

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS  
INSTITUTO DE FÍSICA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
DE PEROVSKITAS DO TIPO  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  PARA USO  
EM SPINTRÔNICA BASEADA EM SELEÇÃO  
AUMENTADA DE SPINS

JOSÉ LUIS VALENZUELA HERNANDEZ

Tese de Doutorado

Porto Alegre, julho de 2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
DE PEROVSKITAS DO TIPO  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  PARA USO  
EM SPINTRÔNICA BASEADA EM SELEÇÃO  
AUMENTADA DE SPINS**

**JOSÉ LUIS VALENZUELA HERNANDEZ**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Edgar Schmidt e co-orientação do Prof. Dr. Mario Norberto Baibich, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em ciência dos Materiais

**Porto Alegre, julho de 2018**

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>10</b>
<b>Abstract</b>	<b>11</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
2.1 Objetivo geral . . . . .	15
2.2 Objetivos específicos . . . . .	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
3.1 Frustração magnética . . . . .	18
3.2 Interações de Dzyaloshinskii-Moriya em sistemas assimétricos não convencionais . . . . .	20
3.3 Helimagnetismo . . . . .	21
3.4 Skyrmions Magnéticos . . . . .	22
3.5 Terras raras . . . . .	24
3.6 Perovskitas . . . . .	24
3.6.1 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . . . . .	25
3.7 Fenômenos de transporte de carga dependente de spin. . . . .	27
3.7.1 Transporte de spin em metais ferromagnéticos . . . . .	28
3.7.2 Transporte em óxidos . . . . .	30
3.7.3 Magnetorresistência gigante em metais . . . . .	33

<i>SUMÁRIO</i>	4
3.7.4 Magnetorresistência Colossal . . . . .	37
3.7.5 Magnetorresistência túnel . . . . .	40
<b>4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>43</b>
4.1 Técnicas experimentais . . . . .	43
4.1.1 Técnicas de produção das amostras . . . . .	43
4.1.1.1 Pulverização catódica (Sputtering) . . . . .	44
4.1.1.2 Método químico e deposição de filmes finos de óxidos tipo perovskitas. . . . .	44
4.1.1.3 Metodo spin-coating . . . . .	45
4.1.1.4 Tratamento térmico . . . . .	46
4.1.2 Técnicas de caracterização estrutural, magnética e resistiva da amos- tra . . . . .	47
4.1.2.1 Difração de Raios-X . . . . .	48
4.1.2.2 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)	50
4.1.2.3 Magnetometria de amostra vibrante . . . . .	50
4.1.2.4 Medidas de condutividade entre 84 K e 300 K . . . . .	53
4.2 Procedimentos experimentais . . . . .	58
4.2.1 Obtenção da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó e filmes. . . . .	58
4.2.1.1 Obtenção da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó dos reagentes precursores $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrCO}_3$ , usando reação destado sólido .	59
4.2.1.2 Obtenção da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó a partir da <i>so-</i> <i>lução aquosa SF</i> usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SrCO}_3$ e ácido cítrico como reagentes precursores. . . . .	59
4.2.1.3 Rota química para a obtenção da <i>solução aquosa SF</i> a partir dos reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SrCO}_3$ e ácido cítrico	60
4.2.1.4 Obtenção de filmes da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ a partir da solução aquosa SF e usando método de spin-coating na deposição . . . . .	61
4.2.1.5 Seleção dos substratos . . . . .	61

<i>SUMÁRIO</i>	5
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>64</b>
5.1 Perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó . . . . .	64
5.1.1 Procedimento a partir dos reagentes precursores $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrCO}_3$ . .	64
5.1.2 Perovskita em pó obtida a partir de solução aquosa dos reagentes precursores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrCO}_3$ . . . . .	66
5.2 Filmes da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . . . . .	68
5.2.1 Filmes da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ e fenômenos de transporte eletrônico no sistema filme-substrato usando um substrato condutor Au/Cr/Si entre 84 K e 300 K. . . . .	68
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>89</b>

# Lista de Figuras

3.1	Em um sistema geometricamente frustrado, a geometria da rede impossibilita respeitar todas as interações mútuas. a) Em um antiferromagneto não frustrado, cada spin pode estar alinhado antiparalelamente a cada um de seus vizinhos mais próximos. b) Em uma rede triangular, três spins vizinhos não podem ser alinhados antiparalelamente, de modo que o sistema seja frustrado. . . . .	18
3.2	configuração triangular de estados de spins. . . . .	19
3.3	a) Configuração do estado fundamental do spin de três vetores de spin formando um triângulo acoplado antiferromagneticamente. b) Quiralidade no estado ordenado helimagnético. . . . .	22
3.4	Representação esquemática de diferentes tipos de ordem magnética em antiferromagnetos . . . . .	25
3.5	Estrutura cúbica da perovskita estequiométrica $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ com $\delta = 0$ . . . .	26
3.6	magnetização uniaxial, o estado bi-estável num filme fino e sua curva de histerese correspondente. . . . .	29
3.7	Transporte de portadores de carga (corrente) dotada de spin em um sistema configurado paralelamente a) e b), e antiparalelamente c). . . . .	30
3.8	Esquematização dos polarons numa rede . . . . .	32

3.9	a) Difusão clássica, com a rede relaxada nas proximidades da partícula em movimento entre dois estados acessíveis com uma energia de ativação $E_A$ . b) Movimento de pequenos polarons. Há uma flutuação térmica de um estado auto-localizado inicial até uma configuração equivalente, onde pode haver tunelamento entre os dois estados com energias próximas em sítios adjacentes. . . . .	33
3.10	Representação esquemática de um efeito de válvula de spin para dois filmes com configuração a) paralela e b) antiparalela, separados por um material não magnético . . . . .	34
3.11	Magnetorresistência gigante em um sistema Fe/Cr com diferentes espessuras do material não magnético Cr [1] . . . . .	35
3.12	Estrutura típica do dispositivo da válvula de spin[2] . . . . .	37
3.13	Célula unitária de uma perovskita tipo manganita indicando as posições dos átomos das terras raras A-sítios em cor cinza, no B-sítios em cor preto correspondente aos íons de Mn e cor branco as posições dos oxigênios. . .	38
3.14	Representação esquemática do desdobramento do campo cristalino dos d-níveis do íon do metal de transição. . . . .	40
3.15	Representação esquemática da MRT e suas respectivas densidades de estados numa junção túnel. a) A magnetização nos eletrodos são alinhados paralelamente. b) A magnetização nos eletrodos são alinhados antiparalelamente. . . . .	41
4.1	Diagrama do equipamento Spin-Coating construído no laboratório . . . . .	46
4.2	Reflexão de Bragg de primeira e segunda ordem para os planos (100) y (200) respectivamente. . . . .	48
4.3	Configurações do difratômetro para as medidas de difração de Raios-X . .	49
4.4	Dispositivo desenvolvido no laboratório e acoplado ao VSM para o resfriamento da amostra usando nitrogênio líquido. . . . .	52

4.5	Esquema da configuração dos contatos elétricos sobre amostras depositada diretamente sobre o alumina. Também se representa possíveis modelos simples de transporte. . . . .	54
4.6	Dispositivo porta amostras de medição de condutividade. . . . .	55
4.7	Diagrama esquemático da configuração da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , o filme condutor e o substrato de Si, SFO/Au/Cr/Si. . . . .	56
4.8	Diagrama esquemático de sistema de medidas em baixas temperaturas. . .	57
5.1	Difratograma correspondente ao produto obtido do tratamento térmico da mistura dos reagentes precursores $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrCO}_3$ . A posição dos picos cristalinos correspondem à perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . . . . .	65
5.2	análise termogravimétrico da reação dos reagentes precursores com uma temperatura de reação em 900C . . . . .	66
5.3	Caracterização magnética usando VSM da amostra da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó obtidas a partir dos reagentes precursores $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrCO}_3$ . . . . .	67
5.4	Difratogramas correspondentes aos produtos obtidos do tratamento térmico da solução aquosa com os reagentes precursores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrCO}_3$ . .	68
5.5	análise de TGA e DTA dos reagentes precursores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrCO}_3$ obtidos pelo método químico. . . . .	69
5.6	Picos cristalograficos da perovskita e evolução com o numero de camadas depositadas a partir do substrato condutor Au/Cr/Si. Também um pico pequeno é identificado com o composto $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . . . . .	70
5.7	Espetros de RBS onde se determina a espessura das amostras M1, M2, M3, M4 e M5 respetivamente. A linha preta corresponde ao espectro experimental, a linha vermelha é a simulação onde estão incluídos todos os átomos que participam na amostra (Si, Cr, Au, Sr, Fe e O). A linha verde é a componente correspondente aos átomos de Fe, Sr e O. . . . .	72
5.8	Comparação do comportamento da impedância $\Delta Z/Z$ em função da frequência nas amostras M1-M5 em temperatura ambiente. . . . .	73

5.9	Comparação do comportamento da impedância $\Delta Z/Z$ em função da frequência nas amostras M1-M5 em baixa temperatura (84K). . . . .	73
5.10	Comportamento da impedância em função da espessura dos filmes em temperatura ambientes para diferentes frequências. . . . .	74
5.11	Comportamento da impedância em função da espessura dos filmes em baixa temperatura (84 K) para diferentes frequências. . . . .	74
5.12	Comparação das impedância em função da espessura dos filmes em temperaturas 84 K e 300 K para 1,2 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz e 120 kHz. . . . .	75
5.13	Comportamento da impedância das amostras com diferentes espessuras em função da temperatura com uma frequência aplicada de 10 kHz . . . . .	76
5.14	Comportamento da impedância das amostras com diferentes espessuras em função da temperatura com uma frequência aplicada de 100 kHz . . . . .	77
5.15	Razão entre impedância e a espessura de cada amostra em função da temperatura usando uma frequência de 10 kHz . . . . .	77
5.16	Razão entre impedância e espessura de cada amostra em função da temperatura usando uma frequência de 100 kHz . . . . .	78
5.17	Comparação do Comportamento da impedância em função da espessura mantendo uma frequência constante de 10 kHz para diferentes temperaturas. . . . .	78
5.18	Comparação do Comportamento da impedância em função da espessura mantendo uma frequência constante de 100 kHz para diferentes temperaturas. . . . .	79
5.19	Comparação das impedância em função da espessura dos filmes em frequências 10 kHz e 100 kHz para 85 K, 100 K, 115 K, 140 K e 160 K. . . . .	80
5.20	Derivada da impedância em função da temperatura para medidas feitas em 10kHz . . . . .	82
5.21	Derivada da impedância em função da temperatura para medidas feitas em 100kHz . . . . .	83
5.22	Modelo de Mott VRH . . . . .	86
5.23	Derivadas das curvas que expressam o modelo de Mott. . . . .	87

# Resumo

Inspirados por resultados que mostram grande capacidade de seleção de spins em sistemas quirais, produzimos, principalmente em forma de filmes, óxidos tipo perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  com conhecida estrutura magnética helicoidal. Foi usando método químico a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$  e ácido cítrico como reagentes precursores. Devido à complexidade de produção, a rota de fabricação foi detalhadamente explorada e descrita. Medidas de transporte eletrônico foram feitas aplicando correntes com frequências controladas para excitar o filme depositado. Foram encontrados dois mecanismos de transporte que aparentemente dependem da espessura da amostra, com uma possível transição perto de 700 nm. O mecanismo de transporte para temperaturas acima da transição magnética é mais sensível à frequência e à temperatura. Por outro lado, duas transições atribuídas a fases magnéticas foram encontradas em temperaturas ao redor de 105 K e 135 K. As temperaturas coincidem com as transições correspondentes à transição magnética helicoidal. Mediante o uso dos modelos de Mott e de Polarons pequenos conseguimos determinar duas fases magnéticas separadas por uma transição(crossover) que possivelmente seja antiferromagnética. Conclui-se que filmes da perovskita que apresentam transições correspondentes às reportadas como helicoidais, foram fabricados com sucesso.

# Abstract

Inspired by results that showed great ability of chiral systems to select spins in electronic transport, we produced films of  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  perovskite-type oxides that present helical magnetic structure. We used a chemical method starting from  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$  and citric acid as precursors. Due to the complexity of production, the manufacturing route has been extensively explored and described. Electronic transport measurements were made by applying currents with controlled frequencies to the deposited film. Two transport mechanisms were found. Apparently they depend on the thickness of the sample, with a possible transition near 700 nm. The transport mechanism for temperatures above the magnetic transition is more sensitive to both frequency and temperature. On the other hand, two transitions attributed to magnetic phases were found around the temperatures of 105 K and 135 K. The temperatures coincide with the transitions corresponding to the helical magnetic transition. Through the use of the Mott and small Polarons models we can determine two magnetic phases separated by a transition (crossover) that is possibly antiferromagnetic. It is concluded that films of the perovskite that present transitions corresponding to those reported as helical, were manufactured successfully.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

O magnetismo se tornou uma ferramenta muito importante na construção de novos dispositivos: usando materiais avançados e controlando seu comportamento magnético se consegue obter dispositivos com alta capacidade de armazenagem e uma velocidade de transferência relativamente alta. Porém, estes dispositivos ainda não têm a eficiência desejada devido à falta do completo controle dos diferentes tipos de transporte dependentes do spin do elétron. A seleção de spins é o processo responsável pelas propriedades especiais de transporte eletrônico que podem ser obtidos em qualquer das diversas situações que levam, entre outros, à Magnetorresistência Gigante ou similares [1].

Recentemente, se têm muito interesse no uso de correntes puras de spin. Isto significa que são geradas pelos elétrons de condução ou pela existência de excitações magnéticas (magnons) em meios com interações magnéticas. Estas correntes caracterizam-se pela ausência de dissipação de energia devido à ausência de transporte de carga, permitindo só um fluxo líquido de spin, portanto, podem estar presentes em isolantes magnéticos [3]. Correntes de spin podem ser geradas por excitações externas, como radiação eletromagnética na região de microondas (spin pumping), efeitos térmicos (efeito spin Seebeck, SSE). Particularmente o efeito spin Seebeck converte o calor em energia de spin eletrônico. Quando é aplicado um gradiente de temperatura na interface de um condutor elétrico e um imã, é gerada termicamente uma tensão de spin que injeta corrente de spin ao condutor. O interessante deste efeito é que também acontece com semicondutores e até em

isolantes. Entender este fenômeno permite uma geração versátil de correntes de spin a partir de calor.

A habilidade do controle das correntes com spins polarizados é o objetivo das pesquisas para o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos, aperfeiçoando os mesmos através de um aumento da polarização ( $P \rightarrow 100\%$  [4]). Conseguir dominar a seleção de spins é um passo enorme na implementação de dispositivos como, por exemplo, a "Racetrack Memory" [5], ou a criação de skyrmions para "carregar" a informação magnética. O grande empecilho a ser vencido neste tipo de tecnologia é que, para alcançar densidades de corrente de spin suficientemente grandes para mover uma região gravada magneticamente num nanofio, as correntes envolvidas são demasiado grandes.

A eficiência de seleção de spins em materiais ou dispositivos hoje disponíveis gira em torno de, no máximo, 35% [6]. Ou seja, a corrente total fluindo pelo dispositivo é da ordem de três vezes a densidade de corrente crítica de spins (totalmente polarizados) necessária para mover um domínio magnético, o que termina produzindo uma dissipação demasiado grande.

Recentemente, num estudo sobre a polarização de fotoelétrons que passam por uma "floresta" densa de DNA (em português, ADN – ácido desoxirribonucleico) [7], verificou-se que a capacidade de seleção deste gira em torno aos 60% o que diminuiria a dissipação associada à operação ideal. O importante no caso é que o filtro usado é o DNA, que não possui átomos magnéticos em sua estrutura, mas que se organiza em duplas-hélices que mostram quiralidade.

Motivados pelos resultados com DNA, além de resultados obtidos em nosso grupo no estudo de filmes de Terras Raras[8], neste trabalho obtivemos filmes de óxido de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  com estrutura magnética helicoidal. Além disso, usando métodos não convencionais, tais como análise do comportamento da condutividade usando uma faixa de frequências como fonte excitadora dos fenômenos magnéticos das amostras.

A escolha decorre, entre outros fatores, da possibilidade de controle dos parâmetros da hélice magnética formada na perovskita por meio do controle do conteúdo de oxigênio no material. Em virtude de tratar-se de um óxido que depende da "dopagem" por defi-

ciência de oxigênio, o método químico foi a via escolhida para chegar aos filmes acima referidos. Há uma ampla documentação descrevendo diversos métodos que chegam a esse resultado, inclusive com a possibilidade de obter epitaxial a partir de fase líquida. A ideia geral da rota química se baseia no uso de processos similares ao método Sol-Gel, que serve de base para muitos dispositivos ópticos e eletrônicos. O controle da "dopagem" por oxigênio é amplamente conhecida em nosso laboratório, foi desenvolvida para um fim similar nos óxidos supercondutores, onde o teor de oxigênio controla a transição normal-supercondutor[9, 10, 11].

Em poder dos filmes depositados, foi estudada a condutividade usando metais na função de contatos. Os contatos metálicos (que podem ser magnéticos ou não) permitem, entre outras coisas, estudar os filmes numa configuração de dispositivo CPP (Corrente Perpendicular ao Plano), formando uma estrutura similar a uma Junção Túnel Magnética (JTM). Em nosso trabalho foram usados apenas contatos de ouro (depositado sobre o substrato) e prata (na forma de uma tinta condutora cuja carga é Ag), já que o objetivo inicial foi de caracterizar os filmes por nós obtidos.

# Capítulo 2

## OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Determinar detalhadamente o processo de fabricação da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em forma de filmes sobre substrato condutor para assim poder estudar o fenômeno de transporte do material quando o fluxo das correntes eléctricas são dirigidas perpendicularmente ao plano do filme influenciando, de este jeito, no carácter helicoidal do material e assim poder manipular a polarização dos spins da perovskita.

### 2.2 Objetivos específicos

- Obter o composto tipo perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em pó usando reação em estado sólido e tratamento térmico a partir dos reagentes precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrCO}_3$ . Caracterizar a magnetização de esta amostra em função da temperatura para determinar as temperaturas de transição das fases magnéticas.
- Obter uma solução líquida usando método químico a partir dos reagentes precursores  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCO}_3$  e ácido cítrico. Esta solução é usada para depositar filmes de perovskita.
- Fabricar filmes de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , de diferentes espessuras, a partir da solução

líquida que contem os reagentes precursores usando, para a deposição o método de spin-coating e, para a transformação no produto desejado, tratamento térmico.

- Usar um substrato com superfície condutora não magnética que atenda aos requisitos necessários para suportar a temperatura de reação dos reagentes precursores depositados, sem reagir entre os átomos do substrato e os reagentes precursores ou os filmes de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  obtida, sem impurezas externas.
- Analisar o comportamento cinético da reação para determinar a temperatura mínima de transformação dos reagentes precursores da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  e, de este jeito, gerar menor impacto da temperatura sobre o substrato.
- Corroborar estruturalmente la obtenção da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  e determinar a espessura dos filmes depositados no substrato.
- Excitar o filme da perovskita aplicando diferentes configurações de correntes em uma faixa de frequências entre 200 Hz e 120 kHz, e temperaturas entre 84 K e 300 K para obter resposta no comportamento resistivo das amostras e correlacionar estas com sua natureza magnética em diferentes faixas de temperatura. Do mesmo jeito localizar transições correspondentes ás mudanças de fases magnéticas do material.

## Capítulo 3

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O transporte de informação usando propriedades dos materiais foi um dos fatos científicos mais importantes para aplicações envolvendo dispositivos de armazenamento e leitura de dados. Porém, a eficiência do transporte polarizado (em termos de corrente útil com spin definido) ainda é pequena e com muitas dificuldades experimentais por superar. Uma melhora na eficiência do transporte polarizado pode ser conseguida melhorando também a textura dos materiais estrutural e superficialmente, eliminando ou adicionando defeitos que intervêm na mobilidade[12]. materiais com alta qualidade são desenvolvidos usando métodos e equipamentos que conseguem obter alta uniformidade, otimizando o transporte através deles [13]. Porém, nem todos os defeitos no material podem ser eliminados, dificultando o transporte dos portadores através do material. A procura por materiais cada vez mais perfeitos é objeto de muitas pesquisas como solução ao problema de transporte [14, 15, 16].

Uma das alternativas é transportar a energia (informação) usando texturas topológicas de spins altamente estáveis chamadas *skyrmions magnéticos*. Os Skyrmions magnéticos são quase-partículas com tamanho nanométrico, gerados por diferentes configurações magnéticas. O eficiente acoplamento giromagnético, a estabilidade topológica e o pequeno tamanho faz que o skyrmion seja um bom candidato para ser usado em dispositivos de ultra alta capacidade de armazenamento e transporte spintrônico [17]. Pequenas correntes elétricas polarizadas são capazes de movimentar os skyrmions através do material

sem perder sua configuração, nem a informação que nele se transporta, ao passar pelos defeitos ou impurezas do material [18]. Experimentalmente os skyrmions foram observados em materiais magnéticos quirais, como o MnSi, usando espalhamento de nêutrons, microscopia eletrônica de transmissão de Lorentz e efeito Hall topológico [19].

As interações e comportamentos (magnéticos e estruturais) peculiares entre os átomos conduzem às texturas magnéticas mencionadas acima. Neste capítulo abordaremos aspectos importantes do comportamento dos spins dos átomos e a interação com sua vizinhança. Abordaremos características magnetorresistivas de diversos materiais e a mudança deste comportamento quando muda sua estrutura.

### 3.1 Frustração magnética

Em materiais com frustração magnética, os spins, mediante interações de troca que não podem ser simultaneamente satisfeitas, dão lugar a uma degenerescência do estado fundamental do sistema. Este fato pode levar a propriedades magnéticas interessantes. O fenômeno se observou primeiramente em antiferromagnetos com incompatibilidades na simetria de redes triangulares, onde a frustração é essencialmente de origem geométrica e, assim, o fenômeno também pode ser descrito como frustração geométrica.

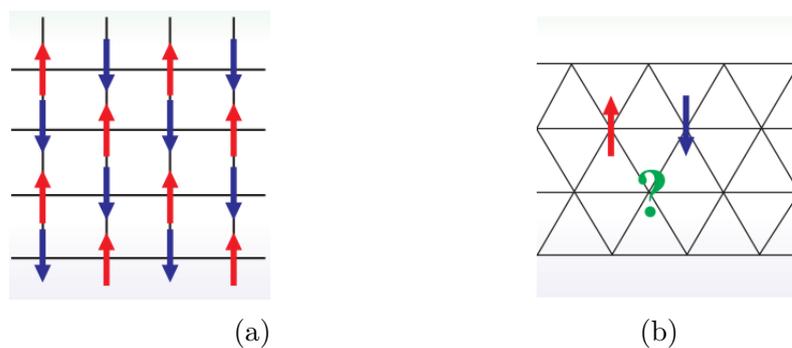


Figura 3.1: Em um sistema geometricamente frustrado, a geometria da rede impossibilita respeitar todas as interações mútuas. a) Em um antiferromagneto não frustrado, cada spin pode estar alinhado antiparalelamente a cada um de seus vizinhos mais próximos. b) Em uma rede triangular, três spins vizinhos não podem ser alinhados antiparalelamente, de modo que o sistema seja frustrado.

Na figura 3.1a está representada uma rede onde o sistema não têm frustração antiferromagnética e, assim, todos os spins estão ordenados antiparalelamente em relação aos seus vizinhos mais próximos. O triângulo antiferromagnético da figura 3.1b é o caso mais simples no qual se gera conflito entre a geometria do espaço ocupado por um conjunto de graus de liberdade e as correlações locais favorecidas por suas interações.

Existem condições necessárias para que ocorra a frustração geométrica, mas estas não são suficientes quando agem de forma independente. Em uma destas condições, a frustração só acontece se pelo menos algum dos mecanismos de interação (troca) é antiferromagnético. Para estruturas frustradas com ordem antiferromagnética seria preciso um número ímpar de interações de spin, mas esta condição também não é suficiente, pois é possível minimizar a energia com uma ordem helicoidal de spins com um único estado fundamental de energia, evitando um estado de frustração[20].

Por exemplo, em sistemas de redes triangulares, onde os vizinhos mais próximos interagem de maneira a favorecer os spins antiparalelos. Mas, num triângulo, os três spins não podem estar antiparalelos entre si. Então, num triângulo de spins (que podem ser  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ), podemos ter dois estados do triângulo mantendo a simetria e, assim, dar origem a seis possíveis estados fundamentais para um triângulo em duas dimensões; a figura 3.2 mostra estas configurações [21].

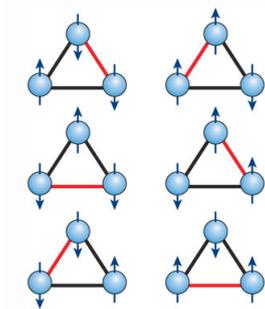


Figura 3.2: configuração triangular de estados de spins.

Muitos outros exemplos de frustração magnética e as propriedades interessantes que derivam destes arranjos existem e formam toda uma área ativa de pesquisa intimamente ligada aos estudos de ordem e desordem.

## 3.2 Interações de Dzyaloshinskii-Moriya em sistemas assimétricos não convencionais

A interação de troca assimétrica é conhecida como interação de Dzyaloshinskii-Moriya[22, 23]. Esta interação é induzida quando a simetria do sistema é quebrada. A simetria pode ser quebrada nas redes, nas superfícies ou nas interfaces de filmes magnéticos.

Entendemos a interação spin-órbita como a interação entre o momento de dipolo magnético do spin eletrônico e o campo magnético interno de um átomo, gerado pelo estado orbital do elétron. Se o potencial cristalino  $V(\mathbf{r})$  tem simetria de inversão, então  $V(\mathbf{r})=V(-\mathbf{r})$  e a interação spin-órbita deve ser nula e não produz nenhum efeito na estrutura eletrônica. Mas, se esse potencial apresenta quebra de simetria de inversão,  $V(\mathbf{r})\neq V(-\mathbf{r})$ , então o acoplamento spin-órbita quebra a dupla degenerescência dos níveis de energia, produzindo uma inversão assimétrica mesmo na ausência de campo magnético externo[24, 25].

A interação de Dzyaloshinskii-Moriya surge do acoplamento spin-orbita dos elétrons em um sistema com inversão assimétrica. A equação 3.1 representa a interação de troca magnética total entre os spins dos elétrons mais próximos  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$ . A orientação do vetor de Dzyaloshinskii-Moriya,  $\mathbf{D}_{ij}$ , define a assimetria do sistema. Quando o vetor  $\mathbf{D}_{ij}=0$  o sistema é simétrico. Esta simetria pode ser quebrada em diferentes direções levando à condição de interação de Dzyaloshinskii-Moriya:

$$H_{DM} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3.1)$$

Por outro lado, as interações de troca dipolares tendem alinhar os spins vizinhos produzindo pequenas regiões magnetizadas chamadas *domínios magnéticos* e as consequentes *paredes de domínio*. Em sistemas de filmes finos, existem dois tipos de paredes de domínio: as paredes de Bloch, onde os spins têm uma rotação em um eixo paralelo ou antiparalelo à parede de domínio, semelhante a uma espiral helicoidal, e as paredes de Néel, as quais têm spins rotando como uma espiral cicloidial. Se a rotação das espirais magnéticas vão em um único sentido ao longo de todas as paredes de domínio, então a ordem magnética

do filme corresponde a um sistema quiral. Caso se tenha que, no sistema de paredes de domínio, os dois sentidos de rotação das espirais estejam presentes, então o sistema não é considerado quiral[26].

### 3.3 Helimagnetismo

Uma consequência da minimização da energia no estado de frustração de spin é a quiralidade, que está esquematizada na figura 3.3a. Se a interação de troca têm a mesma magnitude nas três ligações, a configuração de spin em seu estado fundamental (onde os spins formam um ângulo de  $120^\circ$  com seus vizinhos mais próximos) podem mostrar duas configurações possíveis, dependendo se a estrutura dos spins não colineares estão em sentido direito ( $+$ ) ou esquerdo ( $-$ ) [27], que correspondem aos dois sentidos de rotação em torno do eixo de simetria.

A situação descrita acima é a mesma num arranjo de átomos onde se pode ver o fenômeno tridimensionalmente, obtendo uma inclinação do vetor da magnetização da sub-rede em cada camada de átomos empilhados. Um processo de degenerescência similar pode conduzir à condição magnética chamada *helimagnetismo*, onde os momentos magnéticos individuais formam uma curva helicoidal varrendo paulatinamente os  $360^\circ$  sobre o eixo da mesma, ao longo de um número (nem sempre inteiro!) de planos atômicos do material. Estas hélices ou helicoides são orientadas (quiralidade) à direita ou esquerda, como se vê na figura 3.3b. Cabe uma observação: o passo de uma helicoides formada por spins não necessariamente "escala" com os parâmetros de rede. Se este é o caso, trata-se de ordem incomensurável.

Entre os exemplos de materiais com comportamento helimagnético estão algumas terras raras, como Ho, Dy e Tb, assim como vários óxidos. A interação entre os momentos magnéticos é de longo alcance, do tipo Ruderman–Kittel–Kasuya–Yoshida (RKKY), que decresce com  $1/r^3$  e oscila entre os vizinhos mais próximos e os segundos vizinhos (numa primeira aproximação).

Estruturas ferromagnéticas em forma de empilhamento triangular têm se revelado o melhor modelo para estudos. Diep [28] simulou um modelo helimagnético com competição

entre interações antiferromagnéticas dos primeiros e os segundos vizinhos em uma rede tetragonal de corpo centrado em condições de contorno periódicas na fronteira do cristal. Neste modelo, a inclinação da hélice da espiral magnética depende da temperatura e não se consegue comparar com a hélice da rede subsequente do empilhamento porque as condições de contorno são impostas, causando desajustes ao redor da temperatura crítica  $T_C$  e desestabilizando a estrutura helicoidal. Isto pode ter um efeito significativo na transição de fase, sobretudo quando o tamanho da rede não é suficientemente grande em comparação ao passo da espiral[27]. Como resultado, em certos casos, tendo controle da espessura do material pode-se manipular o passo da helicoides[29]. A textura helicoidal é determinada principalmente por difração de neutrons[30], mas também se conseguiu identificar esta textura com espectroscopia de fotoemissão associado à espectroscopia de varredura por tunelamento [31], "transient spin-grating"[32], espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo [33] e, também, a frustração de spin se manifesta em curvas de calor específico atribuídas à helicidade dos momentos [34].

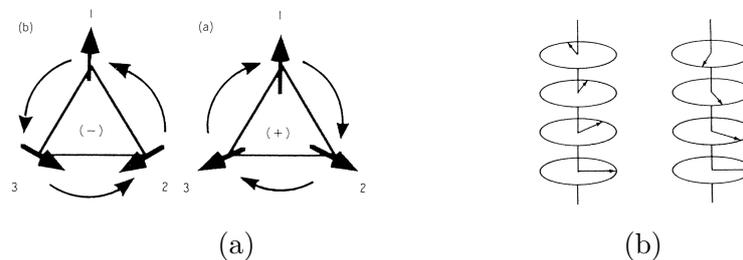


Figura 3.3: a) Configuração do estado fundamental do spin de três vetores de spin formando um triângulo acoplado antiferromagneticamente. b) Quiralidade no estado ordenado helimagnético.

### 3.4 Skyrmions Magnéticos

As interações de Dzyaloshinskii-Moriya são as responsáveis por gerar skyrmions magnéticos em alguns materiais magnéticos não-centrosimétricos como  $\text{MnSi}(\text{Fe}, \text{Co})$ ,  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Ge}$ ,  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  e  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.97}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$  [35]. As interações de Dzyaloshinskii-Moriya estão presentes em sistemas magnéticos que não têm total simetria de inversão. A assimetria de

inversão pode estar presente no sistema magnético devido a uma rede cristalina não-centrosimétrica ou nas interfaces de diferentes materiais. Os materiais helicoidais magnéticos são consequência da assimetria das redes cristalinas não-centrosimétricas que são compostas de spins frustrados pelas interações de suas vizinhanças.

Os skyrmions magnéticos são constituídos de conjuntos de spins orientados em diferentes direções sobre a superfície de uma esfera correspondendo a uma invariante topológica, possibilitando ao skyrmion ter uma estabilidade topológica. Os skyrmions podem se encontrar em ferromagnetos quânticos Hall, monocamadas ferromagnéticas, cristais líquidos e materiais magnéticos com redes quirais.

Para a formação dos skyrmions, o mecanismo predominante é a competição entre a interação de Dzyaloshinskii–Moriya e a interação de troca ferromagnética. Em ferromagnetos com redes quirais sem simetria de inversão espacial, a interação de Dzyaloshinskii–Moriya, originada do acoplamento spin-orbita relativístico, é de caráter finito. A equação 3.2 representa o modelo de spin contínuo da interação Dzyaloshinskii–Moriya.

$$H_{DM} \propto \int d\mathbf{r} \mathbf{M} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) \quad (3.2)$$

onde  $\mathbf{M}$  é o vetor clássico da magnetização. Esta interação é favorável só para um alinhamento de uma magnetização rotacional com angulo de  $90^\circ$ , que estabelece uma competição com a interação de troca ferromagnética que favorece um alinhamento de spin co-linear. Na ausência de um campo magnético externo, esta competição gera uma ordem de spin helicoidal com um angulo de giro uniforme mas, aplicando um pequeno campo magnético externo, os Skyirmions aparecem como textura de spins topológicos num plano normal ao campo magnético aplicado. A magnetização na periferia é paralela ao campo aplicado e anti-paralela no centro do skyrmion num plano. Os skyrmions frequentemente se organizam, formando redes hexagonais para gerar os chamados "cristais de skyrmions".

Outro mecanismo interessante na formação de skyrmions é a competição entre a interação de dipolo magnético e a anisotropia em um eixo preferencial. Em filmes finos ferromagnéticos, com anisotropia no eixo perpendicular ao plano, a anisotropia favorece a magnetização fora do plano, enquanto que a interação do dipolo magnético de longo al-

cance favorece a magnetização no plano. A competição entre estes dois fenômenos geram skyrmions no plano do filme ferromagnético.

### 3.5 Terras raras

As terras raras são um grupo muito interessante dos elementos da tabela periódica. Em sua maioria têm três elétrons na banda de condução e, quando o número atômico aumenta, a camada interna 4f é gradualmente completada.

A maioria destes metais tem comportamento paramagnético à temperatura ambiente. Gd e Tb têm uma temperatura de Curie de 289 K e 230 K, respectivamente. Dy, Ho, Er e Tm exibem um comportamento antiferromagnético e, com a redução da temperatura, passam a ferromagnéticos. Ce, Nd e Sm, por outro lado, se tornam antiferromagnéticos em temperaturas abaixo de 10 K.

As propriedades magnéticas desses materiais são devidas principalmente aos elétrons na camada incompleta. O momento magnético de cada átomo é determinado pelo número de elétrons na camada 4f, como ditado pelo acoplamento de Russell-Saunders. A camada 4f de cada íon está rodeada pelas camadas 5s e 5p; em consequência, aparece um efeito de troca entre seus vizinhos mais próximos.

Um mecanismo importante de troca é por via de elétrons de condução. Um elétron interage primeiramente com a camada de elétrons 4f de um íon pelo efeito eletrostático coulombiano. Isto promove um alinhamento do spin do elétron de condução, seja paralelo ou antiparalelo, com o spin do íon. À medida que o elétron se desloca no cristal, também interage com outros íons e, assim, dá origem a uma força que tende a alinhar todos os íons no cristal, levando ao caráter ferro ou antiferromagnético (vide RKKY).

### 3.6 Perovskitas

As perovskitas tipo manganitas, como  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$  e  $\text{NdMnO}_3$ , são isolantes em todas as temperaturas que a fase é estável e sofrem uma transição antiferromagnética em baixas temperaturas. A ordem antiferromagnética é de tipo-A (ver figura 3.4b), quando

as camadas adjacentes ab estão alinhadas antiferromagneticamente no eixo  $c$ . O comportamento isolante dos elementos iniciais, assim como a interação magnética anisotrópica está relacionada à sua estrutura, assim como a distorção de Jahn–Teller[36] ao redor dos íons  $Mn^{3+}$ . O catión afeta a distorção Jahn–Teller, em particular o modo de distorção  $Q_2$ , que dá origem a comprimentos grandes e pequenos das ligações Mn-O, levando a uma interação de troca anisotrópica. A eliminação da distorção Jahn-Teller reduz a interação antiferromagnética até destruir a ordem.

Na composição  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ , a mistura das valências  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  pode exibir ordem magnética, ordem de carga e ordem orbital. Alguns dos ordenamentos mais simples para o cation estão na figura 3.4, que representa um material ferromagnético ou quatro antiferromagnéticos dos tipos A, C, G e CE. A rede magnética para  $x=1$  corresponde ao tipo G e, em  $x = 0$ , à ordem antiferromagnética tipo A; os outros tipos aparecem em variando a composição  $x$ . [37].

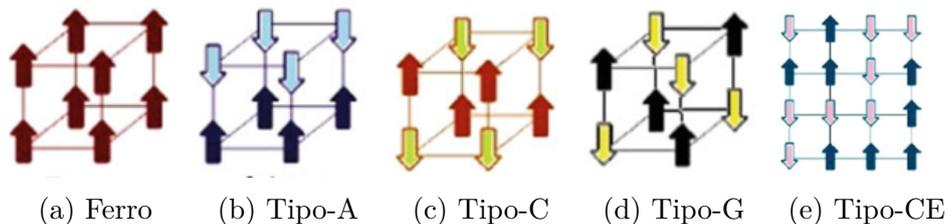


Figura 3.4: Representação esquemática de diferentes tipos de ordem magnética em antiferromagnetos

### 3.6.1 $SrFeO_{3-\delta}$

Estruturalmente, esta perovskita estequiométrica têm uma estrutura cúbica (figura 3.5). São reportadas estruturas tetragonais com parâmetros de rede de 3,867 e 3,86 Å para  $a$  e  $c$  respectivamente, com um tamanho de cristalito entre 162 nm e 230 nm obtido por uma rota aquosa [38] para um composto não estequiométrico.

O  $SrFeO_3$  apresenta uma estrutura antiferromagnética helicoidal abaixo da temperatura de 134 K devido à sua configuração eletrônica  $3d^4$ , que dá um estado de alto spin com  $S = 2$ . Por outro lado, também apresenta uma MR negativa de  $\sim 25\%$  ao redor dos 55

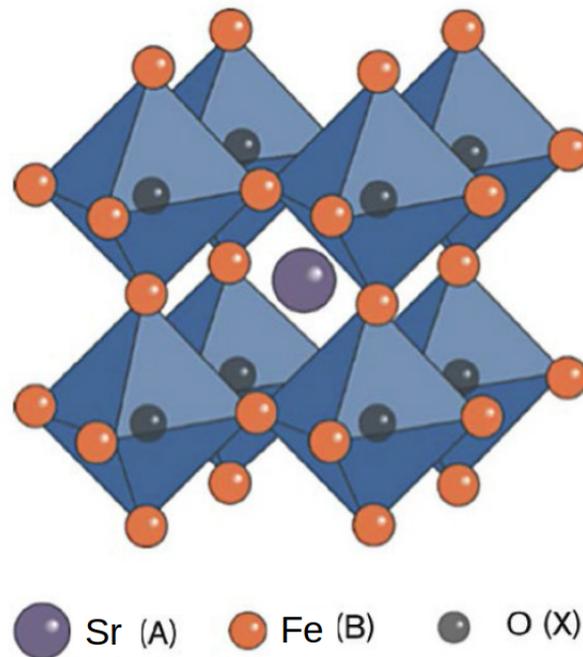


Figura 3.5: Estrutura cúbica da perovskita estequiométrica  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  com  $\delta = 0$ .

K, deslocando seu comportamento em direção a temperaturas mais altas com a presença de um campo magnético de 9 T [39]. As amostras são usualmente feitas em altas pressão e temperatura, mostrando alta estabilidade em temperatura ambiente em consequência da ligação linear do íon isoeletrônico  $\text{Fe}^{4+} - \text{O} - \text{Fe}^{4+}$ , que estabiliza as amplas bandas de condução. [40, 41].

O  $\text{SrFeO}_3$  têm uma desproporção de carga de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{5+}$  quando a densidade de elétrons de valência é modificada pela substituição do Sr ou pela deficiência na estequiometria do oxigênio. [41]

O íon  $\text{Fe}^{4+}$  é isoeletrônico (sem considerar o efeito Jahn-Teller), mantendo seu caráter metálico em todas as temperaturas; ele têm três estados disponíveis no nível  $t_{2g}$  e um no nível  $e_g$  vindos do campo cristalino gerado pelos octaedros de oxigênios ao seu redor. O composto tem uma estrutura eletrônica similar às manganitas, mas suas propriedades eletrônicas são diferentes pela pronunciada hibridização entre a ligação metálica e os orbitais do oxigênio na perovskita.

A deficiência de oxigênio faz com que suas estruturas e características magnetorresis-

tivas mudem em diferentes fases. A perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  estequiométrica ( $x = 0$ ), têm uma fase estrutural cúbica, enquanto que o composto  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $x = 0,125$ ) tem estrutura tetragonal e o  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  ( $x = 0,25$ ) apresenta estrutura ortorrômbica.

O composto  $\text{SrFeO}_{2,95}$  mostra uma transição metal-isolante ao redor de 65 K. Neste composto se consegue modular esta transição aplicando campos magnéticos sobre as amostras, **é observada magnetorresistência em 50 K** [42]. Nesta composição também se encontra uma temperatura de transição antiferromagnética em 107 K[43].

A fase  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $x = 0,125$ ) tem uma ordem antiferromagnética perto dos 70 K e sua resistividade aumenta quando a temperatura está diminuindo. Agora para uma deficiência de oxigênio maior, como no composto  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  ( $x = 0,25$ ), aparece uma fase antiferromagnética abaixo dos 240 K e uma resistividade de característica semicondutora.

Um campo magnético aplicado também revela uma MR negativa com origem física diferente[44]. Com  $x = 0,19$  se observa uma MR positiva em baixas temperaturas e, para o  $\text{SrFeO}_3$  estequiométrico, na faixa de temperaturas ao redor de 55 K, onde ficam as anomalias da resistividade e susceptibilidade, não se observam mudanças no estado de carga, sugerindo que aquela anomalia é produzida por um reordenamento dos momentos do  $\text{Fe}^{4+}$ . O composto com deficiência de oxigênio, por outro lado, têm um estado que, segundo a técnica de Mössbauer, corresponde a uma carga efetiva de  $\text{Fe}^{3,5+}$ [45].

O  $\text{SrFeO}_3$ , assim como outros compostos, como  $\text{SrCoO}_3$ , têm uma energia de transferência de carga negativa pois os elétrons itinerantes tendem a se transferir dos orbitais  $O$   $2P$  aos  $\text{Fe } 3d e_g$ .

### 3.7 Fenômenos de transporte de carga dependente de spin.

Para melhor entender os fenômenos de transporte que ocorrem ao promover a corrente elétrica necessária para medir as propriedades de magnetotransporte nas perovskitas ligadas a metais, em especial aos ferromagnéticos, fazemos uma breve explanação das propriedades mais marcantes destes metais, já que estas características permitirão a montagem e

funcionamento dos dispositivos.

### 3.7.1 Transporte de spin em metais ferromagnéticos

A principal característica dos metais ferromagnéticos (MF) é sua magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ). Um material ferromagnético se divide em domínios magnéticos pela minimização energética, com a soma de todas as magnetizações dos domínios individuais resultando na magnetização global da amostra para cada campo aplicado. Aqui, os momentos magnéticos de uma fração relativamente grande dos elétrons de condução se alinham espontaneamente ao longo de uma direção comum. Esta característica é importante no desenvolvimento de novos materiais, tais como estruturas ferromagnéticas com estados de magnetização bi-estável. Para exemplificar, imaginamos um filme fino (tipicamente entre 2 nm e 20 nm) de um metal de transição ferromagnético, como se observa na figura 3.6a. Quando o filme tem uma anisotropia de magnetização uniaxial, o estado bi-estável é correspondente ao vetor  $\mathbf{M}$  orientado à direita ou à esquerda no plano do filme.

Na curva de histerese da figura 3.6b, os estados bi-estáveis se mostram com os dois valores remanentes  $\pm M_r$ . Esta configuração se pode associar a valores binários "0" e "1" que assim podemos associar com dispositivos de armazenagem de informação. Este sistema funciona como um *switch* que podem ser incorporados na estrutura de dispositivos tais como válvulas de spin ou junções magnéticas de tunelamento. Neste enfoque, levamos em conta as propriedades de equilíbrio magnético dos filmes e o transporte de elétrons de condução dependentes de spin.

Os elétrons de condução de spin polarizado podem ser usados para portar informação do estado magnético do filme ferromagnético. Esta informação tem que ser de caráter não destrutivo para viabilizar seu uso em dispositivos, e deve ser convertida em um sinal eletrônico como corrente ou tensão.

Num metal de transição ferromagnético, o transporte eletrônico acontece pelo desdobramento da banda 3d em subníveis, o que permite a troca de elétrons de condução com energia térmica  $k_B T$  próximo do nível de Fermi, onde  $k_B$  corresponde à constante de

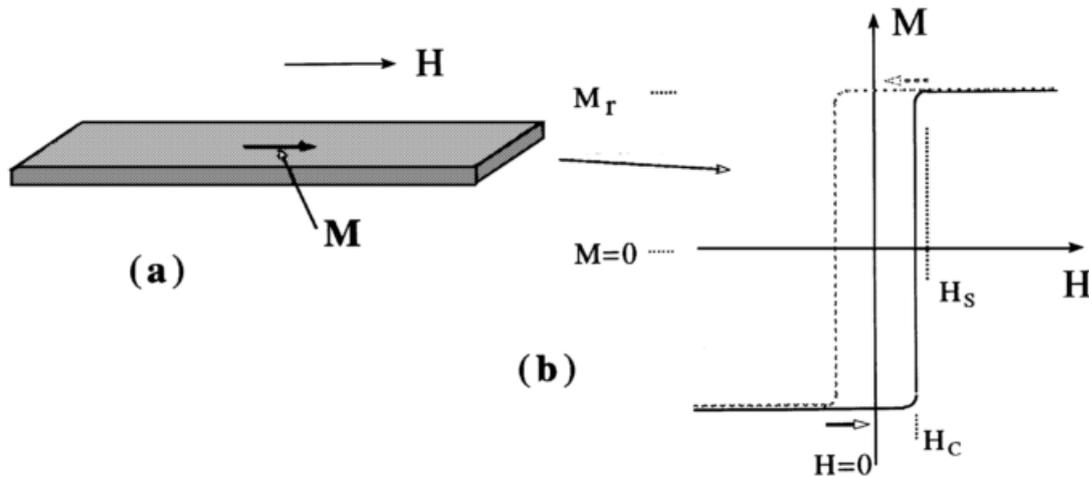


Figura 3.6: magnetização uniaxial, o estado bi-estável num filme fino e sua curva de histerese correspondente.

Boltzmann. Os metais ferromagnéticos mais comuns, como Fe, Ni e Co, devido à banda 3d assimétrica, deixa spins desemparelhados e produz o desdobramento desta banda em sub-bandas. *O espalhamento dependente de spin nestes materiais produz, assim, polarizações. Isto corresponde ao modelo do elétron itinerante dos metais ferromagnéticos, que define o conceito de corrente elétrica nestes materiais.* A figura 3.7a representa a configuração dos estados disponíveis para os spins up e down. O modelo de transporte de elétrons e de spin em metais ferromagnéticos em *bulk* é representado pelas figuras 3.7a e 3.7, onde os elétrons itinerantes se deslocam até os estados disponíveis quando a configuração magnética é paralela ou antiparalela (figura 3.7c).

Calculando a densidade de estados dos elétrons itinerantes na banda degenerada "d" dos metais de transição ferromagnéticos, Mott (equação 3.3) expressou a polarização líquida de spins dos portadores de carga numa corrente elétrica em um metal ferromagnético com a equação 3.3.

$$P = \frac{J_{\downarrow} - J_{\uparrow}}{J_{\downarrow} + J_{\uparrow}} \neq 0 \quad (3.3)$$

Onde  $J_{\downarrow}$  e  $J_{\uparrow}$  são as densidades de corrente dos portadores de carga nas sub-bandas de spin *up* e spin *down*, respectivamente. Usando a equação 3.4 a polarização líquida pode

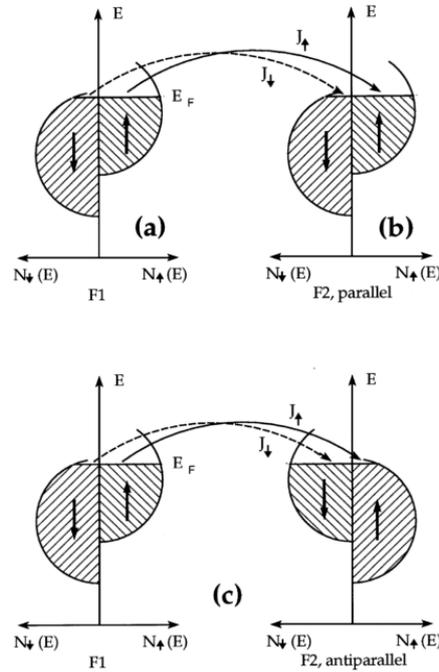


Figura 3.7: Transporte de portadores de carga (corrente) dotada de spin em um sistema configurado paralelamente a) e b), e antiparalelamente c).

ser escrita em termos da resistividade[46].

$$P = \frac{\rho_{0\downarrow} - \rho_{0\uparrow}}{\rho_{0\downarrow} + \rho_{0\uparrow}} \quad (3.4)$$

Seguindo as ideias de Mott, Fert e Campbell [47, 48, 49, 50, 51], fizeram estudos das propriedades de transporte baseadas em ligas ferromagnéticas de Fe e Ni, que foram explicadas supondo a condução em paralelo por *spin up* e *spin down*. Esta descrição ficou conhecida como o "modelo de duas correntes". Em primeira aproximação considera as correntes paralelas e independentes, sem inversão ou mistura de spin. Em segunda aproximação se consideram também a mistura de spins/inversões.

### 3.7.2 Transporte em óxidos

Há um interesse muito grande pelo estudo dos óxidos por causa de sua extensa gama de propriedades associadas à condução eletrônica gerada por sua ligação oxigênio-cátion.

Compostos com orbital de valência completamente cheio podem ser isolantes com sua banda de condução longe do nível de Fermi. Uma dopagem dos óxidos isolantes com terras raras pode, por exemplo, gerar compostos com propriedades de luminescência interessantes. Compostos com o orbital de valência completo, mas com seus cátions com eletronegatividade relativamente alta podem resultar em materiais semicondutores com portadores de alta mobilidade, materiais com alta condutividade e comportamento metálico como  $\text{SrRuO}_3$ , ou até supercondutores como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  podem ser produzidos por óxidos com íons de metais de transição [52].

A condução eletrônica em óxidos com magnetismo espontâneo pode ser entendida em termos de espalhamento de quase-partículas chamadas "polarons", esquematizados na figura 3.8. Os polarons são uma consequência da interação dinâmica entre a rede e o elétron. Esta interação implica que, quando um elétron se movimenta através de um cristal, o estado de polarização do elétron pode se movimentar junto com ele [53]. Os elétrons de condução dos cristais podem, em princípio, ocupar sítios equivalentes. Uma competição entre as interações que quebram simetrias e as que tentam conservá-la definem a dinâmica de transporte dos portadores. A mobilidade do elétron diminui com a polarização induzida na rede até chegar a um estado de auto-localização (self-localization) e, desta forma, a simetria de translação é quebrada [54].

A descrição destes divide-se em dois tipos de polarons, grandes e pequenos. Um polaron grande tem tamanho maior que o parâmetro da rede do cristal, sua massa efetiva é levemente maior e se desloca em uma banda, enquanto que os polarons pequenos se (auto)localizam perto do íon. Com o aumento da temperatura, o elétron se movimenta de um sítio localizado até o seguinte por ativação térmica; em baixas temperaturas ele se move lentamente por efeito túnel através do cristal [55].

Polarons pequenos foram observados em uma variedade de compostos, incluindo óxidos com comportamento metálico e semicondutores [56].

Numa primeira aproximação para a migração dos portadores, a energia fundamental relativa ao estado inicial é representada como um ponto sela, tal como ilustrado na figura 3.9. Se o estado inicial e estado final são simétricos e não têm complicações tais como

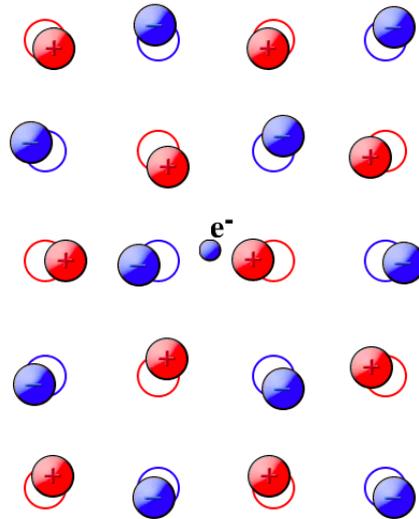


Figura 3.8: Esquematização dos polarons numa rede

mudança de estados de carga, então o portador que se movimenta está localizado na metade de sua trajetória enquanto os outros íons são relaxados. A energia do ponto sela mencionado é relacionado à dinâmica da difusão clássica do íon.

Na migração de pequenos polarons deve ser considerada uma componente quântica. Analogamente ao ponto sela do modelo clássico da figura(3.9), os sítios coincidentes da rede devida às flutuações térmicas onde há distorção da menor energia na qual os portadores têm energias iguais nos estados iniciais ou finais provocando tunelamento dos elétrons[57].

Em óxidos tipo perovskitas os portadores de carga estão no limite da formação de pequenos polarons. Dito de outra maneira, os elétrons estão auto-localizados em um comprimento determinado pela ligação[54]. Muitas outras formas de condução em óxidos foram propostas ao longo dos anos em que se vem estudando materiais deste tipo. Não raro encontramos situações onde cada processo de condução está associado a algum tipo de ordem e, assim, produzem resultados que podem servir para caracterizar materiais, fases e arranjos.

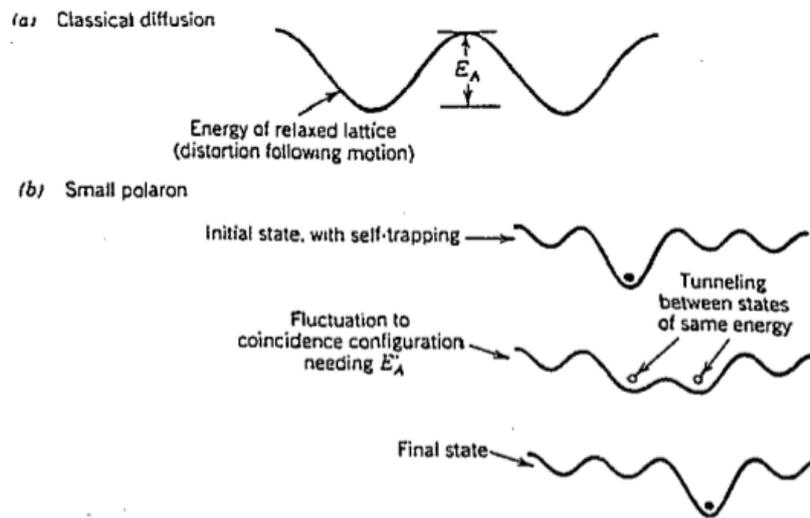


Figura 3.9: a) Difusão clássica, com a rede relaxada nas proximidades da partícula em movimento entre dois estados acessíveis com uma energia de ativação  $E_A$ . b) Movimento de pequenos polarons. Há uma flutuação térmica de um estado auto-localizado inicial até uma configuração equivalente, onde pode haver tunelamento entre os dois estados com energias próximas em sítios adjacentes.

### 3.7.3 Magnetorresistência gigante em metais

Mais do que uma simples descoberta, este novo ramo do magnetismo despertou a ciência e a tecnologia para o uso de propriedades magnéticas susceptíveis ao controle externo de parâmetros e das suas conseqüentes repercussões em nossas vidas. Primeiro resultado prático da nanotecnologia com impacto econômico de grandes proporções, este tema, agraciado com o Prêmio Nobel de Física de 2007, voltou a focar o interesse científico/tecnológico sobre os processos de condução eletrônica e sua relação com as estruturas magnéticas resultantes da manipulação, que se tornou possível mediante métodos inovadores de produção. A magnetorresistência gigante (MRG) é um fenômeno onde se observa uma mudança significativa da resistividade frente à aplicação de um campo magnético (que é a definição de magnetorresistência). Este efeito foi descoberto em nanoestruturas magnéticas com uma configuração de filmes empilhados intercalando em camadas magnéticas e não magnéticas tipo sanduíche (sejam multicamadas ou apenas um "sanduíche") e apre-

sentam valores grandes em comparação com a magnetorresistência (MR) de cada camada magnética individual que forma o sistema.

A figura 3.10 esquematiza uma representação simples do transporte de elétrons num sistema de multicamadas magnéticas. No circuito da figura são considerados elétrons que viajam entre duas regiões metálicas ferromagnéticas separadas por uma região metálica não magnética. Quando os momentos magnéticos macroscópicos das regiões ferromagnéticas separadas por um filme condutor (não magnético) estão configurados paralelamente (3.10a), a passagem da corrente é permitida com baixa resistência devido ao acoplamento dos spins polarizados nas densidades de estado permitidas. No entanto, quando as regiões ferromagnéticas têm configuração antiparalela (3.10b), a resistência à passagem da corrente pode ser alta, porque os spins que podem se mover facilmente da primeira região ferromagnética até a região não magnética, não podem continuar seu percurso através da segunda região ferromagnética (que têm orientação antiparalela), pois "não há" estados disponíveis no nível de Fermi com seu spin. Este efeito é especialmente eficiente nas interfaces, e cada interface atua, assim, como um filtro de spin. Então "só uma orientação de spin atravessa a dita interface", ou seja, a habilidade de definir a magnetização de uma das regiões ferromagnéticas para configurá-la paralela ou antiparalelamente à outra significa controlar uma mudança significativa na resistência total do sistema.

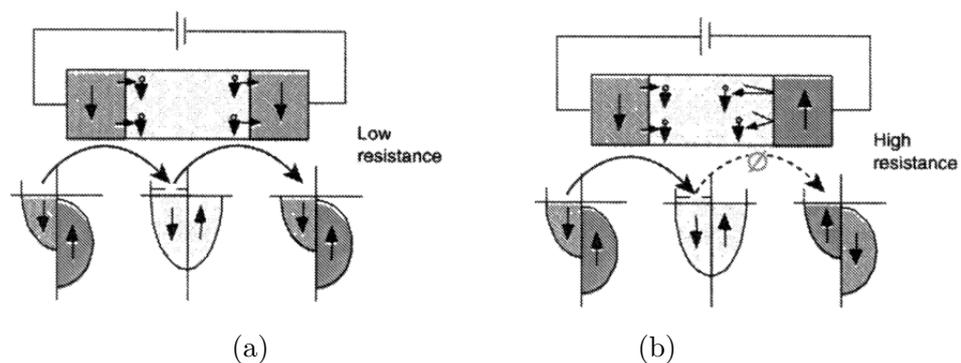


Figura 3.10: Representação esquemática de um efeito de válvula de spin para dois filmes com configuração a) paralela e b) antiparalela, separados por um material não magnético

Este efeito foi reportado pela primeira vez por Baibich e colaboradores [1] em uma super-rede de (001)Fe/(001)Cr onde encontraram uma mudança consideravelmente grande

da resistividade do sistema quando este foi submetido a um campo magnético de saturação. A magnetização está no plano das camadas e se encontrou um acoplamento antiferromagnético significativo quando a espessura do filme ("separador") de Cr era menor que 30 Å [58, 59]. O acoplamento antiferromagnético aumenta quando a espessura do filme de Cr diminui até chegar a uma condição de alinhamento. Quando esta condição se mantém, há uma função periódica de acoplamentos ferro ou antiferromagnéticos dependendo da espessura do filme usado como "separador" entre as regiões magnéticas próximas.

Na figura 3.11 podemos ver como a resistência decresce com a aplicação de um campo magnético, para diferentes espessuras do filme de Cr. Pode-se ver que, quando o acoplamento é mais fortemente antiferromagnético, a magnetorresistência também aumenta. Dito de outra forma, para acoplamentos antiferromagnéticos grandes é preciso campos magnéticos grandes para conseguir vencer o acoplamento antiferromagnético e alinhar ferromagneticamente as camadas adjacentes, e assim evidenciar o efeito da chamada magnetorresistência gigante.

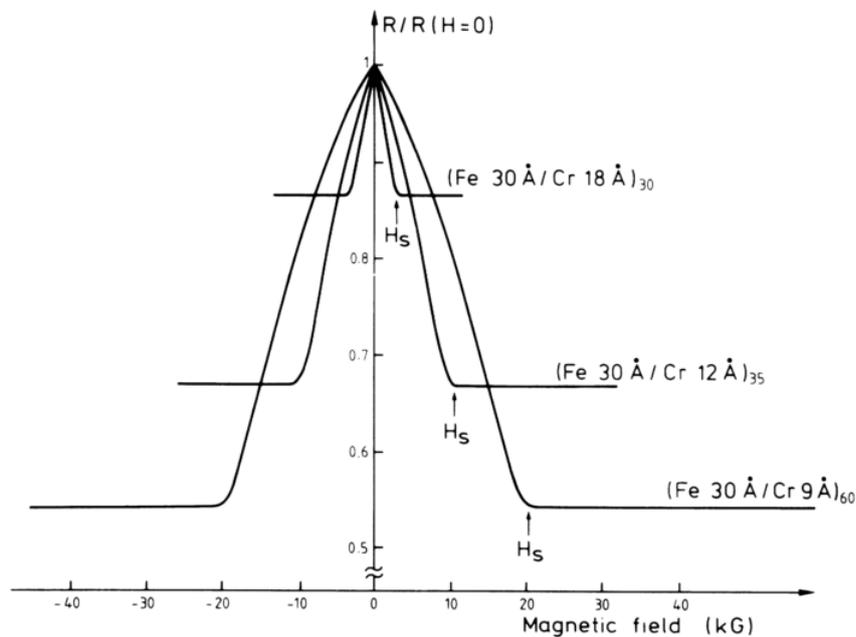


Figura 3.11: Magnetorresistência gigante em um sistema Fe/Cr com diferentes espessuras do material não magnético Cr [1]

Algum tempo depois, o fato de ter uma condição de acoplamento antiferromagnético inicial para poder conseguir uma (MRG) foi revisto, assim como a impressão inicial de que a espessura do espaçador não participava com mais do que a distância entre as duas camadas magnéticas. Também, que o acoplamento entre as camadas ferromagnéticas era oscilatório entre um estado francamente antiferromagnético e outro ferromagnético. Ambos arranjos surgiam em camadas de igual composição e tamanho, fazendo com que a energia para mover uma camada correspondesse a mover todo o sistema. A dificuldade de ter campos magnéticos altos para poder quebrar o estado acoplado apareceu nas primeiras tentativas de aplicação em dispositivos. Foi então, no ano 1991, que o problema dos campos elevados para acionar o efeito foi resolvido com o desenvolvimento do dispositivo chamado *válvula de spin* [60].

O princípio básico da válvula de spin é o alinhamento paralelo ou antiparalelo de duas camadas ferromagnéticas através de um separador. Temos, então, uma situação similar à original, com dois filmes (eletrodos) metálicos ferromagnéticos separados por um metal não magnético, acrescido de mais um filme de material antiferromagnético adjacente a um dos eletrodos, como mostrado na figura 3.12. Pelo menos um dos eletrodos tem uma característica ferromagnética macia e sua orientação pode ser manipulada facilmente usando campos magnéticos externos muito pequenos. O segundo eletrodo é de um material ferromagnético, mas este filme fica "ancorado" numa direção ao se acoplar a um filme antiferromagnético adjacente. O filme do segundo eletrodo fica acoplado por um efeito de *Exchange bias* com o material antiferromagnético, o que determina que os campos necessários para movimentar esse conjunto sejam elevados. Controlando as espessuras e magnetizações totais dos filmes, o campo magnético necessário para inverter a orientação relativa dos dois filmes ferromagnéticos é, essencialmente, definida pela diferença de campos coercitivos de cada lado da válvula de spin. Este tipo de controle de campo coercivo já era bastante conhecido tanto na ciência quanto nas aplicações tecnológicas, o que garantiu imediata adoção do método em aplicações.[61].

Resumindo, um dos eletrodos ferromagnéticos da válvula de spin está livre para se orientar com campos muito baixos, enquanto que o segundo eletrodo não responde a esses

campos magnéticos baixos: seria necessário usar campos muito mais altos para poder inverter sua orientação. Assim, a necessidade de acoplamento antiferromagnético entre os dois eletrodos desaparece e é possível selecionar a orientação relativa das magnetizações, gerando MRG. A adoção deste método foi responsável por um salto significativo nas densidades de gravação de discos rígidos pois regiões gravadas (magnetização definida) cada vez menores do disco puderam ser usadas, já que a sensibilidade da válvula de spin garantia sua leitura correta.

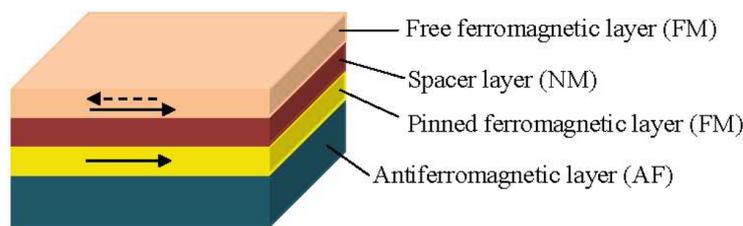


Figura 3.12: Estrutura típica do dispositivo da válvula de spin[2]

### 3.7.4 Magnetorresistência Colossal

A magnetorresistência colossal (MRC) é evidenciada pela mudança da resistividade elétrica por valores que podem chegar a diversas ordens de grandeza em presença de um campo magnético externo, caracterizando o que pode ser considerado uma transição metal-isolante promovida pela presença de um campo magnético. Este fenômeno foi observado pela primeira vez em perovskitas ( $ABO_3$ ) tipo manganitas ( $A_{1-x}A'_xB_3$ ) em 1950. [62]. Na figura 3.13 se esquematiza este tipo estrutura. No sítio A estão contidos os íons grandes, tais como  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $La^{3+}$ , etc., No sítio B da estrutura estão os íons menores, tais como  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ , entre outros. Os átomos de oxigênio cercam os átomos do sítio B, formando um tetraedro. Durante décadas este fenômeno foi ignorado até que foi redescoberto em 1993 por R. von Helmholt et al [63] e Chahara et al[64] usando filmes finos de manganita de alta qualidade onde a variação da resistência foi de 100% a 77 K e com 6 T de variação de campo magnético. [65]. A temperatura de transição de Curie ( $T_C$ ) coincide com uma transição metal-isolante, e está associada com algumas mudanças em

várias propriedades físicas das manganitas, onde a resistividade elétrica, a magnetização e a estrutura cristalina estão intimamente interligadas em um sistema altamente correlacionado. Estes materiais poderiam ser utilizados como sensores, e são candidatos para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos baseados em filmes finos heteroestruturados [66]. Lamentavelmente, as composições até hoje testadas apresentam elevada resistividade residual, o que traz problemas de ruído característico e faz com que se perca estabilidade em sistemas baseados unicamente nestes materiais. Uma solução para dispositivos usando seleção de spins seria seu uso como parte de um dispositivo mais complexo, onde essa característica associada ao ruído intrínseco não tenha papel preponderante no desempenho final do sistema.

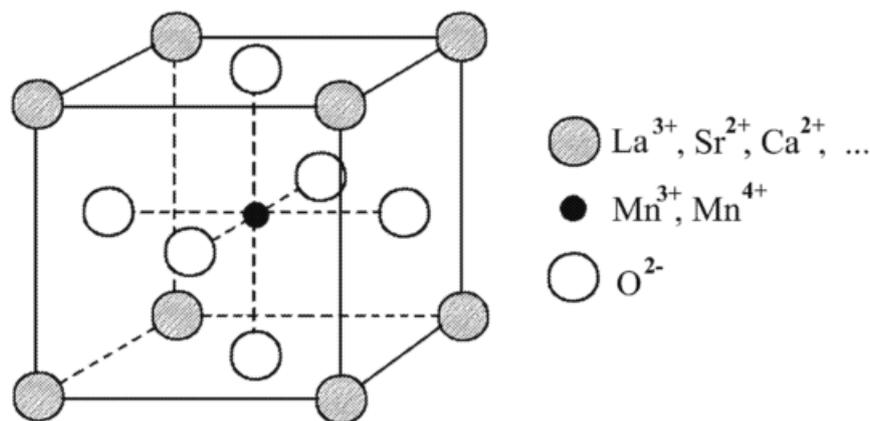


Figura 3.13: Célula unitária de uma perovskita tipo manganita indicando as posições dos átomos das terras raras A-sítios em cor cinza, no B-sítios em cor preto correspondente aos íons de Mn e cor branco as posições dos oxigênios.

O origem da MRC é atribuída a um fenômeno intrínseco da estrutura da manganita, onde há interações entre a rede, o spin, carga e graus de liberdade do orbital, tais como interações de dupla troca, efeito Jahn-Teller[67], segregação de fases eletrônicas com ordem de carga etc.

Geralmente as perovskitas tipo manganitas têm uma distorção na rede que "deforma" a estrutura cúbica. Esta distorção pode vir da incompatibilidade espacial dos octaedros

$\text{MnO}_6$  na estrutura perovskita, que é determinada pelo fator de tolerância,  $t = (r_B + r_0)/\sqrt{2}(r_A + r_0)$ , com raio  $r_i$  dos íons de cada elemento, obtendo simetria quando  $t = 1$ . Outra distorção da rede se deve à deformação do octaedro gerado pelo efeito Jahn-Teller, que muda a estrutura eletrônica da manganita[68].

Considerando isoladamente um íon de um metal de transição com cinco níveis degenerados no seu orbital d, a degenerescência está presente pela invariância rotacional com um sub-espço do momento angular  $L = 2$  sendo uniformes em todas as direções. Esta situação é diferente quando os íons fazem parte de uma estrutura cristalina[69]. A completa invariância rotacional desaparece, mas os subgrupos se mantêm. O resultado é um desdobramento do campo cristalino " $\Delta = 10Dq$ ". Na figura 3.14 é mostrado o esquema do desdobramento do campo cristalino descrito acima. Em um ambiente cubico, o desdobramento dos níveis leva a um dublete " $e_g$ " e um triplete " $t_{2g}$ ". Se o cristal é tetragonal, A distância da rede numa direção é diferente das outras duas direções. No sistema cubico a degenerescência é geralmente quebrada por movimentação da rede, os oxigênios ao redor do Mn podem reajustar ligeiramente sua posição, criando uma assimetria em diferentes direções, que removem a degenerescência. Esta eliminação da degenerescência pela interação orbital-rede é chamada efeito de Jahn-Teller. Este efeito acontece espontaneamente porque a energia da distorção da rede aumenta com o quadrado da distorção, enquanto que o desdobramento da energia dos orbitais degenerados é linear. Por isso a distorção da rede é energeticamente favorável, assim removendo a referida degenerescência.

O estado de valência dos íons Mn pode ser entendido como uma mistura de  $\text{Mn}^{3+}$  com três elétrons  $t_{2g}$  e dois elétrons  $e_g$ , e  $\text{Mn}^{4+}$  com só três elétrons  $t_{2g}$ . A transferência de elétrons  $e_g$  entre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  é o principal mecanismo da condução elétrica em manganitas, e é governado pela interação de dupla troca, que leva a um estado ferromagnético. Em manganitas como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=1/3$ ), com uma forte interação de dupla troca há uma deslocalização dos elétrons  $e_g$  em baixas temperaturas, levando um comportamento metálico. Frente a um campo magnético, a interação de dupla troca pode se favorecer pelo alinhamento dos spins adjacentes dos íons Mn-O-Mn, aumentando a condutividade e, assim, induzindo um efeito de magnetorresistência negativa.

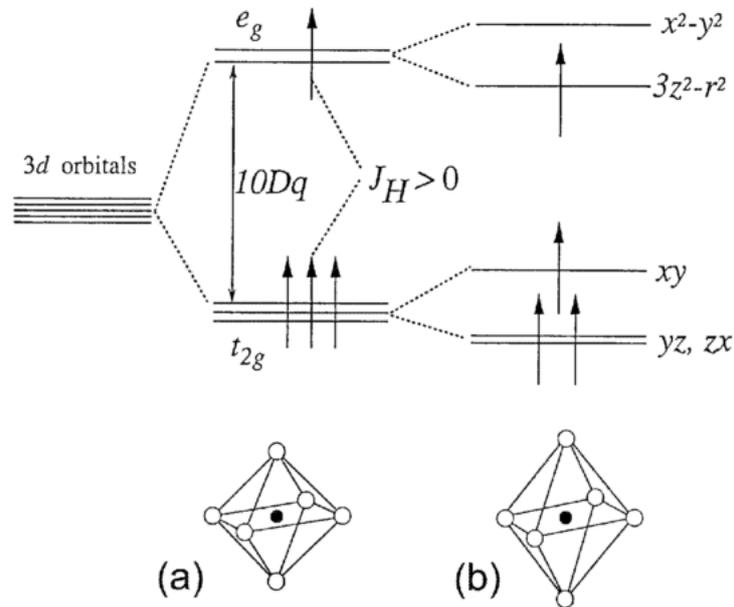


Figura 3.14: Representação esquemática do desdobramento do campo cristalino dos d-níveis do íon do metal de transição.

Há outros importantes fatores que intervêm nas propriedades físicas das manganitas, tais como as interações elétron-rede ou de super troca ferro-antiferro dos spins locais, entre outras. Essas interações competem com a interação de dupla troca ferromagnética, produzindo fases eletrônicas complexas. O mecanismo exato que gera a MRC ainda não está bem definido. Estudos recentes e diversos modelos têm sido propostos para tentar descrever este fenômeno[70, 71, 72].

### 3.7.5 Magnetoresistência túnel

A magnetoresistência túnel (MRT) é um efeito quântico observado quando dois ferromagnetos estão separados, em lugar de um condutor não magnético, por um filme fino isolante de poucas camadas atômicas de espessura, tipo sanduíche, assim como se mostra na figura 3.15. Este sistema é chamado "junção túnel". Neste sistema os elétrons conseguem passar através do isolante partindo de um material ferromagnético até o seguinte por meio de efeito túnel.

A orientação magnética das camadas do material ferromagnético é importante para o transporte dos portadores porque a corrente túnel é também dependente do spin. Em outras palavras, quando os dois materiais ferromagnéticos estão configurados paralelamente, a probabilidade de tunelamento é maior que no caso antiparalelo. O valor da magnetorresistência depende principalmente do material e espessura da barreira isolante que pode selecionar diferentes funções de onda para cada direção e levar a diferentes sinais na polarização de spin para o mesmo eletrodo ferromagnético [73]. [74]

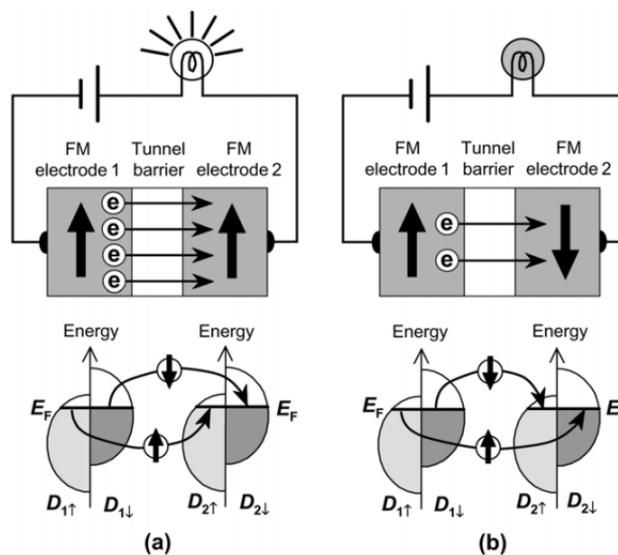


Figura 3.15: Representação esquemática da MRT e suas respectivas densidades de estados numa junção túnel. a) A magnetização nos eletrodos são alinhados paralelamente. b) A magnetização nos eletrodos são alinhados antiparalelamente.

A primeira observação deste tipo de efeito se deve a *Jullierre* [75], que trabalhou com semicondutores em lugar dos atuais isolantes, mas baseado no mesmo princípio do tunelamento quântico favorecido pelo estado de magnetização relativa dos contatos. Mais tarde, magnetorresistências de  $\sim 30\%$  em temperaturas perto dos 4K e  $\sim 18\%$  em temperatura ambiente foram encontradas em junções túnel de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe [76, 77]. Mais adiante, usando esta mesma configuração, mas com outros materiais, foram reportadas magnetorresistências maiores, como  $\sim 230\%$  e  $\sim 604\%$  em temperatura ambiente para sistemas AsCoFeB/MgO/CoFeB [78, 79] ou  $\sim 570\%$  em baixa temperatura num sistema

Co<sub>2</sub>MnSi/Al-O/Co<sub>2</sub>MnSi [80]. Em vista do desempenho superior destes sistemas, se tornaram a tecnologia de escolha para leitores de gravação.

# Capítulo 4

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Como qualquer trabalho experimental, os métodos usados para estudar os fenômenos de interesse dependem essencialmente das técnicas experimentais à disposição e do uso que se faz dos resultados para ajudar a produzir, caracterizar e, eventualmente, guiar os passos da pesquisa sobre os materiais considerados. Neste sentido, usamos uma série de técnicas e procedimentos, descritas abaixo, para estudar a perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em forma de filmes. A par de todas as disponíveis nos laboratórios da UFRGS, desenvolvemos e construímos alguns equipamentos para obter e caracterizar nossas amostras

### 4.1 Técnicas experimentais

As técnicas usadas neste trabalho estão divididas em dois grupos. O primeiro grupo descreve as técnicas usadas na síntese e produção das amostras em pó e filmes da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . No segundo grupo são incluídas as técnicas que caracterizaram a estrutura e as propriedades físicas das amostras produzidas.

#### 4.1.1 Técnicas de produção das amostras

Tanto para a produção das amostras em pó como para filmes foram usadas diferentes técnicas. Na preparação dos substratos foi usada a técnica de pulverização catódica ou sputtering para a deposição de filmes condutores sobre o substrato principal de Si. Em

seguida, para depositar filmes contendo os reagentes precursores no substrato, um método químico e *spin-coating* foram usados. Finalmente, para a transformação dos precursores, seja em filme ou em pó, foram usados tratamentos térmicos. Estas técnicas são descritas a seguir.

#### 4.1.1.1 Pulverização catódica (Sputtering)

O sistema de deposição catódica (sputtering) utilizado para a deposição dos filmes usados neste trabalho é o sistema comercial ATC-Orion 8 UHV fabricado pela AJA Inc. Segundo as especificações do equipamento, este equipamento contém 6 alvos de 2 polegadas de diâmetro (aproximadamente 5,08 cm) instalados em *magnetrons* (ou, em alguns casos, uma célula de evaporação resistiva para usos específicos), com capacidade de depositar filmes com uniformidade melhor que  $\pm 2,5\%$  sobre um *wafer* de 4", 2 fontes DC, uma fonte RF, uma fonte DC pulsada, uma fonte RF conectada ao porta-amostras, e monitor de espessura integrado.

Neste estágio foi preparado o substrato com as condições condutoras desejadas. Foi depositada, sobre o substrato de Si previamente tratado com HF para remover a camada de SiO<sub>2</sub>, uma camada de Cr necessária para facilitar a adesão da camada de Au (com espessura de aproximadamente 200 nm para servir de contato elétrico) depositada sobre o Cr.

#### 4.1.1.2 Método químico e deposição de filmes finos de óxidos tipo perovskitas.

Diversas rotas de síntese por meio aquoso foram desenvolvidas em diversos trabalhos[81]; particularmente, a rota para filmes finos obtidos a partir de óxidos precursores chamou nossa atenção. Este método consiste das seguintes etapas: síntese da perovskita por meios convencionais para a obtenção do produto em pó, diluição do pó em um meio ácido, preparação de uma resina polimérica usando a solução ácida, deposição da resina usando *dip-coating*, remoção do solvente usando tratamento térmico e, finalmente, a cristalização do filme [82, 83, 84].

Neste trabalho as etapas descritas acima mudaram em alguns aspectos pois os reagentes, as condições de reação do material desejado e os substratos também são diferentes. Primeiramente obtivemos uma **solução aquosa** a partir de reagentes precursores usando uma solução ácida. A partir desta **solução aquosa**, e com tratamento térmico, se consegue a perovskita em pó (ou em forma de filmes usando passos adicionais). Entendemos que a obtenção da solução aquosa é importante para iniciar a síntese da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Na seção *Procedimentos experimentais* descrevemos a obtenção, passo a passo, da solução aquosa e os reagentes usados.

#### 4.1.1.3 Metodo spin-coating

A deposição de filmes sobre os substratos correspondentes se faz anteceder por métodos químicos para obter a solução necessária para a deposição com as características desejadas como, entre outros, a viscosidade da solução. Depois de atingido este requisito, a solução foi depositada sobre o substrato de maneira a obter um filme uniforme.

O método de spin-coating consiste em fazer girar o substrato a uma velocidade angular determinada, quando uma (ou mais) gota da solução é deixada cair sobre o referido substrato. A partir deste ponto os procedimentos e condições variaram segundo o material que se estava depositando e o respectivo substrato .

Particularmente, neste trabalho o equipamento foi por nós construído no laboratório. Foi usada uma base de alumínio onde foi instalado um motor de corrente alternada de (60 Hz) com 100 W de potência e 7500 rpm (máximo), um autotransformador de tensão variável (tipo ATV-115-M) com saída de 0 a 130 V, com potência disponível de 1.5 kW (valores máximos).

A figura 4.1 representa o diagrama do sistema para spin-coating construído por nós . O motor fica suspenso com seu eixo na vertical e voltado para a parte superior da base de alumínio. Na extremidade superior do eixo do motor foi adaptado um disco circular, também de alumínio, que serve como suporte do substrato (colocado sobre este, fixado com fita adesiva de dupla face).

Conectando o motor ao variador de tensão, para cada tensão aplicada, o conjunto

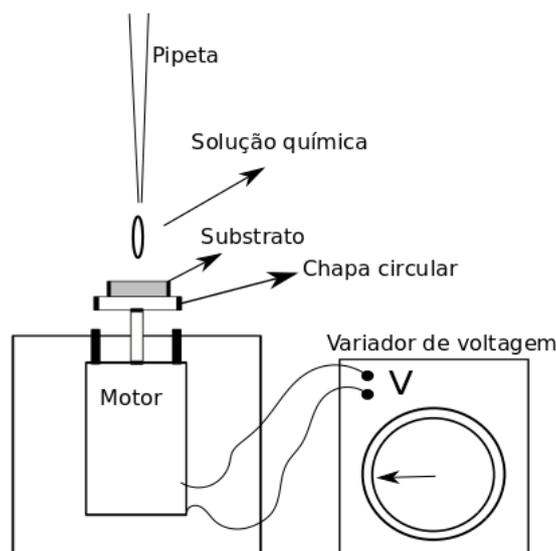


Figura 4.1: Diagrama do equipamento Spin-Coating construído no laboratório

disco-substrato gira com velocidade conhecida. Uma pipeta com registro foi instalada 5 mm acima da amostra, de onde se deixam cair as gotas de solução no centro do substrato em rotação. Depois da gota cair, deixamos a amostra girar por mais alguns segundos. A amostra fica uniformemente distribuída na superfície e, assim, pronta para os processos de secagem e tratamento térmico.

#### 4.1.1.4 Tratamento térmico

Em cinética química, uma reação ocorre quando a concentração dos reagentes muda ao passar um certo intervalo de tempo. A temperatura, pressão, composição e atmosfera em que acontece a reação são variáveis imprescindíveis na descrição do processo da reação química. Além disso, outros fatores podem governar a reação, limitando sua velocidade ou impedindo sua transformação. Ao eliminar limitantes, se diz que o processo é governado pela reação química e terá sua maior eficiência na transformação dos precursores até o produto desejado [85].

O efeito da temperatura sobre a reação permite que os átomos dos precursores sejam excitados, adquirindo mais velocidade, assim diminuindo o livre caminho médio e, como resultado, aumentando o número de colisões entre eles. A força de acoplamento atômico

é debilitada em cada colisão, causando ruptura e permitindo criar os produtos da reação. Diz-se que a velocidade da reação é, então, diretamente proporcional ao número de colisões entre as partículas por unidade de tempo [86].

$$velocidade \propto \frac{\text{colisões}}{\text{tempo}} \quad (4.1)$$

Em geral, a produção de materiais em bulk ou em pó é feita em altas temperaturas obtendo materiais de boa qualidade. Mas as dificuldades se apresentam quando o óxido tem que ser produzido em forma de filmes. Estas dificuldades residem em obter os reagentes precursores adequados, o método de deposição e a seleção de substratos que, além de cumprir com as condições individuais de cada projeto, também têm que suportar altas temperaturas e evitar contaminação entre substrato e filme.

Neste projeto foram usados tratamentos térmicos até 900 °C . Com ajuda de uma mufla convencional e usando um controlador de temperatura NOVUS N1100, foi configurada uma rampa com taxa de aquecimento controlada, seguida por uma isoterma na temperatura desejada e, depois, resfriamento com taxa controlada constante. As amostras foram tratadas termicamente em atmosfera livre (ar) em todo este estágio, de modo que a quantidade de oxigênio na amostra de perovskita é determinada pelo ambiente.

#### 4.1.2 Técnicas de caracterização estrutural, magnética e resistiva da amostra

Este segundo grupo de técnicas mencionadas neste capítulo estão enfocadas principalmente para determinar as características físicas da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  , tanto estruturais como magnetorresistivas. Para a caracterização estrutural as técnicas usadas foram: Difração de Raios-X e Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford. Para as caracterizações magnética e de transporte eletrônico foram usadas as técnicas: Magnetometria de amostra vibrante e Condutividade em diferentes temperaturas e frequências de excitação.

### 4.1.2.1 Difração de Raios-X

A radiação eletromagnética chamada Raios-X é extremadamente útil para diversas técnicas experimentais. Neste trabalho usamos este fenômeno para caracterizar estruturalmente as amostras obtidas.

Raios-X característicos são produzidos e, colimando o feixe da radiação característica, são dirigidos a incidir sobre um material a ser estudado, iniciando assim o processo de difração de Raios-X (DRX).

Em nosso caso usamos a radiação classificada como  $\alpha$  de um alvo de cobre. A distância entre os átomos constituintes dos materiais em análise são da ordem do comprimento de onda dos Raios-X empregado. Os Raios-X são então espalhados ao incidir sobre o material em estudo e, conseqüentemente, há interferência entre os fótons espalhados pelos planos cristalinos paralelos. Cada plano é caracterizado pela interferência construtiva num determinado ângulo de espalhamento do material, permitindo caracterizar estruturalmente o material da amostra.

Assim, um padrão de intensidades é gerado pela difração dos fótons, e este pode ser interpretado levando à posição de cada átomo nos materiais em estudo. A figura 4.2 exemplifica a difração por interferência construtiva que ocorre nos materiais cristalinos, que é descrita pela lei de Bragg, expressa pela equação 4.2, onde  $d$  é a distância entre os planos e  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra [87].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

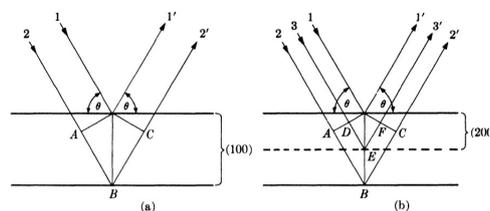


Figura 4.2: Reflexão de Bragg de primeira e segunda ordem para os planos (100) y (200) respectivamente.

Geralmente são usados dois tipos de configuração na geometria do feixe incidente em relação ao feixe difratado na amostra. Na configuração Bragg-Brentano o ângulo do feixe incidente é igual ao ângulo do feixe difratado em relação á superfície da amostra 4.3a. Esta configuração é muito usada para obter informação estrutural em varias camadas de profundidade da amostra. Assim, os picos correspondentes a planos cristalinos apresentam maior intensidade no difratograma obtido.

Para amostras muito finas, é recomendável usar a configuração geométrica de feixe rasante, figura 4.3b. Nesta configuração, o ângulo do feixe incidente é muito pequeno,  $\leq 1^\circ$  e, deste modo, o feixe só consegue chegar aos átomos da superfície, permitindo sua caracterização sem levar em conta as camadas mais internas da amostra. Em consequência, a radiação difratada é menos intensa que na configuração Bragg-Brentano e precisa de mais tempo de exposição que o método anterior para analisar a amostra. Mais, em virtude do baixo ângulo usado, há uma contribuição maior da "iluminação direta", o que exige maior número de contagens para obter relações sinal/ruído mais favoráveis. A figura 4.3 mostra, esquematicamente, as duas configurações.

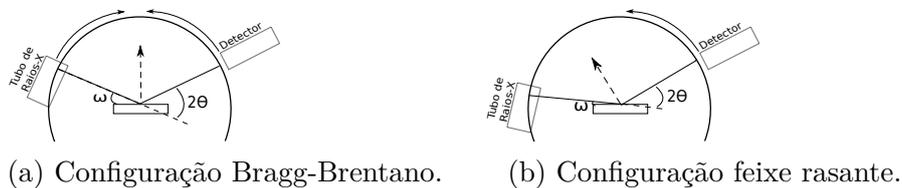


Figura 4.3: Configurações do difratômetro para as medidas de difração de Raios-X

No caso das amostras caracterizadas estruturalmente usando esta técnica foi usado um difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física com um detetor de cintilação (NaI), fenda Soller no lado do feixe difratado, fenda divergente de  $1^\circ$ , fenda de recepção  $0.15^\circ$ , Radiações  $\lambda_{Cu K_{\alpha 1}}$  e  $K_{\alpha 2}$  de 1.54056 e 1.54439Å respectivamente. Os dados obtidos como resultado da caracterização foram analisados usando o software X'Pert Pro de Panalytical. Com ajuda deste software foram identificados os picos cristalinos e as estruturas correspondentes as fases obtidas em cada uma dos estágios de caracterização deste trabalho.

#### 4.1.2.2 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) consiste na análise da energia de um feixe de íons retroespalhado pela superfície de um sólido, obtido a partir do bombardeio da amostra por um feixe iônico de energia constante e conhecida. O feixe de íons retroespalhados traz consigo informação do alvo atingido pelo feixe de íons incidente. O tipo de informação que se pode obter do espectro da energia retroespalhada serve para a análise superficial de filmes mono ou multicamadas. A técnica de RBS permite a determinação da composição da superfície e o perfil de profundidade dos elementos individuais. Assim, a espectroscopia RBS é uma técnica que formalmente não requer uma amostra de referência. têm boa resolução de profundidade, da ordem de nm, e tem, também, alta sensibilidade para elementos pesados.

A energia do feixe incidente utilizada na análise de nossas amostras foi de 2 MeV. A calibração dos espectros foi feita usando uma amostra-calibração de ouro. As energias utilizadas para cada espectro de calibração foram 1200, 1400, 1600 e 2000 keV.

Para os ajustes foi usado o software *SIMNRA 6*, versão livre. Varias distribuições de camadas foram usadas para ajustar cada espectro, mas sempre mantendo a proporção de Sr e Fe, que são os elementos de nosso interesse. Com isto garantimos que a estequiometria entre Fe e Sr está correta e confirma a informação estrutural global dada pela difração de Raios-X.

Para as amostras depositada sobre Silício, o ajuste manteve igual espessura para o silício e para o óxido de silício, pois quem muda entre uma amostra e outra é a camada de perovskita. Pelo mesmo argumento, as camadas de ouro e cromo depositadas sobre o substrato abaixo da camada de SrFeO<sub>3-δ</sub> são mantidas constantes, e o ajuste se faz só com a distribuição das camadas de Sr e Fe.

#### 4.1.2.3 Magnetometria de amostra vibrante

Os magnetômetros são dispositivos desenvolvidos para identificar e quantificar momentos magnéticos das amostras [88]. Particularmente, o magnetômetro de amostra vibrante, em ingles Vibrating Sample Magnetometer (VSM), usa como principio de funcionamento a

tensão que surge nos terminais de uma bobina quando um fluxo magnético associado à perturbação do campo magnético uniforme aplicado sobre a amostra (a magnetização que aparece na amostra em resposta ao campo aplicado) também muda.

O equipamento usado para as medidas magnéticas neste trabalho foi o Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense® do Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física. Neste equipamento a amostra vibra na vizinhança de um conjunto de bobinas de detecção, gerando uma mudança no fluxo do campo magnético. Este fluxo é proporcional ao momento magnético e pode ser estudado em função do campo magnético (H), o ângulo do campo com a amostra e sua temperatura. A amostra é instalada através de uma barra não magnética em uma fonte de vibração, e é colocada entre o conjunto de bobinas de detecção no qual uma tensão é induzida. Um eletroímã envolve as bobinas de detecção e é usado para variar o campo ao qual a amostra é exposta, de modo que a magnetização possa ser medida como uma função do campo aplicado. A temperatura pode alterar as propriedades de um material magnético. Para medir o efeito da temperatura sobre a magnetização de uma amostra, a temperatura pode ser variada fazendo a medida com a amostra num criostato ou forno adaptados ao uso no sistema VSM.

A caracterização magnética em nossas amostras foi feita usando uma rampa de temperatura entre 120 K e 300 K. O sistema de resfriamento foi por nós desenvolvido no laboratório. Este sistema consiste de um recipiente com nitrogênio líquido, tendo submergida no mesmo uma resistência de aquecimento, controlada por um variador de tensão. O recipiente é fechado exceto por um tubo que comunica a parte interior com o exterior. A parte exterior do tubo é conectada num extremo de uma mangueira isolada termicamente e que suporta mecanicamente baixas temperaturas. O tamanho da outra ponta da mangueira é reduzida até 3 mm de diâmetro e é dirigida até muito próximo da amostra na posição de medida do VSM. A figura 4.4 esquematiza o sistema descrito.

O princípio de funcionamento deste dispositivo se baseia em que a temperatura do nitrogênio líquido, por estar em ebulição, está em equilíbrio térmico com vapor de nitrogênio. Tomando em conta este fato, ao nitrogênio líquido é transformado em vapor de nitrogênio injetando potência sobre a resistência por meio do regulador de tensão que

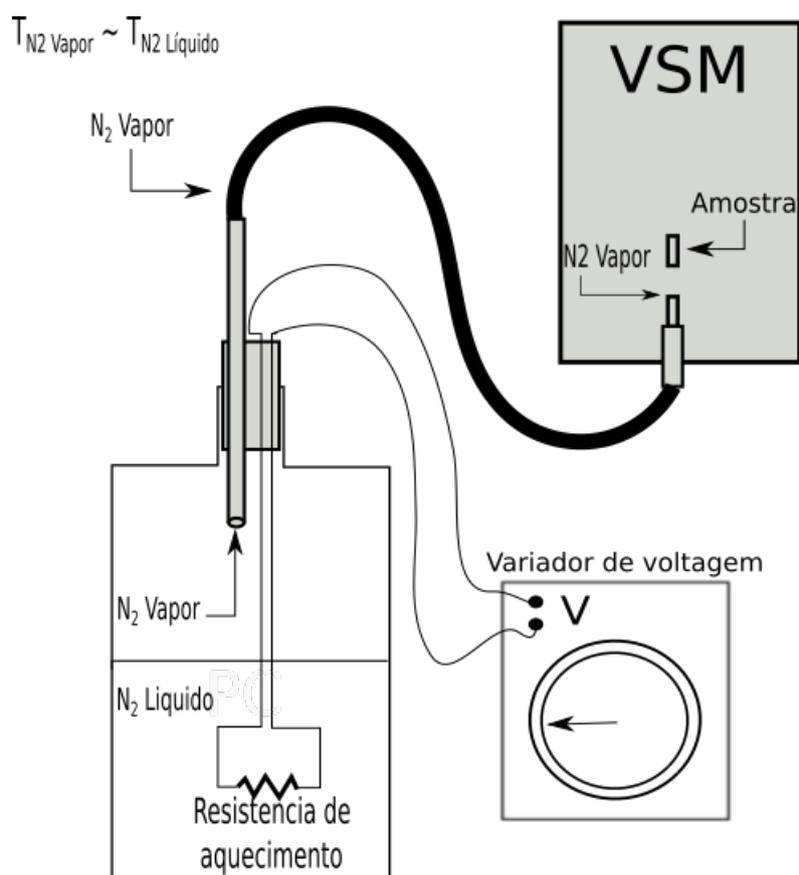


Figura 4.4: Dispositivo desenvolvido no laboratório e acoplado ao VSM para o resfriamento da amostra usando nitrogênio líquido.

aplica uma corrente sobre a resistência. A quantidade de vapor produzido depende diretamente da tensão aplicada. Quando o vapor é produzido, a pressão dentro do recipiente aumenta, obrigando o nitrogênio gasoso a sair pelo tubo. A mangueira conduz o vapor até a amostra que, por sua vez é resfriada ao contato com o vapor de nitrogênio. A temperatura na amostra depende do fluxo de vapor, que pode ser controlado com o controlador de tensão. Além disso, o VSM conta com um forno de aquecimento da amostra e um termopar, juntando estes dois sistemas se conseguiu controlar a temperatura dentro dos limites de variação que o software do VSM permite para seu funcionamento.

Devemos destacar os benefícios que o desenvolvimento deste sistema de resfriamento traz para os usuários do VSM. O sistema original usa gás de nitrogênio que depois é resfriado em nitrogênio líquido. Em nosso sistema vaporizamos diretamente o nitrogênio líquido para o resfriamento da amostra, evitando o fardo econômico da compra do gás nitrogênio. O nitrogênio líquido que usamos é produzido no Instituto de Física a partir de peneiras moleculares que retiram o nitrogênio necessário do ar.

#### 4.1.2.4 Medidas de condutividade entre 84 K e 300 K

Devido ao tipo de medidas da condutividade que este projeto requer, pequenos dispositivos especiais foram desenvolvidos no laboratório para assim conseguir as medidas desejadas. Inicialmente, para obter mediadas de amostras preliminares foram projetados equipamentos e ferramentas que, mesmo que estas medidas não sejam apresentadas nos resultados finais, contribuíram enormemente na orientação do caminho certo para o sucesso deste trabalho. Já com a rota experimental demarcada, no caminho foram desenvolvidos outros arranjos e equipamentos, assim como adaptando outros disponíveis no laboratório em função de nosso projeto.

**Medidas preliminares.** As medidas foram feitas sobre amostras de perovskita depositada sobre alumina de diferentes espessuras. Ao não ter um material condutor que sirva como contato na parte inferior do filme de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , os contatos foram feitos para ser usados paralelamente na mesma superfície da amostra.

Foram usados dois contatos paralelos sobre os filmes. A figura 4.5 representa esta

configuração supondo um modelo simples de circuito em paralelo (Figura 4.5a) ou um circuito em serie (Figura 4.5b).

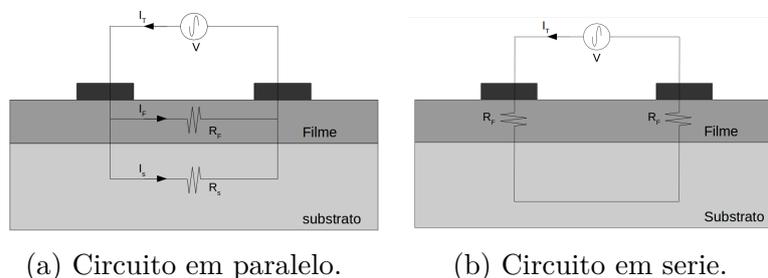


Figura 4.5: Esquema da configuração dos contatos elétricos sobre amostras depositada diretamente sobre o alumina. Também se representa possíveis modelos simples de transporte.

As amostras usadas neste estágio inicial tiveram relativa dificuldade na medida de sua condutividade. Estas são retangulares e têm, no máximo, 1 cm de lado, o que torna trabalhosa sua manipulação e, considerando que os tradicionais contatos de pressão em forma de pontas afiadas, comuns para medir metais e ligas, podem danificar a amostra cerâmica (até mesmo provocar rachaduras ou trincas), foi necessária a construção do instrumental descrito adiante. Além disso, as medidas não são fáceis de reproduzir entre uma medida e outra, o que dificulta comparações .

Para poder fazer estas medidas com reprodutibilidade, foi projetado e construído, na Oficina Mecânica do IF-UFRGS, um dispositivo em material não condutor (Nylon) que eliminasse as possíveis fontes de erro sistemático na medida. Na figura 4.6 pode ser visto o esquema do dispositivo com dimensões e uma perspectiva e foto do mesmo em condições de uso. A vantagem deste dispositivo é que, para qualquer tamanho de amostra usada (dentro dos limites do dispositivo), mede-se a condutividades sobre o mesmo comprimento. Os contatos, feitos a partir de um circuito impresso em fibra de vidro com as trilhas expostas banhadas a ouro, são retangulares com uma área relativamente grande para não precisar aumentar demasiadamente a pressão, evitando ruptura da amostra. A pressão sobre os contatos é regulada por meio de pesos acrescentados sobre o "prato" superior, garantindo assim a reprodutibilidade das medidas.

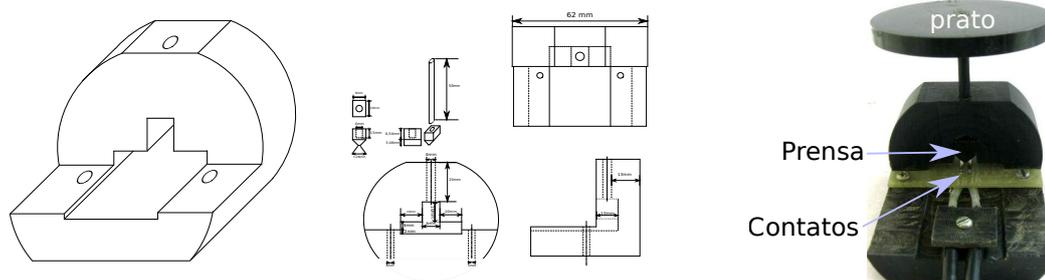


Figura 4.6: Dispositivo porta amostras de medição de condutividade.

**Medidas finais.** Os filmes de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  foram depositados sobre um filme condutor (Au/Cr) que é usado como contato da superfície inferior da perovskita. Isto foi feito com a finalidade de conseguir medidas de condutividade através do filme da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , perpendicular à superfície da mesma. A figura 4.7 esquematiza esta configuração.

Pode-se observar que na parte inferior temos um substrato de Si (recortado de um "wafer" monocristalino comercial), usado para manter a estrutura da configuração por sua resistência em temperatura e alta planicidade na superfície. Acima do Si foi depositado um filme condutor, que neste caso é uma camada de Cr, útil para aderir o Si com a camada de Au depositada acima do Cr. Finalmente depositamos um filme da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , e acima desta configuração, usando tinta prata, foi feito um contato que proporciona a configuração tipo sanduíche *contato prata/SrFeO<sub>3-δ</sub>/Au* (arranjo CPP - conduction perpendicular to plane).

Assim, temos dois eletrodos nas superfícies superior e inferior do filme de perovskita; com isto pudemos aplicar uma corrente perpendicular ao plano do filme para obter a resposta procurada.

Foi usado principalmente, para medidas de condutividade da amostra, um amplificador sensível à fase (*EG&G/PAR 5210 Dual Phase Lock-In Amplifier*). Este equipamento opera em frequências entre 0,5 Hz e 120 kHz e mede em uma determinada largura de banda centrada na frequência de referência  $F$ . O aparelho tem dois modos para o sinal da tensão de entrada: a entrada A e a diferença (A-B), com sensibilidades para uma escala máxima de 100 nV até 3 V, uma impedância de 100 M $\Omega$  e frequência de resposta de 0,001

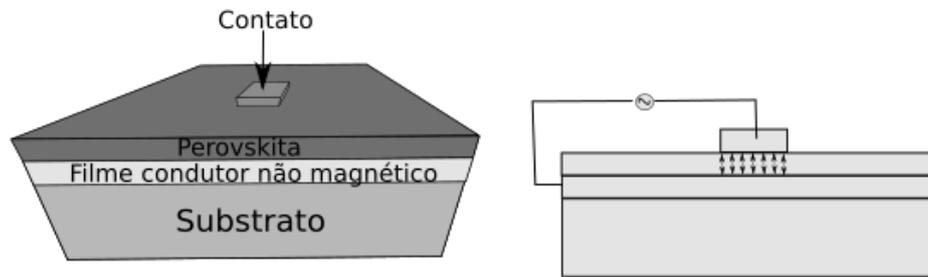


Figura 4.7: Diagrama esquemático da configuração da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , o filme condutor e o substrato de Si, SFO/Au/Cr/Si.

Hz até 120 kHz. Para a entrada da corrente, dois modos podem ser habilitados:  $10^{-6}$  A/V ou  $10^{-8}$  A/V, dependendo da sensibilidade da medida. Para o modo  $10^{-6}$  A/V, a sensibilidade é 100 fA a  $3 \mu\text{A}$  e, para o modo  $10^{-8}$  A/V, a sensibilidade é de 10 fA a  $3 \mu\text{A}$ .

O *Lock-In* é totalmente controlado por uma interface (Agilent 82357B) USB/GPIB. Esta interface fornece uma conexão direta entre a porta USB do computador e as portas GPIB, nativos nos equipamentos. Esta interface pode ser conectada em até 14 equipamentos simultaneamente. Usamos esta característica para controlar paralelamente outros equipamentos em nossas medidas, tais como o controlador de temperatura, descrito adiante.

Para a comunicação e aquisição de dados foi usado o software de programação visual Agilent VEE Pro 6.0. O amplificador lock-in foi programado para fazer dois tipos de medida. No primeiro, programamos uma varredura da frequência entre 200 Hz e 120 kHz, com passo de 1 kHz, em função da corrente que passa pela amostra em uma temperatura constante. No segundo tipo de medida, o lock-in foi programado para manter uma frequência constante na medida enquanto a temperatura variava. Nos dois casos, o software faz a aquisição de dados durante a medida e são salvos em arquivos \*.ASC para posterior processamento e análise.

Novamente, um equipamento foi projetado e construído no laboratório para conseguir medidas de condutividade em baixa temperatura. A figura 4.8 mostra um desenho

esquemático do equipamento.

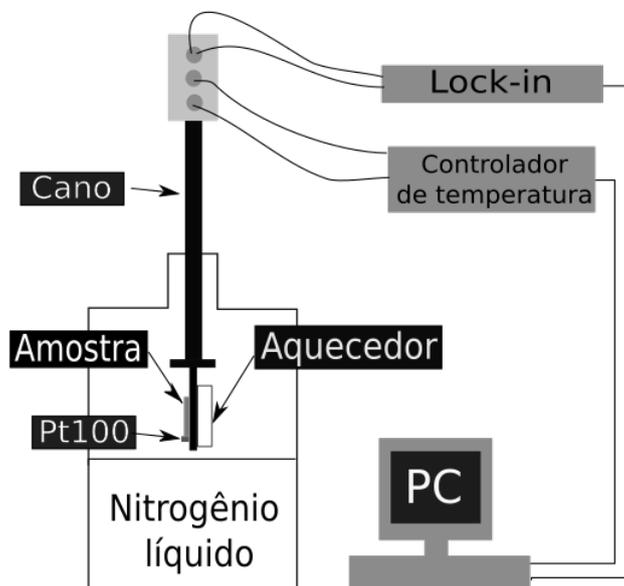


Figura 4.8: Diagrama esquemático de sistema de medidas em baixas temperaturas.

Em um recipiente semi-cheio de nitrogênio líquido é introduzida a amostra até a superfície do nitrogênio líquido, sem ter contato direto entre o nitrogênio líquido e a amostra para evitar esforços mecânicos que pudessem danificar os contatos. A amostra, aderida a uma "mesa" (de cobre de alta condutividade térmica e sustentada no extremo de um tubo com as conexões elétricas) e ao lado de um sensor de temperatura Pt100, um aquecedor e as respectivas conexões elétricas. Os cabos das conexões passam pelo interior do tubo até o outro extremo, onde estão os conectores (do tipo DIN 5 pinos ou BNC) dispostos para o lock-in e o controlador de temperatura (que usa a leitura do sensor Pt100 e controla o aquecedor).

O princípio de funcionamento é o seguinte: mediante o software Agilent VEE Pro 6.0 e a interface GPIB se configura o controlador de temperatura para aquecer a amostra desde 84 K (temperatura mínima próximo da superfície do nitrogênio líquido), ou para manter numa temperatura desejada. Paralelamente o software Agilent VEE Pro 6.0 coleta os dados das sinais enviadas pelo sensor Pt100 e pela condutividade registrada pelo lock-in,

o que permite fazer medidas da condutividade em função da temperatura.

## 4.2 Procedimentos experimentais

Estudar o transporte nos filmes da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , principalmente na transição helicoidal-(AF ou Para) são parte dos objetivos principais deste trabalho. Porém, a etapa mais importante é obter o composto com as condições desejadas. Conhecer o procedimento e condições adequadas para que o material seja fabricado, controlar a estequiometria e a espessura dos filmes elaborados, e escolher o substrato adequado para que o comportamento magnético e elétrico do filme tenha as propriedades buscadas são os principais requisitos necessários para avançar no estudo e possíveis aplicações destes materiais.

Com a finalidade de acompanhar minuciosamente este trabalho, neste capítulo são expostos detalhadamente técnicas, procedimentos e materiais usados. É importante destacar os obstáculos no caminho mas, ainda mais importante são as alternativas escolhidas para ultrapassar os obstáculos mencionados. Por isso a descrição dos passos é relatada na ordem em que foram se apresentando para assim entender o caminho que o trabalho tomou.

Assim, caracterizações prévias são sempre necessárias para poder determinar as etapas subsequentes. Paralelamente, aqui também se expõem e discutem os princípios e uso destas técnicas, os resultados obtidos e os efeitos destes na tomada das decisões para os passos experimentais seguintes.

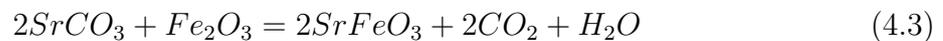
### 4.2.1 Obtenção da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó e filmes.

Para seguir uma sequência experimental, a perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  foi primeiramente produzida em pó com a finalidade de ter uma aproximação dos parâmetros da síntese do material; depois se fabricaram filmes sobre um material não condutor (Alumina) mas com altas qualidades de resistência térmica, com a finalidade de ter parâmetros de deposição e tratamento térmico das amostras e ter as primeiras medidas de condutividade da perovskita. Finalmente se fabricou filmes da perovskita desejada sobre substrato condutor

que atuou como contato elétrico nas medidas de condutividade, atingindo nosso propósito fundamental neste trabalho.

#### 4.2.1.1 Obtenção da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó dos reagentes precursores $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrCO}_3$ , usando reação de estado sólido

Usando os reagentes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrCO}_3$  é possível obter a perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  segundo como o descreve a reação da equação 4.3. O experimento é feito em atmosfera de ar pelo que têm oxigênio livre para produzir  $\text{H}_2\text{O}$  segundo a preferência do sistema.



Para produzir 5 g de  $\text{FeSrO}_3$ , uma mistura homogênea de 3,86g de  $\text{SrCO}_3$  e 2,1 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi obtida por moagem durante 20 minutos num almofariz de agata. Em um cadinho de alumina, a mistura em pó foi introduzida para depois submetida a um tratamento térmico num forno. O tratamento térmico foi feito em atmosfera ambiente, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 900 °C ; depois, uma temperatura isotérmica foi mantida durante 1 hora. O resfriamento foi feito pela inércia do forno até chegar à temperatura ambiente. A amostra obtida era retirada para ser caracterizada estruturalmente por difração de Raios-X, com um passo de 0,02 °, usando a radiação  $\text{K}_{\alpha 1}$  do cobre. Usando VSM em temperaturas desde a ambiente até 120 K e com campo aplicado até 20 kOe, foi obtida sua caracterização magnética. Esta medida foi feita usando o dispositivo de resfriamento que foi por nós projetado e construído no laboratório; o sistema foi adicionado ao equipamento VSM pois tem desempenho melhor que o sistema original do equipamento. Assim foi possível obter medidas da magnetização em função da temperatura da amostra.

#### 4.2.1.2 Obtenção da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó a partir da *solução aquosa SF* usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SrCO}_3$ e ácido cítrico como reagentes precursores.

Usando uma solução aquosa, cuja obtenção será descrita na próxima seção, obtivemos amostras em pó da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Para obter o pó precursor (derivado da solu-

ção aquosa), em um vaso de precipitado, foram aquecidos 10 ml da *solução aquosa SF* usando uma chapa de aquecimento em uma temperatura de 100 °C até evaporar o líquido completamente e deixar na superfície interna do vaso de precipitado resíduos do material precursor. Estes resíduos foram extraídos do vaso e depositados em um almofariz para, a seguir, misturar e obter um material em pó homogeneamente distribuído.

Foram obtidas 5 amostras do material em pó mencionado anteriormente. Cada uma foi submetida a tratamento térmico em diferentes temperaturas. As temperaturas do tratamento térmico foram 1000, 950, 900, 800 e 700 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Quando atingia a temperatura máxima, esta era mantida em um tratamento isotérmico durante 3 h. O resfriamento das amostras se fez com a inércia do forno até atingir a temperatura ambiente. A amostra foi retirada para depois ser caracterizada estruturalmente por difração de Raios-X com 0,02° por passo e usando a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre.

#### 4.2.1.3 Rota química para a obtenção da *solução aquosa SF* a partir dos reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SrCO}_3$ e ácido cítrico

Para obter a solução aquosa que foi usada como precursora da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em pó, para ser logo depositada sobre os substratos e obter nossos filmes da perovskita, seguimos o seguinte procedimento.

Carbonato de estrôncio  $\text{SrCO}_3$ , nitrato de ferro nono-hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) foram os reagentes utilizados para a preparação da solução aquosa que chamamos *solução SF*.

Os reagentes são misturados numa proporção 1:1:6 usando ácido cítrico como agente de adesão. Num copo de precipitação foram adicionados 0,636 g de  $\text{SrCO}_3$ , 1,74 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 4,965 g de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  e foi completado com água até os 20 ml para obter uma concentração final de 1,7 mol/l.

Com a ajuda dum agitador magnético, a *solução SF* foi agitada continuamente durante 12 h. Usando uma chapa de aquecimento com agitação, a amostra foi aquecida até 90 °C e mantida nessa temperatura durante 5 minutos. O aquecimento da chapa era

desligado, mas o agitador continuava misturando a solução líquida até atingir a temperatura ambiente; a solução líquida ficava gelatinosa e pronta para ser usada na deposição dos filmes.

#### 4.2.1.4 Obtenção de filmes da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ a partir da solução aquosa SF e usando método de spin-coating na deposição

Usando método químico são feitos os filmes do composto  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . O método químico consiste em usar uma substância aquosa SF com os reagentes precursores. A deposição dessa substância sobre os filmes foi feita usando a técnica de spin-coating. Sobre o substrato (Au/Cr/Si) de 1 cm x 1 cm se deixa cair uma gota da solução enquanto esta gira com velocidades entre 700 e 900 rpm. Depois da deposição a amostra continua girando durante 3 minutos enquanto a solução seca sobre o substrato. Após este estágio, as amostras ficam prontas para serem submetidas a tratamentos térmicos.

Em atmosfera ambiente, as amostras depositadas com a solução precursora foram tratadas termicamente. Foi usada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 700 °C. Essa temperatura foi mantida durante uma hora e o resfriamento feito pela inércia do forno até chegar à temperatura ambiente e, depois disso, ficar pronta para ter sua estrutura caracterizada e a condutividade medida.

#### 4.2.1.5 Seleção dos substratos

Obter filmes finos da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  por meio de método químico é nosso principal objetivo experimental. A obtenção da perovskita implica altas temperaturas e este fato dificulta a deposição sobre um substrato, já que este também deve suportar temperaturas de tratamento. Também é indispensável que o material do substrato não seja magnético e sua composição química não reaja com os componentes ou precursores do  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . A escolha do substrato adequado é, portanto, uma etapa muito importante neste trabalho. Os candidatos pensados para este projeto foram, mica, aço inox, alumina, e silício.

O substrato de mica foi selecionado como candidato por seu uso em dispositivos que requerem altas ( $\sim 1000$  °C) temperaturas, além de ter alta planicidade e resposta mag-

nética essencialmente nula. No entanto, nos testes feitos em altas temperaturas (até 1000 °C ) o substrato foi perdendo suas propriedades, tornando-se frágil, impossibilitando seu uso no projeto.

Do mesmo modo, o aço inox foi escolhido como candidato por sua resistência em alta temperatura, e, dotado de uma camada de Pt sobre o aço para evitar reação dos átomos de ferro com a perovskita que posteriormente seria depositada. Porém, aos submeter o substrato Pt/aço em altas temperaturas, os átomos do aço migram através da platina, oxidando a superfície onde seria depositada a perovskita, razão pela qual este substrato foi também descartado.

A alumina tem características favoráveis para nosso propósito, tais como bom desempenho em termos de resistência estrutural em altas temperaturas, alta resistividade elétrica e não apresentar momento magnético detectável. Como teste, laminas de alumina foram submetidas a altas temperaturas varias vezes com objetivo de avaliar sua adequação a essas temperaturas de trabalho. Não se percebeu nenhuma mudança nas lâminas de alumina, pelo que se optou por este material como uma opção de substratos no estágio de testes preliminares.

Substratos de silício são extremadamente planos e a temperatura de fusão do silício fica acima dos 1000 °C . Outra vantagem deste material como candidato a servir de substrato é a facilidade de corte. Mesmo que o silício seja usado para deposição de diferentes tipos de filmes prioritariamente em temperaturas perto da ambiente, usamos a propriedade da alta resistência térmica para fazer a deposição de nossas amostras. Por outro lado, usando argumento similar ao da condutividade elétrica no substrato de aço, depositamos material condutor sobre o silício (com uma camada de óxido de silício, isolante, como interface a ser recoberta). Como primeiro teste usamos Pt depositada sobre o silício para garantir a condutividade mas, quando foi depositado o filme de perovskita, este reagiu completamente com o filme de Platina. Em seguida surgiu a ideia de depositar ouro sobre o substrato mas este não consegue aderir ao óxido de silício, então optamos por depositar uma camada intermediária de cromo como "buffer". Sobre o substrato Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Au foi depositado o filme da solução de reagentes para depois levar a tratamento térmico e

obter a perovskita desejada no substrato adequado para nosso propósito.

# Capítulo 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ em pó

Obtivemos amostras em pó usando duas rotas e diferentes reagentes precursores. A primeira rota é a mais convencional, obtendo o produto em pó com uma única fase, ótima para medidas magnéticas com melhor definição. Este método usa reagentes em pó não solúveis em água, tornando impossível de ser usado no método spin-coating. O segundo método têm a viabilidade de obter soluções líquidas que permitem a deposição de filmes sobre os substratos escolhidos. Os resultados das amostras em pó obtidas pelos dois métodos são descritos e analisados a seguir.

#### 5.1.1 Procedimento a partir dos reagentes precursores $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrCO}_3$

Pó da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  foi obtido a partir de precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrCO}_3$  misturados homogeneamente e tratados termicamente até 1000 °C. As posições dos picos cristalinos no difratograma de Raios-X da figura 5.1 correspondem à perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Podemos evidenciar, comparando a fichas ISCD (Inorganic Crystal Structure Database), uma única fase cristalográfica com picos bem definidos correspondente ao ISCD:249000 e uma linha base uniforme.

Na figura 5.2 se observam as curvas de TGA e DTA, onde se mostra o comportamento

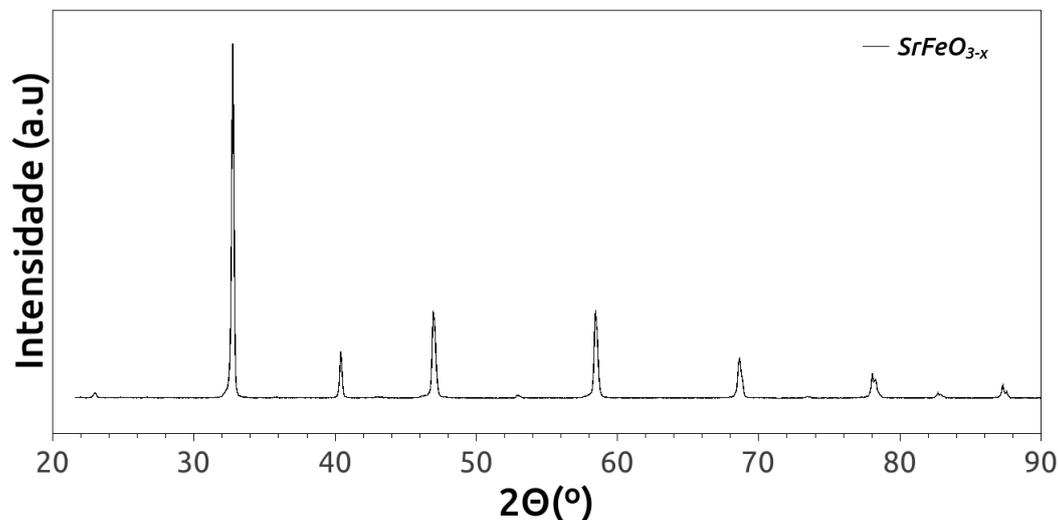


Figura 5.1: Difratoograma correspondente ao produto obtido do tratamento térmico da mistura dos reagentes precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrCO}_3$ . A posição dos picos cristalinos correspondem à perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

dos reagentes precursores para tornar-se o produto desejado. Observe-se que não se produz reação até os 700 °C indicando alta estabilidade dos precursores até esta temperatura. Entre 700 °C e 950 °C se produz uma perda porcentual considerável associada á perda de  $\text{CO}_2$  de massa indicando a reação de formação da perovskita. A curva de DTA mostra um pico mínimo perto de 900 °C indicando que naquela temperatura taxa máxima de perda de massa onde a velocidade de reação é maior, sendo esta temperatura a mais indicada para obter a perovskita em pó com maior eficiência e rapidez usando o método mencionado.

Uma transição magnética foi observada na caracterização magnética usando VSM numa faixa de temperaturas entre 120 K e 300 K e campos magnéticos de até  $\pm 2$  T. Na curva da figura 5.3, ao redor de 130 K (linha pontilhada) é observada uma mudança de comportamento. Na derivada desta curva, dentro de esta mesma figura, se consegue observar com maior clareza esta transição, com um pico nesta temperatura. Uma ordem helimagnética é observada nestes óxidos, com manutenção de sua simetria estrutural em abaixo dos 130 K [89, 90]. Este importante resultado indica que o método selecionado para a síntese da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  conduz a obter um material apropriado para o

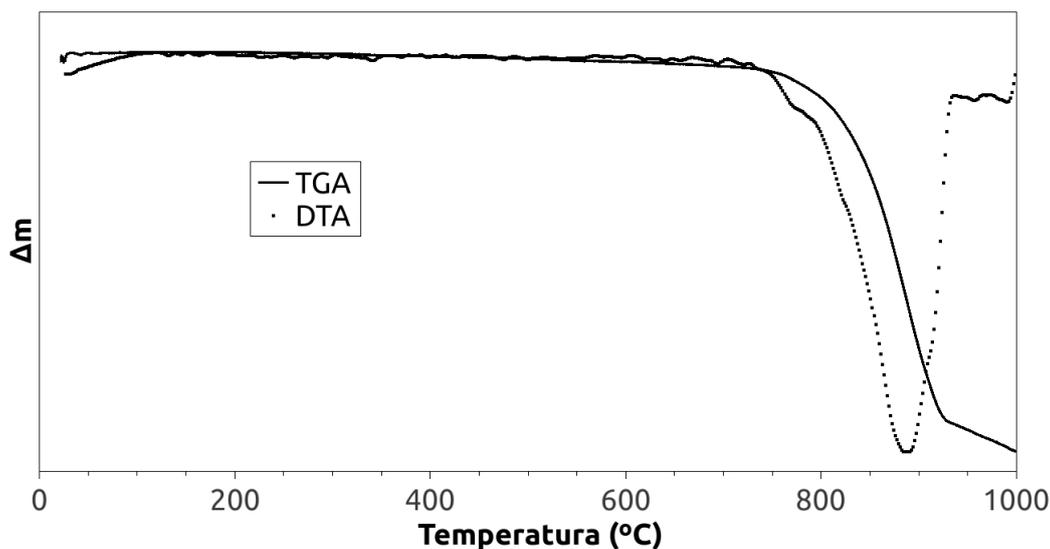


Figura 5.2: análise termogravimétrica da reação dos reagentes precursoros com uma temperatura de reação em 900°C

estudo de suas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico com baixo custo e fácil acesso aos equipamentos necessários para sua produção.

### 5.1.2 Perovskita em pó obtida a partir de solução aquosa dos reagentes precursoros $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrCO}_3$

Foram obtidas amostras em pó usando método químico como descrito acima. Estas foram tratadas termicamente com diferentes temperaturas finais para obter a temperatura mínima de obtenção do produto. Na figura 5.4 são mostrados os difratogramas produzidos por difração de Raios-X para as amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 700, 800, 900, 950 e 1000 °C.

Na temperatura mais baixa, mesmo que picos do precursor  $\text{SrCO}_3$  (ICSD:202793) ainda estejam presentes, a perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  foi obtida. A presença do precursor nesta temperatura indica que a reação ainda não está completa, requerendo maior energia térmica para finalizar o processo. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, os picos cristalinos do precursor vão sumindo, enquanto os picos da perovskita ficam mais intensos, indicando uma transformação ao produto desejado mediante uma reação química

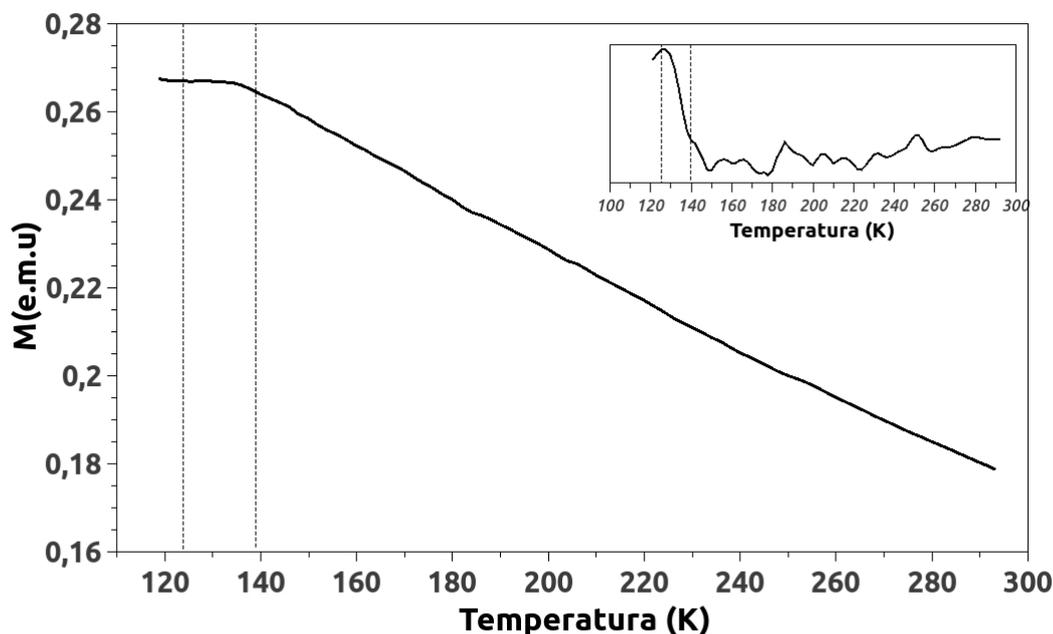


Figura 5.3: Caracterização magnética usando VSM da amostra da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em pó obtidas a partir dos reagentes precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrCO}_3$ .

completa.

Por outro lado, os difratogramas também mostram mas duas fases adicionais. A primeira identificada com o código ICSD:93470 correspondente ao composto  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,73}$ . A segunda fase adicional se identifica com ICSD:69023 e corresponde ao composto  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Estes picos adicionais aparecem desde uma temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  mas suas intensidades diminuem com o aumento da temperatura.

A análise de TGA, mostrada na figura 5.5, confirma as reações antecipadas que podem dar origem aos compostos  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,73}$  e  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  evidenciados nos difratogramas. Se observa, na curva de DTA, que aparecem três picos representando diferentes reações. Estas reações ocorrem em  $550$ ,  $600$  e  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta última temperatura a velocidade de perda de massa diminui, estabilizando a reação. Nesta temperatura, a reação da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ocorre em sua quase totalidade. Com o aumento da temperatura a reação é completada transformando os compostos precursores que ainda existem na temperatura aos  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ; isto também se pode sanar com um aumento no tempo (ou temperatura) de

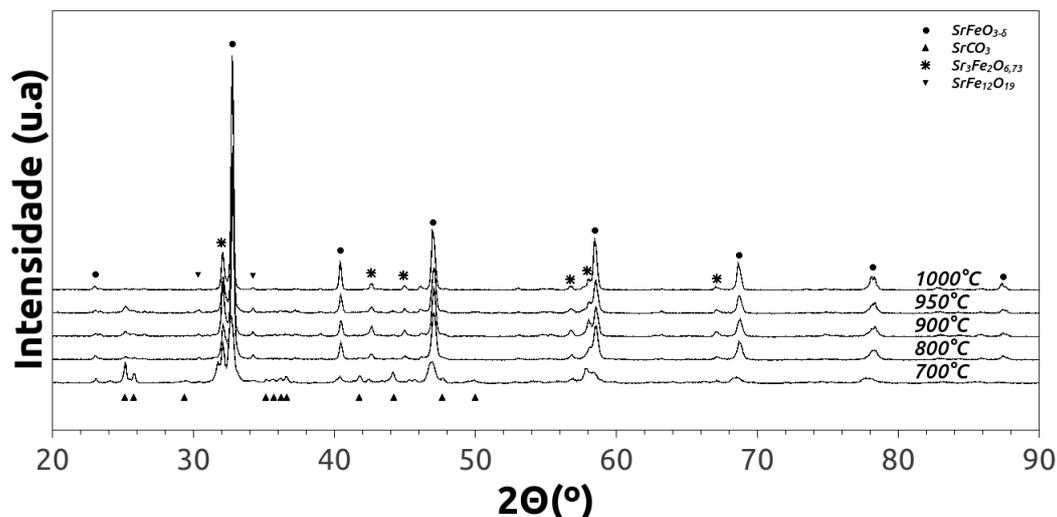


Figura 5.4: Difratogramas correspondentes aos produtos obtidos do tratamento térmico da solução aquosa com os reagentes precursores  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SrCO}_3$ .

reação.

## 5.2 Filmes da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

Usando o método químico descrito acima foi obtida uma solução aquosa dos precursores  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SrCO}_3$ , que depois foi depositada usando o método de spin-coating sobre substrato de silício coberto com um filme condutor de ouro/cromo. Nestas amostras foram feitas análises estrutural e de transporte eletrônico.

### 5.2.1 Filmes da perovskita $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ e fenômenos de transporte eletrônico no sistema filme-substrato usando um substrato condutor Au/Cr/Si entre 84 K e 300 K.

Com a finalidade de estudar o comportamento resistivo através de um plano perpendicular à superfície da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  foi usado como substrato uma superfície metálica não magnética de Au para que sirva como contato elétrico da superfície inferior da amostra.

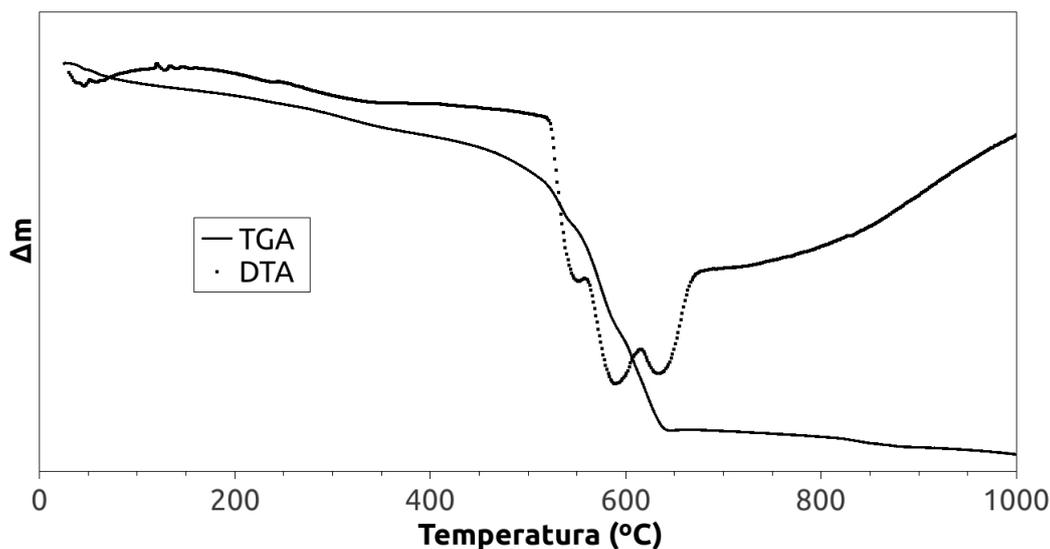


Figura 5.5: análise de TGA e DTA dos reagentes precursoros  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SrCO}_3$  obtidos pelo método químico.

Como foi descrito anteriormente, o substrato foi previamente preparado antes da deposição da solução líquida que contém os reativos precursoros. A preparação do substrato envolve a deposição de uma camada de Cr sobre o Si que serve para aderir este com o Au posteriormente depositado sobre o Cr. Cinco amostras foram obtidas depois da deposição por Spin-Coating e do tratamento térmico. As amostras têm um determinado número de camadas depositadas de perovskitas (uma, duas, cinco, seis e sete camadas) e foram identificadas como M1, M2, M3, M4 e M5, respectivamente. Resultados da Difração de Raios-X mostram a presença da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em todas as amostras depositadas e tratadas termicamente.

O resultado da difração de Raios-X é mostrado na figura 5.6, e o difratograma do substrato aparece na parte inferior da figura. Consequentemente, em ordem ascendente estão as amostras com o filme  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  desejado caracterizados pelos picos cristalográficos. Pode ser observado que estes picos cristalinos se acentuam com o aumento do número de camadas depositadas. Esta maior intensidade dos picos é devida à presença de maior quantidade de perovskita acima do substrato, aumentando a espessura do filme. Por outro lado, fica evidenciado, também, um pico pequeno correspondente ao composto

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , que também foi identificado nas amostras em pó, indicando que esta fase é estável nessas temperaturas.

O substrato é altamente cristalino, apresentando picos com alta intensidade em comparação à perovskita. A diferença das intensidades se deve a que os filmes metálicos têm uma espessura muito grande em comparação à perovskita e, pela configuração Bragg-Bentano em que foram feitas as medidas, o feixe de raios-X consegue atravessar todos os filmes até chegar ao Si.

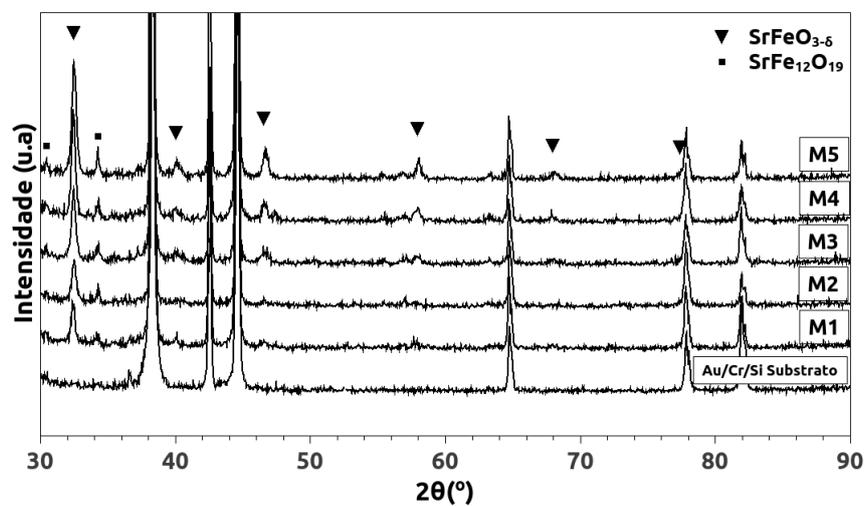


Figura 5.6: Picos cristalográficos da perovskita e evolução com o número de camadas depositadas a partir do substrato condutor Au/Cr/Si. Também um pico pequeno é identificado com o composto  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Espessuras de 390, 450, 636, 848 e 1510 nm foram determinadas para as amostras M1-M5, respectivamente correspondentes à perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Na figura 5.7 aparecem os espectros de RBS obtidos. A simulação completa do ajuste está representada com a linha vermelha onde estão incluídos todos os átomos que intervêm na amostra e o substrato. A linha verde é a componente do ajuste que corresponde aos átomos de Sr, Fe e O.

Pode-se observar a mudança da espessura nas linhas, principalmente de Fe e Sr que corresponde à mudança da espessura do filme de perovskita. Com esta análise obtivemos as espessuras correspondentes das amostras e justificamos o aumento da intensidade dos picos cristalográficos nos DRX da figura 5.6 como uma consequência do aumento do

material sobre a superfície do substrato. Por outro lado, também podemos confirmar a presença dos átomos de Fe, Sr e O na amostra, que aumentam sistematicamente, de forma que também confirma a estrutura encontrada por DRX.

Nos estudos de transporte eletrônico em função da frequência e à temperatura ambiente, as amostras M1-M3 têm um comportamento diferente das amostras M4 e M5. Este fenômeno é mostrado na figura 5.8. Aqui se observa que a impedância aumenta com a frequência em todas as amostras, mas nas três amostras mais finas (M1-M3) a impedância aumenta mais rapidamente que para as duas amostras mais espessas.

Em baixas temperaturas (até 84K) o comportamento é similar, e na figura 5.9 as três amostras com espessuras menores se agrupam, ficando separadas do comportamento das duas amostras mais espessas.

Este efeito da impedância se torna ainda mais evidente quando estudado em função da espessura dos filmes. Na figura 5.10 se observa que em temperatura ambiente e para diferentes frequências fixas há uma mudança entre os 600 e 800 nm.

Nesta mesma faixa de frequências, em baixas temperaturas (84 K) se observa um comportamento similar ao observado na figura 5.11. Adicionalmente, nestas temperaturas o efeito da frequência é mais sensível em toda a faixa da curva de cada uma das frequências. Isto pode ser observado na figura 5.12, onde se compara a curva de cada uma das frequências em 84 K e 300 K. Aqui, em cada uma das frequências pode-se notar que, para espessuras menores 600 nm, há uma notável diferença entre a impedância em temperatura ambiente e a baixa temperatura.

Estes resultados induzem a pensar que há alguma mudança no comportamento do transporte eletrônico ao redor dos 700 nm de espessura.

Medidas em função da temperatura em uma faixa entre 84 K e 300 K, e para duas frequências, 10 kHz e 100 kHz, confirmam tanto a dependência da impedância com a temperatura, com a espessura e com a frequência. Novamente, há uma discrepância nos resultados das duas amostras de maior espessura (M4 e M5) como se pode observar na figura 5.13 com 10 kHz e na figura 5.14 com 100 kHz onde aparentemente entre as duas figuras só há uma diferença de escala. Esta é mais uma evidencia de que a espessura

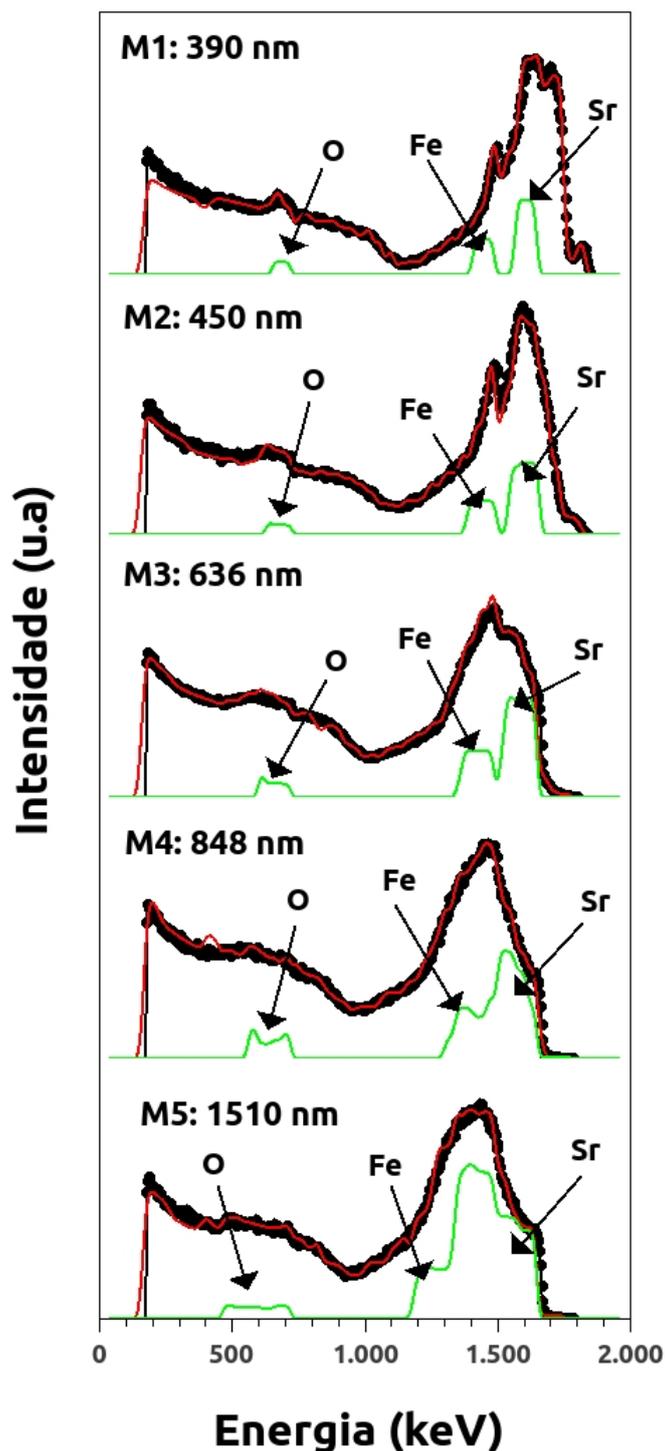


Figura 5.7: Espectros de RBS onde se determina a espessura das amostras M1, M2, M3, M4 e M5 respetivamente. A linha preta corresponde ao espectro experimental, a linha vermelha é a simulação onde estão incluídos todos os átomos que participam na amostra (Si, Cr, Au, Sr, Fe e O). A linha verde é a componente correspondente aos átomos de Fe, Sr e O.

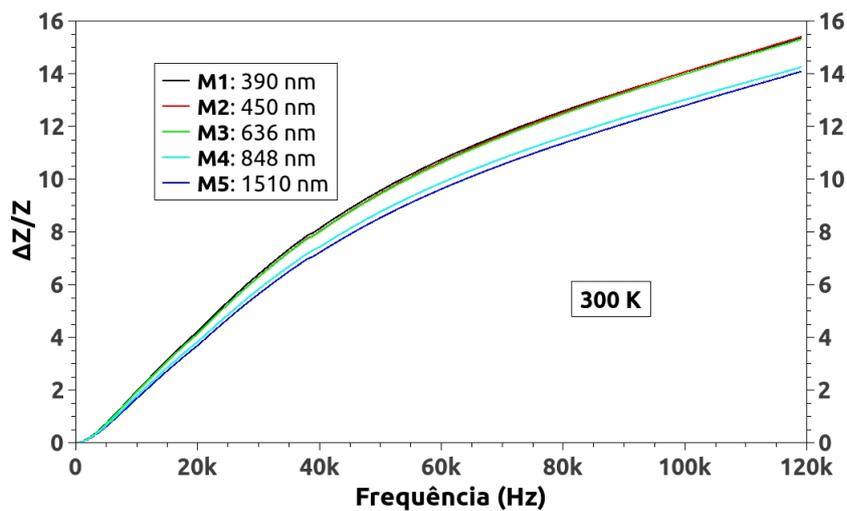


Figura 5.8: Comparação do comportamento da impedância  $\Delta Z/Z$  em função da frequência nas amostras M1-M5 em temperatura ambiente.

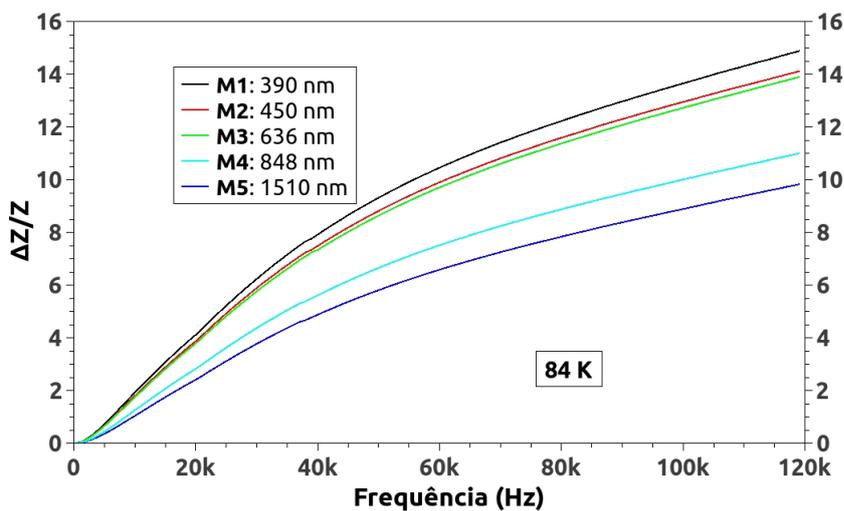


Figura 5.9: Comparação do comportamento da impedância  $\Delta Z/Z$  em função da frequência nas amostras M1-M5 em baixa temperatura (84K).

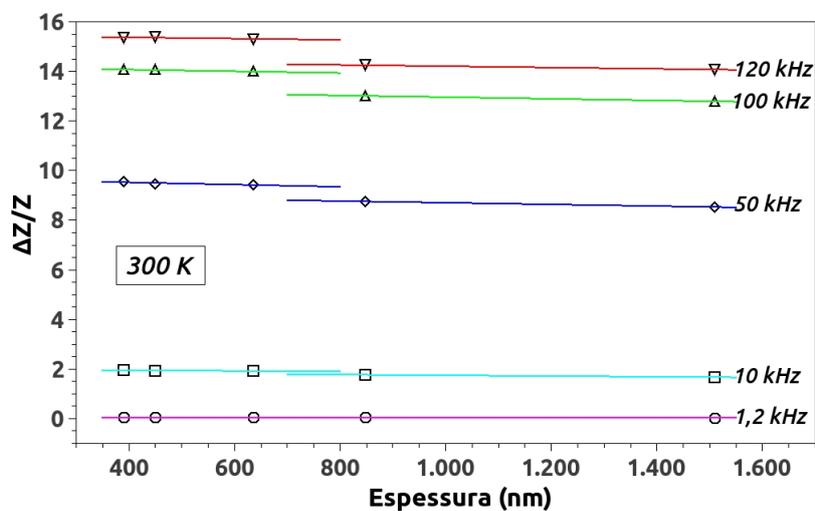


Figura 5.10: Comportamento da impedância em função da espessura dos filmes em temperatura ambiente para diferentes frequências.

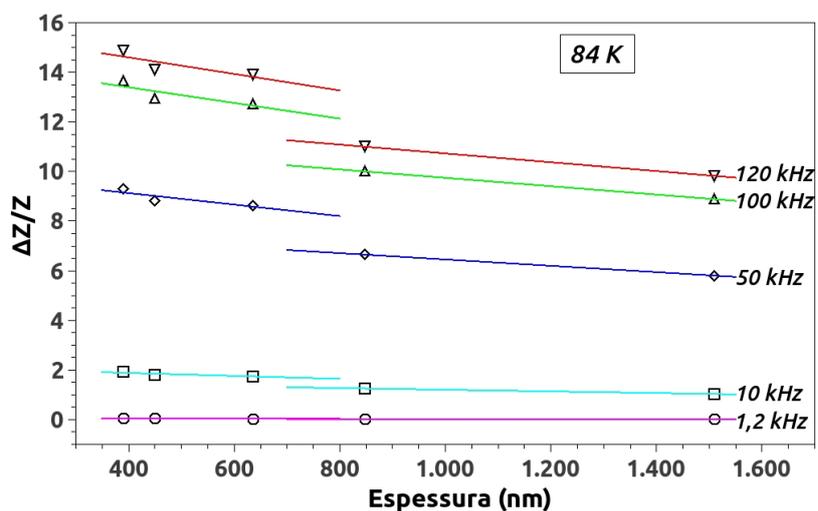


Figura 5.11: Comportamento da impedância em função da espessura dos filmes em baixa temperatura (84 K) para diferentes frequências.

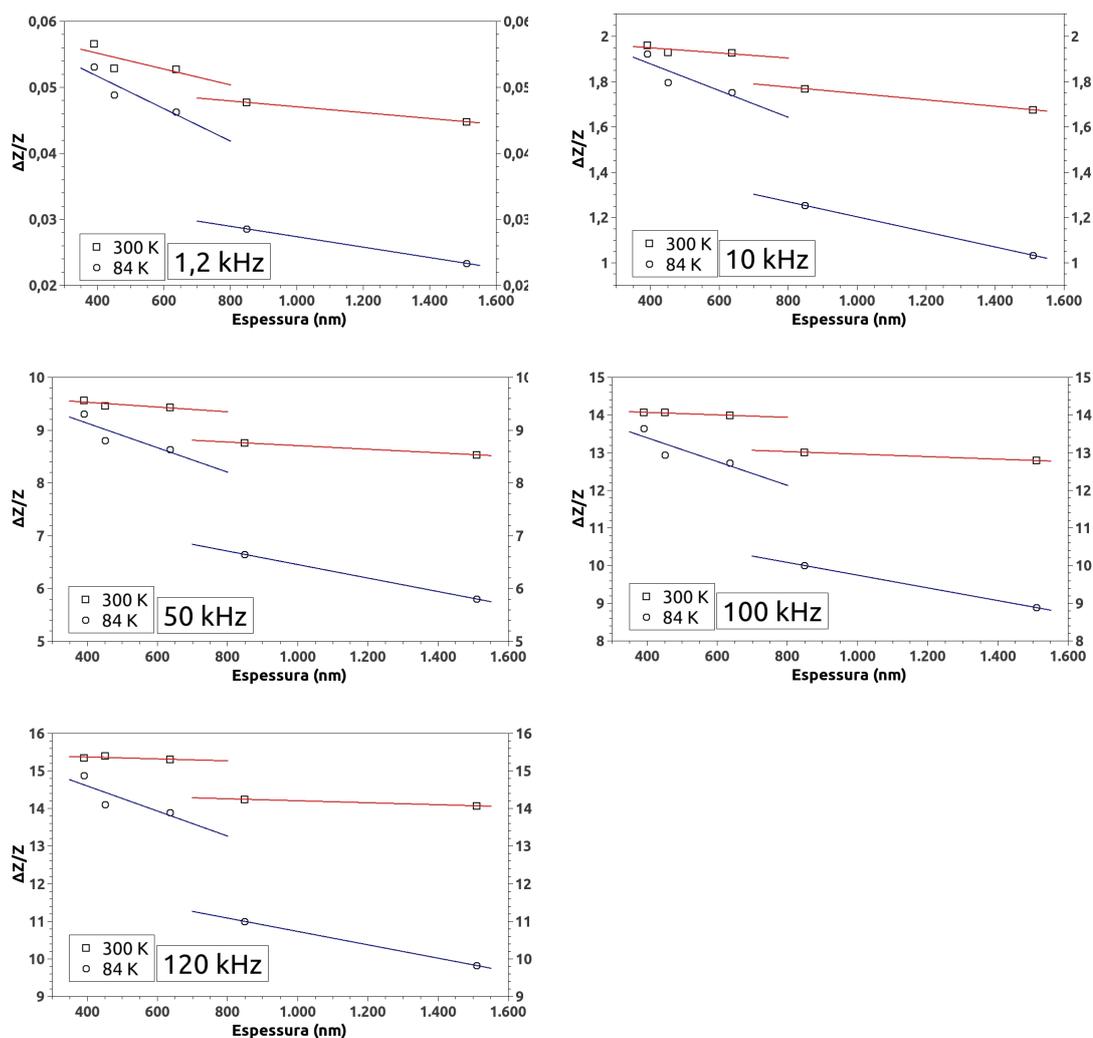


Figura 5.12: Comparação das impedância em função da espessura dos filmes em temperaturas 84 K e 300 K para 1,2 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz e 120 kHz.

influencia de alguma maneira no mecanismo de transporte eletrônico.

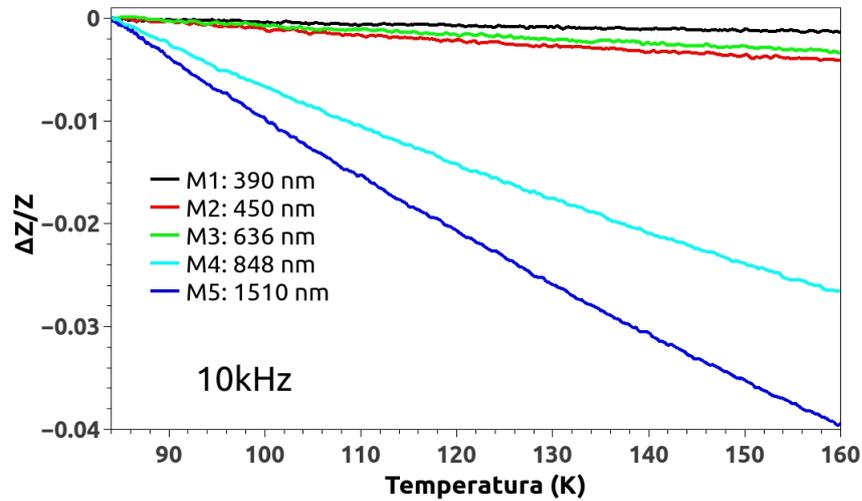


Figura 5.13: Comportamento da impedância das amostras com diferentes espessuras em função da temperatura com uma frequência aplicada de 10 kHz

Fazendo mais um análise dos resultados, a razão entre a impedância e a espessura de cada uma das amostras em função da temperatura pode ser estudada e assim tentar separar a contribuição feita pela espessura e contribuição da estrutura da amostras. O que se observa na figura 5.15 para 10 kHz e na figura 5.16 para 100 kHz, é que o comportamento é mantido. Isto então sugere que a impedância que estamos observando é intrínseca da amostra. Aqui também podemos ressaltar que as amostras com maior espessura invertem suas posições em impedância. Este fato nos dá indícios que existem dois mecanismos independentes, um para espessuras menores que 600 nm e outro acima dessa espessura.

Aplicando o mesmo tratamento que o usado nas medidas em função da frequência, aqui também expressamos o comportamento da impedância em função da espessura para temperaturas fixas. Podemos ver que tanto para as medidas em 10 kHz (figura 5.17) como para as medidas em 100 kHz (figura 5.18) há uma notável diferença entre as espessuras menores e maiores que 600 nm.

Além disso, a frequência usada tem influência considerável na impedância para espessuras maiores. Pode-se ver na figura 5.19 que, para diferentes temperaturas, amostras

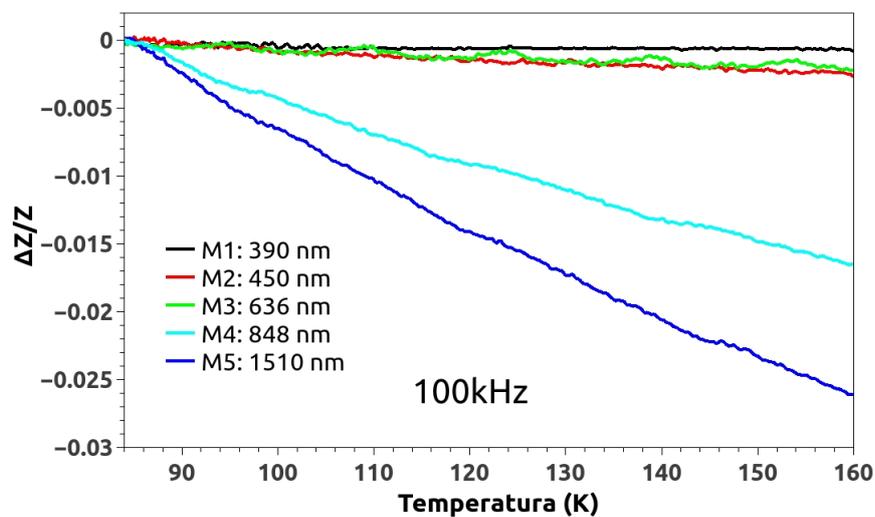


Figura 5.14: Comportamento da impedância das amostras com diferentes espessuras em função da temperatura com uma frequência aplicada de 100 kHz

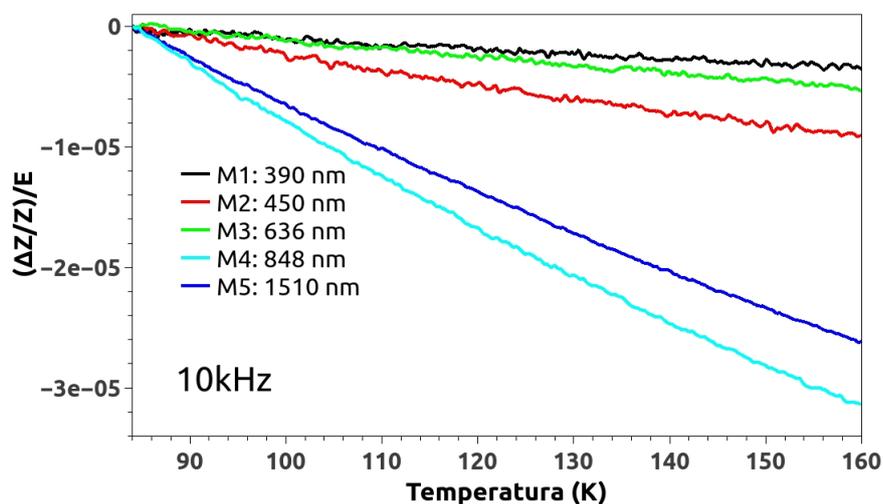


Figura 5.15: Razão entre impedância e a espessura de cada amostra em função da temperatura usando uma frequência de 10 kHz

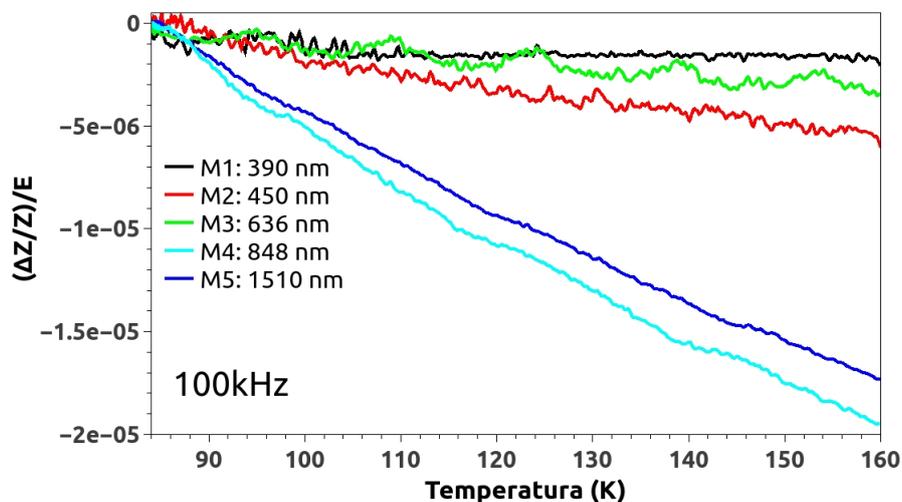


Figura 5.16: Razão entre impedância e espessura de cada amostra em função da temperatura usando uma frequência de 100 kHz

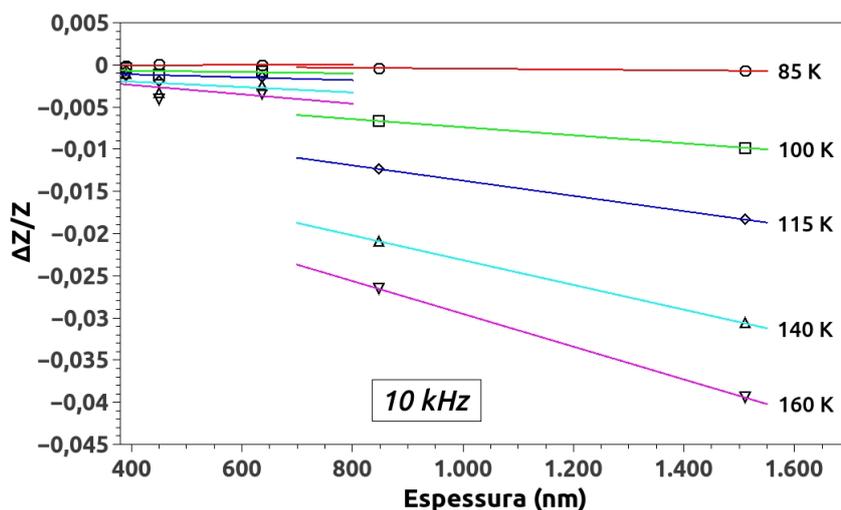


Figura 5.17: Comparação do Comportamento da impedância em função da espessura mantendo uma frequência constante de 10 kHz para diferentes temperaturas.

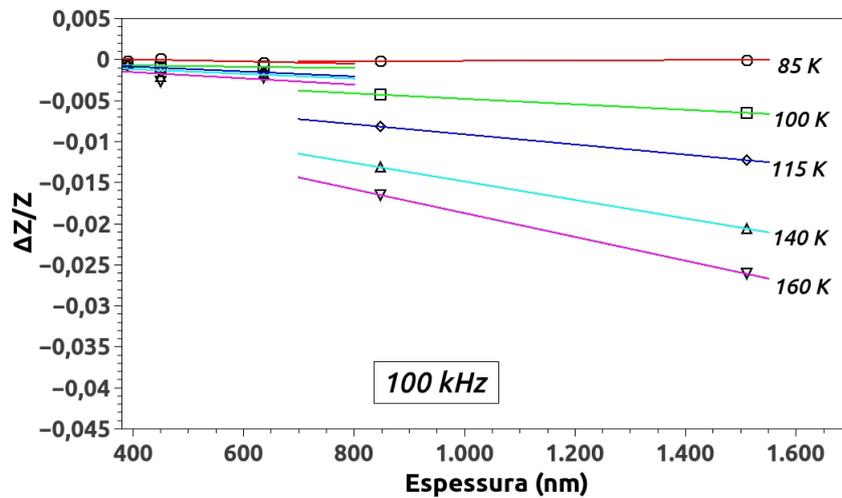


Figura 5.18: Comparação do Comportamento da impedância em função da espessura mantendo uma frequência constante de 100 kHz para diferentes temperaturas.

com espessuras menores que 600 nm apresentam impedâncias similares, tanto com 10 kHz como para 100 kHz. Mas, para amostras com espessuras maiores que 600 nm, a impedância é menor em relação às amostras com espessuras menores, além de também haver diferença entre as impedâncias com frequências diferentes.

Este fato é interessante neste trabalho. As análises feitas até agora têm demonstrado que tanto a frequência como a espessura da amostra influenciam a condutividade da amostra. Em outras palavras, a frequência e a espessura são parâmetros que conseguimos controlar externamente, fazendo com que, com uma adequada manipulação destes parâmetros, também possamos controlar a condutividade da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , que é um dos principais objetivos na aplicação de dispositivos eletrônicos.

Obter estas características neste tipo de materiais é de importância relevante para o desenvolvimento tecnológico. Porém, é de substancial interesse para a ciência tentar de entender o mecanismo de transporte de portadores de carga através deste óxido.

Com o propósito de obter mais informação sobre o comportamento deste material, um análise mais detalhada é feita usando as curvas das figuras 5.13 e 5.14. Estas curvas têm informação que não é simples de observar diretamente. Fazendo um cuidadoso tratamento

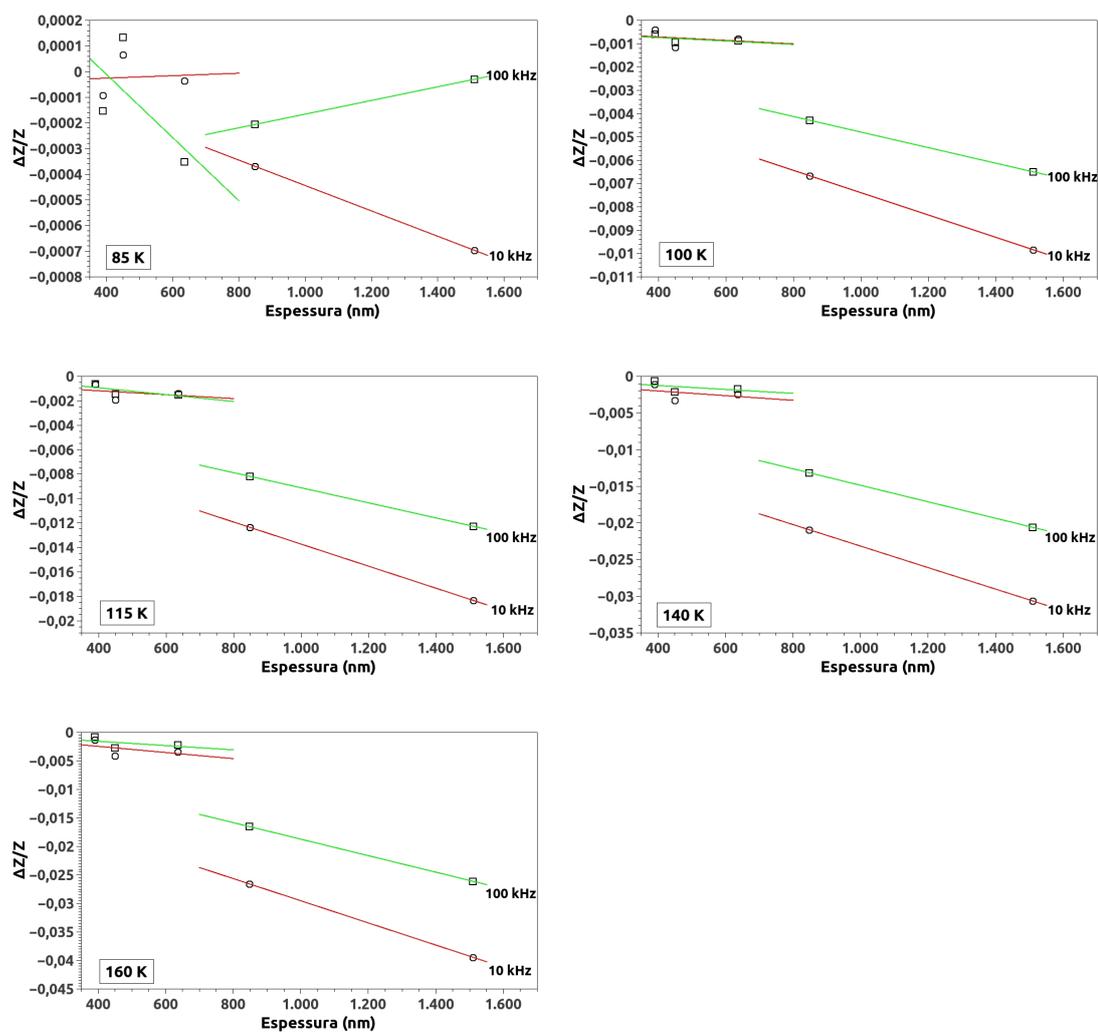


Figura 5.19: Comparação das impedância em função da espessura dos filmes em frequências 10 kHz e 100 kHz para 85 K, 100 K, 115 K, 140 K e 160 K.

de dados e derivando em função da temperatura obtivemos resultados de comportamentos relevantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos.

Observemos primeiramente as derivadas das curvas da figura 5.13 que são representadas na figura 5.20. Temos que lembrar que, aqui, as medidas foram feitas usando uma frequência de 10 kHz. Observando os gráficos das derivadas temos que em todas as amostras aparecem duas transições evidentes. Uma das transições está entre 104 K e 107 K, enquanto a transição que segue está entre 134 K e 138 K.

Por outro lado, usando uma frequência maior (100 kHz), as derivadas das curvas da figura 5.14 são apresentadas na figura 5.21. Note que temos uma transição bem definida entre as temperaturas 104 K e 107 K. Não obstante, para temperaturas mais altas, nem todas as amostras apresentam um padrão de transições. Veja que na amostra M2 não tem uma transição aparente. Na curva correspondente a M1 não se vê um decaimento quando a temperatura diminui abaixo de 137,35 K.

Como em frequências baixas se consegue enxergar duas transições bem definidas, enquanto que em frequências mais altas este fenômeno só conserva um padrão definido na transição da temperatura mais baixa, indicando que podem acontecer duas situações. A primeira é que frequências muito altas consigam perturbar o sistema, "apagando" a transição.

Outra explicação poderia ser que o aumento da frequência perturba diretamente a transição, o que seria interessante em nosso estudo porque, assim, também podemos controlar externamente os fenômenos observados.

Lembrando que em  $T \approx 130$  K se encontrou uma transição magnética na medida que se fez usando VSM na amostra de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em pó, representada na figura 5.3, podemos atribuir a transição encontrada nas medidas de condutividade com a transição magnética, pela correspondência nas temperaturas.

Agora bem, se aplicando frequências nas medidas de condutividade se conseguiu induzir uma transição magnética na temperatura perto dos 130 K, então é muito provável que a transição que fica ao redor dos 105 K seja também de origem magnética com uma ordem de caráter diferente da transição em 130 K.

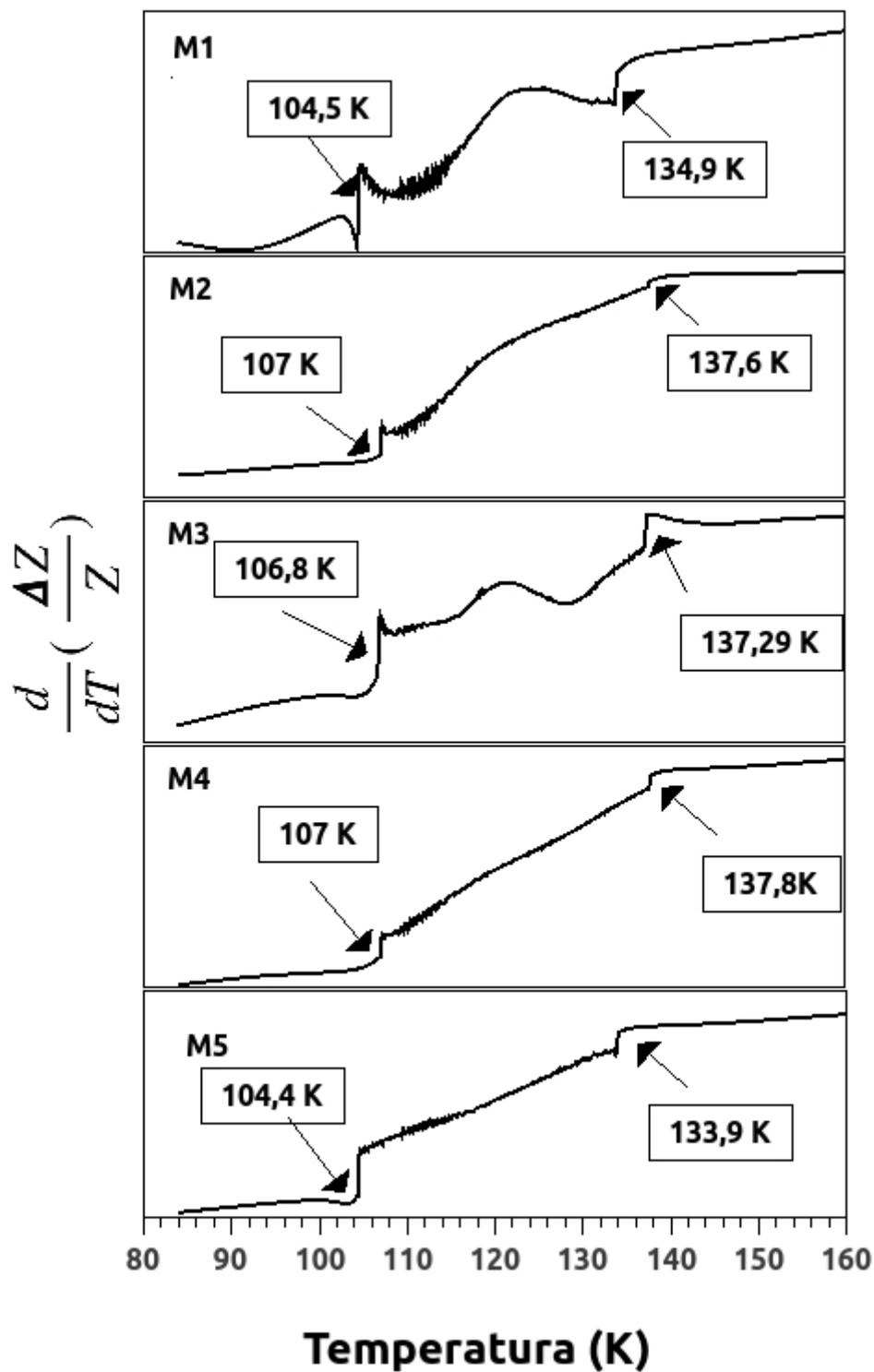


Figura 5.20: Derivada da impedância em função da temperatura para medidas feitas em 10kHz

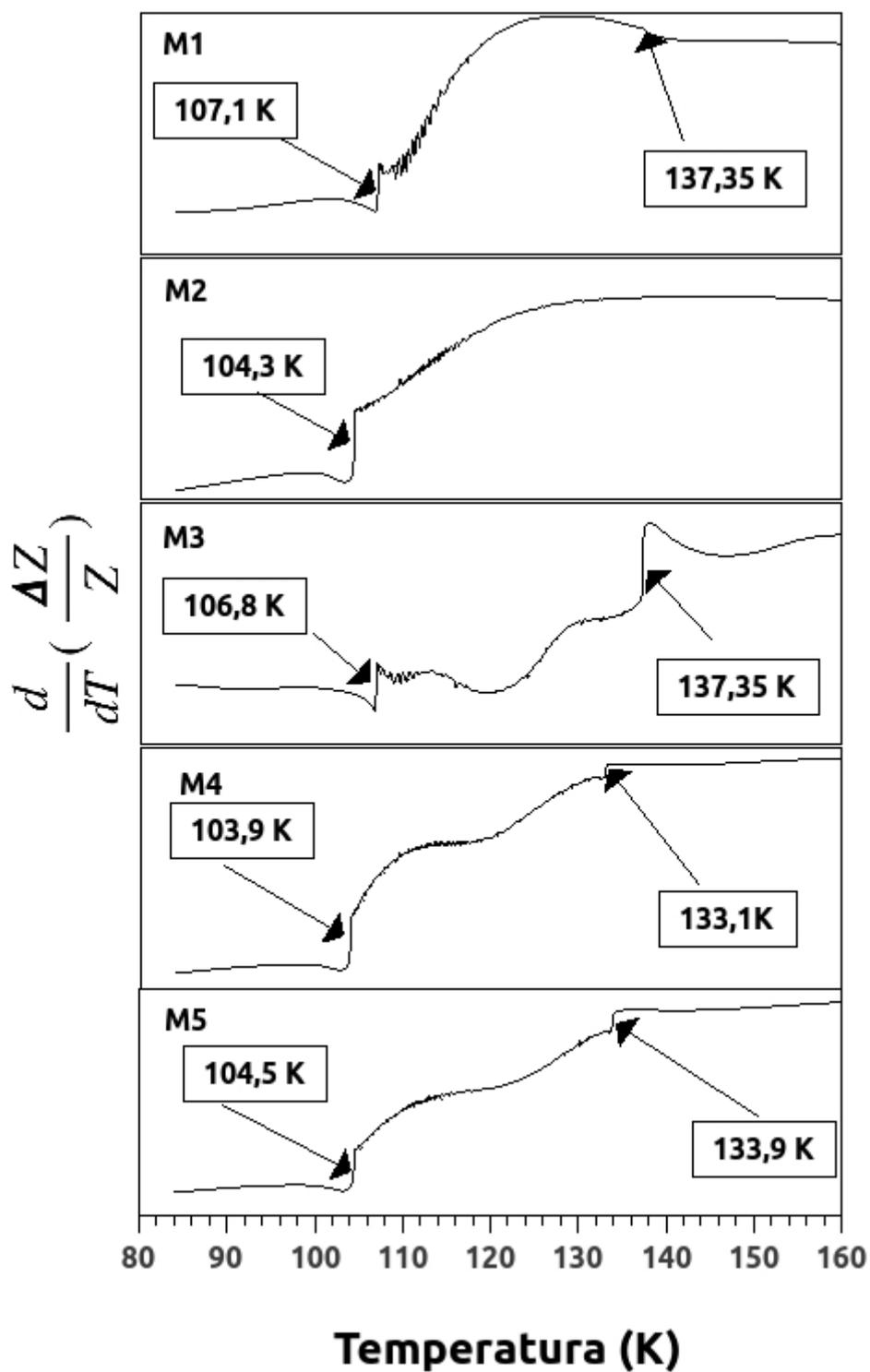


Figura 5.21: Derivada da impedância em função da temperatura para medidas feitas em 100kHz

Para tentar descrever transporte nos óxidos existem diversos tipos de modelos reportados. Um dos modelos é o modelo do "salto de alcance variável", em inglês, variable-range hopping (VRH)[91]. O modelo VRH, em termos da condutividade[92] é representado na equação 5.1.

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(\frac{T_0}{T})^{1/4}} \quad (5.1)$$

$$(5.2)$$

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (5.3)$$

onde  $T_0$  é a temperatura de Mott,  $T_0 = \frac{18}{K_B N(E_F) \xi^3}$ ,  $N(E_F)$  é a densidade de estados na vizinhança da energia de Fermi e  $\xi$  é o comprimento de localização.

Por outro lado, nossas medidas de impedância estão em termos de  $\Delta Z/Z_0$  então temos que,

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{\Delta Z}{Z_0} + 1 \quad (5.4)$$

Como a condutividade é proporcional ao inverso da impedância, então a equação 5.4 na equação 5.3 e obtemos que,

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\ln\left(\frac{Z}{Z_0}\right) = -\ln\left(\frac{\Delta Z}{Z_0} + 1\right) = -\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (5.5)$$

então

$$\ln\left(\frac{Z}{Z_0}\right) = T_0^{1/4} \left(\frac{1}{T}\right)^{1/4} \quad (5.6)$$

Usando a equação 5.6 e as medidas da impedância em função da temperatura com

10 kHz, aplicamos o modelo de Mott. Na figura 5.22 se observa  $\ln(Z/Z_0)$  em função de  $T^{-1/4}$ . Segundo a equação 5.6 deveria representar uma reta. Numa primeira aproximação, podemos dizer que, em virtude de não haver uma única reta que represente os resultados experimentais, usamos duas regiões distintas do gráfico, descrevendo-o como composto de duas retas (dentro dos limites das incertezas experimentais): uma em altas temperaturas, representada pela linha vermelha e outra em baixas temperaturas, representada pela linha verde. Claramente se observa que em altas e baixas temperaturas a perovskita apresenta um comportamento no transporte eletrônico que depende de processos distintos.

Analisando as derivadas obtidas a partir do ajuste de Mott, mostradas na figura 5.23 obtemos o comportamento similar ao comportamento da derivada das curvas da impedância. Aparecem as duas transições em altas e baixas temperaturas de acordo com a análise pelo modelo VRH. Estas duas fases de altas e baixas temperaturas estão separadas por uma possível terceira fase, que estaria entre as duas transições entre as temperaturas (101 K e 131 K).

A condução em óxidos é por vezes interpretada usando um modelo de polarons pequenos, como citado na revisão bibliográfica. De acordo com este modelo, a resistividade pode ser expressa por

$$\frac{\rho(T)}{T} = \rho_0 e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (5.7)$$

Usando os mesmos recursos acima citados, são obtidos gráficos de onde se pode deduzir o tipo de processo (com seus valores característicos, como energia de ativação para a condução, por exemplo) que domina a condução. O resultado pode ser visto na figura 5.23, onde a mesma separação entre fases distintas para altas e baixas temperaturas fica evidente. Até mesmo considerar um modelo de isolante clássico, que define a condutividade como um resultado da energia do portador de carga ser maior ou igual ao valor da banda proibida, traz as mesmas conclusões sobre as fases de alta e baixa temperatura, já que fornecem valores para  $E_g$  nitidamente diferentes. Resta ainda a considerar a região de transição entre as fases de altas e baixas temperaturas, que poderia ser descrita como

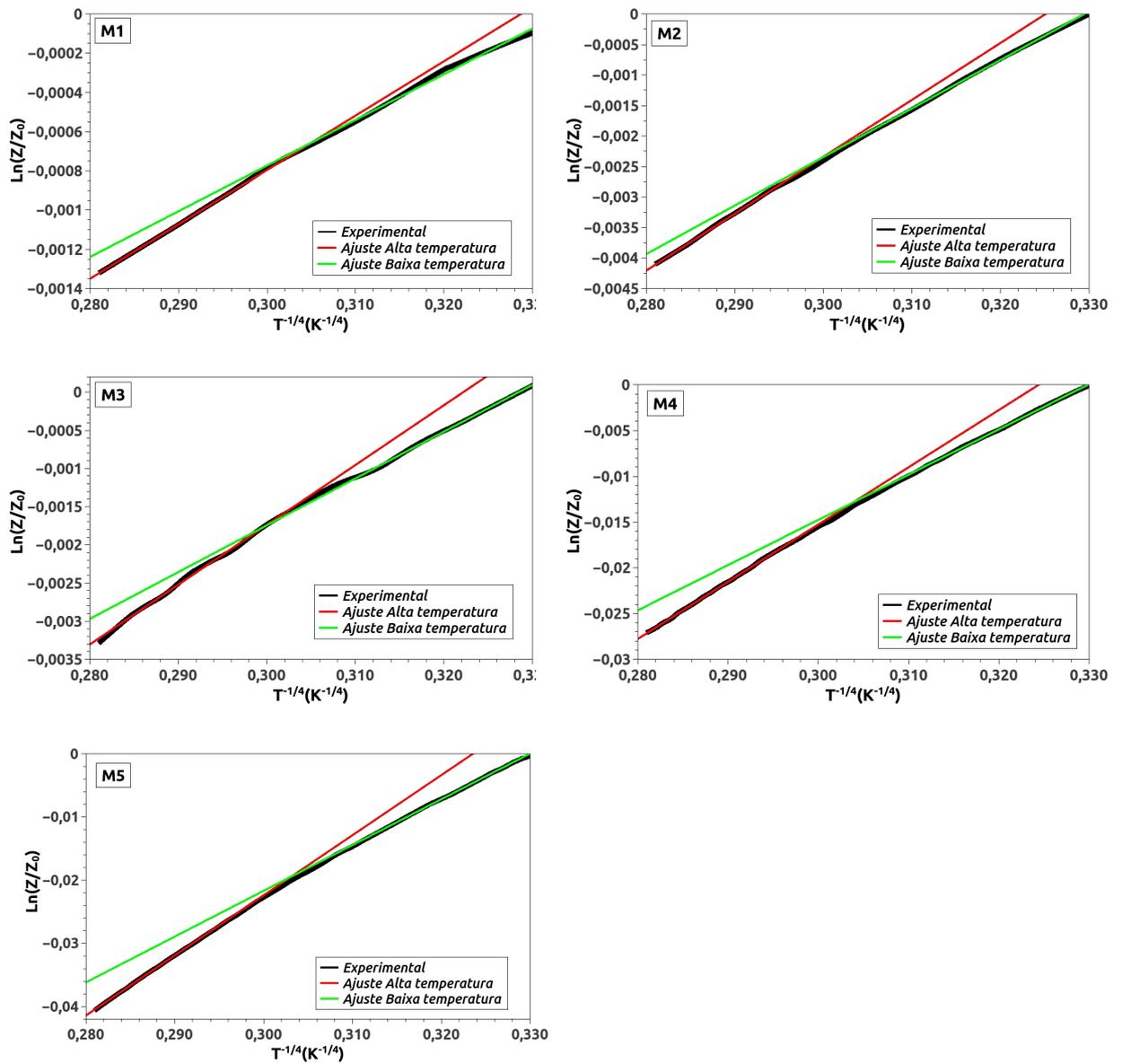


Figura 5.22: Modelo de Mott VRH

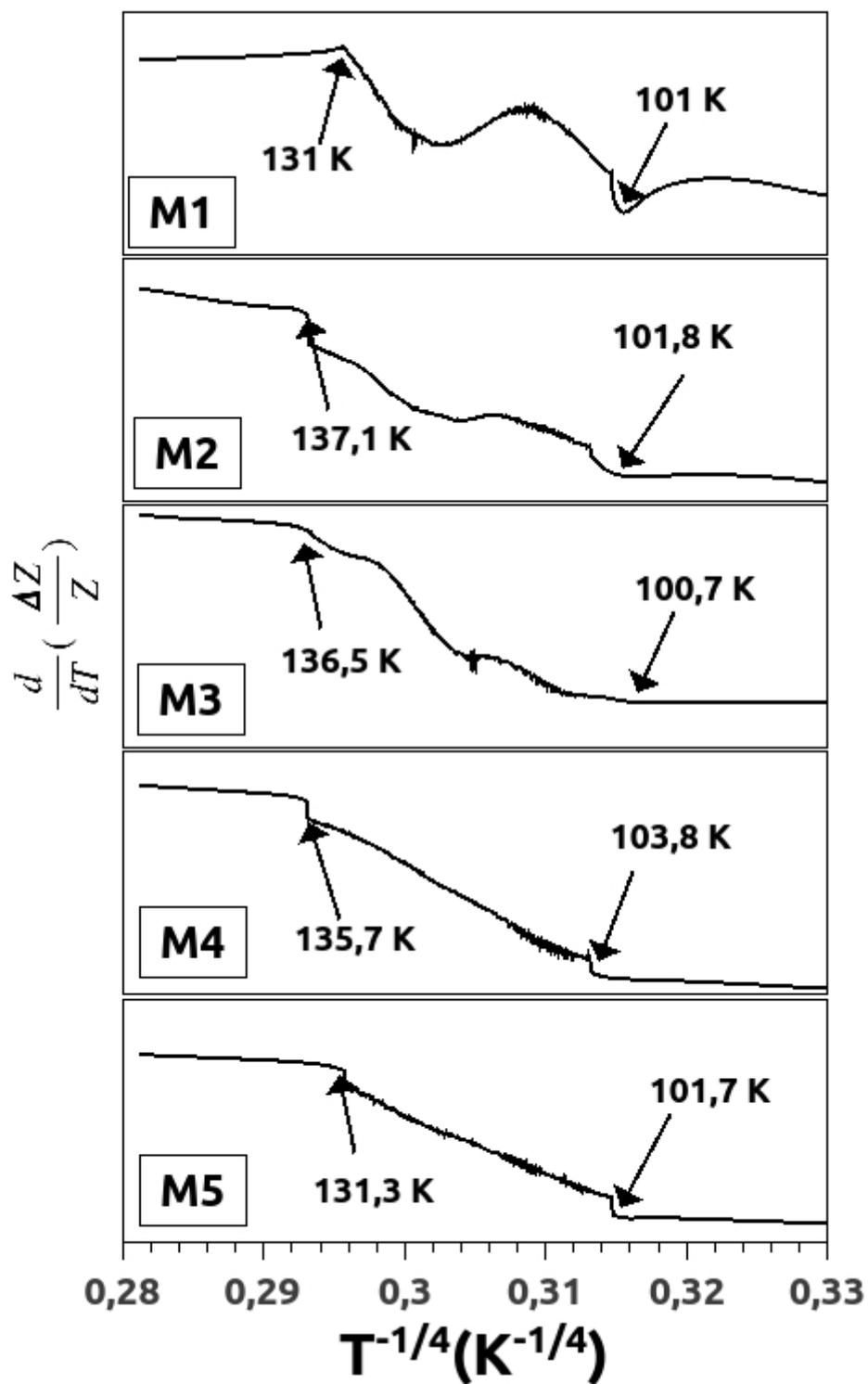


Figura 5.23: Derivadas das curvas que expressam o modelo de Mott.

um "crossover" entre regimes diferentes de condução. Sabemos que as transições esperadas para as fases magnéticas do  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  estão nas proximidades das regiões delimitadas a partir da análise do transporte eletrônico nestes materiais, o que, por sua vez, nos permite supor que os modos de condução efetivamente mudam de acordo com o ordenamento magnético vigente. Assim, estes resultados nos dizem que há mudanças perceptíveis entre a fase paramagnética (altas temperaturas), a fase antiferromagnética simples (entre 105 K e 130 K, aproximadamente, região que poderia ser identificada como "crossover") e, finalmente, uma fase abaixo de cerca de 105 K que corresponde à ordem helimagnética.

A partir destes resultados, novos meios de estudo poderão ser utilizados para levar adiante a pergunta essencial que se queria responder, ou seja, qual é o papel da quiralidade na definição da capacidade de selecionar spins de um dado material quiral. Como apontado na introdução deste trabalho, o controle da quiralidade pode ser feito, nestes materiais, por meio de "dopagem" de oxigênio regulando seu teor via o valor de  $\delta$ . Este controle da dopagem é de uso corrente em nosso laboratório para estudar óxidos supercondutores e poderá abrir caminhos para muitas pesquisas em ciência e tecnologia.

## Capítulo 6

# CONCLUSÕES

A principal meta deste trabalho foi obter a perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em filmes. O desafio ficou em estabelecer uma rota adequada para obter filmes depositados sobre um substrato condutor, em configuração útil para obter medidas de transporte eletrônico. Métodos não convencionais na obtenção deste tipo de material foram usados, superando os obstáculos que se apresentaram no caminho. Foram testados diversos materiais, reagentes precursores e métodos de síntese que, com adequada configuração superaram todos os estágios a que tinham que se submeter, para finalmente obter amostras com a estrutura desejada da perovskita desejada, usando substrato condutor em forma de filme com as características estruturais para suportar os filmes neles depositados.

Outro desafio importante na ciência experimental é o desenvolvimento de ferramentas e equipamentos pertinentes para fins específicos do projeto em desenvolvimento. Esta foi uma meta primordial neste trabalho; boa parte dos dispositivos e equipamentos usados foram desenvolvidos no laboratório ou com ajuda das oficinas mecânica e eletrônica do IF-UFRGS. Para destacar, fabricamos um dispositivo usado como contatos de medidas preliminares de condutividade das amostras, foi adaptado um sistema de resfriamento ao equipamento de medida magnética VSM, foi construído um sistema de Spin-Coating para a deposição das amostras, equipamentos disponíveis no laboratório foram acoplados para criar um sistema de medida de condutividade com um sistema de resfriamento, automatizado em frequências, temperaturas e outros parâmetros variáveis.

No procedimento experimental fabricamos amostras de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  em pó e em filmes. Para as amostras em pó se usaram duas rotas e reagentes diferentes; em ambas tivemos sucesso ao obter o material desejado. Numa primeira rota se usou o método de reação de em estado sólido, obtendo boa qualidade estrutural e uma resposta magnética perto dos 130 K, que foi primordial para estabelecer uma transição de fase que coincide com as medidas em filmes. A desvantagem deste procedimento reside no fato de ter insolubilidade dos reagentes, tornando impossível uma rota pelo método de sol-gel, indispensável na fabricação de filmes.

A segunda rota de preparação das amostras em pó, feitas pelo meio de método químico, obtendo primeiramente uma solução líquida que, além de ser precursora do produto em pó, também foi usada para fabricar os filmes desejados.

Como foi anteriormente mencionado, filmes de perovskita com espessura de, 390, 450, 636, 848 e 1510 nm, foram produzidos usando método químico, por Spin-Coating e posterior tratamento térmico até uma temperatura de reação de 700 °C segundo as medidas obtidas por meio de TGA e DTA.

Estes filmes foram depositados sobre uma camada de Au, apropriado por ser condutor não magnético e resistir a altas temperaturas. O filme de Au foi usado como contato da superfície inferior do filme de perovskita permitindo as medidas de condutividade.

Foi encontrada uma transição dependente da espessura da amostra. Perto da espessura de 700 nm parece haver uma transição que envolve diretamente o transporte de portadores de carga. A temperatura, assim como a frequência, consegue estimular estas transições apresentando mudanças visíveis na condutividade. Este fato é importante porque se pode ter controle de qualquer um dos três parâmetros, espessura, frequência aplicada ou temperatura. O interesse do controle destes parâmetros é fundamental para aplicação em diversos dispositivos.

Por outro lado, medidas em função da temperatura aplicando frequências fixas revelaram transições nas temperaturas ao redor dos 105 K e 130 K. O comportamento da impedância nestas temperaturas é atribuída a transições magnéticas correspondentes a fases helicoidais e antiferromagnéticas intrínsecas da amostra. Com o modelo de Mott

ou de Polarons pequenos foram evidenciadas (pelo menos) duas fases que podem estar associadas às mudanças de ordem magnética

Conclui-se, por fim, que os filmes da perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  apresentam vários estados magnéticos entre as temperaturas medidas (entre 84 K e 160 K). O uso de frequências mais elevadas é capaz de revelar comportamentos que, até agora, só se observaram com instrumentos de medidas magnéticas sofisticados.

# Referências Bibliográficas

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, Nov 1988.
- [2] Ioanna Giouroudi and Franz Keplinger. Microfluidic biosensing systems using magnetic nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(9):18535–18556, 2013.
- [3] R Ramos, I Lucas, P A Algarabel, L Morellón, K Uchida, E Saitoh, and M R Ibarra. Enhanced thermo-spin effects in iron-oxide/metal multilayers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(22):224003, 2018.
- [4] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey. Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science*, 282(5386):85–88, 1998.
- [5] Stuart S. P. Parkin, Masamitsu Hayashi, and Luc Thomas. Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science*, 320(5873):190–194, 2008.
- [6] Berend T. Jonker, George Kioseoglou, Aubrey T. Hanbicki, Connie H. Li, and Philip E. Thompson. Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact. *Nature Physics*, 3(8):542–546, 2007.
- [7] B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naman, and H. Zacharias. gggg. *Science*, 331(6019):894–897, 2011.

- [8] M.N. Baibich. *Comunicação privada*. 2016.
- [9] V. N. Vieira, P. Pureur, and J. Schaf. Effects of Zn and Mg in Cu sites of (formula presented) single crystals on the resistive transition, fluctuation conductivity, and magnetic irreversibilities. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(22):1–11, 2002.
- [10] P. Rodrigues, J. Schaf, and P. Pureur. Field and oxygen dependence of the magnetic irreversibility line in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, 49(21):15292–15298, 1994.
- [11] F. M. Barros, P. Pureur, J. Schaf, F. W. Fabris, V. N. Vieira, A. R. Jurelo, and M. P. Cantão. Unconventional superconducting granularity of the  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compound. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(9):1–6, 2006.
- [12] M.V. Raymond and D.M. Smyth. Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(10):1507 – 1511, 1996. Proceeding of the 3rd Williamsburg Workshop on Fundamental Experiments on Ferroelectrics.
- [13] R. A. Outlaw, S. N. Sankaran, G. B. Hoflund, and M. R. Davidson. Oxygen transport through high-purity, large-grain ag. *Journal of Materials Research*, 3(6):1378–1384, 1988.
- [14] List E.J.W., Guentner R., Scanducci de Freitas P., and Scherf U. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. *Advanced Materials*, 14(5):374–378.
- [15] Hao Qiu, Tao Xu, Zilu Wang, Wei Ren, Haiyan Nan, Zhenhua Ni, Qian Chen, Shijun Yuan, Feng Miao, Fengqi Song, Gen Long, Yi Shi, Litao Sun, Jinlan Wang, and Xinran Wang. Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide. *Nature Communications*, 4:2642, oct 2013.

- [16] J Maier. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems. *Nature Materials*, 4:805, nov 2005.
- [17] Andreas Bauer and Christian Pfleiderer. Topological Structures in Ferroic Materials. "*Topological Structures in Ferroic Materials*", *Springer Series in Materials Science*, 228:1–28, 2016.
- [18] J Sampaio, V Cros, S Rohart, A. Thiaville, and A. Fert. Nucleation, stability and current-induced motion of isolated magnetic skyrmions in nanostructures. *Nature Nanotechnology*, 8(3):839–844, 2013.
- [19] Fusheng Ma, C. Reichhardt, Weiliang Gan, C. J. Olson Reichhardt, and Wen Siang Lew. Emergent geometric frustration of artificial magnetic skyrmion crystals. *Phys. Rev. B*, 94:144405, Oct 2016.
- [20] Piers Coleman, K Schönhammer, Eva Pavarini, Andriy Nevidomskyy, T Costi, Kevin Ingersent, Frederic Mila, Václav Janiš, Raymond Frésard, Andreas Mielke, Robert Eder, David Sénéchal, Thomas Maier, Erik Koch, and Cesare Franchini. *Many-Body Physics: From Kondo To Hubbard*. 08 2015.
- [21] Leon Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286):199–208, 2010.
- [22] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4):241 – 255, 1958.
- [23] Tôru Moriya. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 4:228–230, Mar 1960.
- [24] Martin Gmitra and Jaroslav Fabian. First-principles studies of orbital and spin-orbit properties of gaas, gasb, inas, and insb zinc-blende and wurtzite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 94:165202, Oct 2016.
- [25] TV de Sousa. *Interação spin-orbita em pontos quânticos semicondutores*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia.

- [26] Gong Chen, Alpha T N'Diaye, Sang Pyo Kang, Hee Young Kwon, Changyeon Won, Yizheng Wu, Z Q Qiu, and Andreas K Schmid. Unlocking Bloch-type chirality in ultrathin magnets through uniaxial strain. *Nature Communications*, 6:6598, mar 2015.
- [27] Hikaru Kawamura. Universality of phase transitions of frustrated antiferromagnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(22):4707, 1998.
- [28] H. T. Diep. Magnetic transitions in helimagnets. *Phys. Rev. B*, 39:397–404, Jan 1989.
- [29] Nicholas A. Porter, Charles S. Spencer, Rowan C. Temple, Christian J. Kinane, Timothy R. Charlton, Sean Langridge, and Christopher H. Marrows. Manipulation of the spin helix in fege thin films and fege/fe multilayers. *Phys. Rev. B*, 92:144402, Oct 2015.
- [30] Antonio J. Dos santos Garcia, Elena Solana-Madruga, Clemens Ritter, David Avila-Brandé, Oscar Fabelo, and Regino Saez-Puche. Synthesis, structures and magnetic properties of the dimorphic mn<sub>2</sub>crsbo<sub>6</sub> oxide. *Dalton Trans.*, 44:10665–10672, 2015.
- [31] Chang Liu, Guang Bian, Tay-Rong Chang, Kedong Wang, Su-Yang Xu, Ilya Belopolski, Irek Miotkowski, Helin Cao, Koji Miyamoto, Chaoqiang Xu, Christian E. Matt, Thorsten Schmitt, Nasser Alidoust, Madhab Neupane, Horng-Tay Jeng, Hsin Lin, Arun Bansil, Vladimir N. Strocov, Mark Bissen, Alexei V. Fedorov, Xudong Xiao, Taichi Okuda, Yong P. Chen, and M. Zahid Hasan. Tunable spin helical dirac quasiparticles on the surface of three-dimensional hgte. *Phys. Rev. B*, 92:115436, Sep 2015.
- [32] M. P. Walser, C. Reichl, W. Wegscheider, and G. Salis. Direct mapping of the formation of a persistent spin helix. *Nature Physics*, 8(10):757–762, 2012.
- [33] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observa-

- tion of unconventional quantum spin textures in topological insulators. *Science*, 323(5916):919–922, 2009.
- [34] J. Hemberger, T. Rudolf, H.-A. Krug von Nidda, F. Mayr, A. Pimenov, V. Tsurkan, and A. Loidl. Spin-driven phonon splitting in bond-frustrated  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 97:087204, Aug 2006.
- [35] D.A. Gilbert, B.B. Maranville, A.L. Balk, B.J. Kirby, P. Fischer, D.T. Pierce, J. Unguris, J.A. Borchers, and K. Liu. Realization of ground-state artificial skyrmion lattices at room temperature. *Nat Commun*, 6, 2015.
- [36] E. Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [37] A.K. Kundu. *Magnetic Perovskites: Synthesis, Structure and Physical Properties*. Engineering Materials. Springer India, 2016.
- [38] S. Diodati, L. Nodari, M. M. Natile, U. Russo, E. Tondello, L. Lutterotti, and S. Gross. Highly crystalline strontium ferrites  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ : an easy and effective wet-chemistry synthesis. *Dalton Trans.*, 41:5517–5525, 2012.
- [39] Erwan Hemery. *Magnetic and Transport Studies of Strongly Correlated Perovskite Ceramics*. 2007.
- [40] Hayato Seki, Takashi Saito, and Yuichi Shimakawa. High pressure synthesis of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 63(7):609–612, 2016.
- [41] Chun-Wei Mi, Yi-Ying Chin, Yen-Fu Hsiao, Hau-Wei Fang, Chih-Wei Luo, Kaung-Hsiung Wu, Tzeng-Ming Uen, Jiunn-Yuan Lin, Hong-Ji Lin, and Jenh-Yih Juang. Effects of strain on the electronic structure and magnetic properties in  $\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(34):345501, 2016.

- [42] Y.M. Zhao and P.F. Zhou. Metal-insulator transition in helical srfeo<sub>3-x</sub> antiferromagnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 281(2–3):214 – 220, 2004.
- [43] Y. M. Zhao, X. J. Yang, Y. F. Zheng, D. L. Li, and S. Y. Chen. Large magnetoresistance in SrFeO<sub>2.95</sub>. *Solid State Communications*, 115:365–368, July 2000.
- [44] P. Adler, A. Lebon, V. Damjanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin, and B. Keimer. Magnetoresistance effects in SrFeO<sub>3-δ</sub>: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order. *Phys. Rev. B*, 73:094451, Mar 2006.
- [45] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. V. Boris, A. V. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, and B. Keimer. Magnetism, charge order, and giant magnetoresistance in srfeo<sub>3-δ</sub> single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 92:037202, Jan 2004.
- [46] I.A. Campbell Fert. *Transport properties of ferromagnets; Hambook of magnetic materials*, volume 3. North Holland Publishing Company, 1982.
- [47] I. A. Campbell, A. Fert, and R. Pomeroy. Evidence for two current conduction iron. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 15(137):977–983, 1967.
- [48] I A Campbell, A Fert, and O Jaoul. The spontaneous resistivity anisotropy in ni-based alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(1S):S95, 1970.
- [49] A Fert. Two-current conduction in ferromagnetic metals and spin wave-electron collisions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2(10):1784, 1969.
- [50] A. Fert and I. A. Campbell. Two-current conduction in nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 21:1190–1192, Oct 1968.
- [51] A. Fert and O. Jaoul. Left-right asymmetry in the scattering of electrons by magnetic impurities, and a hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 28:303–307, Jan 1972.
- [52] David P. Norton. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(5–6):139 – 247, 2004.

- [53] N.N. Bogolubov. *Polaron Theory: Model Problems*. Taylor & Francis, 2000.
- [54] S. Lenjer, O. F. Schirmer, H. Hesse, and Th. W. Kool. Conduction states in oxide perovskites: Three manifestations of  $\text{Ti}^{3+}$  jahn-teller polarons in barium titanate. *Phys. Rev. B*, 66:165106, Oct 2002.
- [55] C. Kittel and J.A. Peris. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 1995.
- [56] Alexander J E Rettie, William D Chemelewski, David Emin, and C Buddie Mullins. Unravelling Small-Polaron Transport in Metal Oxide Photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(3):471–479, feb 2016.
- [57] A L Shluger and A M Stoneham. Small polarons in real crystals: concepts and problems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(19):3049, 1993.
- [58] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2442–2445, Nov 1986.
- [59] F. Saurenbach, U. Walz, L. Hinchey, P. Grünberg, and W. Zinn. Static and dynamic magnetic properties of Fe-Cr-layered structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Journal of Applied Physics*, 63(8):3473–3475, 1988.
- [60] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 43:1297–1300, Jan 1991.
- [61] Muhammad Zahir Iqbal, Muhammad Waqas Iqbal, Salma Siddique, Muhammad Farooq Khan, and Shahid Mahmood Ramay. Room temperature spin valve effect in NiFe/WS<sub>2</sub>/Co junctions. *Scientific Reports*, 6:21038, feb 2016.
- [62] G.H. Jonker and J.H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3):337 – 349, 1950.

- [63] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2331–2333, Oct 1993.
- [64] Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai, and Yuzoo Kozono. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Applied Physics Letters*, 63(14):1990–1992, 1993.
- [65] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 264(5157):413–415, 1994.
- [66] José Roberto Tozoni. *Estudo de materiais magnéticos utilizando-se RMN em campo zero*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2009.
- [67] and. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - i—orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 161(905):220–235, 1937.
- [68] Seitaro Hirahara, Shinichiro Shiozawa, Kiyotaka Miyoshi, and Jun Takeuchi. Magnetic and transport properties of single crystals: Dependence on oxygen content. *AIP Conference Proceedings*, 850(1):1193–1194, 2006.
- [69] A P Ramirez. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39):8171.
- [70] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai. Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides (invited). *Journal of Applied Physics*, 79(8):5288–5291, 1996.
- [71] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong, and Gang Xiao. Observation of large low-field magnetoresistance in trilayer perpendicular transport devices made using doped manganese perovskites. *Applied Physics Letters*, 69(21):3266–3268, 1996.

- [72] M. Auslender, A. E. Kar'kin, E. Rozenberg, and G. Gorodetsky. Low-temperature resistivity minima in single-crystalline and ceramic  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ : Mesoscopic transport and intergranular tunneling. *Journal of Applied Physics*, 89(11):6639–6641, 2001.
- [73] M. Bibes and A. Barthelemy. Oxide spintronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54(5):1003–1023, May 2007.
- [74] S Yuasa and D D Djayaprawira. Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline  $\text{MgO}$  (001) barrier. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(21):R337, 2007.
- [75] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54(3):225 – 226, 1975.
- [76] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3273–3276, Apr 1995.
- [77] T. Miyazaki and N. Tezuka. Giant magnetic tunneling effect in  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139(3):L231 – L234, 1995.
- [78] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in  $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$  pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93(8):082508, 2008.
- [79] David D. Djayaprawira, Koji Tsunekawa, Motonobu Nagai, Hiroki Maehara, Shinji Yamagata, Naoki Watanabe, Shinji Yuasa, Yoshishige Suzuki, and Koji Ando. 230% room-temperature magnetoresistance in  $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$  magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 86(9):092502, 2005.

- [80] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota. Giant tunneling magnetoresistance in  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_2/\text{Co}_2\text{MnSi}$  magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 88(19):192508, 2006.
- [81] S. Sakka. *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*. Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [82] E. B. Araújo. Pzt thin films obtained from oxide precursors. *Journal of Materials Science Letters*, 17(10):833–835, 1998.
- [83] E.B Araújo and J.A Eiras. Preparation of pzt, {PLZT} and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films from oxide precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(6–7):1453 – 1456, 1999.
- [84] E.B Araújo, V.B Nunes, S.I Zanette, and J.A Eiras. Effect of temperature on structure and morphology of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films obtained from oxide precursors. *Materials Letters*, 49(2):108 – 111, 2001.
- [85] H.S. Fogler. *elements of chemical reaction engineering*. Pearson Educación, 2001.
- [86] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill series in fundamentals of physics. Waveland Press, Incorporated, 2009.
- [87] B.D. Cullity. *Elements of X Ray Diffraction*. BiblioBazaar, 2011.
- [88] Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959.
- [89] S. Srinath, M. Mahesh Kumar, M. L. Post, and H. Srikanth. Magnetization and magnetoresistance in insulating phases of  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . *Phys. Rev. B*, 72:054425, Aug 2005.
- [90] S. Ishiwata, M. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, Y. Tokunaga, S. Wakimoto, K. Kakurai, T. Arima, Y. Taguchi, and Y. Tokura. Versatile helimagnetic phases under magnetic fields in cubic perovskite  $\text{SrFeO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 84:054427, Aug 2011.

- [91] N.F. Mott and E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. OUP Oxford, 2012.
- [92] Moumin Rudra, Saswata Halder, Sujoy Saha, Alo Dutta, T P Sinha, Material Sciences, and S N Bose National Centre. Transition from variable range hopping to small polaron hopping observed in Pr<sub>2</sub>NiTiO<sub>6</sub>. *arXiv Condensed Matter*, 3:1–21, 2018.