



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Ariel Delgado Del Toro

# **Síntese por sol gel de filmes de $Y_3Fe_5O_{12}$ sobre Si (100)**

Recife

2018

Ariel Delgado Del Toro

Síntese por sol gel de filmes de  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  sobre  
Si (100)

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.*

*Área de concentração: Materiais magnéticos.*

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Coorientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Elaine Freitas CRB4-1790

D352s Delgado Del Toro, Ariel  
Síntese por sol gel de filmes de  $Y_3Fe_5O_{12}$  sobre Si (100) / Ariel  
Delgado Del Toro. – 2018.  
116 f. : fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernandez  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Ciência de Materiais. Recife, 2018.  
Inclui referências e Apêndices

1. Materiais Magnéticos. 2. Sol gel. 3. Ressonância ferromagnética. 4.  
Filme de YIG . I. Padrón Hernandez, Eduardo (Orientador). II. Título.

621.3                      CDD (22. ed.)                      UFPE-FQ 2018-56

ARIEL DELGADO DEL TORO

**SÍNTESE POR SOL GEL DE  $Y_3 Fe_5 O_{12}$  SOBRE SI (100)**

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

Aprovada em: 20/08/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Padrón Hernandez (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Fidel Guerrero Zayas (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Amazonas

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cláudia Vaz de Araújo (Examinadora Externa)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Amazonas

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. José Ângelo Peixoto da Costa (Examinador Externo)  
Instituto Federal de Pernambuco

*A minhas filhas*

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todas as pessoas e as instituições que fizeram possível a realização e conclusão desta tese com resultados satisfatórios. Agradeço a meu orientador Eduardo Padrón Hernández pela confiança depositada em mim durante estes quatro anos e por incentivar minha superação científica. Agradeço a Cuba por me formar, ao Brasil, à Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais pela oportunidade de me formar como doutor. Agradeço a todos os professores e estudantes, membros do grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da UFPE. A meus amigos e companheiros do laboratório: Bruno, Frederico, Cláudio, Jurandi, Von, Jeandrews pela amizade incondicional. Aos amigos cubanos: Jesus, Anmis, Guillermo, Fidel, Sara e Humberto pelo o apoio oferecido.

Agradeço a Yuset e Raudel por me receber na sua casa, por se converter em minha família no Brasil e apoiar este trabalho até o final aportando todos seus conhecimentos. A Elaine por seu apoio e ajuda com as figuras e formato desta tese, assim como qualquer dúvida nos programas computacionais.

Agradeço a minha família a minha mãe pelo apoio e preocupação, a minhas filhas Lesly e Leira por suportar minha ausência em uma etapa tão difícil de suas vidas. A minha esposa Norys Esther, com certeza a mais sacrificada, por se converter no suporte da família, por suportar minha ausência e meu mau humor quando as coisas não acontecem como um quer.

Aos estudantes Obed, Ohana, Davian, aos técnicos Sergio, Tarcyla, e ao professor Antônio Azevedo pela ajuda na realização das medidas.

Finalmente, agradeço às agências CNPq, CAPES, FACEPE, Finep pelo suporte financeiro.

A todos, muito obrigado!

## RESUMO

No presente trabalho, combinando o método sol gel e o de deposição por centrifugação (*spin coating*) foram obtidos filmes de granada de ítrio e ferro (YIG) sobre substrato de silício Si (100). As análises por difração de raios-X (DRX) dos filmes obtidos com diferentes concentrações molares do sol (0,02 M; 0,04 M e 0,08 M) mostraram picos característicos da granada de ítrio e ferro, combinado com picos de Hematita ( $Fe_2O_3$ ). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram um aumento da porosidade na superfície do filme com o incremento da concentração molar. O estudo magnético mostrou um aumento nos valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) de 17,10 Oe até 51,27 Oe à medida que a concentração molar do sol aumentava de 0,02 M para 0,08 M. Os valores da largura de linha obtidos por ressonância ferromagnéticas (FMR) foram superiores a 300 Oe em todas as amostras. Para filmes de YIG crescidos sobre Si (100), com diferentes espessuras (134 nm, 246 nm, 376 nm e 489 nm) e concentração molar de 0,02 M, a caracterização estrutural por DRX mostrou a formação de uma única fase pertencente à granada de ítrio e ferro. A caracterização microestrutural mostrou filmes homogêneos, com uma diminuição da porosidade com o incremento da espessura. A análise magnética revelou um incremento de  $H_c$  de 10,54 Oe para 18,91 Oe com o incremento da espessura dos filmes de 110 nm para 489 nm, este fenômeno foi associado ao aumento do tamanho médio das partículas e mecanismos de ancoragem das paredes do domínio. Além disso, a largura de linha por FMR diminuiu de 110 Oe para 71 Oe, com o aumento da espessura do filme. Este resultado foi relacionado com a diminuição do amortecimento da superfície o que contribuiu com o amortecimento geral do filme. Para filmes obtidos com concentração molar de 0,06 M, pH entre 4 e 5 e espessuras de 424 nm, 594 nm, 1637 nm, os padrões de DRX, mostraram a presença da fase cúbica de YIG e a formação de uma fase ortorrômbica  $YFeO_3$ , para maiores espessuras (594 nm, 1637 nm). As imagens de MEV mostram a formação de capas deslocadas e aumento da porosidade do filme. Para estes filmes, tanto o valor de  $H_c$  como a largura de linha por FMR aumentaram de 20,71 Oe e 27,45 Oe e de 119 Oe a 237 Oe, respectivamente, com o aumento da espessura do filme. Por outro lado, a deposição de um *buffer* de cromita de cobalto ( $CoCr_2O_4$ ) permitiu a obtenção de um filme com uma superfície uniforme e pequenos poros na superfície. O valor de largura de linha por FMR foi de 97 Oe, enquanto o valor de  $H_c$  foi de 38,48 Oe. Finalmente, variando o método de deposição (utilizando 0 rpm), um filme foi obtido, apresentando uma superfície uniforme, com poros distribuídos uniformemente. A formação destes poros é provocada por um crescimento preferencial que o filme experimenta, conjuntamente com a deformação induzida pelo substrato à temperatura de sinterização. O valor da coercividade do filme é de 14,22 Oe e a largura de linha por FMR foi de 73 Oe. Dois resultados importantes são evidentes a partir dos resultados obtidos. Primeiro, os espectros de FMR se encaixam de maneira satisfatória com a função Lorentziana, e segundo os valores de largura de linha de FMR são menores que os reportados para YIG em silício usando métodos físicos de obtenção. Nosso resultado confirma a eficiência do método sol gel para obter filmes

de YIG sobre substrato de silício Si com baixa largura de FMR. No entanto, nossos valores ainda são maiores que os obtidos quando o YIG crescido sobre substrato de GGG. A anisotropia dos grãos cristalinos orientados aleatoriamente, o tamanho médio de grão e poros na superfície do filme, são a principal causa do aumento da largura de linha de FMR, comparado com os valores obtidos sobre substrato de GGG. Em nosso estudo, esta suposição é apoiada pelas imagens de MEV da seção transversal e da superfície do filme das amostras. As imagens indicam que nossos filmes apresentam pequenos poros e alguns grãos da superfície.

**Palavras-chave:** Sol gel. Filme de YIG. Ressonância ferromagnética. Spin coating.

## ABSTRACT

In this work, Yttrium Iron Garnet (YIG) films were obtained on silicon Si (100) substrate, combining the sol-gel method and the spin coating technique. X-ray diffraction (XRD) analyzes of the films obtained with different molar concentrations (0,02 M; 0,04 M and 0,08 M) showed characteristic peaks of Yttrium Iron Garnet, combined with Hematite peaks ( $Fe_2O_3$ ). Scanning electron microscopy (SEM) images indicated an increase in porosity at the film surface with increasing molar concentration. The magnetic study exhibits an increase in the coercive field ( $H_c$ ) values of 17,10 Oe to 51,27 Oe, while the molar concentration increased from 0,02 M to 0,08 M. The linewidth values obtained by ferromagnetic resonance (FMR) were higher than 300 Oe in all samples. For YIG films grown on Si (100), with different thicknesses (134 nm, 246 nm, 376 nm and 489 nm) and a molar concentration of 0,02 M, the structural characterization by XRD, revealed the formation of a single phase of Yttrium Iron Garnet. Microstructural characterization on homogeneous films showed decreasing porosity while increasing the thickness. Magnetic analysis revealed an increase of  $H_c$  of 10,4 Oe to 18,91 Oe, films with thickness increasing from 110 nm to 489 nm. This phenomenon was associated with the rise of the average particles size and the anchoring mechanisms of the domain walls. In addition, the linewidth by FMR decreases from 110 Oe to 71 Oe, as film thickness increases. This result was related to the reduction of the surface damping, which contributes to the overall damping of the film. For films obtained with a molar concentration of 0,06 M, pHs between 4 and 5, and thicknesses of 424 nm, 594 nm, and 1637 nm, the XRD patterns revealed the presence of the YIG cubic phase and the formation of an orthorhombic YFeO<sub>3</sub> phase, towards the thickest films (594 nm, 1637 nm). SEM images show the growth of displaced layers and the increase in porosity. For these films, both the  $H_c$  value and the FMR linewidth rise from 20,71 Oe and 27,45 Oe and from 119 Oe to 237 Oe, respectively, with increasing film thickness. On the other hand, the deposition of a cobalt chromite buffer ( $CoCr_2O_4$ ) allowed obtaining a film with a uniform surface and small pores on it. The linewidth value by FMR was 97 Oe, while the  $H_c$  value was 38,48 Oe. Finally, a film with uniformly distributed pores was obtained by varying the deposition method (using 0 rpm). The formation of pores is caused by a preferential growth which the film undergoes along with the deformation induced by the substrate at the sintering temperature. The coercivity value of the film was 14,22 Oe, and the linewidth by FMR was 73 Oe. Two important results are evident from the results obtained. (i) The FMR spectra fit in a satisfactory way with the Lorentzian function, (ii) FMR linewidth values are lower than those reported for YIG on silicon using physical methods. This result confirms the efficiency of the sol gel method to obtain YIG films on Si with low FMR linewidth. Nevertheless, these values are still higher than those obtained in YIG films grown on GGG substrate. The anisotropy of the randomly oriented crystalline grains, mean grain size and pores are the main cause the increasing of FMR linewidth, compared to the values obtained on GGG. In our study, this assumption is supported by the SEM images of the cross section and the plane to the all films. The images

indicate that our films present small pores and some grains on the surface.

**Keywords:** Sol gel. Yttrium iron garnet film. Ferromagnetic resonance. Spin coating.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação da estrutura da granada de ítrio e ferro ( $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ). . . . .	28
Figura 2	– Diagramas esquemáticos dos três sítios diferentes ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro. . . . .	29
Figura 3	– Arranjos de cátions na granada de ítrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro. a) posições dos íons $Fe^{3+}$ no sítio $a$ na frente de quatro octantes da célula unitária do YIG, b) posições dos íons $Fe^{3+}$ em um único octante, c) posições dos íons $Fe^{3+}$ no sítio $d$ e dos íons $Y^{3+}$ do sítio $c$ em uma célula sub-unitária, d) posições dos íons $Fe^{3+}$ do sítio $a$ , dos íons $Fe^{3+}$ no sítio $d$ e dos íons $Y^{3+}$ do sítio $c$ no vértice frontal inferior direito de uma célula sub-unitária, assim como todos os íons $O^{2-}$ . . . . .	29
Figura 4	– Diamagnetismo. a) Representação do arranjo diamagnético quando $H = 0$ ; (b) Curvas $M \times H$ para um material diamagnético com $H \neq 0$ . . . . .	31
Figura 5	– Paramagnetismo. (a) Representação do arranjo paramagnético quando $H = 0$ ; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material paramagnético com $H \neq 0$ . . . . .	33
Figura 6	– a) Distribuição em energia dos elétrons com spin <i>up</i> e <i>down</i> em função da densidade de estados. b) Deslocamento em energia das distribuições pela aplicação de um campo magnético externo. c) Ilustração da necessidade dos elétrons sofrerem uma reversão no sentido do spin para que a energia de Fermi permaneça constante. . . . .	33
Figura 7	– Ferromagnetismo. a) Representação do arranjo ferromagnético de spins; b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferromagnético, com $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$ . . . . .	34
Figura 8	– Antiferromagnetismo. a) Representação do arranjo antiferromagnético de spins; b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material antiferromagnético, com $H = 0$ para $T < T_N$ e $H \neq 0$ para $T > T_N$ . . . . .	35
Figura 9	– Ferrimagnetismo. a) Representação do arranjo ferrimagnético de spins; b) $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferrimagnético, com $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$ . . . . .	36
Figura 10	– Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva $BD'E'$ é seguida se $H$ decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C). . . . .	37
Figura 11	– Distribuição das direções de magnetização dos domínios magnéticos em diferentes pontos da curva de magnetização. . . . .	38
Figura 12	– Ilustração do modo uniforme a) e de onda de spin b) em sistema ferromagnético. . . . .	39

Figura 13 – Curva experimental de FMR de um filme de YIG. Em vermelho o ajuste teórico feito com a equação 2.8. . . . .	42
Figura 14 – Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária de YIG, assim como sua posição na cela unitária. . . . .	43
Figura 15 – Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para a) sistemas coloidais, e b) poliméricos. . . . .	45
Figura 16 – Processo típico de sol gel. Esquema geral do processamento sol gel, onde se pode apreciar que a partir da suspensão coloidal (sol) podem ser obtidas partículas, filmes, fibras, cerâmicas densas (monólitos) e aerogéis. . . . .	46
Figura 17 – Exemplo dos quatro tipos de estruturas de géis da classificação de Flory: a) Estruturas lamerales ordenadas da montmirilonita; b) Redes poliméricas covalentes com estrutura desordenada da poliacrilamida; c) Redes poliméricas com domínios cristalinos; d) Géis particulados de sílica. . . . .	47
Figura 18 – Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel, ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol gel. a) polimerização do monômero, b) e c) formação de cadeias ramificadas e tridimensionais denominadas microgel, d), e) e f) viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comporta-se como um sólido elástico. . . . .	49
Figura 19 – Esquema bidimensional das estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de crescimento de agregados. . . . .	50
Figura 20 – Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme. . . . .	52
Figura 21 – Fluxograma da síntese. Neste processo, foi utilizado o 2-methoxyethanol como solvente da solução, enquanto o valor de pH foi mantido entre 2 – 3 usando uma pequena quantidade de dietilamina. . . . .	58
Figura 22 – Esquema do processo de preparação do filme fino através do método de <i>spin coating</i> . A cristalização do filme se conseguiu utilizando uma rampa lenta ( $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) até a temperatura de $900^{\circ}\text{C}$ . . . . .	59
Figura 23 – Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos ( $h k l$ ) de um cristal. a) Se o ângulo de incidência for arbitrário, não se produz feixe refletido. b) Para o ângulo de Bragg $\theta$ , os raios refletidos estão em fase e reforçam-se uns aos outros. c) O mesmo que b), exceto que se omitiu a representação das ondas. . . . .	62
Figura 24 – Diagrama simplificado da montagem para medida de ressonância ferromagnética. . . . .	67
Figura 25 – Padrão de difração de raios-X obtidos para os filmes das amostras com diferentes concentrações a) $0,02 M$ ; b) $0,04 M$ e c) $0,08 M$ . . . . .	69
Figura 26 – Padrão de difração dos filmes de YIG crescidos sobre substrato Si (100) com diferentes deposições. Pode se observar a fase cúbica de $Y_3Fe_5O_{12}$ em todas as amostras. . . . .	70

Figura 27 – Padrão de difração de raios-X obtido para os filmes das amostras a partir de sol com pH entre 4 e 5, e concentração 0,06 M a) YIG-0,06; b) YIG-0,06-3 e c) YIG-0,06-5. São mostrados os índices de Miller dos picos do YIG e (*) representa os picos da fase ortorrômbica do $YFeO_3$ . . . . .	72
Figura 28 – Padrão de difração de raios-X obtidos para os filmes das amostras YIG-Cr-5. Nesta amostra foi depositado um <i>buffer</i> de $CoCr_2O_4$ . . . . .	74
Figura 29 – Padrão de difração de raios-X obtidos para o filme das amostras YIG-0 RPM.	75
Figura 30 – Microscopia de varredura (MEV) para os filmes de YIG com diferentes concentrações, sobre substrato de silício (100) a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M. Imagens ampliadas de uma região dos filmes de YIG sobre substrato de silício (100) d) 0,02 M, e) 0,04 M, f) 0,08 M. . . . .	77
Figura 31 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de YIG sobre substrato de silício (100) e medições de espessura dos filmes a) 0,02 M, b) 0,08 M. . . . .	78
Figura 32 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de YIG com diferentes deposições, sobre substrato de silício Si (100) a) YIG-2, b) YIG-3, c) YIG-4, d) YIG-5. . . . .	79
Figura 33 – Imagens ampliadas de uma região dos filmes de YIG, com diferentes deposições, sobre substrato de silício (100) a) YIG-2, b) YIG-3, c) YIG-4, d) YIG-5. . . . .	80
Figura 34 – Micrografias eletrônica de varredura (MEV) dos filmes YIG. Na esquina superior direita, mostra a seção transversal. a) filme YIG com espessura de 134 nm, b) filme YIG com espessura de 246 nm, c) filme YIG com espessura de 376 nm e d) filme YIG com espessura de 489 nm. . . . .	81
Figura 35 – Dependência dos valores de espessura para cada uma das deposições. . . . .	82
Figura 36 – Microscopia de varredura (MEV) para os filmes de YIG com pH entre 4 e 5 e concentração 0,06 M, sobre substrato de silício Si (100) a) YIG-0,06, b) YIG-0,06-3, c) YIG-0,06-5. Imagens ampliadas de uma região dos filmes de YIG d) YIG-0,06, e) YIG-0,06-3, f) YIG-0,06-5. . . . .	83
Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV). Seção transversal para os filmes de YIG com diferentes deposições com pH entre 4 e 5 e concentração 0,06 M, sobre substrato de silício Si (100) a) YIG-0,06 (424 nm), b) YIG-0,06-3 (594 nm), c) YIG-0,06-5 (1637 nm). . . . .	84
Figura 38 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra Cr-YIG-5, a) superfície do filme b) imagem ampliada. Podem-se observar partículas aglomeradas e superfície porosa. . . . .	85

Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra YIG-0RPM, a) superfície do filme b) imagem ampliada. Pode-se observar partículas aglomeradas e filme homogêneo e poroso. A formação de poros e de espaços vazios pode ser atribuída à diferença entre a estrutura do silício e do YIG. . . . .	86
Figura 40 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para cada amostra obtida a partir de sol com concentração a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M, d) substrato. . . . .	87
Figura 41 – Dependência da coercividade ( $H_c$ ) com a variação da concentração do sol. A variação na coercividade está relacionada com a forma e formato das partículas, assim como, com os mecanismos de <i>pinning</i> dos momentos magnéticos dentro do material. . . . .	88
Figura 42 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para filme de YIG com diferentes espessuras, sobre substrato de silício (100) a) 134 nm, b) 246 nm, c) 376 nm, d) 489 nm. . . . .	89
Figura 43 – Variação da coercividade ( $H_c$ ) em função da espessura. A variação na coercividade está relacionada com a forma, tamanho e formato das partículas. . . . .	90
Figura 44 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para o filme de YIG depositado sobre substrato de Si (100) com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5. a) YIG-0,06-1, b) YIG-0,06-3, c) YIG-0,06-5. . . . .	91
Figura 45 – Variação da coercividade ( $H_c$ ) em função da espessura das amostras sinterizadas a partir do sol com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5. A variação na coercividade está relacionada com a forma, tamanho e formato das partículas. . . . .	92
Figura 46 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para o filme de YIG depositado em substrato de Si (100) com uma camada de $CoCr_2O_4$ e depois 5 deposições de YIG. . . . .	93
Figura 47 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para o filme de YIG depositado em substrato de Si (100) com velocidade de giro no <i>spin coating</i> de 0 RPM. . . . .	93
Figura 48 – Ressonância ferromagnética para os filmes de YIG depositados em substrato de Si (100) com diferentes concentrações a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M. Os valores da largura de linha de FMR obtidos foram 316 Oe, 375 Oe e 327 Oe, respectivamente. . . . .	94
Figura 49 – Ressonância ferromagnética para os filmes de YIG com diferentes espessuras, sobre substrato de silício (100) a) 134 nm, b) 246 nm, c) 376 nm, d) 489 nm. Os valores da largura de linha de FMR foram 110 Oe, 108 Oe, 93 Oe e 71 Oe respectivamente. . . . .	97
Figura 50 – Variação da largura de linha de FMR para filmes com diferentes espessuras: 134 nm, 246 nm, 376 nm e 489 nm. . . . .	98

Figura 51 – Ressonância ferromagnética para o filme de YIG depositado sobre substrato de Si (100) com $pH = 4$ e concentração $0,06 M$ a) YIG-0,06-1, b) YIG-0,06-3, c) YIG-0,06-5. Os valores da largura de linha de FMR foram $119 Oe$ , $187 Oe$ e $237 Oe$ respectivamente . . . . .	100
Figura 52 – Ressonância ferromagnética para o filme de YIG sobre uma camada de cromita de cobalto, depositado em substrato de Si (100). O valor da largura de linha de FMR é $97 Oe$ . . . . .	101
Figura 53 – Ressonância ferromagnética para o filme de YIG depositado em substrato de Si (100) com velocidade de giro no <i>spin coating</i> de 0 RPM. O valor da largura de linha de FMR é $73 Oe$ . . . . .	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras segundo a quantidade de camadas. . . . .	59
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras segundo a concentração. . . . .	60
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras segundo a camada depositada com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5. . . . .	60
Tabela 4 – Parâmetros de ajuste $R_p$ , $R_{wp}$ , $R_e$ , $F_g$ , $\chi^2$ , obtidos durante o refinamento Rietveld. . . . .	69
Tabela 5 – Valores do tamanho do cristalito, e da deformação da rede para as amostras YIG-2, YIG-3, YIG-4, YIG-5. . . . .	71
Tabela 6 – Valores do tamanho de cristalito, e da deformação da rede para as amostras obtidas com pH entre 4 e 5 e concentração molar 0,06 M. . . . .	73
Tabela 7 – Valores da espessura para filmes obtidos com sol com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5. . . . .	85
Tabela 8 – Valores da espessura, largura de linha ( $\Delta H$ ) e campo de ressonância ( $H_R$ ) para cada amostra com obtidas a partir e sol com diferentes concentrações. . . . .	95
Tabela 9 – Valores de espessura, de $\Delta H$ e do $H_R$ para cada uma das espessuras depositadas sobre substrato Si (100) e concentração 0,02 M. . . . .	96
Tabela 10 – Valores de $\Delta H$ assim como do $H_R$ para cada uma das amostras depositadas sobre substrato Si (100) e concentração 0,06 M para cada deposição. . . . .	99

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

YIG	Granada de Ítrio e Ferro
GGG	Granada de Gadolínio e Gálio
PLD	Deposição por Laser Pulsado
FMR	Ressonância Ferromagnética
DSQ	Deposição por Solução Química
CVD	Deposição de Vapor Químico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X
VSM	Magnetometria da Amostra Vibrante
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X
DRX	Difração de Raios-X
RBS	Espectroscopia de Retro difusão de Rutherford
ISHE	Efeito Hall de Spin Inverso
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
AC	Corrente Alternada
LO	Longitudinal Óptico
TO	Transversal Óptico
M(OR)	Metal Alcóxido
HEAN	Nitrato de alta entropia

## LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Y</i>	Ítrio
$Y^{3+}$	Íon Ítrio
<i>Fe</i>	Ferro
$Fe^{3+}$	Íon Ferro
$O^{2-}$	Íon Oxigênio
$Mn^{2+}$	Íon Manganês
$Gd^{3+}$	Íon Gadolínio
<i>NO</i>	óxido nítrico
<i>Si</i>	Silício
<i>Ge</i>	Germânio
<i>Mn</i>	Manganês
<i>Ca</i>	Cálcio
<i>Zr</i>	Zircônio
<i>Yb</i>	Itérbio
<i>Tb</i>	Térbio
<i>Al</i>	Alumínio
<i>Bi</i>	Bismuto
<i>Mo</i>	Molibdênio
<i>In</i>	Índio
<i>Ce</i>	Cério
<i>Er</i>	Érbio
<i>Pt</i>	Platina
<i>Cu</i>	Cobre
<i>Dy</i>	Disprósio

$Cr$	Cromo
$Ar$	Argônio
$CO_2$	Gas carbônico
$Cl_2$	Cloreto
$N_2$	Molécula Nitrogênio
$H_2$	Molécula Hidrogênio
$O_2$	Molécula Oxigênio
$H_2O$	Molécula Água
$Fe_2O_3$	Hematita
$\theta$	Ângulo
$\gamma$	Gamma
$\lambda$	Comprimento de onda lambda
$\omega$	Frequência cíclica
$\omega_0$	Frequência de Larmor
$g$	Fator de Landé
$h$	Constante de Plank
$c$	Velocidade da luz
$a$	Parâmetro de rede
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\mu_m$	Permeabilidade máxima
$\mu_i$	Permeabilidade inicial
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$\alpha$	Constante de amortecimento intrínseca de Gilbert (alfa)
$K_1, K_2$	Constantes de anisotropia cúbica
$C_1, C_2 e C_3$	Parâmetros de ajuste
$A$	Fator de forma

$B$	Largura na meia altura do pico de difração
$\Delta H$	Largura de linha de ressonância ferromagnética
$\Delta H_{pp}$	Largura de linha de ressonância ferromagnética pico-a-pico
$G$	Constante de Amortecimento Gilbert
$E$	Energia livre
$g(E_f)$	Energia de Fermi
$T$	Temperatura
$T_N$	Temperatura de Néel
$T_c$	Temperatura de Curie
$T_\theta$	Temperatura crítica
$M_s$	Magnetização de Saturação
$M$	Magnetização
$H$	Campo aplicado
$H_a$	Campo de anisotropia
$H_{max}$	Campo Máximo
$H_c$	Campo coercitivo
$\vec{H}_0$	Vetor Campo magnético estático
$H_m$	Campo Molecular
$H_{ef}$	Campo magnético efetivo
$H_R$	Campo de ressonância
$R$	Raio
$R_p$	Fator de perfil
$R_{wp}$	Fator de perfil ponderado
$R_e$	Valor estatisticamente esperado para $R_{wp}$
$F_g$	Qualidade de ajuste
$h k l$	Índices de Miller

$D_{hkl}$	Diâmetro médio das partículas
$T_{2g}$	Modo vibracional
$nm$	Nanômetro
$\mu m$	Micrômetro
$cm$	Centímetro
$\text{Å}$	Angstrom
$K$	Kelvin
$^{\circ}C/min$	Graus Celsius por minuto
$mW$	Miliwatts
$kA/m$	Kilo Ampère por metro
$Oe$	Oersted
$GHz$	Gigahertz
$kHz$	Kilohertz
$J$	Integral de troca
$rpm$	Revoluções por minuto
$\epsilon$	Deformação da rede

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>GENERALIDADES DAS GRANADAS DE ÍTRIO E FERRO. MÉTODO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL. . . . .</b>	<b>27</b>
2.1	INTRODUÇÃO . . . . .	27
2.2	ESTRUTURA CRISTALINA DO YIG . . . . .	27
2.3	CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO MAGNETISMO . . . . .	30
2.4	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO YIG . . . . .	43
2.5	ALGUMAS GENERALIDADES SOBRE O MÉTODO SOL GEL. DEPOSIÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO . . . . .	44
<b>2.5.1</b>	<b>Classificação estrutural dos géis . . . . .</b>	<b>47</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Transição Sol gel . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Modelos cinéticos de agregação . . . . .</b>	<b>50</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Deposição por <i>spin coating</i> . . . . .</b>	<b>51</b>
2.6	ESTADO DA ARTE DAS GRANADAS ÍTRIO-FERRO (YIG) . . . . .	52
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO . . . . .</b>	<b>57</b>
3.1	INTRODUÇÃO . . . . .	57
3.2	PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS FILMES DE YIG SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100) . . . . .	57
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) . . . . .	61
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	64
3.5	MAGNETÔMETRO DA AMOSTRA VIBRANTE (VSM) . . . . .	66
3.6	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (FMR) . . . . .	66
<b>4</b>	<b>CRESCIMENTO DE FILMES DE <math>Y_3Fe_5O_{12}</math> SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100) . . . . .</b>	<b>68</b>
4.1	INTRODUÇÃO . . . . .	68
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE Si (100) . . . . .	68
4.3	ESTUDO DAS MORFOLOGIA DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO Si (100) . . . . .	76
4.4	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO Si (100) . . . . .	87

4.5	ESTUDO DA LARGURA DE LINHA POR RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA FMR DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO Si (100) . . . . .	94
5	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	103
6	<b>PERSPECTIVAS . . . . .</b>	105
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	106
	<b>ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS E APRESENTAÇÃO DE TRA- BALHOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS . . . . .</b>	114

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de diferentes tipos de materiais deu origem ao desenvolvimento de uma variedade de dispositivos para aplicações na vida cotidiana do homem. Grande parte dos recentes avanços na ciência e tecnologia se deve ao progresso da física e química da matéria condensada [1]. Nos estudos chamam atenção a composição química e configuração atômica, assim como sua correlação com as propriedades físicas dos sólidos. Estes aspectos contribuem para resolver uma variedade de problemas de grande importância prática e tecnológica [1,2]. Especificamente, os materiais magnéticos têm uma ampla gama de aplicações tecnológicas, em memórias magnéticas, dispositivos de gravação magnética, spintrônica, etc. [1]. Entre os materiais magnéticos mais estudados se encontram os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, devido às suas muitas aplicações. Metais como ferro, cobalto, níquel, suas ligas e óxidos são os materiais magnéticos mais utilizados. Os óxidos magnéticos possuem importantes propriedades; tais como a condutividade muito baixa, tangente de perda dielétrica na ordem de ( $\sim 10^{-4}$ ) e baixa perda magnética. Este último aspecto é fortemente aproveitado nas aplicações envolvendo o uso de frequências na faixa de micro-ondas [1,2].

Entre os compostos ferrimagnéticos com grande interesse nos recentes estudos, para o desenvolvimento das aplicações destes materiais, encontra-se os materiais com estrutura de granada [3,4]. A fórmula geral de uma granada ferrimagnética é escrita como  $(R_3Fe_5O_{12})$ , onde  $R$  é um cátion trivalente de terra rara. Esta estrutura é cristalina e de simetria cúbica, pertencendo ao grupo espacial  $3d$  [5,6]. O membro mais representativo dos compostos com esta estrutura, que teve seu interesse renovado na atualidade, é a granada de ítrio e ferro ou  $(Y_3Fe_5O_{12}) \rightarrow YIG$ , na qual o cátion  $R^{3+}$  corresponde a íons  $Y^{3+}$ . O YIG é um composto ferrimagnético pertencente a uma família de óxidos complexos, estes são um grupo de sólidos que exibem um comportamento magnético característico. Parâmetros importantes como a magnetização dependem da estrutura da granada em particular, ou seja, da composição (presença de íons magnéticos), na estrutura do cristal (o arranjo tridimensional dos íons), do tamanho de grão, da densidade do material obtido, e da porosidade, e de outros fatores, como a temperatura de transição [3–6].

A célula unitária cúbica do YIG tem uma constante de rede de  $12,376 \pm 0,004 \text{ \AA}$ . Cada célula unitária é constituída por oito unidades e, assim, contém 24 íons  $Y^{3+}$ , 40 íons  $Fe^{3+}$ , e 96 íons  $O^{2-}$  [7–9]. Os íons  $Y^{3+}$  estão situados em sítios  $c$ , cada sítio é cercado por oito íons  $O^{2-}$  que formam um poliedro de doze lados. Os íons  $Fe^{3+}$  são rodeados por seis íons  $O^{2-}$  em simetria octaédrica [10]. O sítio  $d$  é também chamado de sítio tetraédrico e é rodeado por quatro íons  $O^{2-}$  em simetria tetraédrica. Os íons  $O^{2-}$  estão em sítios  $h$ , a distribuição destes cátions pode ser visualizada considerando que cada octante da célula unitária tem os íons octaédricos nos vértices e no centro de uma estrutura cúbica de corpo centrado [8]. Ao mesmo tempo, o tetraédrico e o dodecaédrico se encontram no plano bissetriz de cada uma das faces do cubo

[8, 10]. Assim, cada íon  $O^{2-}$  é cercado por um íon  $Fe^{3+}$  de um sítio  $a$ , um íon  $Fe^{3+}$  do site  $d$  e dois íons  $Y^{3+}$  do sítio  $c$ .

A granada de ítrio e ferro é um composto ferrimagnético altamente reconhecido no magnetismo por suas grandes aplicações em dispositivos spintrônicos [11]. Para sua aplicação, o YIG ganha mais interesse quando é preparado em sistemas de pequenas dimensões, como filmes finos [12]. Isso ocorre porque os filmes finos magnéticos têm propriedades diferentes em relação a sua contraparte do material *bulk*, devido à maior área da superfície e presença de interfaces com o substrato [11–14]. O estudo de filmes finos de YIG leva mais de duas décadas e nesse sentido a investigação continua sendo muito ativa [11–14]. O interesse por estas estruturas é motivado por seu potencial para o processamento de sinais de micro-ondas, transporte de spin, memórias magnéticas, sensores e outras [11–14].

Utilizando correntes elétricas é possível variar e controlar a magnetização de um material magnético devido que esta corrente elétrica transporta o momento angular de spin [15]. Uma variação na orientação da magnetização produz uma corrente de transporte do momento angular de spin [16–18]. A magnetização e o transporte do momento angular de spin têm uma conexão complexa e a compreensão destes processos estabelece as bases da spintrônica [16]. O processo de spintrônica pode-se utilizar para desenvolver novos dispositivos de armazenamento de informação e recentemente a comunidade científica tem muito interesse nos efeitos da spintrônica, tais como o efeito Hall de spin inverso, transferência de spin e *spin pumping* [16–18]. O desenvolvimento e a compreensão dos fenômenos físicos destes efeitos na spintrônica facilita o desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento de memórias de acesso aleatório. O tempo de resposta destes dispositivos encontra-se na faixa de frequência das micro-ondas [16–18].

A obtenção de filmes finos de YIG com boa qualidade para o desenvolvimento na pesquisa sobre a dinâmica de magnetização e as aplicações na área de spintrônica depende muito do método de obtenção [19]. É muito importante destacar a necessidade de obter filmes com uma baixa largura de linha de ressonância ferromagnética (FMR) [20]. Geralmente os filmes com estas características e para estas aplicações são obtidos sobre a granada de gadolínio gálio (GGG) [19], que é um material paramagnético que contém uma estrutura cristalina similar à do YIG. Os métodos utilizados normalmente para a sinterização do YIG sobre substrato de GGG são muito custosos, como o método de *RF magnetron sputtering* e a deposição por laser pulsado PLD [14, 20, 21]. Atualmente, o desafio fundamental na produção de filmes de YIG é obter uma baixa largura de linha FMR em novos substratos usando um método econômico [14, 20, 21]. Recentemente o silício (Si) tem ganhado grande interesse no uso como substrato na obtenção de filmes de YIG [20]. Não só permite a produção em grande escala, como também é compatível para aplicações na indústria da eletrônica convencional. A maior dificuldade no uso do Si como substrato na obtenção de filmes de YIG deve-se à incompatibilidade da estrutura e a diferença no coeficiente de expansão térmica entre o substrato de Si e o YIG [14, 20, 21].

Recentemente muitos trabalhos foram realizados para melhorar a largura de linha de FMR do YIG sobre substrato de silício. Buhay et al. obtiveram uma largura de linha de FMR de 84 *Oe* depositando YIG sobre substrato de silício pelo método de Deposição de laser pulsado (PLD) [22]. Pelo método de RF magneto sputtering, Kang et al.[23] fabricaram YIG sobre substrato de silício e obtiveram uma largura de linha entre 150 *Oe* e 87 *Oe*. Guo et al.[24] obtiveram uma largura de linha de ressonância ferromagnética (FMR) de 220 *Oe*, sintetizando YIG sobre substrato de Si utilizando o método *Chemical Solution Deposition* (CSD) usando ácido acético e água deionizada como solvente. O uso do Si como substrato é de grande importância, pois é uma forma de compatibilizar a eletrônica convencional com a nova área da spintrônica. Além disso, o substrato de silício é muito mais barato que o GGG [14,21,24].

Embora tenham sido obtidos bons resultados na obtenção de filmes de YIG sobre substrato de Si, os valores de largura de linha por ressonância ferromagnética destes filmes são muito maiores, quando são comparados com os valores de largura de linha obtida sobre GGG [25]. Os métodos físicos tradicionalmente utilizados para sintetizar o YIG requerem grandes quantidades de material e equipamentos sofisticados e caros [14]. Uma alternativa a utilizar é o método sol gel, método que apresenta grandes vantagens sobre os métodos tradicionais [25]. Por outro lado, o método sol gel é considerado o mais vantajoso para atingir a mistura atômica, tem apreciáveis benefícios, como baixo custo, excelente homogeneidade química do produto e permite a fabricação direta de materiais multicomponentes em diferentes configurações ou formatos, tais como monólitos, fibras e filmes finos [26]. Um dos aspectos mais importantes do método sol gel é que o sol apresenta características ideais para a preparação de filmes finos por meio de técnicas muito comuns, como o *spin coating*, *dip coating*, *drain coating* e *spray coating* [14,27,28]. No entanto, a vantagem mais importante do método sol gel é a possibilidade de controlar a microestrutura do filme por meio de: método de deposição, tratamento térmico apropriado e processo químico de preparação do sol [14,27,28]. Os materiais sintetizados através do método sol gel têm uma ampla gama de aplicações; tais aplicações incluem guias de onda, catalisadores, lentes, supercondutores e dispositivos ópticos e eletrônicos. Além disso, diferentes ligas obtidas pelo processo sol gel são aplicadas para melhorar a corrosão em materiais que são usados como bio-implantes [14,27,28].

Utilizando o método sol gel pode-se garantir a formação de compostos com fase única, controlando a estequiometria e com o uso de *spin coating* podemos ajustar a espessura do filme finalmente obtido [14]. As complexidades relacionadas ao crescimento do filme YIG em substrato de silício podem ser superadas com o controle fino do tratamento térmico através de processos lentos de aquecimento e resfriamento [14]. A perspectiva de produzir novos materiais que possuam características relacionadas com demandas tecnológicas específicas é um fator de motivação para as pesquisas atuais [14,27,28]. Logo, das questões mostradas neste texto, o presente trabalho tem como objetivo geral:

- Obter filmes de ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) sobre substrato de silício Si (100) com baixa largura de linha

de FMR utilizando o método Sol-Gel.

Para alcançar o objetivo tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Preparar sois em concentrações molares de 0,02 M; 0,04 M; 0,08 M para obter filmes de granada de ítrio e ferro crescidos sobre substrato Si (100).
- Obter filmes de YIG com diferentes espessuras para analisar a influência da mesma sobre a largura de linha de ressonância dos filmes.
- Estudar o efeito do pH sobre a microestrutura e o amortecimento magnético dos filmes de  $(Y_3Fe_5O_{12})$ .
- Depositar um *buffer* de cromita para estudar o efeito dele sobre a microestrutura e o amortecimento magnético de filmes de YIG.
- Mudar o método de deposição

Este texto está dividido em quatro Capítulos. No Capítulo I, se apresenta a introdução, onde de maneira sucinta se expõe a necessidade de novos materiais com novas propriedades por métodos mais baratos. No Capítulo II realizamos uma breve revisão da estrutura cristalina da granada de ítrio e ferro YIG, assim como a natureza e propriedades magnéticas do YIG. Neste capítulo são descritos alguns conceitos fundamentais do magnetismo e apresentada uma revisão dos principais estudos realizados com importância para nosso estudo. Também, é realizada a descrição da curva de histerese magnética e o fenômeno da ressonância ferromagnética, técnica fundamental na caracterização magnética das amostras deste trabalho. Finalmente, discutem-se algumas generalidades sobre o método sol gel, e é descrito brevemente o processo de deposição por centrifugação *spin coating*. O Capítulo III é dedicado a apresentar o método de preparação das amostras assim como as técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados fundamentais na obtenção e caracterização dos filmes de YIG sobre o substrato de silício Si (100), pelo método sol gel, se discutem no Capítulo IV. Por último, se apresentam as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

## 2 GENERALIDADES DAS GRANADAS DE ÍTRIO E FERRO. MÉTODO DE OBTENÇÃO DO MATERIAL.

### 2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo realizamos uma breve revisão da estrutura cristalina da granada de ítrio e ferro YIG. São descritos alguns conceitos fundamentais do magnetismo como: diamagnetismo, paramagnetismo, paramagnetismo de Pauli, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. É apresentada uma descrição da curva de histerese magnética e do fenômeno da ressonância ferromagnética, técnica fundamental na caracterização magnética das amostras de nosso trabalho. Se mostra a natureza e propriedades magnéticas dos filmes de YIG. Além disso foi realizada uma revisão dos principais estudos realizados com importância para nosso estudo. Se discutem algumas generalidades sobre o método sol gel como: classificação estrutural do sol, transição de sol a gel e os modelos cinéticos de agregação do gel. Finalmente é descrito brevemente o processo de deposição por centrifugação *spin coating*.

### 2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO YIG

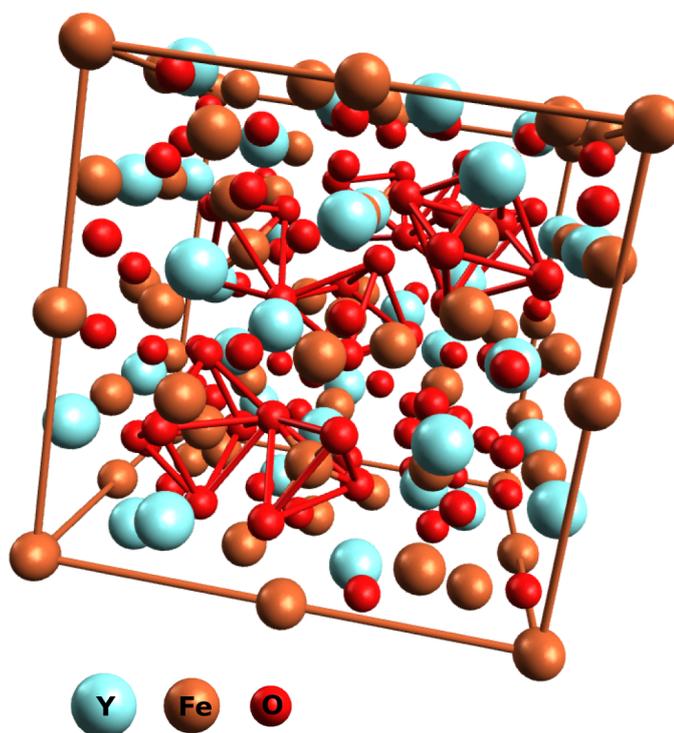
A granada de Ítrio e ferro  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) foi descoberta por Bertaut e Forrat em 1956 [9,29,30]. É um tipo de granada magnética e foi denominada como “a mosca-da-fruta do magnetismo” por Kittel [31]. O YIG tem simetria quase cúbica, tem apenas íons metálicos trivalentes, alto valor da constante de Faraday e amortecimento magnético muito baixo [9]. Esta propriedade o torna particularmente adequado para estudos de ondas de spin e efeitos magneto-ópticos, bem como para estudos de desenvolvimento de isoladores magnéticos à base de *spintronics*.

O YIG é um composto ferrimagnético pertencente a uma família de óxidos complexos que exhibe um comportamento magnético característico [3–6]. Parâmetros importantes como a magnetização dependem da estrutura da granada em particular, ou seja, da composição (presença de íons magnéticos), na estrutura do cristal (o arranjo tridimensional dos íons), do tamanho de grão, da densidade, do material obtido, e da porosidade, e de outros fatores, como a temperatura [3–6]. As granadas podem formar compósitos ou soluções sólidas que permitem mudar a sua composição sem comprometer a estrutura do cristal. Esta condição permite que as propriedades magnéticas da granada sejam modificadas, mantendo a estrutura original do cristal [32].

A fórmula geral de uma granada ferrimagnética é escrita como  $(R_3Fe_5O_{12})$ , onde  $R$  é um cátion trivalente de terra rara [7–9]. Esta estrutura cristalina é de simetria cúbica, pertencendo ao grupo espacial  $3d$ . Existem oito fórmulas moleculares por unidade de célula (160 átomos), logo, existem  $96h$  sítios que são ocupados pelos oxigênios [7–9]. Por sua vez, os átomos de oxigênio definem três sítios diferentes para os cátions: sítios (24c), sítios (16a) e sítios (24d),

como ilustrado na Figura 1. Os átomos de terras raras ( $R$ ) ocupam os sítios dodecaédricos, enquanto os cátions de  $Fe$ , pertencem aos sítios: octaédricos e tetraédricos. A notação geralmente utilizada para a ocupação dos sítios é  $\{\vec{R}_3\}[\vec{Fe}_2](\vec{Fe}_3)O_{12}$  onde os símbolos  $\{\}$ ,  $[\ ]$ ,  $( )$ , representam respectivamente, as posições na estrutura da granada: 24c-coordenadas dodecaédricas, 16a-coordenadas octaédricas e 24d-coordenadas tetraédricas [7–9]. O membro mais representativo dos compostos com esta estrutura é a granada de ítrio e ferro ou ( $Y_3Fe_5O_{12}$ )  $\rightarrow YIG$ , na qual o cátion  $R^{3+}$  corresponde a íons de  $Y^{3+}$  [7–9].

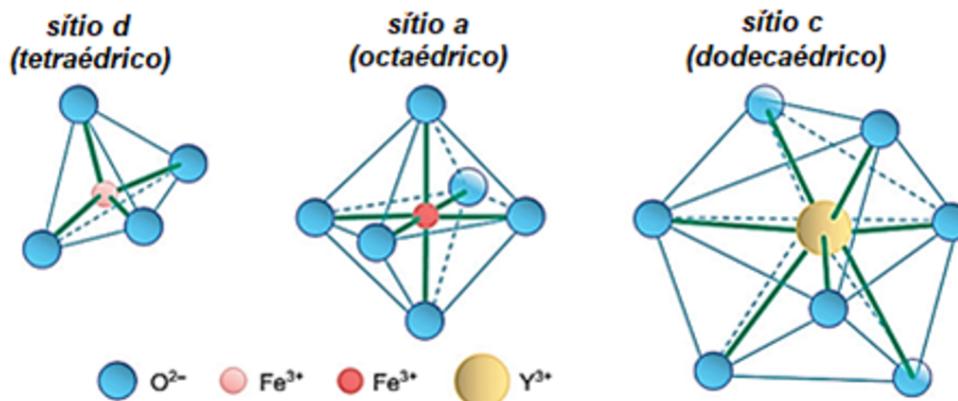
Figura 1 – Representação da estrutura da granada de ítrio e ferro ( $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ).



Fonte: Produzido pelo autor

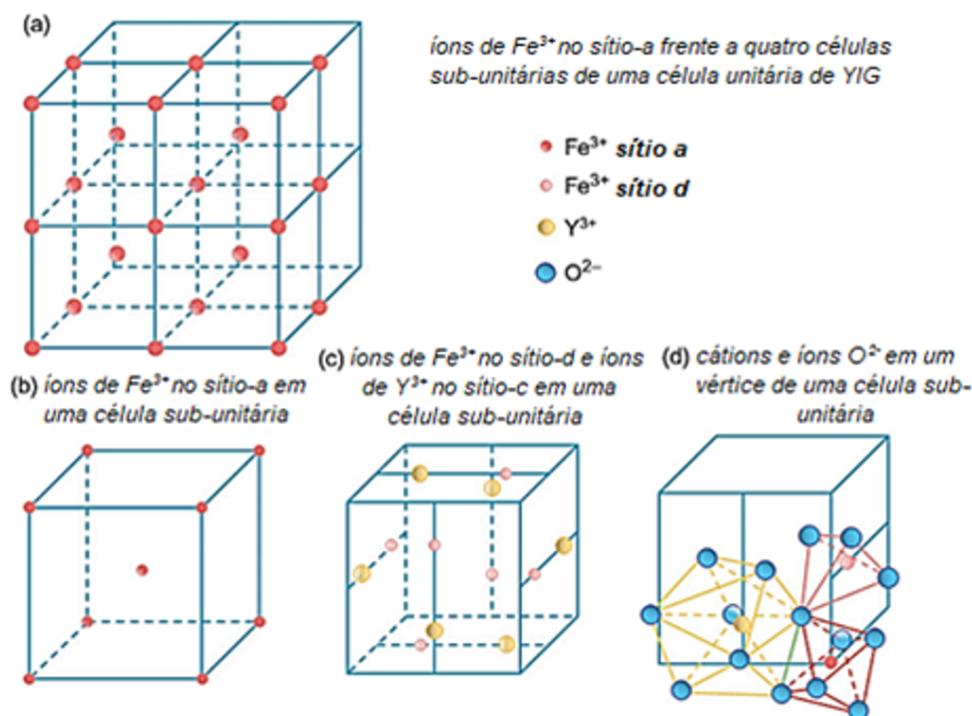
A célula unitária cúbica do  $YIG$  tem uma constante de rede de  $12,376 \pm 0,004$  Å. Cada célula unitária é constituída por oito unidades e, assim, contém 24 íons  $Y^{3+}$ , 40 íons  $Fe^{3+}$ , e 96 íons  $O^{2-}$  [7–9]. Os íons  $Y^{3+}$  estão situados em sítios  $c$ , cada sítio é cercado por oito íons  $O^{2-}$  que formam um poliedro de doze lados. Os íons  $Fe^{3+}$  são rodeados por seis íons  $O^{2-}$  em simetria octaédrica [7–9]. O sítio  $d$  é também chamado de sítio tetraédrico e é rodeado por quatro íons  $O^{2-}$  em simetria tetraédrica. Os íons  $O^{2-}$  estão nos sítios  $h$ , a distribuição destes cátions pode ser visualizada considerando que cada octante da célula unitária têm os íons octaédricos nos vértices e no centro de uma estrutura cúbica de corpo centrado [7–9]. Ao mesmo tempo, o tetraédrico e o dodecaédrico se encontram no plano bissetriz de cada uma das faces do cubo [8, 10]. Assim, cada íon  $O^{2-}$  é cercado por um íon  $Fe^{3+}$  de um sítio  $a$ , um íon  $Fe^{3+}$  do site  $d$  e dois íons  $Y^{3+}$  do sítio  $c$ . A Figura 2 mostra diagramas esquemáticos para os sítios  $c$ ,  $a$ , e  $d$ .

Figura 2 – Diagramas esquemáticos dos três sítios diferentes ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro.



Fonte: Modificado de [9].

Figura 3 – Arranjos de cátions na granada de ítrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro. a) posições dos íons  $Fe^{3+}$  no sítio *a* na frente de quatro octantes da célula unitária do YIG, b) posições dos íons  $Fe^{3+}$  em um único octante, c) posições dos íons  $Fe^{3+}$  no sítio *d* e dos íons  $Y^{3+}$  do sítio *c* em uma célula sub-unitária, d) posições dos íons  $Fe^{3+}$  do sítio *a*, dos íons  $Fe^{3+}$  no sítio *d* e dos íons  $Y^{3+}$  do sítio *c* no vértice frontal inferior direito de uma célula sub-unitária, assim como todos os íons  $O^{2-}$ .



Fonte: Modificado de [9].

A disposição de cátions numa célula unitária do YIG pode ser descrita como na Figura 3 [8]. A Figura 3a) indica as posições dos sítios *a*, íons  $Fe^{3+}$  na frente de quatro octantes da

célula unitária do YIG, enquanto a Figura 3b) indica as posições dos mesmos íons em um único octante. Pode-se ver que os sítios  $a$  dos íons  $Fe^{3+}$  em cada octante formam uma célula cúbica centrada no corpo e a borda desta célula sub-unitária é a metade do lado da célula unitária YIG [8]. O gráfico da Figura 3c) indica as posições dos íons  $Fe^{3+}$  no sítio  $d$  e dos íons  $Y^{3+}$  do sítio  $c$  em uma célula sub-unitária. Estes íons estão nas linhas que dividem em duas partes perpendiculares a célula sub-unitária, sendo um quarto de uma extremidade e três quartos da borda oposta [8]. O gráfico da Figura 3d) mostra as posições dos íons  $Fe^{3+}$  do sítio  $a$ , dos íons  $Fe^{3+}$  no sítio  $d$  e dos íons  $Y^{3+}$  do sítio  $c$  no vértice frontal inferior direito de uma célula sub-unitária, assim como todos os íons  $O^{2-}$  em torno deles. Pode-se ver que o íon  $O^{2-}$  no ponto onde os três poliedros se encontram rodeados pelos três cátions [8]. Na verdade, este íon de  $O^{2-}$  é rodeado por quatro cátions. Além dos três cátions mostrados na Figura 3d), o quarto cátions dos íons  $Y^{3+}$  na superfície inferior da célula sub-unitária. Este íon  $Y^{3+}$  não é mostrado no gráfico (d), mas é mostrado na Figura 3c) [8].

### 2.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO MAGNETISMO

O magnetismo de materiais é inseparável da mecânica quântica, porque um sistema estritamente clássico em equilíbrio térmico não pode apresentar momento magnético. O momento magnético espontâneo de um átomo livre possui três origens principais [33–38]:

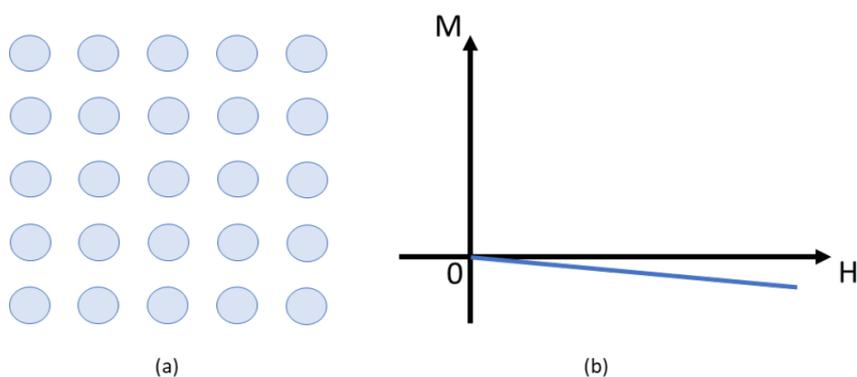
- O spin do elétron.
- O momento angular orbital do elétron em torno do núcleo.
- A variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético.

A classificação de materiais magnéticos é baseada em como eles respondem a campos magnéticos [33]. Embora seja tão surpreendente como possa parecer, toda a matéria é magnética em diferentes graus [34]. O principal fator é que, em alguns materiais, não existe uma interação coletiva entre os momentos magnéticos atômicos, enquanto que em outros materiais há uma interação muito forte. A resposta do material a um campo aplicado pode ser descrita pela susceptibilidade magnética e pela permeabilidade, pois são grandezas importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais [33, 34, 37, 38]. A susceptibilidade magnética é dada pela relação  $\chi = \frac{dM}{dH}$ , onde  $M$  é denominada magnetização e  $H$  é o campo aplicado. A partir do comportamento da susceptibilidade magnética, se infere como um sistema reage ao campo magnético aplicado. Em alguns casos, como nos materiais diamagnéticos, a susceptibilidade é pequena e negativa. Em outros casos, a relação entre magnetização e campo aplicado não é linear, de modo que a susceptibilidade magnética varia com a intensidade de campo magnético [33, 34, 37, 38]. O comportamento magnético dos materiais pode ser classificado nos cinco grupos principais seguintes: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Alternativamente, em termos dos fenômenos,

eles são chamados: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo [33, 34, 37, 38].

Embora geralmente seja muito fraco, o diamagnetismo é uma propriedade fundamental de toda substância, caracterizando-se por uma fraca repulsão magnética entre a substância e campos magnéticos de natureza externa, ou seja, aplicados [39]. Encontram-se nesta classificação magnética apenas os materiais que não exibem nenhuma outra forma de interação magnética a não ser a antes citada. Os momentos magnéticos dos elétrons no interior de cada um dos átomos se anulam, de modo que o momento magnético resultante é zero [39]. Nessas circunstâncias, quando aplicamos um campo magnético, de acordo com a Lei de Lenz, as correntes induzidas são tais que se opõem ao crescimento do fluxo aplicado. Nestes termos, materiais classificados como diamagnéticos, são fracamente repelidos por campos magnéticos externos, e não apresentam magnetização quando em ausência de campo (campo  $\vec{H}$ ) [39]. Materiais diamagnéticos típicos são caracterizados por uma susceptibilidade magnética negativa da ordem de  $10^{-6}$ , podendo, entretanto, ter valor  $-1$  no caso dos diamagnéticos perfeitos (os supercondutores) [39]. Materiais diamagnéticos não possuem momentos de dipolo permanentes. Possuem estruturas que lhes conferem magnetização nula na ausência de campos aplicados de forma que a resposta à aplicação desses será devida aos momentos de dipolo induzido no ato da excitação Figura 4.

Figura 4 – Diamagnetismo. a) Representação do arranjo diamagnético quando  $H = 0$ ; (b) Curvas  $M \times H$  para um material diamagnético com  $H \neq 0$ .



Fonte: Produzido pelo autor

O diamagnetismo surge da tendência das cargas elétricas em blindarem o interior da substância na presença de campos magnéticos. Similarmente à Lei de Lenz, o campo externo aplicado induz momentos magnéticos no material com sentido contrário ao campo que os gerou. Apesar de o diamagnetismo ser de origem puramente quântica, informações sobre a dependência com a temperatura e a magnitude do efeito, podem ser obtidas através de tratamento clássico do fenômeno [33–38].

Outra característica bem conhecida dos materiais diamagnéticos é que a suscetibilidade é independente da temperatura. O diamagnetismo decorre da tendência da carga elétrica que ras- treia parcialmente o interior do corpo, do campo magnético aplicado e a suscetibilidade negativa pode ser interpretada como material a ser descartado para expulsar o campo aplicado [39, 40]. O paramagnetismo é típico em materiais cujas estruturas eletrônicas ou moleculares possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes aos seus constituintes mais fundamentais.

O paramagnetismo eletrônico (contribuição de  $\chi$  positiva) existe em:

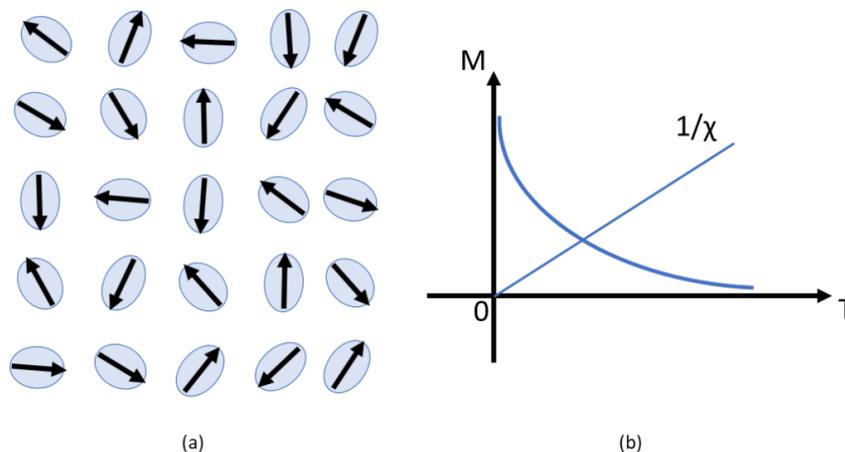
- Átomos, moléculas e defeitos das redes que possuem um número ímpar de elétrons, uma vez que o spin total do sistema não pode ser zero. Exemplos: átomos livres; óxido nítrico gasoso ( $NO$ ); radicais orgânicos livres, tais como o trifenilmetil,  $C(C_6H_5)_3$ ; os centros  $F$  nos halogenetos alcalinos [40].
- Átomos e íons livres com uma camada interna parcialmente cheia: elementos de transição; íons isoeletrônicos com os elementos de transição; os elementos terras raras e os actínídeos. Exemplos:  $Mn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $U^{4+}$ . O paramagnetismo pode ser exibido por muitos destes íons, quando incorporados no interior dos sólidos[40].
- Para alguns compostos com um número par de elétrons, incluindo o oxigênio molecular e birradicais orgânicos [40].
- Alguns Metais [40].

O fenômeno do paramagnetismo ocorre quando os momentos magnéticos dos átomos são isolados uns dos outros. Em campo magnético nulo, materiais paramagnéticos possuem magnetização nula, pois seus momentos magnéticos são orientados de forma aleatória por efeitos térmicos, uma ilustração desta distribuição é mostrada na Figura 5. Entretanto, ao aplicarmos um campo magnético, uma magnetização é observada, pois os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo. Neste caso, a susceptibilidade do material é positiva [40].

Entre várias teorias referentes ao paramagnetismo, o modelo de Langevin, é aplicável aos materiais com elétrons localizados não interagindo, cada átomo possui um momento magnético que é orientado aleatoriamente como resultado de agitações térmicas [40]. A aplicação de um campo magnético cria um alinhamento desses momentos e, portanto, uma baixa magnetização na mesma direção do campo [40]. A Figura 5b) mostra o comportamento de  $M$  e  $\chi^{-1}$  para um material paramagnético. Ao tentarem se alinhar com o campo aplicado, os momentos magnéticos encontram resistência devido à agitação térmica. Dessa forma, há uma diminuição da magnetização,  $M \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow \infty$ . Fazendo um gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura em  $K$ , obtemos uma reta passando pela origem, cuja inclinação nos dá o inverso da constante de Curie. [39]

No modelo de Pauli do paramagnetismo, os elétrons de condução são considerados essencialmente livres e sob um campo aplicado é configurado um desequilíbrio entre elétrons com

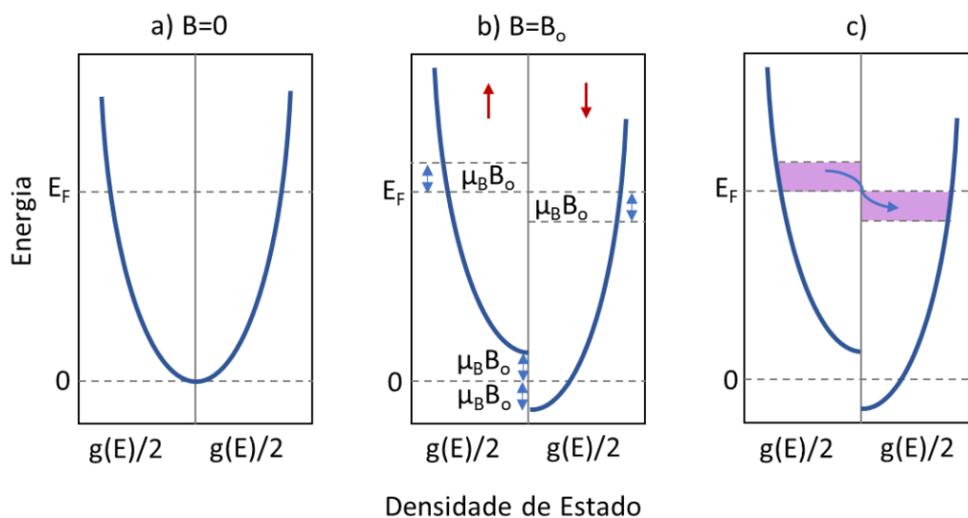
Figura 5 – Paramagnetismo. (a) Representação do arranjo paramagnético quando  $H = 0$ ; (b) Curvas  $M \times T$  e  $\chi^{-1} \times T$  para um material paramagnético com  $H \neq 0$ .



Fonte: Produzido pelo autor

rotação inversa, levando a uma baixa magnetização na mesma direção que o campo aplicado. A susceptibilidade é independente da temperatura, embora a estrutura da banda eletrônica possa ser afetada, o que afetará a magnitude da suscetibilidade. [40] Na Figura 6a) é mostrada a distribuição em energia separadamente para spins para cima (*up*) e para baixo (*down*) em função da densidade de estados. A aplicação de um campo magnético  $H$  paralelo aos spins faz com que a energia entre as duas configurações seja aumentada ou diminuída, dependendo da orientação dos spins, paralela ou antiparalela, ao campo aplicado, conforme pode ser observado na Figura 6b). A diferença de energia será igual a  $2\mu_B B_0$  [40].

Figura 6 – a) Distribuição em energia dos elétrons com spin *up* e *down* em função da densidade de estados. b) Deslocamento em energia das distribuições pela aplicação de um campo magnético externo. c) Ilustração da necessidade dos elétrons sofrerem uma reversão no sentido do spin para que a energia de Fermi permaneça constante.

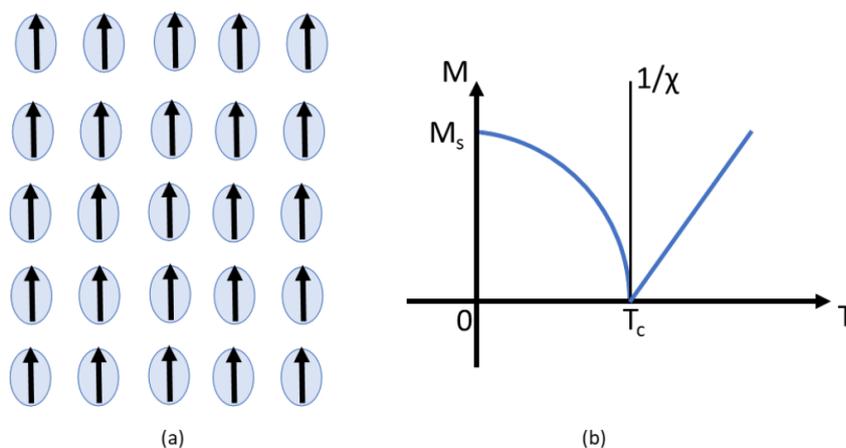


Fonte: Produzido pelo autor

Para manter a energia de Fermi constante, os elétrons com spin *up* sofrem uma mudança de orientação passando para *down*, como representado na Figura 6c), provocando um desequilíbrio entre o total de elétrons com spin *up* e *down*, que pode ser obtido pelo produto entre a densidade de estados na energia de Fermi  $g(E_f)$  e a metade da energia de deslocamento entre as duas distribuições  $\mu_B B_0$ , ou seja, pela área indicada na Figura 6c) que representa o número de elétrons que sofreram reversão de spin [40].

Diferentemente do comportamento paramagnético, os materiais ferromagnéticos são caracterizados por possuir magnetização mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, chamada magnetização espontânea. O ferromagnetismo foi inicialmente descrito por uma teoria clássica que assumiu a existência de um campo molecular dentro do material, proposto por Weiss em 1907. P. Weiss propôs um modelo teórico, onde cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos. Na mecânica quântica, no entanto, é usado o modelo de ferromagnetismo de Heisenberg para descrever o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos em termos de interação de intercâmbio entre os eletrons vizinhos. [40]. É mostrado na Figura 7a) um arranjo ferromagnético de *spins*. Estes interagem entre si através de um campo magnético interno proporcional à magnetização, chamado campo molecular ( $H_m$ ), o qual tende a manter os momentos alinhados. Além disso, o valor da magnetização vai diminuindo com o aumento da temperatura e torna-se nulo acima da temperatura crítica ( $\theta = T_c$ ), chamada temperatura de Curie. Isto significa que se uma substância ferromagnética for aquecida a temperaturas suficientemente altas, ela perderá a magnetização espontânea e passa ser paramagnética. Exemplo da temperatura de Curie para alguns elementos naturalmente ferromagnéticos são  $T_C(Fe) = 1,043 K$ ,  $T_C(Co) = 1,404 K$  e  $T_C(Ni) = 631 K$  [40]. Abaixo da temperatura de Curie, a curva de magnetização  $M$  vs  $H$  para um ferromagneto mostra histerese.

Figura 7 – Ferromagnetismo. a) Representação do arranjo ferromagnético de spins; b) Curvas  $M \times T$  e  $\chi^{-1} \times T$  para um material ferromagnético, com  $H = 0$  para  $T < T_c$  e  $H \neq 0$  para  $T > T_c$ .

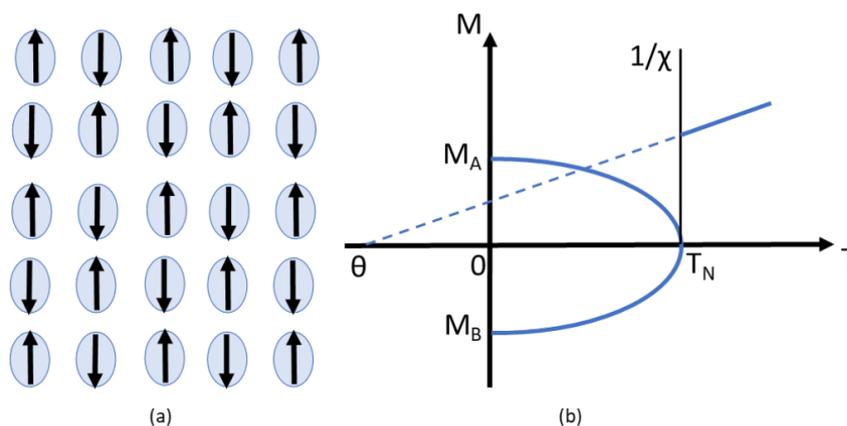


Fonte: Produzido pelo autor

Outro aspecto característico do ferromagnetismo é que quando  $H$  aumenta,  $M$  acompanha esse crescimento até atingir um valor máximo (Magnetização de Saturação  $M_s$ ), no qual todos os momentos estão alinhados com o campo [39,40]. Uma forma qualitativa da variação de  $M$  e de  $\chi^{-1}$  com a temperatura é apresentada na Figura 7b). Note que quando  $T = 0 \rightarrow M = M_s$ , pois, neste caso, todos os momentos estarão alinhados. Através do valor da  $T_c$ , identifica-se como se dá a interação de troca ( $J$ ) entre os momentos.

Estritamente um material é ferromagnético somente se todos os íons magnéticos estiverem alinhados e a resultante tem uma contribuição positiva à magnetização total [39, 40]. Se alguns dos íons magnéticos são subtraídos da magnetização (se forem parcialmente anti-alinhados), o material exibe ferrimagnetismo. No caso extremo em que subredes com momentos magnéticos anti-alinhados resultam na magnetização de zero, o material exibe antiferromagnetismo [39, 40]. Quando os spins adjacentes se orientam em sentidos contrários ( $J < 0$ ), como mostrados na Figura 8a), onde  $M_A$  é a magnetização da subrede A e  $M_B$  a magnetização da subrede B, de forma que a magnetização resultante é nula, a interação é antiferromagnética. Pode-se entender esse mecanismo como se a rede fosse formada por subredes antiparalelas entre si, com spins paralelos em cada subrede [39, 40]. Um material antiferromagnético também obedece à Lei de Curie-Weiss, implicando que o campo molecular ( $H_m$ ) se orienta no sentido oposto ao do campo aplicado [39, 40].

Figura 8 – Antiferromagnetismo. a) Representação do arranjo antiferromagnético de spins; b) Curvas  $M \times T$  e  $\chi^{-1} \times T$  para um material antiferromagnético, com  $H = 0$  para  $T < T_N$  e  $H \neq 0$  para  $T > T_N$ .



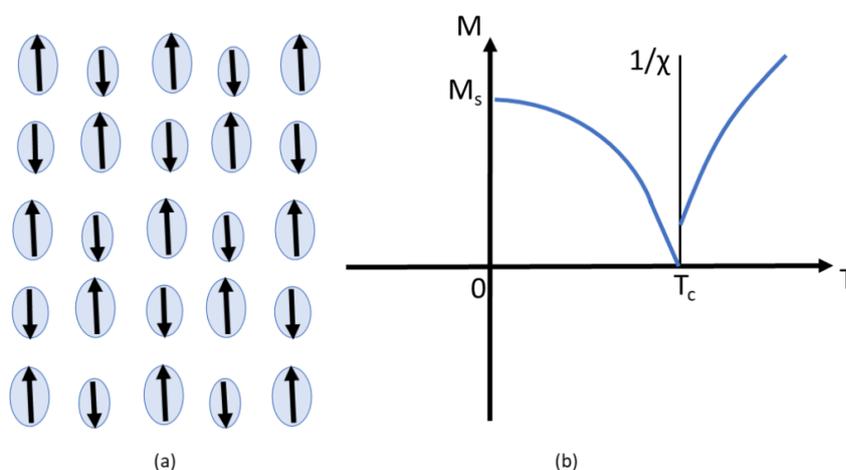
Fonte: Produzido pelo autor

Assim como no ferromagnetismo, em altas temperaturas, o ordenamento antiferromagnético é destruído a partir da temperatura  $T_N$ , chamada Temperatura de Néel. Para valores maiores que  $T_N$  a substância passa a ser paramagnética (estado desordenado). A Figura 8b) mostra o comportamento de  $M$  e  $\chi^{-1}$  em função da temperatura para compostos antiferromagnéticos [39, 40]. Acima da temperatura de transição, a curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura é uma reta, representando o estado paramagnético. Abaixo de  $T_N$ , a tendência

à oposição dos momentos vai aumentando quando a temperatura diminui até  $T = 0\text{ K}$ . Nesta temperatura, o arranjo antiparalelo é perfeito [39, 40].

Para os materiais ferrimagnéticos, a integral de troca  $J$  é negativa, assim como no antiferromagnetismo, ou seja, seus spins tendem a se alinhar na mesma direção e em sentidos opostos. Nestes materiais, porém, os momentos das subredes antiparalelas não possuem a mesma magnitude, fazendo com que a magnetização resultante seja diferente de zero. Assim, quanto às propriedades macroscópicas, os ferrimagnéticos se assemelham aos materiais ferromagnéticos. A Figura 9a) ilustra o ordenamento ferrimagnético.

Figura 9 – Ferrimagnetismo. a) Representação do arranjo ferrimagnético de spins; b)  $M \times T$  e  $\chi^{-1} \times T$  para um material ferrimagnético, com  $H = 0$  para  $T < T_c$  e  $H \neq 0$  para  $T > T_c$



Fonte: Produzido pelo autor

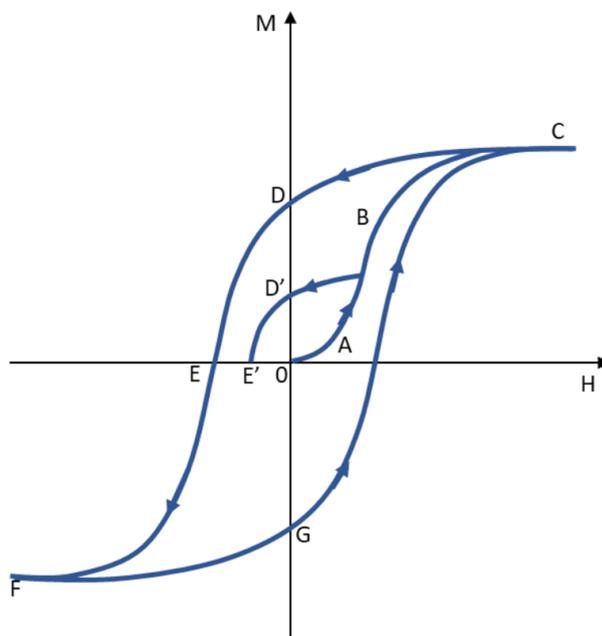
Similarmente ao ferromagnetismo, as substâncias ferrimagnéticas exibem magnetização espontânea, além de possuírem também os fenômenos de saturação e histerese magnética [39, 40]. Acima da temperatura crítica, também chamada de Temperatura de Curie ( $T_c$ ), estes materiais se tornam paramagnéticos. Na Figura 9b) é mostrado o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um ferrimagneto [39, 40].

Materiais ferrimagnéticos tais como as ferritas que tem o elemento de transição  $Fe$  como  $Fe_2O_3$  exibem magnetismo semelhante a materiais ferromagnéticos abaixo da temperatura Curie,  $T_c$  [34, 39, 40]. Acima desta temperatura, tornam-se paramagnéticos como no caso de materiais ferromagnéticos. O ferrimagnetismo é observado apenas em compostos com estruturas cristalinas complexas. Nestes materiais, as interações de intercâmbio levam ao alinhamento paralelo dos átomos em alguns dos sítios ou subrede do cristal, a subrede A e alinhamento antiparalelo dos outros, aqueles na subrede B [34, 39, 40]. O material divide-se em domínios magnéticos, como materiais ferromagnéticos [34]. A principal diferença entre os materiais ferrimagnéticos e antiferromagnéticos é que o momento magnético associado aos átomos da subrede A é diferente do que os átomos da subrede B, de modo que eles não se anulam. O comporta-

mento magnético em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos também é muito parecido. Além disso, os materiais ferrimagnéticos geralmente possuem magnetização de saturação mais baixa que os ferromagnéticos [34, 39, 40]. A magnetização espontânea depende de quão bem os momentos da subrede estão alinhados, já que a vibração térmica dos átomos causa desalinhamento dos momentos e uma redução na magnetização [34, 39, 40]. Para os materiais ferrimagnéticos, nem todos os momentos se alinham em paralelo, mesmo em zero Kelvin e, portanto, a magnetização espontânea dependerá do alinhamento relativo dos momentos, assim como da temperatura [34, 39, 40].

A caracterização magnética de uma amostra pode ser feita por meio de um gráfico da magnetização em função do campo aplicado  $H$ , sob a forma de: (1) curva virgem; (2) curva de magnetização ou ciclo de histerese. A curva virgem é a curva de magnetização versus  $H$  para um material originalmente não magnetizado [34, 39, 40]. O ciclo de histerese ou laço de histerese é a curva de magnetização completa, traçada desde  $H = H_{max}$  até  $H = -H_{max}$  e de volta onde  $H_{max}$  é o campo máximo aplicado Figura 10.

Figura 10 – Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva  $BD'E'$  é seguida se  $H$  decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C).



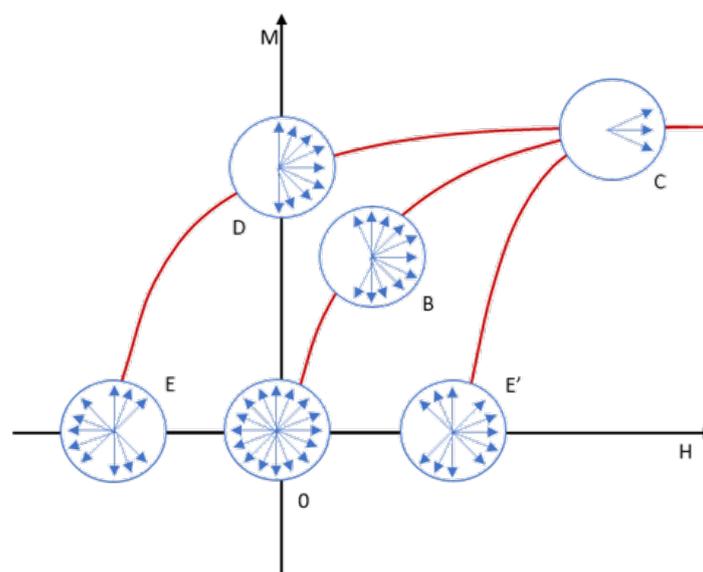
Fonte: Modificado do [39].

A variação da magnetização de um material em função da intensidade do campo aplicado  $H$  é um fenômeno complexo que reflete a atuação de diversos mecanismos microscópicos [34, 39, 40]. Uma amostra de material ferromagnético é formada, em geral, por um conjunto de domínios magnéticos que podem, sob a influência do campo aplicado, mudar de volume ou girar sua magnetização, afastando-se das direções fáceis [34, 39, 40]. A forma da curva de

magnetização é afetada pela presença de impurezas locais, defeitos e fronteiras de grãos; estas são relevantes para o surgimento de domínios com magnetização oposta [39]. A curva completa de magnetização é traçada quando o campo  $H$  aumenta até  $H_{max}$ , decresce até  $-H_{max}$ , e retorna ao seu valor máximo [34, 39, 40]. A Figura 10 mostra uma curva de magnetização típica para um material ferromagnético ou ferrimagnético, com um valor de  $H_{max}$  suficiente para alcançar a saturação da magnetização. Vários aspectos podem ser destacados em relação a esta curva: (1) o campo decrescente, partindo de C, traça uma curva que é distinta da curva inicial (ou virgem) OC; (2) quando o campo alcança o valor  $H = 0$ , a magnetização não é nula, mas tem um valor finito OD, chamado remanência; (3) o campo para o qual a magnetização se anula é um campo negativo, cujo módulo ( $\overline{OE}$ ) é chamado campo coercivo (ou coercividade  $H_c$ ) [34,39,40]. Quando o laço  $M \times H$  é traçado sem alcançar a magnetização de saturação, a magnetização para campo zero é chamada magnetização remanente (ou remanência) ( $\overline{OD}$ ) na Figura 10, e o campo para  $M = 0$  é chamado de campo coercivo ( $\overline{OE}$ ) na Figura 10 [39].

É instrutivo acompanhar, de forma teórica mediante um exemplo, para um material ferromagnético ou ferrimagnético como varia a direção de magnetização dos domínios no interior do material, em diferentes pontos da curva de histerese. Em primeiro lugar, deve-se notar que diferentes configurações de domínios podem corresponder a um mesmo valor da magnetização. As configurações são mostradas esquematicamente na Figura 11. Em particular, para uma magnetização igual a zero, existe mais de uma configuração possível dos domínios magnéticos de material; o estado desmagnetizado ideal é usualmente tomado como aquele no qual o volume da amostra é igualmente dividido entre os possíveis tipos de domínios. [39]

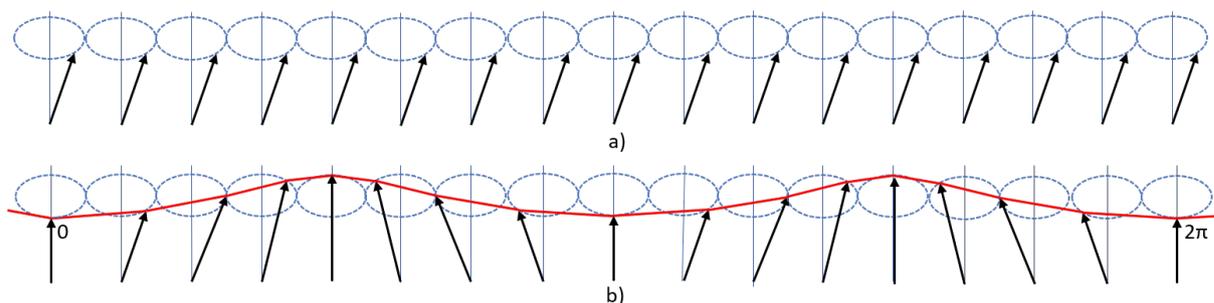
Figura 11 – Distribuição das direções de magnetização dos domínios magnéticos em diferentes pontos da curva de magnetização.



Modificado do [39].

Em materiais ferromagnéticos, os spins vizinhos estão acoplados aos seus vizinhos, por meio da interação de troca (*exchange*). Assim, as excitações do sistema de spins correspondem a precessões coletivas em torno da posição de equilíbrio. A excitação de menor energia é o modo uniforme, no qual os spins precessionam em torno do campo efetivo  $H$  mantendo-se paralelos uns aos outros, ou seja, com a mesma fase, como ilustrado na Figura 12a). Neste caso a interação entre os spins não contribui para a frequência de precessão. Devido à interação entre os spins, o sistema tem também modos coletivos nos quais a fase da precessão varia no espaço de um ponto a outro, chamada ondas de spin.

Figura 12 – Ilustração do modo uniforme a) e de onda de spin b) em sistema ferromagnético.



Fonte: Produzido pelo autor

A Figura 12b) ilustra uma onda de spin, na qual a diferença de fase do primeiro ao último spin é  $2\pi$ , correspondendo a um comprimento de onda [34, 39, 40]. O modo uniforme é, na realidade, uma onda de spin com comprimento de onda infinito. À medida que o comprimento de onda diminui, aumenta o ângulo entre spins vizinhos, e, por conseguinte aumenta a contribuição da energia de intercâmbio para a energia da excitação [34, 39, 40]. As ondas de spin, dentre elas o modo uniforme, constituem as excitações elementares de um sistema magnético. Elas são quantizadas, sendo seu quantum chamado mágnon [34, 39, 40]. Os mágnons são excitados mediante um campo ou termicamente e obedecem à estatística de Bose-Einstein, desde que a temperatura não esteja próxima à temperatura crítica na qual o sistema passa para a fase ferromagnética. As ondas de spin podem ser excitadas e detectadas por uma variedade de técnicas experimentais, tais como elétron *spin resonance*, espalhamento de luz e espalhamento de nêutrons [39].

A ressonância ferromagnética, FMR (*Ferromagnetic Resonance*), é uma técnica espectroscópica usada para sondar a magnetização de materiais ferromagnéticos. É a técnica padrão para o estudo da dinâmica de spin em materiais ferromagnéticos [34, 39, 40]. O fenômeno da ressonância ferromagnética, ou absorção ferromagnética ressonante, é semelhante a outros fenômenos ressonantes conhecidos, tais como a absorção paramagnética eletrônica e a absorção magnética nuclear [41]. O efeito da ressonância ferromagnética foi originalmente descoberto em 1912 por Arkad'ev[41], que observou pela primeira vez a absorção de radiação de micro-

ondas em meios ferromagnéticos. Em 1923, Dorfman[42] deu a primeira interpretação teórica dos experimentos realizados. Progressos substanciais, nesta nova área, só começaram em 1946, quando Zavoisky[43] e Griffiths[44] observaram, independentemente, linhas de ressonância em *Ni*, *Fe*, e *Co*. Posteriormente Kittel, McEuen e McEuen[34] em 1947 e 1948, generalizam a teoria que havia sido proposta originalmente por Landau-Lifshitz [45].

O fenômeno de FMR decorre, em uma visão básica e semi-clássica, da resposta dos momentos magnéticos de um material ferromagnético à aplicação de um campo magnético externo  $\vec{H}$ . Esta resposta é o movimento de precessão da magnetização  $\vec{M}$ , (densidade de momentos magnéticos), em torno de um campo magnético efetivo  $\vec{H}_{ef}$ . O campo magnético efetivo sentido pela magnetização é a soma do campo magnético externo com os campos internos do material (anisotropia, desmagnetizante, etc.) [46]. O campo efetivo exerce um torque sobre a magnetização o que faz com que os momentos magnéticos da amostra precessionem com uma frequência  $\omega_0 = \gamma H_{ef}$  (frequência de Larmor), onde  $\gamma = g\mu \frac{B}{\hbar} \left[ \frac{GHz}{kOe} \right]$ , sendo  $g$  o fator de Landé. A constante  $g$  leva em conta a interação spin órbita. Para  $g = 2$  o valor de  $\gamma$  é  $2\pi \times 2,8 \frac{GHz}{kOe}$ ; portanto para campos típicos de laboratório, com intensidades de alguns  $kOe$ , a frequência situa-se no comprimento de onda das microondas. A frequência de precessão da magnetização do material depende das características estruturais e magnéticas do material, assim como também do campo externo [46].

A ideia básica de um experimento de ressonância ferromagnética, ou FMR (*Ferromagnetic Resonance*), consiste em aplicar um campo de micro-ondas numa amostra situada num campo magnético estático,  $H_0$  e observar as linhas de absorção ressonante. O campo magnético da radiação de micro-ondas é aplicado perpendicularmente ao campo estático, de modo que perturba os spins da amostra e os desvia da posição de equilíbrio [47–49]. Quando a frequência da radiação é próxima da frequência do modo uniforme de reversão da magnetização, o campo de rádio frequência produz o movimento de precessão dos spins e a amostra absorve energia da radiação de forma eficiente. A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura dá informações sobre mecanismos microscópios de relaxação dos mágnons [47–49].

Em 1955, Gilbert [50] propôs uma equação de movimento alternativa. Esta equação, chamada de Landau-Lifshitz-Gilbert, é escrita como:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \left( \vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right) - \frac{\alpha}{M_s} \left( \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right) \quad (2.1)$$

onde,  $\alpha$  é a constante de amortecimento de valor positivo, onde  $\alpha = G(\gamma M_s)$  sendo  $G$  o parâmetro de Gilbert. Nesta equação o primeiro termo no lado direito representa o torque sobre a magnetização, o segundo termo de torque  $-\frac{\alpha}{M_s} \left( \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right)$  não apenas representa a relaxação magnética, como também pode contribuir para a precessão da magnetização. A equação de Landau-Lifshitz-Gilbert pode ser transformada na equação de Landau-Lifshitz substituindo-se  $\gamma$  por  $\gamma' = \frac{\gamma}{(1+\alpha^2)}$  e  $\lambda$  por  $\lambda' = \frac{\alpha\gamma M_s}{(1+\alpha^2)}$  [51]. Quando o amortecimento é muito pequeno ( $\alpha \ll 1$ )

obtém-se  $\gamma = \gamma$  e que  $\lambda' = \alpha\gamma M_s$ , ou seja:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{\alpha}{M_s} \left( \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right) = -\gamma \vec{M} \times \left[ \vec{H}_{ef} - \frac{\alpha}{\gamma} \left( \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \right) \right] \quad (2.2)$$

onde se pode definir um campo efetivo  $H_{ef}^G$  proporcional à variação temporal da magnetização, o qual produz um torque de precessão e de relaxação:

$$H_{ef}^G = \frac{\alpha}{\gamma} \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right) = \frac{G}{\gamma^2 M_s} \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right) \quad (2.3)$$

Para determinar a frequência de ressonância a partir do sistema de equações acopladas para as componentes da magnetização dependentes do tempo a Equação 2.1 é resolvida [46, 47, 49, 52]. Obtendo-se:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \sin(\theta)} (E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\theta\phi}^2)^{1/2} \quad (2.4)$$

onde  $\gamma$  é a razão giromagnética (no sistema gaussiano de unidades) e  $M$  é a magnetização. A orientação de equilíbrio da magnetização  $M$  é obtida a partir das equações:

$$E_{\theta} \equiv \frac{\partial E}{\partial \theta} = 0; \quad E_{\phi} \equiv \frac{\partial E}{\partial \phi} = 0 \quad (2.5)$$

cujas soluções são aquelas que correspondem à energia livre mínima. Quando tem sido considerado o procedimento padrão para se determinar a frequência de ressonância. Assim, de acordo com a Equação 2.4, para obter a frequência de ressonância é necessário ter uma expressão para a energia livre  $E$  do sistema com todos os seus termos e suas dependências angulares em relação à orientação da magnetização [46, 47, 49, 52].

Nos filmes finos o sinal de absorção geralmente é muito pequeno comparado com o sinal detectado para uma amostra *bulk*. Devido a isto são utilizadas técnicas mais sofisticadas e sensíveis para a obtenção dos espectros de ressonância em filmes finos. Uma de estas técnicas é a modulação do campo magnético dc [53, 54], e a detecção da potência média por *lock-in*. Esta técnica consiste em modular o sinal de absorção mediante um campo alternado de baixa frequência, paralelo ao campo  $H_0$ , de frequência  $\omega_m \ll \omega_{rf}$ , e amplitude  $h_m \ll H_0$ , o campo externo na direção de  $H_0$  pode ser escrito por:

$$H_0 \rightarrow H [H_0 + h_m \cos(\omega_m t)] \hat{z} \quad (2.6)$$

A tensão medida no detector é proporcional à potência média absorvida pela amostra,  $V(H) \propto \langle P(H) \rangle$  Devido à modulação, o sinal detectado dependerá do tempo. Expandindo-o em série de Taylor encontra-se:

$$\begin{aligned} V(H) &= V(H)|_{H_0} + \left. \frac{dV(H)}{dH} \right|_{H_0} (H - H_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V(H)}{dH^2} \right|_{H_0} (H - H_0)^2 + \dots = \\ &\approx V(H)|_{H_0} + \left. \frac{dV(H)}{dH} \right|_{H_0} (h_m \cos(\omega_m t)) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V(H)}{dH^2} \right|_{H_0} (h_m \cos(\omega_m t))^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Na detecção *lock-in*, é possível escolher medir os termos em  $\omega_m$  ou em  $2\omega_m$ . Escolhendo-se o primeiro harmônico, o sinal detectado é dado por:

$$\begin{aligned} V(H) &= h_m \left. \frac{dV(H)}{dH} \right|_{H_0} \propto h_m \left. \frac{d\langle P(H) \rangle}{dH} \right|_{H_0} = -h_m \omega h^2 \left. \frac{d\langle \chi''_{xx}(H) \rangle}{dH} \right|_{H_0} \\ &= h_m \omega h^2 (M_0) \left[ \frac{(H_0 - H_R) \Delta H}{(\Delta H)^2 + (H_0 - H_R)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nas medições de FMR o resultado obtido é dado pela equação (2.8). A largura de linha experimental medida, é a largura de linha pico-a-pico  $\Delta H_{pp}$ , ou seja, a distância entre os picos da equação (2.8) e uma nova relação com  $\Delta H$  deve ser encontrada. Esta relação pode ser calculada encontrando os pontos críticos, ( $H_c$ ) da função dada em (2.8). Estes pontos são dados por:

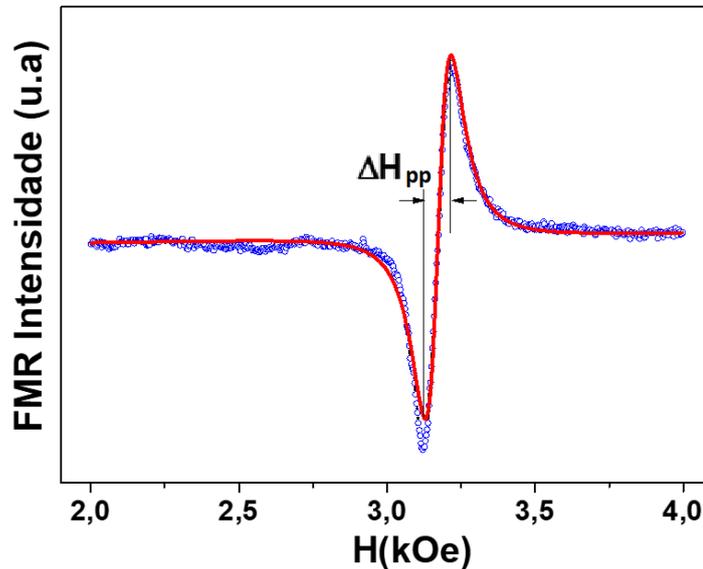
$$H_c = H_R \pm \frac{\Delta H}{\sqrt{3}} \quad (2.9)$$

Então, a largura de linha pico a pico é:

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta H \quad (2.10)$$

A Figura 13 mostra a largura de linha medida de pico a pico para um filme de YIG; a linha vermelha representa o ajuste teórico feito pela equação 2.8.

Figura 13 – Curva experimental de FMR de um filme de YIG. Em vermelho o ajuste teórico feito com a equação 2.8.



Fonte: Produzido pelo autor

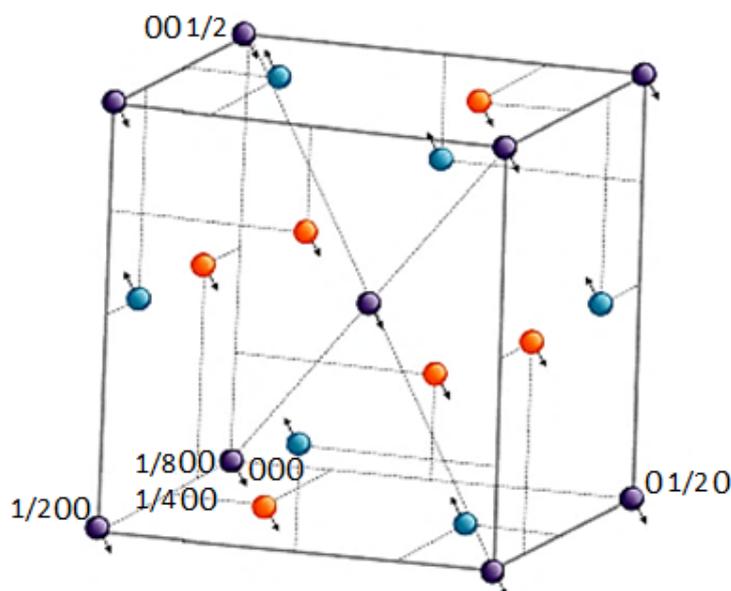
Em resumo, as medidas de FMR fornecem duas grandezas experimentais: a) O campo de ressonância que permite investigar os campos efetivos de anisotropia e demais interações (entre camadas, através de interfaces, etc.); b) a largura de linha que fornece informações sobre os processos de relaxação da magnetização. Isto faz a técnica de FMR uma das mais poderosas e utilizadas no estudo dos filmes finos e multicamadas magnéticas.

## 2.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO YIG

O YIG é um composto ferrimagnético pertencente a uma família de óxidos complexos, estes são um grupo de sólidos que exibe um comportamento magnético característico. Parâmetros importantes como a magnetização dependem da estrutura da granada em particular, da composição, da estrutura do cristal, do tamanho de grão, da densidade, do material obtido, da porosidade, e de outros fatores, como a temperatura [3–6]. As granadas podem formar compostos ou soluções sólidas que permitem mudar a sua composição sem comprometer a estrutura do cristal. Esta condição permite que as propriedades magnéticas da granada sejam modificadas, mantendo a estrutura original do cristal. [32]

A Figura 14 mostra a orientação relativa dos momentos de spin em um octante da célula unitária [55]. Os íons  $Y^{3+}$  não possuem momento magnético e a magnetização é originada pelas interações de super-troca entre os íons de  $Fe^{3+}$  situados nos sítios-a, representados pelas bolinhas azuis, e os íons  $Fe^{3+}$  dos sítios-d, representados pelas bolinhas laranjas. Segundo a teoria de Néel, a magnitude das interações de super-troca entre dois íons magnéticos, depende fortemente do ângulo da ligação íon magnético - íon oxigênio - íon magnético. Para os ângulos próximos a  $180^\circ$  acontecem as interações mais fortes, enquanto para  $90^\circ$  ocorrem as interações mais fracas. No YIG o maior ângulo entre as ligações do  $Fe^{3+}$  do sítio (a), o íon  $O^{2-}$  e o  $Fe^{3+}$  do sítio (d), tem um valor de  $126,6^\circ$  [56]. Deste modo as interações de super-troca mais fortes ocorrem entre os íons de  $Fe^{3+}$  dos sítios-a e os  $Fe^{3+}$  dos sítios-d. Desta interação resulta um antiparalelismo entre os momentos dos íons de  $Fe^{3+}$  dos sítios-a e os  $Fe^{3+}$  dos sítios-d.

Figura 14 – Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária de YIG, assim como sua posição na cela unitária.



Fonte: [55].

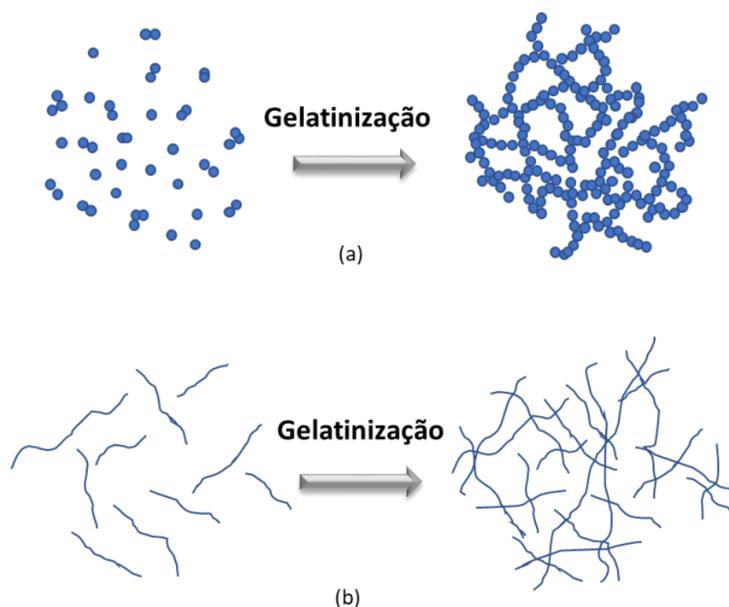
O ferrimagnetismo do YIG, baseado no alinhamento antiparalelo das subredes octaédrica e tetraédrica, foi demonstrado de forma definitiva em experimentos de difração de nêutrons realizados por Prince[57]. É conhecido que cada íon de  $Fe^{3+}$  tem um momento magnético de cinco magnétons de Bohr ( $5\mu_B$ ), assim cada célula unitária tem um momento magnético total de  $40\mu_B$ . Este momento magnético corresponde a uma saturação teórica de  $4\pi M_s$  de cerca de  $2470 G$ , que é muito próxima do valor ( $2463 G$ ) medido para filmes finos YIG a  $4,2 K$  [58]. O valor à temperatura ambiente da saturação teórica  $4\pi M_s$  relatado varia de  $1730 G$  a  $1780 G$  [56], e é amplamente aceito um valor de  $1750 G$  [58].

O YIG tem anisotropia magnetocristalina cúbica com um eixo fácil ao longo da direção (111). As constantes de anisotropia cúbica de primeira e segunda ordem à temperatura ambiente são  $K_1 = -6100 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = -260 \text{ erg/cm}^3$ , respectivamente [49]. Em cristais de YIG, a largura de linha por ressonância ferromagnética (FMR) é originada por amortecimento intrínseco é de cerca de  $0,2 Oe$  em  $10 GHz$  [59,60]. Esta largura de linha corresponde a uma constante de amortecimento intrínseca de Gilbert ( $\alpha$ ) de aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$  uma ordem de grandeza menor do que em ferritas de bário hexagonais [61] e cerca de duas ordens de grandeza menor do que em metais ferromagnéticos [62, 63]. Essa constante de amortecimento extremamente pequena faz do YIG o material perfeito para estudos de ondas de spin assim como para aplicar em trabalhos de spintrônica [62, 63].

## 2.5 ALGUMAS GENERALIDADES SOBRE O MÉTODO SOL GEL. DEPOSIÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO

O termo sol gel foi utilizado pela primeira vez por volta do século XIX [64]. É uma técnica a baixa temperatura (até  $90^\circ C$ ) para obter o gel, com precursores químicos que podem ajudar a produzir cerâmicas e vidros com uma pureza e homogeneidade equivalentes aos processos convencionais a altas temperaturas [64]. Este processo está sendo utilizado para fabricar uma grande quantidade de compostos (principalmente óxidos) em várias formas, incluindo pós, fibras, filmes finos e membranas porosas. Em geral, o sol gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) e a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido, ocupado com um solvente (gel úmido). O gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensões coloidais, líquido ou gás, que também forma uma rede tridimensional interconectada [64]. Desse modo, os géis coloidais resultam de agregação linear de partículas primárias, Figura 15a), que só ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão [65]. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre longas cadeias poliméricas lineares Figura 15b).

Figura 15 – Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para a) sistemas coloidais, e b) poliméricos.

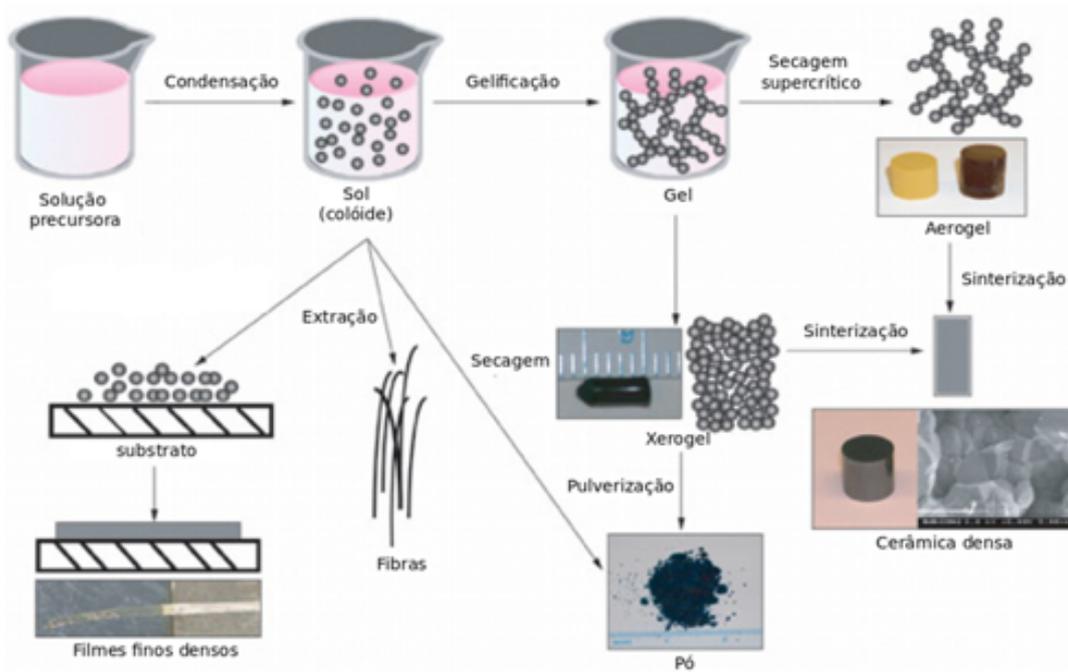


Fonte: Produzido pelo autor

Quando o solvente é removido, o gel úmido converte-se para um xerogel através de secagem à pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica [64]. Os precursores, compostos iniciadores que consistem de um metal ou um elemento metalóide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação do sol: hidrólise e condensação ou polimerização, tipicamente com um ácido ou uma base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou cluster em um líquido (ou orgânico ou solvente aquoso). As partículas sólidas são tão pequenas, (1 *nm* a 1000 *nm*) que forças gravitacionais são desprezíveis e interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como atrações de van de Waals [64]. Na Figura 16 é mostrado um esquema geral do processamento sol gel, onde se pode apreciar que a partir da suspensão coloidal (sol) podem ser obtidas partículas, filmes, fibras, cerâmicas densas (monólitos) e aerogéis [64].

Uma das mais conhecidas reações de transição do estado sol para o gel é aquela que utiliza um organometálico hidrolisável, chamado metal alcóxido,  $M(OR)$  (OR é um grupo alcóxido) [64]. Este composto ao entrar em contato com a água sofre uma hidrólise (Equação 2.11) capaz de provocar reações de adição (Equação 2.12), gerando estruturas mais complexas (condensação), que podem levar à formação de polímeros [65]. Inicia-se com adição da água que solvata o metal alcóxido. O metal realiza ligações com a hidroxila liberando um hidrogênio para a formação de um álcool. Este metal alcóxido logo em seguida se liga a outro através de uma ponte de oxigênio, liberando um hidrogênio. No sol, procura-se ligar a uma hidroxila e formar a água, que então volta a reagir com outro metal alcóxido. As pontes e o número de

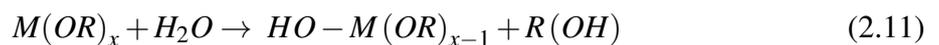
Figura 16 – Processo típico de sol gel. Esquema geral do processamento sol gel, onde se pode apreciar que a partir da suspensão coloidal (sol) podem ser obtidas partículas, filmes, fibras, cerâmicas densas (monólitos) e aerogéis.



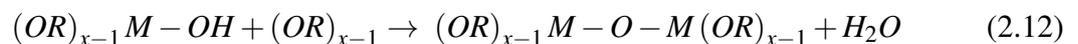
Fonte: Produzido pelo autor

ligações do metal alcóxido dependem do metal e do grupo alcóxido [65].

Hidrolisação:



Condensação (Reação de Adição):



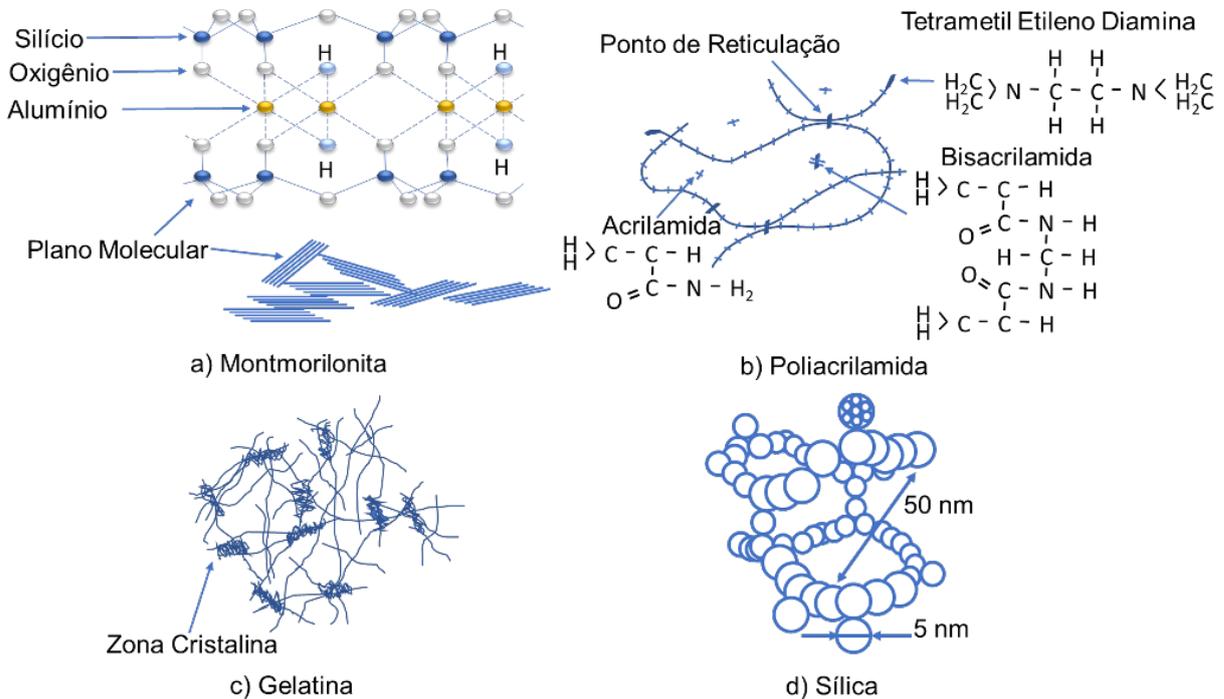
Uma das dificuldades recorrentes do processo é a escolha dos reagentes, pois o sol tem que apresentar baixa cinética, sendo estável e possibilitando a formação de camadas na obtenção de filmes finos [65, 66]. Por outro lado, se o sol apresentar uma cinética muito lenta pode haver o comprometimento na formação do gel. O processo de agregação das espécies contidas no sol dependerá de vários fatores químicos e físicos, tais como: pH do sol, concentração dos reagentes, eletronegatividade dos metais envolvidos, temperatura, solvente envolvido, entre outras características dos sóis. O controle desses parâmetros leva o sol ao ponto de gel. Nesta etapa do processo as últimas ligações são realizadas na formação das macromoléculas [65].

### 2.5.1 Classificação estrutural dos géis

Dependendo das características físico-químicas do sol podem-se obter géis com os mais diversos tipos de estruturação. Flory[67] foi um dos pioneiros a classificar os géis baseando-se em critérios estruturais. Ele subdividiu os géis em quatro classes principais, mostradas na Figura 17:

- Estruturas lamelares ordenadas incluindo géis mesofásicos.
- Redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada.
- Redes poliméricas formadas através de agregação física, que são predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local.
- Particulados (coloidais) com estruturas desordenadas.

Figura 17 – Exemplo dos quatro tipos de estruturas de géis da classificação de Flory: a) Estruturas lamelares ordenadas da montmorilonita; b) Redes poliméricas covalentes com estrutura desordenada da poli(acrilamida); c) Redes poliméricas com domínios cristalinos; d) Géis particulados de sílica.



Fonte: Produzido pelo autor

Ácidos graxos, fosfolipídios e algumas argilas são exemplos típicos de materiais que formam géis da primeira classe [68]. Neste caso, a estrutura lamelar paralela das camadas favorece a ordem a longo alcance. As forças entre as lamelas podem ser de natureza eletrostática

ou, como no caso de fosfolipídios, pode ocorrer o predomínio das forças de Van der Waals [65]. Géis da segunda classe possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes. Esta rede estende-se por todo o sistema, sendo geralmente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados. Alguns exemplos são borrachas vulcanizadas, a elasina e os poliacetatos de vinila [68].

O terceiro grupo de géis compreende aqueles cujas unidades primárias são polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais [68]. Em alguns casos, são formados arranjos do tipo hélice tríplice, como no colágeno, e após novas agregações, há a formação de pequenos domínios cristalinos [65]. Para baixas concentrações, as hélices tríplices permanecem dispersas sem apresentar regiões cristalinas. Este tipo de associação entre os polímeros tem a mesma função das ramificações polifuncionais ou das ligações cruzadas encontradas nos géis da classe 2 [65].

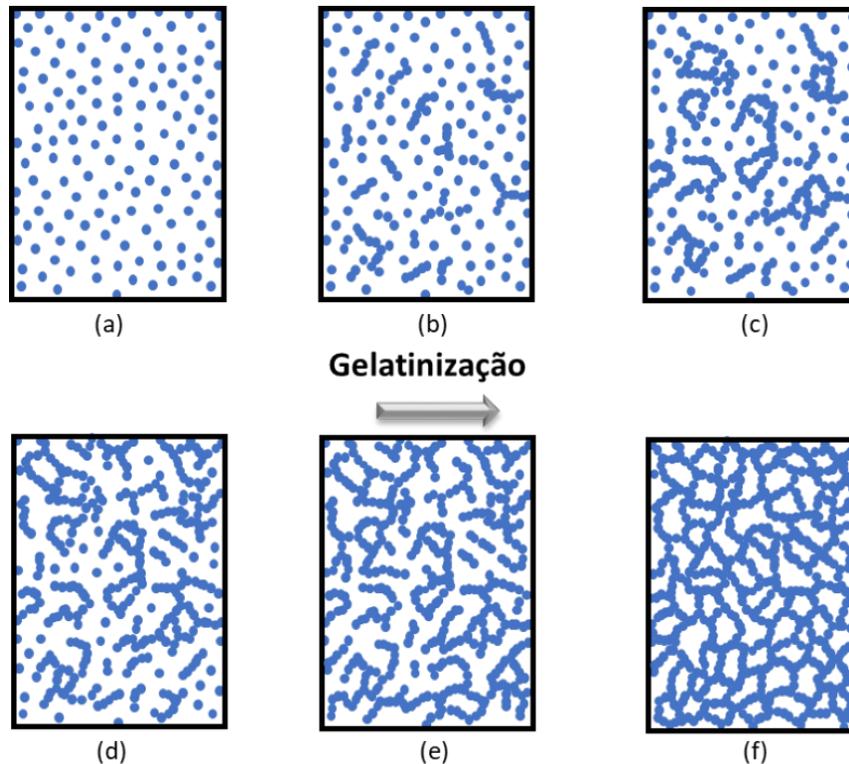
A quarta categoria de géis inclui os sistemas floculados, os quais são normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica. Também se incluem os géis cujas redes são reticuladas de fibras, como os de  $V_2O_5$ . Em geral, as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance, do tipo de Van der Waals e/ou dipolo-dipolo. O grau de reticulado desses géis depende do balanceamento das interações repulsivas e atrativas entre as partículas ou agregados [65]. Esta última categoria é a estrutura existente na obtenção do YIG, pelo método de sol gel, o gel é obtido partindo de nitratos dissolvidos em água deionizada, obtendo-se partículas coloidais [65].

### 2.5.2 Transição Sol gel

A transição sol gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional [65]. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico; apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida. Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de crescimento e agregação [65].

A Figura 18 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol gel, segundo a abordagem fenomenológica de Iler [69]. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 18a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 18b,c), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Figura 18d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comporta-se como um sólido elástico.

Figura 18 – Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel, ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol gel. a) polimerização do monômero, b) e c) formação de cadeias ramificadas e tridimensionais denominadas microgel, d), e) e f) viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comporta-se como um sólido elástico.



Fonte: Produzido pelo autor

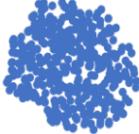
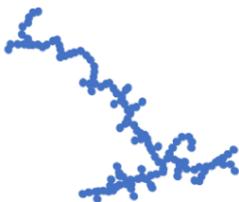
O passo inicial para a formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partículas, há formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou a fase de gel [70]. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circundam essa fase. Este processo prossegue até a fase de gel ocupar todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel Figura 18d) as cadeias estruturadas crescem conjuntamente Figura 18e), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema. Figura 18f) [65].

A diferença entre a formação do microgel e a formação de um precipitado é que na região de microgel a concentração de partículas estruturadas em redes tridimensionais é muito próxima daquela da suspensão que a circunda. Porém nos agregados ou flocos a concentração é maior que a do líquido vizinho [70]. No microgel o índice de refração é o mesmo do sol, de maneira que a fase de microgel não pode ser vista a olho somente. Como as densidades também não são muito diferentes, o microgel não decanta quando o sol é centrifugado. Por outro lado, os índices de refração e a densidade são maiores no precipitado do que na fase líquida, sendo este visível e sujeito à decantação[70].

### 2.5.3 Modelos cinéticos de agregação

O estudo dos mecanismos de agregação de partículas é uma das mais importantes áreas da ciência dos coloides [70]. Entre os primeiros modelos propostos pode-se citar o de deposição balística de Void para a agregação e sedimentação [71], o modelo balístico de Sutherland (agregação *cluster-cluster*) para a formação de flocos [72] e o de crescimento superficial proposto por Eden para a geração de colônias de células [73]. Dois modelos distintos para as agregações irreversíveis vêm sendo estudados [70]: o de agregação limitada por difusão *cluster-cluster* (DLCCA), e o da agregação limitada por reação *cluster-cluster* (RLCCA). A Figura 19 ilustra esquematicamente as estruturas previstas por estes modelos, que são caracterizadas pela dimensão fractal  $D$ , onde  $D$  é denominado dimensão fractal ou gel.

Figura 19 – Esquema bidimensional das estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de crescimento de agregados.

	Reação-Limitado	Balístico	Difusão-Limitado
Monômero-Cluster	Eden  $D=3,00$	Void  $D=3,00$	Witten Sander  $D=2,50$
Cluster-Cluster	RLCA  $D=2,09$	Sutherland  $D=1,95$	DLCA  $D=1,80$

Fonte: Produzido pelo autor

O mecanismo DLCCA ocorre quando a força de repulsão entre as partículas coloidais é desprezível, de forma que a taxa de agregação é limitada somente pelo tempo necessário para que os *clusters* liguem-se entre si por difusão. Entretanto, poucos sistemas preenchem satisfatoriamente as condições de irreversibilidade, rigidez e baixa concentração associadas a este modelo [65]. Já o modelo RLCCA, prevê que os *clusters* individuais possam interconectar-se fisicamente antes de ocorrer uma ligação química irreversível [74]. Isto permite uma exploração dos reagentes mais profunda, o que leva à formação de agregados com valores elevados de  $D$ . A RLCCA ocorre na presença de forças repulsivas intensas entre as partículas, de modo que a

taxa de agregação é limitada pelo tempo necessário para superar a barreira de energia potencial de repulsão por ativação térmica [74].

Alguns sistemas coloidais fornecem um bom sustentáculo para os modelos de agregação cluster-cluster. A agregação de partículas coloidais é particularmente interessante, já que o controle do processo de preparação pode levar DLCCA [75] quanto à RLCCA [76]. Weitz e Oliveria[77] observaram que a agregação rápida de colóide aquoso de ouro leva à formação de estruturas altamente ramificadas, com dimensão fractal  $D = 1,75$ . Sob lentas condições de agregação, Weitz e Oliveria[77] determinaram que os agregados formados têm uma estrutura mais compacta, com  $D = 2,05$ .

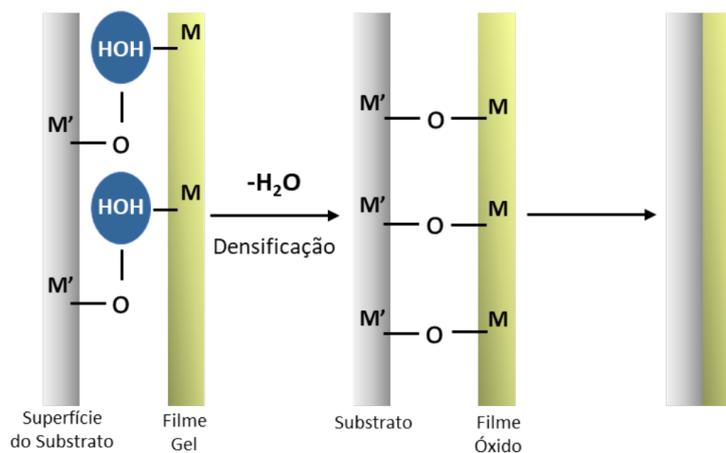
#### 2.5.4 Deposição por *spin coating*

O aspecto mais importante do processo sol gel neste trabalho é que o sol apresenta características ideais para a preparação de filmes finos. Técnicas bastante comuns, como por exemplo, *spin coating*, *dip coating*, *drain coating* e *spray coating*, são utilizadas para depositar o sol [48]. Comparado com os processos convencionais como o CVD e *sputtering*, a formação de filmes finos pelo processo sol gel apresenta um baixo custo e utiliza um número reduzido de equipamentos [48]. No entanto, a vantagem, mas importante do processo sol gel comparado com outros métodos é a possibilidade de controlar de forma precisa a microestrutura do filme depositado através do método de deposição, de um tratamento térmico adequado e do processo químico de preparação do sol [48].

A deposição por centrifugação (*spin coating*) é o método utilizado na preparação de filmes finos uniformes em substratos lisos [48]. Uma gota da solução do sol gel é colocada sobre o substrato e, em seguida, o substrato é girado em alta velocidade, por exemplo 3000 *rpm*, com a finalidade de espalhar e secar o líquido sobre a superfície do substrato [48]. Os solventes utilizados nas soluções precursoras são tipicamente voláteis, com o objetivo de garantir uma fácil evaporação e a formação de uma camada homogênea. A espessura final dos filmes finos preparados utilizando este método depende da viscosidade da solução, da densidade do gel e da velocidade e tempo de rotação utilizado durante o processo de deposição [48].

O método de *spin coating* tem vantagens sobre outros métodos de deposição, por diversos fatores. Entre os mais significativos temos: rápida produção e processamento, a necessidade de uma pequena quantidade de sol para a preparação de uma área relativamente grande do substrato, fácil operação do sistema de deposição, entre outros. Este método de preparação é usado principalmente na indústria microeletrônica e por muitos campos de pesquisa. No entanto, a dependência do processo sobre a forma e tamanho do substrato limita muito suas aplicações [48, 78]. A formação de filmes com boa aderência ao substrato é dada por ligações do tipo  $M' - O - M$  (nas quais  $M'$  é o metal presente no substrato e  $M$  o metal presente no gel) como mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme.



Fonte: Produzido pelo autor

## 2.6 ESTADO DA ARTE DAS GRANADAS ÍTRIO-FERRO (YIG)

O YIG é o candidato perfeito para várias aplicações na eletrônica de micro-ondas, transporte de spin, dispositivos ópticos, dispositivos de memória magnético-óptica [59, 60, 79], guia de onda, moduladores de frequência e dispositivos ópticos integrados [80]. Existem atualmente diversos estudos que analisam as propriedades tanto de nanopartículas como de filmes finos de YIG. Muitos desses estudos são sobre os métodos de obtenção ou sobre como alterar as propriedades magnéticas e magneto-ópticas quando são introduzidos diferentes íons na estrutura. A seguir são referenciados alguns dos mais importantes desses estudos. Xu et al.[3] fizeram um estudo, através das técnicas de raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão, das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de YIG dopado com Bismuto (Bi). O estudo por difração de raios-X usando o método Rietveld mostrou que o YIG dopado com Bi apresenta a mesma fase para todas as concentrações. As amostras obtidas mostraram um aumento de tamanho de partículas com o incremento da temperatura de obtenção. O estudo pela técnica de Microscopia de Transmissão (MET) revela um formato irregular. Nas medições magnéticas observou-se diminuição da magnetização de saturação com o aumento do dopante.

Khanra et al.[4] também estudaram o YIG dopado, neste caso o dopante foi o Molibdênio (Mo). Fazendo refinamento Rietveld os estudos dos difratograma por raios-X indicam que quando o YIG é dopado com Mo cristaliza na fase espinélio cúbica. Utilizando lei de *approach* para saturação foram determinadas a constante de anisotropia  $K_1(T)$  e a magnetização de saturação. Os autores mostram que ambas grandezas diminuem com o aumento da temperatura. Se observou um aumento do momento magnético para pequenos valores da concentração da dopagem, a partir de um valor da dopagem diminui o momento magnético com o incremento de Mo. Através do cálculo do momento magnético e da análise pelo método Rietveld os autores afirmam que o sítio preferencial para os íons de Mo ocupar em baixas concentrações é o octaédrico e que este sítio de ocupação diminui com o aumento da concentração de dopante.

Nazlan et al.[6] estudaram as propriedades estruturais e magnéticas do YIG dopado com *In*, obtido pelo método de moagem de alta energia. Segundo os autores das análises por DRX todas as amostras apresentam uma única fase do YIG, com um aumento linear no parâmetro de rede. A caracterização magnética mostrou um aumento no momento magnético para pequenas concentrações da dopagem que logo diminuiu com o aumento da concentração. A temperatura de Curie ( $T_c$ ) permaneceu quase estável e não foi afetada durante a sinterização por evoluções microestruturais. Nas amostras dopadas, a  $T_c$  foi observada com o aumento da concentração de *In* e, segundo informaram os autores, isto ocorre devido ao enfraquecimento das interações de super-troca. Rehspringer et al.[81] obtiveram camadas de YIG dopadas com bismuto pelo método sol gel. As camadas foram depositadas pelo processo de *spin coating* e *dip coating*. Os autores fizeram um estudo da evolução dos padrões de difração de raios-X com a temperatura. Encontraram uma dependência da taxa de cristalização, assim como do tamanho de grão com a temperatura de calcinação. Segundo os autores a novidade de seu trabalho foi a possibilidade de preparar materiais, pelo método de sol gel, utilizando precursores tais como nitrato de ítrio e nitrato de ferro, os quais conduzem à obtenção da estrutura de granada após do tratamento térmico.

Kumar et al.[82] obtiveram filmes finos de YIG depositados sobre dois substratos diferentes, granada de gálio gadolínio (GGG-111) e sobre silício (Si-100). A deposição dos filmes foi realizada por laser pulsado (PLD). A análise dos padrões de difração de raios-X mostrou uma fase texturizada de YIG quando os filmes foram depositados sobre substrato GGG a uma temperatura de 750°C, enquanto uma fase ( $YFeO_3$ ) e um pico de YIG (400) é identificado para a deposição sobre silício entre 600°C e 750°C. Para a temperatura de 850°C, somente um pico de intensidade muito baixa da fase do YIG foi observado próximo à posição (820), e (231) para ( $YFeO_3$ ). De acordo com os autores, a ausência de picos de difração por raios-X indicou que os filmes provavelmente são monocristalinos e a magnetização exibida poderia ser devido a monocristalinidade e mistura das fases de ( $YFeO_3$ ) e YIG. Por último, os resultados concluem que as propriedades magnéticas e estruturais dos filmes depositados por PLD dependem do substrato sobre o qual são depositados.

Shaiboub, Abdullah e Abdulhade[83] estudaram o efeito da sinterização sobre as propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de  $Er_{2,5}Y_{0,5}Fe_5O_{12}$ , usando o método de sol gel. A análise dos espectros de difração de raios-X mostrou a obtenção de uma única fase com estrutura de granada. Foi encontrada uma diminuição no parâmetro de rede que se deve ao menor raio iônico do  $Er^{3+}$  comparado com  $Y^{3+}$ . Com o aumento da temperatura de sinterização de 800°C até 900 °C a magnetização de saturação  $M_s$  aumentou de 12,70  $emu/cm^3$  até 37,40  $emu/cm^3$ . Para uma temperatura de sinterização de 1000°C a  $M_s$  diminuiu para 17,05  $emu/cm^3$ .

Efeitos fotoinduzidos em filmes de YIG sobre substrato de GGG e sintetizados utilizando o crescimento epitaxial por laser pulsado, foram conseguidos por Plucinski e Brik[84]. Esses autores realizaram estudos experimentais e teóricos das propriedades espectroscópicas do

$Y_3Fe_5O_{12}$ , com base em cálculos da estrutura de banda, em combinação com a teoria do campo cristalino convencional. Os cálculos da estrutura eletrônica e densidade de estado revelaram diferença acentuada entre as densidades dos estados tetraédricos e octaédrico dos íons de ferro. Finalmente, encontraram mudanças substanciais na birrefringência de fótons em diferentes regimes de tratamento dos filmes nanocristalinos.

Lu et al.[85] utilizaram uma estrutura de três camadas, formada por um filme fino de YIG coberto por uma camada de Platina de espessura nanométrica sobre um substrato de GGG. Os autores demonstraram o controle de relaxação magnética em filmes finos de YIG através da transferência de spin interfacial induzido termicamente. O estudo demonstra que existe um momento angular de transferência de spin através da interfase YIG/Pt. A transferência de spin provoca um torque nos momentos magnéticos do YIG, que pode aumentar ou diminuir a relaxação no filme de YIG. Sun et al.[86] prepararam filmes finos de YIG de alta qualidade em uma estrutura sanduíche, que consistia de uma camada grossa de Cobre ( $Cu$ ) e duas camadas de  $Cu$  de revestimento mais finas. Para isto utilizaram ligas de nitrato de alta entropia (HEAN) que serviam como barreiras para impedir a difusão de  $Cu$  e a oxidação durante a deposição do YIG. As camadas de  $Cu$  e HEAN foram depositadas por *sputtering*, enquanto os filmes de YIG foram depositados utilizando deposição por laser pulsado. Os filmes de YIG alcançaram uma espessura uniforme de várias centenas de nanômetros e uma rugosidade superficial de vários nanômetros, além de uma orientação (111) com diâmetro médio de grão de 90 nm. A ressonância ferromagnética (FMR) pico a pico mostrou valores da largura de linha de 1,1 Oe em 9,45 GHz e cerca de 2,5 Oe em 17,3 GHz.

O efeito Hall de spin inverso (ISHE) em um sistema de espessura nanométrica de granada de ítrio e ferro/Pt foi estudado por Kelly et al.[2]. Filmes finos de 20 nm, 7 nm e 4 nm de espessura, foram depositados sobre um substrato de GGG por deposição por laser pulsado. Para os filmes de espessura 20 nm, o coeficiente de amortecimento Gilbert é de  $2,3 \times 10^{-4}$  representando o menor valor reportado para filmes de espessura submicrométrica. Por outro lado, conforme os autores, a amplitude e a forma linear da tensão (ISHE) correlacionam-se bem com o aumento do coeficiente de amortecimento Gilbert quando a espessura dos filmes diminui. Finalmente, apesar do estudo sobre o efeito Hall do spin inverso, não foi possível detectar nenhuma mudança na dinâmica da magnetização. Manuilov e Grünberg[87] estudaram a anisotropia de superfície de filmes de YIG, utilizaram um modelo simples para calcular esta anisotropia. Neste modelo têm em consideração a contribuição dos íons  $Fe^{3+}$  na camada superficial do filme e defeitos cristalinos. Segundo os autores, a contribuição diamagnética é devido à suposta semelhança entre a estequiometria cristalina e as substituições em YIG.

Öztürk et al.[88] obtiveram pelo método sol gel filmes de YIG dopado com Cério (Ce) sobre substrato de Si (111). Para a deposição dos filmes foi utilizada a técnica de *dip coating*. Para caracterizar as propriedades estruturais foram realizados estudo por difração de raios-X e microscopia. As imagens de microscopia mostram boa qualidade dos filmes. Quando o material

foi depositado sobre a sílica fundida, a fase YIG foi obtida a 800°C com o maior valor da magnetização (83  $kA/m$ ). Para temperaturas de calcinação maiores foi obtida também a fase secundária  $Fe_2O_3$ . No caso da deposição sobre Si é observada uma forte interação substrato-filme, levando a um aumento da magnetização. Os autores concluem que em todos os filmes apresenta-se uma forte anisotropia no plano, o que é adequado para guias de onda em dispositivos magnéticos.

Propriedades magnéticas e ópticas em filmes de YIG dopado com Ce fabricados utilizando o método sol gel também foram estudados por Ibrahim e Arsad[89]. A análise microestrutural revelou a formação de fase única correspondente ao YIG, enquanto o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito aumentou com o incremento da concentração de Ce. Também observaram que o aumento da espessura do filme e a rugosidade superficial variam com o incremento do teor de Ce. Os estudos ópticos mostraram que os filmes apresentam uma alta transparência óptica (acima de 80%) na região do ultravioleta. A partir do estudo magnético, observou-se que o Ce reduz a magnetização de saturação ( $M_s$ ) dos filmes até um determinado valor de dopagem, e em seguida a  $M_s$  aumentava. Segundo os autores, os filmes com concentrações de Ce abaixo de 0,25% apresentam excelentes propriedades como alta cristalização, estrutura homogênea. Com relação às melhoras nas propriedades, os autores concluem que os filmes são muito promissores para serem utilizados em dispositivos magneto-ópticos.

Em outro estudo, Arsad e Ibrahim[90] analisaram o efeito de Ce sobre a estrutura, morfologia da superfície e as propriedades magnéticas de filmes finos de YIG dopado com disprósio (Dy) e sintetizados pelo método sol gel. Os estudos por difração de raios-X mostraram a formação de fase única pertencente à granada de ítrio e ferro, enquanto o parâmetro de rede aumenta com o incremento da concentração de Ce até 0,25%. Para dopagem acima de 0,3% o parâmetro de rede diminuiu. As imagens MEV mostraram tamanho médio do grão entre 11  $nm$  e 14  $nm$  e a espessura dos filmes aumenta com o incremento do conteúdo de Ce. Medidas magnéticas revelaram que para as amostras sem dopar ( $x = 0$ ) o filme apresentou o maior valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ). Com o incremento do conteúdo de Ce,  $M_s$  diminuiu produto da inclusão de íons de Ce e de Dy no sítio dodecaédrico. Os valores de campo coercitivo  $H_c$  dos filmes com  $x \leq 0,25$  aumentaram de 30  $Oe$  até 110  $Oe$ . Finalmente, os autores afirmaram que o filme para uma concentração Ce  $x = 0,25$  apresentou alta cristalinidade e um forte campo coercitivo com tamanho de grão de 14  $nm$ .

Resultados bem similares foram obtidos por Aldbea, Ibrahim e Yahya[91] quando analisaram o efeito da adição de Al nas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas de filmes de YIG dopado com Tértbio (Tb). A adição de Al no YIG dopado com Tb melhorou a qualidade dos filmes, permitindo a utilização em dispositivos magneto-ópticos e sensores magnéticos. Com base nas propriedades elétricas, a dopagem com Al mudou as características dos filmes, de um material isolante para um semicondutor com potencial em aplicações elétricas.

Por outro lado, o efeito da pré-cristalização sobre as propriedades magnetoópticas de filmes de YIG dopado com Bi, foi analisado por Galstyan et al.[92]. Eles utilizaram o método de decomposição metal-orgânico e mostraram que os filmes fabricados com um processo de pré-cristalização apresentaram boas propriedades magneto-ópticas, alta cristalinidade, elevada magnetização de saturação, assim como um ângulo de rotação de Faraday muito maior que no caso das amostras que foram obtidas sem o processo de pré-cristalização. Todos os filmes tinham anisotropia magnética paralela ao plano do filme. Finalmente, os autores sugeriram que o processo de pré-cristalização melhora os efeitos de superfície na cristalização dos filmes. Em resumo, são múltiplas as propriedades encontradas na granada de ítrio e ferro. Uma das grandes vantagens do YIG é a facilidade que tem de aceitar novas substituições (sejam íons magnéticos ou não magnéticos) em qualquer das suas posições, mantendo a mesma estrutura. A criação de novos materiais com novas propriedades e fenômenos relevantes, continua sendo um grande desafio para comunidade científica.

Sun et al.[86] obtiveram filmes da granada de Ítrio e Ferro de espessura nanométrica. A deposição dos filmes foi realizada por laser pulsado (PLD) sobre um substrato de GGG (111). Os filmes obtidos têm uma espessura na faixa entre 5 e 35 nm e a rugosidade da superfície entre 0,1 nm e 0,3 nm. Os autores concluem que os filmes de 10 nm exibem uma orientação (111), uma largura de linha (FMR) de 6 Oe e uma constante de amortecimento de  $3,2 \times 10^{-4}$ . Eles verificam que a largura da linha de FMR aumentou com o aumento da rugosidade superficial assim como com a deficiência de Fe na superfície. Os filmes mais espessos apresentam menores valores da largura de linha e da constante de amortecimento. Estes resultados, juntamente com outras observações, sugerem que a largura de linha em filmes YIG com dimensões nanométricas contém uma contribuição significativa da dispersão de dois mágnons associada aos defeitos de superfície.

Em resumo na maioria dos estudos realizados, o YIG é depositado sobre substrato de GGG (111) e pelos métodos físicos de deposição como o *laser pulsado* (PLD) e *sputtering*. Métodos de deposição que requerem de equipamentos muitos custosos. O substrato GGG e um material isolante caro, o qual não pode ser usado na indústria da eletrônica. Na atualidade é de grande interesse obter filmes de YIG de boa qualidade sobre substratos que possam ser utilizados na indústria da eletrônica, como o silício (Si), e por métodos de obtenção mais econômicos como o sol gel, método que é de grande interesse para a comunidade científica atual.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo é descrita a metodologia de obtenção e sínteses dos filmes finos pelo método de sol gel sobre substrato de silício Si (100) assim como cada uma das variações dos parâmetros do método para obter cada uma das amostras. Os principais métodos e técnicas de caracterização de materiais utilizadas neste trabalho são apresentados e brevemente descritos. De forma detalhada é descrita a técnica de raios-X usada para a caracterização estrutural das amostras. Também são apresentadas as principais características, assim como sua importância para nosso trabalho, da técnica de microscopia eletrônica de varredura MEV. Para terminar o capítulo é descrita a técnica de Magnetometria da Amostra Vibrante VSM, que foi utilizada para a caracterização magnética de nossas amostras.

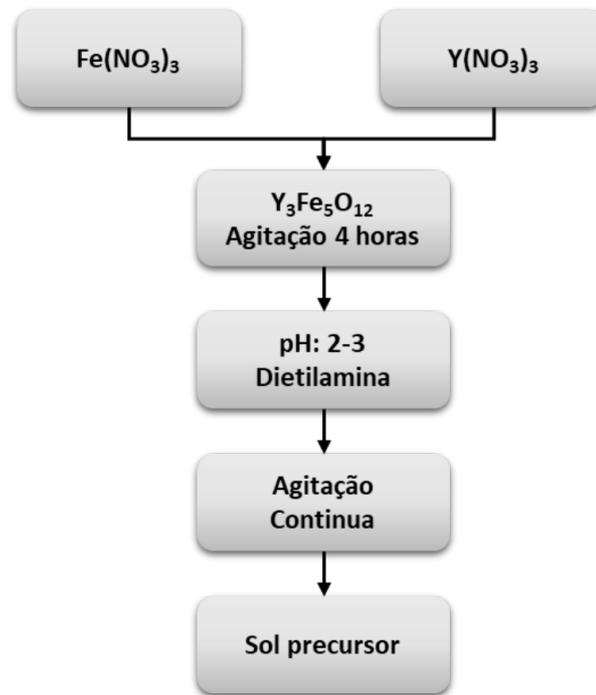
#### 3.2 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS FILMES DE YIG SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100)

Neste trabalho os filmes de YIG foram fabricados através do método sol gel usando nitratos adquiridos na Sigma Aldrich, Brasil. Nitrato de ítrio hexahidratado [ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; 99,95% de pureza] e Nitrato de ferro (III) nonahidratado [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ; 98% de pureza]. O solvente utilizado foi o 2-metóxi-etanol ( $C_3H_8O_2$ , 99,8%) devido a sua contribuição para molhar a superfície do substrato de silício Si (100) [14, 93]. Este fator é importante para a obtenção de filmes com boa homogeneidade [14, 93].

A Figura 21 mostra o fluxograma com as diferentes etapas da síntese do material pelo método de sol gel, 0,404 g de Nitrato de ferro e 0,0229 g de Nitrato de ítrio foram pesadas mantendo a razão molar 3 : 5, ítrio-ferro. Essas massas foram colocadas em um béquer contendo 5 mL de 2-metóxi-etanol afim de se obter uma solução de concentração 0,02 M e a solução foi vedada com um papel polimérico para evitar a evaporação do solvente. Após a vedação a solução foi mantida em um agitador magnético durante 3 horas até que apresentasse boa homogeneidade. Após a agitação mediu-se o pH da solução em temperatura de 25°C em um pHmetro (Quimis modelo Q400AS). Adicionou-se na solução 200 µL de dietilamina [ $(C_2H_5)_2NH$ ; 99% de pureza] para ajustar o valor de pH entre de 2 e 3. Este controle do pH é muito importante para garantir a aderência do filme ao substrato. Seguido deste processo, o sol precursor foi mantido em agitação por um período de 3 horas, e depois deixado em repouso por 24 horas à temperatura de 25°C.

O substrato de Silício Si (100) utilizado foi lavado da seguinte forma: inicialmente, foi colocado em um béquer de vidro contendo 10 mL de água deionizada e foi colocado durante 15 min em um equipamento de ultrassom modelo USC-750A; seguido, um procedimento similar foi realizado em álcool isopropílico e depois acetona adquiridos na Sigma Aldrich, Brasil.

Figura 21 – Fluxograma da síntese. Neste processo, foi utilizado o 2-methoxyethanol como solvente da solução, enquanto o valor de pH foi mantido entre 2 – 3 usando uma pequena quantidade de dietilamina.



Fonte: Produzido pelo autor

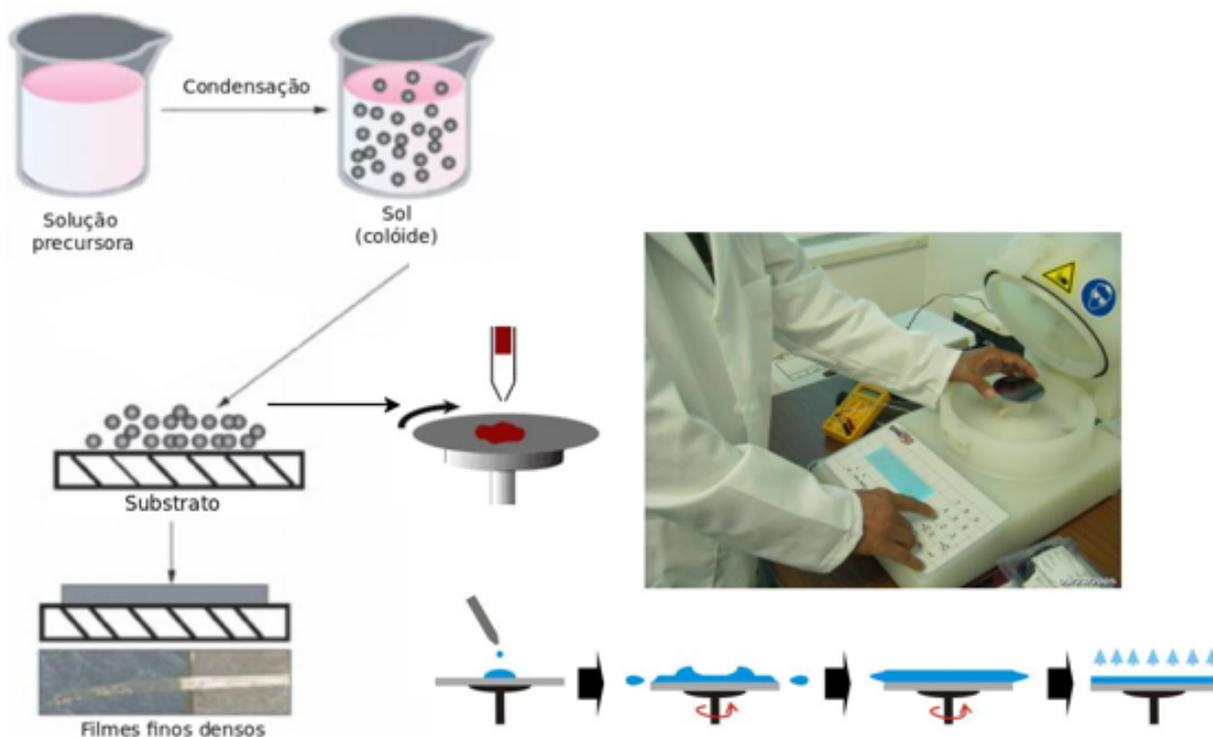
Finalmente o substrato foi seco com jato de  $\text{N}_2$  [14, 93].

A Figura 22 mostra um esquema do processo de deposição do sol. Depois de preparada a solução, os filmes de YIG foram obtidos mediante: a deposição do sol sobre substratos de silício Si (100), previamente limpo, o método de centrifugação ou *spin coating* e do tratamento térmico são descritos abaixo. Na centrifugação foi utilizado um *spin coating* automático do fabricante SCS, modelo P 6204-A.

Uma família contendo quatro amostras de filmes foi preparada a fim de se obter filmes de diferentes espessuras. Inicialmente colocou-se o substrato em cima do orifício central no prato do *spin coating* onde se faz vácuo para que o substrato fique fixo e não se solte devido à alta velocidade de rotação. Então se depositou a primeira gota do sol sobre o substrato e todo o conjunto foi posto a girar com uma frequência de rotação de 3000 *rpm* durante 30 segundos. Em seguida as amostras foram aquecidas até 900°C, para obter a fase, com uma razão de aquecimento de 0,5°C/*min* onde permaneceu durante 4 horas, depois foi resfriado até temperatura ambiente (25 °C) usando a mesma taxa de temp/tempo no resfriamento.

Tendo realizado este processo nos quatro substratos foi retirado uma amostra e depositada outra gota nos outros substratos com o fim de obter uma segunda camada, o tratamento térmico foi realizado novamente, este procedimento de deposição e tratamento térmico foi realizado 3, 4 e 5 vezes até obter 2, 3, 4 e 5 deposições. Na Tabela 1 são nomeadas as amostras.

Figura 22 – Esquema do processo de preparação do filme fino através do método de *spin coating*. A cristalização do filme se conseguiu utilizando uma rampa lenta ( $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) até a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras segundo a quantidade de camadas.

Deposição de camadas	Nome da amostra
2 Deposições	YIG-2
3 Deposições	YIG-3
4 Deposições	YIG-4
5 Deposições	YIG-5

Com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros, do método de obtenção, na qualidade dos filmes assim como nas propriedades magnéticas, foram feitas algumas modificações. A primeira modificação realizada foi obter diferentes concentrações do sol. Foram obtidos sol com concentrações de  $0,02\text{ M}$ ;  $0,04\text{ M}$  e  $0,08\text{ M}$ . O procedimento foi o mesmo descrito na Seção 3.2. As massas foram pesadas em quantidades estequiométricas à relação 3 : 5 Ítrio-ferro

para obter as concentrações desejadas, a deposição foi feita pela técnica de centrifugação ou *spin coating* e foi depositado somente uma camada. As quais foram nomeadas segundo a Tabela 2.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras segundo a concentração.

Concentração do sol	Nome da amostra
0,02 M	YIG-0,02
0,04 M	YIG-0,04
0,08 M	YIG-0,08

A segunda variação dos parâmetros foi no pH. Um novo sol foi preparado com concentração de 0,06 M, pequenas quantidades de dietilamina [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH; 99% de pureza] adicionou-se na solução, enquanto o valor de pH foi ajustado entre de 4 e 5. Seguindo deste processo, o sol precursor foi mantido em agitação por um período de 3 horas, e depois deixado em repouso por 24 horas à temperatura de 22°C. Três amostras foram obtidas, com 1, 3 e 5 camadas. Na Tabela 3 são mostrados a nomenclatura das amostras.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras segundo a camada depositada com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5.

Número de camadas	Nome da amostra
1 camada	YIG-0,06 – 1
3 camadas	YIG-0,06 – 3
5 camadas	YIG-0,06 – 5

É conhecido dos estudos bibliográficos, que fatores como a diferença entre os parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica, influencia na obtenção de filmes de boa qualidade de YIG sobre substrato de Si [22, 93]. A cromita de cobalto é um material magnético abaixo de 97 K e diamagnético a temperatura ambiente, que tem um parâmetro de rede de 8,33 Å, valor intermédio entre o valor de parâmetro de rede do silício 5,43 Å e o do YIG 12,37 Å [22, 93]. Um filme de cromita de cobalto foi fabricado através do método sol gel usando nitratos adquiridos na Sigma Aldrich, Brasil. Nitrato de cromo nona-hidratado [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, 99% de pureza], Nitrato de cobalto hexa-hidratado [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 98% de pureza]. O solvente utilizado foi o 2-metóxi-etanol [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 99,8%] devido a sua contribuição para molhar a superfície do substrato [22, 93]. Isto é importante para a obtenção de filmes com boa homogeneidade [22, 93].

Foram medidas as massas dos reagentes para serem adicionados a um volume de 5 mL de 2-metóxi-etanol a fim de se obter uma solução de concentração 0,04 M. A massa de nitrato de cobalto hexahidratado utilizada foi  $m_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 0,0582$  g e a massa de nitrato de cromo nona-hidratado foi  $m_{Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 0,1600$  g. Essas massas foram colocadas em um béquer contendo 5 ml de 2-metóxi-etanol e a solução foi fechada com papel polimérico para evitar a evaporação do solvente. A solução foi mantida em um agitador magnético durante seis horas, tempo que garante ter boa homogeneidade. Após a agitação mediu-se o pH da solução em temperatura de 25°C com um pHmetro (Quimis modelo Q400AS) o valor encontrado, sem necessidade de ajustar, para o pH foi 5,4, característico de soluções ácidas.

Depois de preparada a solução, o filme de cromita de cobalto foi obtido mediante a deposição do sol sobre o substrato de Si mediante o *spin coating*. Para a centrifugação foi utilizado um *spin coating* automático da marca SCS, modelo P 6204-A. Foi depositada uma camada sobre o substrato utilizando 1000 rpm durante 30 segundos, a amostra foi aquecida até 500°C, temperatura superior á reportada por Li et al.[94] para obter a fase, a taxa de aquecimento teve uma razão de aquecimento de 0,1°C/min onde permaneceu durante 4 horas, depois foi resfriado até temperatura ambiente 25°C. Depois de obtido o filme de cromita sobre o substrato de Si foram realizadas 5 deposições de YIG utilizando o mesmo procedimento da Secção 3.2. A amostra foi nomeada Cr-YIG-5.

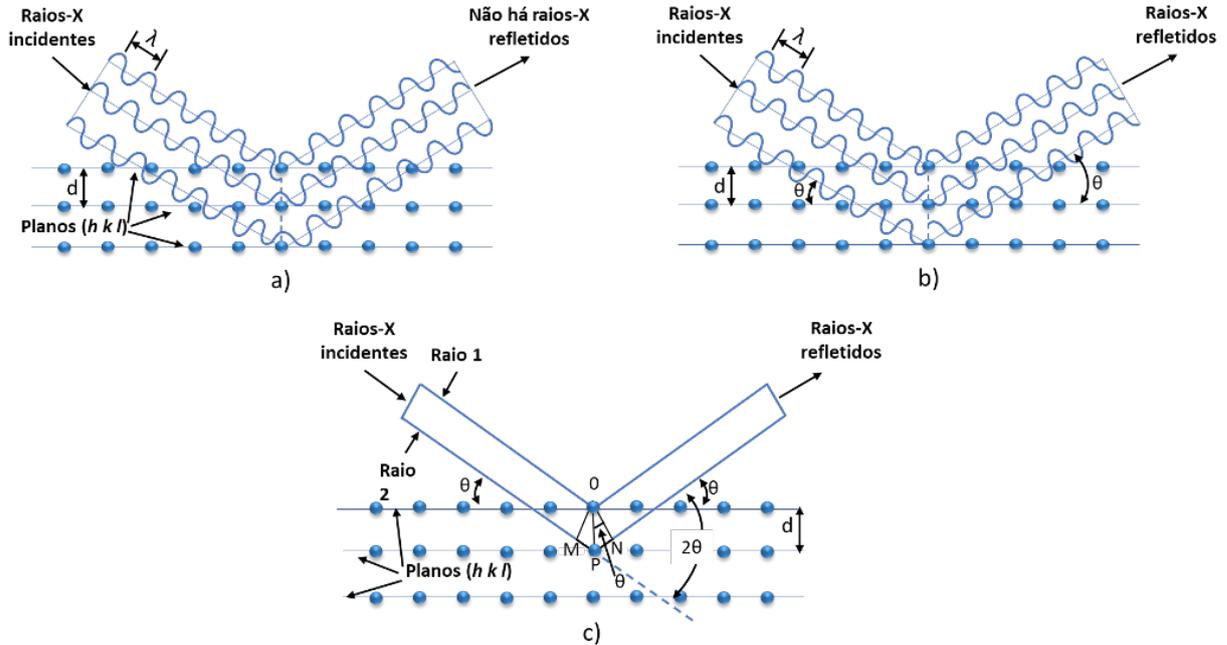
Um procedimento similar ao *dinp coating* foi realizado para obter outra amostra, o substrato de Si (100) foi colocado sobre um papel de filtro e uma gota do sol com concentração 0,02 M foi depositada sobre ele. Desta vez o substrato não foi girado no *spin coating*. O substrato foi colocado no forno a 90°C para evaporar o excesso de solvente no sol. Após as amostras foram aquecidas até 900°C, para obter a fase, com uma razão de aquecimento de 0,5°C/min onde permaneceu durante 4 horas, depois foi resfriado até temperatura ambiente (25°C). Esta amostra foi nomeada YIG-0 RPM.

### 3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria por raios-X é uma das principais técnicas de caracterização da estruturas dos materiais, suas aplicações são inúmeras na engenharia e ciência dos materiais [34]. O conhecimento atual sobre as estruturas cristalinas foi obtido principalmente por técnicas de difração por raios-X, que utilizam comprimentos de onda próximos das distâncias típicas entre os planos cristalográficos [34]. Os raios-X utilizados para difração são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 0,05 nm e 0,25 nm. Quando um feixe de raios-X interage com um sólido cristalino, pode produzir picos reforçados de radiação, de diversas intensidades. Consideremos um feixe monocromático de raios-X que interage com um cristal, como se mostra na Figura 23. Para simplificar, pode-se supor que os planos cristalográficos de átomos dispersores por planos cristalográficos que funcionam como espelhos, ao refletir o feixe incidente de raios-X. Na Figura 23, as linhas horizontais representam um conjunto de planos cristalográficos

paralelos, de índices de Miller ( $h k l$ ) [34].

Figura 23 – Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos ( $h k l$ ) de um cristal. a) Se o ângulo de incidência for arbitrário, não se produz feixe refletido. b) Para o ângulo de Bragg  $\theta$ , os raios refletidos estão em fase e reforçam-se uns aos outros. c) O mesmo que b), exceto que se omitiu a representação das ondas.



Fonte: Produzido pelo autor

Quando um feixe incidente monocromático de raios-X, de comprimento de onda  $\lambda$ , interage com o conjunto de planos formando um ângulo tal que as ondas que deixam os vários planos não estão em fase, então não se produzirá qualquer feixe reforçado (Figura 23a). Ocorre, então, uma interferência destrutiva. Se as ondas refletidas pelos vários planos estiverem em fase, então ocorre um reforço do feixe ou interferência construtiva (Figura 23b). Consideremos agora os raios-X incidentes 1 e 2, como se indica na Figura 23c). Para que esses raios estejam em fase, a distância adicional percorrida pelo raio 2, que é igual a  $MP + PN$ , tem de ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ , ou seja:

$$n\lambda = MP + PN \tag{3.1}$$

em que  $n = 1, 2, 3, \dots$ , e é designada por ordem de difração. Já que  $MP$  e  $PN$  são iguais a  $d_{hkl}\text{sen}(\theta)$ , em que  $d_{hkl}$  é a distância interplanar dos planos de índices ( $h k l$ ), a condição para que a interferência seja construtiva é

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \tag{3.2}$$

A equação 3.2, conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos [95].

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases cristalinas que se formam depois dos tratamentos térmicos nos diferentes filmes de YIG obtidos sobre Si (100). O difratograma é obtido por meio da interação dos raios-X com a matéria, que envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por diferentes planos adjacentes da estrutura cristalina do material. As medidas de difração foram realizadas em um difratômetro de raios-X do fabricante Bruker, modelo D8 Advance, radiação de Cu K( $\alpha$ ) e filtro de níquel, instalado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). A técnica de difração de baixo ângulo foi usada para a caracterização dos filmes. Aqui é muito importante ter em conta as condições para a interpretação dos resultados:

- Separações de picos. Com a utilização ângulos de incidência baixa, para alcançar uma maior penetração na amostra, é possível a aparição de picos secundários. Assim, é comum a utilização de  $\alpha_i < 5^\circ$  para evitar o efeito de separação dos picos [96].
- Deslocamento angular. Utilizando ângulos de incidência muito baixos, pode haver um pequeno deslocamento das posições  $2\theta$  dos picos obtidos, devido à refração. Com isso deveremos fazer correções das posições angulares, de acordo com a expressão [97]:

$$\Delta(2\theta) = \alpha_i - \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)} \quad (3.3)$$

- Aparecimento de picos adicionais. Em outras situações podem aparecer, nos difratogramas, picos muito estreitos que podem variar sua posição em  $2\theta$  igual ao dobro da variação do ângulo de incidência. Estes picos que modificam sua posição em  $2\theta$ , são devido à natureza cristalina do substrato utilizado, e originam a reflexão [97].

Por outro lado, através dos espectros de difração de raios-X ou de nêutrons é possível a determinação da estrutura cristalina e análise quantitativa de fase em um material utilizando o Rietveld. Este método é baseado na comparação do espectro de difração de raios-X obtido com um espectro calculado a partir dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases conhecidas [34]. O método consiste basicamente em se obter um padrão de difração representado por expressões analíticas e ajustá-lo ao padrão medido, pelo método de mínimos quadrados. Ele permite realizar refinamento de um difratograma de uma estrutura regular, o que possibilita obter: célula unitária, estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação [34].

Nos nossos filmes, utilizou-se um intervalo de varredura  $2\theta$  entre 5 e 90 graus com passo de 0,02 graus e taxa de aquisição de 10 segundos. A partir dos difratogramas de raios-X foram determinados os parâmetros de rede, utilizando o ajuste dos difratogramas experimentais com

uma função Pseudo-Voigt de tipo 2 (que combina uma Gaussiana e uma Lorentziana. Uma importante vantagem do método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos ajuda também à correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios-X. A convergência do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos que são utilizados durante o processo de cálculo. Esses indicadores são os valores de  $R_p$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_{Bragg}$  e o  $X^2$  (qualidade do ajuste)

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura MEV (conhecido pela sua sigla em inglês SEM, *Scanning Electron Microscope*) permite obter imagens topográficas de alta resolução da superfície de uma amostra, em escala nanométrica, a partir de elétrons secundários gerados após a interação entre um feixe de elétrons e a amostra [98]. Em um MEV típico, os elétrons são emitidos termoionicamente a partir de um cátodo (filamento) de tungstênio ou hexaboreto de lantânio ( $LaB_6$ ) e acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter elétrons por efeito de emissão de campo. O tungstênio é tipicamente usado por ser o metal com mais alto ponto de fusão e mais baixa pressão de vapor, permitindo que seja aquecido para alcançar a emissão de elétrons. O feixe de elétrons, normalmente têm uma energia que vai desde algumas centenas de  $eV$  até  $30\ keV$ , é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, a um feixe com um ponto focal muito fino, com diâmetro variando entre  $0,4\ nm$  e  $0,5\ nm$ . Este feixe passa através de um conjunto de bobinas de varredura e placas de deflexão na coluna do microscópio.

Tipicamente as lentes objetivas defletam o feixe horizontal e verticalmente para que varra uma área retangular da superfície da amostra. Quando o feixe primário interage com o material da amostra, os elétrons perdem energia devido ao espalhamento e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, que se estende de menos de  $100\ nm$  até de  $5\ \mu m$  para dentro da superfície da região analisada. O volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico médio dos átomos da região analisada e da densidade da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X *Bremstrahlung*, raios-X característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, fônons além de causar aquecimento da amostra [98].

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até  $300.000\times$ ) e resolução de  $1\ nm$ . As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados [99–101].

Essa interação, do feixe com a amostra, conduz a vários processos, entre os que se encontram a emissão de elétrons Auger, elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios-X característicos, entre outros [98]. Destes processos, os de maior interesse são as que originam elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são sensíveis à topografia da amostra porque são originados da superfície da amostra e porque o detector é colocado formando um ângulo com o feixe original [99–101]. Os elétrons retroespalhados podem ser utilizados tanto para estudar topografia como para estudar diferença de composição de uma região para outra. Estudos de topografia são pouco utilizados com este sinal já que para gerar sinais fortes é preciso acelerar o feixe de elétrons incidentes com alta tensão, desta forma o volume de interação aumenta e compromete a resolução espacial. Estudos de composição são mais comuns com este tipo de sinal, já que elétrons retroespalhados são sensíveis ao raio atômico médio da região atingida pelo feixe [98]. Sendo assim, um filme sobre um substrato de número atômico muito diferente geraria um sinal evidente da interface filme/substrato.

Por outro lado, o MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação de detectores de raios-X, que permitem a realização de composição química na amostra. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que, devido à confiabilidade e principalmente à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS) [99–101].

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e quantificados pelo analisador de espectro de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo na coluna do MEV. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema adquire e gera o espectro relativo a contagem de fóton em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. Os átomos a partir do boro são identificáveis, uma vez que o detector possui filtro de NORVAR ao invés de berílio. Além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas pelo operador sobre a imagem adquirida da amostra e pode gerar também mapa dos elementos sobre a imagem obtida [95, 99–101].

As imagens dos filmes finos apresentadas neste trabalho foram adquiridas no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) usando um microscópio eletrônico de varredura modelo MIRA3 TESCAN, com uma resolução de até 1 nm. Para a obtenção das imagens os filmes foram colocados em uma fita de carbono e pintados numa pequena

região com tinta de prata, a fim de evitar o acúmulo de carga na superfície da amostra.

### 3.5 MAGNETÔMETRO DA AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

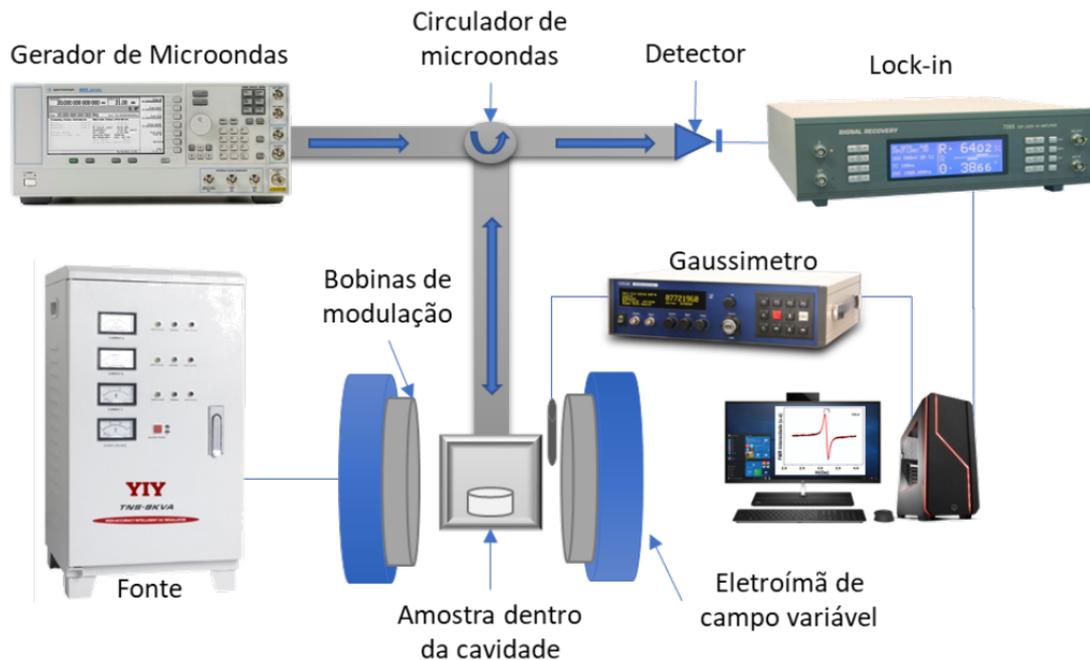
As curvas de magnetização dos filmes finos foram obtidas em um VSM VersaLab, do programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE; utilizando uma configuração paralela do campo aplicado com a direção do filme e sensibilidade de  $10^6$  emu. As medidas foram realizadas tal que a amostra foi colocada em um porta amostras; presa a uma haste de 1 metro de comprimento. A haste foi fixada em um cabeçote vibrante com frequência de 75 Hz e na outra extremidade da haste localiza-se a amostra que está entre um par de bobinas. Uma dessas bobinas gera um campo magnético constante para magnetizar a amostra, que por estar vibrando produz um campo magnético oscilante que gera uma força eletromotriz induzindo uma corrente elétrica na outra bobina (chamada bobina de *pick-up*). A amplitude do sinal elétrico é proporcional à magnetização da amostra para cada valor de campo magnético aplicado pela bobina. O campo externo aplicado foi de  $\pm 3000$  Oe. Por fim, um sistema eletrônico faz a integração do sinal para obter a magnetização.

### 3.6 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (FMR)

Dependendo do espectrômetro utilizado, a técnica de FMR pode ser implementada de duas maneiras básicas diferentes. A primeira consiste em fixar o campo magnético estático aplicado e varrer a frequência de micro-ondas até ocorrer a absorção da microonda. E a segunda consiste em fixar a frequência e variar o campo magnético estático. O espectrômetro de FMR, do grupo de magnetismo no laboratório do professor Antônio Azevedo do DF-UFPE funciona na segunda configuração. A estrutura do espectrômetro é mostrada na Figura 24. Nesta, mostramos o diagrama das partes constituintes do espectrômetro de FMR. A primeira parte a destacar é o módulo das microondas, composto por: gerador de microondas, circulador e cavidade. O circulador faz com que a microonda, vinda do gerador, passe pela amostra e a parte refletida dirija-se ao detector. A segunda parte refere-se à detecção do sinal. Em ela a tensão gerada no detector passa por um amplificador sintonizado cuja frequência central de passagem é a mesma da frequência de modulação do campo externo. Em seguida o sinal é enviado ao amplificador *lock-in* para fazer detecção diferencial travada em fase com o sinal de modulação.

A análise das medidas de FMR nos permite extrair diretamente parâmetros importantes de amostras magnéticas tais como, magnetização efetiva e fator giromagnético, além de permitir a análise das anisotropias envolvidas. Quando usamos cavidades comerciais fabricadas pela Varian, a modulação passa a ser 100 kHz, com bobinas Helmholtz internas à cavidade. O amplificador seletivo (*lock-in*) é travado em fase e frequência com a modulação do campo externo (1,2 kHz ou 100 kHz). Desta maneira, o sinal corresponde à derivada da absorção de microondas pela amostra.

Figura 24 – Diagrama simplificado da montagem para medida de ressonância ferromagnética.



Fonte: Produzido pelo autor

A experiência de FMR em filmes finos para a obtenção de informações sobre suas propriedades magnéticas consiste em medir os espectros de ressonância ferromagnética, em função da orientação do campo magnético aplicado no plano do filme ou em função da orientação do campo em relação à normal ao plano do filme. Para uma amostra magnética microscópica a magnetização pode depender fortemente da posição além de depender do tempo,  $\vec{M} = \vec{M}(\vec{r}, t)$ . Se a magnetização não depende da posição, pode-se dizer que a magnetização da amostra é uma macromagnetização (também chamada de macrospin) e que sua dependência temporal é uníssona para todos os pontos da amostra.

O equipamento de ressonância ferromagnética utilizado neste trabalho foi montado no próprio grupo de magnetismo no laboratório do professor Antônio Azevedo, do DF-UFPE. Neste tipo de espectrômetro medimos o campo de ressonância no qual ocorre a absorção da micro-onda pela amostra. As medidas de FMR foram feitas à temperatura ambiente, e a cavidade usada foi a Variam que opera em  $9,51\text{GHz}$  no modo transversalmente elétrico ( $TE_{102}$ ). Todas as medidas de FMR apresentadas neste trabalho foram feitas na configuração onde o campo magnético estático é aplicado no plano do filme.

## 4 CRESCIMENTO DE FILMES DE $Y_3Fe_5O_{12}$ SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100)

### 4.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é destinado à discussão dos resultados experimentais obtidos pelo uso das técnicas de caracterização que aportaram os dados experimentais. Da técnica de difração por raios-X foi obtida a caracterização estrutural de todos os filmes de YIG obtidos sobre substrato de Si (100) pelo método sol gel. A morfologia das partículas das amostras e a espessura dos filmes foram determinadas pelas imagens de microscopia de varredura MEV. Do estudo das curvas de histereses obtidas pelo magnetômetro da amostra vibrante VSM, foram extraídos os valores de coercividade e comportamento magnético das amostras. Se apresentam e discutem os valores de largura de linha de FMR e os mecanismos de amortecimento. Além disso, esse estudo nos permitirá avaliar a eficácia da técnica de produção dos filmes e se propõe o método sol gel como forte candidato para fabricar filmes de YIG com boas propriedades para estudos de spintrônica.

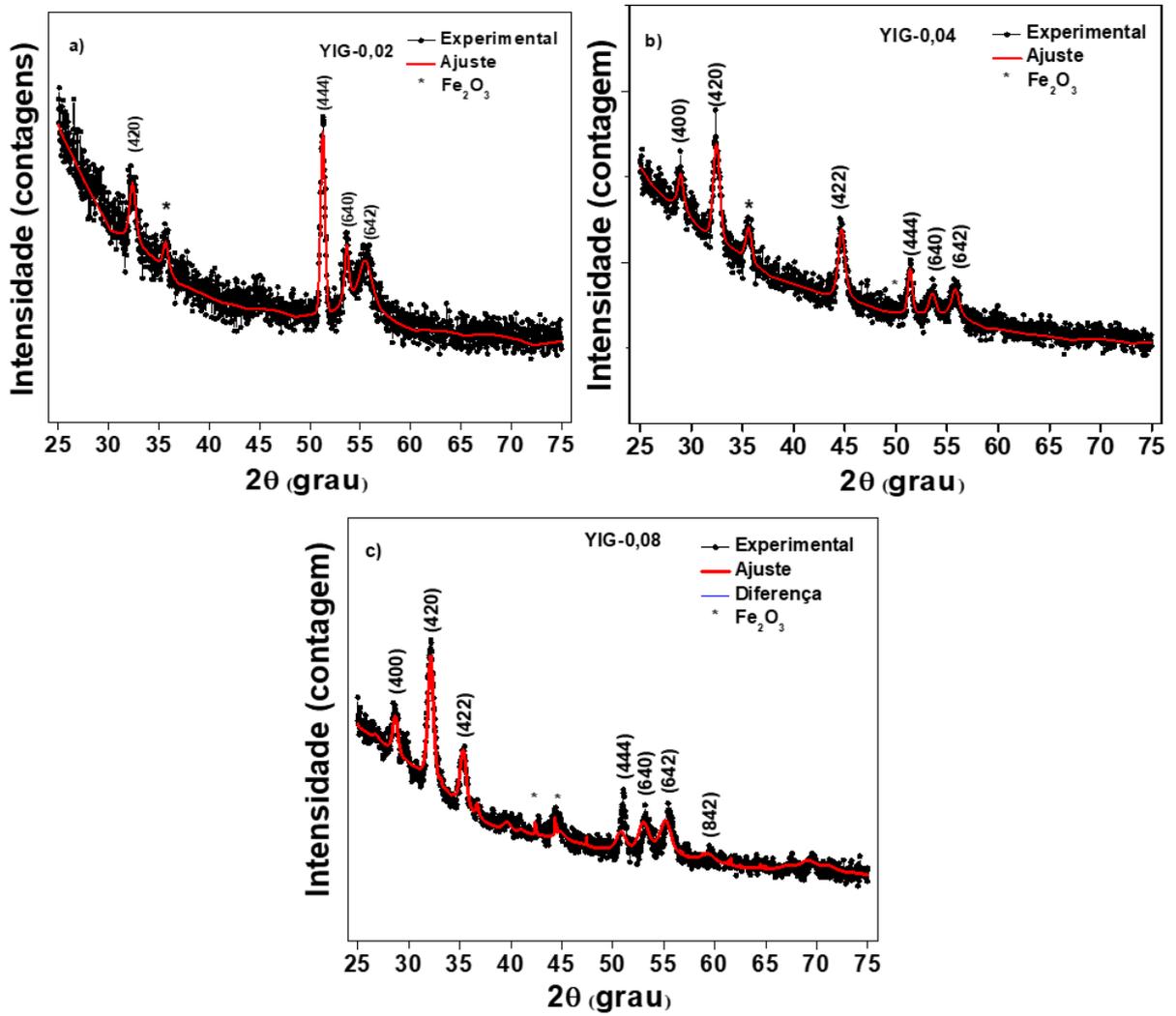
### 4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SI (100)

Para determinar as fases existentes e as características estruturais dos filmes de YIG foram feitas medições de difração por raios-X para cada amostra obtida com concentrações de 0,02 M; 0,04 M e 0,08 M, a Figura 25 mostra o difratograma por raios-X dos filmes obtidos sobre substratos de Si (100) para cada uma das amostras obtidas com diferentes concentrações. A análise dos padrões de difração foi realizada pelo método Rietveld obtendo as informações quantitativas do difratograma. Os pontos pretos representam o difratograma experimental, as linhas vermelhas o difratograma teórico.

Os picos característicos da granada de ítrio-ferro foram identificados pela ficha (COD 96-100-8629). Mostra-se também os índices de Miller ( $h k l$ ) para todos os picos principais identificados do YIG. As reflexões correspondentes a uma pequena quantidade, 5%, de Hematita ( $Fe_2O_3$ ) são representadas por (\*) e foram confirmadas pela ficha (COD 96-901-4244). O ajuste do perfil dos difratogramas se realizou através do refinamento Rietveld. Os parâmetros de ajuste, usando o refinamento do padrão experimental através do método de Rietveld, como:  $R_p$  (fator de perfil),  $R_{wp}$  (fator de perfil ponderado),  $R_e$  (valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ),  $F_g$  (qualidade de ajuste) e  $\chi^2$  são apresentados na Tabela 4.

Para determinar a influência das deposições nas propriedades estruturais e magnéticas dos filmes de YIG, foram feitas diferentes deposições e obtidas 4 amostras. A Figura 26 mostra os padrões de difração por raios-X dos filmes YIG para cada uma das deposições [14].

Figura 25 – Padrão de difração de raios-X obtidos para os filmes das amostras com diferentes concentrações a) 0,02 M; b) 0,04 M e c) 0,08 M.

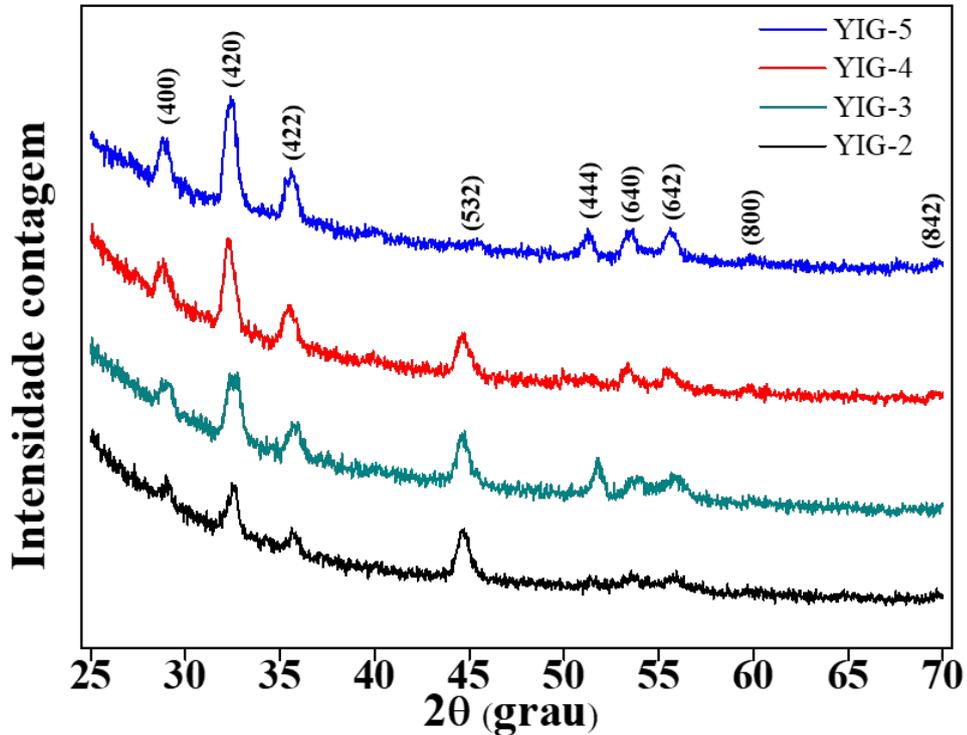


Fonte: Produzido pelo autor

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_e$ ,  $F_g$ ,  $\chi^2$ , obtidos durante o refinamento Rietveld.

Concentração	$R_p$	$R_{wp}$	$R_e$	$F_g$	$\chi^2$
0,02 M	4,83	7,26	6,69	1,08	0,99
0,04 M	3,15	4,24	3,86	1,09	0,98
0,08 M	7,59	16,06	4,82	1,1	0,98

Figura 26 – Padrão de difração dos filmes de YIG crescidos sobre substrato Si (100) com diferentes deposições. Pode se observar a fase cúbica de  $Y_3Fe_5O_{12}$  em todas as amostras.



Fonte: Produzido pelo autor

Todas as amostras apresentam padrões de difração semelhantes, os principais picos representativos do YIG são observados em cada um dos difratogramas. A análise de difração de raios-X revela um aumento na intensidade dos picos (400); (420); (422) com o aumento do número de deposições [14]. Quando somente é realizada duas deposições os picos (444); (640); (642) quase não tem intensidade além que podem ser identificados no difratograma, pode se observar que a intensidade desses picos aumenta com o aumento das deposições. No caso do pico (532) a diminuição da intensidade pode-se explicar devido que com os diversos tratamentos termicos esta direcção de crescimento não seja preferencial. Como é mostrado, as amostras apresentam uma fase única, pertencente à estrutura cúbica (grupo espacial 3d) da granada de ítrio-ferro, com a inexistência de pico de impureza nem fase secundárias. A fase cúbica do YIG foi identificada pela ficha (COD 96-100-8629)[14].

O ajuste do perfil dos difratograma se realizou através do refinamento Rietveld. A partir do difratograma de raios-X do filme obtido em ângulo rasante e da indexação dos picos podemos determinar o parâmetro de rede  $a$ , calculado com a combinação da equação de Bragg e a expressão da distância interplanar para o sistema cúbico, na forma:

$$a = \left[ \frac{\lambda^2}{4\text{sen}^2(\theta)} (h^2 + k^2) + l^2 \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

Aqui  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $Cu - K\alpha$  1,54060 Å,  $\theta$  = ângulo de difração. O valor do parâmetro de rede  $a$  calculado foi de 12,354 Å, na ordem dos valores reportados na literatura para amostras de YIG [4, 5]. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento da linha de raios-X do pico (420), utilizando a fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{A\lambda}{B\text{sen}^2(\theta)} \quad (4.2)$$

A grandeza  $D_{hkl}$  é o diâmetro médio em  $nm$ .  $A$  é o fator de forma,  $B$  é a largura na meia altura do pico de difração (medida na metade da sua intensidade) em radianos,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X utilizado e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg [4, 5].

Na Tabela 5 são mostrados os valores de tamanho de cristalito obtidos e os valores de deformação da rede.

Tabela 5 – Valores do tamanho do cristalito, e da deformação da rede para as amostras YIG-2, YIG-3, YIG-4, YIG-5.

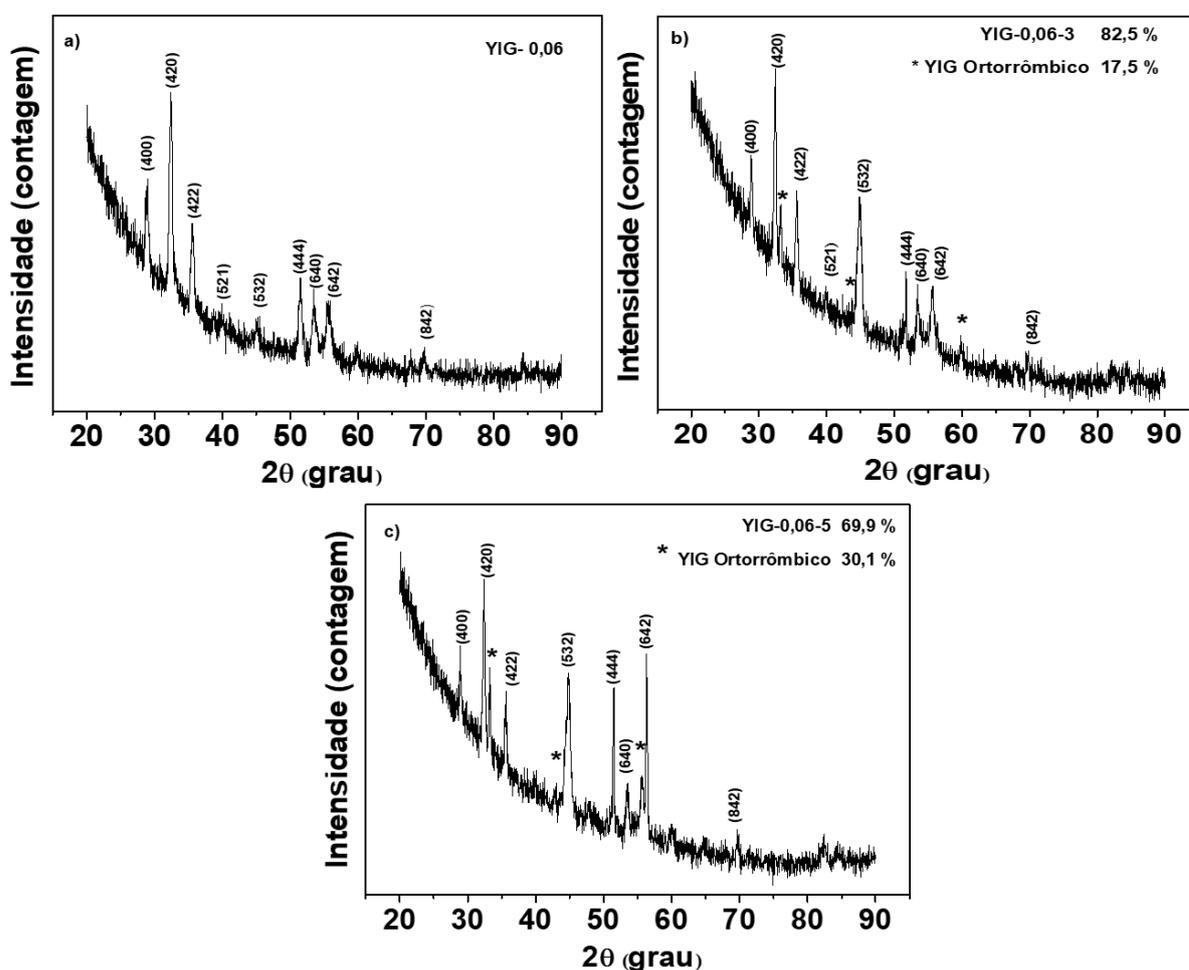
Amostra	$D(nm)$	$\epsilon(\%)$
YIG-2	7	0,68
YIG-3	18,2	0,67
YIG-4	10	0,7
YIG-5	26	0,65

Os valores do tamanho de cristalito obtidos mostram uma variação entre 7  $nm$  e 26  $nm$ , enquanto os valores da deformação da rede variam entre 0,65% e 0,70%. O aumento nos valores do tamanho de cristalito é consequente com a variação observada na largura dos picos principais (400); (420); (422) da Figura 26. Comparando o difratograma da Figura 25a) e a Figura 26 se observa que quando é depositado o material, com concentração molar de 0,02  $M$  e somente é realizada uma deposição, como na amostra YIG-0,02; no difratograma por raios-X é obtida uma fase de Hematita ( $Fe_2O_3$ ). Com o aumento do número de deposições desaparece a fase de ( $Fe_2O_3$ ), isso é devido que quando é realizado um número maior de deposições do material a influência do parâmetro de rede do substrato é menor e a formação da fase cúbica do YIG é melhor.

Com o objetivo de estudar a influência do pH na qualidade dos filmes obtidos, e diminuir a influência do substrato na formação do filme, foi mudada a concentração do sol a 0,06  $M$  e o pH entre 4 e 5, os difratogramas obtidos por raios-X são mostrados na Figura 27. O difratograma por raios-X da amostra YIG-0,06 na qual somente foi realizada uma deposição, se observam os picos da fase cúbica do YIG identificados pela ficha (COD 96-100-8629). Na Figura 27a) se

mostram os índices de Miller ( $h k l$ ) para todos os picos principais do YIG identificados. Para a amostra YIG-0,06-3, Figura 27b), a fase cúbica da granada de Ítrio-Ferro, identificada pela ficha (COD 96-100-8629). Esta fase representou 82,5%, enquanto o 17,5% correspondente à fase ortorrômbica do  $YFeO_3$  foi identificado pela ficha (COD 96-210-1387), representado na Figura 27b) por (\*). A Figura 27c) mostra o difratograma da amostra YIG-0,06-5, uma percentagem de 30,1% foi encontrada da fase ortorrômbica do  $YFeO_3$  e é mostrada também pelo (\*).

Figura 27 – Padrão de difração de raios-X obtido para os filmes das amostras a partir de sol com pH entre 4 e 5, e concentração 0,06 M a) YIG-0,06; b) YIG-0,06-3e c) YIG-0,06-5. São mostrados os índices de Miller dos picos do YIG e (\*) representa os picos da fase ortorrômbica do  $YFeO_3$ .



Fonte: Produzido pelo autor

Utilizando a equação 4.2 foi determinado o tamanho médio do cristalito para cada uma das amostras. Na Tabela 6 são mostrados os valores de tamanho de cristalito, obtidos pelo refinamento, e os valores de deformação da rede. Do refinamento Rietveld é obtido um aumento dos valores de tamanho de cristalito com o aumento das deposições, enquanto o valor da deformação da rede diminui de 0,88% a 0,50% quando são realizadas 3 e 5 deposições.

Tabela 6 – Valores do tamanho de cristalito, e da deformação da rede para as amostras obtidas com pH entre 4 e 5 e concentração molar 0,06 M.

Amostra	$D(nm)$	$\varepsilon(\%)$
YIG-0,06	14,2	0,88
YIG-0,06-3	24,5	0,5
YIG-0,06-5	25,9	0,5

O valor de pH da solução precursora tem uma influência significativa na decomposição e no comportamento da combustão dos precursores do sol, soluções mais ácidas precisam de temperaturas de calcinação maiores para a obtenção da fase do YIG [102], favorecendo a formação de grãos maiores assim como a fase ortorrômbica do  $YFeO_3$  e a Hematita ( $Fe_2O_3$ ) [103–105]. Vários estudos mostraram que o aumento do valor de pH da solução tem um efeito negativo na formação da fase da granada de Ítrio e Ferro [106, 107]. Fases secundárias do YIG ortorrômbico, na síntese do YIG pelo método do sol gel, similares a nossos resultados quando foi aumentado o pH foram obtidos por Vajargah, Hosseini e Nemati[107] e Yarici et al.[108]. A formação da fase ortorrômbica observada em todos os difratogramas pode ser explicada segundo a reação no estado sólido entre as partículas primárias dos óxidos de ferro e ítrio. O processo de formação da ferrita de ítrio no estado sólido pode ser descrito como [109, 110]:



A partir destas reações é possível deduzir que a reação de formação da ferrita de ítrio cúbica pode não ser completa e por este motivo no difratograma são observados picos característicos da fase cristalina ortorrômbica intermediária. Os resultados obtidos permitem concluir que os filmes de YIG apresentam fases cristalográficas secundárias, que provavelmente irão influenciar no amortecimento magnético dos filmes.

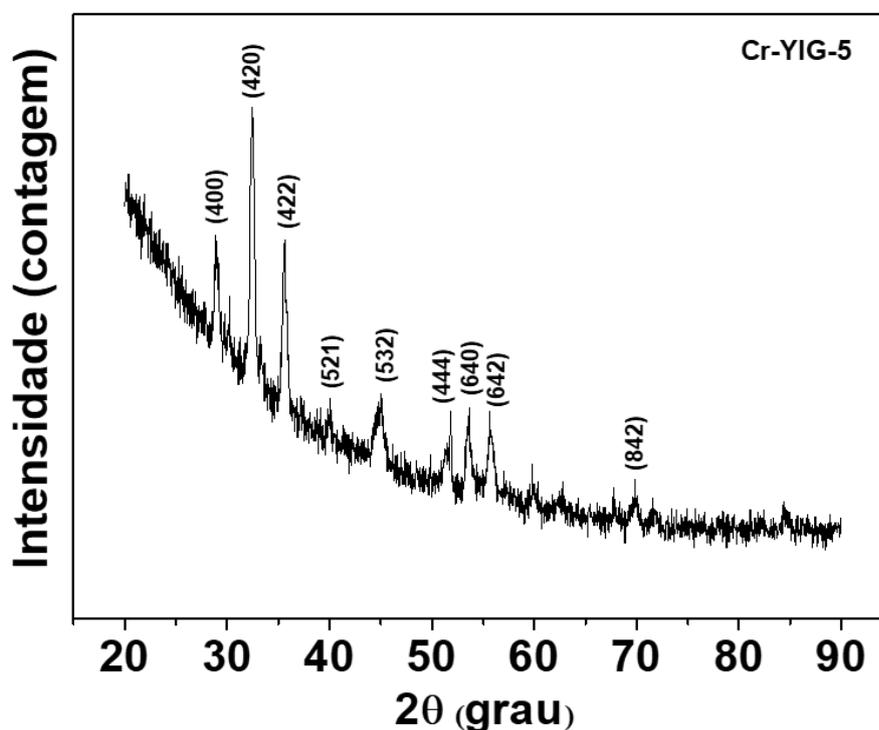
A grande diferença entre as qualidades dos filmes depositados sobre substrato de GGG e Si é devido a dois fatores. O primeiro a diferença entre os parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica (CTE) Si ( $a = 0,543 \text{ nm}$ ,  $CTE = 2,59 \times 10^{-6}$ ) and YIG ( $a = 1,238 \text{ nm}$ ,  $CTE = 9 \times 10^{-10}$ ) [22, 93, 111]. O segundo, em comparação com o substrato de GGG, os átomos de Si do substrato podem ser facilmente difundidos para filmes durante o tratamento térmico a alta temperatura [22, 93, 111]. Ambos fatores afetarão seriamente a cristalização e a microestrutura dos filmes. Portanto, para obter uma boa cristalização e microestrutura do filme de YIG em substrato de Si, é necessário diminuir a incompatibilidade do parâmetro de rede e o coeficiente de expansão térmica para evitar que os átomos de Si difundam no filme [111]. Um

dos métodos utilizados para diminuir a influência destes dois fatores é depositar um *buffer* entre o substrato e o YIG [22].

É reportado em artigos, que no crescimento de filmes de  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO), a deposição de uma camada *buffer* de  $CeO_2/YSZ$  pode impedir a difusão dos átomos de Si no filme [103, 104, 112]. Vários pesquisadores têm usado o método de deposição de camadas de *buffer* [113] e camada de *buffer* de baixa temperatura (LT) [114, 115] para reduzir a influência da incompatibilidade de rede na microestrutura dos filmes. A cromita de cobalto é um material magnético embaixo dos 97 K e diamagnético a temperatura ambiente, que tem um parâmetro de rede de 8,33 Å, valor intermédio entre o valor de parâmetro de rede do silício 5,43 Å e o do YIG 12,37 Å [22, 93]. Em nosso trabalho a cromita de cobalto foi utilizada como *buffer* para diminuir a influência destes parâmetros.

A Figura 28 mostra o padrão de difração de raios-X para a amostra Cr-YIG-5. Os picos representativos da fase cúbica do YIG (400); (420); (422) assim como (444); (640); (642) foram identificados pela ficha (COD 96-100-8629).

Figura 28 – Padrão de difração de raios-X obtidos para os filmes das amostras YIG-Cr-5. Nesta amostra foi depositado um *buffer* de  $CoCr_2O_4$ .



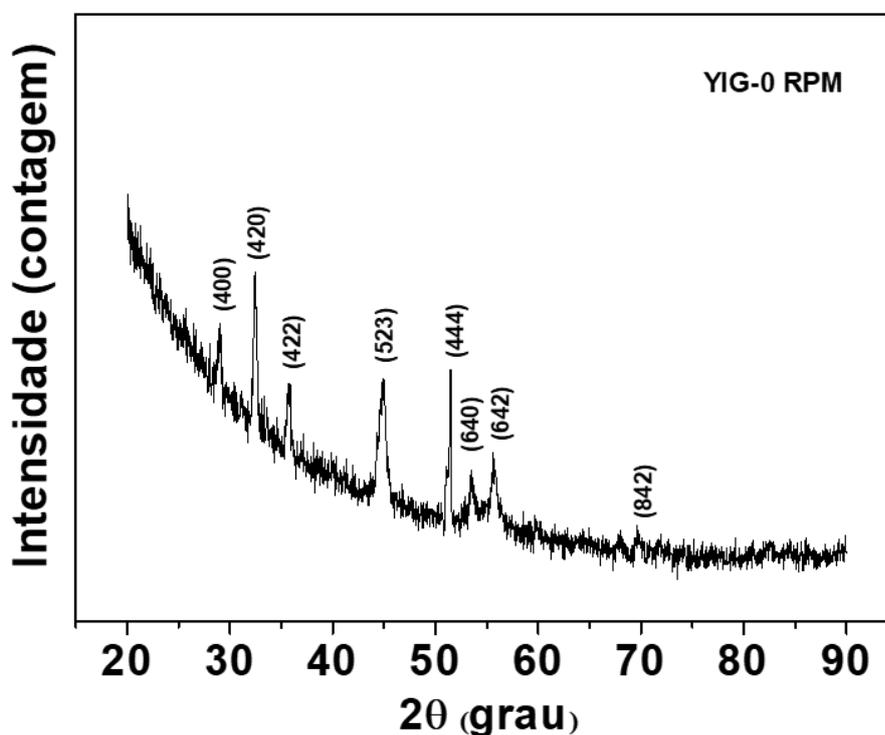
Fonte: Produzido pelo autor

No difratograma não foram encontradas fases secundárias nem picos correspondentes ao *buffer* de cromita de cobalto depositado, resultado muito bom já que o *buffer* não se misturou com o filme de YIG. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento da linha de

raios-X do pico (420), utilizando a fórmula de Scherrer (equação 4.2). O tamanho médio de cristalito obtido foi de 18,4 nm e a deformação da rede 0,67%.

Um novo filme foi crescido sobre substrato Si (100). A Figura 29 mostra o padrão de difração da amostra YIG-0 RPM. Para obter esta amostra foi depositada uma gota sobre o substrato de Si (100) sem girar no *spin coating*. Os picos representativos da fase cúbica do YIG (400); (420); (422) assim como (444); (640); (642) foram identificados pela ficha (COD 96-100-8629). No difratograma não foram encontradas fases secundárias. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento da linha de raios-X do pico (420), utilizando a fórmula de Scherrer (equação 4.2). O tamanho médio de cristalito obtido foi de 20,0 nm e a deformação da rede 0,61%.

Figura 29 – Padrão de difração de raios-X obtidos para o filme das amostras YIG-0 RPM.



Fonte: Produzido pelo autor

Comparando os difratogramas da Figura 28 e a Figura 29 se observa comportamentos semelhantes, os picos representativos da fase cúbica do YIG (400); (420); (422) assim como (444); (640); (642) foram identificados pela mesma ficha além de que na amostra YIG-Cr-5 as intensidades dos picos são maiores não se misturou com o filme de YIG. Os valores do tamanho médio do cristalito para a amostra YIG-0RPM é maior com um valor de 20,0 nm.

### 4.3 ESTUDO DAS MORFOLOGIA DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO Si (100)

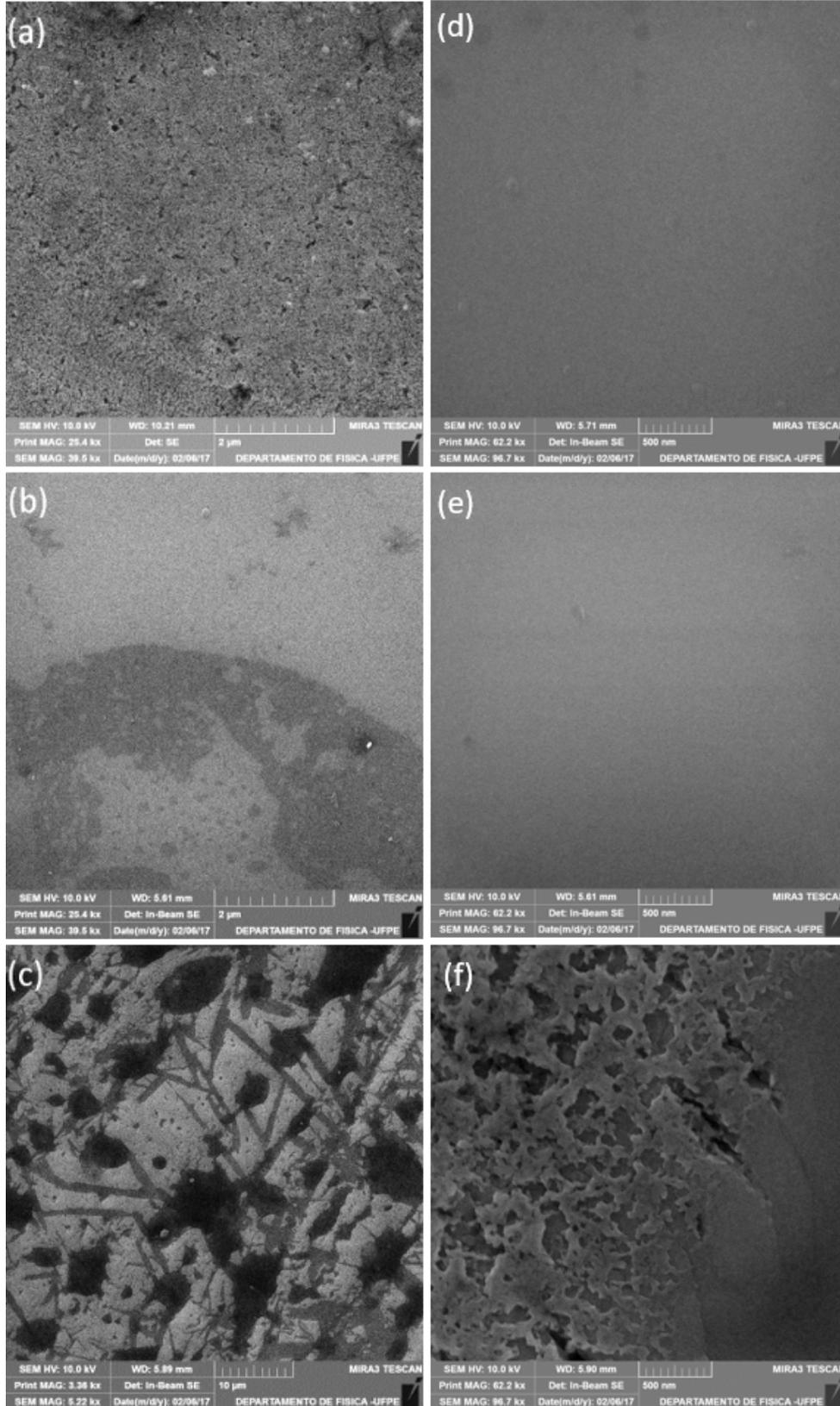
A Figura 30 mostra as microscopias de varredura (MEV) para os filmes de YIG sobre substrato de silício (100) para diferentes concentrações. Esta técnica foi utilizada para determinar a espessura e a qualidade da superfície dos filmes. Na Figura 30a) é mostrada a imagem de MEV para o filme obtido partindo do sol com concentração de 0,02 M sobre Si (100), Figura 30b) 0,04 M em Si (100) e Figura 30c) 0,08 M sobre Si (100).

Uma superfície homogênea é observada na obtenção do filme, ainda que tem alguns buracos sugerindo um crescimento por ilhas do material, Figura 30(a). Um filme mais homogêneo é observado na Figura 30(b) quando é depositado o sol de 0,04 M além que é observado zonas com algumas manchas, as quais são associadas a diferença na espessura do filme. Morfologia irregular com áreas de rachaduras (crack), foram obtidas com o sol de 0,08 M Figura 30(c). A qualidade deste filme pode-se encontrar prejudicada pelas diferenças da estrutura e do coeficiente de expansão térmico (CET) entre o Silício e o YIG como foi estudado por Zheng et al.[22]. Outros parâmetros, na obtenção de filmes pelo método do sol gel, afeta a qualidade do filme, parâmetros tais como umidade e temperatura de deposição, interação substrato material assim como o pH do sol, contribuem na nucleação e crescimento do filme. Muito importante é o tratamento térmico final na formação do filme [22].

Uma ampliação de uma área das imagens da Figura 30 são mostradas na Figura 30(d) 0,02 M sobre Si (100); Figura 30(e) 0,04 M; Figura 30(f) 0,08 M. Observa-se que para pequenas concentrações a homogeneidade da superfície do filme é maior e apresenta poucos buracos. Para a concentração de 0,08 M Figura 30f) o filme é rachado com formação de buracos, uma superfície pouco homogênea é observada. A qualidade deste filme pode-se encontrar prejudicada pelas diferenças da estrutura e do coeficiente de expansão térmico (CET) entre o Silício ( $a = 5,43 \text{ \AA}$ ,  $CET = 2,59 \times 10^{-6}$ ) e o YIG ( $a = 12,376 \text{ \AA}$ ,  $CET = 9 \times 10^{-10}$ ), como reportado por Zheng et al.[22]. Existem fatores que influenciam na qualidade dos filmes. Entre eles estão a influência do substrato na formação de filme e o déficit de ferro [9, 59]. Da análise dos difratogramas de raios-X na Seção 4.2 destas amostras, foi obtida a presença da fase secundária Hematita, fase encontrada em maior concentração na amostra YIG-0,08 a qual corresponde à superfície mais rugosa apresentada na Figura 30f).

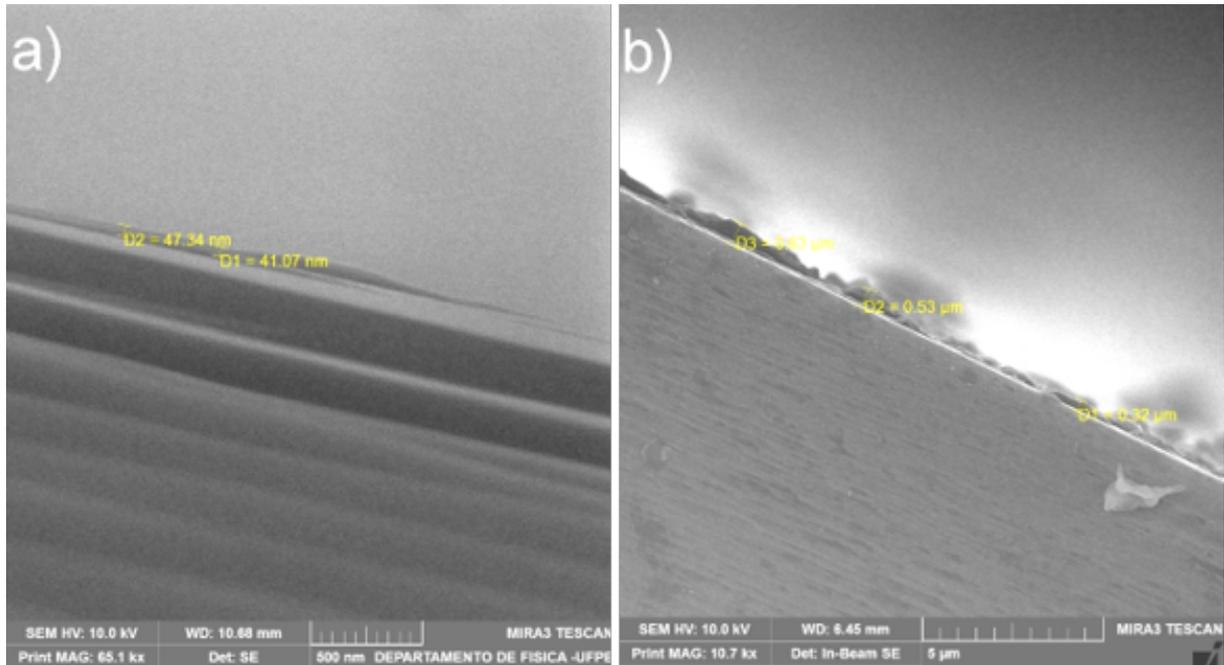
As imagens de microscopia de Varredura das espessuras dos filmes obtidos para a menor e maior concentrações, são mostradas na Figura 31. Figura 31a) 0,02 M e Figura 31b) 0,08 M. Os valores de espessura dos filmes, quando foram obtidos partindo do sol com concentração diferente, tem grande diferença 47 nm para a amostra YIG-0,02 e 530 nm para a amostra YIG-0,08. Resultado esperado devido que pelo método sol gel, quando a concentração é aumentada, a densidade e viscosidade do sol aumenta, quando é aumentando a quantidade de material depositado.

Figura 30 – Microscopia de varredura (MEV) para os filmes de YIG com diferentes concentrações, sobre substrato de silício (100) a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M. Imagens ampliadas de uma região dos filmes de YIG sobre substrato de silício (100) d) 0,02 M, e) 0,04 M, f) 0,08 M.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 31 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de YIG sobre substrato de silício (100) e medições de espessura dos filmes a) 0,02 M, b) 0,08 M.

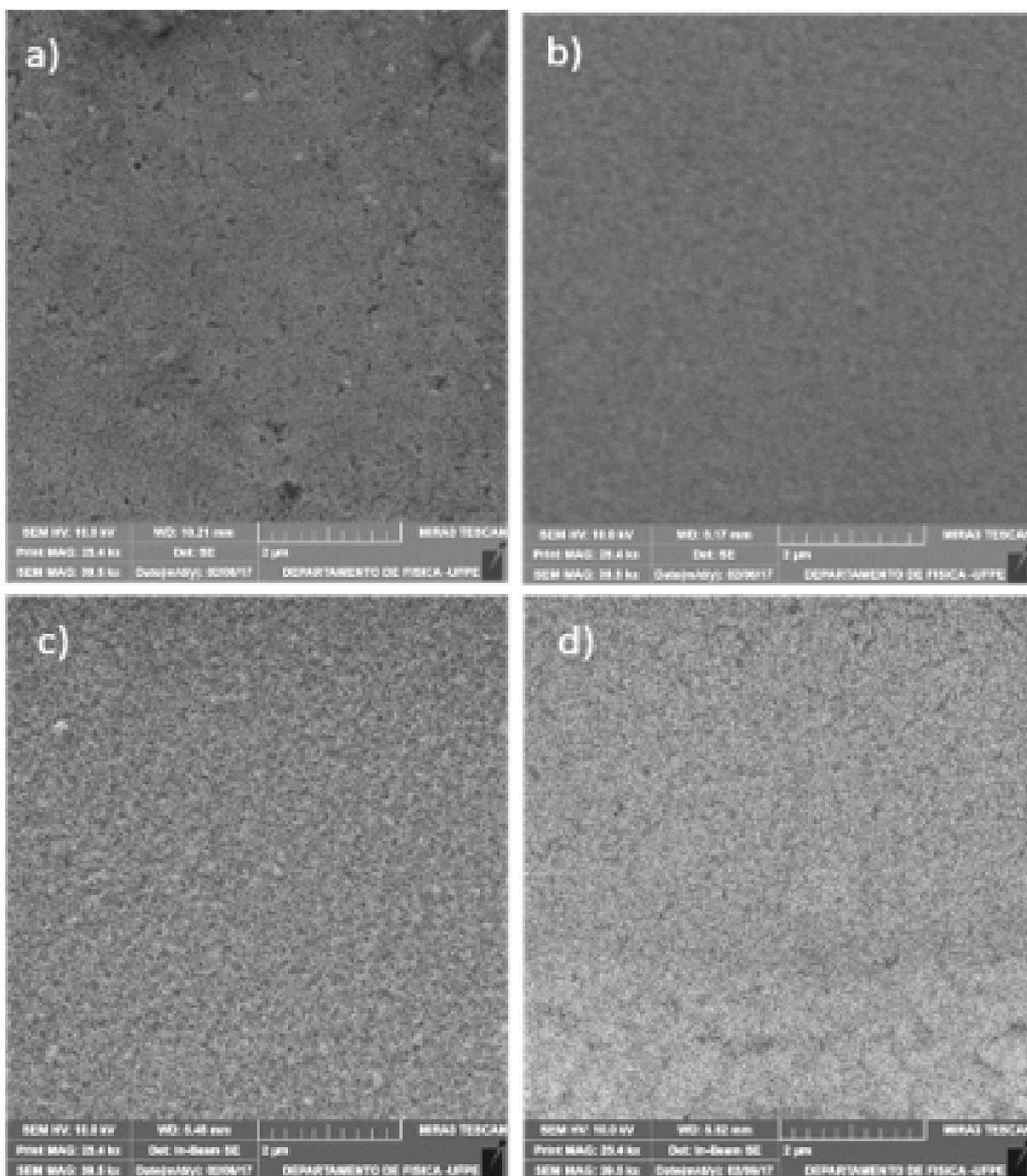


Fonte: Produzido pelo autor

Para estudar a influência da espessura do filme nas propriedades magnéticas foram obtidas cinco amostras. Foram fabricados filmes com dois, três, quatro e cinco deposições segundo foi explicado anteriormente na Secção 3.2. A Figura 32 mostra as microscopias de varredura para os filmes de YIG sobre substrato de silício Si (100) para diferentes deposições. Para o filme com só duas deposições (YIG-2) Figura 32a) pode-se observar um filme com boa homogeneidade de partícula, além tem alguns buracos sugerindo um crescimento por ilhas do filme, com o aumento das deposições pode-se observar que a homogeneidade aumenta e a rugosidade diminui sendo o filme mais homogêneo. Para maiores quantidades de deposições, no caso das Figuras 32c) e Figura 32d) se obteve filmes muito homogêneos com partículas bem definidas e sem buracos.

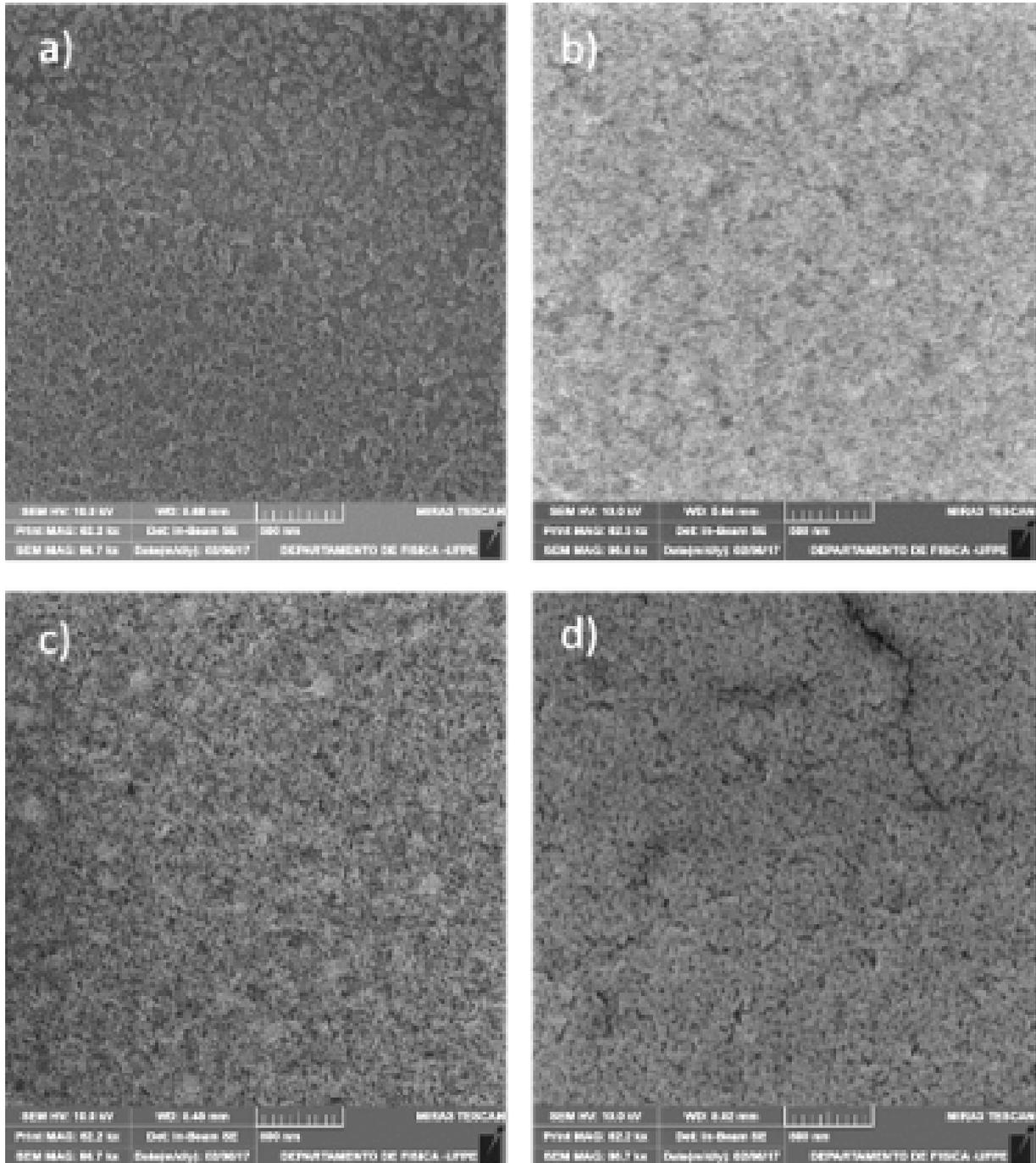
Magnificações das imagens são mostradas na Figura 33. Para o filme da amostra YIG-2 Figura 33a), observa-se o crescimento de um filme com alguns poros sugerindo a formação de um filme crescido por ilhas com algumas rachaduras e buracos. Na Figura 33b) para a amostra YIG-3 a homogeneidade do filme aumenta muito mais, tendo um filme com uma distribuição de grão homogênea e diminuindo a distância entre os grãos. Nas amostras YIG-4 e YIG-5 Figura 33c) e Figura 33d), respectivamente, a homogeneidade do filme aumenta e os cristais do filme estão muito menos separados aumentando a densidade do filme, eles mostram forma esférica e alongadas. Muitos dos trabalhos reportados na literatura referentes a estudos da granada de ítrio e ferro mostram resultados semelhantes [5]. A forma de crescimento dos filmes sugere

Figura 32 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes de YIG com diferentes deposições, sobre substrato de silício Si (100) a) YIG-2, b) YIG-3, c) YIG-4, d) YIG-5.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 33 – Imagens ampliadas de uma região dos filmes de YIG, com diferentes deposições, sobre substrato de silício (100) a) YIG-2, b) YIG-3, c) YIG-4, d) YIG-5.

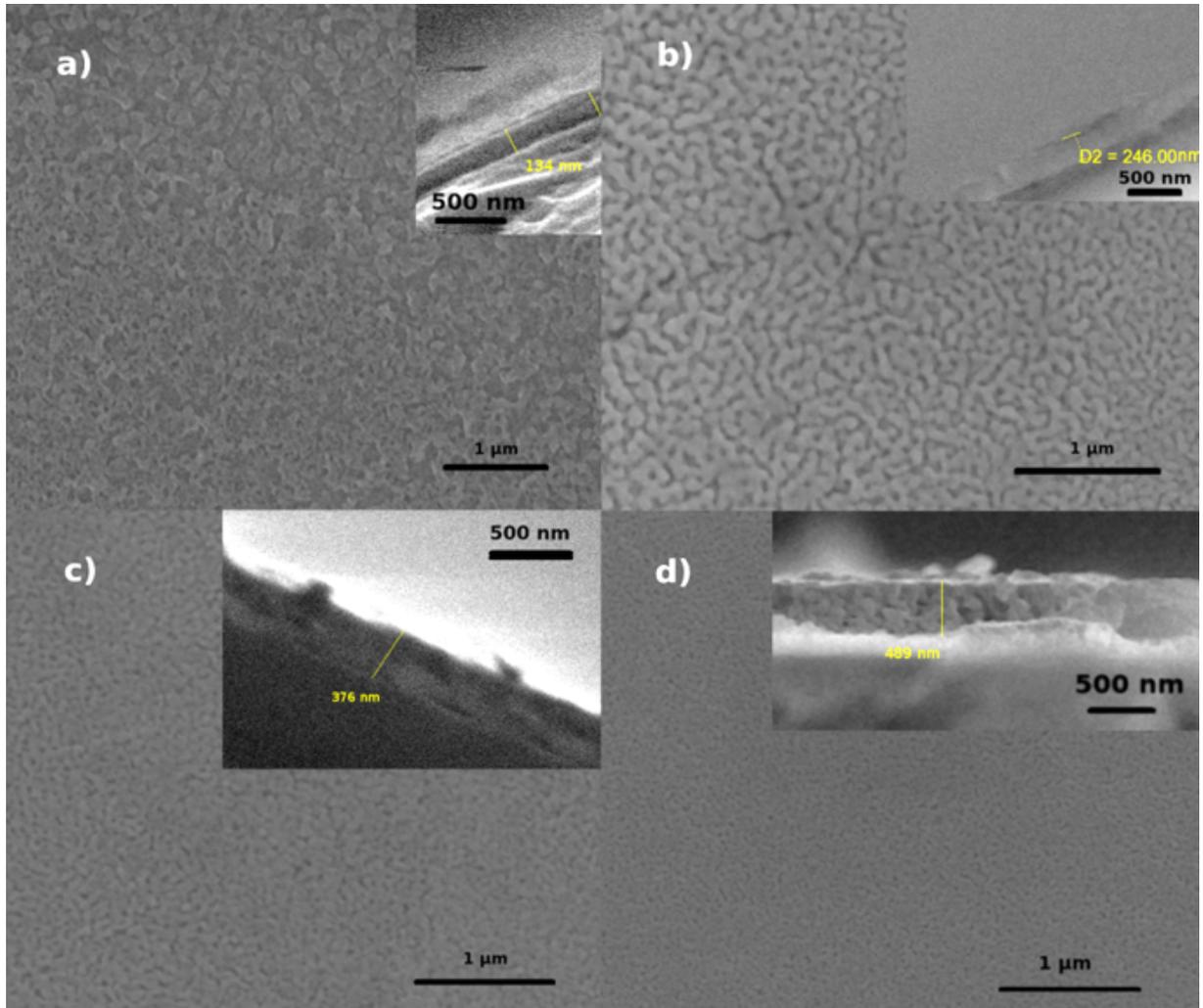


Fonte: Produzido pelo autor

um crescimento por ilha, isso pode ser devido à diferença entre os parâmetros de redes entre o substrato e o YIG.

Na Figura 34 é mostrada uma relação entre a superfície dos filmes e suas espessuras, a imagem mostra a presença de pequenos poros os quais vão diminuindo com o aumento da espes-

Figura 34 – Micrografias eletrônica de varredura (MEV) dos filmes YIG. Na esquina superior direita, mostra a seção transversal. a) filme YIG com espessura de  $134\text{ nm}$ , b) filme YIG com espessura de  $246\text{ nm}$ , c) filme YIG com espessura de  $376\text{ nm}$  e d) filme YIG com espessura de  $489\text{ nm}$ .



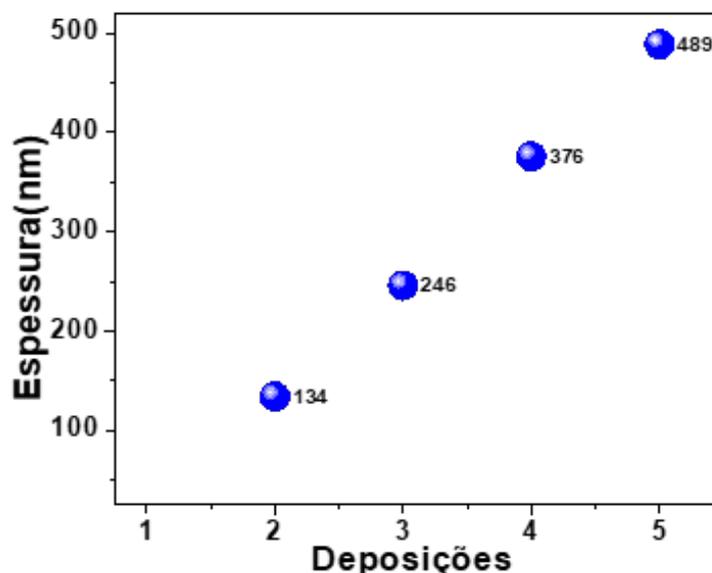
Fonte: Produzido pelo autor

sura, tendo filmes mais homogêneos e menos porosos [14]. Os valores de espessura aumentam com o aumento das deposições. Os valores obtidos da espessura dos filmes são  $134\text{ nm}$  para a amostra YIG-2,  $246\text{ nm}$  na amostra YIG-3,  $376\text{ nm}$  YIG-4 e  $489\text{ nm}$  para a amostra YIG-5 [14].

Na Figura 35 são mostrados os valores de espessura para cada número de deposições, é fácil observar que a espessura tem uma relação quase linear com o número de deposições. A diferença de espessura entre cada deposição é da ordem de  $110\text{ nm}$  [14].

As imagens de MEV das amostras obtidas variando o pH do sol e concentração  $0,06\text{ M}$  são mostradas na Figura 36. Na Figura 36a), correspondente a amostra YIG-0,06, são observados cristais alongados com áreas de rachaduras e buracos, além disso é observado o crescimento

Figura 35 – Dependência dos valores de espessura para cada uma das deposições.



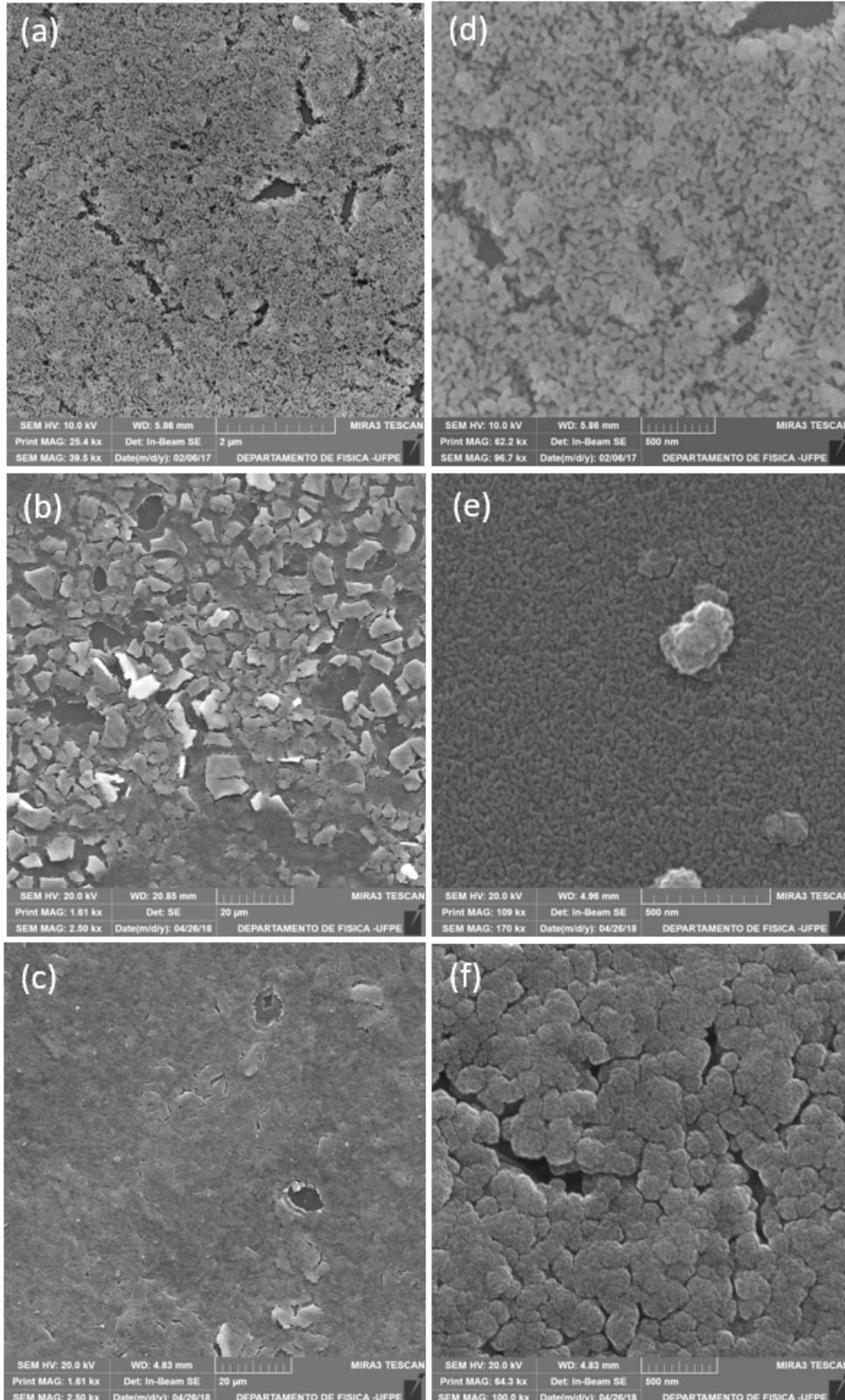
Fonte: Produzido pelo autor

do filme sobre o substrato. Quando foram realizadas três deposições e obtida a amostra YIG-0,06-3 (Figura 36b), a superfície do filme é muito quebradiça, observando-se um filme quebrado e muitas rachaduras. Na Figura 36c se observa a superfície quebrada e formação de diferentes capas. Imagens ampliadas das amostras com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5 são apresentadas na Figura 36. Partículas alongadas e arredondadas características do crescimento do YIG são observadas na Figura 36d) com o aumento das deposições os aglomerados aumentam e os cristais são de maior tamanho, (Figuras 36d) e Figura 36e). Pode-se observar a formação de diferentes capas no filme com o aumento do número de deposições.

Da análise dos raios-X das amostras, na Seção 4.2, foi obtido para a amostra YIG-0,06 a fase cúbica do YIG. Um 17,5% e 30,1% da fase ortorrômbica do  $YFeO_3$  para as amostras YIG-0,06-3 e YIG-0,06-5 respectivamente. Com o aumento da percentagem da fase ortorrômbica do  $YFeO_3$  aumenta o tamanho dos cristais. Os valores das espessuras das amostras YIG-0,06; YIG-0,06-3 e YIG-0,06-5 são mostrados na Figura 37. Um aumento da espessura com o aumento do número de deposição é claramente observado. Cristais grandes e formação de diferentes camadas são observadas. Na Figura 37c) se observa a formação de diferentes capas do material as quais estão deslocadas uma da outra.

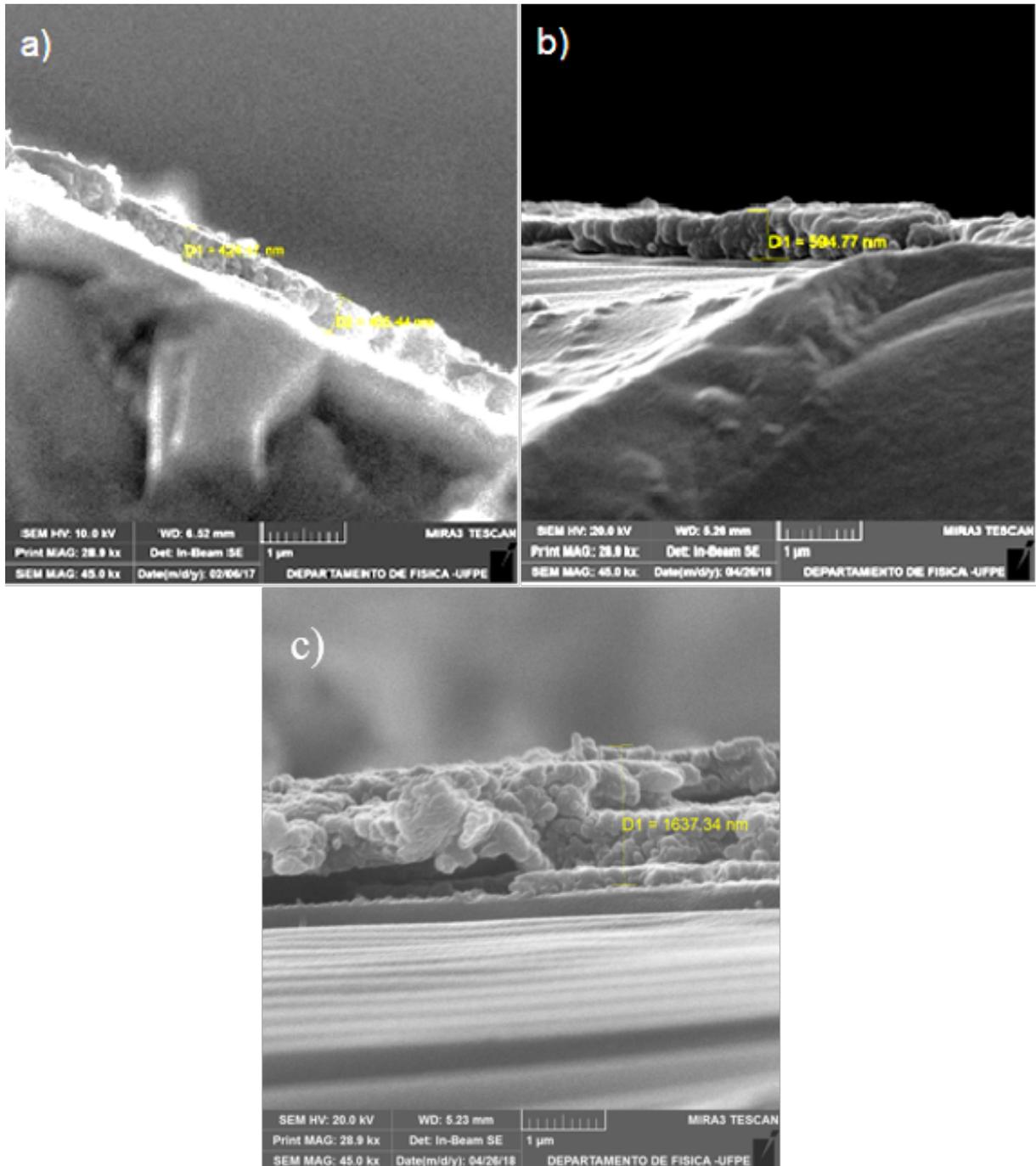
Os valores de espessura medidos são mostrados na Tabela 7 e variam entre 424 nm e 1637 nm. Comparando os valores da espessura das amostras, quando foram realizadas as deposições do sol com  $pH = 2$  e concentração 0,02 M, com as deposições do sol com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5 encontram-se muitas diferenças entre os valores da espessura para o mesmo número de deposição. A amostra YIG-3 tem uma espessura de 246 nm e a amostra YIG-0,06-3 594 nm diferença maior acontece entre as amostras com 5 deposições 489 nm e

Figura 36 – Microscopia de varredura (MEV) para os filmes de YIG com pH entre 4 e 5 e concentração 0,06 M, sobre substrato de silício Si (100) a) YIG-0,06, b) YIG-0,06-3, c) YIG-0,06-5. Imagens ampliadas de uma região dos filmes de YIG d) YIG-0,06, e) YIG-0,06-3, f) YIG-0,06-5.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV). Seção transversal para os filmes de YIG com diferentes deposições com pH entre 4 e 5 e concentração 0,06 M, sobre substrato de silício Si (100) a) YIG-0,06 (424 nm), b) YIG-0,06-3 (594 nm), c) YIG-0,06-5 (1637 nm).



Fonte: Produzido pelo autor

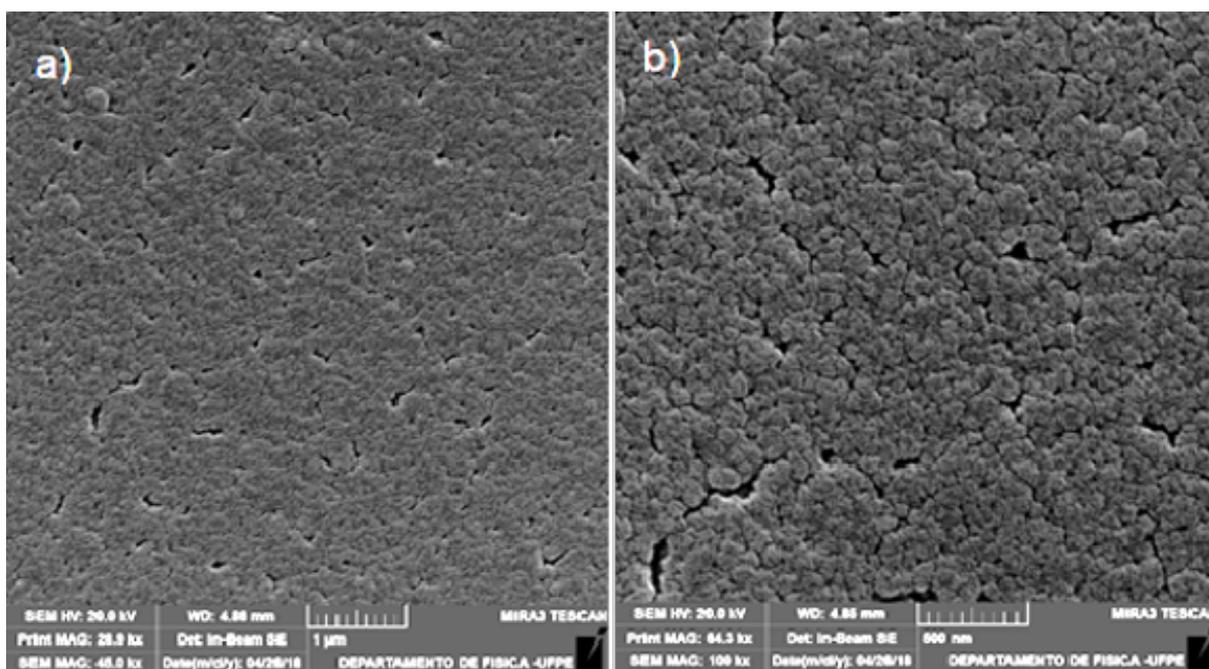
1637 nm para as amostras YIG-5 e YIG-0,06-5, respectivamente. Esta diferença na espessura é devida fundamentalmente à influência do pH no crescimento do filme e tamanho das partículas [103–105].

Tabela 7 – Valores da espessura para filmes obtidos com sol com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5.

Amostra	Espessura (nm)
YIG-0,06	424
YIG-0,06-3	594
YIG-0,06-5	1637

As imagens da amostra Cr-YIG-5, na qual foi depositado um *buffer* de cromita de cobalto, é mostrada na Figura 38. Um filme homogêneo sem buracos nem rachaduras é observado na Figura 38a) além tem crescimentos do material em algumas áreas. Uma ampliação de 100.000 $\times$ , da imagem, se apresenta na Figura 38b), partículas muito aglomeradas são observadas mostrando um filme muito homogêneo enquanto uma pequena quantidade de poros está distribuída uniformemente, o filme apresenta pouca rugosidade.

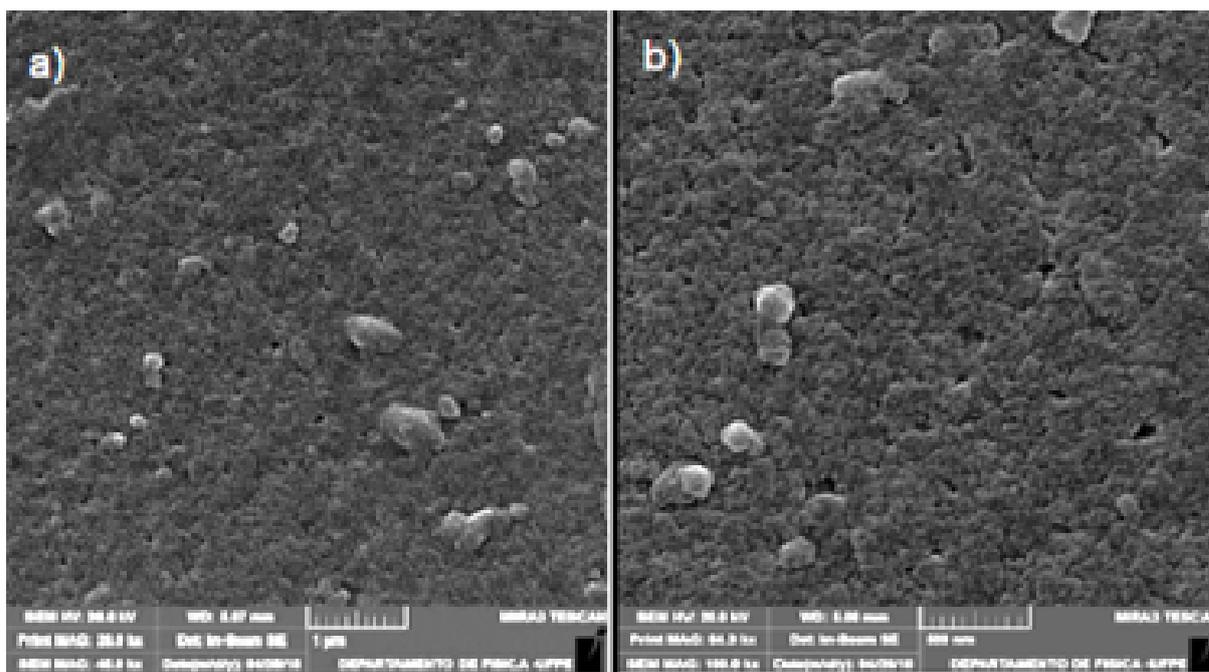
Figura 38 – MMicrografia eletrônica de varredura da amostra Cr-YIG-5, a) superfície do filme b) imagem ampliada. Podem-se observar partículas aglomeradas e superfície porosa.



Na análise do difratograma por raios-X da amostra Cr-YIG-5 somente foi identificada a fase cúbica do YIG, não foram encontrados picos representativos da cromita de cobalto, resultado que mostra que o *buffer* de cromita de cobalto não se misturou com o filme de YIG durante o tratamento térmico. A superfície de nosso filme é bem similar à de alguns filmes de YIG reportados na literatura [91, 106, 108, 110].

A morfologia da superfície da amostra YIG-0RPM é mostrada na Figura 39a). As imagens de microscopia de varredura para a amostra YIG-0RPM com uma ampliação de  $100.000\times$  são mostradas na Figura 39b). Uma superfície uniforme, enquanto uma pequena quantidade de poros está distribuída uniformemente. É bem provável que a formação destes poros seja provocada por um crescimento preferencial que o filme experimenta, conjuntamente com a deformação induzida pelo substrato à temperatura de sinterização.

Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra YIG-0RPM, a) superfície do filme b) imagem ampliada. Pode-se observar partículas aglomeradas e filme homogêneo e poroso. A formação de poros e de espaços vazios pode ser atribuída à diferença entre a estrutura do silício e do YIG.



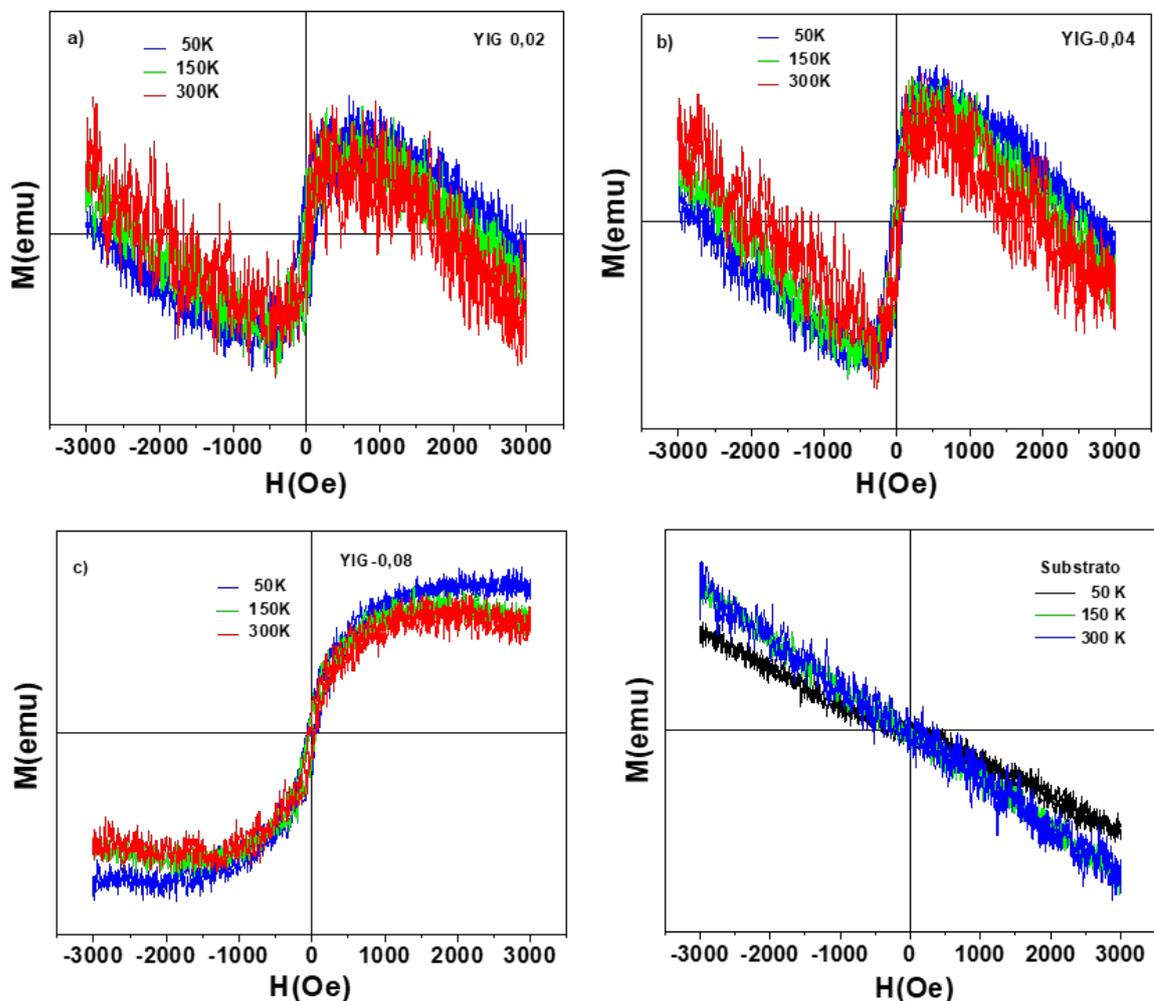
Fonte: Produzido pelo autor

A granada de ítrio e ferro em nanopartículas apresenta estrutura cúbica, com grãos alargados similares aos observados no filme, é possível afirmar que a estrutura dos grãos é bem mais definida, com uma maior compactação, o que provavelmente se deve ao reordenamento dos grãos, como resultado do processo de nucleação que tem lugar durante a cristalização do filme em altas temperaturas. Finalmente, podemos dizer que a superfície de nosso filme é bem similar à de alguns filmes de YIG reportados na literatura [91, 106, 108, 110].

#### 4.4 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO SI (100)

O estudo do comportamento da magnetização quando é variado o campo magnético foi feito mediante o estudo das curvas de histerese, obtidas em um magnetômetro da amostra vibrante (VSM). A partir das curvas geradas, pode-se determinar o valor do campo coercitivo ( $H_C$ ) e a magnetização de saturação ( $M_s$ ). As propriedades magnéticas das granadas são resultantes da interação entre as duas subredes [5]. A Figura 40 mostra as curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para cada concentração.

Figura 40 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para cada amostra obtida a partir de sol com concentração a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M, d) substrato.



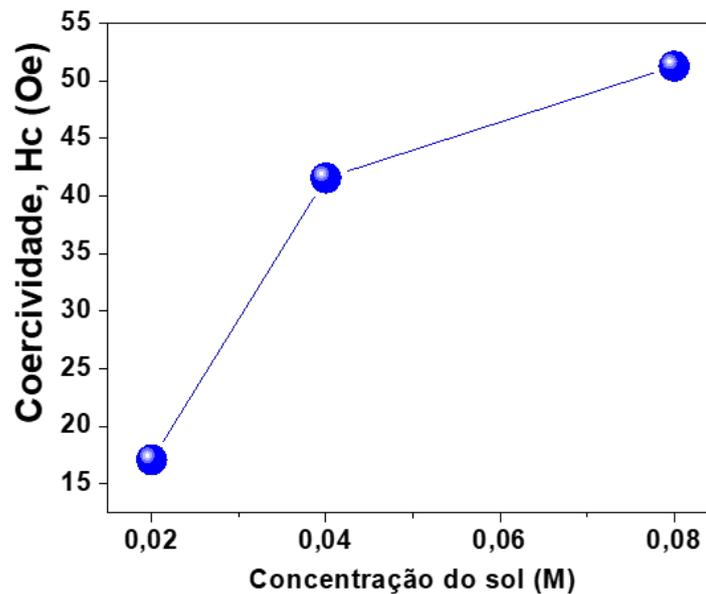
Fonte: Produzido pelo autor

Laços muito estreitos foram obtidos em todas as mostras, indicando um comportamento ferrimagnético mole, resultado procurado, já que do estudo da bibliografia conhece-se que o YIG é um material magneticamente mole. É notável para as concentrações mais baixas, 0,02 M e 0,04 M, uma componente diamagnética, isto é devido fundamentalmente a duas cau-

sas, a primeira o substrato que é um material diamagnético, como pode se ver na Figura 40d), e segundo à presença da fase hematita ( $Fe_2O_3$ ), fase que foi encontrada no análise estrutural mediante o DRX. Para a concentração maior 0,08 M o filme fica um pouco mais grosso contendo mais material e a influência do substrato é menor. Para os campos magnéticos aplicados não foi possível saturar o material e obter a magnetização de saturação, no entanto uma diminuição da magnetização com o aumento da temperatura pode se observar para cada uma das amostras.

A partir das medidas, observamos o aumento dos valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) com o aumento da concentração do sol, os valores de  $H_c$  variam entre 17,10 Oe até 51,27 Oe, Figura 41. Os valores de coercividade aqui apresentados estão fortemente relacionados com o formato e o tamanho das partículas, assim como com mecanismos de ancoragem (*pinning*) dos momentos magnéticos no interior do material. A coercividade ou campo coercitivo de um material representa a resistência que este apresenta quando submetido a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso).

Figura 41 – Dependência da coercividade ( $H_c$ ) com a variação da concentração do sol. A variação na coercividade está relacionada com a forma e formato das partículas, assim como, com os mecanismos de *pinning* dos momentos magnéticos dentro do material.

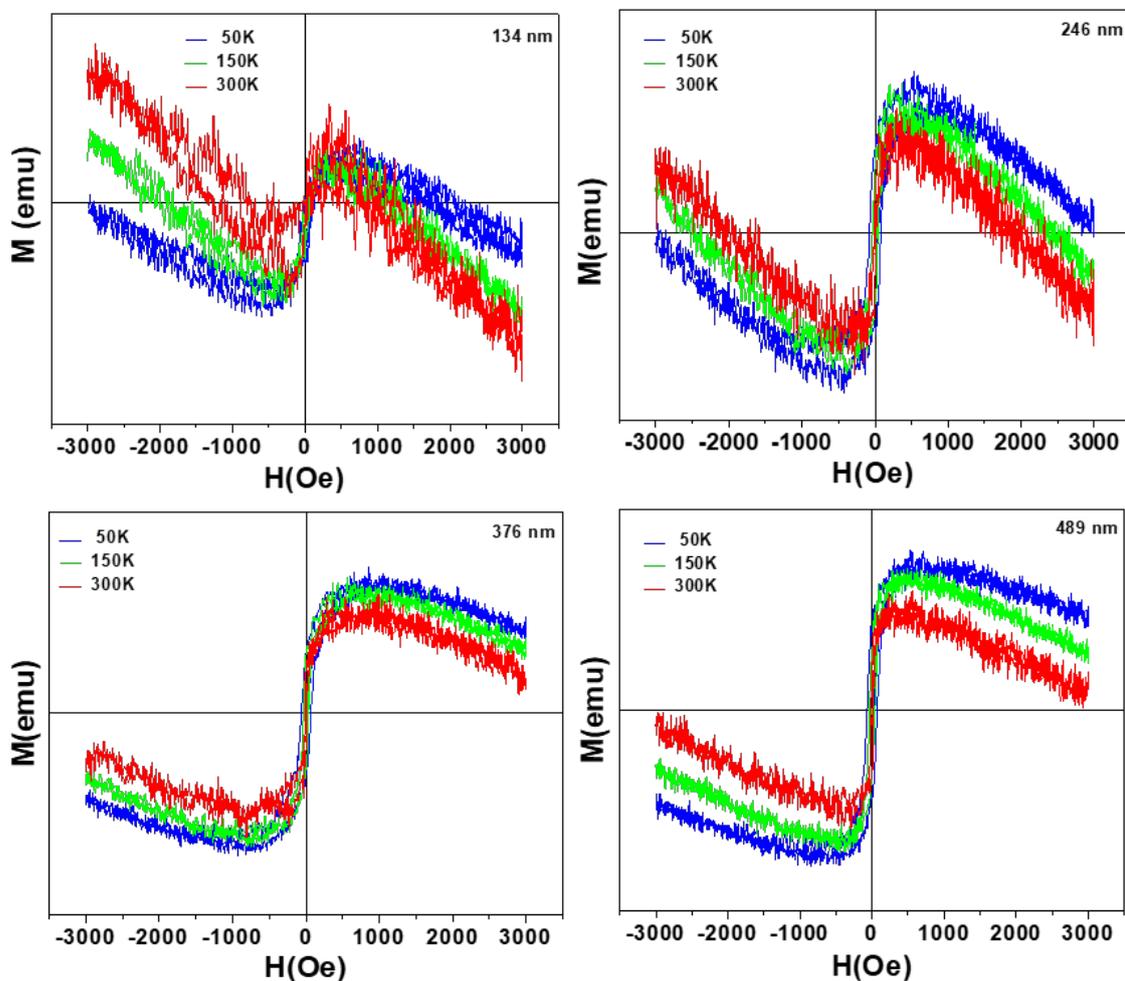


Fonte: Produzido pelo autor

Nas imagens de microscopia destas amostras foram observadas superfícies com partículas aglomeradas, aglomeração que aumenta com o aumento da concentração do sol, a espessura do filme também aumenta. A porosidade da superfície da amostra com concentração 0,08 M é muito maior favorecendo o aumento da coercividade. Estas podem ser as causas pela qual aumenta a coercividade das amostras.

O comportamento magnético das amostras, quando foi variada a espessura do filme, foram estudadas com medidas de magnetização em função do campo aplicado, estas medidas são mostradas na Figura 42. É sabido que as propriedades magnéticas globais do YIG são o resultado da interação entre duas subredes [5]. Os laços de histereses para todas as amostras apresentam um comportamento similar, laços estreitos característicos de materiais ferromagnéticos moles foram obtidos. Uma componente diamagnética pode se observar em todas as amostras, isto deve-se à influência do substrato o qual é um material diamagnético como foi visto anteriormente. Com o aumento da espessura do filme a componente diamagnética diminui. Além disso com o aumento da temperatura a magnetização diminui para todas as amostras. Para os campos aplicados não foi possível saturar o material.

Figura 42 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para filme de YIG com diferentes espessuras, sobre substrato de silício (100) a) 134 nm, b) 246 nm, c) 376 nm, d) 489 nm.

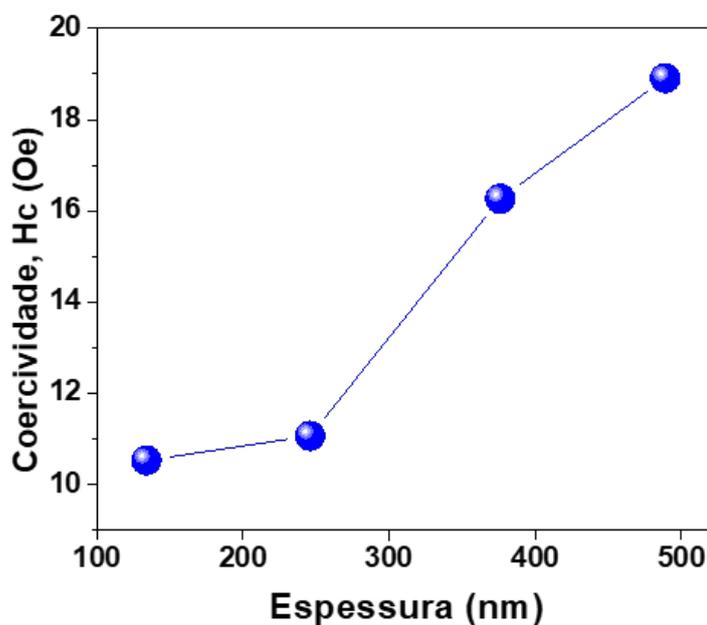


Fonte: Produzido pelo autor

A partir dessas medidas foram obtidos os valores do campo coercitivo, os valores do  $H_c$  variam entre 10,54 Oe e 18,91 Oe, aumentando segundo aumenta a espessura do material Figura 43. A coercividade está fortemente relacionada com a movimentação das paredes de

domínio no material magnético. Para os domínios crescerem, as paredes devem se mover, de tal forma que, os domínios orientados favoravelmente na direção do campo aplicado se expandam. As paredes de domínio se movimentam facilmente em monocristais perfeitos. Mecanismos de ancoragem (*pinning*) das paredes de Bloch podem afetar facilmente a coercividade no material. Em nossas amostras o tamanho médio das partículas aumenta com o aumento da espessura, segundo foi obtido da análise dos difratograma por raios-X, quanto maior seja a dificuldade de movimentação das paredes dentro do material maior será o valor da coercividade. Por outro lado, como foram observadas nas imagens de microscopia, a aglomeração das partículas aumenta com o aumento da espessura causa que favorece o aumento dos valores da coercividade.

Figura 43 – Variação da coercividade ( $H_c$ ) em função da espessura. A variação na coercividade está relacionada com a forma, tamanho e formato das partículas.

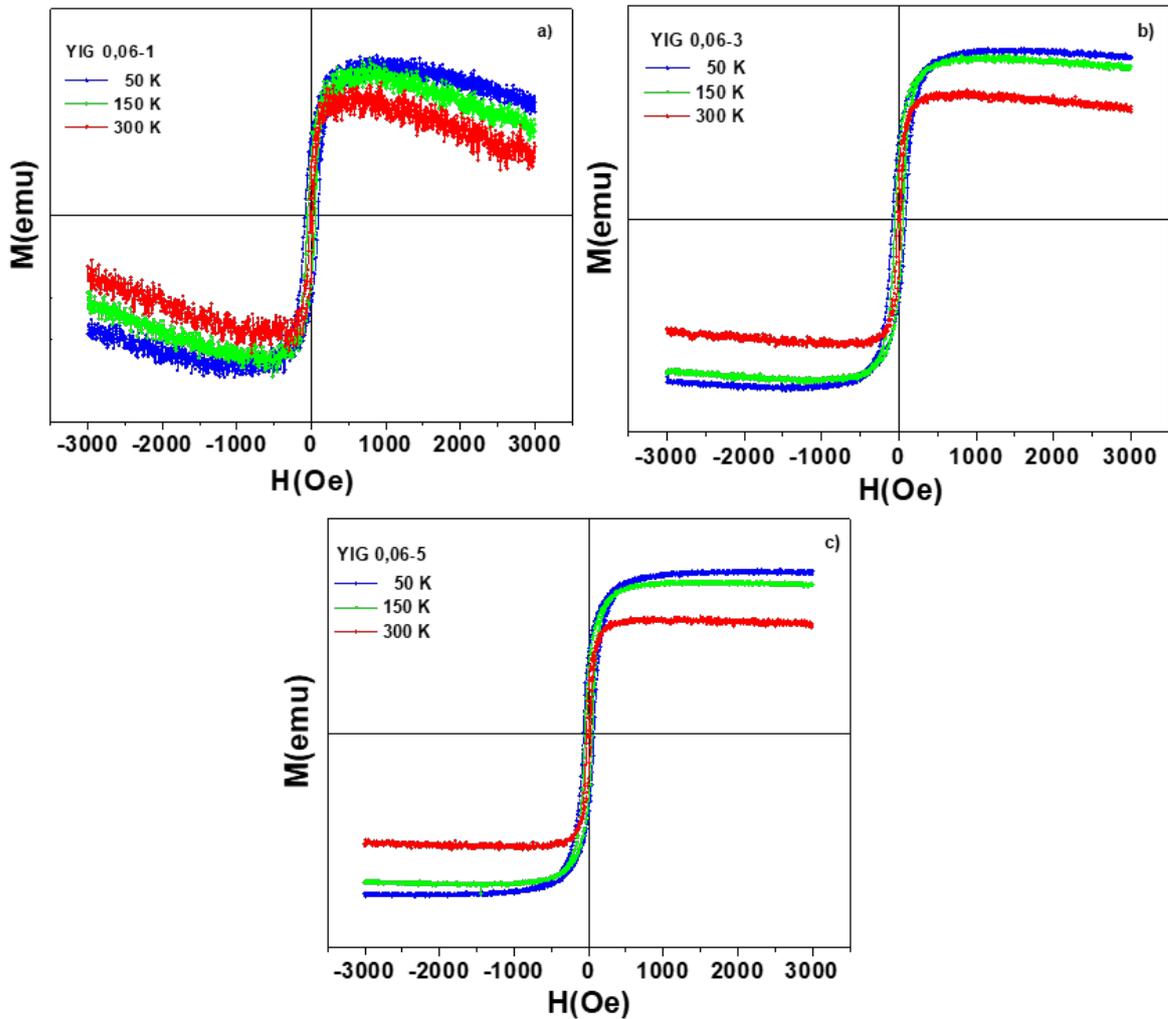


Fonte: Produzido pelo autor

Outro parâmetro de obtenção variado foi o pH, neste caso o pH foi controlado entre 4 – 5 e foram obtidos três filmes com diferentes espessuras utilizando o mesmo procedimento de deposição anteriormente utilizado. Para estudar o comportamento magnético desta amostra foram realizadas medições de magnetização variando o campo magnético aplicado. Os laços de histereses obtidos são apresentados na Figura 44. Como era esperado foram obtidos laços estreitos característicos de materiais ferrimagnéticos moles, uma diminuição nos valores da magnetização acontece com o aumento da temperatura. Com o aumento da espessura o ruído vá diminuindo, na Figura 44a) mostra os laços de histerese para o filme quando foi depositada uma vez (YIG-0,06-1), uma diminuição da magnetização é observada com o aumento da temperatura e quase consegue se saturar, na Figura 44b) mostra o comportamento magnético quando foram depositadas três vezes (YIG-0,06-3), neste caso quase se consegue saturar e o ruído é muito

menor. Quando foi depositado cinco vezes (YIG-0,06-5) Figura 44c) para o campo aplicado à temperatura de 50 K o material satura, para temperaturas maiores não é possível saturar.

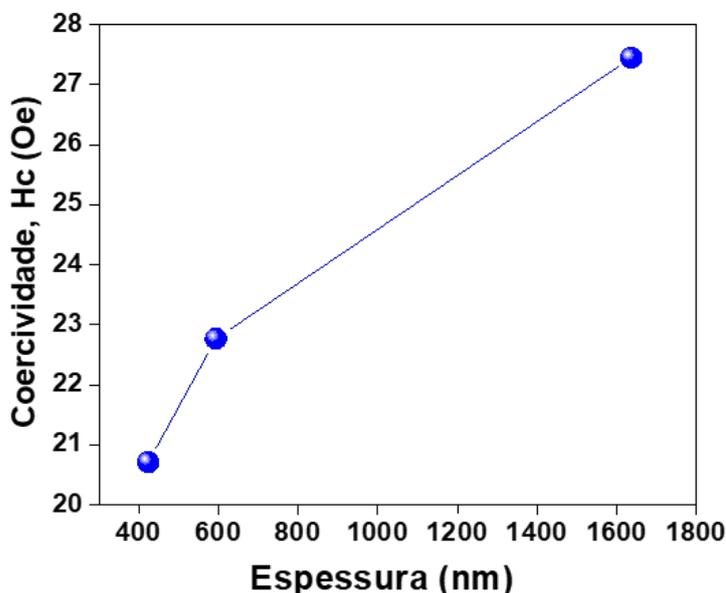
Figura 44 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para o filme de YIG depositado sobre substrato de Si (100) com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5. a) YIG-0,06-1, b) YIG-0,06-3, c) YIG-0,06-5.



Fonte: Produzido pelo autor

A partir dessas medidas foram obtidos os valores do campo coercitivo, os valores do  $H_c$  variam entre 20,71 Oe e 27,45 Oe, aumentando segundo aumenta a espessura do material Figura 45. Em nossas amostras a variação da coercividade é pequena, do estudo dos DRX o aumento do tamanho médio dos cristalitos é entre 14,2 nm até 25,9 nm. Nas imagens de microscopia é observada um aumento na rugosidade da superfície, estas duas grandezas dificultam a movimentação das paredes dos domínios do material provocando um ligeiro aumento da coercividade.

Figura 45 – Variação da coercividade ( $H_c$ ) em função da espessura das amostras sinterizadas a partir do sol com concentração 0,06 M e pH entre 4 e 5. A variação na coercividade está relacionada com a forma, tamanho e formato das partículas.

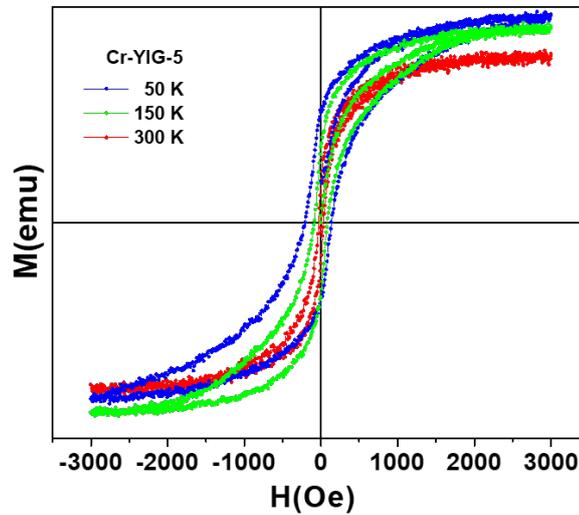


Fonte: Produzido pelo autor

É conhecido que dois dos principais fatores que influenciam o crescimento da fase cúbica do YIG sobre substrato de silício Si (100) seja difícil são a diferença nos coeficientes de dilatação do silício, material do substrato, e a grande diferença entre os parâmetros de rede do YIG 12,376 Å e o silício 5,43 Å [14]. Para diminuir esta diferença entre os parâmetros de rede é comum depositar uma camada de outro material com um valor de parâmetro de rede intermédio entre o substrato e o material. Neste trabalho foi depositado uma camada de cromita de cobalto material ferrimagnético por abaixo da temperatura de Curie 97 K que tem um parâmetro de rede 8,33 Å valor intermédio entre os valores do YIG y o Si. Os laços de histerese obtidos são apresentados na Figura 46, uma diminuição da magnetização é observada com o aumento da temperatura. Para as menores temperaturas pode se observar a presença de duas fases, resultado esperado já que nesta temperatura tanto a cromita como o YIG são materiais ferrimagnéticos, para a temperatura de 300 K a cromita é paramagnética e o filme só tem a componente ferrimagnética do YIG. O valor da coercividade obtido para nossa amostra foi 32,48 Oe. Para os valores de campo externo aplicados não foi possível saturar a amostra.

Foi variado uma vez mais o método de deposição, neste caso a mudança consistiu em não girar o *spin coating*, ou seja, 0 RPM, para depositar o substrato foi colocado em um papel de filtro e o sol foi gotejado sobre ele, o papel de filtro absorveu o sol sobranete, esta técnica é similar à conhecida como *dip coating*. A amostra foi colocada no forno para fazer o mesmo tratamento térmico das amostras anteriores.

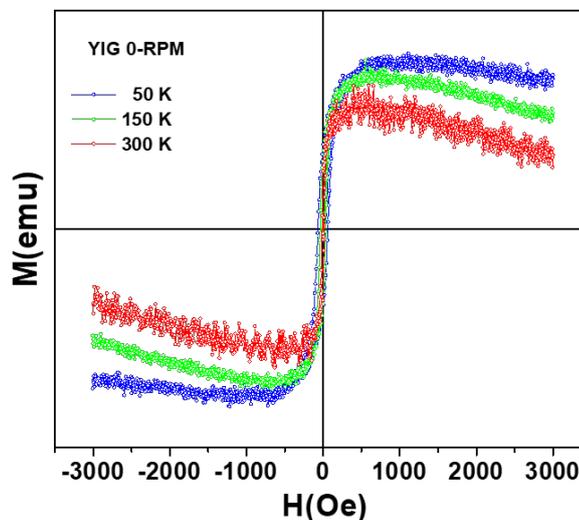
Figura 46 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para o filme de YIG depositado em substrato de Si (100) com uma camada de  $CoCr_2O_4$  e depois 5 deposições de YIG.



Fonte: Produzido pelo autor

Para estudar o comportamento magnético desta amostra foram realizadas medições de magnetização variando o campo magnético aplicado. Os laços de histereses obtidos são apresentados na Figura 47. Como era esperado foram obtidos laços estreitos com baixa coercitividade característicos de materiais ferrimagnéticos moles, uma diminuição nos valores da magnetização acontece com o aumento da temperatura. Com os valores de campo aplicado não se conseguiu saturar a amostra. O valor da coercividade obtido para nossa amostra foi 14,22 Oe. Este valor é da mesma ordem do campo coercivo para as amostras YIG-4 na qual foram realizadas 4 deposições e obtida uma espessura de 376 nm.

Figura 47 – Curvas (M-H) em 50 K, 150 K e 300 K para o filme de YIG depositado em substrato de Si (100) com velocidade de giro no *spin coating* de 0 RPM.

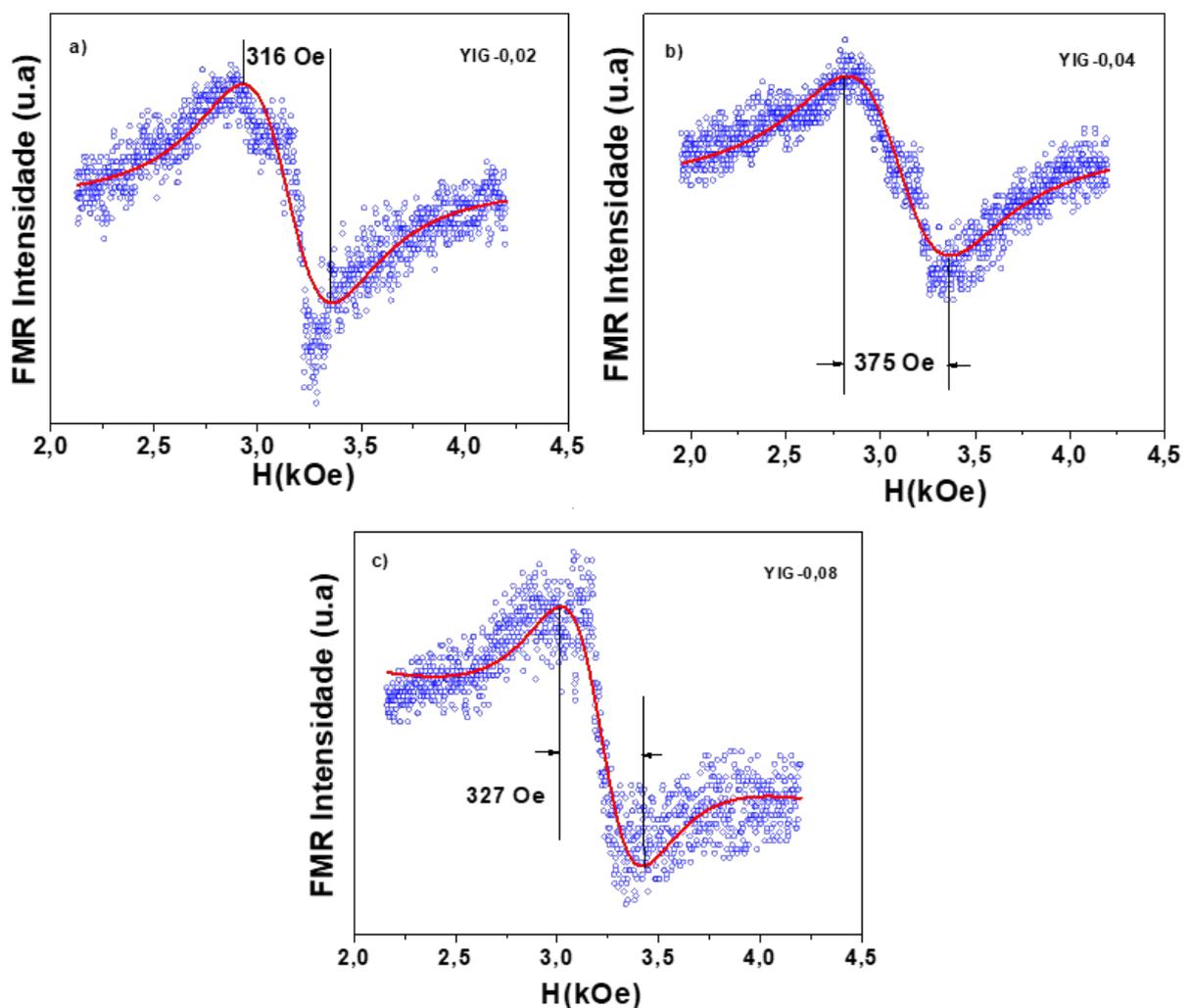


Fonte: Produzido pelo autor

#### 4.5 ESTUDO DA LARGURA DE LINHA POR RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA FMR DOS FILMES DE YIG OBTIDOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO SI (100)

Para obter o valor da largura de linha, das amostras com diferentes concentrações, foram feitas medições de FMR, a Figura 48. Os valores das medições de ressonância ferromagnética em função de campo aplicado, para os diferentes filmes de YIG, assim como os ajustes e valores da largura de linha. Os pontos azuis representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste feito para este espectro utilizando a derivada da Lorentziana.

Figura 48 – Ressonância ferromagnética para os filmes de YIG depositados em substrato de Si (100) com diferentes concentrações a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M. Os valores da largura de linha de FMR obtidos foram 316 Oe, 375 Oe e 327 Oe, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor

Do estudo das medições de FMR os parâmetros mais importantes a obter são o campo de ressonância ( $H_R$ ) e a largura de linha ( $\Delta H$ ) [116]. Estes parâmetros são obtidos diretamente dos espectros experimentais. O campo de ressonância é o campo magnético que corresponde ao

máximo da curva de absorção, enquanto a largura de linha é a diferença em campo magnético de pico a pico da derivada da absorção. No caso dos espectros apresentarem linhas superpostas, o campo de ressonância de cada uma pode ser obtido, na maioria dos casos, a partir dos mínimos da segunda derivada da absorção [116]. Porém, a obtenção de  $\Delta H$  é mais complicada em caso de superposição de linhas. Neste caso é necessário realizar ajustes dos espectros utilizando Lorentzianas. O ajuste numérico para este espectro foi feito com o uso da derivada da função Lorentziana dada por:

$$F = \frac{C_1 (H_R - H)}{\left[ (H_R - H)^2 + \Delta H^2 \right]^2} + C_2 H + C_3 \dots \quad (4.5)$$

Na equação 4.5,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  são parâmetros de ajuste,  $\Delta H$  é a largura de linha e  $H_R$  é o campo de ressonância [93, 116]. O ajuste foi feito para que o menor campo de ressonância correspondesse à posição de zero angular, já que não se conhece *a priori* a direção da anisotropia uniaxial. Os valores da largura de linha de ressonância e o campo de ressonância foram obtidos pelo ajuste numérico realizado com o uso de Lorentziana [116]. Das medições pode se ver que os valores da largura de linha são muito similares independentemente da concentração da amostra, isto é, devido à anisotropia existente no filme e à pouca quantidade de material já que a espessura do filme para as concentrações 0,02  $M$  e 0,04  $M$ , quando é depositada somente uma camada, é menor de 100  $nm$  e são quase da mesma espessura, no caso da concentração 0,08  $M$ , como a concentração quadruplica, a espessura aumenta tendo o valor de 530  $nm$ , porém a anisotropia da superfície e a porosidade do filme aumenta segundo foi visto nas imagens de MEV. Os valores do campo de ressonância encontram-se entre 3,09  $kOe$  e 3,14  $kOe$ . Na Tabela 8 são mostrados os valores da espessura, largura de linha ( $\Delta H$ ) e campo de ressonância ( $H_R$ ) para cada uma das concentrações.

Tabela 8 – Valores da espessura, largura de linha ( $\Delta H$ ) e campo de ressonância ( $H_R$ ) para cada amostra com obtidas a partir e sol com diferentes concentrações.

Concentração ( $M$ )	Espessura ( $nm$ )	$\Delta H$ ( $Oe$ )	$H_R$ ( $kOe$ )
0,02	47	316	3,16
0,04	60	375	3,76
0,08	530	327	3,27

Existem alguns fatores que influenciam para que o valor da largura de linha não seja menor. Entre estes fatores encontra-se a rugosidade da superfície, sabe-se que existe uma grande correlação entre a largura de linha obtida e a rugosidade superficial, como também com a deficiência de Ferro do filme [59, 116]. Isto pode-se ver em termos de amortecimento na superfície: a rugosidade ou imperfeição da superfície do filme aumenta a relaxação ferromagnética tal

como o espalhamento de mágnon-fônon. Este amortecimento associado à superfície manifesta-se como um aumento na largura de linha de FMR. A relaxação de transferência de carga, que também é chamada de troca de valência ou relaxação de  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  ocorre em filmes com íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em sítios equivalentes [59, 116]. A análise realizada da difração por raios-X, revelou a existência de uma fase secundária, composta por  $Fe^{2+}$ , que provavelmente se encontra presente na superfície do filme de YIG. Isso sugere a possibilidade de transferência de carga na superfície do filme. Devida essas análises pode-se esperar que se fizermos um tratamento na superfície do filme para reduzir os defeitos de superfície, pode-se esperar um menor amortecimento da superfície e uma redução da largura de linha. Por outro lado, um aumento na espessura do filme poderia diminuir a contribuição do amortecimento associado à superfície, e assim, conduzir a uma redução em  $\Delta H$ .

Os valores das medições de ressonância ferromagnética em função de campo aplicado, para os diferentes filmes de YIG com diferentes espessuras, assim como os ajustes e valores da largura de linha, são mostrados na Figura 49. Os pontos azuis representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste feito para esses espectros utilizando a derivada da Lorentziana (equação 2.8). A largura de linha vai diminuindo com o aumento da espessura do filme, a intensidade e simetria do sinal da ressonância ferromagnética aumenta com o aumento da espessura.

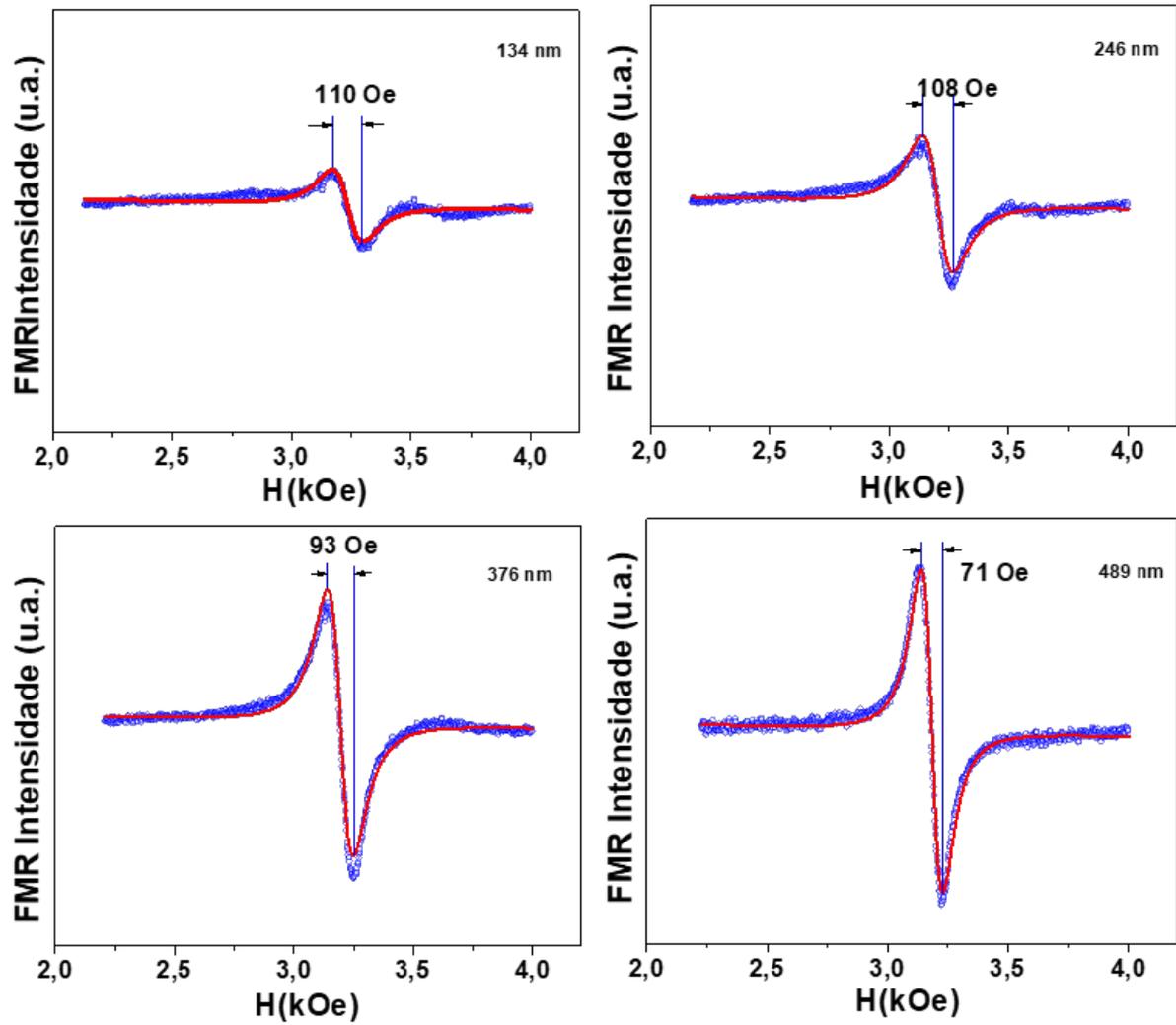
A Tabela 9 mostra os valores de espessura, de  $\Delta H$  assim como do  $H_R$  para cada uma das amostras, é notável como os valores da largura de linha diminuem com o aumento da espessura entanto os valores do campo de ressonância permanecem perto do valor 3,2 *Oe*.

Tabela 9 – Valores de espessura, de  $\Delta H$  e do  $H_R$  para cada uma das espessuras depositadas sobre substrato Si (100) e concentração 0,02 *M*.

Deposições	Espessura (nm)	$\Delta H$ (Oe)	$H_R$ (kOe)
2	134	109	3,23
3	246	110	3,2
4	376	93	3,19
5	489	77	3,18

O maior valor de largura de linha FMR para as amostras com menor espessura 134 *nm* e 246 *nm* pode ser atribuído às imperfeições na superfície do filme como foi visto nas imagens de microscopia Figura 34a) e b). Essas imperfeições contribuem para o relaxamento ferromagnético, o espalhamento mágnon-fônon, o espalhamento de dois mágnon ou o relaxamento da transferência de carga na superfície do filme [59].

Figura 49 – Ressonância ferromagnética para os filmes de YIG com diferentes espessuras, sobre substrato de silício (100) a) 134 nm, b) 246 nm, c) 376 nm, d) 489 nm. Os valores da largura de linha de FMR foram 110 Oe, 108 Oe, 93 Oe e 71 Oe respectivamente.

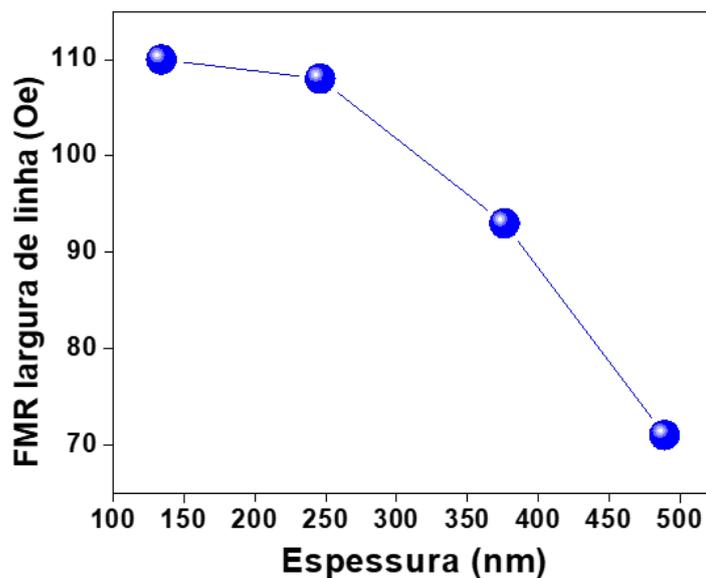


Fonte: Produzido pelo autor

Além disso, o amortecimento relacionado à superfície do filme contribui no amortecimento geral do filme de YIG e se manifesta em mudanças na largura de linha da FMR. A principal contribuição para o relaxamento ferromagnético é associada ao espalhamento de dois mágnon, que ocorre devido à presença de defeitos e a não homogeneidades na amostra, neste caso, é o mecanismo fundamental responsável pelo relaxamento ferromagnético é a rugosidade da superfície do filme segundo pode-se observar nas imagens de MEV [59]. Por outro lado, a razão pela qual isso ocorre é devido à formação de defeitos estruturais, desordem atômica, efeito da tensão de tração e estresse residual induzido pela diferença no CET entre o YIG e Si.

Como é mostrado na Figura 50 a largura de linha da FMR decresce desde 110 Oe, 108 Oe, 93 Oe até 71 Oe segundo a espessura do filme aumenta desde 134 nm, 246 nm, 376 nm até 489 nm respectivamente. Este resultado é esperado porque um aumento na espessura do filme diminui a contribuição do amortecimento relacionado com a superfície, contribuindo com o amortecimento geral do filme. Esta diminuição das imperfeições na superfície pode-se observar nas imagens de microscopia da Figura 34c) e d).

Figura 50 – Variação da largura de linha de FMR para filmes com diferentes espessuras: 134 nm, 246 nm, 376 nm e 489 nm.



Fonte: Produzido pelo autor

Dois resultados importantes são evidentes a partir dos resultados apresentados nas Figuras 49 e 50. Primeiro, os espectros de FMR se encaixam de maneira satisfatória com a função Lorentziana, e segundo os valores de largura de linha de FMR são menores que os reportados para YIG em silício usando métodos de obtenção físicos [22, 117, 118]. Nosso resultado confirma a eficiência do método sol gel para obter filmes de YIG sobre substrato de silício Si com baixa largura de FMR. No entanto, nossos valores ainda são maiores que os obtidos quando o YIG crescido sobre substrato de GGG [11, 13, 119]. A anisotropia dos grãos cristali-

nos orientados aleatoriamente, o tamanho médio de grão e poros na superfície do filme, são as principais causas do aumento da largura de linha de FMR, comparado com os valores obtidos sobre substrato de GGG. Em nosso estudo, esta suposição é apoiada pelas imagens de MEV da seção transversal e da superfície do filme das amostras. As imagens indicam que nossos filmes apresentam pequenos poros e alguns grãos da superfície.

Finalmente, deve-se notar que, embora o valor da largura de linha de FMR de 71  $Oe$  seja menor do que aqueles relatados para filmes YIG obtidos por métodos físicos em substrato de Si, este valor é maior do que o obtido no filme YIG obtido por Peña-Garcia et al.[93]. A razão para isso pode estar relacionada a algumas mudanças feitas durante o processo de síntese do gel. A principal contribuição deste estudo é a possibilidade de controlar as espessuras dos filmes de YIG, combinando o método sol gel e o *spin coating*, além disso, mostramos como a largura de linha diminui com o aumento da espessura.

As curvas de FMR obtidas para os filmes com diferentes espessuras de YIG com concentração 0,06  $M$  e pH entre 4 e 5, depositados sobre substrato de Si (100) são mostradas na Figura 51. A diferença dos resultados obtidos quando foi depositado o sol com concentração de 0,02  $M$ , onde o valor da largura de linha e a simetria da curva aumentam com o aumento da espessura do filme.

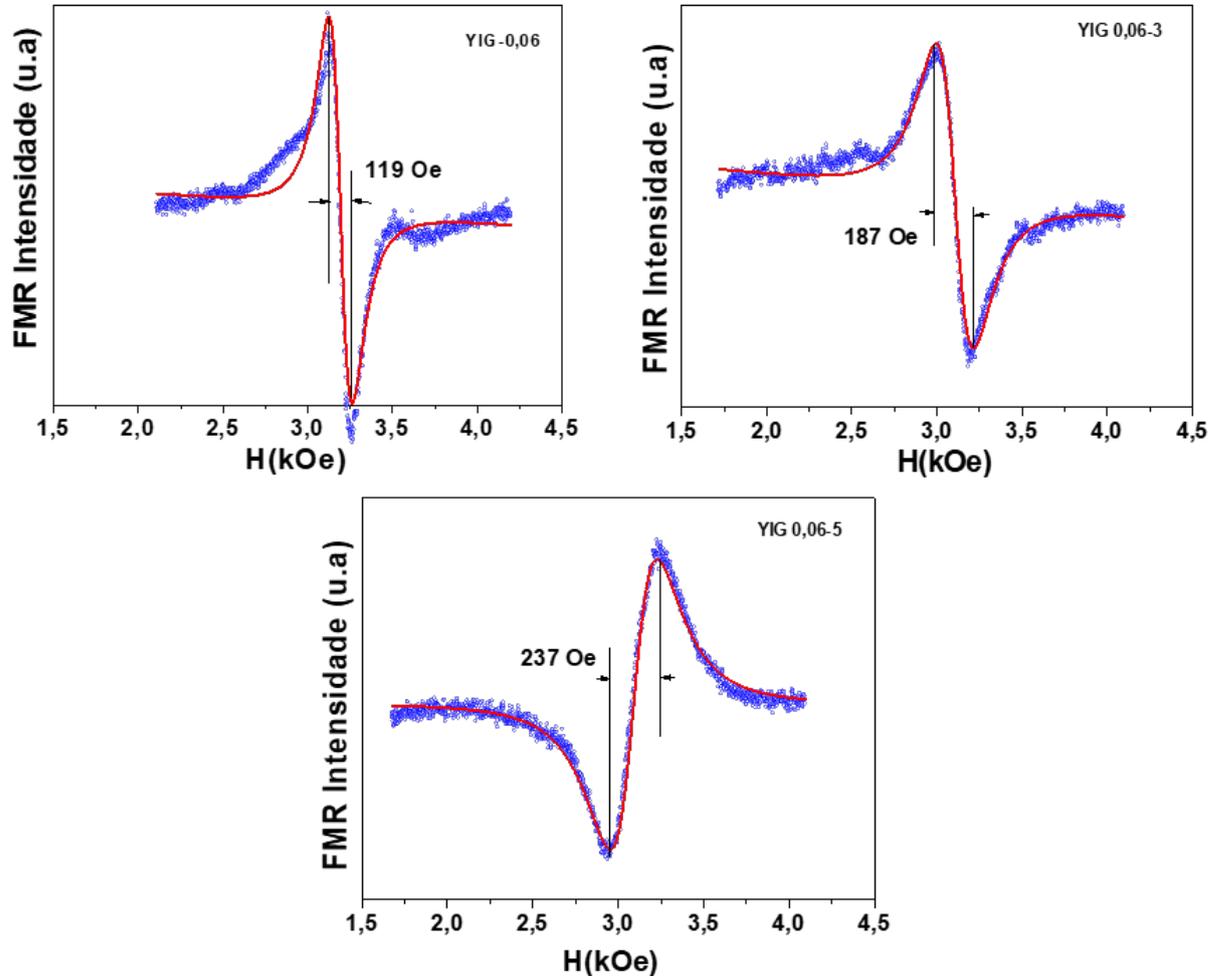
A Tabela 10 mostra os valores de  $\Delta H$  assim como do  $H_R$  para cada uma das amostras, é notável como os valores da largura de linha aumentam com o aumento da espessura entanto os valores do campo de ressonância permanecem perto do valor 3,2  $Oe$ .

Tabela 10 – Valores de  $\Delta H$  assim como do  $H_R$  para cada uma das amostras depositadas sobre substrato Si (100) e concentração 0,06  $M$  para cada deposição.

Deposições	Espessura (nm)	$\Delta H$ (Oe)	$H_R$ (kOe)
1	424	109	3,23
3	594	187	3,20
5	1637	237	3,18

O menor valor de largura de linha de FMR para a amostra obtida com menor espessura 424  $nm$ . O aumento, nos valores da largura de linha de FMR, nas amostras com maior espessura pode ser atribuído às imperfeições na superfície do filme, como foi visto nas imagens de microscopia Figura 36. Essas imperfeições contribuem para o relaxamento ferromagnético, o espalhamento mágnon-fônon, o espalhamento de dois mágnon ou o relaxamento da transferência de carga na superfície do filme [59]. Da análise dos difratogramas por raios-X foi obtido a existência da fase de YIG ortorrômbica nas amostras YIG-0,066-3 (17,5%) e YIG-0,06-5 (30,1%) diminuindo então a fase cúbica do YIG, a existência de duas fases provocam o aumento de

Figura 51 – Ressonância ferromagnética para o filme de YIG depositado sobre substrato de Si (100) com  $pH = 4$  e concentração  $0,06 M$  a) YIG-0,06-1, b) YIG-0,06-3, c) YIG-0,06-5. Os valores da largura de linha de FMR foram  $119 Oe$ ,  $187 Oe$  e  $237 Oe$  respectivamente



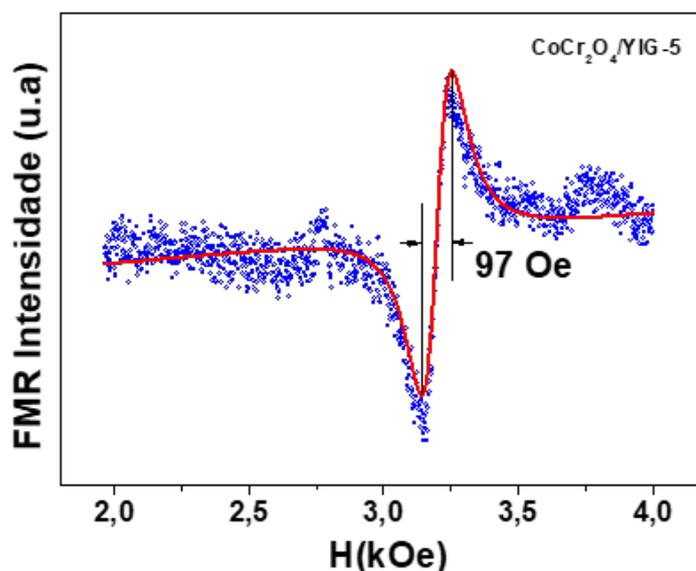
Fonte: Produzido pelo autor

defeitos estruturais na rede, causa pela que aumenta a largura de linha de FMR devido ao espalhamento mágnon-fônon [59]. Nas imagens da secção transversal das amostras Figura 37, podem-se observar poros e formações de capas as quais na amostra com maior espessura estão deslocadas, um aumento da rugosidade da superfície também é observado nas imagens de MEV. Sparks[59] desenvolveram uma teoria para o espalhamento de dois mágnons, que explicaria o aumento da largura de linha devido à presença de rugosidades.

Os valores das medições de ressonância ferromagnética em função de campo aplicado, quando foi depositado uma camada de cromita de cobalto  $CoCr_2O_4$  primeiramente sobre o substrato de silício e depois a maior espessura de YIG, assim como os ajustes e valores da largura de linha, são mostrados na Figura 52. O valor do  $\Delta H$  foi  $97 Oe$ , valor maior que o obtido quando foi depositada a mesma espessura sobre o substrato de sício diretamente. A anisotropia

dos grãos cristalinos orientados aleatoriamente, o tamanho médio de grão e poros na superfície do filme, são as principais causas do aumento da largura de linha de FMR. Em nosso estudo, esta suposição é apoiada pelas imagens de MEV da superfície do filme da amostra. As imagens indicam que nossos filmes apresentam pequenos poros e alguns grãos na superfície. A principal contribuição para o relaxamento ferromagnético é associada ao espalhamento de dois mágnon, que ocorre devido à presença de defeitos e a não homogeneidade nas amostras, neste caso, é o mecanismo fundamental responsável pelo relaxamento ferromagnético é a rugosidade da superfície do filme segundo pode-se observar nas imagens de MEV[59].

Figura 52 – Ressonância ferromagnética para o filme de YIG sobre uma camada de cromita de cobalto, depositado em substrato de Si (100). O valor da largura de linha de FMR é 97 Oe.



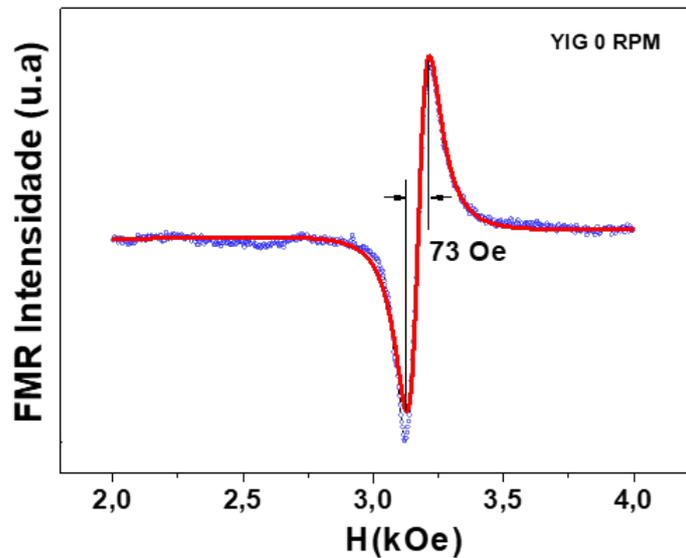
Fonte: Produzido pelo autor

Nossos valores obtidos de largura de linha 97 Oe são superiores aos obtidos por Zheng et al.[22], trabalho onde foram obtidos valores de largura de linha de 179 Oe utilizando um *buffer* de  $CeO_2/YSZ$  e 171 Oe quando depositaram o *buffer* com duas camadas uma de  $CeO_2/YSZ$  e uma camada simples de LT YIG, as deposições deste trabalho foram realizadas por PLD. Guo et al.[24], pelo método DSQ, depositam YIG sobre substrato de Si (100) utilizando *buffer* de  $SiO_2$  e a largura de linha obtida foi 220 Oe.

Os valores das medições de ressonância ferromagnética em função de campo aplicado, para a amostra quando foi variado o método de deposição, YIG-0 RPM, assim como os ajustes e valores da largura de linha, são mostrados na Figura 53. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste. Uma curva bem simétrica e intensa foi obtida, a largura de linha tem um valor de 73 Oe o valor do campo de ressonância  $H_R$  é 3,17 kOe. Este valor da largura de linha é muito similar que o valor obtido quando foram realizadas 5 deposi-

ções do material (71 Oe). Isto faz pensar que o método de deposição influencia na qualidade das propriedades magnéticas do filme final.

Figura 53 – Ressonância ferromagnética para o filme de YIG depositado em substrato de Si (100) com velocidade de giro no *spin coating* de 0 RPM. O valor da largura de linha de FMR é 73 Oe.



Fonte: Produzido pelo autor

O aumento do valor da largura de linha de FMR da amostra YIG-0RPM comparado com a amostra YIG-5 deve-se a anisotropia dos grãos cristalinos orientados aleatoriamente e a existência de poros e grãos na superfície do filme. Esta suposição é corroborada pelas imagens de MEV das amostras, as quais apresentam maior porosidade e rugosidade comparada com as imagens da amostra YIG-5. A principal contribuição para o relaxamento ferromagnético é associada ao espalhamento de dois mágnon que explica o aumento da largura de linha devido a rugosidade na superfície do filme [59].

Em resumo, o aumento da largura de linha observada no espectro FMR, comparado aos valores obtidos por métodos como deposição por laser pulsado ou *magnetron sputtering*, pode ser associado aos processos de espalhamento de dois mágnon: i) à anisotropia dos grãos cristalinos orientados aleatoriamente e ii) aos poros, granulométrica, distribuição de tamanho de grão e componentes residuais da segunda fase [108, 120].

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado o método sol gel, como uma alternativa econômica, para sintetizar YIG em forma de filmes finos sobre substrato de silício Si (100) com baixa largura de linha de FMR.

Das análises estruturais, morfológico, propriedades magnéticas e amortecimento da ressonância ferromagnética, das amostras obtidas para diferentes concentrações, determinou-se que a concentração ótima para a obtenção dos filmes finos de YIG é 0,02 M.

Utilizando o método sol gel, combinado com a deposição por *spin coating*, foi possível obter filmes de YIG sobre substrato de silício Si (100) e controlar a espessura destes filmes. Das análises por difração de raios-X dos filmes obtidos variando a espessura sobre substrato Si (100) mostrou a formação unicamente da fase cúbica do YIG em todas as amostras. A morfologia das superfícies dos filmes é homogênea, com pequenos poros distribuídos uniformemente os quais diminuem com o aumento da espessura do filme. O menor valor da largura de linha de FMR 71 Oe foi obtido para a amostra com espessura de 489 nm.

O aumento do valor do pH do sol, para valores superiores a 4, favorece a formação da fase ortorrômbica do YIG. A análise dos padrões de raios-X das amostras obtidas com um valor de pH entre 4 e 5 mostram um aumento na percentagem da fase ortorrômbica do YIG. As imagens de microscopia revelaram a formação de capas deslocadas com o aumento da espessura destes filmes. A largura de linha de FMR aumenta com o aumento da espessura destes filmes. O valor mais baixo do amortecimento, para as amostras com pH entre 4 e 5, foi 119 Oe.

A deposição do *buffer* de cromita de cobalto pode melhorar a formação estrutural dos filmes de YIG sobre substrato de Si (100). A análise das reflexões por raios-X mostra a obtenção da fase cúbica do YIG com aumento na intensidade dos picos. A morfologia da superfície da amostra revelou a formação de ilhas na superfície. Não obstante o valor da largura de linha de FMR 97 Oe foi superior quando comparado ao obtido com o filme de espessura 489nm (71Oe).

Finalmente controlar o método de deposição pode ser uma alternativa para obter filmes de YIG com baixo amortecimento. O filme obtido com 0 rpm de giro no *spin coating* revelou a fase cúbica do YIG, os valores da coercividade foi 14,22 Oe e a largura de linha de FMR foi 76 Oe muito similar à obtida para o filme de 489 nm de espessura.

Dois resultados importantes são evidentes a partir dos resultados obtidos. Primeiro, os espectros de FMR se encaixam de maneira satisfatória com a função Lorentziana, e segundo os valores de largura de linha de FMR são menores que os reportados para YIG em silício usando métodos físicos de obtenção. Nosso resultado confirma a eficiência do método sol gel para obter filmes de YIG sobre substrato de silício Si com baixa largura de FMR. No entanto, nossos valores ainda são maiores que os obtidos quando o YIG crescido sobre substrato de GGG. A

anisotropia dos grãos cristalinos orientados aleatoriamente, o tamanho médio de grão e poros na superfície do filme, são a principal causa do aumento da largura de linha de FMR, comparado com os valores obtidos sobre substrato de GGG. Em nosso estudo, esta suposição é apoiada pelas imagens de MEV da seção transversal e da superfície do filme das amostras. As imagens indicam que nossos filmes apresentam pequenos poros e alguns grãos da superfície.

## 6 PERSPECTIVAS

Objetivo central deste trabalho foi obter filmes de YIG sobre substrato de Si (100) utilizando o método sol gel combinado com a deposição por *spin coating*. O objetivo foi alcançado, mas ainda precisamos melhorar os valores de largura de linha obtidos, por isso propomos aperfeiçoar o domínio do método sol gel mediante:

1. O estudo da influência da velocidade de giro do *spin coating* na qualidade e espessura dos filmes de YIG sobre Si (100).
2. Controle da taxa de aquecimento no tratamento térmico na síntese das amostras.
3. Estudar a influência da espessura do *buffer* de cromita de cobalto nos valores de largura de linha de FMR.
4. Planejamento fatorial.

## REFERÊNCIAS

- 1 STAMPS, R. L. et al. The 2014 magnetism roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 47, n. 33, p. 333001, 2014.
- 2 KELLY, O. d'Allivy et al. Inverse spin hall effect in nanometer-thick yttrium iron garnet/pt system. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 103, n. 8, p. 082408, aug 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1063/1.4819157>>.
- 3 XU, H. et al. Magnetic properties of bi-doped  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles. *Current Applied Physics*, v. 8, n. 1, p. 1 – 5, 2008. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173907000363>>.
- 4 KHANRA, S. et al. Structural and magnetic studies of  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 369, p. 14–22, 2014.
- 5 NAIK, S.; SALKER, A. Variation in the magnetic moment of indium doped  $\text{CeO}_2\cdot\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  garnet relative to the site inversion. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 600, p. 137–145, 2014.
- 6 NAZLAN, R. et al. Indium-substitution and indium-less case effects on structural and magnetic properties of yttrium-iron garnet. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 85, p. 1–12, 2015.
- 7 GILLES, M.; GELLER, S. Magnetic and crystallographic properties of substituted yttrium-iron garnet,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ). *Physical Review*, APS, v. 110, n. 1, p. 73, 1958.
- 8 WINKLER, G. Magnetic garnets, *Vieweg & Sohn, Braunschweig*, 1981.
- 9 WU, M.; HOFFMANN, A. *Recent advances in magnetic insulators-from spintronics to microwave applications*. [S.l.]: Academic Press, 2013. v. 64.
- 10 HARRIS, A. B. Spin-wave spectra of yttrium and gadolinium iron garnet. *Physical Review*, APS, v. 132, n. 6, p. 2398, 1963.
- 11 KAJIWARA, Y. et al. Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 464, n. 7286, p. 262, 2010.
- 12 KUREBAYASHI, H. et al. Controlled enhancement of spin-current emission by three-magnon splitting. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 9, p. 660, 2011.
- 13 HEINRICH, B. et al. Spin pumping at the magnetic insulator (yig)/normal metal (au) interfaces. *Physical review letters*, APS, v. 107, n. 6, p. 066604, 2011.
- 14 DELGADO, A. et al. Combining the sol gel method and spin coating to obtain YIG films with low FMR linewidth on silicon (100) substrate. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 2, p. 026419, feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaaff8>>.
- 15 SLONCZEWSKI, J. C. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 159, n. 1-2, p. L1–L7, 1996.

- 16 BRATAAS, A.; KENT, A. D.; OHNO, H. Current-induced torques in magnetic materials. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 5, p. 372, 2012.
- 17 HIROHATA, A.; TAKANASHI, K. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 47, n. 19, p. 193001, 2014.
- 18 JUNGWIRTH, T.; WUNDERLICH, J.; OLEJNÍK, K. Spin hall effect devices. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 5, p. 382, 2012.
- 19 XIA, W. et al. Investigation of magnetic structure and magnetization process of yttrium iron garnet film by lorentz microscopy and electron holography. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 108, n. 12, p. 123919, 2010.
- 20 YU, H. et al. Magnetic thin-film insulator with ultra-low spin wave damping for coherent nanomagnonics. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, p. 6848, 2014.
- 21 MA, R. et al. The room temperature deposition of high-quality epitaxial yttrium iron garnet thin film via rf sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 708, p. 213–219, 2017.
- 22 ZHENG, H. et al. Preparation of low ferromagnetic resonance linewidth yttrium iron garnet films on silicon substrate. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 307, p. 661–664, 2014.
- 23 KANG, Y.-M. et al. Magnetic properties of  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  thin films prepared by the post annealing of amorphous films deposited by rf-magnetron sputtering. *Journal of applied physics*, AIP, v. 97, n. 10, p. 10A319, 2005.
- 24 GUO, X. et al. Growth and characterization of yttrium iron garnet films on si substrates by chemical solution deposition (csd) technique. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 671, p. 234–237, 2016.
- 25 SHAIBOUB, R. et al. The physical properties of erbium-doped yttrium iron garnet films prepared by sol-gel method. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corp., v. 2012, p. 2, 2012.
- 26 OWENS, G. J. et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 77, p. 1–79, 2016.
- 27 HU, J. et al. In vitro degradation of az31 magnesium alloy coated with nano  $\text{TiO}_2$  film by sol-gel method. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 21, p. 8772–8777, 2011.
- 28 ZHANG, Y. et al. Composite coating prepared by micro-arc oxidation followed by sol-gel process and in vitro degradation properties. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 258, n. 7, p. 2939–2943, 2012.
- 29 BERTAUT, F. F. bertaut and f. forrat, compt. rend. 242, 382 (1956). *Compt. rend.*, v. 242, p. 382, 1956.
- 30 GELLER, S.; GILLES, M. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet,  $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ . *Journal of Physics and Chemistry of solids*, Elsevier, v. 3, n. 1-2, p. 30–36, 1957.
- 31 WIGEN, P.; MCMICHAEL, R.; JAYAPRAKASH, C. Route to chaos in the magnetic garnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 84, n. 3, p. 237–246, 1990.

- 32 FECHINE, P. *Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas GdIGxYIG1-x e suas aplicações em componentes de microondas*. Tese (Doutorado) — doctorate thesis, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.
- 33 CULLITY, B. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: USA: Addison-Wesley Pub. Co., 1972.
- 34 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8.
- 35 BERTOTTI, G. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. [S.l.]: Academic press, 1998.
- 36 AHARONI, A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. [S.l.]: Clarendon Press, 2000. v. 109.
- 37 GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- 38 KRONMÜLLER, H. General micromagnetic theory. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley Online Library, 2007.
- 39 GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. *São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo*, 2009.
- 40 ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 20, n. 9, p. 789–834, 2009.
- 41 ARKAD'EV, V. Absorption of electric waves in parallel wires. *J. Russian Soc. Phys. Chem.*, v. 44, p. 165, 1912.
- 42 DORFMAN, Y. G. On the mechanics of magnetic phenomena *z. Phys*, v. 17, p. 98, 1923.
- 43 ZAVOISKY, E. Spin magnetic resonance in the decimetre-wave region. *J. Phys. USSR*, v. 10, p. 197–198, 1946.
- 44 GRIFFITHS, J. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 158, n. 4019, p. 670, 1946.
- 45 HAAR, D. T. *Collected papers of LD Landau*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- 46 REZENDE, S. M. Magnetismo e materiais magnéticos no brasil. *Editora Local*, 1998.
- 47 REZENDE, S.; AZEVEDO, A. Self-oscillations in spin-wave instabilities. *Physical Review B*, APS, v. 45, n. 18, p. 10387, 1992.
- 48 WANG, X. et al. A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 548, p. 34–39, 2013.
- 49 STANCIL, D.; PRABHAKAR, A. Spin waves: Theory and applications—springer. *New York*, 2009.
- 50 GILBERT, T. A lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field. *Phys. Rev.*, v. 100, p. 1243, 1955.

- 51 MALLINSON, J. On damped gyromagnetic precession. *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 23, n. 4, p. 2003–2004, 1987.
- 52 MAKSYMOW, I. S.; KOSTYLEV, M. Broadband stripline ferromagnetic resonance spectroscopy of ferromagnetic films, multilayers and nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 69, p. 253–293, 2015.
- 53 PORTIS, A. Electronic structure of f centers: Saturation of the electron spin resonance. *Physical Review*, APS, v. 91, n. 5, p. 1071, 1953.
- 54 WEGER, M. Passage effects in paramagnetic resonance experiments. *Bell Labs Technical Journal*, Wiley Online Library, v. 39, n. 4, p. 1013–1112, 1960.
- 55 GILLES, M. *Ferromagnetic Materials: A handbook of the preparation of magnetically ordered substances*, EP Wohlfarth. [S.l.]: North-Holland, Amsterdam, 1980.
- 56 LAX, B.; BUTTON, K. J. Microwave ferrites and ferrimagnetics. McGraw-Hill, 1962.
- 57 PRINCE, E. Neutron diffraction measurements on yttrium-iron and yttrium-aluminum garnets. In: MUNKSGAARD INT PUBL LTD 35 NORRE SOGADE, PO BOX 2148, DK-1016 COPENHAGEN, DENMARK. *Acta Crystallographica*. [S.l.], 1957. v. 10, n. 12, p. 787–788.
- 58 ALGRA, H.; HANSEN, P. Temperature dependence of the saturation magnetization of ion-implanted yig films. *Applied Physics A*, Springer, v. 29, n. 2, p. 83–86, 1982.
- 59 SPARKS, M. *Ferromagnetic-relaxation theory*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1964.
- 60 GUREVICH, A. G.; MELKOV, G. A. *Magnetization oscillations and waves*. [S.l.]: CRC press, 1996.
- 61 SONG, Y.-Y.; KALARICKAL, S.; PATTON, C. E. Optimized pulsed laser deposited barium ferrite thin films with narrow ferromagnetic resonance linewidths. *Journal of applied physics*, AIP, v. 94, n. 8, p. 5103–5110, 2003.
- 62 CELINSKI, Z.; HEINRICH, B. Ferromagnetic resonance linewidth of fe ultrathin films grown on a bcc cu substrate. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 70, n. 10, p. 5935–5937, 1991.
- 63 KALARICKAL, S. S. et al. Ferromagnetic resonance linewidth in metallic thin films: Comparison of measurement methods. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 99, n. 9, p. 093909, 2006.
- 64 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.
- 65 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=4794](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4794)>.
- 66 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. [S.l.]: Academic press, 2013.
- 67 FLORY, P. Introductory lecture. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, Royal Society of Chemistry, v. 57, p. 7–18, 1974.
- 68 PIERRE, A. C. Introduction aux procédés sol-gel. *Project forceram*, Ed. Septima Paris, 1992.

- 69 ILER, R. K. The chemistry of silica. 1979. *Ed. J. Wiley and Sons, New York, 1979.*
- 70 MEAKIN, P. Models for colloidal aggregation. *Annual Review of Physical Chemistry, Annual Reviews* 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 39, n. 1, p. 237–267, 1988.
- 71 VOLD, M. J. Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension. *Journal of Colloid Science, Elsevier*, v. 18, n. 7, p. 684–695, 1963.
- 72 SUTHERLAND, D. N. A theoretical model of floc structure. *Journal of Colloid and Interface Science, Elsevier*, v. 25, n. 3, p. 373–380, 1967.
- 73 EDEN, M. *A two-dimensional growth process*. [S.l.: s.n.], 1961. v. 4. 223–239 p.
- 74 LIN, M. et al. Universality in colloid aggregation. *Nature, Nature Publishing Group*, v. 339, n. 6223, p. 360, 1989.
- 75 MO, S.-D.; CHING, W. Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the mgal<sub>2</sub>o<sub>4</sub> system. *Physical Review B, APS*, v. 54, n. 23, p. 16555, 1996.
- 76 SOSMAN, L. et al. Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com ni<sup>2+</sup> (photoluminescence of polycrystalline samples of magnesium gallate doped with ni<sup>2+</sup>). *Cerâmica, Directory of Open Access Journals*, v. 52, n. 322, p. 200–204, 2006.
- 77 WEITZ, D.; OLIVERIA, M. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical Review Letters, APS*, v. 52, n. 16, p. 1433, 1984.
- 78 SÁNCHEZ, F. et al. Self-organization in complex oxide thin films: from 2d to 0d nanostructures of sr<sub>2</sub>uo<sub>3</sub> and cocr<sub>2</sub>o<sub>4</sub>. *Nanotechnology, IOP Publishing*, v. 16, n. 5, p. S190, 2005.
- 79 ISHAK, W. S. Magnetostatic wave technology: A review. *Proceedings of the IEEE, IEEE*, v. 76, n. 2, p. 171–187, 1988.
- 80 KIM, H. et al. Ce-substituted yig films grown by pulsed laser deposition for magneto-optic waveguide devices. *IEEE transactions on magnetics, IEEE*, v. 35, n. 5, p. 3163–3165, 1999.
- 81 REHSPRINGER, J.-L. et al. Characterisation of bismuth-doped yttrium iron garnet layers prepared by sol–gel process. *Journal of magnetism and magnetic materials, Elsevier*, v. 211, n. 1-3, p. 291–295, 2000.
- 82 KUMAR, N. et al. Magnetic properties of pulsed laser ablated yig thin films on different substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier*, v. 272, p. E899–E900, 2004.
- 83 SHAIBOUB, R. E.; ABDULLAH, M.; ABDULHADE, F. W. Annealing effect on the microstructural and magnetic properties of er<sub>2</sub>. 5y<sub>0</sub>. 5fe<sub>5</sub>o<sub>12</sub> films prepared by sol-gel method. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, v. 6, n. 2, 2010.
- 84 PLUCINSKI, K.; BRIK, M. Photoinduced features of y<sub>3</sub>fe<sub>5</sub> o<sub>12</sub> nanocrystalline films. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Elsevier*, v. 44, n. 2, p. 435–439, 2011.
- 85 LU, L. et al. Control of ferromagnetic relaxation in magnetic thin films through thermally induced interfacial spin transfer. *Physical review letters, APS*, v. 108, n. 25, p. 257202, 2012.

- 86 SUN, Y. et al. Growth and ferromagnetic resonance properties of nanometer-thick yttrium iron garnet films. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 101, n. 15, p. 152405, 2012.
- 87 MANUILOV, S.; GRÜNBERG, P. Single-ion model of the surface anisotropy in yig films: Axial d fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 340, p. 32–37, 2013.
- 88 ÖZTÜRK, Y. et al. Structural and magnetic properties of cerium-doped yttrium-iron garnet thin films prepared on different substrates using the sol-gel process. *Materiali in tehnologije*, v. 47, n. 1, p. 59–63, 2013.
- 89 IBRAHIM, N.; ARSAD, A. Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 401, p. 572–578, 2016.
- 90 ARSAD, A.; IBRAHIM, N. The effect of ce doping on the structure, surface morphology and magnetic properties of dy doped-yttrium iron garnet films prepared by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 410, p. 128–136, 2016.
- 91 ALDBEA, F. W.; IBRAHIM, N.; YAHYA, M. Effect of adding aluminum ion on the structural, optical, electrical and magnetic properties of terbium doped yttrium iron garnet nanoparticles films prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 321, p. 150–157, 2014.
- 92 GALSTYAN, O. et al. Effect of pre-crystallization on the preparation of thick bi-yig films by the metal-organic decomposition method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 366, p. 24–27, 2014.
- 93 PEÑA-GARCIA, R. et al. Yig films with low magnetic damping obtained by solgel on silicon (100). *Materials Letters*, Elsevier, v. 161, p. 384–386, 2015.
- 94 LI, S. et al. Synthesis and anomalous magnetic properties of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  nanocrystallites with lattice distortion. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 305, n. 2, p. 448–451, 2006.
- 95 MORA, N. D. Apostila de materiais elétricos. *Universidade estadual do oeste do Paraná-Unioeste. Foz do iguaçu*, 2010.
- 96 MERZ, W. J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric bati o 3 single crystals. *Physical Review*, APS, v. 95, n. 3, p. 690, 1954.
- 97 TAKAYAMA, T.; MATSUMOTO, Y. *Advances in X-Ray Analysis, Vol. 33, edited by CS Barrett*. [S.l.]: Plenum Press, New York, 1990.
- 98 KNOLL, M. Aufladepotential und sekundäremission elektronenstrahlter körper. *Zeitschrift für technische Physik*, v. 16, p. 467–475, 1935.
- 99 REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy, Vol. 45 of Springer Series in Optical Sciences*. [S.l.]: Springer-Verlag, New York, 1985.
- 100 GOLDSTEIN, J. I. et al. Electron optics. In: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. [S.l.]: Springer, 1992. p. 21–68.
- 101 MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. *Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina*, 2005.

- 102 YUE, Z. et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of ph value of solution. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 270, n. 1-2, p. 216–223, 2004.
- 103 KINSMAN, K. M. et al. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (yag: Cr) phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 77, n. 11, p. 2866–2872, 1994.
- 104 KHARE, A. et al. Resonance photoemission studies of (111) oriented ceo<sub>2</sub> thin film grown on si (100) substrate by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 108, n. 10, p. 103712, 2010.
- 105 MA, X. Comparison on the crystallization characteristics of sol–gel derived (bidy) 3fe<sub>5</sub>o<sub>12</sub> garnet film and powder. *Materials Letters*, Elsevier, v. 43, n. 4, p. 170–173, 2000.
- 106 VAJARGAH, S. H.; HOSSEINI, H. M.; NEMATI, Z. Preparation and characterization of yttrium iron garnet (yig) nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gel. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 430, n. 1-2, p. 339–343, 2007.
- 107 VAJARGAH, S. H.; HOSSEINI, H. M.; NEMATI, Z. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol–gel combustion process: The influence of ph of precursor solution. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 129, n. 1-3, p. 211–215, 2006.
- 108 YARICI, I. et al. Effect of ph and annealing temperature on the structural and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet powders produced by the sol-gel method. *Materials Science-Poland*, De Gruyter, v. 34, n. 2, p. 362–367, 2016.
- 109 AHN, Y.; HAN, M.; KIM, C. Synthesis of yttrium iron garnet precursor particles by homogeneous precipitation. *Journal of materials science*, Springer, v. 31, n. 16, p. 4233–4240, 1996.
- 110 JACOB, K.; RAJITHA, G. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of yfe<sub>3</sub>, yfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> and y<sub>3</sub>fe<sub>5</sub>o<sub>12</sub>. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 224, p. 32–40, 2012.
- 111 CHEN, Y. et al. Realization of hexagonal barium ferrite thick films on si substrates using a screen printing technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 41, n. 9, p. 095006, 2008.
- 112 KANG, Y.-M.; ULYANOV, A. N.; YOO, S.-I. Fmr linewidths of yig films fabricated by ex situ post-annealing of amorphous films deposited by rf magnetron sputtering. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 204, n. 3, p. 763–767, 2007.
- 113 KVAM, E.; NAMAVAR, F. Reduced dislocation density in ge/si epilayers. *Applied physics letters*, AIP, v. 58, n. 21, p. 2357–2359, 1991.
- 114 ZHAO, M.; HANSSON, G.; NI, W.-X. Strain relaxation of thin si 0.6 ge 0.4 grown with low-temperature buffers by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 105, n. 6, p. 063502, 2009.
- 115 GUO, Q. et al. Low-temperature buffer layer effects on the quality of znte epilayers grown on sapphire substrates. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 107, n. 12, p. 123525, 2010.
- 116 GARCIA, R. R. P. *Propriedades magnéticas e estruturais do composto Y<sub>3</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>*. Tese (Doutorado), 2017.

- 117 ZHENG, H. et al. Preparation of two-dimensional yttrium iron garnet magnonic crystal on porous silicon substrate. *Materials Letters*, Elsevier, v. 123, p. 181–183, 2014.
- 118 KANG, Y.; WEE, S. Y.-m. kang, s.-h. wee, s.-i. baik, s.-g. min, s.-c. yu, s.-h. moon, y.-w. kim, and s.-i. yoo, j. appl. phys. 97, 10a319 (2005). *J. Appl. Phys.*, v. 97, p. 10A319, 2005.
- 119 VAN, P. C. et al. Effect of annealing temperature on surface morphology and ultralow ferromagnetic resonance linewidth of yttrium iron garnet thin film grown by rf sputtering. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 435, p. 377–383, 2018.
- 120 NAZAROV, A. V. et al. Near theoretical microwave loss in hot isostatic pressed (hipped) polycrystalline yttrium iron garnet. *Journal of applied physics*, AIP, v. 94, n. 11, p. 7227–7234, 2003.

## ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

### Artigos científicos relacionados com o projeto:

- A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, R. Peña-Garcia. Combining the sol gel method and spin coating to obtain YIG films with low FMR linewidth on silicon (100) substrate. *Materials Research Express*, v. 5, p. 026419, **2018**.

### Artigos de colaboração:

- Y. Guerra, R. Peña-Garcia, A. Delgado, E. Padrón-Hernández. Magnetic configurations and switching processes in cobalt ferromagnetic hollow nanospheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 445003, **2017**.
- Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, D. Wilson, R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, J Pérez de la Cruz. Anomalous ferromagnetic response in  $Na_2Ti_3O_7$  nanopowder obtained by the sonochemical method. *Materials Research Express*, vol. 4, p. 045010, **2017**.
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, G. Duarte, L. A. P. Gonçalves, E. Padrón Hernández. The synthesis of single-phase YIG doped zinc and some structural and magnetic properties. *Materials Research Express*, v. 4, p. 016103, **2017**.
- Y. Guerra, J. L. Gomes, R. Peña-Garcia, A. Delgado, B. V. M. Farias, G. P. Fuentes, L. A. P. Gonçalves, E. Padrón-Hernández. Micromagnetic simulation in hexagonal arrays of nanosized hollow Ni spheres. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 52, p. 1-6, **2016**.
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padrón-Hernández. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science (Print)*, v. 213, p. 2485-2491, **2016**.
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón- Hernández. Yig Films With Low Magnetic Damping Obtained By Solgel On Silicon (100). *Materials Letters (General ed.)*, v. 161, p. 384-386, **2015**.

**Apresentação de trabalhos em eventos científicos:**

- A. Delgado; R. Peña ; Yuset Guerra Dávila ; GONCALVES, L. A. P. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . Synthesis and characterization of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by sol-gel method. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padrón-Hernández. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles, **2016**. (Congresso).
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, G. Duarte, L. A. P. Gonçalves, E. Padrón-Hernández. The Bloch's law for studying the magnetic properties of Zndoped YIG nanoparticles, **2016**. (Simpósio).
- Y. Guerra, J. L. Gomez, R. Pena-Garcia, A. Delgado, F. Revoredo, I. F. G. Martins, L. A. P. Goncalves, E. Padrón-Hernandez. The role of exchange interaction in 2D ordered arrays of cobalt hollow-spheres. XV Brazilian MRS Meeting, **2016**, Campinas.
- Y. Guerra, R. Peña-Garcia, A. Delgado, J. L. Gomez, I. F. G. Martins, L. A. P. Goncalves, E. Padrón-Hernández. Micromagnetic simulation in 2D hexagonal arrays of cobalt hollow-spheres. 22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **2016**, Natal.
- Y. Guerra, R. Peña-Garcia, A. Delgado, P. Fuentes, B. Veríssimo, E. Padrón-Hernández. Thickness effects in the properties of hexagonal array of nanosized Ni hollow-spheres. XVI Brazil MRS Meeting, **2015**, Rio de Janeiro.
- R. Peña-Garcia,A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, I. L. Silva, E. PadrónHernández. Effect of Zinc addition on the structure and magnetic properties of yttrium iron garnet, **2015**. (Simpósio).
- R. Peña-Garcia, B. V. M. Farias, R. Dominguez, Y. Guerra, A. Delgado, F. Barbosa, E. Padrón-Hernández. Growth by sol gel and ferromagnetic resonance of yttrium iron garnet thin films, **2015**. (Congresso).
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, R. Dominguez, B. V. M. Farias, E. Padrón-Hernández. Obtaining YIG films with low damping using the sol gel method, **2015**. (Congresso).
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, A. Galembeck, E. Padrón-Hernández. Magnetic properties of thin films of yttrium iron garnet produced by sol gel, **2014**. (Congresso).

**Prêmios:**

- Thickness effects in the properties of hexagonal array of nanosized Ni hollow-spheres (Prize of best Work of the symposium D), XIV Brazilian MRS. Meeting, in Rio de Janeiro-RJ, **2015**.
- The Bloch's law for studying the magnetic properties of Zn-doped YIG nanoparticles (Best Work of Symposium C), XV Brazilian MRS Meeting, Campinas-SP, **2016**.