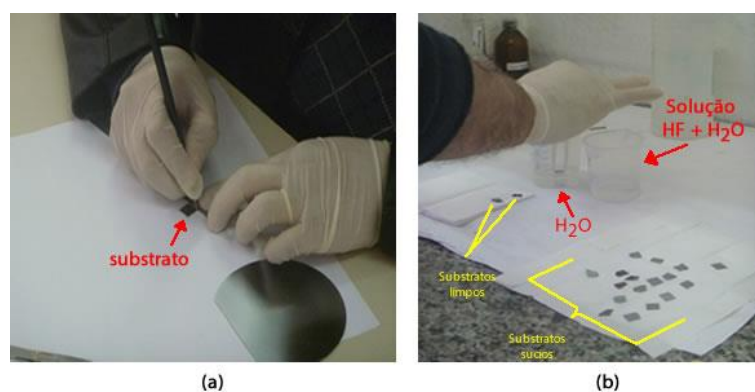


Figura 3.1 - (a) Clivagem e (b) limpeza dos substratos

Uma vez evaporada a acetona residual sobre os substratos, os mesmos foram submersos na solução de HF com H<sub>2</sub>O com ajuda de uma pinça de plástico. Cada pedaço de substrato era mantido na solução por 20s, realizando movimentos

circulares lentamente para depois colocá-lo no segundo béquer com água destilada, onde novamente foi feita a rotação manualmente por 5s para finalmente deixá-lo secar a temperatura ambiente. Isto foi feito para remover a camada de óxido que está sobre a superfície dos substratos, mas se o substrato é submerso na solução por muito tempo, é possível que o HF desgaste o material e logo que novamente cria-se uma camada de óxido devido aos átomos de oxigênio da água destilada. Todo este processo foi realizado dentro de uma capela de fluxo laminar, utilizando luvas, óculos e máscara bucal. Por último, guardar os substratos num recipiente limpo e desumidificado.

### 3.1.3 Preparação das amostras

#### Primeira etapa

Nesta etapa exploratória, foi escolhido o método do spin coating para depositar a solução obtida por sol-gel acima dos substratos de Si limpos previamente. Considerando que a escolha dos parâmetros de deposição vão influir na qualidade dos filmes finos, antes da deposição sobre os substratos de Si foram feitas varias deposições da solução sobre substratos de vidro para obter os parâmetros adequados de operação. Assim, obteve-se um bom espalhamento da solução para uma velocidade angular inicial de 600rpm por um tempo inicial de 6s e uma velocidade angular final de 6000rpm para um tempo final de 20s.

O processo de deposição foi feito num spin coater modelo KW-4A (alguns parâmetros importantes deste instrumento estão na tabela 3.2). Para isto, o substrato de Si foi colocado acima do chuck (ver figura 3.2) e fixado por sucção com uma bomba de vácuo. Logo, foi colocado sobre o substrato 20 $\mu$ L da solução. Esta solução foi espalhada por rotação inicial de 600rpm por um tempo inicial de 6s; a solução sobrando é removida automaticamente por aceleração com uma velocidade angular final de 6000rpm para um tempo final de 20s. Assim foram obtidos 11 filmes finos de uma camada somente, os quais foram guardados dentro de um desumidificador para seu posterior tratamento térmico.

Característica	Mínimo	Máximo
Velocidade angular inicial em rpm	500	2500
Velocidade angular final em rpm	1000	8000
Tempo inicial em segundos	2	18
Tempo final em segundos	3	60

Tabela 3.2 - Características do spin coater

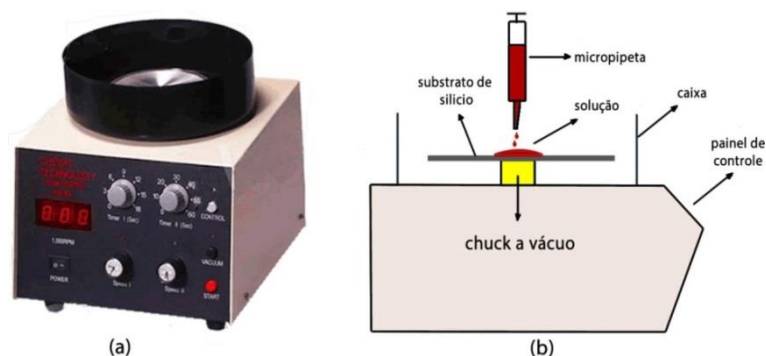


Figura 3.2 - (a) Spin coater modelo KW-4A. (b) Esquema da deposição da solução sobre o substrato.

### Segunda etapa

Nesta etapa foi utilizado novamente o método do spin coating seguindo o mesmo procedimento e com os mesmos parâmetros de deposição da primeira etapa. A diferença mais importante com respeito à primeira etapa é o tempo de espera ao término do processo sol-gel, quer dizer, na primeira etapa a solução obtida foi deixada em repouso por 1 dia, observando-se ao dia seguinte uma sedimentação do Co. Para evitar isto, na segunda etapa as soluções foram depositadas 30min depois de ter sido preparadas, assim foram obtidos 33 filmes finos homogêneos de uma camada somente, os quais foram guardados dentro de um desumidificador para seu posterior tratamento térmico.

#### 3.1.4 Tratamento térmico

Como mostra a figura 1.4, as propriedades estruturais dos compostos de  $\text{TiO}_2$  são dependentes da temperatura. Por outro lado, na literatura encontra-se que é possível remover os elementos orgânicos presentes nos compostos com tratamentos térmicos de temperaturas baixas ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ). Por tanto, tanto na primeira

como na segunda etapa os filmes finos tiveram um pré-tratamento térmico a 400°C por 20 minutos.

Na etapa exploratória os filmes foram tratados termicamente em atmosfera de ar num forno mufla marca Quimis a 800°C por 30min. Após obter-se os resultados negativos para o objetivo desta pesquisa, novos parâmetros do tempo e temperatura do tratamento térmico foram analisados. A obtenção de esses parâmetros adequados para o tratamento térmico dos filmes finos foi por meio da produção de amostras em pó com a mesma solução obtida pelo processo sol-gel e com a estequiometria  $Ti_{0,95}Co_{0,05}O_2$  e 0,3mol/L. Para isto, as soluções foram colocadas num forno a 80°C por dois dias, fazendo evaporar o álcool da solução para obter finalmente o pó, o qual foi triturado para homogeneizar o tamanho das partículas (ver figura 3.3).

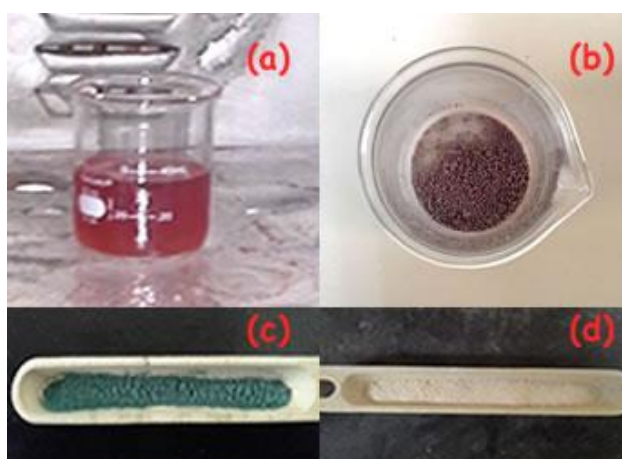


Figura 3.3 -10 (a) Solução obtida por sol-gel. (b) Solução convertido a pó a 80°C. (c) Pó tratado termicamente a 1000°C por 3h. (d) Pó de  $TiO_2$  puro tratado termicamente a 1000°C por 3h.

Na literatura é possível encontrar trabalhos que apresentam ferromagnetismo a temperatura ambiente em filmes de  $Co:TiO_2$  policristalinos e com a presença de somente uma fase do  $TiO_2$ , quando são feitos tratamentos térmicos de até 1000°C [7, 12]. Por isto, para garantir uma boa cristalinidade e considerando os resultados obtidos nos filmes com tratamento térmico de 800°C, decidiu-se tratar termicamente o pó a 1000°C. O seguinte é analisar o tempo de tratamento térmico, o qual também varia entre os trabalhos reportados. Assim, considerando o tempo disponível no laboratório, foram feitos tratamentos térmicos com tempo de 1h, 2h e 3h.

Da figura 3.3 se observa uma alteração da cor do pó, de lilás para verde, o que demonstra uma reorganização da posição dos átomos na rede do cristal, provavelmente provocado por fenômenos de nucleação e crescimento dos cristalitos. Logo, por meio de um análise das propriedades estruturais por XRD feito no Laboratório de Filmes Finos da faculdade de Engenharia de Materiais da UFPel, com um difratômetro LabX-XRD6000 e radiação  $\text{CuK}\text{-}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), e um análise das propriedades magnéticas com um magnetômetro de amostra vibrante no CBPF, ambos os quais serão apresentados nos resultados, concluiu-se que para a segunda etapa será possível obter comportamentos ferromagnéticos a temperatura ambiente quando o tratamento térmico é feito a  $1000^\circ\text{C}$  por 3 horas. Na figura 3.4 apresenta-se um resumo do processo de produção dos filmes finos que envolve tanto a primeira como a segunda etapa.

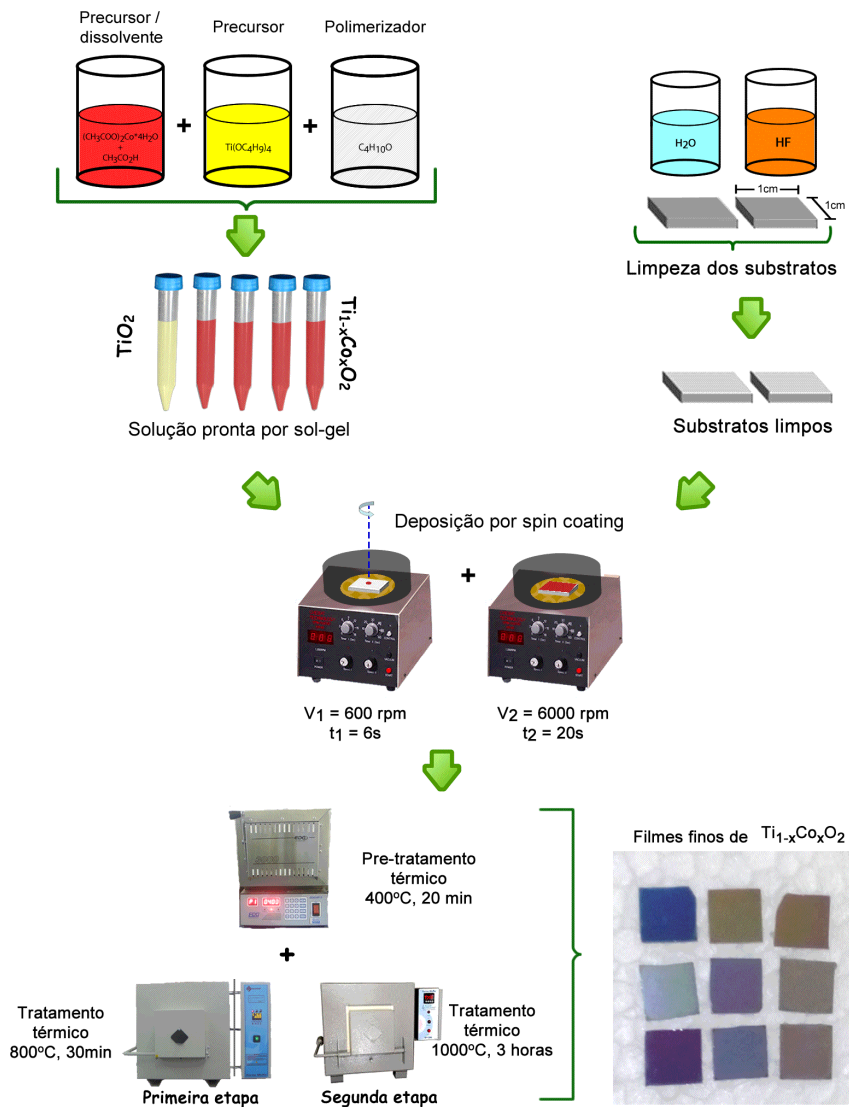


Figura 3.4 - Esquema dos processos na produção dos filmes finos.

## 3.2 Caracterização dos filmes

### 3.2.1 Difração de raios-X

Na primeira etapa foram feitas medidas de XRD em colaboração com a Universidade Federal Fluminense no Rio de Janeiro, num difratômetro Bruker AXS D8 Advance instalado no Laboratório de Difração do IF-UFF, empregando a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5812\text{\AA}$ ) a 40kV e 40mA. A configuração de operação foi a Bragg-Bretano. Usando um detector Bruker Lynx Eyes PSD foram coletados os padrões de difração provenientes da amostra fixada a um porta-amostra e posicionada em forma horizontal, com passo de medida de  $0,2^\circ$  e tempo de acumulação de 2s por passo.

Os experimentos de difração de raios-X na segunda etapa foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, São Paulo. O equipamento usado para as medidas foi um difratômetro Huber de 4+2 círculos que está instalado na linha XRD2, a qual é alimentada com radiação síncrotron proveniente do anel principal (figura 3.5). A escolha de trabalhar com radiação síncrotron foi devido a que minimiza as superposições dos picos difratados pelos diferentes planos do cristal e é possível obter melhor resolução do difratograma devido ao maior fluxo de fótons de raios-X incidentes e difratados, trabalhando com energias entre 6keV até 12keV, o que corresponde a comprimentos de onda entre 2,07 e 1,03 $\text{\AA}$ .

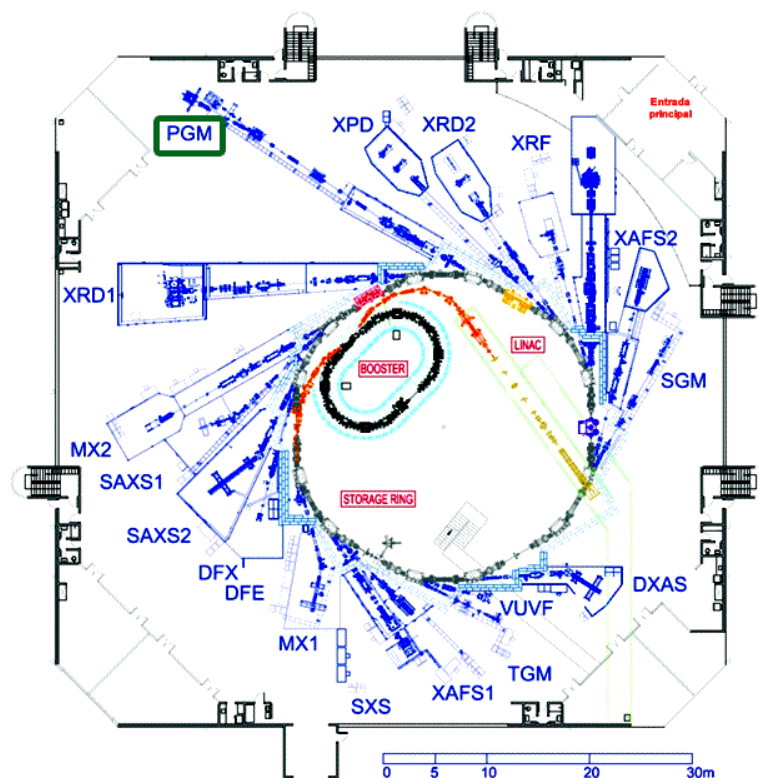


Figura 3.5 - Esquema das linhas de luz em operação no LNLS. Adaptado de [63]

Por meio de um arranjo de espelhos, fendas e um monocromador (como apresenta-se na figura 3.6), o feixe de raios-X é direcionado desde o anel síncrotron até o difratômetro. No difratômetro encontra-se a amostra em análise, o qual está fixado com fita adesiva a um porta-amostra circular e posicionado para que o feixe de raios-X incida no centro da amostra. Este posicionamento se dá por meio de 4 movimentos (3 de translação nos eixos x, y e z, e 1 de rotação ao redor do eixo x). Também no difratômetro encontra-se um goniômetro ao qual está acoplado o detector dos raios-X difratados. Este detector permite fazer até  $10^6$  contagens por segundo com um ângulo de  $0,0001^\circ$  por passo. Por meio de um movimento de rotação (chamado NU, ver figura 3.7) é possível alinhar o detector com a amostra, sendo a função do goniômetro garantir o ângulo  $2\theta$  por meio de rotações em intervalos definidos. Junto ao detector encontra-se uma videocâmara CCD de alta sensibilidade especial para raios-X.

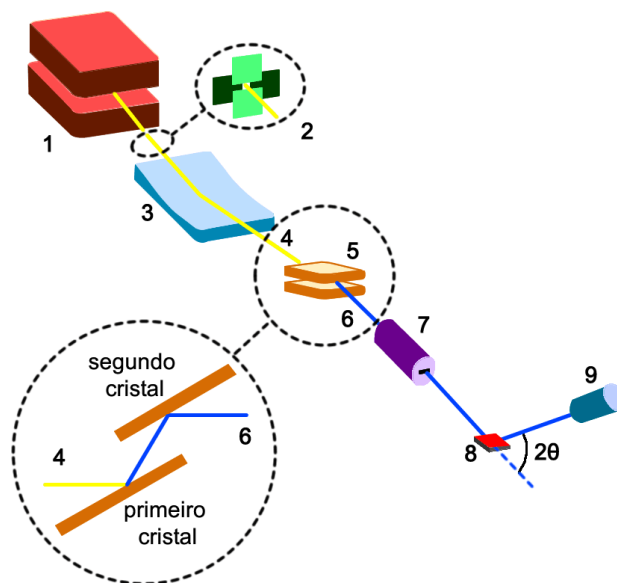


Figura 3.6 - Esquema da linha de luz XRD2 do LNLS. 1) Entrada da radiação síncrotron proveniente do anel; 2) Fendas da radiação síncrotron; 3) Espelho; 4) Feixe síncrotron; 5) Monocromador; 6) Feixe monocromático; 7) Saída do feixe de raios-X; 8) Amostra; 9) Detector. Inserção: detalhe do monocromador da linha, o segundo cristal é curvado para que o feixe seja focalizado na direção horizontal. Adaptado de [64]

Assim, antes de iniciar as medidas todo o sistema é calibrado e colocado nas posições desejadas pelos técnicos especialistas da linha, utilizando um software científico certificado chamado SPEC desenvolvido no sistema Linux e observando num monitor a imagem da intensidade do feixe de raios-X detectado pela videocâmara. Para este trabalho foi feita uma varredura desde  $20^\circ$  até  $80^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$  e incidência rasante de  $5^\circ$ . Foram utilizados raios-X com comprimentos de onda de  $1,65314 \text{ \AA}$  para evitar a absorção da radiação dos átomos de Co quando trabalha-se com comprimentos de onda de  $1,5418 \text{ \AA}$  dando uma energia de  $8,05 \text{ keV}$  a qual está na faixa na absorção da borda K do Co ( $7,71 \text{ keV}$ ). O tempo de cada medida foi de aproximadamente 40 min.

Para realizar estas medidas, um projeto de pesquisa teve que ser submetido ao LNLS e aprovado por um comitê avaliador interno. O mesmo foi intitulado "Systematic study of co-doping concentration effect on the structural and magnetic properties of  $\text{TiO}_2$  thin films", com código 10381 e datas de agendamento do 10 ao 12 de setembro de 2014.



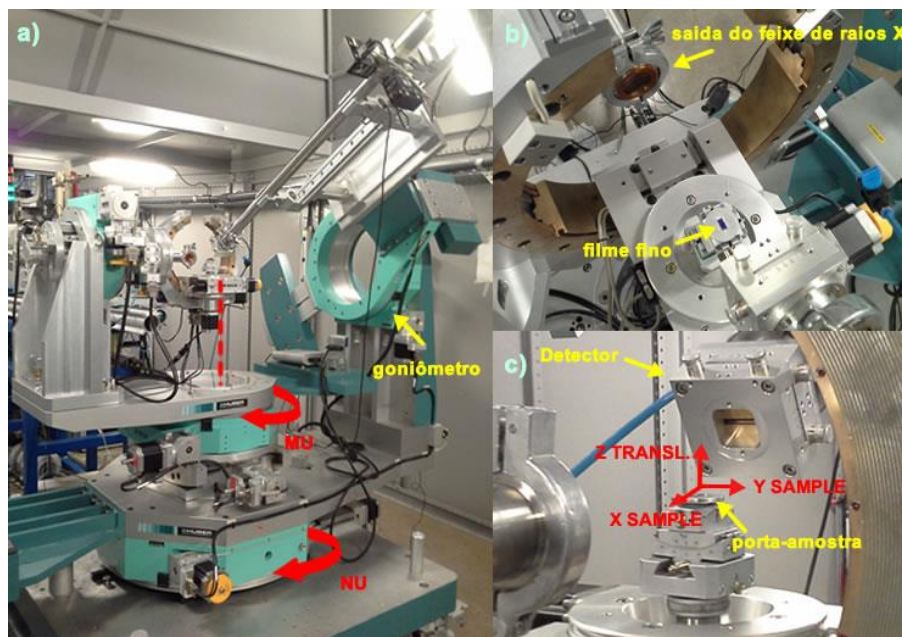


Figura 3.7 - (a) Difratômetro Huber da linha XRD2 do LNL. (b) e (c) Saída do feixe de raios-X, amostra e o detector.

### 3.2.2 Refletividade de raios-x

As medidas de refletividade de raios-X foram feitas no mesmo equipamento utilizado para as medidas de XRD. Após terminar as medidas de XRD, a saída do feixe de raios-X e o detector são posicionados novamente pelos técnicos especialistas da linha para trabalhar com baixo ângulo ( $\leq 5^\circ$ ) de incidência. Assim, foi feita uma varredura  $\theta$ - $2\theta$  desde  $0,3^\circ$  até  $2^\circ$  com passo de  $0,0025^\circ$ . O tempo de cada medida foi de aproximadamente 30 min. Uma primeira tentativa de obter as curvas de refletividade foi realizada com um difratômetro modelo X'Pert – Philips, no CBPF. Porém, não foi possível observar as franjas de Kiessig nos resultados, o que destaca mais as vantagens de usar radiação síncrotron.

### 3.2.3 Magnetometria de amostra vibrante

As medidas magnéticas dos filmes finos da segunda etapa e do pó produzido foram obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante modelo Versalab da marca Quantum Design instalado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro. Este sistema permite fazer medidas desde 50K até 300K com campos magnéticos de até 3T. No caso dos filmes finos, as amostras foram cortadas

para terem uma largura aproximada de 40mm e fixadas com teflon no porta-amostra tal como é observado na figura 3.8. Logo, o porta-amostra é acoplado a uma haste própria do instrumento.

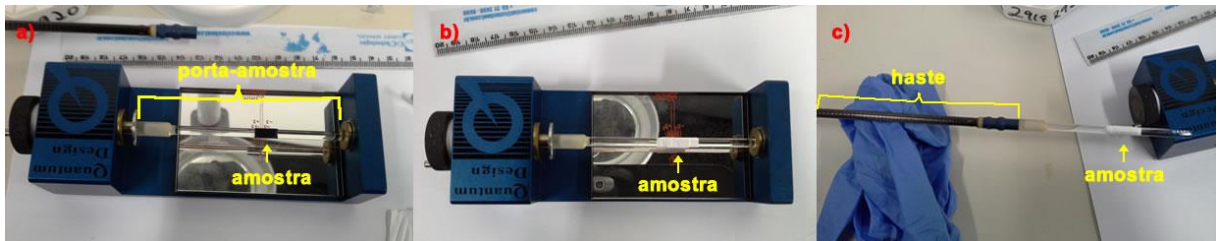


Figura 3.8 - Preparação das amostras para as medidas de VSM. (a) Filme fino cortado. (b) Amostra fixada com teflon no porta-amostra. (c) Porta-amostra acoplada a um haste próprio do sistema.

A haste é inserida no Versalab de forma perpendicular, de modo que a superfície do filme fino fique paralela ao campo magnético aplicado. Logo, com ajuda de um software se posiciona a amostra na altura das bobinas detectoras e se estabelece os parâmetros da medida. Depois, por meio de um motor interno se faz vibrar a amostra e assim varia-se o fluxo magnético gerando uma força eletromotriz induzida nas bobinas detectoras. O sinal elétrico induzido sofre um processo de filtragem, amplificação e finalmente é lido em um voltímetro que está conectado ao computador. A incerteza nas medidas por VSM é da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  emu [65].

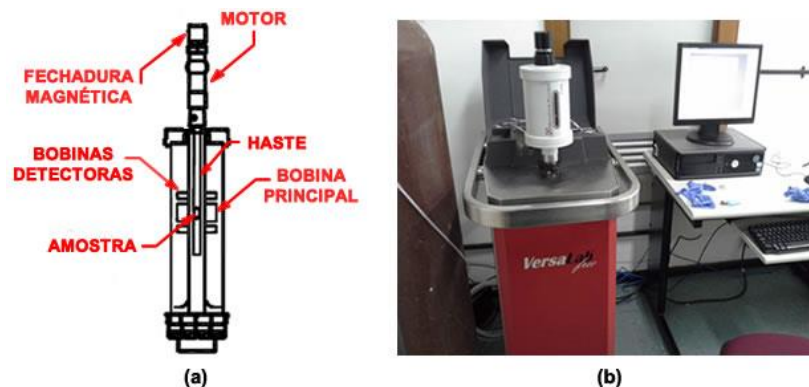


Figura 3.9 - (a) Esquema da magnetômetro de amostra vibrante Versalab. (b) Sistema instalado no CBPF, RJ.

Junto ao magnetômetro encontra-se um botijão de nitrogênio que ajuda manter a câmara, onde a amostra é inserida, num ambiente de Ni e assim evitar contaminação com  $O_2$ . Para evitar aquecimento das bobinas usa-se He líquido em

circuito fechado. Este He também fornece a temperatura necessária ( $\sim 4,2\text{K}$ ) para tornar as bobinas supercondutoras e assim fornecer a corrente necessária sem dissipação para gerar o campo magnético externo. Para este trabalho foram feitas medidas a temperatura ambiente com campos magnéticos desde  $-1.5\text{T}$  até  $1.5\text{T}$ , com tempo de 3s por passo. O tempo de cada medida foi de aproximadamente 60 min.

### 3.2.4 Dicroísmo magnético circular de raios-X

As medidas de dicroísmo dos filmes da primeira etapa foram feitas na linha de luz PGM no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, São Paulo. Na linha, o feixe de luz proveniente do anel síncrotron entra a um ondulador o qual polariza o feixe circularmente à esquerda ou à direita. Esta polarização, assim como a maioria dos equipamentos, é manipulado por computador.

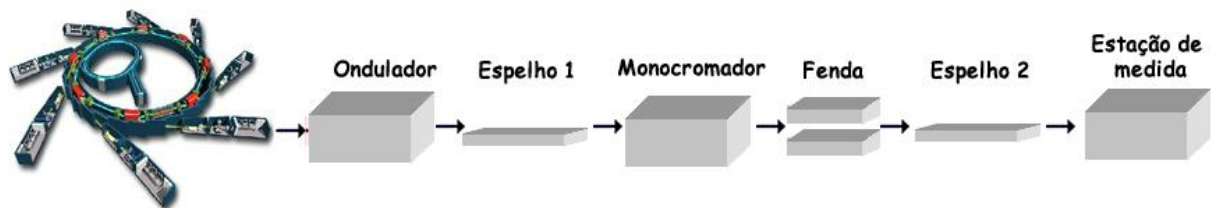


Figura 3.10 - Esquema da linha de luz PGM do LNLS.

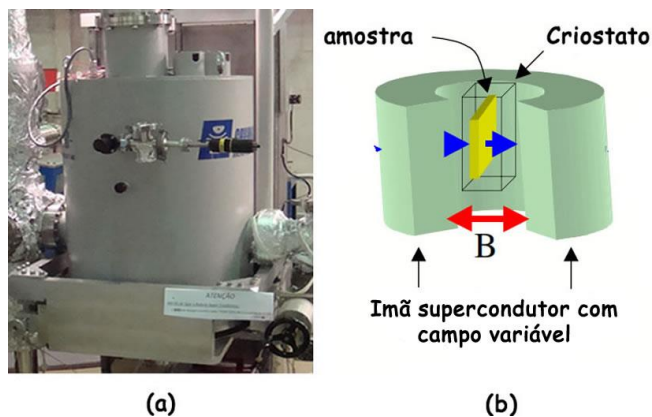


Figura 3.11 - (a) Câmara de medida do XMCD conformada por um supercondutor. (b) Interior da câmara de medida.

O feixe que sai do ondulador vai para um espelho o qual direciona ele até o monocromador, que permite escolher a energia (em eV) de operação a qual depende do elemento em análise. Logo, este feixe passa por uma fenda composta de ímãs a qual permite ajustar a intensidade do mesmo. A escolha da intensidade vai ser refletida na qualidade do espectro de absorção. Assim, dependendo da intensidade do feixe de raios-X e do tipo de material se obtêm uma boa resolução ou um bom sinal. Normalmente, se o material é um metal recomenda-se uma abertura de fenda maior para obter um melhor sinal, porém, se deseja-se analisar um óxido metálico, a abertura da fenda deve ser menor para assim obter uma boa resolução. Depois de passar pela fenda, o feixe incide num espelho e é direcionado para a estação de medida composta de duas câmaras, uma câmara de entrada e outra câmara de medida onde encontra-se a amostra a ser analisada, composta por uma bobina supercondutora tipo toroidal (da marca Cryogenic) que opera com ultra-alto vácuo da ordem de  $10^{-8}$  mbar e permite submeter amostras a campos magnéticos entre -6,5T até +6,5T e baixas temperaturas da ordem de 10K (ver figuras 3.10 e 3.11).

Na experimentação, primeiramente as amostras são fixadas aos porta-amostras próprios do equipamento, os quais ao mesmo tempo são fixados no braço removível da câmara de entrada (ver figura 3.12). Podem ser colocados até 4 porta-amostras no braço, então em caso que se tivesse muitos filmes por analisar, recomenda-se cortar eles e coloca-los no porta-amostra separados por uma fita de papel alumínio.



Figura 3.12 - Condicionamento das amostras antes da medição. (a) Fixação das amostras ao braço removível, (b) inserção do braço removível à câmara de entrada, (c) Vista frontal da estação de medida.

Uma vez fixado o braço removível na câmara de entrada, a amostra é posicionada manualmente à altura da entrada da câmara de medida com ajuda do braço de calibração e uma videocâmara conectada a uma televisão. Após ter inserido a amostra na câmara de medida, são determinados por computador o ângulo de incidência e a altura adequada para que o feixe incida no centro da amostra. Para isto, é feita uma varredura de passo de 0,5eV num determinado intervalo de energia sem campo magnético. Uma vez localizada a amostra deram-se início às medidas de dicroísmo. Foram analisadas as bordas L<sub>2</sub> (2p<sub>1/2</sub>) e L<sub>3</sub> (2p<sub>3/2</sub>) do Co e do Ti com intervalos de energia entre 770-810eV e 450-490eV, respectivamente, com passos de 0,25 para as regiões mais afastadas da energia de absorção das bordas e 0,1 perto de esta energia. Também foi analisado a borda K do oxigênio com um intervalo de energia entre 520-550eV com os mesmos passos. O ângulo de incidência entre o feixe de luz e o plano do filme foi de 10° (incidência rasante) com campo magnético de 1T aplicado paralelo à superfície. Foram feitas dois tipos de medidas, o primeiro mantendo constante o campo magnético e variando a polarização do feixe de luz seguindo a sequencia horaria-antihoraria-antihoraria-horaria para diminuir o ruído do espectro de absorção, e o outro tipo de medida mantendo constante a polarização (em sentido horário) variando a campo magnético entre -1T e 1T.

O método de detecção utilizado foi o TEY (*Total Electron Yield*), que consiste em medir a corrente elétrica de reposição que surge quando a amostra perde elétrons, basicamente, por emissão Auger. Os elétrons Auger são gerados quando a luz excita os elétrons do nível 2p para estados vazios na banda de valência, depois, os buracos criados no nível de caroço são subseqüentemente preenchidos por outros elétrons provenientes de um nível eletrônico menos ligado, assim, o átomo excitado pode relaxar emitindo elétrons Auger (ou fótons de raios-X por fluorescência) [40]. Portanto, ao emitir elétrons Auger, a amostra se carrega positivamente e, se conectada a terra, surgirá uma corrente de reposição com elétrons fluindo da terra para a amostra. O modo TEY consiste em medir esta pequena corrente elétrica com o auxílio de um pico amperímetro. O tempo para cada medida, para uma determinada polarização ou direção do campo magnético, foi de aproximadamente 30min.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Obtenção dos parâmetros de síntese

Na primeira etapa desta pesquisa foram feitas medidas de XMCD no LNLS para observar se a rota escolhida realmente produz filmes ferromagnéticos a temperatura ambiente. Como se esperava que a maior concentração de Co a sinal ferromagnética deveria ser maior e considerando o tempo de laboratório no LNLS, foi escolhido o filme com 7at% para ser analisado. O resultado se apresenta na figura 4.1.

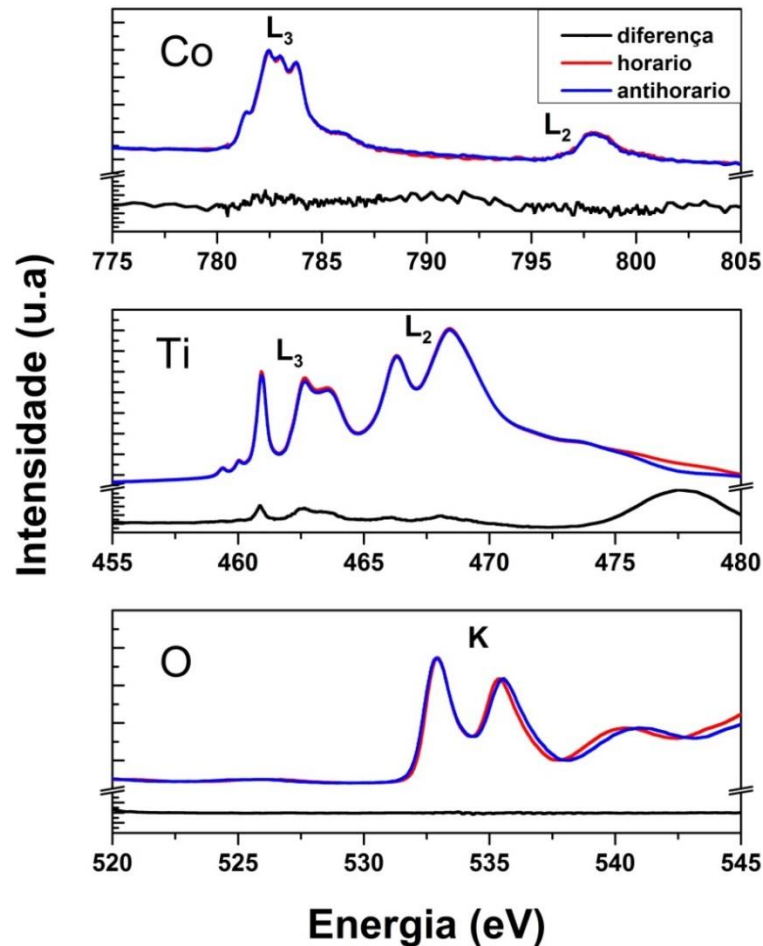


Figura 4.1 - Espectros de absorção nas bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Co e Ti e na borda K do O, obtidos com raios-X polarizados em sentido horário (vermelho) e anti-horário (azul), ressaltando a sinal de dicroísmo (linha preta), do filme  $Ti_{0,93}Co_{0,07}O_2$  e 0,3mol/L.

Na figura 4.1 se apresentam os espectros de absorção dos elementos Co, Ti e O com polarização circular horária e anti-horária mantendo o campo magnético aplicado constante. Todos os espectros foram normalizados com respeito ao "mesh" [66] o qual é uma rede de ouro que relaciona a absorção dos fótons incidentes com a corrente proveniente do anel a qual diminui com o transcorrer do dia até que novos elétrons sejam injetados no anel sincrotron.

Da figura 4.1 é possível observar a presença de picos de absorção dos diferentes elementos que conformam o filme, o que permite afirmar a presença destes elementos na estrutura, incluso para o Co que, com baixas concentrações atômicas poderia ter-se diluído por completo. Da literatura sabe-se que as bordas de absorção dos metais puros apresentam somente um pico definido numa determinada energia. Na figura 4.1 é possível observar que num intervalo de energia entre 780-800eV se encontram as bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Co. A borda  $L_3$  apresenta três picos os quais são o reflexo das interações spin-orbita dos elétrons Co com os elétrons do Ti e/ou O, o que leva a um desdobramento da borda  $L_3$  em três sub-níveis de energia. No trabalho de Lee et al.[67] foi obtido um espectro similar em filmes de  $\text{Co:TiO}_2$  produzidos com 1,4at% de dopagem pela técnica PLD em atmosfera de oxigênio de  $10^{-3}$ mbar, encontrando um comportamento paramagnético e sendo um espectro característico de óxidos de Co. Na mesma figura para o caso do Ti, num intervalo de energia de 460-470 eV, é possível observar os espectros de absorção das bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Ti. Este espectro coincide com o espectro reportado por Lussier [68] em um filme de  $\text{TiO}_2$  dopado com 7at% de Co com tratamento térmico de 875°C, espectro que é característico da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . O espectro obtido do O na borda K também coincide com o reportado por Lussier. Ainda na mesma figura, para todos os casos, não foi possível obter algum sinal dicróico que indique momentos magnéticos provenientes de qualquer destes elementos. Este comportamento não ferromagnético também foi observado nos espectros de absorção obtidos com campos magnéticos variáveis e polarização da luz constante. Portanto, neste primeiro grupo de filmes não se apresentaram comportamentos ferromagnéticos a temperatura ambiente. Embora, fica em dúvida o reportado por Lussier, quem por meio de uma comparação entre resultados ferromagnéticos obtidos por VSM e XMCD, afirma que a técnica XMCD tem limitações na medida do comportamento ferromagnético deste semiconductor diluído, dando como causa que

o magnetismo observado por VSM é dado nas vacâncias da rede, vacâncias que dependem dos íons vizinhos, na sua maioria átomos de Ti, sendo uma porcentagem baixa de íons de Ti que contribuem ao magnetismo do material, dificultando sua detecção por XMCD.

Após as medidas de XMCD, nos filmes feitos na primeira etapa foram feitas medidas de XRD. Os difratogramas obtidos se apresentam na figura 4.2. Desta figura, ao comparar com os difratogramas padrões da base de dados do software Crystallographica Search Match, para uma baixa concentração de Co ( $x=0,02$ ) é possível observar uma dualidade de fases com picos correspondentes aos planos (101) e (200) da fase anatase e planos (110) e (220) da fase rutilo do  $TiO_2$ , segundo o JCPDS, pdf 73-1764 e o pdf 34-180, respectivamente. Um pico de largura ampla em  $28,5^\circ$  aproximadamente, indica que parte da estrutura do filme é amorfa. Não foram encontrados outros picos devido ao ruído da medida. Na figura é possível observar que quando aumenta o grau de dopagem, os picos do rutilo diminuem até desaparecer, sendo estável a fase anatase mas acentuando-se a amorfia da estrutura. Assim, os filmes tratados termicamente a  $800^\circ C$  por 30min apresentaram baixa cristalinidade, o qual não era o desejado devido que na literatura se apresentam picos bem definidos nas estruturas com comportamentos ferromagnéticos a temperatura ambiente. Acredita-se que a falta de magnetismo nas medidas de XMCD deve-se à amorfia da estrutura, pois numa estrutura amorfa os spins estão totalmente desorientados, o que inibe o ferromagnetismo.



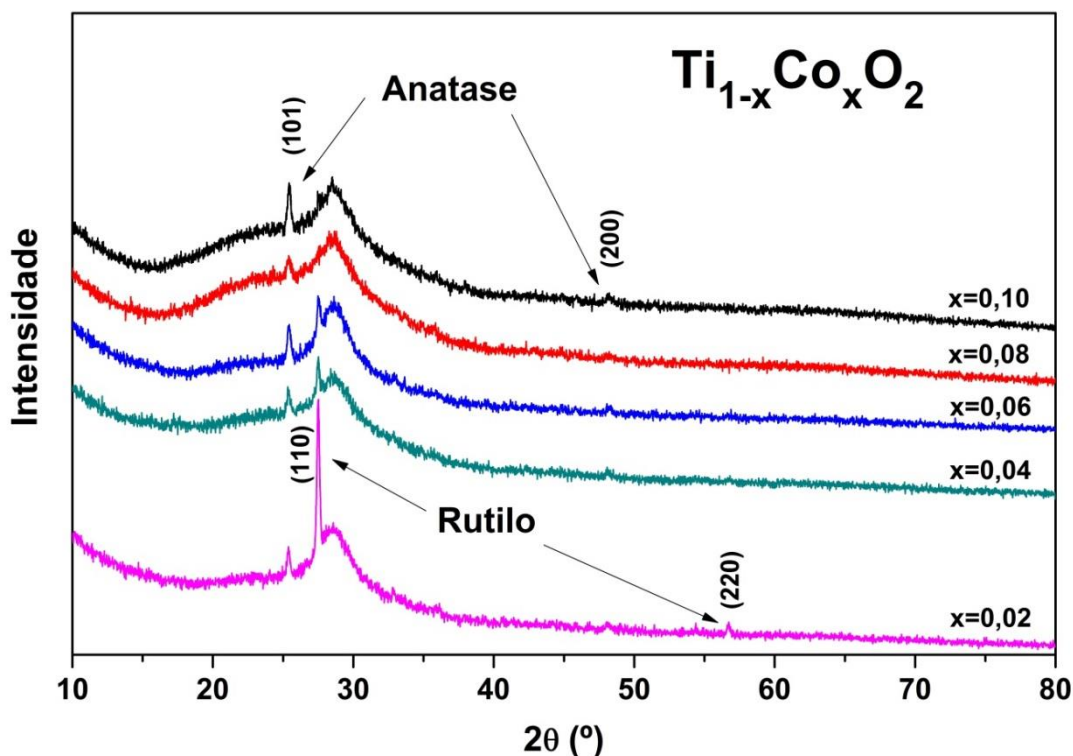


Figura 4.2 - Difratoogramas dos filmes da primeira etapa com molaridade de 0,3mol/L e diferentes concentrações de cobalto, todos com tratamento térmico de 800°C por 30min

Assim, uma vez comprovado que as propriedades magnéticas e estruturais dos filmes finos dependem das condições de preparação, foram sintetizadas as amostras em pó com a mesma solução obtida pelo processo sol-gel e com a estequiometria  $Ti_{0,95}Co_{0,05}O_2$  e 0,3mol/L para se ter uma ideia dos parâmetros de síntese que permitem obter comportamentos ferromagnéticos a temperatura ambiente.

Foram feitas medidas de XRD no pó tratado termicamente a diferentes tempos. Os difratogramas apresentados na figura 4.3 foram obtidos com o mesmo tempo por passo. Na figura se observa que o  $TiO_2$  puro apresenta picos característicos da fase rutilo segundo o JCPDS, pdf 4-551. O pico principal em  $2\theta = 27,44^\circ$  ganha intensidade a medida que aumenta o tempo do tratamento térmico para amostras dopadas com Co (mantido fixo em 5at%). Isto indica que a cristalinidade do  $TiO_2$  aumenta para tempos mais longos de tratamento térmico. Por outro lado, a inserção do Co com esta concentração gerou a fase secundária  $CoTiO_3$  segundo o JCPDS, pdf 15-866, o qual é estável a pesar do aumento do tempo de tratamento térmico.

Nenhum outro tipo de fase secundária provocado pelo Co ou algum tipo de óxido de Co foi observado no pó.

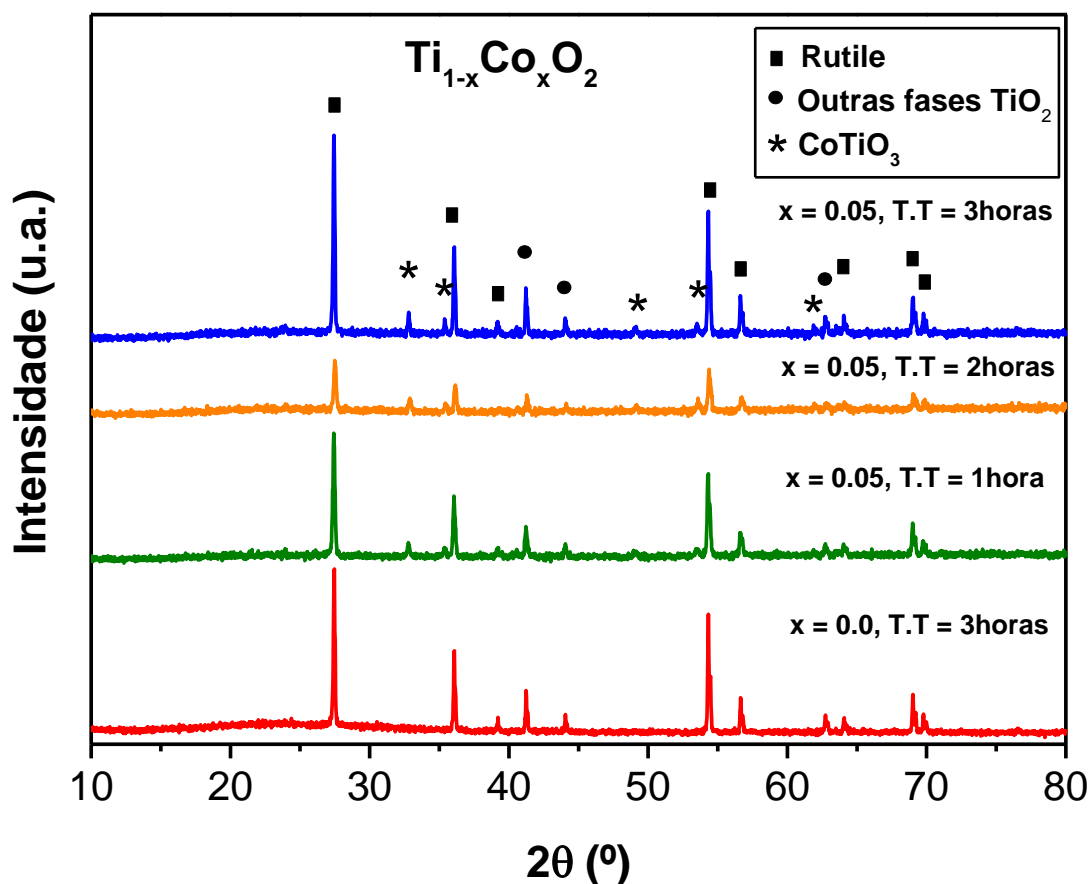


Figura 4.3 - Difrátogramas de amostras de pó com 0at% e 5at% de Co e tempos de tratamento térmico de 1, 2 e 3 horas a 1000°C.

Também foram feitas medidas magnéticas por VSM no pó. Os comportamentos magnéticos dos filmes tratados termicamente a diferentes tempos e a 1000°C são apresentados na figura 4.4. A contribuição paramagnética do  $\text{TiO}_2$  foi removida em todas as curvas, para isto, foi subtraída uma linha reta do tipo  $\vec{M} = x_m \cdot \vec{H}$ , onde a pendente  $x_m$  representa a susceptibilidade magnética do material.

Na figura 4.4 se observa curvas de histerese similares nas amostras com tratamento térmico de 1 hora e 3 horas. Portanto, a escolha do tempo do tratamento térmico foi em função da melhor cristalinidade obtida nas medidas de XRD. Assim,

considerou-se que os parâmetros mais adequados para a síntese dos filmes finos correspondem a um tratamento térmico de 1000°C por 3 horas.

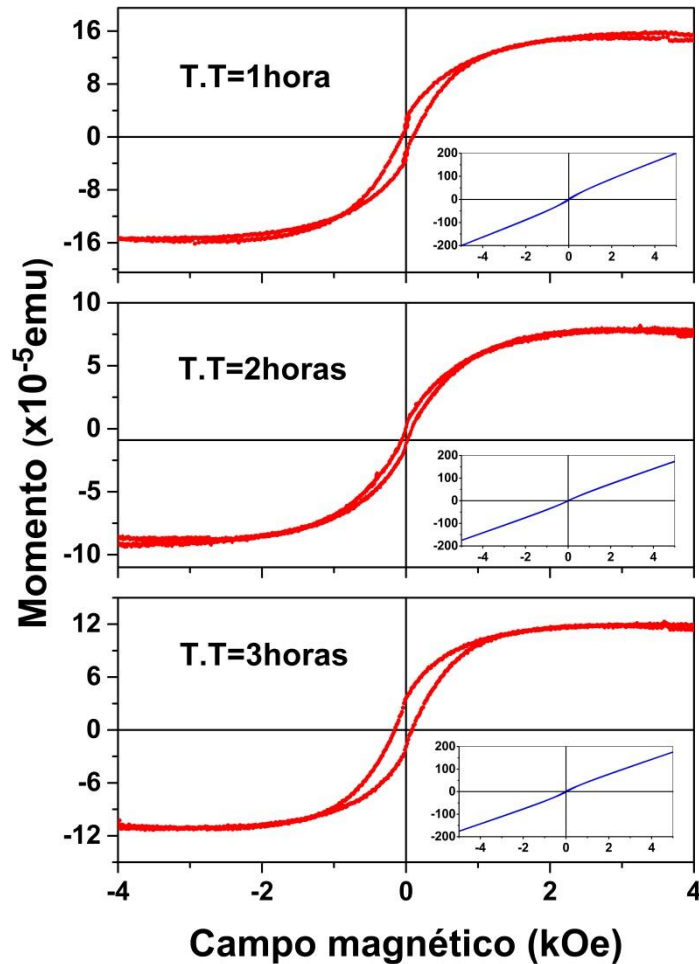


Figura 4.4 - Comportamento magnético da amostra de pó com 5at% de Co e tempos de tratamento térmico de 1, 2 e 3 horas a 1000°C. A contribuição paramagnética do TiO<sub>2</sub> foi removida para todos os casos. Os gráficos inseridos apresentam a medida original.

Para a segunda etapa do trabalho foram produzidos 33 filmes novos com diferentes concentrações de Co e molaridades de Ti. O que se apresenta a continuação são os resultados obtidos nesta segunda parte os quais fazem parte de um conjunto de medidas de difração de raios-X (XRD), refletividade de raios-X (XRR) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).

## 4.2 Análise estrutural por XRD

A identificação dos picos dos difratogramas obtidos pela difração de raios-X dos filmes foi realizada por comparação com difratogramas padrões da base de dados do JCPDS por meio do software Crystallographica Search Match. Para isto, durante a análise foi alterada a radiação a  $1,65314\text{\AA}$  motivo pelo qual os picos dos difratogramas apresentam um deslocamento de  $2^\circ$  aproximadamente. Todos os difratogramas apresentados a continuação foram normalizados pelo tempo de contagem.

A figura 4.5 apresenta o difratograma do substrato sobre o qual estão depositados os filmes. O pico principal em  $29,89^\circ$  pertence à fase Quartzo do Dióxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ) segundo o pdf 83-541. Esta alteração do substrato de Si a  $\text{SiO}_2$  pode ser devido a reação do ar com o substrato no momento da manipulação na deposição dos filmes, porém é possível que quando  $\text{TiO}_2$  é depositado sobre substratos de Si, formam-se camadas de óxidos na interface filme/substrato [69]. Com esta figura podemos observar que o pico principal do substrato não se superpõe com o pico principal da amostra e que a contribuição do substrato à intensidade do pico da amostra é mínima.

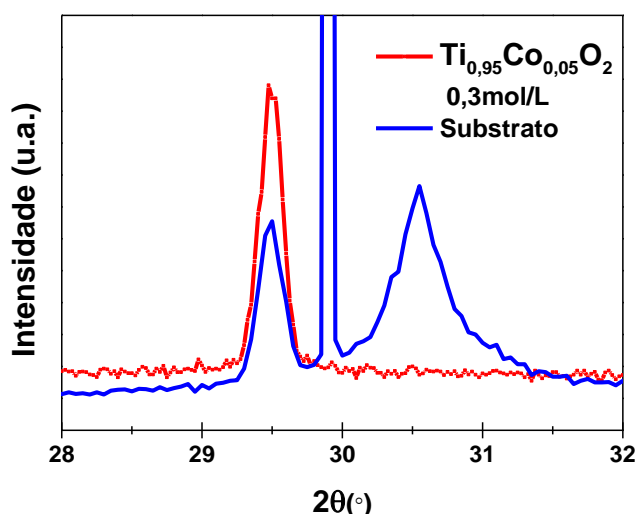


Figura 4.5 - Difratograma do substrato utilizado na síntese dos filmes finos, comparado com o filme fino de  $\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$  com  $0,3\text{mol/L}$ .

A figura 4.6 apresenta os difratogramas dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  puro para diferentes molaridades de Ti, todos eles com tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 3 horas. Como se observa, não há muita diferença entre os filmes produzidos a diferentes molaridades, somente abaixo de  $0,5\text{mol/L}$  existe uma dualidade de fases do anatase e rutilo, e se observa um ganho de intensidade no pico que pertence ao plano (101) para concentrações molares  $\geq 5\text{mol/L}$  o qual indica uma melhora na cristalinidade dos filmes. Em todos os difratogramas da figura 4.6 a fase predominante é a fase anatase a qual difere com o observado por Q. Wu *et al* (ver figura 1.4) que reportou que para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puro com tratamento térmico a temperaturas maiores a  $600^\circ\text{C}$  a fase predominante é o rutilo. Assim, se comprova que as propriedades físicas das estruturas dependem da sua dimensionalidade.

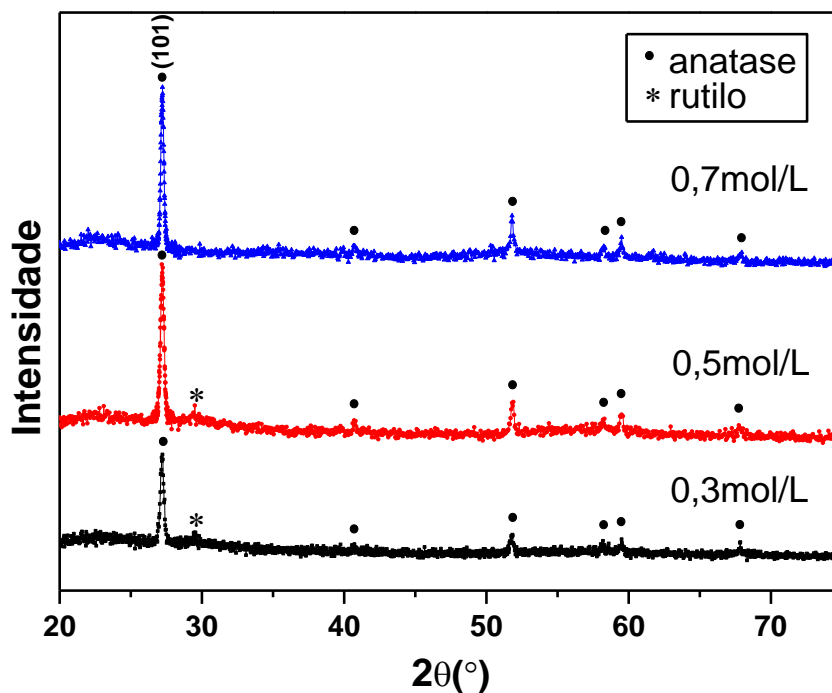


Figura 4.6 - Difratograma dos filmes de  $\text{TiO}_2$  puro com distintas molaridades.

Na figura 4.7 apresentam-se os difratogramas dos filmes finos com diferentes concentrações de Co e molaridade de  $0,3\text{mol/L}$ . Para fins de comparação, o difratograma de uma amostra de  $\text{TiO}_2$  puro é também apresentado. A amostra sem dopagem apresenta reflexões de Bragg nos ângulos  $27,22^{\circ}$ ,  $51,88^{\circ}$ ,  $58,22^{\circ}$ ,  $59,52^{\circ}$ ,  $67,87^{\circ}$  correspondentes aos planos (101), (200), (105), (211), (116) segundo o pdf

83-2243 o qual indica que a amostra pertence à fase anatase com célula unitária tetragonal de parâmetros de rede  $a = 3,78\text{\AA}$  e  $c = 9,51\text{\AA}$ . Quando a amostra de  $\text{TiO}_2$  puro tem dopagem de 1at% de Co aparecem dois picos em  $29,44^\circ$  e  $58,6^\circ$  pertencentes aos planos (110) e (211) respectivamente segundo o pdf 4-551, indicando a existência da fase rutilo na amostra, cuja célula unitária é tetragonal com parâmetros de rede de  $a = 4,594\text{\AA}$  e  $c = 2,958\text{\AA}$ . É possível observar que quando aumenta a porcentagem da dopagem o pico em  $29,44^\circ$ , pico principal da fase rutilo, se intensifica, em quanto outros picos da fase rutilo começam a aparecer, passando a ser o rutilo a fase predominante.

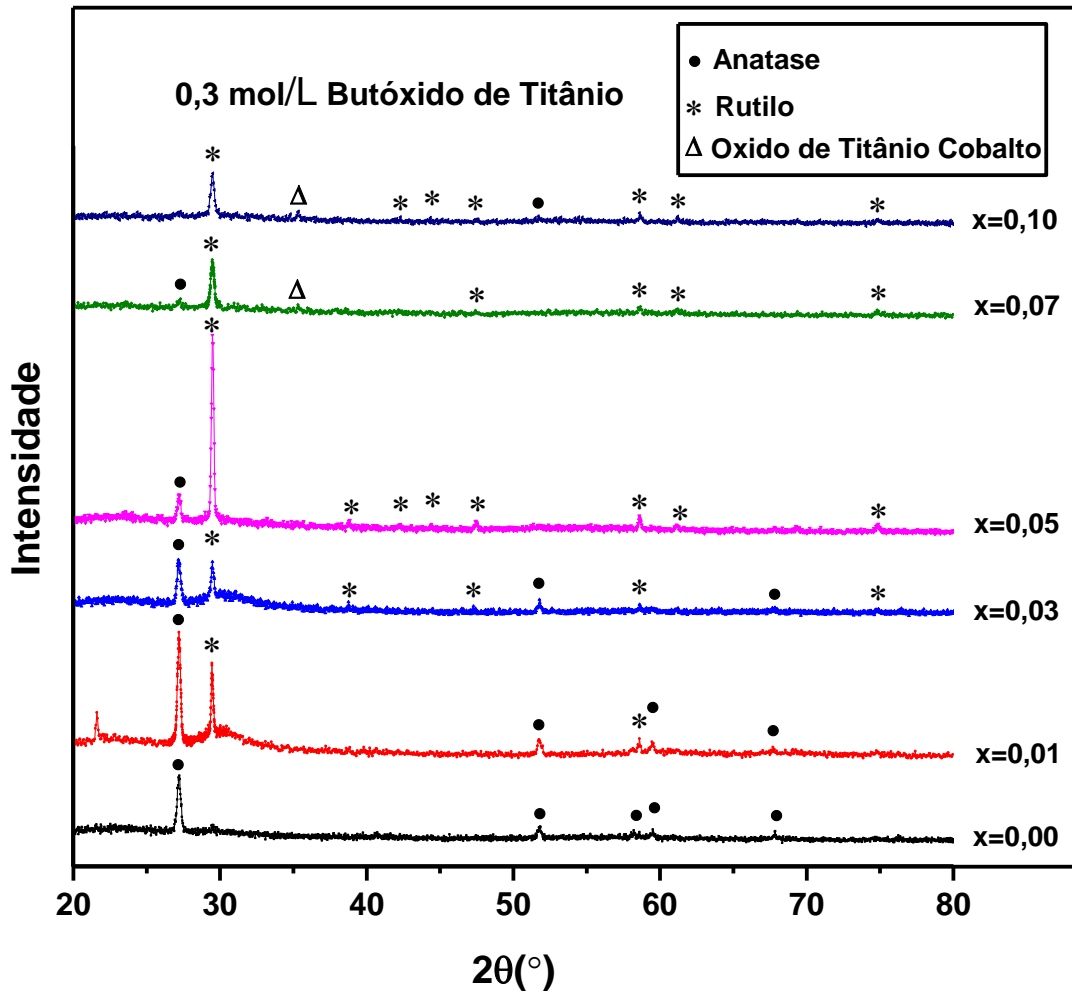


Figura 4.7 - Difractogramas dos filmes finos com molaridade de 0,3mol/L de Ti para diferentes concentrações de Co.

Na mesma figura 4.7 observa-se que até uma dopagem de 5at% não existem outras fases secundárias do  $\text{TiO}_2$  e na mesma concentração o pico pertencente ao plano (110) alcança um máximo de intensidade. Para maiores concentrações observa-se a presença da fase secundária de óxido de titânio cobalto ( $\text{CoTiO}_3$ ), conforme ao pdf 15-866, e uma diminuição de intensidade no pico principal do rutilo.

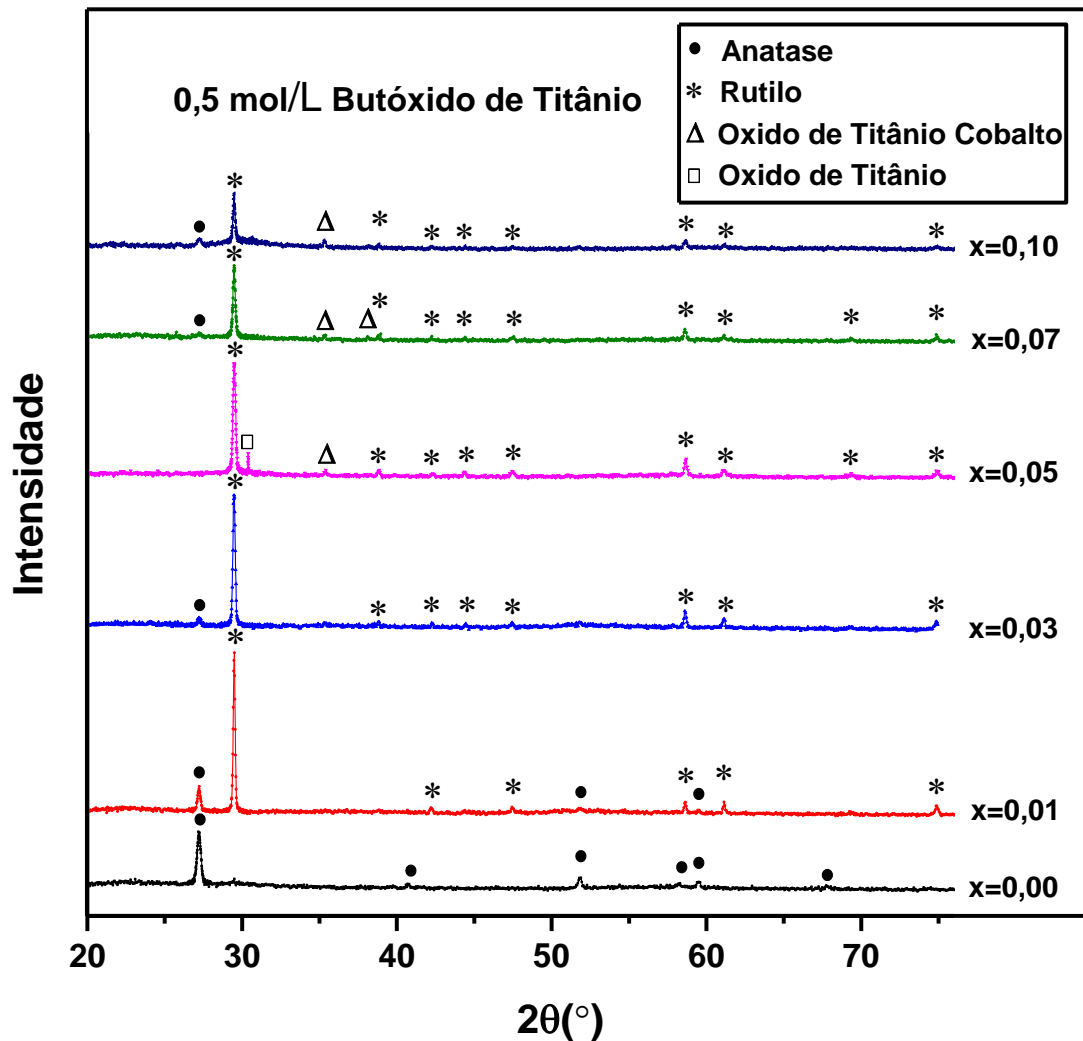


Figura 4.8 - Difrátogramas dos filmes finos com molaridade de 0,5mol/L de Ti para diferentes concentrações de Co.

Para uma maior molaridade de Ti, como nos casos das figuras 4.8 e 4.9, a predominância da fase rutilo é dada desde baixas concentrações de dopagem de 1at%, observando-se em ambos os casos que o pico principal do rutilo perde intensidade quando se aumenta a dopagem. Para filmes com 0,5mol/L, picos pertencentes à fase secundária do  $\text{CoTiO}_3$  aparecem a partir de  $\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$  e

quando a molaridade é de 0,7mol/L esta fase secundária aparece a partir de  $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$ . Nenhum outro tipo de fase secundária gerado pelo Co é observada em nenhum dos difratogramas.

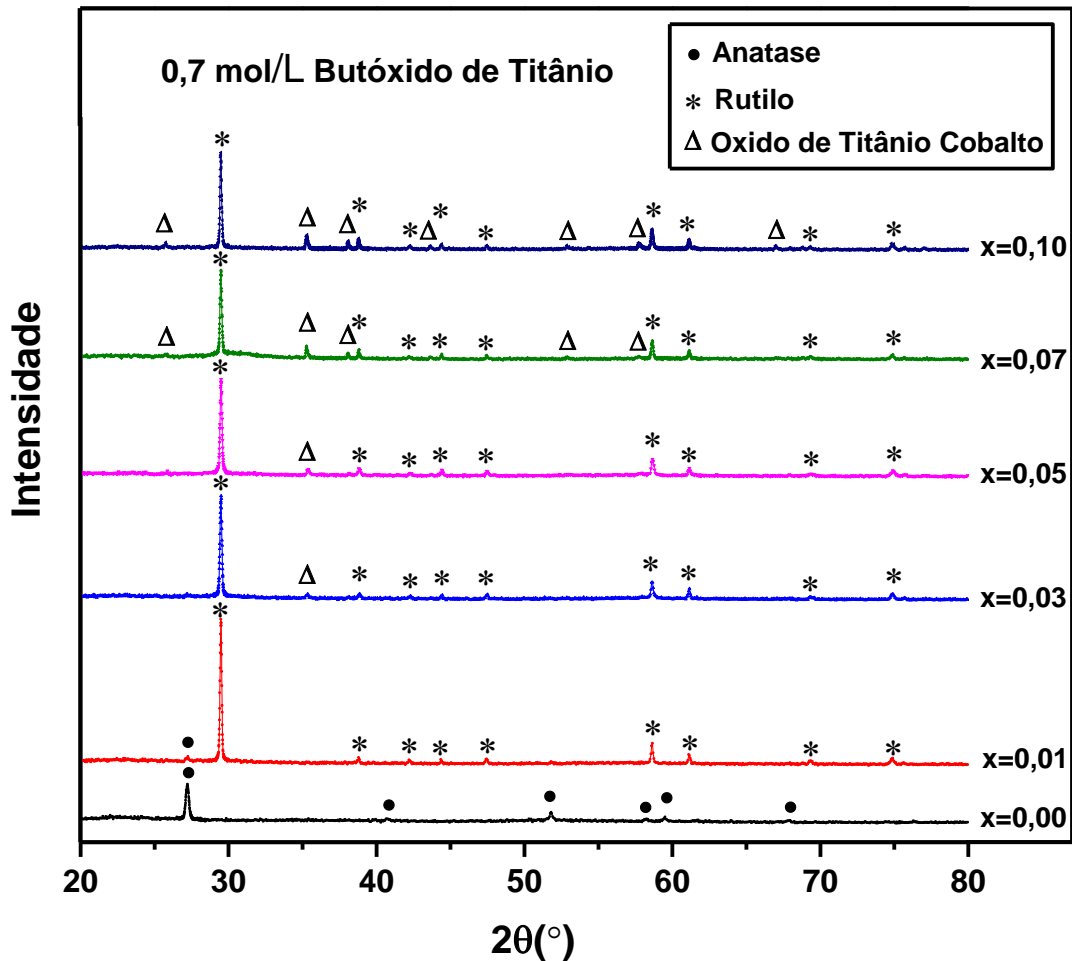


Figura 4.9 - Difratogramas dos filmes finos com molaridade de 0,7mol/L de Ti para diferentes concentrações de Co.

Com tudo o observado e considerando que todos os filmes foram produzidos com as mesmas condições ambientais e tratados termicamente a temperatura de 1000°C por 3 horas, em qualquer uma das molaridades, a supressão da fase anatase e a predominância da fase rutilo estão relacionados diretamente à inclusão dos íons de Co na rede do TiO<sub>2</sub>. Quando os filmes são dopados com íons de Co, estes íons se distribuem dentro da rede de TiO<sub>2</sub> de tal jeito que gera um estreitamento no eixo c da célula unitária da fase anatase, dando lugar à formação da fase rutilo. Entretanto, a aparição da família de planos {110} vai depender da



molaridade de Ti. Uma molaridade e dopagem baixa facilita a distribuição dos íons de Co em toda a rede, intensificando assim o pico em  $29,44^\circ$  e dando lugar à aparição de novos planos que pertencem à fase rutilo, até um valor limite de dopagem. Após esta concentração limite de Co, considerando que os filmes são de espessuras reduzidas, a maior quantidade de íons de Co podem interagir tanto com os oxigênios da rede como também com os do ar, gerando fases secundárias, defeitos na rede ou aglomerados de Co em forma de clusters.

Outro fator para a aparição da fase secundária de  $\text{CoTiO}_3$  é o grau de solubilidade do Co no  $\text{TiO}_2$ . Matsumoto et al., quem foi o primeiro em encontrar comportamentos magnéticos a temperatura ambiente em filmes finos de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  crescidos sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$  pelo método do PLD, estabeleceu que o Co é solúvel numa rede de  $\text{TiO}_2$  anatase quando a concentração seja  $x < 0,08$  [2]. Nak-Jin Seong et al. [69] encontrou que a solubilidade do Co é  $\leq 5\text{at}\%$  tanto para a fase anatase como a rutilo, para filmes finos produzidos por deposição química a vapor (CVD) em substratos de Si. Outros autores apresentaram solubilidades até  $x=0,07$  quando os filmes são sintetizados por sol-gel em atmosferas de ar [7] e vácuo [61]. Nesta pesquisa, o Co apresenta boa solubilidade para dopagens  $\leq 5\text{at}\%$  quando a molaridade do Ti é menor a  $0,5\text{mol/L}$ , mas, quando aumenta a molaridade para  $0,7\text{mol/L}$ , esta solubilidade diminui até dopagens de Co  $\leq 3\text{at}\%$ .

Das figuras 4.7, 4.8 e 4.9 é possível observar, considerando também os valores do FWHM na tabela 4.1 apresentada mais adiante, que os filmes são policristalinos. Isto também pode ser comprovado com o tamanho médio dos cristalitos apresentados na mesma tabela, calculados com ajuda do software Fityk, os quais flutuam entre 45 a 103nm, lembrando quanto maior seja o tamanho do cristalito maior será o grau de cristalinidade do material. Porém, a geração do  $\text{CoTiO}_3$  produz uma desordem na rede cristalina fazendo que a intensidade do pico principal do rutilo em  $29,44^\circ$  diminua. Analisando este mesmo pico em todas as figuras e considerando as distancias interplanares (d) apresentadas na tabela 4.1, obtidas com o software Match2, é possível observar um ligeiro deslocamento do valor de d. Segundo Chunming et al. [7], um incremento do valor de d na família de planos {110} significa que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  (com raio iônico de 0,072nm) tem ingressado na rede do  $\text{TiO}_2$  substituindo os sítios dos íons de  $\text{Ti}^{4+}$  (com raio iônico de 0,061nm), assim,

como o raio iônico do  $\text{Co}^{2+}$  é maior que o raio iônico do  $\text{Ti}^{4+}$ , deveria observar-se um incremento de  $d$ . Nestes filmes acontece uma diminuição do valor de  $d$  para a mesma família de planos  $\{110\}$ , o que sugere que os íons de Co entraram na rede do  $\text{TiO}_2$  e colocaram-se em lugares intermediários, mas esta tendência não se cumpre para o filme de  $\text{Ti}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_2$  e 0,5mol/L, não podendo descartar a possibilidade da substituição de íons de Co por íons de Ti. Situação similar foi reportado por Y.G. Joh *et al.* [13] e A.K. Pradhan *et al.* [81] onde utilizando o mesmo composto deste trabalho, com estequiometria  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , concluíram que o ferromagnetismo pode ser dado por íons de Co intersticiais ou substitucionais. Dado que a técnica de XRD é uma técnica de longo alcance, não foi possível determinar o estado de oxidação dos íons de Co nem do Ti após a dopagem, nem as ligações entre eles ou com os átomos de O. Porém, considerando os dados reportados na literatura, espera-se que a introdução de íons de Co na rede do  $\text{TiO}_2$  gere vacâncias de oxigênio por meio de um processo de compensação de carga [8,14,70]. Por outro lado, outros autores indicam que é possível a aglomeração dos átomos de Co em forma de clusters dentro da rede ou na superfície do filme [71,72,73]. Para entender a estrutura local, técnicas de curto alcance precisam ser feitas, como por exemplo EXAFS.

Até aqui, podemos afirmar que o Co tem boa solubilidade em baixas molaridades de Ti o que se diferencia de outros trabalhos que utilizam molaridades de até 1 mol/L [7, 75]. A dopagem do  $\text{TiO}_2$  com Co favorece a transição de fase do anatase para o rutilo, mas se esta dopagem é muito elevada, gera-se uma desorganização na rede do  $\text{TiO}_2$  causando uma diminuição da cristalinidade e a geração de fases secundárias, embora não seja possível determinar se estas são em forma de pequenas partículas ou em forma de clusters.

### 4.3 Análise estrutural por XRR

As espessuras dos filmes, rugosidade e densidade foram calculadas pela técnica de refletividade de raios-X. Todos os filmes têm somente uma camada de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ .

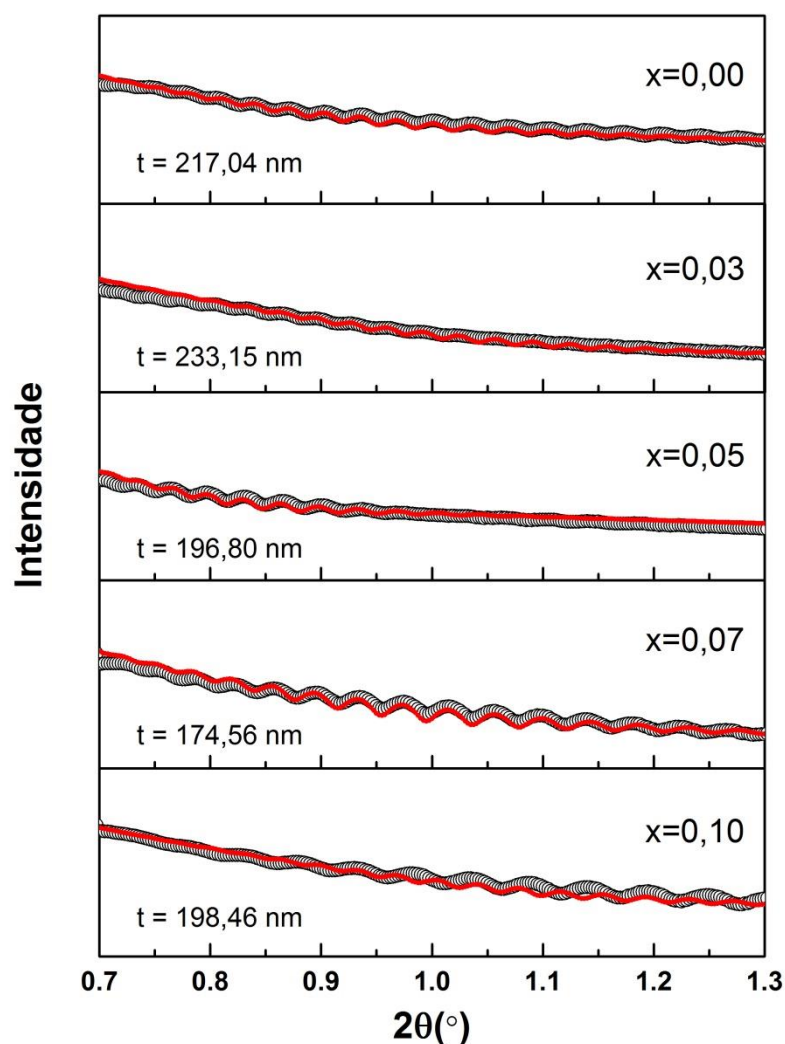


Figura 4.10 - Curvas de refletividade experimentais (círculos abertos) e seus respectivos ajustes (linhas cheias) para filmes com 0,3mol/L de Ti e diferentes concentrações de Co.

As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as curvas de refletividade obtidas a temperatura ambiente (círculos abertos) e seu respectivo ajuste teórico (linhas cheias) feito com ajuda do software WINGIXA, para as molaridades de Ti de 0,3mol/L, 0,5mol/L, 0,7mol/L, respectivamente, e diferentes concentrações de Co. Em todas as figuras é possível observar o aparecimento das franjas de Kiessig, confirmando a presença de interfaces bem definidas e camadas contínuas. Foi possível fazer ajustes teóricos razoáveis na maioria das estruturas. Estes ajustes indicam que a espessura dos filmes está entre valores de 100 a 220nm, o qual está de acordo com a literatura onde se indica que esta técnica é adequada para filmes com espessura entre 2-200nm (com uma precisão de 1-3Å).

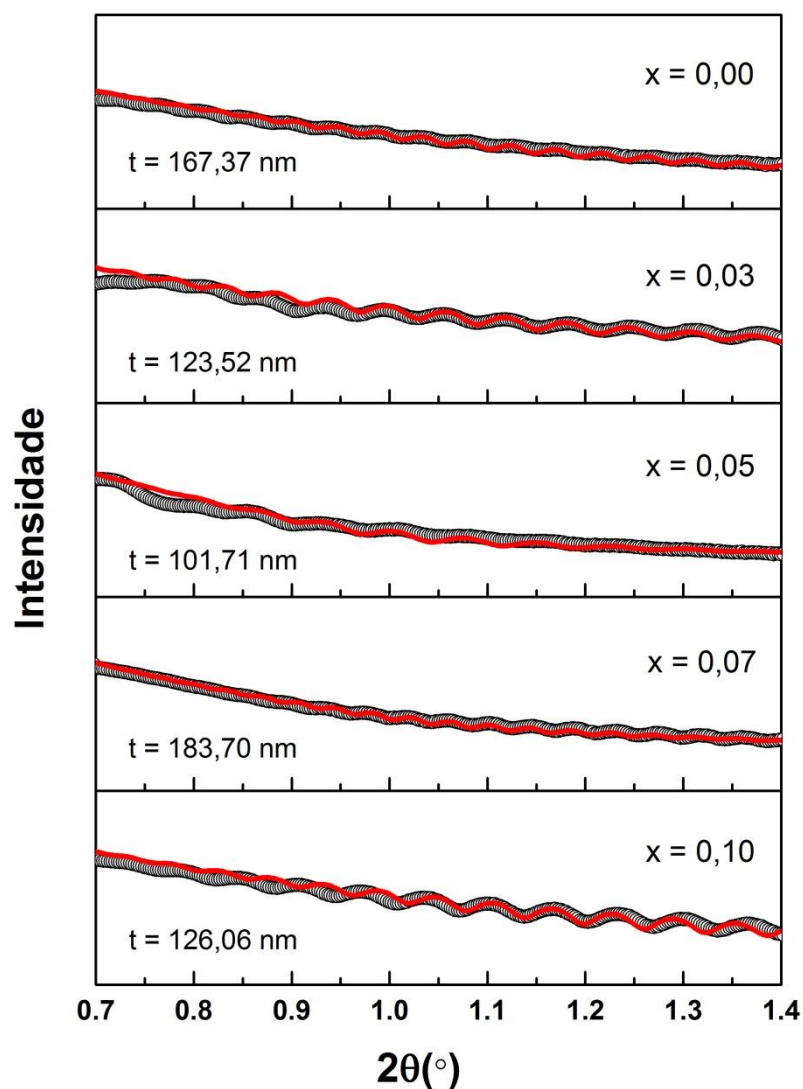


Figura 4.11 - Curvas de refletividade experimentais (círculos abertos) e seus respectivos ajustes (linhas cheias) para filmes com 0,5mol/L de Ti e diferentes concentrações de Co.

Das três figuras observa-se que o período de oscilação aumenta em quanto a espessura do filme se reduz. Entretanto, a amplitude das franjas de Kiessig está relacionada com a rugosidade dos filmes, obtendo franjas com maior amplitude para filmes menos rugosos. Além dos valores da espessura, os valores da rugosidade e densidade dos filmes também são obtidos da curva simulada no programa WINGIXA. Os filmes apresentaram valores de rugosidade entre 19 e 50nm. Estes valores são elevados em comparação com os reportados por Drogowska *et al.*, entre 1,3-3,2nm, em filmes produzidos por sputtering [76]. É importante ressaltar que estes valores são apenas descrições incompletas que permitem ter uma ideia da rugosidade da superfície dos filmes o qual é importante se outras camadas vão ser

depositadas encima deles, já que baixos valores de  $\sigma$  podem estar mascarando a presença de riscos profundos que mais tarde podem causar descontinuidade nos filmes finos subsequentes a serem depositados [53].

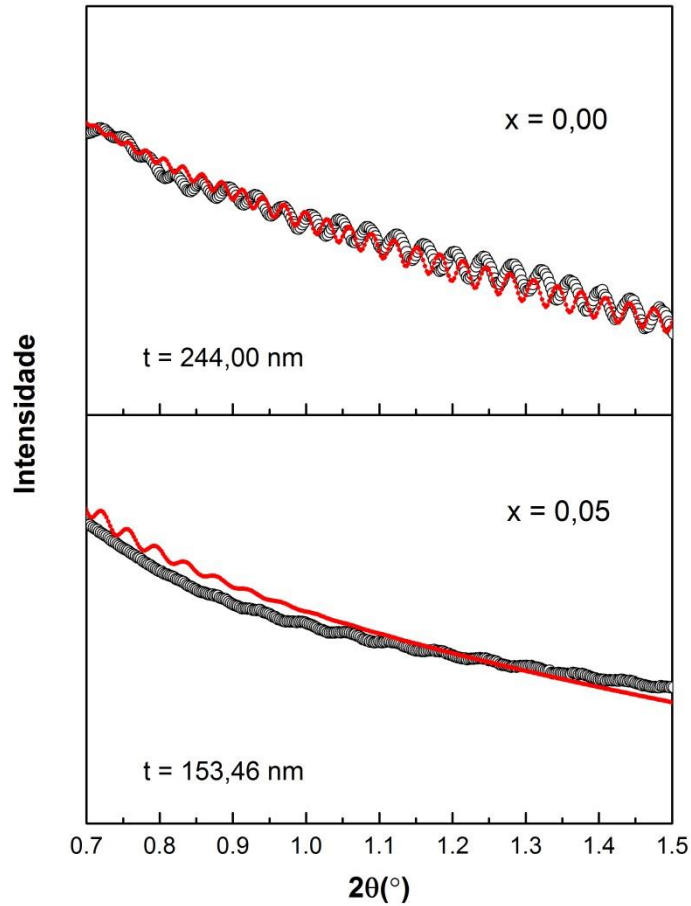


Figura 4.12 - Curvas de refletividade experimentais (círculos abertos) e seus respectivos ajustes (linhas cheias) para filmes com 0,7mol/L de Ti e diferentes concentrações de Co.

Os filmes apresentaram densidades entre  $3,85 - 4,17\text{g/cm}^3$ . Estas densidades foram obtidas do ângulo onde começa o decaimento das franjas de refletividade (ver figura 2.7). Os valores obtidos são valores baixos em comparação à densidade do  $\text{TiO}_2$  rutilo do pdf 4-551. Esta diminuição sugere que foram originados vacâncias na rede do  $\text{TiO}_2$  pela inclusão de íons de Co. Um resumo das espessuras e rugosidades dos filmes apresenta-se na tabela 4.1.

0,3mol/L					
dopagem	espessura (nm)	rugosidade (nm)	tamanho cristalito (nm)	d (Å)	FWHM (°)
0%	217,04	34,52	52,37	3,5199	0,175
3%	233,15	34,42	45,82	3,5146	0,200
5%	196,80	44,70	92,11	3,2666	0,100
7%	174,56	32,64	51,17	3,2498	0,180
10%	198,46	30,00	52,64	3,2461	0,175
0,5 mol/L					
0%	167,37	24,97	53,91	3,5134	0,170
3%	123,42	25,00	102,34	3,2487	0,090
5%	101,71	34,22	83,73	3,2528	0,110
7%	183,70	30,47	102,34	3,2519	0,090
10%	126,06	23,00	92,11	3,2508	0,100
0,7 mol/L					
0%	244,00	19,00	67,89	3,5131	0,135
5%	153,46	49,75	108,37	3,2507	0,085

Tabela 4.1 - Resumo dos parâmetros estruturais dos filmes produzidos com diferentes molaridades e dopagens de Co.

Dos valores da tabela 4.1 é possível observar a falta de uma tendência sistemática que relacione a concentração de Co com a espessura dos filmes, o que sugere que a dopagem com Co não influi na espessura dos mesmos. Em quanto à rugosidade, acredita-se que se tem uma relação com a viscosidade, embora esta última não foi medida nem percebida visualmente, na experimentação foi possível observar que para uma maior molaridade de Ti (0,7mol/L) e mantendo constantes os parâmetros de deposição por spin coating, existiu um aumento na viscosidade da solução, o qual impediu que esta se espalhasse sobre toda a superfície, criando assim irregularidades no filme o qual pode aumentar a rugosidade. Assim, em varias ocasiões teve-se que descartar o filme e repetir o processo entre duas e três vezes. Além disso, não foi possível obter as franjas de Kiessig para 3at%; 7at% e 10at% para esta molaridade. Portanto, da figura 4.12 e do resultado obtido na tabela 4.1, onde o valor mais alto da rugosidade que se conseguiu calcular foi para o filme de  $Ti_{0,95}Co_{0,05}O_2$  com 0,7mol/L, se conclui que uma maior molaridade do  $TiO_2$  aumenta a rugosidade devido ao aumento da viscosidade. Os resultados apresentados aqui pela técnica de XRR são uns dos poucos resultados têm sido reportados na literatura para filmes finos produzidos por sol-gel e spin coating. Para detalhes sobre como fazer o ajuste com o programa WINGIXA, pode-se consultar [77].

#### 4.4 Análise magnética por VSM

Nas seguintes figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam-se as medidas obtidas com um magnetômetro de amostra vibrante a temperatura ambiente e com campo magnético externo aplicado paralelamente à superfície dos filmes. Todas as medidas (a exceção da figura 4.13) foram normalizadas com respeito ao volume dos filmes finos. A contribuição diamagnética do substrato de Si tem sido removida em todas as figuras. O processo para a remoção da parte diamagnética foi o mesmo utilizado na remoção da contribuição paramagnética nas medidas de VSM para o pó na figura 4.4.

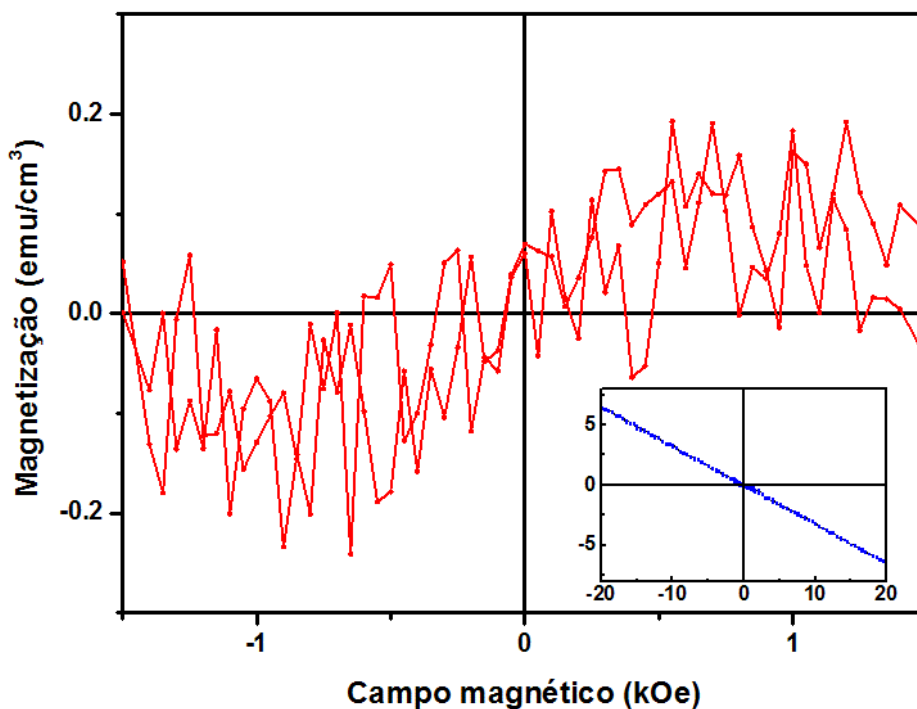


Figura 4.13 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para o filme de  $\text{TiO}_2$  puro sem a contribuição diamagnética do substrato. O gráfico inserido apresenta a medida original.

No gráfico da figura 4.13 se apresenta o comportamento magnético do filme fino com  $\text{TiO}_2$  puro e molaridade de 0,3mol/L. Neste gráfico é possível observar que o  $\text{TiO}_2$  tem comportamento paramagnético assim como está descrito na literatura [18]. O mesmo resultado foi obtido para as outras duas molaridades de 0,5mol/L e 0,7mol/L. No gráfico inserido da mesma figura apresenta-se a medida original,

mostrando um comportamento diamagnético produto da contribuição do substrato. Foram reportados na literatura artigos que tratam sobre ferromagnetismo no  $\text{TiO}_2$  puro [10, 11], mas vemos com este resultado que por este método de síntese o  $\text{TiO}_2$  puro continua com sua natureza paramagnética. Além disso, relacionando este resultado com o difratograma para  $\text{Ti}_{1,00}\text{Co}_{0,00}\text{O}_2$  e 0,3mol/L, quando a predominância no cristal é da fase anatase o material tende a ser paramagnético, discordando com o reportado em [11, 70].

Curvas de histerese bem definidas são observadas na figura 4.14 dos filmes finos com molaridade de 0,3mol/L e diferentes concentrações de Co. Comparando a figura 4.14 com a figura 4.13, claramente se observa que os íons de Co são os causantes do comportamento ferromagnético do  $\text{TiO}_2$  a temperatura ambiente. Resultados similares se apresentam nas figuras 4.15 e 4.16 para as molaridades de 0,5mol/L e 0,7mol/L, respectivamente.

Deduzindo a magnetização do filme desde o valor de magnetização de saturação, da figura 4.14, existe uma grande diferença na magnetização do  $\text{TiO}_2$  quando a dopagem é menor e maior que 5at% (ao qual corresponde um valor de  $10\text{emu}/\text{cm}^3$ ) para uma molaridade de 0,3mol/L. Comparando estes resultados com os difratogramas da figura 4.7 novamente é possível afirmar que a predominância da fase rutilo favorece a interação entre os momentos magnéticos dos íons que conformam a rede, obtendo assim magnetizações maiores. Outro fator influente é a solubilidade do Co na rede de  $\text{TiO}_2$ , ao não apresentar nenhuma fase secundária gerada pelo Co no difratograma de  $\text{Ti}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$  para a mesma molaridade, da entender que os íons de Co foram bem distribuídos na rede de  $\text{TiO}_2$ . Ainda das figuras 4.7 e 4.14, claramente se observa que a presença da fase secundária  $\text{CoTiO}_3$  originada para maiores concentrações de dopagem, faz que a magnetização seja menor. Isto pode ser devido à natureza antiferromagnética do  $\text{CoTiO}_3$  [78].



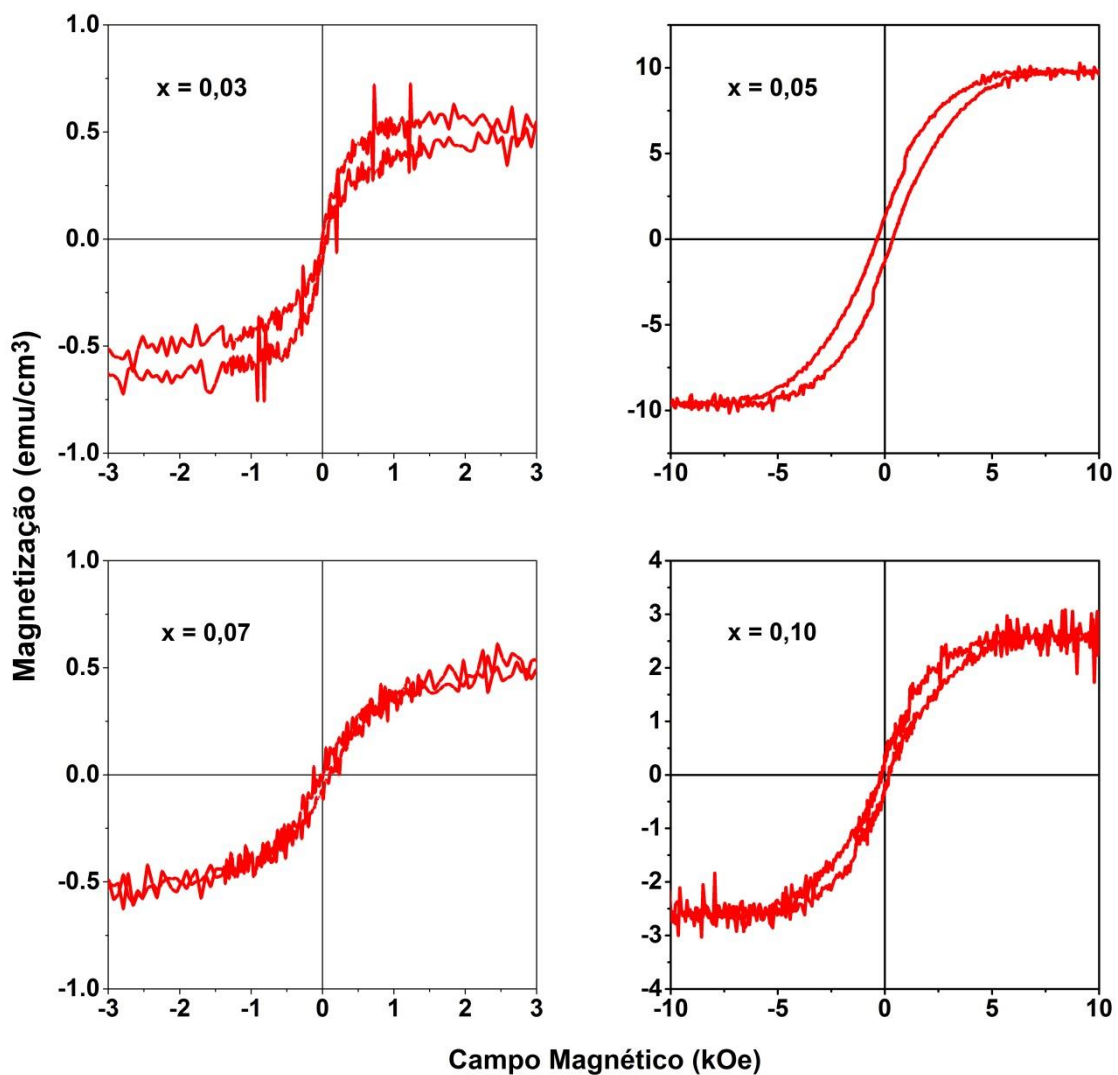


Figura 4.14 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os filmes de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  com molaridade de 0,3mol/L e diferentes concentrações (x) de Co. A contribuição diamagnética do substrato foi removida.

Um caso similar é dado na figura 4.15 para filmes com molaridade de 0,5mol/L e diferentes concentrações de Co. Nesta figura, observa-se uma magnetização de aproximadamente  $18,3\text{emu/cm}^3$  para uma baixa concentração de Co de 3at%, o qual diminui quando aumenta a concentração de Co. Comparando estes resultados com os difratogramas da figura 4.8 para a mesma molaridade, confirmamos que a presença do  $CoTiO_3$  reduz o magnetismo nos filmes, o qual está de acordo com o reportado por Joh *et al.* [13].

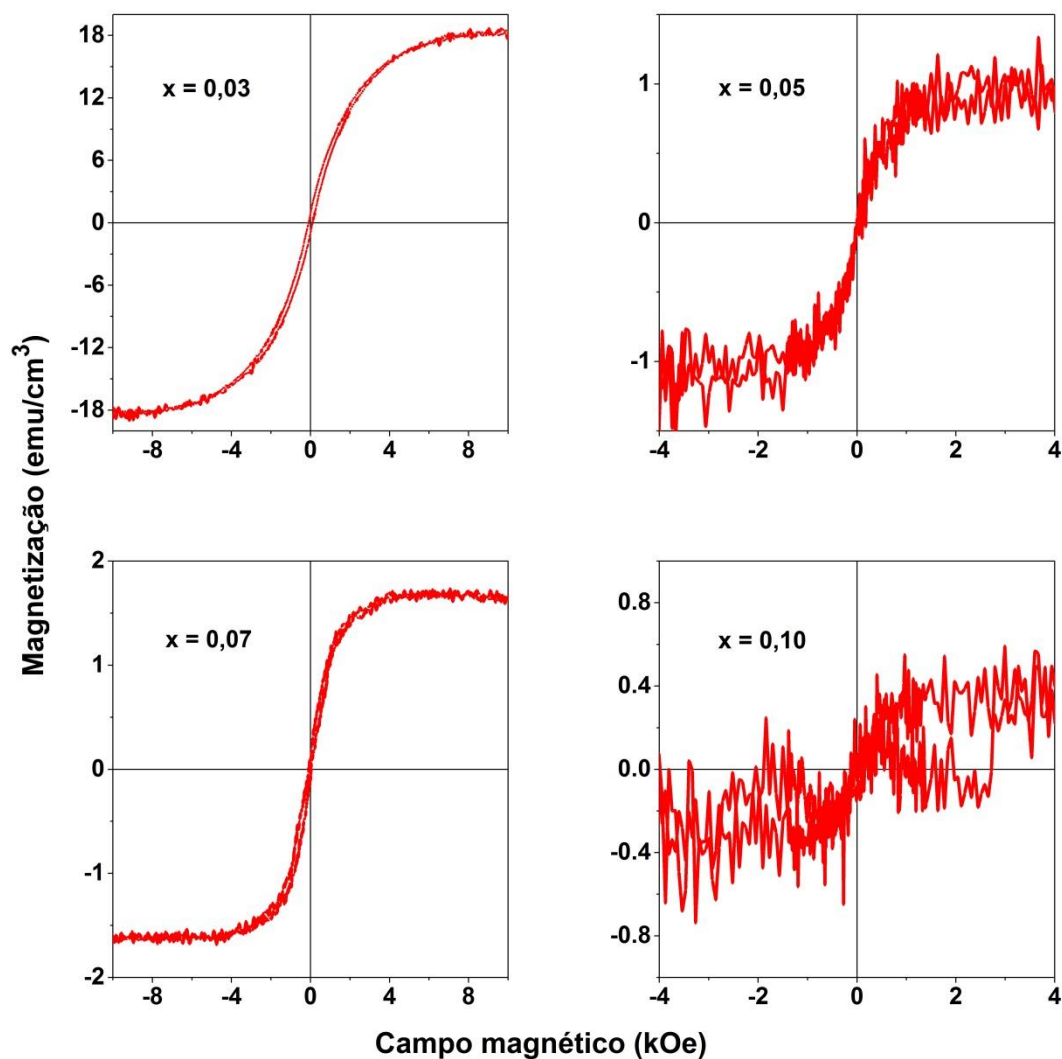


Figura 4.15 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para os filmes de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  com molaridade de 0,5mol/L e diferentes concentrações (x) de Co. A contribuição diamagnética do substrato foi removida.

Além disso, relacionando a figura 4.15 com os resultados da tabela 4.1 podemos inferir que uma estrutura com boa cristalinidade, espessura fina e rugosidade baixa ajuda a melhorar os comportamentos magnéticos dos filmes, ideia que também foi reportada por Han *et al.* [79].

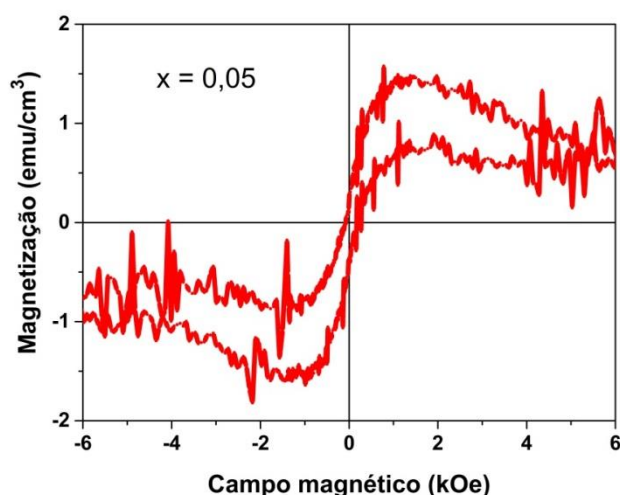


Figura 4.16 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para o filme  $Ti_{0,95}Co_{0,05}O_2$  com molaridade de 0,7mol/L. A contribuição diamagnética do substrato foi removida.

A figura 4.16 apresenta-se somente como referencia de que quando aumenta-se a molaridade de Ti a tendência da magnetização é de diminuir. Infelizmente não pudemos obter as curvas de magnetização para todos os filmes produzidos devido à falta de disponibilidade do equipamento VSM.

Os valores de coercividade estão no intervalo de 50-700Oe, com campos magnéticos de saturação entre 600-9900Oe. Segundo Nak-Jin Seong et al [69], clusters de Co tem a propriedade de serem magneticamente doces, o qual pode diminuir o valor do campo coercitivo e aumentar o valor do campo magnético de saturação. Assim, descarta-se que o FTA seja produzido por clusters de Co já que das curvas de histerese obtidas para os melhores valores de magnetização ( $Ti_{0,95}Co_{0,05}O_2$  e  $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$  com  $10\text{emu/cm}^3$  e  $18,3\text{emu/cm}^3$ , respectivamente) é possível observar que aumenta tanto o valor do campo magnético de saturação como o valor da coercividade, em comparação com os outros filmes.

O valor máximo de magnetização obtida neste trabalho foi de  $18,3\text{emu/cm}^3$ , o qual é baixo em comparação de magnetização do Co metálico em bulk,  $1400\text{emu/cm}^3$  [80], e do valor reportado por outros autores [69]. Alguns autores têm reportado que valores de magnetização elevados ou pertos a do Co metálico é originado pela formação de clusters na superfície dos filmes. Neste trabalho, abaixo de concentrações de 5at% de Co e para molaridades de Ti menores a 0,5mol/L, não

se encontraram fases secundárias geradas pelo Co, o que confirma que o Co tem sido espalhado homogeneamente na rede baixo estas condições e que o FTA não é causado por clusters nem por fases secundárias de Co.

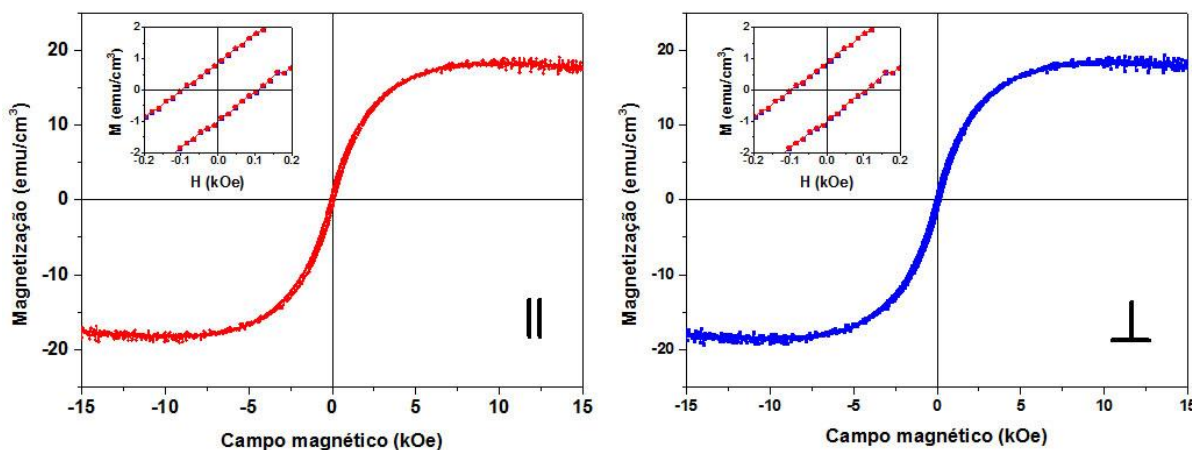


Figura 4.17 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo (||) e perpendicular ( $\perp$ ) ao plano do filme de  $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$  com molaridade 0,5mol/L (a contribuição diamagnética do substrato foi removida). O quadro inserido é uma ampliação da magnetização de remanência.

A figura 4.17 apresenta as curvas de magnetização do filme  $Ti_{0,97}Co_{0,03}O_2$  com molaridade 0,5mol/L com campo magnético externo aplicado paralelo e perpendicularmente. Observa-se que a magnetização de remanência é a mesma para ambos os casos. Isto sugere que não existe um alinhamento contínuo dos spins do Co sobre o plano da amostra, neste caso, os spins do Co estão distribuídos em toda a rede do  $TiO_2$ . Assim, ao aplicar campos magnéticos externos paralelos ou perpendiculares à amostra, espera-se que o valor da magnetização seja a mesmo. Da figura surge a incógnita do por que se observa aquela magnetização de remanência, pois ao retirar os campos magnéticos, os spins que idealizamos que estão distribuídos na rede não deveriam interatuar (e portanto não apresentar magnetização) devido as grandes distancias entre eles. Segundo Ohtsuki *et al.* [70] os íons de Ti que inicialmente estão num estado de oxidação de  $Ti^{+4}$  passam a um estado  $Ti^{+3}$  quando os íons de  $Co^{+2}$  entram na rede do  $TiO_2$ , assim, devido à interação de troca entre as camadas Co 3d-O 2p-Ti3d gera-se o ferromagnetismo por meio dos portadores de carga na camada 3d do Ti. Dito de outro modo, o elétrons da camada Ti 3d viajam pela rede alinhando o spin dos íons de Co

distribuídos na rede, com sua mesma direção, gerando assim a magnetização remanente.

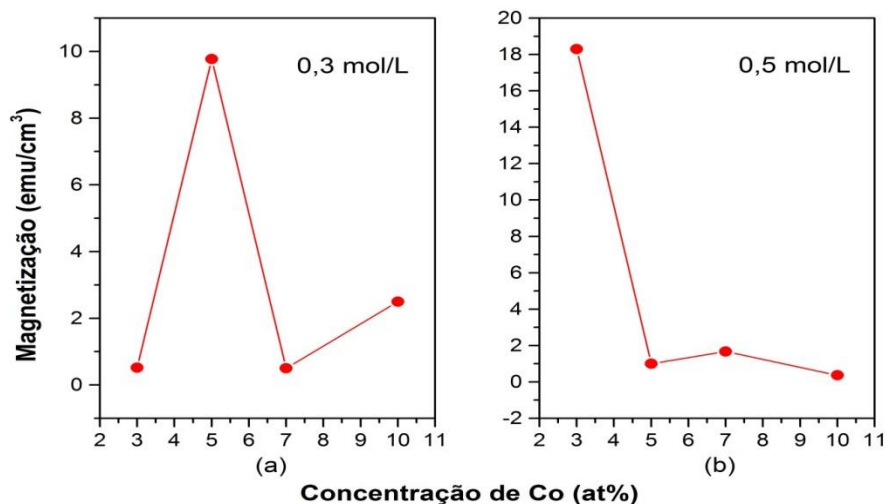


Figura 4.18 - Curvas de magnetização em função da concentração de Co dos filmes finos de  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  com molaridades de (a) 0,3mol/L e (b) 0,5mol/L.

Finalmente, na figura 4.18 se apresenta a variação da magnetização dos filmes finos em função da dopagem de Co, para as molaridades de 0,3mol/L e 0,5mol/L. Esta figura mostra que o ferromagnetismo a temperatura ambiente não depende da quantidade de Co na amostra, sugerindo que isto é um fenômeno intrínseco originado pela inclusão dos íons de Co na rede do  $TiO_2$ . Este trabalho difere como o reportado por Punnose *et al.* [72], onde a magnetização de seus filmes produzidos por sputtering aumenta a medida que aumenta a dopagem de Co; mesmo caso é o reportado por Sharma *et al.* em filmes produzidos por spray pirólise [75]. Nossos resultados mostram que pequenos valores de dopagem geram maior magnetização, embora isto vai depender da molaridade do Ti. Situação parecida é o trabalho feito por Orlov *et al.*[82], quem reportou que o valor da magnetização aumenta quando a dopagem de Co diminui, em filme finos produzidos por sputtering. Assim, em futuras pesquisas se sugere utilizar uma molaridade de Ti de 0,5mol/L e concentrações de Co menores a 5at%, com o fim de investigar a origem do FTA.

## CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados demonstram que filmes finos de  $\text{TiO}_2$  dopados com Co foram produzidos com sucesso a partir do procedimento de síntese proposto neste trabalho. A seleção dos precursores e solventes utilizados permitiu formar filmes finos com a estequiometria desejada, ao igual que a escolha dos parâmetros de síntese e tratamento térmico permitiu obter filmes de boa qualidade e estáveis.

As análises por XRD demonstraram que baixas concentrações de Co têm boa solubilidade em baixas molaridades de Ti. Além disso, a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com Co favorece a transição de fase do anatase para o rutilo, mas se esta dopagem é muito elevada, gera-se uma desorganização na rede do  $\text{TiO}_2$  causando uma diminuição da cristalinidade e a geração de fases secundárias. Logo, a tendência dos íons de Co ao entrar na rede do  $\text{TiO}_2$  é de posicionar-se entre os espaços intersticiais, mas nada descarta a possibilidade da substituição dos sítios dos íons de  $\text{Ti}^{4+}$ .

As análises por XRR demonstraram que se obtiveram filmes rugosos e com espessuras menores a 220nm. Além disso, a concentração molar de  $\text{TiO}_2$  não influi na espessura, mas sim na rugosidade do filme. As baixas densidades dos filmes estão associadas à geração de vacâncias na rede.

As análises por VSM demonstraram claramente que a inclusão dos íons de Co na rede de  $\text{TiO}_2$  causam o ferromagnetismo a temperatura ambiente (FTA). Estes comportamentos ferromagnéticos estão em função da concentração da dopagem de Co e da molaridade do Ti, sendo otimizado em baixas concentrações de Co e baixas molaridades de Ti. Além disso, uma estrutura com boa cristalinidade, espessura fina e rugosidade baixa ajuda a melhorar os comportamentos magnéticos dos filmes. O valor máximo de magnetização de saturação obtido nesta pesquisa foi de  $18,3 \text{ emu/cm}^3$  com uma coercividade de 208Oe e campo magnético de saturação de 9900Oe para uma concentração de Co de 3at% e molaridade de 0,5mol/L. Relacionando esta magnetização com os resultados obtidos por XRD se conclui que

predominância da fase rutilo favorece a magnetização do material estudado. Também, com a baixa magnetização obtida se comprova que se teve uma boa distribuição dos íons de Co dentro da rede de  $\text{TiO}_2$ , sem a formação de clusters de Co nem de fases secundárias abaixo de concentrações de  $\leq 5\text{at}\%$  e molaridades  $\leq 5\text{mol/L}$ , o qual aumentou o valor da magnetização, do campo coercitivo e do campo magnético de saturação, sugerindo que o FTA não é gerado por clusters de Co, sendo a fase secundária do  $\text{CoTiO}_3$  um fator que reduz a magnetização.

Explicar a origem deste ferromagnetismo a temperatura ambiente no  $\text{TiO}_2$  é algo que vem sendo pesquisado desde sua primeira comprovação por Matsumoto et al. Saber esta origem permitiria o controle não somente dos portadores de carga nos semicondutores, mas também dos spins dos portadores de carga, o que levaria a uma nova geração de dispositivos spintrônicos. Muitas teorias têm sido expostas para explicar esta origem, mas os resultados obtidos nesta pesquisa apoiam à ideia que o FTA é dado intrinsecamente na rede do  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , possivelmente por vacâncias na rede, descartando a possibilidade que seja originado por clusters ou fases secundárias causados pelo Co.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HYNDMAN, Adam. **Growth of Thin Films by Pulsed Laser Deposition for Applications in Spin Transport Electronics**. 2009. 106f. Dissertação (Mestrado) – University of Canterbury, 2009. 1, 2, 8.
- [2] MATSUMOTO, Y.; MURAKAMI, M.; SHONO, T.; HASEGAWA, T.; FUKUMURA, T.; KAWASAKI, M.; AHMET, P.; CHIKYOW, T.; KOSHIHARA, S.; KOINUMA, S. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, n. 5505, p. 854-856, 2001. 1, 62.
- [3] TSUI, L. K.; ZANGARI, G. Titania Nanotubes by Electrochemical Anodization for Solar Energy Conversion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 7, p. D3066-D3077, 2014. 1.
- [4] TORRES, C. E. R.; CABRERA, .A. F.; ERRICO, L. A.; DUHALDE, S.; RENTERÍA, M.; GOLMAR, F.; SÁNCHEZ, F. H. XAS study of the local environment of impurities in doped TiO<sub>2</sub> thin films. **Physica B**, v. 398, n. 2, p. 219-222, 2007. 2.
- [5] GRIFFIN, K. A.; PAKHOMOV, A. B.; WANG, C. M.; HEALD, S. M.; KRISHNAN, KANNAN M. Cobalt-doped anatase TiO<sub>2</sub>: A room temperature dilute magnetic dielectric material. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10, p. 10D320, 2005. 2.
- [6] KARIMIPOUR, M.; MAGETO, M. J.; ETEFAGH, R.; AZHIR, E.; MWAMBURI, M.; TOPALIAN, Z. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 61, n. 01, p. 10601, 2013. 2.
- [7] HUANG, C.; GUO, Y.; LIU, X.; WANG, Y. Structural and optical properties of Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films prepared by sol-gel spin coating. **Thin Solid Films**, v. 505, n. 1, p. 141-144, 2006. 2, 41, 62, 63.



- [8] NAKAI, I.; SASANO, M.; INUI, K.; KOREKAWA, T.; ISHIJIMA, H.; KATOH, H. Oxygen vacancy and magnetism of a room temperature ferromagnet Co-doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 63, n. 3, p. 532-537, 2013. 2, 63.
- [9] CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A.; ISLAM, A. M.; ALAGARSAMY, P.; MUKHERJEE, M. Effect of oxygen vacancy and dopand concentration on the magnetic properties of high spin Co<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 5, p. 440–446, 2011. 2.
- [10] DONG-XIANG, L.; XIU-BO, Q; LI-RONG, Z.; YU-XIAO, L.; XING-ZHONG, C.; ZHUO-XIN, L.; JING, Y.; BAO-YICHIN, W. Defect types and room-temperature ferromagnetis in undoped rutile TiO<sub>2</sub> single crystals. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 3, p. 037504, 2013. 2, 69.
- [11] RUMAIZ, A. K.; ALI, B.; CEYLAN, A.; BOGGS, M.; BEEBE, T.; SHAH, S. I. Experimental studies on vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO<sub>2</sub>. **Solid State Communications**, v. 144, n. 7, p. 334-338, 2007. 2, 69.
- [12] SUDAKAR, C.; KHAREL, P.; SURYANARAYANAN, R.; THAKUR, J. S.; NAIK, V. M.; NAIK, R.; LAWES, G. Room temperature ferromagnetism in vacuum-annealed TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 5, p L31–L36, 2008. 2, 41.
- [13] JOH, Y. G.; KIM, H. D.; KIM, B. Y.; WOO, S. I.; MOON, S. H.; CHO, J. H.; KIM, E. C.; KIM, D. H. Effect of CoTiO<sub>3</sub> formation on the magnetic properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> rutile. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 44, n. 2, p. 360-364, 2004. 2, 63, 70.
- [14] KAUSHIK, A.; DALELA, B.; KUMAR, S.; ALVI, P. A.; DALELA, S. Role of Co doping on structural, optical and magnetic properties of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p. 274–278, 2013. 2, 63.

- [15] PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; PARK, W. K.; MOODERA, J. S. On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7867, 2003. 2.
- [16] KANG, S. H.; QUYNH, H. N. T.; YOON, S. G.; KIM, E. T.; LEE, Z.; RADMILOVIC, V. Co clustering and ferromagnetism in chemical vapor deposited Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 10, p. 102504, 2007. 2.
- [17] DROGOWSKA, K. **Effect of hydrogen charging in Ti-V-Ni thin films and their oxides**. 2013. 135f. Tese (Doutorado) – Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, 2013. 4.
- [18] KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. **Nanostructured Titanium Dioxide Materials**. Singapore: World Scientific, 2012. 192 p. 5, 68.
- [19] KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, n. 1, p. 8–26, 2010. 6.
- [20] NOWOTNY, J., **Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide**. USA: CRC Press, 2011. 393 p. 6.
- [21] KHATAEE, A. R. Photocatalytic removal of Cl Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modelling. **Environmental Technology**, v. 30, n. 11, p. 1155-1168, 2009. 6.
- [22] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Great Britain: Pergamon Press, 1984. 465 p. 7.
- [23] WU, Q.; LI, D.; HOU, Y.; WU, L.; FU, X.; WANG, X. Study of relationship between surface transient photoconductivity and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, n. 1, p. 53-59, 2007. 7.

- [24] ALI, B. **Study of titanium dioxide based dilute magnetic semiconductors – The role of defects and dopants**. 2008. 85f. Dissertação (Mestrado) – Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, 2008. 8.
- [25] GENG, W. T.; KIM, K. S. Interplay of local structure and magnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub> anatase. **Solid state communications**, v. 129, n. 11, p. 741-746, 2004. 8.
- [26] KIKOIN, K.; FLEUROV, V. Superexchange in dilute magnetic dielectrics: Application to (Ti, Co) O<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 74, n. 17, p. 174407, 2006. 8.
- [27] Coey, J. M. D.; Vankatesan, M.; Fitzgerald, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature materials**, v. 4, n. 2, p. 173-179, 2005. 8.
- [28] GARCÍA, D. **Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> dopados con Pd y Pt por sol-gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol**. 2009. 119f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, 2009. 10.
- [29] HÄHLIN, A. **Magnetism and Structure of Thin 3d Transition Metal Films: XMCD and EXAFS using Polarized Soft X-Rays**. 2003. 64f. Tese (Doutorado) – Faculty of Science and Technology, Uppsala university, 2003. 11.
- [30] RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n.3, p. 299-305, 2000. 12, 13.
- [31] MUSLIM, R. R. (2012). **Magnetic Properties of Manganese Ferrite Nanoparticles**. 2012. 43f. Dissertação (Mestrado) – School of Physics and Materials Science, Thapar university, 2012. 12, 13, 32.
- [32] PAVLOV, P. V.; JOJLOV, A. F. **Física del estado sólido**. Moscú: Mir, 1987. 432 p. 13.

- [33] ASCHROFT, N. W.; MERMIN N. D. **Solid State Physics**. New York: Harcourt College Publishers, 1976. 826 p. 13.
- [34] HADI, M. S. **A Study on Electrical and Magnetic Characterization of  $\text{Co}_{87}\text{Zr}_5\text{Nb}_8$  Films for High-Q On-chip Inductors**. 2010. 59f. Dissertação (Mestrado) – Department of Electronics and Applied Physics, Tokyo Institute of Technology, 2010. 14.
- [35] GUIMARÃES, A. P. **Principles of Nanomagnetism**. New York: Springer Science+Business Media, 1998, 2009. 221 p. 14, 15, 17, 18.
- [36] CARVALHO, D. G.; **Nanopartículas de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão**. 2012. 84f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, 2012. 14.
- [37] AHARONI, A. **Introduction to the theory of ferromagnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1996. 315 p. 15.
- [38] DENNIS, C. L.; BORGES, R.P.; BUDA, L. D.; EBELS, U.; GREGG, J. F.; HEHN, M.; JOUGUELET, E.; OUNADJELA, K.; PETEJ, I.; PREJBEANU, I. L.; THORNTON, M. J. The defining length scales of mesomagnetism: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 49, p. R1175, 2002. 16.
- [39] BORISENKO, V.; OSSICINI, S. **What is What in the Nanoworld: A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2004. 327 p. 16.
- [40] CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics**, New York: John Wiley & Sons, 1991. 641 p. 17, 50.
- [41] KNUTSON, C. O. **Magnetic Domain Wall Dynamics in Nanoscale Thin Film Structures**. 2008. 97f. Tese (Doutorado) – Faculty of the Graduate School, University of Texas at Austin, 2008. 18.

- [42] LIVAGE, J.; LEMERLE, J. Transition metal oxide gels and colloids. **Annual Review of Materials Science**, v. 12, n. 1, p 103-122, 1982. 20.
- [43] BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L. E. Spin coating: One-dimensional model. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 11, p. 5185-5193, 1989. 21, 22.
- [44] PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. New York: Springer Science+Business Media, 1998. 394 p. 21.
- [45] LUURTSEMA, G. A. **Spin coating for rectangular substrates**. 1997. 33f. Dissertação (Mestrado) – Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, University of California, 1997. 22.
- [46] SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493-502, 2009. 23.
- [47] CHIQUERO, S. B. **Electrodeposición y caracterización de láminas de  $\text{Cu}_2\text{C}$ : Aplicación como electrodos de baterías de ión-litio**. 2007. 295f. Tese (Doutorado) – Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 2007. 24, 26.
- [48] MOORE, Z. **Application of X-ray Diffraction Methods and Molecular Mechanics Simulations to Structure Determination and Cotton Fiber Analysis**. 2008. 155f. Tese (Doutorado) – University of New Orleans, 2008. 25.
- [49] HE, B. B. **Two-dimensional X-ray diffraction**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 426 p. 26, 27.
- [50] WONG-NG, W.; MCMURDIE, H. F.; HUBBARD, C. R.; MIGHELL, A. D. JCPDS-ICDD Research Associateship (cooperative program with NBS/NIST). **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 106, n. 6, p. 1013-1028, 2001. 28.

[51] CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A.; SINGH, R. K. Magnetic properties study of sol-gel synthesized cobal-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanopowder. **International Journal of Nanoscience**, v. 10, n. 4-5, 581-585, 2011. 28.

[52] MANGROLA, M. H. **Synthesis, characterization and study of influence of alkaline earth/transition metal dopants in TiO<sub>2</sub> nanoparticles**. 2012. 318f. Tese (Doutorado) – Department of Physics, Veer Narmad South Gujarat university, 2012. 28.

[53] ALAYO, W. **Anisotropia magnética e acoplamento de troca em multicamadas de metais de transição**. 2007. 150 f. Tese (Doutorado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2007. 29, 30, 33, 35, 66.

[54] VAN DER LEE, A. Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment and applications. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 2, p. 257-278, 2000. 29.

[55] YASAKA, M. X-ray thin film measurement techniques. **The Rigaku Journal**, v. 26, p. 2, 2010. 29.

[56] MOORTHY, S. B. K. **Thin Film Structures in Energy Applications**. Switzerland: Springer Science+Business Media, 2015. 292 p. 30.

[57] BEIGMOHAMADI, M. **Growth, structure and morphology of organic thin films**. 2007. 147f. Tese (Doutorado) – Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2007. 31.

[58] LUSCOMBE, R. **Design and development of a vibrating sample magnetometer for high magnetic field measurements of superconductors**. 1994. 134f. Dissertação (Mestrado) – Department of Physics, University of Durham, 1994. 32, 33.

- [59] GARCIA, F. **Estudo da Instabilidade Magnética do Co por Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X nos Compostos RCo<sub>x</sub> (x = 2 ou 3)**. 2000. 245f. Tese (Doutorado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2000. 33, 34.
- [60] JIA, C. S.; XIE, E. Q.; ZHAO, J. G.; DUAN, H. G.; ZHANG, Y. Z. Annealing temperature dependence of ferromagnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub> nanofibres. **Materials Science and Engineering: B**, v. 140, n. 1, p. 10-14, 2007. 36.
- [61] XU, J.; SHI, S.; LI, L.; ZHANG, X.; WANG, Y.; CHEN, X.; WANG, J.; LV, L.; ZHANG, F.; ZHONG, W. Structural, optical and ferromagnetic properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> films annealed in vacuum. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 5, p. 053910, 2010. 36, 62.
- [62] BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors. **Materials research bulletin**, v. 29, n. 1, p. 1-13, 1994. 36.
- [63] LNLS. **Linhas de Luz**. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/beamlines/>. Acessado em: 2015-01-15. 44.
- [64] GASPERINI, A. A. M. **Estudo do processo de formação de nanopartículas de GeSi em matriz de Sílica por técnicas de Luz Síncrotron**. 2011. 208f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 45.
- [65] VIEIRA, A. G., CHÁVEZ, D. E. G., SOMMER, R. L. Desenvolvimento de um magnetômetro de gradiente alternado de campo para nanoestruturas magneticamente macias. **Notas Técnicas** do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, v.3, n. 3, p. 11-16, 2013. 47.
- [66] YU-XIAN, G.; PENG-SHOU, X. Influence of the photon beam position on incident SR intensity at the SXMCD endstation. **Chinese Physics C**, v. 37, n. 12, p. 128002, 2013. 52.

[67] LEE, Y. J.; DE JONG, M. P.; JANSEN, R. Magnetism and heterogeneity of Co in anatase Co:TiO<sub>2</sub> magnetic semiconductor. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 8, p. 082506, 2010. 52.

[68] LUISSER, A. F. **Ferromagnetism in cobalt-doped titanium dioxide**. 2005. 84 f. Tese (Doutorado) - Montana State University, 2005. 52.

[69] SEONG, N. J.; YOON, S. G.; CHO, C. R. Effects of Co-doping level on the microstructural and ferromagnetic properties of liquid-delivery metalorganic-chemical-vapor-deposited Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 22, p. 4209-4211, 2002. 57, 62, 72.

[70] OHTSUKI, T.; CHAINANI, A.; EGUCHI, R.; YABASHI, M.; MATSUNAMI, M.; ISHIKAWA, T.; OURA, M.; TAKATA, Y.; SENBA, Y.; TAGUCHI, M.; OHASHI, H.; NISHINO, Y.; TAMASAKU, K.; SHIN, S. Role of Ti 3d carriers in mediating the ferromagnetism of Co:TiO<sub>2</sub> anatase thin films. **Physical review letters**, v. 106, n. 4, p. 047602, 2011. 63, 69, 73.

[71] NGUYEN, H. H.; PRELLIER, W.; SAKAI, J.; RUYTER, A. Substrate effects on the room-temperature ferromagnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11, p. 7378-7380, 2004. 63.

[72] PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; PARK, W. K.; MOODERA, J. S. On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7867-7869, 2003. 63, 74.

[73] KIM, D. H.; YANG, J. S.; LEE, K. W.; BU, S. D.; KIM, D. W.; NOH, T. W.; OH, S. J.; KIM, Y. W.; CHUNG, J. S.; TANAKA, H.; LEE, H. Y.; KAWAI, T.; WON, J. Y.; PARK, S. H.; LEE, J. C. Investigations on the nature of observed ferromagnetism and possible spin polarization in Co-doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 6125-6132, 2003. 63.



- [75] SHARMA, S.; CHAUDHARY, S.; KASHYAP, S. C. Observation of room temperature ferromagnetism in spray pyrolyzed polycrystalline  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 1, p. 015007, 2010. 63, 74.
- [76] DROGOWSKA, K.; TARNAWSKI, Z.; BRUDNIK, A.; KUSIOR, E.; SOKOLOWSKI, M.; ZAKRZEWSKA, K.; KIM-NGAN, N. T. H.; BALOGH, A. G. RBS, XRR and optical reflectivity measurements of Ti-TiO<sub>2</sub> thin films deposited by magnetron sputtering. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 2, p. 296–301, 2012. 65.
- [77] LEENAERS, A. J. G.; DE BOER, D. K. G. **WinGIXA Instructions**. Disponível em <http://web.stanford.edu/group/glam/xlab/PhilipsLit/WinGIXA.pdf>. Acessado em: 2015-01-20. 67.
- [78] Newnham, R. E.; Fang, J. H.; Santoro, R. P. Crystal Structure and Magnetic Properties of CoTiO<sub>3</sub>. **Acta Crystallographica**, v. 17, p. 240-242, 1964. 32, 69.
- [79] HAN, G. C.; WU, Y. H.; TAY, M.; LI, K. B.; GUO, Z. B.; CHONG, T. C. Epitaxial growth of ferromagnetic Co:TiO<sub>2</sub> thin films by co-sputtering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 268, n. 1, p 159–164, 2004. 71.
- [80] NIELSCH, K.; CASTANO, F. J.; MATTHIAS, S.; LEE, W.; ROOS, C. A. Synthesis of cobalt/polymer multilayer nanotubes. **Advance Engineering Materials**, v. 7, n. 4, p. 217-221, 2005. 72.
- [81] PRADHAN, A. K.; HUNTER, D.; DADSON, J. B.; WILLIAMS, T. M.; ZHANG, K.; LORD, K.; LASLEY, B.; RAKHIMOV, R. R.; ZHANG, J.; SELLMYER, D. J.; ROY, U. N.; CUI, Y.; BURGER, A.; HOPKINS, C.; PEARSON, N.; WILKERSON, A. L. Ferromagnetism in nanocrystalline epitaxial Co:TiO<sub>2</sub> thin films. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 22, p. 222503, 2005. 63.
- [82] ORLOV, A. F.; BALAGUROV, L. A.; KONSTANTINOVA, A. S.; PEROV, N. S.; YARKIN, D. G. Giant magnetic moments in dilute magnetic semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 6, p. 895–897, 2008. 74.