



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

LILIAN KÁSSIA CAVALCANTE DA SILVA DE ASSIS

**PREPARAÇÃO DE FILME DE GRANADA DE ÍTRIO E FERRO SOBRE
SUBSTRATO DE SILÍCIO (100)**

Recife

2021

LILIAN KÁSSIA CAVALCANTE DA SILVA DE ASSIS

**PREPARAÇÃO DE FILME DE GRANADA DE ÍTRIO E FERRO SOBRE
SUBSTRATO DE SILÍCIO (100)**

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

Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández.

Coorientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Mônica Uchôa, CRB4-1010

A848p Assis, Lilian Kássia Cavalcante da Silva de.
Preparação de filme de granada de ítrio e ferro sobre substrato de silício
(100) / Lilian Kássia Cavalcante da Silva de Assis. – 2021.
111 f.: il.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Cln.
Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais. Recife, 2021.
Inclui referências.

1. Filmes finos. 2. Método MOD. 3. Método sol-gel. 4. Limpeza crítica
RCA. 5. Granada de ferro e ítrio. I. Hernández, Eduardo Padrón
(Orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 10

LILIAN KÁSSIA CAVALCANTE DA SILVA DE ASSIS

**PREPARAÇÃO DE FILME DE GRANADA DE ÍTRIO E FERRO
SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100)**

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

Aprovada em: 15/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. André Galembeck (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Ângelo Peixoto da Costa (Examinador Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, ao bom Pai Celeste, que me permitiu ter saúde e discernimento para desenvolver este trabalho. Por me proteger e me guiar sempre, mesmo quando não me sinto merecedora.

A meus pais que, desde muito pequena, se esforçaram para que eu tivesse uma boa base educacional e me ensinaram valores pessoais que jamais esquecerei. Agrego também minha gratidão aos meus avós e sogros, que sempre me forneceram apoio e torcida para que meus sonhos pudessem ser realizados.

Ao meu amado esposo que, desde sempre, com muita paciência, tem me ajudado e me incentivado a continuar e jamais desistir. Que incansavelmente, me dá apoio e me ensina o verdadeiro significado do companheirismo.

Ao professor Eduardo Padrón, meu orientador, na qual sou imensamente grata por ter acreditado em meu potencial, desde o primeiro momento. Por não me negar apoio e orientação, mesmo quando as circunstâncias não são favoráveis; por seu positivismo inabalável.

Ao professor André Galembeck, por gentilmente por ter me aceito em seu laboratório e que pacientemente me orientou em momentos em que, para mim, a química parecia tão abstrata.

Gratidão também a todos os integrantes que compõem o grupo MesoMag, por terem me acolhido e terem me feito sentir em casa. Aos amigos do grupo CHICO: Clara, Mônica e Lucas, meu muito obrigada por tudo! Aos amigos dos departamentos de Física e Química Fundamental: Manoel, Yuri, Avisheck, Laurerthan, Tarcylla e Aldebarã, muito obrigada pelo conhecimento compartilhado.

Aos docentes, pesquisadores, técnicos e funcionários dos departamentos de Física e Química Fundamental que de alguma forma puderam contribuir com a minha formação e concretização deste trabalho. Não poderia esquecer também de enfatizar minha gratidão a secretária da PG de Ciência de Materiais, Ingrid Vanessa, que sempre se mostrou disposta e pronta a ajudar.

A FACEPE e a Universidade Federal de Pernambuco que nos forneceu os meios para que este trabalho pudesse ser executado e continuasse em execução.

RESUMO

O presente trabalho visa obter as condições ideais para obtenção de filmes de granada de ferro e ítrio (YIG), sobre substrato de silício, utilizando rota química. Tendo em vista as grandes diferenças estruturais existentes entre o YIG e o silício, este feito torna-se um desafio, que tem sido amplamente discutido na literatura. Para isso, dois métodos de síntese foram testados: a decomposição metalorgânica (MOD) e o sol-gel. As soluções precursoras MOD, a base de ferro e de ítrio, foram caracterizadas por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DTA), para entendimento do comportamento da decomposição do material em estudo em função da temperatura. A solução foi sinterizada a 1000°C, apresentou fases de YIG cúbica e perovskita (YIP) em análise de difratometria de raios X (DRX). Sendo uma técnica de poucos relatos na literatura para a obtenção da fase YIG, o grande número de variáveis a serem controladas e, ainda, a estabilidade química das soluções precursoras, o método MOD continuou sendo perspectiva deste estudo. Em contrapartida, foram preparadas duas soluções a partir do método sol-gel: uma de YIG puro e outra de YIG dopado com zinco a 3%. Dois tratamentos térmicos (T1 e T2) foram propostos para investigação da influência das taxas de aquecimento/resfriamento e do tempo de patamar na qualidade dos filmes, quando utilizada ambas as soluções. Todas as variáveis foram determinadas a partir da consideração dos ciclos de pirólise, de nucleação e de cristalização. As soluções foram caracterizadas por TGA/DTA e também foram tratadas termicamente com proposta (T1), de taxa de aquecimento mais lenta, à 1000°C. Os padrões de DRX apresentaram fases secundárias para ambas as soluções. No entanto, filmes tratados com as mesmas rampas de tratamento térmico apresentaram YIG de estrutura cúbica em única fase. Os tamanhos dos grãos puderam ser estimados a partir dos picos de maior intensidade, chegando a valores menores que 12nm. Um estudo comparativo pôde ser realizado, onde dois conjuntos de amostras serviram como base para definição da melhor solução e tratamento térmico a ser aplicado em etapas posteriores. Os filmes tiveram sua estrutura e morfologia de superfície comparados a partir da análise de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), bem como pela estimativa do tamanho dos aglomerados de partículas e do perfil rugosidade. Os filmes obtidos pela solução dopada com zinco tratadas termicamente

com o tratamento T1, apresentaram maior qualidade de superfície. Um estudo inicial da interferência do envelhecimento das soluções também pôde ser realizado. O comparativo entre filmes obtidos a partir de soluções com diferentes tempos de envelhecimento indicaram maior interferência na qualidade dos filmes obtidos pela solução de YIG puro. Por fim, um terceiro conjunto de amostras foi preparado, utilizando a solução envelhecida, sendo avaliada a interferência da velocidade de rotação em spin coating, tempo de patamar e processo de limpeza dos substratos. Os resultados indicaram grande influência do processo de limpeza na qualidade dos filmes. Também foi observada a influência da velocidade de rotação na formação de bordas de material nas extremidades do substrato.

Palavras-chave: filmes finos; método MOD; método sol-gel; limpeza crítica RCA; granada de ferro e ítrio.

ABSTRACT

The present work obtains the ideal conditions to obtain the yttrium iron garnet (YIG) films on silicon substrate, using a chemical route. In view of the great differences between YIG and silicon, this feat becomes a challenge, which has been discussed in the literature. For this, two methods of synthesis were tested: metal organic decomposition (MOD) and sol-gel. The precursor solutions MOD, based on iron and yttrium, were characterized by thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DTA), to understand the behavior of the decomposition of the material under study as a function of temperature. The solution was sintered at 1000°C, with cubic YIG and perovskite (YIP) phases in X-ray diffraction analysis (XRD). Being a technique with few reports in the literature to obtain the YIG phase, the large number of controlled variables and, still, the chemical stability of the precursor solutions, the method continued being the perspective of this study. In contrast, two solutions were prepared using the sol-gel method: one of pure YIG and the other of YIG doped with 3% zinc. Two heat treatments (T1 and T2) have been proposed to investigate the influence of heating / cooling rates and plateau time on the quality of the films, when using both solutions. All variables were determined based on the cycles of pyrolysis, nucleation and crystallization. The solutions were characterized by TGA / DTA and were also thermally treated with a proposal (T1), with a slower heating rate, at 1000 ° C. The XRD standards secondary phases for both solutions. However, films treated with the same YIG heat treatment ramps of cubic structure in a single phase. Grain sizes could be estimated from the highest intensity peaks, reaching values less than 12nm. A comparative study could be carried out, where two sets served as a basis for defining the best solution and heat treatment to be applied in later stages. The films had their structure and surface morphology compared from the analysis of optical microscopy (MO) and scanning electron (SEM), as well as by estimating the size of the particle clusters and the roughness profile. The films obtained by the zinc doped solution heat treated with T1 treatment, higher surface quality. An initial study of the interference of the solutions' aging could also be carried out. The comparison between films obtained from solutions with different aging times indicated greater interference in the quality of the films obtained by the pure YIG solution. Finally, a third set was

prepared, using the aged solution, evaluating the interference of the rotation speed in spin coating, landing time and substrate cleaning process. The results indicated a great influence of the cleaning process on the quality of the films. It was also observed the influence of the speed of rotation on the formation of edges of material at the ends of the substrate.

Keywords: thin films; MOD method; sol-gel method; critical cleaning RCA; yttrium iron garnet.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	PRINCÍPIOS BÁSICOS DO MAGNETISMO	16
3.2	A GRANADA DE FERRO E ÍTRIO E SEUS FILMES NO CAMPO DA SPINTRÔNICA	21
3.3	FILMES FINOS	24
3.3.1	Preparação do substrato de silício	26
3.3.2	Aspectos sobre deposição e crescimento de filmes finos: MOD, Sol-gel e Spin Coating	32
4	METODOLOGIA	44
4.1	OBTENÇÃO DOS FILMES	44
4.1.1	Processo de limpeza dos substratos	44
4.1.2	Síntese e caracterização das soluções precursoras MOD	45
4.1.3	Síntese e caracterização das soluções precursoras sol-gel	47
4.1.4	Estudo dos parâmetros que influenciam na qualidade dos filmes de YIG via sol-gel	48
4.1.4.1	Tratamento térmico	48
4.1.4.2	Análise da microestrutura e morfologia dos filmes	49
4.1.4.3	Estudo da influência do tempo de envelhecimento das soluções sol-gel	51
4.1.4.4	Estudo da influência do processo de limpeza, velocidade de deposição, e temperatura de patamar na qualidade dos filmes de YIG	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA MOD	54
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA SOL-GEL	59
5.3	PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES	61
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG: ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS FILMES	64

5.4.1	Filmes de YIG obtidos a partir da solução S1 – Conjunto 1	64
5.4.2	Filmes de YIG obtidos a partir da solução S2 – Conjunto 2	73
5.4.3	Estudo da influência do tempo de envelhecimento da solução sol-gel na qualidade dos filmes	81
5.4.4	Filmes de YIG obtidos a partir da solução S2 – Conjunto 3	84
6	CONCLUSÕES	99
6.1	PERSPECTIVAS	100
	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a spintrônica tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica: é um campo em ascensão para dispositivos nanoeletrônicos. Isso, com a perspectiva da diminuição do consumo energético e aumento das capacidades de memória e processamento [1–4]. Diferentemente da eletrônica convencional, no campo da spintrônica, as informações são codificadas a partir da polarização dos spins, e não da carga do elétron [3,5–9]. São quatro as áreas de maior atenção nesse ramo: a spin orbitrônica [10–12], a caloritrônica de spin [13–15], fotônica de spin ultra-rápida [16,17] e a magnônica [2,4,14,18]. A magnônica, em particular, tem como foco o processamento de informações a partir de ondas de spin ou magnons, a partir da excitação dos spins em materiais magnéticos. O mecanismo resultante é responsável pela transmissão, armazenamento e processamento de informações em frequências de micro-ondas, tendo como maior desafio o aumento do comprimento de difusão de magnons [2,19–21]. Neste contexto, o uso de isolantes magnéticos como meio de dispersão de ondas de spin, tem atraído grande atenção. Em especial, a granada de ferro e ítrio (YIG), que desde sua descoberta em meados de 1956, tem sido alvo de estudos aplicados em dispositivos magnéticos, magneto-ópticos e de micro-ondas [22–24]. Isto graças ao seu baixo coeficiente de amortecimento e grande comprimento de difusão de magnons [8,25,26].

Filmes de YIG, em particular, têm sido amplamente utilizados no estudo de fenômenos de spintrônica [1–3,18,27], induzidos por ondas de spin. Levando em consideração o substrato usado, a interface entre este e o filme pode ser de grande importância para o comportamento magnético. Segundo Rabelo et al. [28], o tipo de substrato tem grande influência na microestrutura dos filmes de YIG. No caso do uso do silício, por exemplo, quando tratados termicamente, os filmes têm a tendência de exibir grande quantidade de trincas. Isto é explicado pela grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do YIG e do silício [9,28–30] e de suas propriedades estruturais [5,6]. Esta irregularidade estrutural pode ser evitada, como mostrado nos diversos relatos de deposição de filmes de YIG em substrato da granada de gadolínio de gálio (GGG), encontrados na literatura. Neles é possível observar a obtenção dos melhores filmes, com poucos defeitos [2], já que estes materiais, sendo granadas,

possuem estruturas similares [5], cuja incompatibilidade é menor do que 0,05% [25]. Entretanto, tendo o GGG um alto valor comercial, muito superior ao do silício, e sendo de difícil adaptação nas tecnologias de microeletrônica, este substrato se torna inviável [5,6]. Além disso, quando o GGG está em interface com o filme de YIG, apresenta baixa anisotropia magnetocristalina, já que em termos estruturais, a incompatibilidade é mínima [31]. Outra questão de relevância é a geometria do dispositivo. Em circuitos integrados em larga escala, por exemplo, a geometria plana em escala nanométrica é essencial para que haja compatibilidade com a tecnologia convencional de silício [23,32].

Dessa forma, se faz importante a busca do melhor método e parâmetros de deposição para obtenção dos filmes de YIG. Sabe-se que a técnica e o processo de sinterização são importantes no estudo de suas propriedades [24,31–33]. Dentre as técnicas existentes para fabricação de filmes, os métodos químicos de síntese, como co-precipitação [18], sol-gel [5,6] e decomposição de precursores metalorgânicos (MOD - Metal-Organic Decomposition) [34–36], sequenciados pela deposição por spin coating e tratamento térmico, têm ganhado destaque na produção de filmes de YIG. Isto porque nelas é possível o uso de baixas temperaturas de sinterização com obtenção de estrutura monofásica [31,32], baixo custo de produção e controle estequiométrico [5]. Entre as técnicas convencionais de obtenção de filmes, por sua vez, ganham destaque em utilização a Epitaxia por fase líquida (LPE - liquid-phase epitaxy) e Deposição por Laser Pulsado (PLD - pulsed laser deposition) [9,23,37–40]. Esta última, em especial, teve seu primeiro relato da obtenção de filmes de YIG de qualidade depositados sobre GGG em 1993 [38]. Entretanto, ao contrário dos métodos químicos acima mencionados, no geral, LPD e LPE utilizam equipamentos caros, têm baixas taxas de deposição e necessitam de grandes quantidades de material de partida, tornando-as caras para produção em larga escala [5,23].

De fato, controlar a composição, estrutura e forma dos materiais em nanoescala tornou-se uma chave de abertura para novas descobertas, em especial, para o nanomagnetismo. A chegada a essas escalas de tamanho por meio do modelo 2D e configuração de interfaces, tornou possível a descoberta de importantes e fascinantes efeitos de spintrônica, como por exemplo, a magnetoresistência, torque por spin-transfer, etc. [21,41,42]. Para tanto, os fatores estruturais anteriormente citados e a

qualidade dos filmes são importantes e dependentes dos parâmetros utilizados no processo de tratamento térmico. Assim, devem ser considerados os seguintes pontos:

- I) De acordo com Guo *et al.* [38] e Li *et al.* [43], um filme de boa cristalinidade é proporcionado quando submetido a baixas temperaturas. Isso pode resultar, por exemplo, em menores valores de magnetização de saturação. Além disso, a anisotropia dos grãos cristalinos, rachaduras, poros e a distribuição de tamanho de grãos orientados aleatoriamente podem prejudicar a propagação das ondas de spin no material.
- II) Akhtar *et al.* [31] destacam que altas temperaturas tendem a produzir maiores tamanhos de grãos e menor homogeneidade do filme. Além disso, é importante o controle estequiométrico do material que está sendo sintetizado e das temperaturas de aquecimento. Isso é importante para que seja minimizado o surgimento de fases secundárias, uma vez que essas fases podem afetar as propriedades do material YIG;
- III) Segundo Zheng *et al.* [37], altas temperaturas de deposição facilitam a difusão na interface dos filmes nos substratos de silício. As diferenças entre os parâmetros estruturais do substrato e do filme, podem ter grande influência no surgimento de rugosidades, além de afetar na cristalinidade e na microestrutura do filme resultante;
- IV) Delgado *et al.* [6] ressaltam que a obtenção de filmes de YIG de alta qualidade sobre substrato de silício é possível, por exemplo, a partir do controle da espessura do material;

Dessa forma, reconhecendo os desafios envolvidos e sabendo da importância da geometria, espessura e morfologia das amostras sintetizadas sobre as propriedades magnéticas, o objetivo do presente trabalho é preparar filmes de YIG sobre substrato de silício (100) com boa homogeneidade, tal que suas propriedades magnéticas sejam compatíveis com tecnologias modernas de spintrônica, bem como adequadas para o estudo de novos fenômenos neste ramo, na área de magnetismo. Para isto, foram utilizados os métodos MOD e sol-gel para preparação das soluções precursoras, utilizando a técnica de spin coating para deposição dos filmes. Como

meio de avaliação, foi realizado um estudo sobre diferentes parâmetros de deposição e etapas do tratamento térmico considerados de importante influência na qualidade dos filmes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir filmes de YIG sobre substrato de silício (100) de qualidade, com adequada morfologia de superfície e estrutura, a partir da utilização dos métodos químicos MOD e sol-gel para síntese das soluções precursoras e deposição mecânica por spin coating.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar soluções orgânicas precursoras à base de ítrio e ferro a partir do método MOD para mistura estequiométrica necessária para suposta formação de fase YIG;
- Preparar soluções precursoras a partir do método sol-gel para obtenção de fase YIG puro e dopado com zinco;
- Realizar estudo comparativo entre filmes obtidos a partir de solução sol-gel de YIG puro e YIG dopado com zinco termos da análise da morfologia e da estrutura apresentadas.
- Explorar os parâmetros cinéticos envolvidos nos processos de formação do filme de estudo, tais como taxa de aquecimento e resfriamento, tempo e temperaturas de secagem, pirólise e cristalização;
- Identificar os melhores parâmetros de deposição para estudo da interferência na espessura do filme e nas propriedades estruturais e morfológicas;
- Analisar a eficácia do procedimento de limpeza crítica (RCA) e limpeza orgânica para preparação e condicionamento da superfície de silício para promoção de sensibilidade à natureza do filme de YIG.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

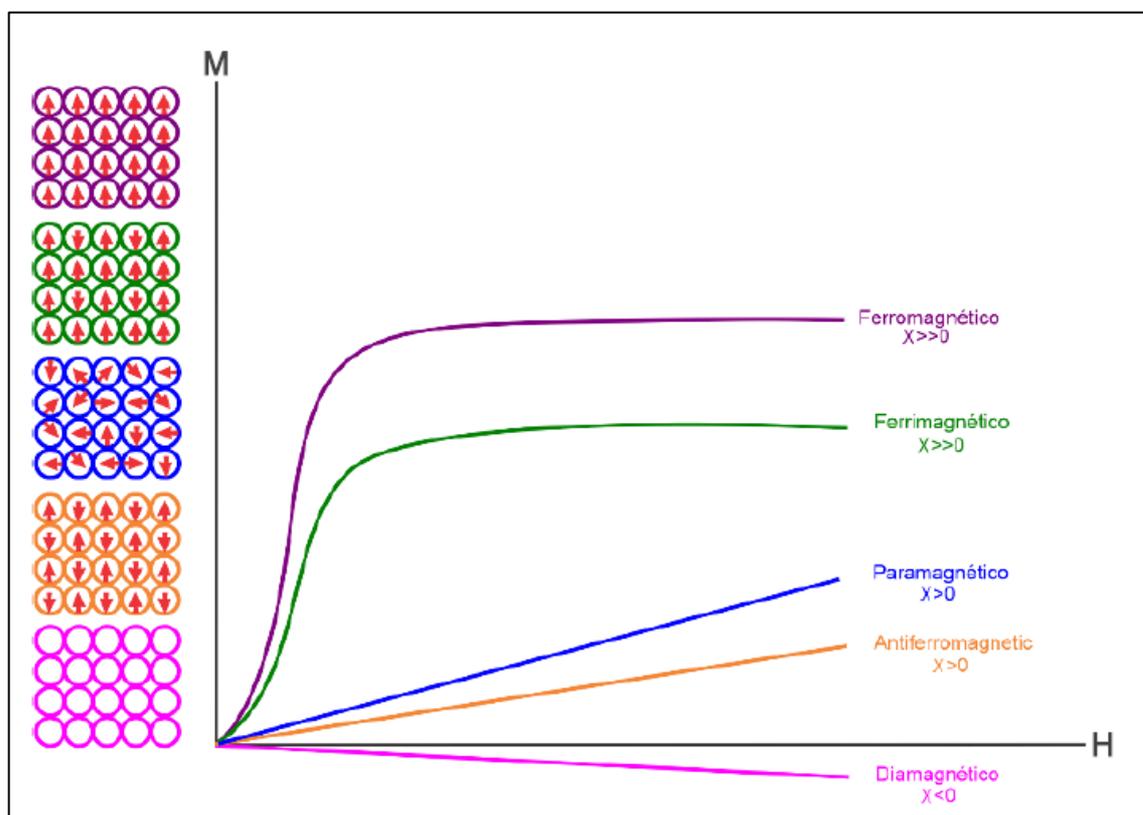
3.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DO MAGNETISMO

Efetivamente, o magnetismo está inserido no cotidiano das pessoas, colaborando no princípio de funcionamento dos mais diversos dispositivos tecnológicos, desde os mais simples aos mais avançados. Trata-se de um fenômeno de princípios e mecanismos complexos, caracterizados pelo mantimento de força repulsiva ou atrativa entre os materiais através da interação mediada por campos magnéticos. Em materiais magnéticos, este campo exerce uma força sobre os dipolos magnéticos, tendendo a orientá-los [44,45]. A princípio, o comportamento magnético dos materiais, pode ser descrito a partir dos vetores de campo: o campo magnético (H) e densidade de fluxo magnético (B). A relação entre eles permite a obtenção de um dos parâmetros utilizados na descrição das propriedades magnéticas dos sólidos, a permeabilidade magnética (μ), propriedade específica do meio. O grau de magnetização de um material é caracterizado por sua permeabilidade relativa μ_r , dada pela relação μ/μ_0 , sendo μ_0 a permeabilidade no vácuo. Isto porque quando $\mu > \mu_0$, um maior número de linhas de campo é criado, ampliando o campo magnético contido no interior do material. Outro parâmetro de importância nesta descrição é a suscetibilidade magnética (χ), dada pela relação dM/dH . Dessa forma, pode-se dizer que χ e μ reportam o grau que o material intensifica o campo magnetizante contido na região na qual está inserido [44–46].

Os momentos magnéticos estão intimamente associados aos elétrons existentes na estrutura de um material. Eles são originados a partir do movimento orbital do elétron ao redor do núcleo do átomo, bem como do movimento do elétron em torno de si mesmo (spin). Dessa forma, cada elétron pode ser considerado como *um pequeno ímã de momentos magnéticos de orbital e de spin* [44]. A interação de ambos os momentos magnéticos define o tipo de material em relação às suas propriedades magnéticas. Isto se dá pelo cancelamento dos momentos orbitais e momentos de spin de alguns pares de elétrons devido a diferença de orientação entre eles [44,46]. Dessa forma, pode-se dizer que o momento magnético resultante de um

átomo é dado pela soma de ambos os tipos de momentos magnéticos dos elétrons que o constituem. É por este motivo que materiais compostos de átomos com camadas eletrônicas completamente preenchidas, como os gases nobres e alguns materiais iônicos, não sendo capazes de ter uma magnetização permanente. Assim, os materiais podem apresentar diferentes comportamentos mediante a resposta de interação dos momentos magnéticos resultantes e o campo aplicado, sendo eles: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético [44,46–48]. A Figura 1 mostra a orientação dos dipolos magnéticos, em campo nulo, e curvas $M \times H$ para as diferentes classes de materiais magnéticos.

Figura 1 - Orientação dos dipolos magnéticos, em campo nulo, e curvas $M \times H$ para as diferentes classes de materiais magnéticos. Graças a respectiva orientação dos dipolos magnéticos em cada classe de material, eles apresentam suscetibilidade magnética (χ) diferentes. Na sequência, da presença de maior suscetibilidade magnética para a menor: ferromagnéticos (momento dipolo permanente), ferrimagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos e diamagnéticos.



Fonte: A autora (2021).

e as curvas $M \times H$ para as diferentes classes de materiais magnéticos, com base em suas propriedades magnéticas.

O diamagnético pode ser encontrado em todos os materiais, sendo apenas observado na ausência de outros tipos de magnetismo. Isto se dá pelo fato de ser característico de uma força muito fraca e não permanente, aparente apenas enquanto um campo externo está sendo aplicado. Além disso, o momento magnético induzido é muito pequeno e de sentido oposto ao campo aplicado. Desta forma, materiais diamagnéticos são caracterizados por apresentarem pequena μ_r e χ negativa [44,46,48], sendo este último da ordem de -10^{-5} [44]. Os paramagnéticos, por sua vez, possuem em sua composição átomos constituídos de elétrons desemparelhados, possuindo assim, um momento magnético resultante diferente de zero. Com a aplicação de um campo magnético, os dipolos magnéticos tendem a alinhar-se preferencialmente com ele, resultando em uma magnetização ao longo do campo. Dessa forma, apresentam μ_r relativamente alta, com baixa suscetibilidade magnética, porém positiva, na faixa entre 10^{-5} e 10^{-2} [44]. No entanto, com a fraca interação entre os dipolos, seria necessário um alto campo para o completo alinhamento deles, perdendo esse efeito com a retirada do campo [44,46,48].

O ferromagnetismo é característico da existência de um momento magnético permanente, mesmo na ausência de um campo externo, devido à forte interação entre os spins dos átomos. Desta forma, estes materiais apresentam magnetização permanente, com μ_r tão elevado quanto 10^6 [44]. Isto graças às interações de intercâmbio. Elas possibilitam que momentos magnéticos de spin dos átomos vizinhos se alinhem ao longo de grandes volumes, condicionados a formação de domínios. Este efeito tem maior contribuição dos momentos de spin dos elétrons e, de forma muito pequena, dos momentos orbitais. Numa medida de M em função do campo externo, a máxima magnetização (M_s) ocorrerá quando todos os dipolos magnéticos do material estiverem alinhados com o campo externo, com correspondente densidade de fluxo de saturação (B_s). Está presente em certos materiais metálicos compostos de metais de transição, como o ferro, o níquel e o cobalto; e também em alguns metais de terras raras, como o gadolínio[44,46,48].

Os fenômenos de antiferromagnetismo e ferrimagnetismo são considerados subclasses do ferromagnetismo [44]. Ambos são caracterizados pelo alinhamento dos momentos de spin de átomos ou íons vizinhos, porém de orientações opostas. Este fato tem como consequência o mútuo cancelamento dos momentos magnéticos, tendo

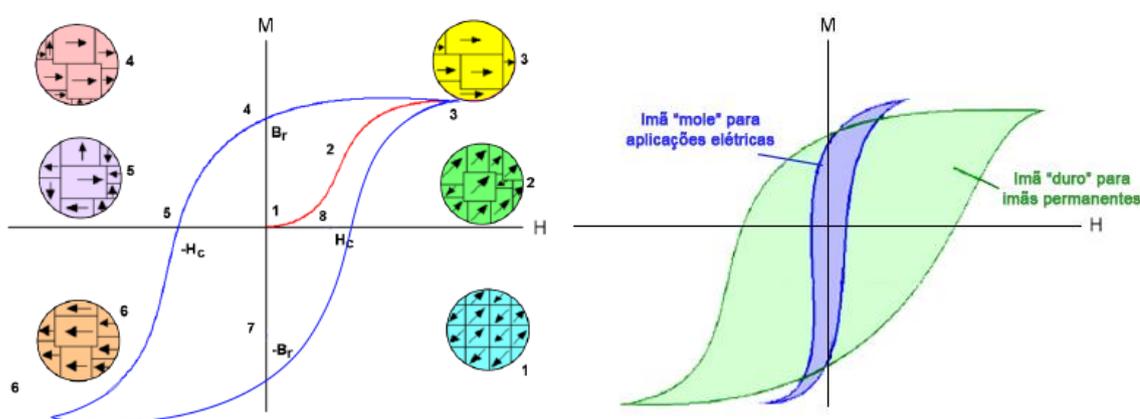
assim magnetização nula, no caso de um antiferromagnético [44,46,47]. São exemplos de materiais que apresentam antiferrimagnetismo: o manganês, o cromo e os óxidos de manganês (MnO) e de níquel (NiO). Por fim, o ferrimagnetismo. Está presente em algumas cerâmicas que apresentam magnetização permanente. São muito similares aos ferromagnéticos em termos de características magnéticas macroscópicas. Possuem alta magnetização de saturação, porém inferior à identificada nos ferromagnéticos. De maneira geral, entre os materiais que apresentam este comportamento estão as ferritas do tipo granada, cúbica e hexagonal [44,48].

Um parâmetro de possível influência nas propriedades magnéticas dos materiais é a temperatura. Quando elevada, resulta numa maior vibração dos átomos na estrutura, provocando a aleatoriedade nas direções dos momentos magnéticos presentes [44]. Para os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, em especial, esta movimentação dos átomos causa um certo desalinhamento dos dipolos, contrabalanceando as forças de emparelhamento existentes entre os dipolos dos átomos vizinhos. Como resultado, os ferromagnetos e os ferrimagnetos têm M_s diminuída gradualmente, aumentando a temperatura até um ponto crítico, $M_s = 0$. Esta é chamada de temperatura de Curie T_c em ferromagnéticos. É a partir desta temperatura que o ordenamento espontâneo desaparece e estes materiais se tornam paramagnéticos. Os antiferromagnéticos, por sua vez, são caracterizados por uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Néel. Quando submetidos a temperaturas acima desta, também se tornam paramagnéticos [44,47,48].

A Figura 2a reflete a correlação entre B e H para os materiais ferromagnéticos [44,47,48]. Ao passo que o campo é aplicado, os momentos dos domínios tendem a se alinhar com o campo (ponto 2). Estes domínios alinhados com o campo, crescem sobre os domínios de orientação desfavorável a H , até que o material se torna um único domínio em termos macroscópicos (ponto 3). Logo, à medida que H é reduzido ocorre um efeito de histerese, havendo um decréscimo de B em relação a H , a uma taxa inferior. O ponto 4, então, é marcado pelo campo H nulo, com B residual, reconhecido como densidade de fluxo remanescente (B_r) ou remanescência. Como forma de tornar densidade B nula, é aplicado um campo de sentido oposto ao original,

conhecido como campo coercivo (H_c), ponto 5. A continuidade da aplicação deste campo, a saturação é alcançada (ponto 6). Assim, diminuindo o campo H e invertendo seu sentido em acordo com o ponto inicial deste processo, o ciclo de histerese é completado de forma simétrica, marcado pela remanescência negativa (ponto 7) e coercividade quase sempre positiva (ponto 8).

Figura 2 – a) Ciclo de histerese para materiais ferromagnéticos e a respectiva representação das configurações dos domínios magnéticos durante os estágios de magnetização. A curva em vermelho representa a magnetização inicial. A densidade de fluxo remanescente (B_r) e o campo coercivo (H_c) também são representados. b) representação das curvas de histerese para materiais magnéticos moles (área em cor azul), e duros (área de cor verde).



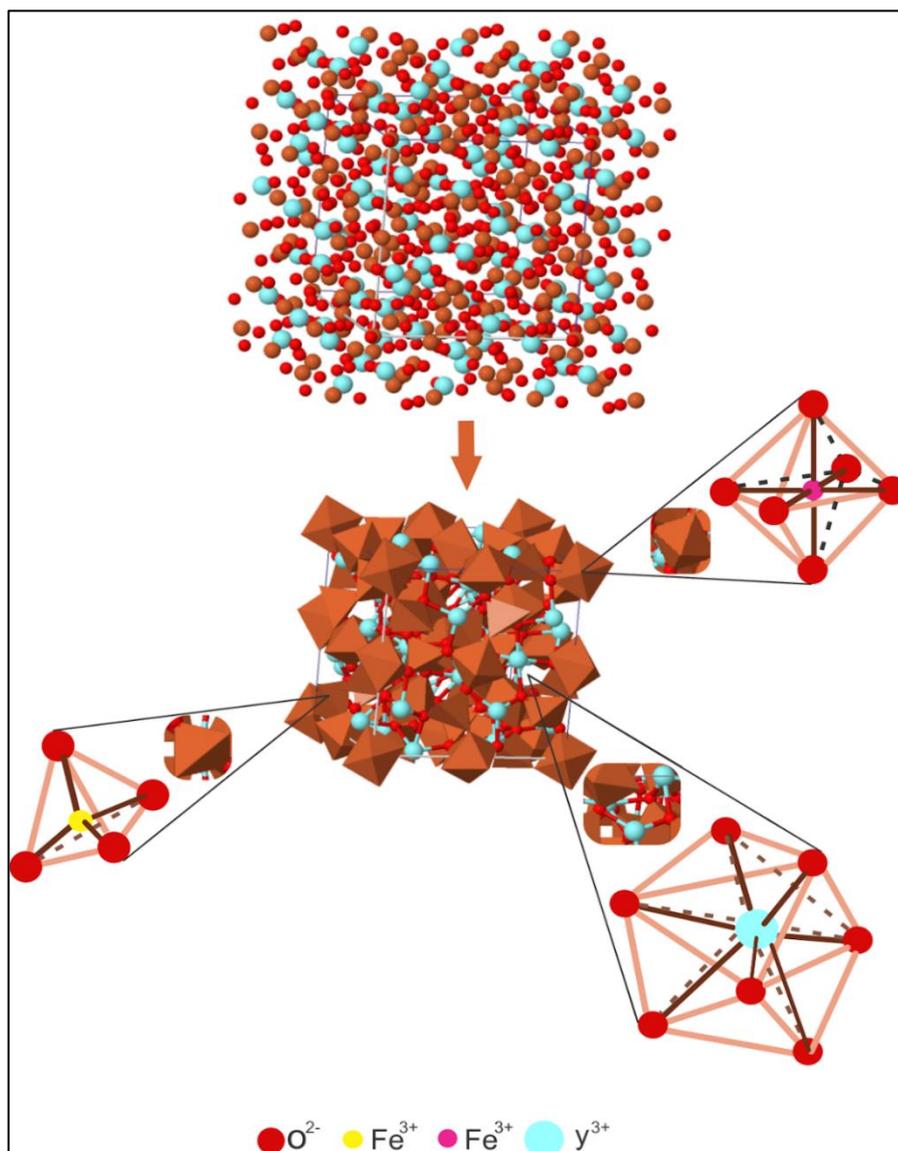
Em termos de aplicação, a forma e o tamanho da curva de histerese têm grande importância para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Com a observação da área interna do ciclo, por exemplo, pode ser averiguada a geração de calor no interior de uma amostra magnetizada, que acarreta na elevação da temperatura do material. Este é resultado de “*uma perda de energia magnética por unidade de volume de um material por cada ciclo de magnetização-desmagnetização*” [44]. Desta forma, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são classificados como moles ou duros em função de suas respectivas curvas de histerese [44,46]. Os materiais moles apresentam curvas de histerese de áreas pequenas, tendo assim alta permeabilidade inicial e uma baixa coercividade. São importantes em aplicações onde são necessárias baixas perdas de energia como, por exemplo, em geradores, motores e dínamos. Já os materiais magnéticos duros são caracterizados pela alta remanescência, coercividade e densidade de fluxo de saturação, além da baixa permeabilidade magnética inicial. São utilizados em aplicações que independem da

perda de energia por histerese [44,45]. A Figura 2b mostra as respectivas curvas de histerese para as situações acima mencionadas. É importante ressaltar que os comportamentos de histerese estão intimamente relacionados à facilidade com que as paredes dos domínios magnéticos conseguem se mover, através da microestrutura do material. Uma vez que o movimento dos domínios é impedido, a coercividade e a suscetibilidade tendem a ser maiores. Este efeito exige que grandes campos sejam necessários para que ocorra a desmagnetização.

3.2 A GRANADA DE FERRO E ÍTRIO E SEUS FILMES NO CAMPO DA SPINTRÔNICA

Com base nestes princípios e classificações, as granadas magnéticas se sobressaem pelo seu variado campo de aplicação [33]. A granada de ferro e ítrio (YIG), em especial, de fórmula molecular $Y_3Fe_5O_{12}$, possui propriedades bastante específicas. Trata-se de um material cerâmico com ponto de fusão, resistividade, condutividade térmica e estabilidade química e térmica elevados, além de apresentar baixa expansão térmica ($10,4 \times 10^{-6} K^{-1}$) [9,24,31,49], principalmente quando comparado ao silício ($4,7 \times 10^{-6} K^{-1}$) [50,51], por exemplo. Isomorfo de uma das mais conhecidas granadas naturais ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) [33], o YIG é uma granada sintética de estrutura cúbica. Possui parâmetro de rede de 12.376 \AA , que abriga 80 átomos [2,25,33], e volume de célula unitária de 1895.57 \AA^3 [52]. Possui três tipos de sítios cristalográficos, compostos por: 24 íons de Fe^{3+} , nos sítios octaédricos; 16 íons de Fe^{3+} , nos sítios tetraédricos; e 24 íons de Y^{3+} , nos sítios dodecaédricos. Os íons de oxigênio, por sua vez, ficam distribuídos em sítios intersticiais [5,24,49,53], como mostrado na Figura 3. Esta organização estrutural permite a alteração de suas propriedades magnéticas em amplos limites [31]. Este fato vem rendendo pesquisas na área de micro-ondas com diferentes dopantes, com o intuito de obter a melhoria destas propriedades [23]. Além disso, o diferente número de íons de ferro localizados em diferentes sítios cristalinos com seus momentos opostos, origina o ferrimagnetismo deste material [23,24,54].

Figura 3 - Ilustração da estrutura da granada de ferro em termos de composição estrutural e química, tendo como foco a estrutura da célula unitária e seus três sítios cristalográficos.



Fonte: A autora (2021).

O YIG é um ferrimagnético isolante ($\rho \geq 10^{12} \Omega \cdot cm$ a 300K), que se destaca em estudos da dinâmica linear e não linear das ondas de spin [2,49,55,56] por dispor de propriedades intrigantes, tais como: alta temperatura de Curie ($\approx 560K$) e um coeficiente de amortecimento magnético muito baixo ($3,0 \times 10^{-5}$ para o YIG monocristalino) [9]. Estas propriedades permitem a propagação de magnons por vários centímetros de distância. Este composto é o material ferrimagnético que apresentou largura de linha mais estreita [32] em ressonância ferromagnética (FMR): 0,2 Oe para

YIG monocristalino [9]. Isto resulta no prolongamento da propagação dos magnons [2,22,23,25,27]. Além disso, possui alta rotação de Faraday e magnetização de saturação ($4\pi M_s = 1750 G$) [2,48], o que potencializa a aplicação deste material no desenvolvimento de novas estruturas, dispositivos eletrônicos e circuitos [9,27,49], livres das desvantagens da eletrônica moderna [9,49].

Estas propriedades são foco de atenção em variados estudos da última década, tendo como intuito o aprimoramento da geração, da manipulação e da detecção da corrente de magnons no YIG [1,3,27]. Esta, se diferencia da corrente convencional por não apresentar aquecimento Joule em razão da inexistência do espalhamento de elétrons [2,27]. A geração da corrente de magnônica em filmes de YIG pode ser obtida a partir do efeito spin Hall, de ressonância ferromagnética ou gradiente de temperatura [27]. O efeito spin Hall está entre os fenômenos básicos da spintrônica, juntamente a magnetorresistência gigante (GMR - *Giant magnetoresistance*), a magnetorresistência túnel (TMR - *Tunnel Magnetoresistance*), o torque por transferência de spin (STT - *spin transfer torque*) e o spin Seebeck (SSE) [1,3]. A spintrônica pode ser definida como “o campo no qual o spin do portador de carga é contabilizado, em vez de sua carga” [3]. A magnetoresistência gigante é definida pela mudança de resistência elétrica, em uma estrutura em multicamadas, pela polarização dos spins nas camadas ferromagnéticas: quando os spins são antiparalelos, a resistência é maior; quando paralelos, a resistência é menor. O efeito TMR é decorrente da mudança na resistência elétrica da estrutura quando aplicado um campo magnético em estrutura híbrida formada por duas camadas ferromagnéticas metálicas, separadas por uma fina barreira semicondutora ou isolante (contato ôhmico ou de tunelamento). O efeito STT, por sua vez, é identificado pela mudança na direção de magnetização de uma camada ferromagnética polarizada, provocada pelo torque produzido pela inserção de uma corrente de spin polarizada à estrutura. Por fim, o efeito SSE, dado pelo reconhecimento de uma tensão de spin em heteroestruturas, oriunda do gradiente de temperatura em um ferromagneto [1,3,27]. O efeito SSE é muito utilizado em sensores de spin e de calor [1]. Outros dispositivos como o transistor spin ou spin-FET (*spin field-effect transistor*) e fotodiodo de spin ou spin-LED (*spin light-emitting diodes*), têm como princípio de funcionamento os fenômenos spintrônicos GMR e spin Hall, respectivamente, e são expectativas na substituição de eletrônicos convencionais [1,27,27,57]. Isto porque, entre as muitas vantagens, estão: a alta capacidade de

processamento e armazenamento, a não volatilidade e a baixa potência de consumo energético [1,2].

3.3 FILMES FINOS

Os filmes finos podem ser definidos como uma camada de material, sólida ou líquida, com a menor de suas dimensões entre Angstroms e micrometros. Quando ultrapassada essa zona dimensional, são considerados filmes espessos, caracterizados por acumular grandes grãos, aglomerados de espécies iônicas, moleculares ou atômicas [58]. Durante muitos séculos, foram utilizados apenas como revestimentos decorativos, passando a ser alvo de inúmeras pesquisas. Isto, à medida que foram reconhecidos como uma das principais fontes de melhoria das propriedades de novos materiais. Como resultado, estão presentes nos mais variados sistemas, suprimindo as necessidades do cotidiano e auxiliando no avanço da tecnologia [59].

Para tanto, variadas são as técnicas disponíveis para obtenção de filme, sendo divididas em três classes principais, quando se tem em conta o princípio de deposição utilizados: sistemas de deposição química de vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*), sistemas de deposição física de vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*) e crescimento em fase líquida (LPD - *Liquid Phase Deposition*). Este último, tem como destaque os métodos Sol-gel e MOD [58,60–62]. Os processos CVD se baseiam no mecanismo da difusão dos gases ou precursores reativos na superfície do substrato aquecida. Após serem adsorvidos, os gases reagem entre si, formando o revestimento. Estas técnicas são classificadas em três categorias de acordo com o tipo: i) de aplicação do produto resultante, ii) de precursor e reação química utilizados ou iii) de processo. As duas primeiras categorias são dependentes, em geral, do tipo de substrato utilizado, da disponibilidade de precursores, do tipo e da espessura do revestimento requerido, da morfologia e da uniformidade. Por sua gama de aplicações, existe uma grande variedade de processos CVD, aprimorados, por exemplo, por plasmas, fótons ou íons. Há também os processos derivados do CVD, tendo como destaque a deposição de vapor químico metalorgânico (MOCVD - *Metal-*

Organic vapor deposition) [63]. A deposição por procedimentos PVD, por sua vez, é caracterizada pela vaporização do material sólido, em alto vácuo, que condensa sobre a superfície do substrato, formando o filme. São muito aplicados na produção de dispositivos semicondutores. Entre eles estão inclusos os processos de evaporação térmica, revestimento de íons (do inglês, *Ion Plating*), epitaxia de feixe molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), deposição a laser pulsado (PLD) e variados métodos por pulverização (do inglês, *sputtering*) [62].

Cada procedimento traz consigo vantagens e desvantagens, das quais a escolha deve ser validada a partir do equilíbrio entre as considerações técnicas, científicas e econômicas que envolvem o projeto [61,64]. Estes interesses, de fato, provocam a busca continuada por métodos alternativos. Este é o caso do trabalho desenvolvido por CHUNG, S. et al. [65], que tem por foco a indústria de semicondutores, buscando a capacidade de obter filmes finos flexíveis a partir da metodologia de impressão, cujo objetivo seria sua utilização como transistores. Os autores relatam a tentativa da produção de dispositivos flexíveis e biocompatíveis, com baixo custo de produção, grande área superficial, rendimento, e, ainda, com liberdade na escolha de substratos. De forma convencional, os processos de CVD ganham destaque por oferecem grandes vantagens relacionadas ao seu processo de deposição, entre elas: alto potencial de controle, taxas relativamente altas e alta pureza. No entanto, esta técnica tem como grande desvantagem o fato de os filmes serem depositados em temperaturas elevadas, o que limita o tipo de substrato. Além disso, há possibilidade de se ter instabilidades mecânicas nos filmes depositados [63].

Os processos PVD, por sua vez, possibilitam o trabalho com o substrato em temperaturas bastante variadas, resultando diversos tamanhos de grão. Entretanto, são limitados em termos de área de deposição, já que necessitam do alinhamento direto entre a superfície a ser revestida e a fonte, além da exigência de trabalho com alto vácuo[63]. Contudo, tanto técnicas de CVD quanto as de PVD necessitam de altos investimentos em equipamentos sofisticados, já que exigem tecnologia de vácuo e controladores eletrônicos refinados [61,66]. Nos métodos LPD, por sua vez, a formação dos filmes é obtida utilizando temperaturas relativamente baixas, envolvendo o material desejado ou um precursor. O resultado é obtido sem que haja reação com o substrato e processamentos a vácuo. No processo sol-gel, em especial,

diferentes precursores metálicos são combinados a partir de um processo de hidrólise, sequenciado de um processo de condensação, levando a formação do gel, uma rede mista metal-oxigênio-metal. No processo MOD, por sua vez, não há etapas com formação de gel [60], sendo caracterizado pela obtenção de uma solução precursora de alta concentração metálica, com forte tendência de interação e, conseqüentemente, a homogeneidade do filme.

3.3.1 Preparação do substrato de silício

De fato, seja qual for a técnica de deposição, a preparação da superfície tem grande importância: pode ser definida como crucial na obtenção de um processamento satisfatório, com estabilidade e funcionalidade. Segundo Mattox [67], esta etapa envolve procedimentos como: limpeza, modificação da química da superfície, modificação da morfologia ou propriedades físicas do substrato, formação de locais de nucleação, adição de agentes de sensibilização ou "ativação" da superfície para torná-la mais reativa quimicamente. Desde o início da consolidação da indústria de semicondutores na década de 1950, o entendimento da importância da preparação e limpeza dos substratos passou a ser reconhecido e estudado. Graças a esta dedicação, hoje é sabido que o desempenho, confiabilidade e rendimento dos dispositivos a base de silício são afetados pela presença de contaminantes ou impurezas contidas em sua superfície [68]. O processo de preparação das superfícies de silício possui como principais objetivos a decapagem, limpeza e condicionamento de sua superfície. Este processo é realizado em etapas, de forma a eliminar impurezas e contaminantes específicos, além de preparar quimicamente para a etapa posterior. Nesta seção, estas etapas serão consideradas para *wafers* de silício para submissão ao procedimento de deposição de filmes finos, levando em consideração os aspectos relevantes do processo. Para isso, será levada em consideração a revisão de literatura trazida na obra de REINHARDT, K. e KERN K. [68], bem como do comparativo dos procedimentos de limpeza utilizados em laboratórios de pesquisa no Brasil [69–71].

São vários os métodos disponíveis para preparação de superfícies de silício, dentre eles: utilização de aerossóis criogênicos e limpeza supercrítica de fluidos, tecnologia de limpeza de *wafer* de fase gasosa e por plasma. Estes métodos são

classificados como processos de limpeza a seco. Os processos de deposição e adesão de partículas, processos de limpeza aquosa e limpeza pós-CMP (*Chemical Mechanical Polishing*), são classificados como processos químicos úmidos. Os contaminantes podem estar presentes na forma de íons, elementos e gases adsorvidos, filmes finos, particulados e partículas discretas. De acordo com REINHARDT, K. e KERN K. [68], os contaminantes estão divididos nas seguintes categorias:

- a) Metálicos: partículas de silício, poeira, fibras ou detritos metálicos do equipamento, além de espécies atômicas ou elementares, como o Cobre e os metais pesados;
- b) Orgânicos: originários de partículas, vapores orgânicos condensados, graxas, resíduos de solventes, compostos orgânicos da água deionizada, impressões digitais, recipientes de armazenamento de plástico, óxidos ou hidróxidos metálicos;
- c) Iônicos: compostos inorgânicos que podem ser adsorvidos fisicamente ou ligados quimicamente, como íons de sódio, flúor e cloro;
- d) Partículas: poeira de equipamentos, processamento de produtos químicos, operadores, tubulação de gás, sistemas de deposição de filme ou no próprio manuseio da lâmina.

O Quadro 1 mostra o efeito de alguns dos contaminantes citados em cada uma das categorias. Como já mencionado, existem variados processos de preparação das superfícies de silício. No entanto, esta revisão terá como destaque o processo de limpeza crítica RCA: um procedimento utilizado na limpeza de *wafers* de silício para utilização em processos de fabricação a altas temperaturas. O procedimento RCA é considerado um processo químico úmido. Desenvolvido na *Radio Corporation of America* (RCA) por Werner Kern em 1965, o processo de limpeza crítica de *wafers* de silício para fabricação de semicondutores, reconhecido por atingir o grau de pureza exigido pela corporação, ficou conhecido como RCA. Com o passar dos anos, teve seu procedimento modificado, chegando a uma sequência padrão utilizado por indústrias e laboratórios de pesquisa da área, como é o caso do Centro de componentes Semicondutores da UNICAMP.

Quadro 1 - Contaminantes por categoria e o efeito de alguns elementos que podem estar presentes na sobre a superfície de *wafers* de silício.

Categoria	Elemento	Efeito
Metálico	Ferro	Influência na rugosidade da superfície;
	Em geral	Causam efeitos estruturais no crescimento de vapor das camadas epitaxiais;
Orgânico	Carbono	A formação de carboneto de silício (<i>SiC</i>) em altas temperaturas pode nuclear regiões de silício policristalino em camada epitaxial;
	Em geral	Causam degradação elétrica;
Iônicos	Em geral	Em altas temperaturas podem se espalhar ou difundir sobre a superfície, perdendo em rendimento, degradação do dispositivo e perdas elétricas;
Partículas	Em geral	Podem causar bloqueio em operações de processamento das <i>wafers</i> de silício, como fotolitografia, gravação e deposição;
Partículas	Em geral	Se presentes durante o crescimento ou deposição de filme podem ocasionar furos, <i>microvoids</i> , microfissuras e outros defeitos estruturais, a depender de sua composição química.
		Quanto menores forem as partículas, mais difícil à remoção como consequência do fortalecimento das forças de adesão.

Fonte: A autora (2021).

O procedimento RCA consiste de cinco (05) etapas, sendo as quatro primeiras relacionadas à remoção dos contaminantes e, a última, à secagem. O Quadro 2 faz um resumo da sequência do procedimento, correlacionando-as com os tipos de contaminantes removidos, as soluções utilizadas e as condições e parâmetros do processo. Na etapa 01, consiste da solução piranha, responsável pela oxidação dos contaminantes orgânicos contidos na superfície tratada, eliminando-os. Entretanto, os contaminantes inorgânicos e metálicos não são removidos, sendo somados por residuais de enxofre oriundos do ácido sulfúrico (H_2SO_4) presentes na solução de banho. Dessa forma, na etapa 02, a solução de ácido fluorídrico (*HF*) faz a decapagem

da superfície. Nesta, a camada de óxido nativa, com espessuras entre 1nm e 1,5nm, é retirada. Assim, esta parte do tratamento deixa a superfície suscetível para recontaminação de orgânicos oriundos da própria água deionizada e/ou do ar. Por este motivo, KERN, K. [68] reforça a importância da solução utilizada deve ser diluída, ultra pura e ultra filtrada. Além disso, o tratamento das wafers com a solução de *HF* pode remover impurezas metálicas da superfície das wafers de *Si*. Além disso, pode causar uma mudança nas características de umedecimento da superfície. A etapa 03 tem por objetivo a retirada de vestígios de *Si*, óxidos e orgânicos a partir do efeito solvatante do hidróxido de amônio (NH_4OH), junto à ação oxidante do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Nesta etapa, a exclusão de metais é feita a partir da formação de complexos. A etapa 04 é responsável pela solubilização de outros metais residuais e seus hidróxidos na solução de ácido clorídrico (HCl)[72]. Para realização da etapa 05, por sua vez, são variadas as técnicas de secagem em disposição. Entre elas estão: capilar [73], a vapor [74], *Marangoni* [75], *Rotagoni* [76], por rotação [77] e forçada com argônio (*Ar*) ou gás nitrogênio (N_2) [78,79], sendo as duas últimas são as mais comumente utilizadas. Além disso, pode-se dizer que são os mais recomendados por utilizarem o processo físico para retirada da água, em vez da evaporação. No entanto, a técnica de secagem por rotação tem maior tendência de recontaminação. Dessa forma é evitado a acomodação de resíduos [68]. A secagem por rotação é a técnica utilizada no processo RCA padrão, descrito anteriormente, com o uso (idealmente) de N_2 filtrado e quente. Dessa forma, a recontaminação com partículas é evitada [79].

Quadro 2 - Descrição do processo de limpeza padrão RCA, com a determinação dos contaminantes removidos, reagentes utilizados e as condições e parâmetros determinados por etapa do processo.

Procedimento de limpeza padrão RCA					
Etapa	Solução de tratamento	Proporção	Temp. de banho	Tempo	Contaminantes removidos
01	H_2SO_4/H_2O_2	4:1	80	10 min	Orgânicos
Enxágue	H_2O DI (corrente + molho)	-	25	3+3 min	Resíduos da etapa anterior
02	<i>HF</i> / H_2O	1:10	25	30 s	Óxido nativo + condicionamento de superfície

Continuação do Quadro 2.

Enxágue	H ₂ O DI (corrente + molho)	-	25	3+3 min	Resíduos da etapa anterior
03	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1:1:5	70	10 min	Orgânicos, alguns metais e partículas
Enxágue	H ₂ O DI (corrente + molho)	-	25	3+3 min	Resíduos da etapa anterior
04	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1:1:5	70	10 min	Iônicos e vestígio de metálicos
Enxágue	H ₂ O DI (corrente + molho)	-	25	3+3 min	Resíduos da etapa anterior
05	Nitrogênio (N ₂)				

Fonte: A autora (2021).

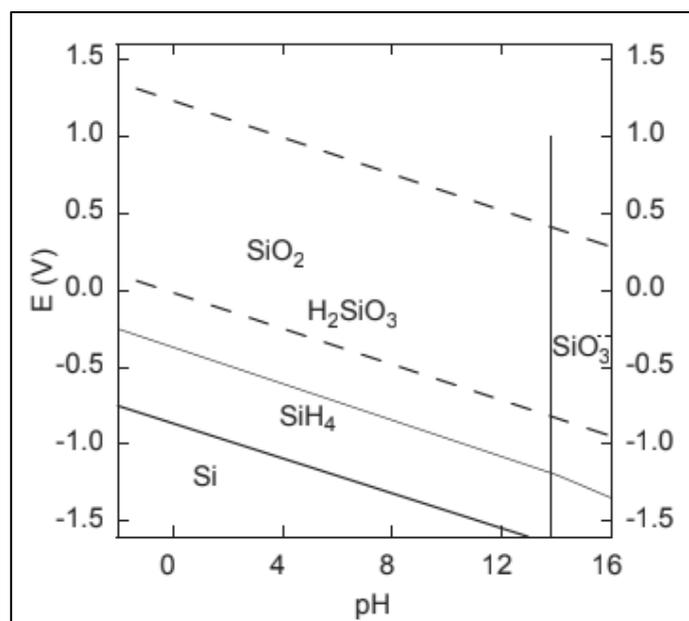
Devem ser levadas em conta algumas considerações na realização do processo RCA, bem como no subsequente armazenamento dos substratos de silício:

- As vidrarias e utensílios a serem utilizados durante o procedimento devem ser higienizadas com detergente apropriado ou fazer uso de solução de água régia (HCl + HNO₃, 3:1), com posterior enxágue com água deionizada (DI);
- Não devem ser utilizadas pinças metálicas, mas sim de polipropileno para que seja evitada a contaminação metálica;
- Alguns oxidantes alternativos podem ser utilizados no lugar do H₂O₂ como forma de melhoria na estabilidade das misturas. São eles: persulfato de amônio (NH₄)₂SO₄, H₂O ozonizado e ácido peroxodissulfúrico (H₂S₂O₈);
- Compostos de clorofluorcarbonetos, acetona, metanol, etanol e álcool isopropílico (IPA) são solventes que podem ser utilizados para remoção de contaminantes orgânicos;
- Pequenas quantidades de HF adicionadas à mistura de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico na etapa 01 resultam em menores tempos de enxágue e melhor remoção de compostos de enxofre e partículas existentes na superfície tratada;
- É recomendada a diluição das soluções de banho, passado o tempo de tratamento previsto em procedimento, com o objetivo de evitar a secagem prematura das wafers a serem retiradas do banho.

Quando não é possível dar continuidade ao processo esperado após a limpeza, o correto armazenamento das wafers limpas é de extrema importância. Isto porque a recontaminação por diferentes impurezas é suscetível. Por isto, as superfícies de silício limpas não devem ser expostas ao ambiente do laboratório, devendo ser armazenadas em reservatórios de vidro quimicamente limpos e mantidos fechados até a utilização. Como mencionado anteriormente, os recipientes de plástico são fontes de contaminantes orgânicos, e por isso não são indicados. Quando processados em sala limpa, as wafers podem ser conservadas em armários de aço inoxidável, submetidas à lavagem contínua com N_2 filtrado de alta pureza.

Mediante submissão ao procedimento de limpeza descrito anteriormente, dois tipos de superfícies podem ser encontrados: as hidrofílicas e as hidrofóbicas. As primeiras são obtidas a partir da submissão da superfície a soluções aquosas ou oxidantes. O Si tende a formar camadas passivadoras e estáveis de óxido, variando entre 0,6nm e 1nm em espessura. Isto, a depender da solução a que foi submetida, em toda faixa de pH [68], como mostrado no diagrama Pourbaix de um sistema

Figura 4 - Diagrama de equilíbrio do potenciômetro para o sistema $Si - H_2O$ a 25 °C e 1 bar, mostrando as regiões de estabilidade para Si e SiO_2 e as áreas de predominância de íons em solução aquosa.



Fonte: [68].

contendo Si e H_2O (Figura 4). Assim, a interação é facilitada entre as superfícies

oxidadas e íons hidroxila, quando na presença de ar ou água. Como consequência, em geral, é apresentada uma superfície de baixo ângulo de contato, portanto hidrofílica. Essas, por sua vez, possuem maior facilidade de recontaminação por impurezas metálicas. Em contrapartida, quando submetidas a uma atmosfera não oxidante, como em soluções cáusticas de baixa capacidade de oxidação, em H_2 (a temperaturas elevadas) e em ácido fluorídrico, as superfícies de Si são passivadas por hidrogênio, obtendo então propriedades hidrofóbicas. Uma vantagem da hidrofobicidade dessas superfícies é que a contaminação metálica em geral é facilmente diminuída. Entretanto, a contaminação com partículas de carga oposta, metais nobres e orgânicos é favorecida graças a interações de transferência de carga nesta interface. Assim, se faz necessário um cuidado ainda maior com a pureza da solução utilizada. Além disso, são instáveis quanto à oxidação. Outra atenção que se deve ter é quanto à certeza da completa transformação da superfície. Havendo a mistura desses tipos de superfícies, há uma maior dificuldade em se conseguir uma secagem eficiente, havendo a formação de gotas e marcas d'água.

3.3.2 Aspectos sobre deposição e crescimento de filmes finos: MOD, Sol-gel e Spin Coating

As propriedades peculiares observadas nos filmes finos são consequentes, principalmente, da composição química, da estrutura cristalográfica e da morfologia que o constituem. Materiais como semicondutores, supercondutores e magnéticos, por exemplo, são alcançados apenas com filmes monocristalinos de alta qualidade ou a partir de sistemas constituídos de substratos monocristalinos. Isso com a obtenção de filme de material de constante de rede semelhante à do substrato, por crescimento epitaxial, a altas temperaturas [62]. No entanto, como fator de essencialidade, não há um modelo completo que explique a formação dos filmes, tendo em vista a gama de parâmetros de interferência, bem como o grande desafio de controlá-los. Este fato tem como reflexo a busca contínua da otimização do processo de obtenção dos filmes.

O método MOD se constitui de uma técnica utilizada na obtenção de materiais inorgânicos, amorfos ou cristalinos, a partir de precursores metalorgânicos. Indicado

inicialmente para indústria eletrônica [80,81], o método MOD vem sendo muito utilizado na preparação de materiais ferroelétricos, em especial, de filmes finos em grande variedade. É considerado como um processo de deposição de solução química [60]. Neste método, a utilização de carboxilatos metálicos ($M(OOC - R)_x$) é considerada, sendo R um grupo alquil contendo de 1 a 10 carbonos (a depender do solvente na qual o precursor deverá ser solúvel). Os carboxilatos resultantes são derivados de ácidos carboxílicos, podendo se coordenar ao íon metálico monodentado ou bidentado [80]. Possuem forte tendência à dissolução em solventes apolares, como o xileno e tolueno, por exemplo, que são praticamente insolúveis em água. Tais aspectos caracterizam as soluções precursoras por sua difícil vulnerabilidade à hidrólise, só se decompondo mediante tratamento térmico, proporcionando estabilidade termodinâmica [60,80]. Dessa forma, a solução metalorgânica obtida pelo método MOD possui vida útil mais longa, quando comparada, por exemplo, a soluções aquosas a base de nitratos, que trazem grande instabilidade a solução [36,81,82]. Para obtenção de óxidos complexos, as soluções constituídas dos íons metálicos requeridos são misturadas na razão molar requerida pela estequiometria do material final.

O processo sol-gel, por sua vez, é caracterizado pela utilização de alcóxidos metálicos $(M - OR)_x$ como precursores e, comumente, álcoois como solventes [60,80]. Para que a reação aconteça, se faz necessário que estes ligantes alcóxidos sejam solúveis em um álcool de similar número de átomos de carbono, ou em outro solvente compatível. Os produtos dessa reação são resultantes de reações ácido-base exotérmicas e espontâneas [60]. Como consequência da natureza polar dos alcóxidos metálicos, tornam-se reativos, ficando sujeitos à hidrólise e a outros reagentes presentes na reação, como nitratos e carboxilatos [60,80,83]. Dessa forma, o maior desafio desta técnica está no controle do processo de hidrólise e posterior condensação [80]. O controle da hidrólise é conseguido a partir da inserção de um catalisador (H^+ ou OH^-) e/ou ainda, pela quantidade de água adicionada. Esse controle é de suma importância no processo, visto que diferentes velocidades do processo de hidrólise podem resultar em diferentes compostos não-homogêneos, principalmente quando se trata de sistemas multicomponentes [60]. De acordo com Koster et al. [80], é na reação de hidrólise que o radical OR mais ou menos latente, é substituído por uma hidroxila reativa. Este grupo hidroxila, por sua vez, é responsável

pela reação de condensação sequencial com outro grupo $M - OH$ formado, obtendo assim uma ligação covalente entre os metais ao fim do processo de condensação. Ainda segundo o autor, quando $x > 2$, uma rede de ligações metal-oxigênio-metal pode ser formada. Dessa forma, pode-se dizer que a hidrólise é um processo complexo e depende de variados fatores, entre eles: o cátion envolvido e suas características (eletronegatividade, carga e número de coordenação), o pH do meio de hidrólise, a natureza do ligante, temperatura de hidrólise e a razão água/metal [60]. O pH, em especial, tem grande influência no processo de nucleação e crescimento do filme [6]. As equações químicas referentes aos processos de hidrólise e condensação estão representadas abaixo. O material formado, normalmente, não é cristalino, sendo submetido a tratamento térmico para obtenção de um óxido. É importante ressaltar que o processo sol-gel é característico da formação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) e subsequente formação de um retículo não-cristalino, o gel, constituído de uma fase líquida dispersa em uma fase sólida dispersante [60,80,83,84]. A forma como a fase dispersa é extraída do gel, resulta em outros materiais, denominados xerogel e aerogel. O xerogel é constituído por redes de ligações covalentes tridimensionais consequentes de uma pressão capilar, resultante da evaporação do líquido em condições normais. Já o aerogel é caracterizado pela ausência da pressão capilar, resultado do processo de remoção da fase líquida em condições supercríticas. Estes materiais são comumente utilizados na obtenção de materiais cerâmicos. A suspensão coloidal sol, por sua vez, pode ser utilizada para obtenção de partículas, filmes, fibras e cerâmicas densas [83]. A Figura 5 mostra um esquema do processamento sol-gel e os possíveis produtos, marcando a versatilidade do processo.

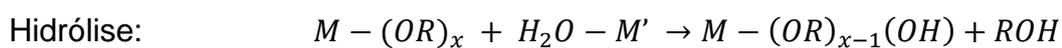
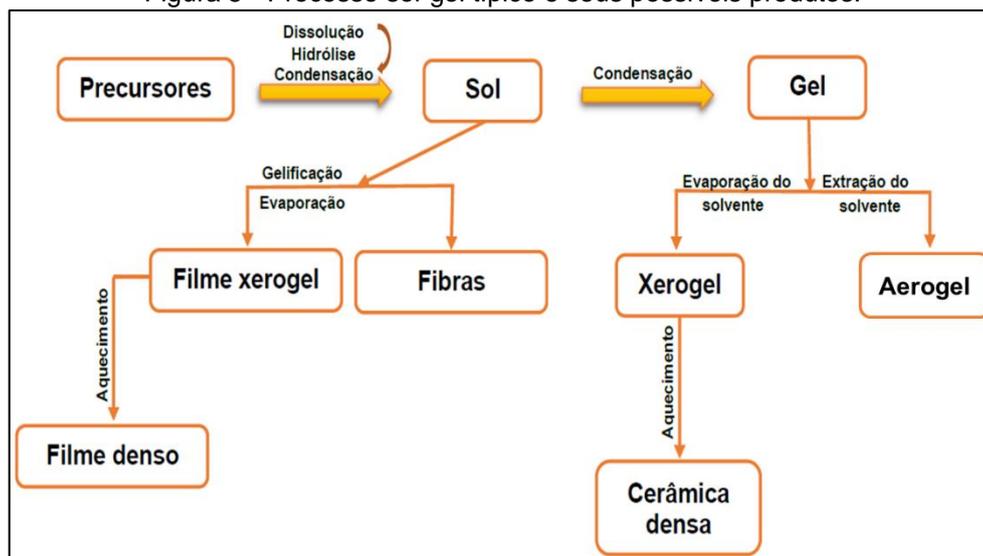


Figura 5 - Processo sol-gel típico e seus possíveis produtos.



Fonte: A autora (2021).

A preparação de filmes a partir de métodos químicos, como sol-gel e MOD, se dá mediante a realização das seguintes etapas: definição dos precursores e solvente, preparação da solução, deposição e decomposição térmica. Os precursores são de grande importância na qualidade dos filmes em termos de morfologia, estrutura e propriedades. Por isso, devem ser avaliados em termos de composição (alto teor do metal requerido, com alta solubilidade em solvente orgânico) estrutura e forma de decomposição térmica. Esta última deve ser direta, sem apresentação de fase de vapor, líquida ou produzir resíduos de carbono [60]. Os solventes servem como meio de dissolução dos precursores, sendo a solubilidade controlada por sua respectiva polaridade, tendo em vista os efeitos de interação dipolo-dipolo [85]. Além disso, a tensão superficial e a viscosidade têm grande relevância na relação interfacial do material depositado com o substrato, bem como o ponto de ebulição, na etapa de secagem. Estes parâmetros auxiliam, também, no controle das propriedades físico-químicas da solução preparada, capaz de molhar a superfície do substrato. Desta forma, é validada a relação entre as tensões superficiais das interfaces [80,86], conforme equação 01.

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LA} < \gamma_{SA}$$

01

Na equação 02 os parâmetros envolvidos são:

γ_{SL} : tensão interfacial entre a superfície do substrato e a solução;

γ_{LA} : tensão interfacial entre a solução e o meio de inserção;

γ_{SA} : tensão interfacial entre a superfície do substrato e o meio de inserção.

A equação 01 evidencia que o espalhamento espontâneo da solução sobre a superfície do substrato somente ocorre quando a soma das energias interfaciais substrato/solução (SL) e solução/meio (LA) for menor do que a do sistema substrato/meio (SA). Segundo Elshof [80], para que esta desigualdade seja satisfeita, podem ser realizadas modificações nos integrantes do conjunto de forma individual. A oxidação e a rugosidade, por exemplo, aumentam a energia de superfície dos substratos sólidos: a adição de determinados solventes ou materiais nas soluções diminuem tensão superficial. A viscosidade, por sua vez, tem interferência dependente do tipo de método de deposição. Utilizando o método spin coating, por exemplo, solução de uma viscosidade muito baixa pode ser responsável pela incapacidade de formação de um filme úmido.

Os métodos químicos se destacam na etapa de deposição por sua grande adaptação a diferentes técnicas como: dip coating, litografia e fotolitografia, patterning, impressão a jato de tinta, deposição química embaciada, spin coating, entre outras. O spin coating, no entanto, tem sido o mais rotineiramente utilizado para o método de obtenção de filmes aqui em descrição [36,39,81,82,87]. Isto porque é reconhecido pela produção de filmes uniformes, com reprodutibilidade, baixo custo e ótimo controle de espessura (a partir da repetição do procedimento). Como maior desvantagem está no fato de se limitar a substratos planos [60,80]. Neste procedimento, o substrato é preso, geralmente, a partir de vácuo, onde a solução preparada é pingada no centro da superfície do substrato. É então rotacionado a velocidades entre 100 e 10.000 RPM, momento onde o excesso de material é removido por força centrífuga. Brinker [83] e Elshof [80], admitem que este procedimento é constituído de quatro etapas: i) deposição, caracterizada pela disposição de um excesso de líquido à superfície; ii) spin-up, onde o líquido é impulsionado para fora da superfície, de forma radial, pela força centrípeta; iii) spin-off, marcada pela fluidez do excesso de líquido para as bordas, saindo como gotículas; e iv) evaporação, que inclui outras etapas a serem discutidas posteriormente. Ainda segundo Brinker [83], é importante ressaltar que, quanto maior a viscosidade, maior sua resistência ao deslocamento e,

conseqüentemente, maior a espessura do filme, já que haverá uma concentração maior de solutos. Dessa forma, é necessário que haja um equilíbrio entre as forças principais, a centrífuga e a viscosa, para que se consiga um filme uniforme. O controle desta uniformidade, bem como da espessura do filme, são de primordial importância das propriedades finais do filme [60]. A relação da espessura do filme ($h(t)$) com o tempo (t) é dada pela equação 02, sendo válida apenas para líquidos newtonianos (quando a viscosidade não depende da força de cisalhamento exercida na solução) [83,88].

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad 02$$

Na equação 02 os parâmetros envolvidos são:

h_0 : espessura inicial do filme;

ρ : densidade da solução;

ω : velocidade de rotação;

η : valor da viscosidade da solução.

Finalmente, a etapa de decomposição térmica, pelo qual envolve os ciclos de evaporação do solvente, pirólise e cristalização. O processo de evaporação deve ser feito de forma a garantir que todos os precursores e intermediários presentes na solução estejam retidos em uma espécie de matriz. Isto ocorre quando há mais fase sólida do que líquida, não permitindo, assim, a segregação de seus precursores. Inicialmente, por estar em volume maior, a taxa de secagem é semelhante ao solvente puro [80]. À medida que o solvente vai sendo evaporado, a concentração dos precursores vai aumentando, até que interagem entre si, formando microestruturas cada vez maiores. Normalmente, o comportamento da mistura de formação do filme, após o processo de secagem, é diferente do que é avaliado nos precursores individualmente. Dessa forma, se faz necessária a avaliação da solução final a partir de análise termogravimétrica (TGA). A partir desta análise é possível se ter o entendimento do comportamento da decomposição do material em estudo, em função da temperatura, auxiliando na determinação dos parâmetros utilizados nas etapas

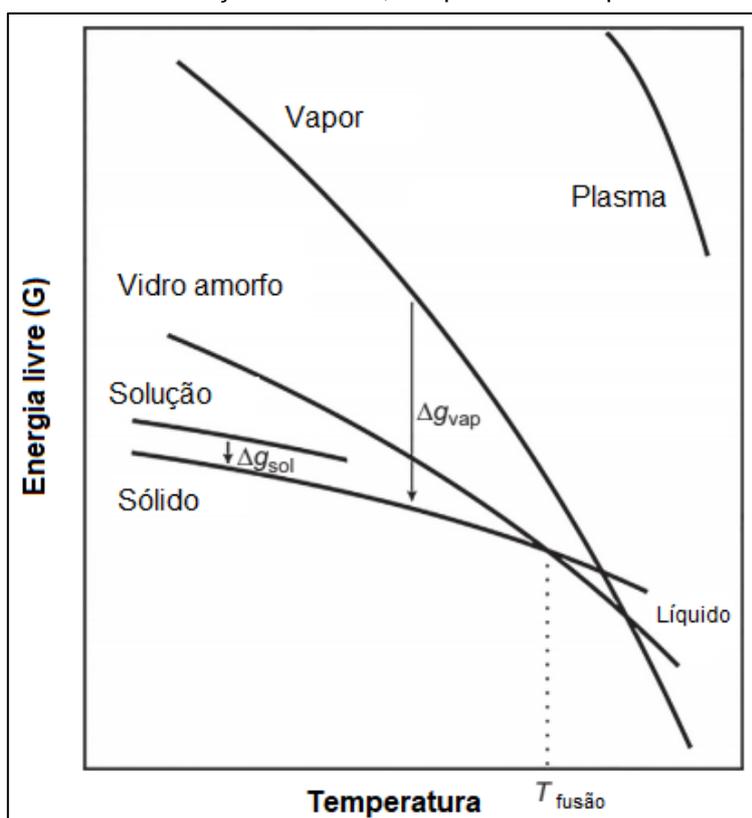
posteriores, como a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise e a temperatura de cristalização, por exemplo. De modo geral, esta etapa tem grande importância na morfologia dos filmes formados, uma vez que as interações solvente/precursor e solvente/substrato podem ser responsáveis pela formação de um revestimento poroso e denso. Isso a depender da taxa de aquecimento e da temperatura de evaporação utilizada [60].

Os estágios de pirólise e crescimento fazem parte do processo de tratamento térmico, tendo como objetivos a remoção de orgânicos residuais, densificação e cristalização do filme. Isto é possível a partir do aquecimento do material em uma ou várias etapas, combinado com o mútuo controle de períodos, taxas de aquecimento e resfriamento. Geralmente, são necessárias temperaturas entre 600 e 700°C para que seja removido o último indício dos componentes orgânicos. No entanto, a maioria é decomposta em torno dos 450°C. Este fato faz com que esta técnica, assim como qualquer outra que utilize a combustão orgânica tenham os processos de cristalização e densificação são muito mais favoráveis [80]. Segundo Alves et al. [60], é no processo de pirólise que ocorre o desenvolvimento da microestrutura do filme. Desta forma, pode ser mais uma vez reforçada a necessidade da análise cuidadosa das faixas de temperatura envolvidas, bem como da volatilidade da solução precursora a partir da TGA.

Além disso, deve ser verificada a influência das velocidades de aquecimento no processo de decomposição térmica. Isto porque, normalmente, velocidades elevadas levam a perdas do precursor por volatilização. Enquanto que, baixas velocidades podem gerar a eliminação incompleta das partes orgânicas da solução precursora. Assim, ao fim deste processo, os filmes são de característica amorfa, de forma que o processo de cristalização, sequencialmente, ocorre a partir de processos de nucleação e crescimento na sequência. Esses parâmetros são estabelecidos da microestrutura final produzida, bem como são intrínsecos dos meios de transformação de fase [80,86]. Os processos de pirólise e crescimento dependem inteiramente da interação existente entre o substrato e a solução precursora: são dependentes da força motriz termodinâmica envolvida, sendo representada pela variação da energia livre do sistema. A variação de energia livre é muito menor em processos de deposição por solução química, quando comparado com processos convencionais, como mostrado na Figura 6. Por este motivo, pode-se dizer que a microestrutura dos filmes

é controlada por parâmetros cinéticos e não termodinâmicos. Quando estes parâmetros são comparados, os cinéticos são considerados de maior facilidade de manipulação, o que favorece o controle de crescimento. Uma alta taxa de nucleação, por exemplo, tem como resultado a formação de grãos pequenos [89].

Figura 6 - Diagrama de energia livre do sólido, da solução, do vidro, do vapor e do plasma, individualmente, em função da temperatura. Comparativamente, a diferença de energia livre é menor entre a solução e o sólido, do que entre o vapor e o sólido.



Fonte: Adaptado [80].

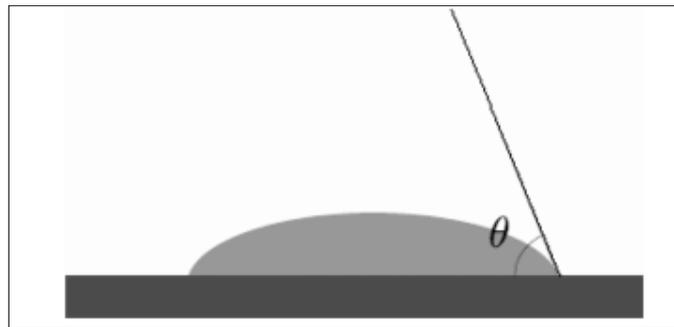
O processo de nucleação pode ser definido em termos da formação de núcleos que servirão de modelo para o crescimento dos cristais. São representados pela Teoria Clássica de Nucleação (CNT), permitindo a explicação do mecanismo de formação de sólidos, em especial em meios líquidos, sendo divididos em dois tipos de processos: homogênea e heterogênea [90]. A nucleação homogênea é caracterizada pelo desenvolvimento de grãos equiaxiais, onde os núcleos são formados sem a presença de outra matéria cristalina de maneira uniforme ao longo da fase precursora. A variação de energia livre de formação de um grão por nucleação homogênea

(ΔG_{hom}) é dada pela equação 03, sendo esta dependente da morfologia do núcleo formado, sendo V e A o volume e a área superficial, respectivamente.

$$\Delta G_{hom} = V(\Delta G_v + \Delta G_e) + \gamma A \quad 03$$

O processo de nucleação heterogênea, por sua vez, necessita de alguma divergência estrutural para formação de núcleos, como impurezas, contornos de grãos e discordâncias ou superfícies de interação [90]. Este é mais um motivo para que sejam evitadas impurezas, sendo ressaltada a importância do correto processo de limpeza da superfície em estudo. A fase produzida é constituída de um ângulo de contato com a superfície θ , conforme ilustrado na Figura 7. Quando a interação entre as superfícies é favorecida ($\theta < 90^\circ$), a energia livre superficial relacionada a interface formada é diminuída. Dessa forma, a variação da energia livre para cada núcleo heterogêneo formado (ΔG_{het}) é correspondente ao ΔG_{hom} submetido a um fator de correção ($f(\theta)$). Este é correlacionado ao ângulo de contato correspondente [80,90], ambos representados nas equações 04 e 05.

Figura 7 - Ilustração do ângulo de contato para nucleação heterogênea.



Fonte: [90].

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} f(\theta) \quad 04$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad 05$$

Assim, segundo Kaiser [86], sob nucleação heterogênea e dependendo das energias de interação interfacial SL , há três possíveis modelos de crescimento: i) modo

Layer by Layer (2D) ou tipo Frank–van der Merwe, caracterizado pelo crescimento do material em camadas, tendo maior relevância a interação entre átomos de substrato e filme; ii) modo ilha (3D) ou tipo Volmer – Weber, marcado pelo crescimento de ilhas sobre o substrato; e iii) modo camada/ilha ou tipo Stranski – Krastanov, onde uma ou mais monocamadas se formam primeiro, sequenciais pelo surgimento de ilhas individuais. Em processos de obtenção de filmes por LPD, como é o caso do MOD e sol-gel, os dois primeiros são os mais comuns. Diante de tais modelos de crescimento, Elshof [80] faz algumas considerações a partir da relação existente na equação 04 e as condições utilizadas, entre elas:

- a) Quando utilizadas temperaturas cada vez mais baixas, geralmente G de cristalização é aumentado. Mesmo que $\Delta G_{het} < \Delta G_{hom}$, para qualquer $\theta < 180^\circ$, a força motriz é suficientemente grande para que haja os dois tipos de nucleação;
- b) Quando submetido a taxas de aquecimento baixas, os processos de nucleação e cristalização são atrasados, ocorrendo apenas sob temperaturas mais altas, onde a força motriz é comumente mais baixa, dando preferência a ocorrência da nucleação heterogênea;
- c) Nas condições de $f(\theta)$ ser igual à zero, com $\theta = 0$, não há processos de nucleação, tendo em vista a barreira cinética, tendo, no entanto, o modo *Layer by Layer* viabilizado;
- d) Se $\theta > 180^\circ$, as condições de umedecimento não são atendidas, dando abertura para formação primária de ilhas pelo modo tipo Volmer – Weber;
- e) O crescimento do filme em camadas 2D heteroepitaxiais exigem que haja similaridade das estruturas cristalográficas do substrato e do filme de modo a minimizar a energia interfacial.

Rotineiramente, processos de LPD sequenciados de tratamento térmico costumam produzir filmes policristalinos a partir da formação de ilhas [80]. Este processo é finalizado pela coalescência das ilhas, formando canais de cristalinos, com o desenvolvimento de uma estrutura contínua. O tamanho e a orientação dos grãos definirá a forma de crescimento subsequente, caracterizado pela competição entre

grãos vizinhos [67]. No geral, são três os tipos de crescimento de cristais: colunar, policristalino e epitaxial [62]. Este último, no entanto, tem escassez em relatos bibliográficos, quando utilizado o método aqui em discussão [80]. De fato, a técnica MOD, dificilmente conduz a obtenção de materiais não cristalinos. Isto se dá pelo fato da utilização de uma solução verdadeira onde as distâncias de difusão são muito pequenas. Isto auxilia no rápido equilíbrio termodinâmico, logo após os processos de secagem e pirólise. Como resultado, um menor gasto de energia para produção dos filmes. Além disso, proporciona à aquisição de filmes com morfologias e estruturas bem definidas, sendo este um aspecto muito importante nas propriedades resultantes dos materiais [60]. Dessa forma, com o entendimento das particularidades do substrato e do material do filme a ser produzido, em termos de propriedades estruturais, princípios termodinâmicos envolvidos e controle dos parâmetros cinéticos, o processo de obtenção de um filme é definido. Uma vez dominados, permitem o controle com precisão das propriedades variantes segundo o processamento utilizado, posto que a composição, a morfologia e a estrutura, juntas, regem as propriedades dos materiais num todo [91].

Efetivamente, como pôde ser visto, os métodos químicos úmidos, em especial, os métodos MOD e sol-gel, apresentam inúmeras vantagens. Entretanto, como toda e qualquer técnica de síntese, há desvantagens. As soluções sol-gel possuem como maior desvantagem a sua instabilidade química diante do processo de hidrólise, como já mencionado. O método MOD, por sua vez, tem como maior desvantagem o envolvimento de compostos de grande teor de carbono em sua composição. Isto porque, estes compostos, podem acarretar considerável contração de volume durante as etapas de secagem e pirólise, que podem ser geradores poros e trincas. Não obstante, a redução das quantidades de carbono presentes no precursor, aumento da concentração das soluções, alteração dos parâmetros cinéticos ou mesmo, mudança no tipo de solvente, podem resolver o problema [60,80]. Dessa forma, um planejamento fatorial se torna uma ferramenta em relevância. Para determinação dos parâmetros a serem estudados, se faz necessário o entendimento das respostas que estes podem dar. A partir da análise da literatura [36,39,80,81,86,92] a respeito dos processos de deposição por solução líquida, podem se dar como exemplo os seguintes pontos:

- A taxa de aquecimento, em especial, pode ser usada para controle da densificação e a temperatura de cristalização;
- Geralmente, temperaturas de processamento mais altas resultam em taxas de densificação e tamanhos de grão maiores;
- Soluções com maior concentração de precursores acarreta uma mudança maior no potencial químico, facilitando o processo de nucleação;
- A quantidade de material depositado tem grande influência, não só na espessura resultante do filme, mas também na morfologia final.

4 METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DOS FILMES

A fase inicial deste trabalho teve por foco a realização de um levantamento bibliográfico de forma a identificar os diferentes métodos de síntese de filmes finos e suas variáveis de processo. Tendo em vista que os métodos químicos são reconhecidos pelo seu baixo custo de produção e controle estequiométrico [6], estes foram escolhidos como base deste estudo. Dessa forma, os métodos MOD e sol-gel foram avaliados na obtenção de filmes de YIG sobre substrato de silício, tendo como base de avaliação a estrutura, morfologia e propriedades magnéticas apresenta pelos respectivos filmes. Tendo em vista a não existência de um procedimento padrão para obtenção destes filmes com a qualidade desejada, foi realizado um estudo focado na identificação dos parâmetros de influência na uniformidade superficial dos filmes. Três pontos foram considerados: o processo de limpeza do substrato, a velocidade de deposição utilizando a técnica de spin coater e o tratamento térmico. Para o método sol-gel, em especial, também foi realizado um breve estudo da interferência do tempo de envelhecimento das soluções na uniformidade dos filmes, tendo em vista sua instabilidade química [87]. Foi realizado um estudo comparativo entre os filmes obtidos a fim de determinar o melhor método de síntese, bem como as melhores condições de fabricação destes filmes, diante das variáveis definidas aqui apresentadas.

4.1.1 Processo de limpeza dos substratos

Dois processos de limpeza foram realizados com o intuito de se entender a influência na interação da solução precursora depositada com o substrato. O primeiro é um processo de limpeza simples (S), que consiste em três etapas de lavagem por ultrassom: em água deionizada, em álcool isopropílico e, por fim, em acetona, sequencialmente. Cada respectiva etapa teve duração de 15 min. O segundo processo foi o RCA (R), conforme procedimento descrito no Quadro 2, na seção 3.3.1. Quando utilizada a solução sol-gel, a etapa de remoção de óxido foi removida, com o

intuito de facilitar a interação entre a solução precursora e a camada de óxido nativa existente no substrato.

4.1.2 Síntese e caracterização das soluções precursoras MOD

As soluções precursoras a base de ferro e ítrio, a partir do método MOD, foram obtidas da seguinte maneira: em um béquer de 20 ml, 1,6 ml do ácido 2-etil hexanóico foi neutralizado com 5 ml de solução de KOH a 0,1M, sob agitação mecânica, obtendo uma emulsão de coloração branca. Após 2h de agitação, um sal solúvel foi formado, obtendo uma solução transparente, segundo a equação 05. Para obtenção de carboxilatos de ferro, uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 0,05M foi adicionada a anterior, ainda sob agitação, sendo visualizada a separação de duas fases: uma polar, constituída de solução de nitrato de potássio e a outra, de caráter apolar, constituída de um complexo de 3-etil hexanoato de ferro, de coloração laranja, conforme equação 06. Como meio de separação, 4ml de xileno é adicionado. Tendo os carboxilatos melhor dissolução em solventes apolares, os carboxilatos de ferro foram dissolvidos em xileno, formando a fase orgânica: a solução precursora. Um funil de separação foi utilizado para fins de separação.



O mesmo procedimento foi utilizado para preparação da solução precursora a base de ítrio. Para isso, uma solução de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em mesma concentração foi preparada, levando em consideração sua respectiva massa molar. A fase orgânica obtida, por sua vez, tinha coloração branca, construída segundo equação 07. De posse das ambas soluções precursoras, a etapa de obtenção de solução pra obtenção de filme em fase YIG pôde ser iniciada. Foi realizado teste gravimétrico em ambas as soluções para conhecimento dos percentuais dos respectivos metais, sendo possível a determinação das quantidades de cada solução para fins de mistura estequiométrica

do YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$). Dessa forma, as soluções precursoras foram misturadas na razão molar Fe:Y (5:3).



Ambas as soluções precursoras foram tratadas termicamente a 700°C, a uma taxa de 7°C/min. Com isto, foi possível o cálculo do percentual do metal presente em cada uma das soluções, bem como realizar a identificação das fases obtidas. Os pós residuais foram então caracterizados por difração de raios X (DRX), em difratômetro de raios X da marca *Rigaku*, de modelo “SmartLab”, com radiação $Cu\alpha$ ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$), instalado no departamento de física da UFPE. Foi utilizado um intervalo de varredura 2θ entre 25° – 60°, com passo de 0.01° e taxa de aquisição de 1 segundo. Intervalo este, onde os picos padrão do YIG são mais intensos. Os padrões foram refinados a partir do método Rietveld, utilizando o software X’pert HighScore Plus, e foram comparados com as fichas cristalográficas contidas na biblioteca eletrônica PDF2. Este método leva em consideração todas as informações coletadas no difratograma experimental e usa um método de abordagem de mínimos quadrados para refinar o perfil de referência, até que corresponda ao perfil medido. Também foram avaliadas a partir de análise termogravimétrica em um analisador térmico simultâneo (TGA/DTA) da marca Shimadzu, modelo “DTG-60H”. As temperaturas de transformação de fase puderam ser estimadas a partir das curvas de DTA. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar, até a temperatura de 900°C. Estas avaliações serviram de auxílio na definição dos parâmetros utilizados no tratamento térmico dos filmes. A solução de mistura na estequiometria de YIG também foi analisada utilizando os mesmos procedimentos. No entanto, a análise TGA/DTA foi realizada nas mesmas condições, porém com aquecimento até 1000°C.

4.1.3 Síntese e caracterização das soluções precursoras sol-gel

A solução precursora sol-gel de YIG puro (S1) foi sintetizada utilizando a metodologia descrita por Garcia *et al.* [6]. Também foi sintetizada uma solução de YIG dopada com zinco a 3% molar em relação ao átomo de ferro ($Y_3Fe_{4,85}Zn_{0,15}O_{12}$), S2, utilizando o mesmo procedimento de síntese. Isto, tendo em vista as mudanças observadas no parâmetro de rede, bem como na morfologia alongada e mais uniforme apresentadas por nanopartículas de YIG dopadas com zinco [93]. Dessa forma, procurou-se entender se tais características visualizadas em nanopartículas, seriam apresentadas nos filmes de YIG dopado com zinco, obtendo melhorias em termos da uniformidade da superfície, quando comparados com os filmes de YIG puro. Ambas as soluções precursoras foram tratadas termicamente de acordo com os parâmetros propostos para o tratamento térmico 1, identificados no Quadro 3. Estes parâmetros foram definidos levando-se em consideração a influência dos parâmetros de temperatura, tempo de patamar e taxa de aquecimento/resfriamento em cada ciclo de tratamento térmico. A caracterização das soluções foi conseguida seguindo o mesmo procedimento realizado para as soluções MOD, descrito no item anterior. As soluções foram depositadas utilizando um *spin coater* automático de marca “SCS”, modelo “P 6204-A”. A quantidade de 2 gotas foi fixada onde, a cada gota, o substrato foi submetido a uma velocidade de rotação de 2500 RPM, durante 30 segundos. As amostras depositadas foram então colocadas em um dessecador por um período de 24 horas para posterior tratamento térmico.

Quadro 3 - Rampas de sinterização por ciclo de tratamento térmico – tratamento térmico 1.

Rampa	Ciclo do tratamento térmico	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (h)
01	Pirólise	500	0,1	3
02	Nucleação e crescimento	1000	2	3
03	Resfriamento	500	1	3

Fonte: A autora (2021).

4.1.4 Estudo dos parâmetros que influenciam na qualidade dos filmes de YIG via sol-gel

4.1.4.1 Tratamento térmico

O estudo da interferência dos parâmetros de tratamento térmico na qualidade morfológica e estrutural dos filmes foi realizado a partir de dois conjuntos de amostras. O primeiro conjunto consistiu de filmes obtidos a partir da solução S1, tratados termicamente segundo ciclo descrito nos quadros 03 (contido na seção 4.1.1) e 04. Igualmente ao tratamento térmico 1 (T1), o tratamento térmico 2 (T2) foi definido considerando-se a influência das variáveis em cada ciclo do tratamento térmico. Um filme de referência foi obtido utilizando o processo de tratamento térmico descrito no trabalho de Garcia *et al.* [6], conforme apresentado no Quadro 05. Dentre os conjuntos 1 e 2, foram escolhidos os filmes que apresentaram melhor qualidade para estudo comparativo, cuja identificação está contida no Quadro 6, onde: SG representa o método de síntese da solução precursora (sol-gel), S1/S2 representam a solução precursora utilizada e T1/T2, o tratamento térmico realizado. Para fins de comparação, o segundo conjunto de amostras consistiu de filmes a partir da solução S2, com as mesmas variáveis de estudo do conjunto anterior. Os resultados desta etapa serviram como base para definição da solução e tratamento térmico a ser usada em estudos posteriores.

Quadro 4 - Rampas de sinterização por ciclo de tratamento térmico – tratamento térmico 02.

Rampa	Ciclo do tratamento térmico	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (h)
01	Pirólise	500	1	3
02	Nucleação e crescimento	1000	1	6
03	Resfriamento	22	1	-

Quadro 5 - Rampas de tratamento térmico de acordo com o ciclo do tratamento térmico da amostra de referência.

Rampa	Ciclo do tratamento térmico	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (h)
01	Pirólise	350	0,1	30 min
02	Nucleação e crescimento	900	0,1	2 h
03	Resfriamento	25	0,1	-

Quadro 6 - Identificação dos filmes contidos nos conjuntos 1 e 2, onde S1 representa a solução de YIG puro e S2, a solução de YIG dopada com zinco a 3%.

<i>Identificação</i>	<i>Solução Precursora</i>	<i>Tratamento térmico</i>
Conjunto 1		
SGS1T1	S1	1
SGS1T2	S1	2
SGS1r	S1	Referência
Conjunto 2		
SGS2T1	S2	1
SGS2T2	S2	2

Fonte: A autora (2021).

4.1.4.2 Análise da microestrutura e morfologia dos filmes

Os filmes tiveram suas estruturas caracterizadas por DRX utilizando do mesmo equipamento e faixa de varredura utilizada na avaliação dos pós residuais. No entanto, foi utilizado detector de ângulo rasante, com passo de 0.01° e taxa de aquisição de 1 segundo. Os padrões não passaram por processo de refinamento. O tamanho de grão foi calculado utilizando a equação de Scherrer dada por:

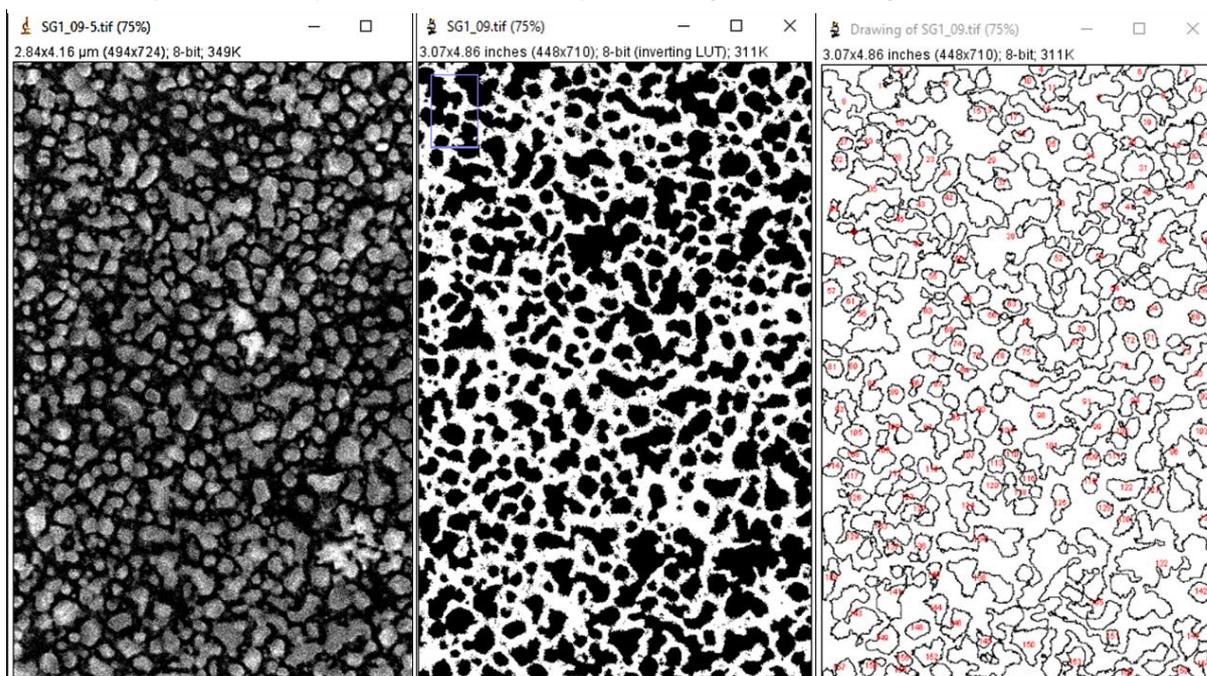
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

onde D_{hkl} é o tamanho do grão, em nm; K é o fator de forma (0,9); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (1,541874 Å); β é a largura meia altura do pico de difração; e θ é o ângulo de difração de Bragg. O parâmetro de rede também pôde ser calculado a partir da Lei de Bragg para um sistema cúbico, determinado como:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}},$$

onde a é o parâmetro de rede em nm; h, k e l, são os índices de Miller; e d é o espaçamento interplanar para um plano (h k l). Ambos foram calculados a partir da consideração do pico de maior intensidade avaliado no padrão de difração obtido. A morfologia da superfície e das partículas que compõem os filmes foram analisados em microscópio óptico (MO) da marca Olympus, de modelo "BX51", e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo "Auriga", ambos instalados no departamento de física da UFPE. As imagens de MEV puderam ser utilizadas para

Figura 8 – Sequência das etapas para determinação da distribuição do tamanho de partículas/aglomerados de partículas a partir do software *ImageJ*. Da esquerda para direita: imagem de MEV em análise, imagem binarizada, onde as partículas estão delimitadas pelas áreas em preto, e as partículas mapeadas com números para obtenção de informações dimensionais.



Fonte: A autora (2021).

análise estimativa da dimensão média das partículas/aglomerados de partículas, presentes na superfície dos filmes. O processo para obtenção destas informações foi realizado com a utilização do software *ImageJ* [94]. Inicialmente, as imagens tiveram seu brilho e contraste melhorado, para melhor definição do contorno das partículas. Em seguida um processamento da imagem no domínio da frequência foi realizado, utilizando a transformada de Fourier através do filtro “bandpass”. Este processo tem como consequência a remoção de ruídos e melhor delimitação das partículas ou aglomerados de partículas, a partir da definição de um intervalo de banda de frequência [95]. A imagem então é binarizada, possibilitando a análise automática das partículas mapeadas. Uma planilha é gerada com as informações dimensionais de cada uma das partículas reconhecidas. Neste estudo, o tamanho das partículas e aglomerados é definido a partir da medida do diâmetro de feret, utilizado para medição de partículas não esféricas. O diâmetro de feret considera o comprimento máximo medido em uma partícula, dado entre pontos de tangencia [96]. A Figura 8 mostra um exemplo deste processo, da esquerda para direita: a imagem de MEV em análise, a mesma binarizada, onde partículas e aglomerados estão delimitados pelas áreas em

preto, e, por último, a delimitação das partículas mapeadas e identificadas por números. Para todas as imagens analisadas, foram consideradas 500 aglomerados dos mapeados, onde puderam ser gerados histogramas da distribuição de tamanhos, como também o fornecimento do tamanho médio e respectivo erro padrão. Para avaliação da rugosidade de superfície dos filmes, as imagens de MEV passaram por um filtro Gaussiano, responsável pela suavização mediante a limitação de frequências espaciais dentro de seu conjunto de pixels. Trata-se de um filtro linear utilizado no processamento de imagens, reduzindo os ruídos da imagem a partir do núcleo Gaussiano [97]. Dessa forma, a imagem em tons de cinza é suavizada. Assim, utilizando o mesmo software, gráficos de linha puderam ser plotados para avaliação estimativa do perfil da amostra, sendo consideradas as áreas de maior uniformidade das partículas a partir de avaliação visual. O filtro Gaussiano permitiu a obtenção de um gráfico menos ruidoso, facilitando a interpretação dos dados obtidos.

4.1.4.3 Estudo da influência do tempo de envelhecimento das soluções sol-gel

Foi realizado um estudo comparativo para entendimento da influência do tempo de envelhecimento das soluções sol-gel, já que estas são instáveis quimicamente [87]. Este estudo teve como base a análise da qualidade dos filmes em termos de uniformidade e morfologia apresentada. Para isso, os filmes dos conjuntos 1 e 2, obtidos a partir das soluções S1 e S2 com apenas dois dias de envelhecimento, foram comparados com filmes obtidos a partir destas mesmas soluções, porém com um maior período de tempo de envelhecimento. É importante ressaltar que todos os filmes utilizados nesta análise tiveram seus substratos limpos com limpeza simples (S), depositados com velocidade de V_1 (2500 RPM) e tratados termicamente com os tratamentos T1 e T2. O Quadro 7 apresenta a identificação destas amostras e o respectivo período de envelhecimento das soluções no momento do processo de deposição. O quadro foi organizado por dupla de comparação, sendo estas iguais em termos de solução e parâmetros de processamento, porém diferentes apenas em tempo de envelhecimento da solução. A identificação das amostras seguiu o mesmo padrão descrito no item anterior (4.1.4.1), sendo removido o SG referente ao método

de síntese e acrescentada a letra ‘D’ seguida do número de dias de envelhecimento da solução.

Quadro 7 – Identificação dos filmes utilizados para estudo da influência do tempo de envelhecimento da solução na qualidade dos filmes YIG fabricados.

<i>Identificação</i>	<i>Tempo (dias)</i>	<i>Comparativo</i>	<i>Identificação</i>	<i>Tempo (dias)</i>
S1D30	30		SGS1T1	02
S2D60	60		SGS2T1	02

Fonte: A autora (2021).

4.1.4.4 Estudo da influência do processo de limpeza, velocidade de deposição, e temperatura de patamar na qualidade dos filmes de YIG

Tendo conhecimento da interferência do tempo de envelhecimento das soluções precursoras na qualidade dos filmes, um terceiro conjunto de amostras foi preparado para estudo da influência do processo de limpeza, da velocidade de rotação do *spin coater* (utilizada durante o processo de deposição e, portanto, mencionada durante o trabalho como “velocidade de deposição”) e da temperatura de patamar na qualidade dos filmes de YIG fabricados. Os filmes de YIG foram fabricados com a solução sol-gel e tratamento térmico que resultaram melhores resultados no estudo de base (descrito na seção 4.1.4.1). Estes tiveram como variáveis: para o processo de limpeza: S – limpeza simples ou R – RCA; para a velocidade de rotação: $V_1 = 2500$ RPM, $V_2 = 3000$ RPM e $V_3 = 3500$ RPM; e para o tempo de patamar: 3 ou 6 horas. As velocidades de rotação, aqui utilizadas, foram definidas com base em trabalhos disponíveis na literatura que tem como foco a obtenção de filmes de YIG de qualidade, utilizando a técnica de *spin coating* para deposição [5,6,43,53,92]. As amostras foram caracterizadas utilizando das mesmas técnicas e parâmetros de análise usados nos conjuntos 1 e 2, em descrição nas seções anteriores. É importante ressaltar que a velocidade V_1 foi bastante explorada durante as outras etapas deste estudo e, por isso, serviu apenas como ponto de partida no processo avaliativo. Os filmes obtidos para este estudo formam o conjunto 3, tendo as amostras categorizadas em blocos, de acordo com a velocidade de rotação utilizada, conforme apresentado no Quadro 8.

Quadro 8 - Identificação dos filmes contidos no conjunto3, onde os blocos 1, 2 e 3 são constituídos de filmes obtidos a partir das velocidades V1, V2 e V3, respectivamente.

Identificação	RPM	Limpeza	Patamar (h)
Bloco 1			
V1R3	2500	RCA	3
V1R6	2500	RCA	6
V1S3	2500	Simples	3
V1S6	2500	Simples	6
Bloco 2			
V2R3	3000	RCA	3
V2R6	3000	RCA	6
V2S3	3000	Simples	3
V2S6	3000	Simples	6
Bloco 3			
V3R3	3500	RCA	3
V3R6	3500	RCA	6
V3S3	3500	Simples	3
V3S6	3500	Simples	6

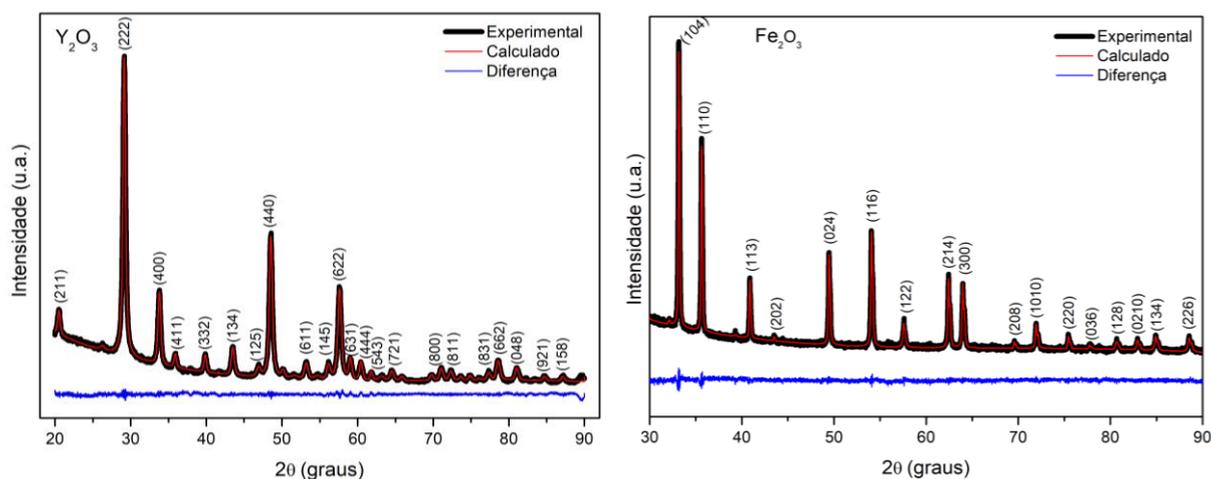
Fonte: A autora (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA MOD

O método MOD foi utilizado para síntese das soluções precursoras a base de ítrio e ferro para posterior mistura estequiométrica de formação da fase YIG na proporção de 3:5, respectivamente. Ambas as soluções sinterizadas à 700°C, tiveram seus pós residuais analisados por DRX para identificação das fases correspondentes. Os padrões foram refinados de acordo com o método Rietveld e comparados a base de cristalografia ICOD, sendo identificada a quantificação total das fases de óxido de ítrio (Y_2O_3), de ficha cristalográfica ICOD 01-083-0927, e de hematita (Fe_2O_3), de ficha cristalográfica ICOD 01-087-1164, conforme apresentado na Figura 9. Estas eram as

Figura 9 – Padrões de DRX das soluções precursoras de ítrio (a) e ferro (b), sendo identificadas as fases de óxido de ítrio (Y_2O_3) e hematita (Fe_2O_3), respectivamente. Ambos os padrões foram refinados a partir do método Rietveld, onde a linha preta representa os dados experimentais, a vermelha o calculado e a azul a diferença entre os dois últimos.

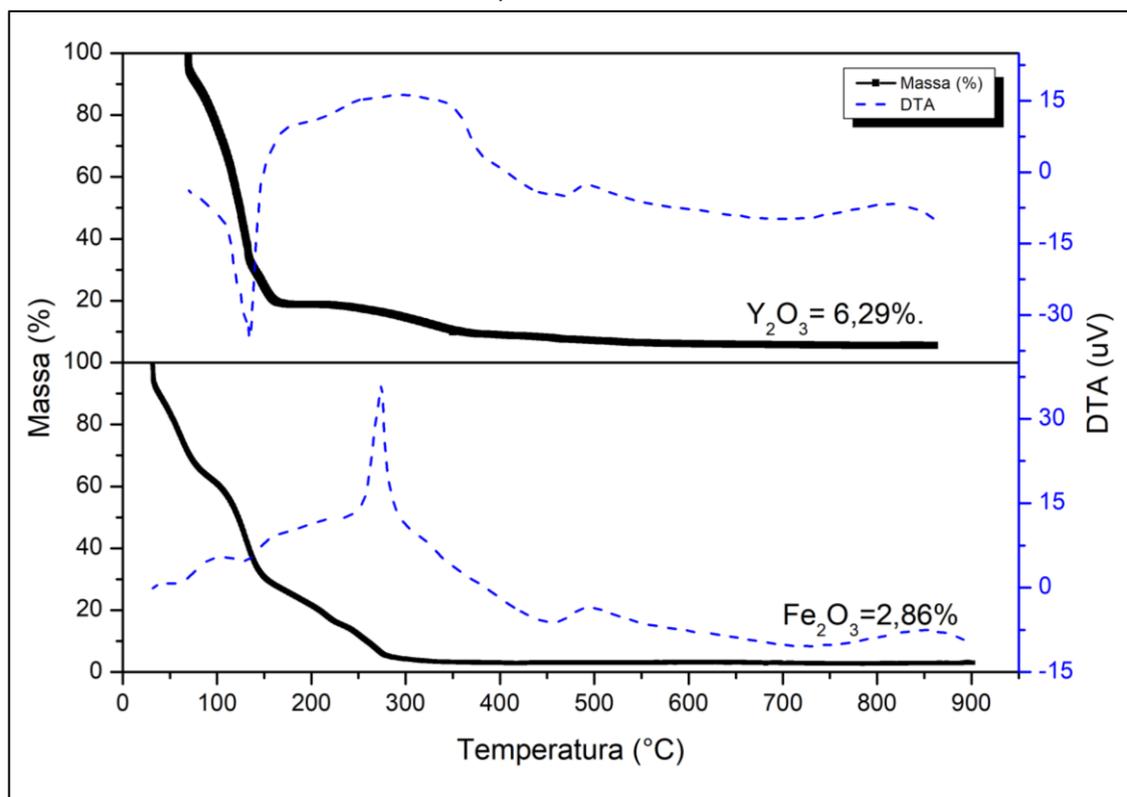


Fonte: A Autora (2021).

fases esperadas, uma vez que é sabido que estes componentes são constituídos dos íons Fe^{3+} e Y^{3+} , respectivamente, que quando misturados na estequiometria adequada, são formadores da fase YIG [22]. A partir deste processo, também foi possível realizar uma análise termogravimétrica a fim de saber o percentual de cada

metal em sua respectiva solução respectiva solução, a partir da pesagem de material antes e depois do processo. Foram encontrados os percentuais de 5,15% de ítrio e 3,84% de ferro em massa atômica. Desta forma, o cálculo do quantitativo em massa de ambas as soluções, para mistura estequiométrica, pôde ser realizada. Os valores percentuais encontrados puderam ser comparados com os obtidos a partir da análise

Figura 10 – Curvas de TGA e DTA das soluções precursoras a base de ítrio (a) e ferro (b), com a identificação dos respectivos percentuais finais em massa das fases de Y_2O_3 e Fe_2O_3 , respectivamente.



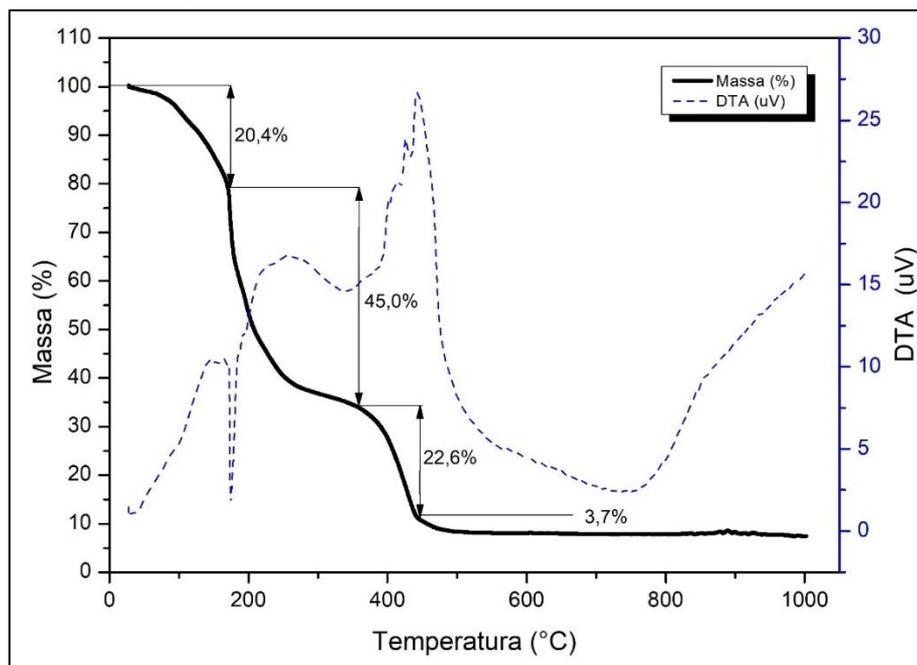
Fonte: A autora (2021).

da perda de massa observada na curva de termogravimétrica (TGA), como mostrado nas Figuras 9a e 9b para as soluções de ítrio e ferro, respectivamente. Na Figura 9a, é possível observar um residual em massa de 5,39% de Y_2O_3 após o processo de sinterização. Na solução de ferro, por sua vez, foi possível contabilizar um residual em massa de 2,85% de Fe_2O_3 . Se tratando de percentuais dos óxidos, ambos os resultados foram bastante divergentes com os respectivos resultados obtidos anteriormente, com grande diferença em termos dos percentuais apresentados. Este

foi um ponto não entendido nestes resultados, mas pode ser um indício da perda dos metais em decorrência de um processo de volatilização. Conforme mencionado anteriormente, taxas de aquecimento elevadas levam a perdas do precursor por volatilização [60]. Dessa forma, acredita-se que uma maior taxa de aquecimento (10°C/min) pode ter resultado nas divergências encontradas. Além dos possíveis erros envoltos em ambos os procedimentos. Pode-se dizer ainda que, estes resultados levam a crer que a solução da mistura YIG necessite de menores temperaturas para obtenção da fase. Isto, levando em consideração o tipo de solvente/solução aqui em análise, uma vez que é possível observar que em ambas as soluções, acima de meados de 450°C, não há mais perdas de massa de acordo com as curvas de TGA.

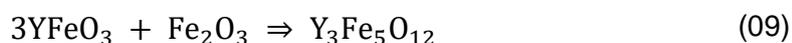
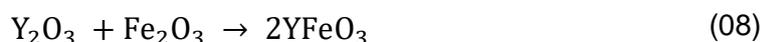
Diante disto, a Figura 11 mostra a curva de TGA para a solução YIG obtida a partir da mistura estequiométrica das soluções a base de ítrio e ferro. É possível observar que o processo endotérmico (~140°C) apresentado na curva DTA da solução de ítrio, bem como o processo exotérmico (~280°C) apresentado na curva de DTA da

Figura 11 - Curvas de TGA e DTA da solução MOD, com a identificação do percentual de redução de massa por ponto de inflexão no intervalo entre 27°C e 1000°C.



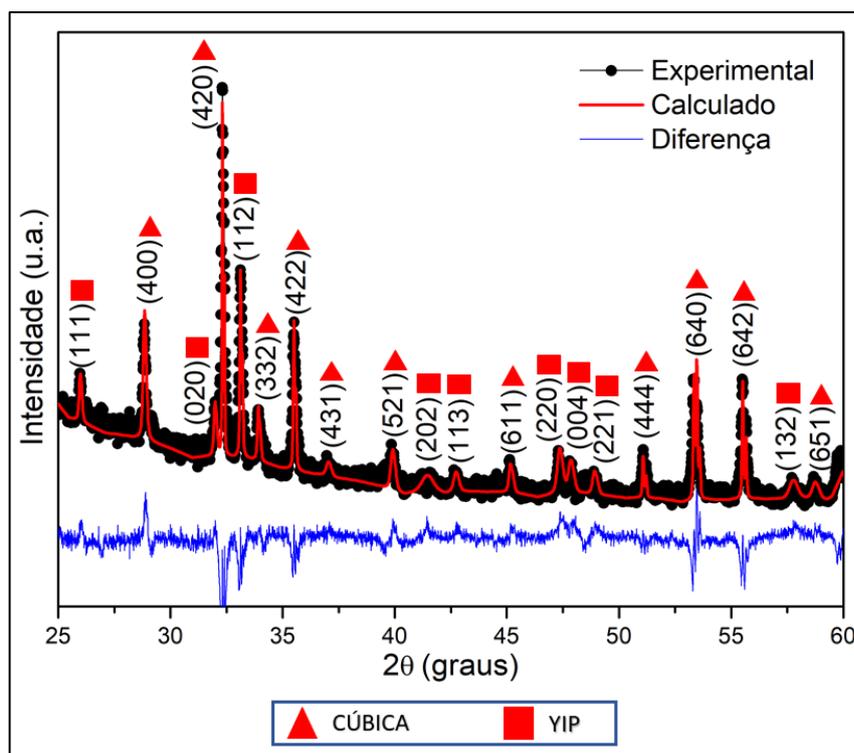
Fonte: A autora (2021).

solução de ferro, podem ser identificadas na respectiva figura. No entanto, ocorrentes em temperaturas maiores de $\sim 190^\circ\text{C}$ e $\sim 440^\circ\text{C}$, respectivamente. A interpretação das curvas, apresentadas na Figura 11, teve como base o estudo realizado por Hosseinzadeh *et al.* [85]. É possível observar uma redução de massa de $\sim 20,4\%$, entre a temperatura ambiente e $\sim 170^\circ\text{C}$, resultante de processos endotérmicos resultantes da evaporação de possíveis residuais de água (oriundos do processo de separação) e do xileno, que tem ponto de ebulição (p.e.) de 138°C . Sequencialmente é verificada uma redução de $\sim 45\%$, na faixa entre $\sim 170^\circ\text{C}$ e $\sim 360^\circ\text{C}$, correspondentes a processos de volatilização do ácido 2-etil hexanóico (p.e. $\sim 228^\circ\text{C}$) e pirólise de possíveis compostos metálicos, como os carboxilatos de ferro, por exemplo. Entre $\sim 360^\circ\text{C}$ e $\sim 550^\circ\text{C}$, há uma redução de $22,6\%$ em massa, onde, ainda segundo os autores, esta redução pode ser resultante da decomposição de carboxilatos de ítrio para posterior cristalização do Y_2O_3 . A cristalização do óxido de ítrio em temperaturas mais altas é esperado, uma vez que possui maior energia livre de formação quando comparado a hematita Fe_2O_3 (-742.683 kJ/mol e $-1726,84 \text{ kJ/mol}$, respectivamente) [98]. Ainda segundo o autor, entre $\sim 800^\circ\text{C}$ e $\sim 1200^\circ\text{C}$, ocorre o processo de cristalização da Perovskita de ítrio e ferro (YFeO_3) e, entre $\sim 1000^\circ\text{C}$ e 1300°C , uma recristalização do material formado, com a obtenção do YIG, seguindo o mesmo processo ocorrido nas reações de estado sólido, conforme as equações 08 e 09.



O pó residual da solução sinterizada à 1000°C foi analisado por DRX, sendo identificados picos de Perovskita (YIP) e YIG de estrutura cúbica com 67% em quantificação, conforme mostrado na Figura 12. As fases foram identificadas a partir das fichas cristalográficas da base ICOD de código de referência 01-073-1345 e 01-073-1377, respectivamente. Uma vez conhecida a sequência evolutiva do processo de cristalização do YIG, quando utilizada a solução MOD, bem como as fases envolvidas, acredita-se que, não somente a temperatura, mas outros parâmetros de tratamento térmico precisam ser regulados para obtenção de fase única de YIG. Shi *et al.*[99] relata as grandes diferenças observadas entre conseguir a fase YIG em pó

Figura 12 – Padrão de DRX apresentados de acordo com o refinamento Rietveld obtido a partir do pó residual da solução MOD tratada a 1000°C. Foram identificados picos de YIG de estrutura cúbica, quantificado em 67%, e de fase secundária de YIP.



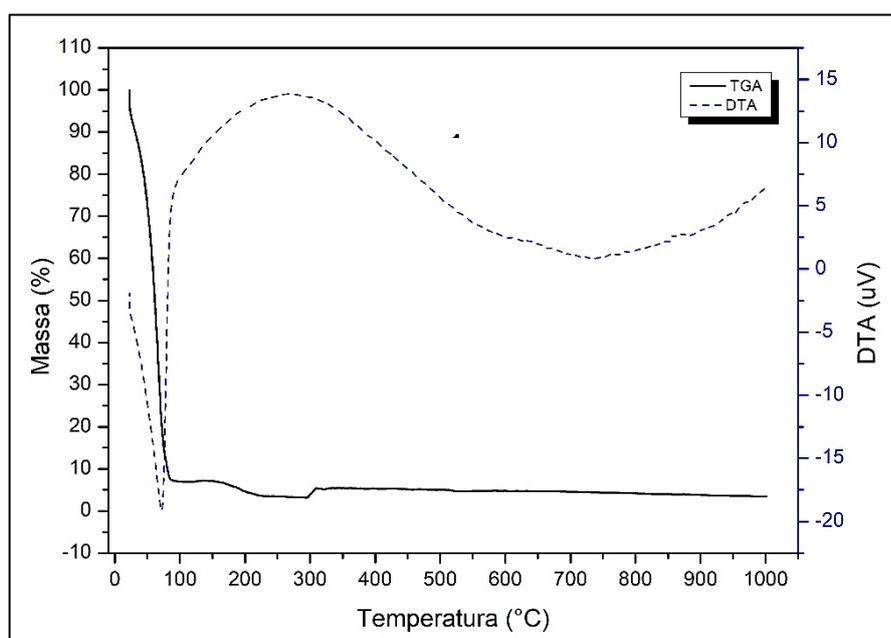
Fonte: A autora (2021).

e na forma de filme. Em especial, a grande dificuldade encontrada em se obter filmes de YIG sobre substrato de silício em única fase. Isto porque há fases secundárias geradas no processo, como o próprio YIP, que possuem maior compatibilidade com o silício e, por isso, possuem maior facilidade de crescimento sobre o mesmo. Ressalta ainda que a obtenção de um filme monofásico de YIG sobre substrato de silício vai muito além da obtenção da mistura estequiométrica correta. Além disso, é sabido que a existência de fases secundárias pode afetar as propriedades magnéticas dos filmes [31]. Estes resultados foram apenas o relato do início dos estudos envolvendo o método MOD e o projeto deste trabalho. Por ser um método com pouca ou quase nenhuma literatura disponível para obtenção da fase YIG, são muitas as variáveis de estudo para otimização do processo em prol da obtenção de filmes de YIG boa qualidade. Diante de suas vantagens com relação ao método sol-gel, em especial, relacionada a estabilidade química das soluções precursoras formadas, o método MOD continua sendo perspectiva deste trabalho.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA SOL-GEL

Um estudo do comportamento das soluções sol-gel pôde ser realizado. A Figura 13 corresponde às curvas de TGA e DTA da solução precursora sol-gel S1. A solução S2 apresentou comportamento bastante semelhante. A curva de DTA identifica um processo endotérmico na faixa entre a temperatura ambiente e 150°C,

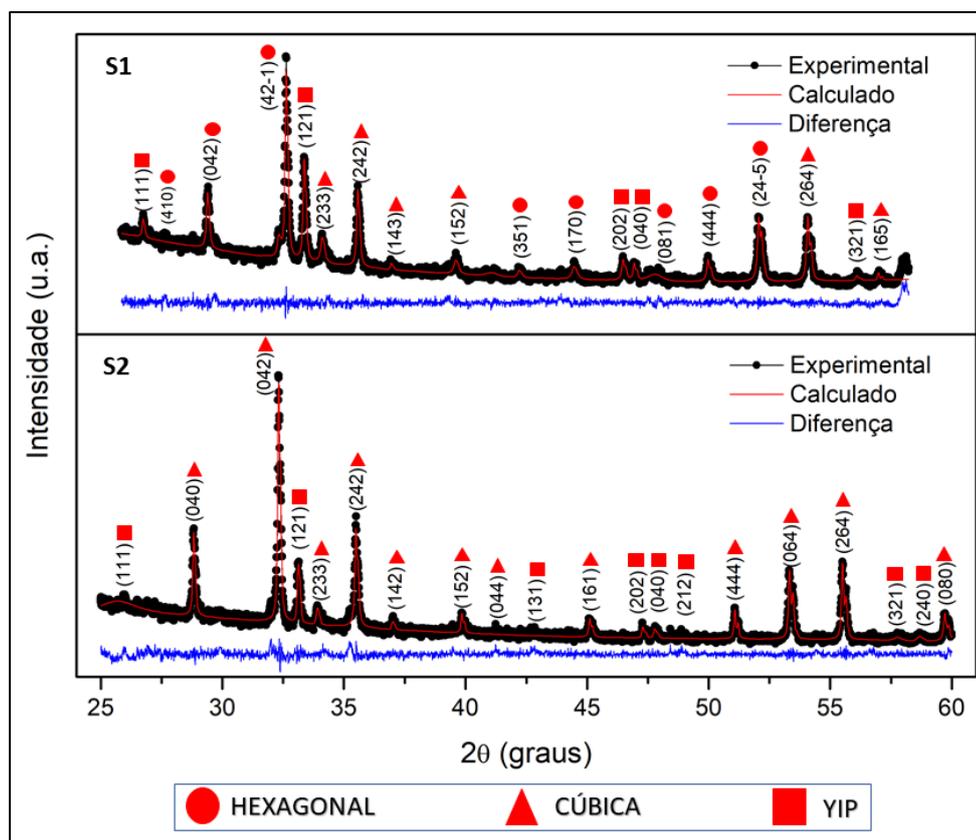
Figura 13 - Curvas de TGA e DTA da solução sol-gel, mostrando as perdas de massa no intervalo entre 27°C e 1000°C.



Fonte: A autora (2021).

correspondente a decomposição térmica do solvente utilizado, o 2-metil etanol (temperatura de ebulição de 124°C). O processo exotérmico apresentado na região entre ~150°C e ~500°C, corresponde ao processo de decomposição de resíduos orgânicos. Estes processos podem ser relacionados com a perda de massa observada na curva de TGA. Na TG da solução S1 (Figura 13), é observado que, a partir dos 300°C, praticamente não há variação de massa. Pode-se perceber ainda que, acima dos 800°C, a curva de DTA sofre uma inflexão, que pode ser o indicativo do início do processo de cristalização. Os filmes obtidos a partir das soluções precursoras S1 e S2 foram submetidas a tratamento térmico a 1000°C, levando-se em

Figura 14 - Padrões de DRX das soluções S1 e S2 tratadas termicamente a 1000°C, de acordo com o tratamento T1. Fases cristalográficas secundárias de YIG hexagonal e YIP foram identificadas na amostra de S1. Na amostra de S2, uma fase secundária de Perovskita foi observada. Os padrões estão apresentados de acordo com o refinamento Rietveld.



Fonte: A autora (2021).

consideração os parâmetros do tratamento T1, detalhadas no Quadro 3 (seção 4.3.1). Os pós residuais da queima foram analisados por DRX para identificação das fases correspondentes, conforme Figura 14. Os dados obtidos foram comparados com os dados da base de cristalografia COD. Na solução S1, foram identificadas três fases distintas: fase hexagonal de YIG (em predominância, com 55% em quantificação), fase cúbica de YIG (31%) e fase ortorrômbica de Perovskita (YIP) - FeYO_3 (14%). Estas fases são identificadas pelas fichas cristalográficas ICOD 96-152-1850, ICOD 96-100-8629 e ICOD 96-210-1387, com seus respectivos picos e direções cristalográficas diferenciados por círculo, triângulo e quadrado, respectivamente. Ambos os difratogramas foram apresentados mediante refinamento Rietveld, onde a linha preta representa o difratograma experimental; a vermelha, o calculado; e a azul, a diferença entre o experimental e o calculado. A solução S2, por sua vez, apresentou

picos correlatos a fase cúbica do YIG e a YIP, com 84% e 16% em quantificação, respectivamente. De acordo com Garcia [93], o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras pode facilitar a mobilidade dos átomos na estrutura a partir do aumento de entropia do sistema. Dessa forma, a formação de fases secundárias, como a YIP e a fase hexagonal do YIG, é facilitada. Nos filmes preparados a partir da solução S2, em especial, os íons de Zn^{2+} , que estão em substituição dos íons de ferro dos sítios octaédricos, podem se deslocar na estrutura e condicionar a formação destas fases secundárias. Além disso, a presença dos íons de zinco na estrutura podem explicar o fato da solução S2 não ter apresentado a fase de YIG hexagonal, uma vez que impurezas deste tipo tendem a diminuir a temperatura de obtenção da fase YIG, a depender do percentual de dopagem [100].

5.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES

Inicialmente, os filmes foram obtidos tendo como pontos de foco os processos de deposição, secagem e tratamento térmico. Sabendo que as propriedades magnéticas são essencialmente dependentes, não somente do material, mas da cristalinidade e morfologia dos filmes [101], durante este trabalho buscou-se a otimização dos processos de deposição e sinterização para melhoria destes aspectos. Para isso, a influência do processo de limpeza dos substratos, bem como do tempo de envelhecimento da solução na molhabilidade do substrato foram analisadas. O procedimento de secagem e as condições de tratamento térmico também foram estudados. Isto porque, pode-se dizer que, de maneira geral, estes são os pontos de maior interferência nos resultados almejados. A limpeza adequada dos substratos, não só pode inibir a nucleação heterogênea, mas também pode ser alvo de auxílio na interação entre o substrato e o filme [61,76]. Neste último aspecto, a grande diferença estrutural existente entre o YIG e o substrato de silício, de coeficientes de expansão térmica tão diferentes, faz a busca por outras alternativas de interação tornar-se crucial. O processo de limpeza pode ser responsável pelo condicionamento da superfície do substrato, uma vez que, no caso do silício, podem ser obtidas superfícies hidrofílicas ou hidrofóbicas. Este fato pôde ser observado a partir da realização do processo de limpeza crítica RCA, reconhecido pela obtenção de alto grau de pureza.

Quando o substrato de silício foi submetido ao banho em ácido fluorídrico (HF), sua superfície obteve propriedades hidrofóbicas, pela passivação da superfície por hidrogênio [68].

Assim, nestas condições, pode-se dizer que a superfície terá maior interação com o xileno, solvente utilizado no método MOD, já que este tem caráter predominantemente apolar. Por outro lado, a camada de óxido nativa das superfícies de silício, tornam a superfície hidrofílica, uma vez que a interação entre o óxido e os íons hidroxila é facilitada. Assim, pode-se dizer que os solventes utilizados em ambas as metodologias têm grande importância neste processo, uma vez que o solvente afeta não só a solubilidade dos compostos metálicos obtidos no meio de síntese, como também no comportamento de espalhamento da respectiva solução precursora sobre o substrato. Diante destes aspectos, inicialmente, para o estudo realizado a partir das soluções S1 e S2, as amostras de silício foram submetidas ao processo de limpeza simples, buscando apenas a remoção de impurezas orgânicas. Isto porque o 2-metil etanol, solvente utilizado no processo sol-gel, é polar. Estas amostras se tratavam dos filmes contidos nos conjuntos 1 e 2, tendo como objetivo o comparativo entre estas soluções para determinação da melhor solução precursora e tratamento térmico entre os propostos. Cada etapa do tratamento térmico proposto realizado se faz muito importante, tanto para a obtenção da fase, quanto para a qualidade do filme fabricado. Dessa forma, levando em consideração essa importância e, ainda, a ausência de um procedimento completo na literatura utilizando os métodos síntese e os materiais aqui em estudo, na obtenção de filmes de YIG homogêneos e uniformes, duas propostas para ciclos de tratamento térmico foram admitidas. Estas tiveram como base um estudo bibliográfico, utilizando diferentes substratos e métodos de síntese, incluindo o MOD e sol-gel, para obtenção de filme YIG.

Dessa forma, o processo de secagem e os ciclos de pirólise, nucleação/crescimento e resfriamento foram aqui reconhecidos como pontos de chave para obtenção de filmes de YIG com boa qualidade. Como mencionado anteriormente, a taxa de secagem da solução precursora é semelhante à do solvente puro. Assim, pode-se dizer que os solventes determinam a velocidade de evaporação durante o processo de aquecimento, afetando assim a rugosidade do filme [85]. Sabendo desses aspectos, as amostras foram secas em dessecador, criando uma condição de secagem uniforme e lenta para diminuição do surgimento de possíveis

rugosidades. Este processo também inibe o aparecimento de poros e trincas oriundos da presença de compostos de carbono que, quando em aquecimento, podem ocasionar a contração do volume durante as etapas de secagem e pirólise [60]. Além disso, a evaporação lenta do solvente facilita o início da formação de uma microestrutura a partir do aumento da concentração dos precursores. Desta forma, a taxa de aquecimento de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, definida no processo T1, teve como objetivo a retirada dos residuais orgânicos de forma gradual e lenta, tendo um melhor controle da densificação do filme e promoção de melhor cristalinidade. A temperatura de cristalização (1000°C) foi definida como forma de averiguação da garantia da formação completa da fase YIG. Já o processo de resfriamento, por sua vez, foi realizado em duas etapas, sendo repetidos os parâmetros utilizados no estudo relatado por Akyol *et al.* [53] e Li *et al.* [43], onde filmes de boa qualidade foram obtidos. Segundo os autores, estas condições evitam a formação de rachaduras. Para fins de comparação e observação dos pontos de foco, as amostras obtidas pela proposta T1 foram comparadas com uma amostra fabricada com os parâmetros de referência, conforme mencionado no item 4.1.3. Além disso, também foi realizado um comparativo com amostras sinterizadas nas condições da proposta T2, para fins de observação dos efeitos da utilização de uma taxa contínua durante todo o processo ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), tornando-a uma rota mais rápida. Para este estudo inicial, os filmes foram depositados através do método de *spin coater*, utilizando parâmetros de deposição fixos.

Para entendimento da influência da velocidade de deposição (antes fixa) e do processo de limpeza na morfologia dos filmes, as amostras do conjunto 3 foram produzidas. Sabendo da relação da velocidade de rotação com a viscosidade da solução precursora no espalhamento da solução sobre a superfície, bem como, levando em consideração o uso de uma solução envelhecida, esta avaliação se fez importante. As diferentes velocidades foram definidas tendo como base outros trabalhos que fizeram uso de métodos químicos úmidos unidos a técnica de *spin coater* [5,6,43,53,92]. Já o processo limpeza foi variado entre o processo simples e o RCA. No entanto, este último teve a etapa de remoção de óxidos nativos a partir do ácido fluorídrico removida para que fosse evitado problemas de interação entre o solvente presente na solução e a superfície hidrofóbica apresentada após tal procedimento, conforme já mencionado. A partir da variação destes fatores, buscou-

se também compreender qual seria a interferência do mantimento do filme em maiores tempos de patamar (3 ou 6 horas) no ciclo de nucleação e crescimento, já que diante das demais variáveis, sua interferência não fica clara neste ciclo. Isto, utilizando o tratamento térmico definido como melhor no estudo base, segundo metodologia descrita em 4.1.4.1. Isto porque é sabido que em altas temperaturas, átomos do substrato de Si podem ser facilmente difundidos em altas temperaturas, afetando a cristalização e a microestrutura do filme [6,102]. Desta forma, os parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento e demais tempos de patamar propostos permaneceram constantes nos demais ciclos do tratamento. É importante ressaltar que, para todo estudo relacionado as soluções S1 e S2, uma única síntese foi realizada, de modo a também compreender os efeitos do tempo de envelhecimento destas soluções nos resultados obtidos. Isto porque as amostras pertencentes aos conjuntos 1 e 2 tiveram suas respectivas soluções depositadas com apenas dois dias após o processo de síntese. Esta discussão será apresentada em seção posterior.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG: ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS FILMES

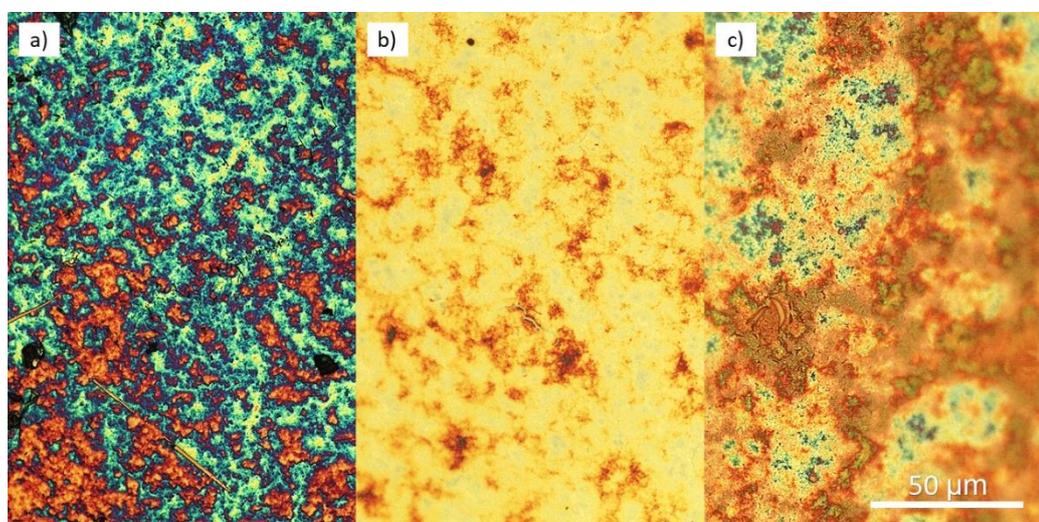
5.4.1 Filmes de YIG obtidos a partir da solução S1 – Conjunto 1

Para este estudo, foram escolhidas duas amostras entre os filmes produzidos, a partir da solução S1, que apresentaram os melhores resultados em termos de morfologia em análise de MO. Estas amostras foram identificadas como SGS1r (referência), SGS1T1 e SGS1T2, conforme apresentado no Quadro 6 (seção 4.1.4.1). Lembrando que 'SG' remete ao método de síntese da solução (sol-gel); 'S1', representa a solução de YIG sem dopagem e 'T' representa o tratamento térmico utilizado. Inicialmente, foi realizada uma análise da superfície dos respectivos filmes foi realizada a partir de MO e MEV. As imagens de MO, em especial, possuem grande importância na análise qualitativa da superfície dos filmes, utilizando o contraste de cores como critério de avaliação. É importante ressaltar que a ausência de defeitos na superfície dos filmes é um dos objetivos deste trabalho. Segundo Arsad e Ibrahim [101], os domínios magnéticos são muito sensíveis a defeitos deste tipo, como

rachaduras, poros e tensão, e afetam diretamente a estrutura do filme. Dessa forma, os spins são alinhados de forma aleatória, afetando a coercividade magnética do filme.

Assim, a partir desta análise, é possível observar aspectos relacionados a textura dos filmes, efeitos da solidificação e tratamento térmico, trincas e rachaduras. A homogeneidade em termos de cores, pode ser reflexo se uma superfície uniforme e homogênea. A Figura 15 apresenta as imagens de MO dos três filmes aqui analisados com aumento de 50x. O filme SGS1r (Figura 15a), apresenta uma superfície heterogênea em termos de cores, o que remete a possibilidade de uma

Figura 15 - Imagens de MO dos filmes produzidos a partir da solução S1 com aumento de 50x. Em (a), o filme de referência SGS1r, refletindo uma superfície irregular em termos de cores; em (b), o filme SGS1T1, que apresentou superfície de coloração uniforme e característica da fase YIG; em (c), o filme SGS1T2, que apresentou superfície de aspecto rugoso, observada pelo contraste de cores claras e escuras.



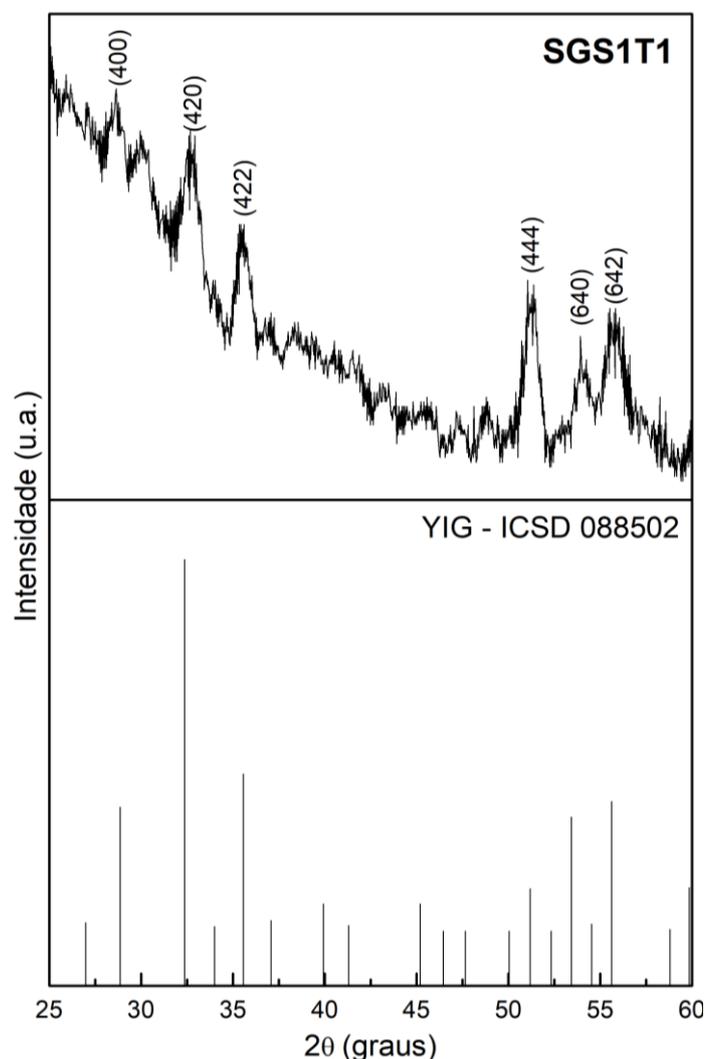
Fonte: A autora (2021).

cristalização não uniforme obtida pelo tratamento utilizado. Estes aspectos levam ao entendimento da possibilidade de uma cristalização não uniforme obtida pelo tratamento utilizado. Além disso, podem ser identificadas áreas de coloração amarelada, normalmente correspondente a obtida em filmes de YIG. Os pontos alaranjados, por sua vez, indicam topografia mais elevada, quando comparado em contraste com as demais cores. A Figura 15b, em contrapartida, é apresentada uma superfície de aspecto liso e uniforme observada no filme SGS1T1, podendo ser identificada com maior facilidade a cor característica de filmes de YIG. Segundo

Sánchez-De Jesús *et al.* [103], uma superfície lisa e uniforme é consequência de um processo de difusão mais aprimorado. Estes aspectos podem ser um indício de bons resultados no uso do tratamento T1, uma vez que a qualidade da superfície de um filme tem grande influência nas propriedades magnéticas do filme e, como consequência, em suas possíveis aplicações [101]. Em contrapartida, o filme SGS1T2 (Figura 15c), produzido a partir do tratamento térmico T2, apresentou uma superfície com muitas irregularidades. O contraste de cores observado caracteriza uma superfície rugosa, com áreas de topografia mais elevada (coloração marrom), quando comparada as demais áreas de cores mais claras. Além disso, é possível observar a falta de material em alguns pontos da superfície, aparecendo o substrato de silício, representado pelos pontos de cor mais escura. Diante de tais avaliações, o filme SGS1T1 foi escolhido para realização da análise de DRX para verificação da fase obtida. É levado em consideração que, em termos de tratamento térmico, ambos os filmes, aqui em análise, foram cristalizados com a mesma temperatura (1000°C) e, portanto, espera-se que apresentem a mesma fase cristalina. A Figura 16 mostra o padrão de DRX do respectivo filme, que confirmou a estrutura cúbica de granada monofásica, sendo confirmada pelo software X-Pert High-Score Plus.

Foram identificados segundo a ficha cristalográfica da base de dados ICSD 088502, exibindo exibem picos de difração característicos da YIG, cujo os planos são apresentados na respectiva figura. A consideração das fases identificadas pelo respectivo software em difratogramas de filmes obtidos por ângulo rasante, é aceita por vários autores [99,101,104]. A equação de Debye-Scherrer foi utilizada para cálculo de tamanho de grão (D), sendo confirmada a estrutura policristalina. O tamanho médio do grão foi calculado a partir do alargamento do pico (444), de maior intensidade, sendo este de 11,3 nm. Semelhantemente, Arsad e Ibrahim [101] reportaram a obtenção de filmes de YIG a partir do método sol-gel com tamanhos de grão menores que 12 nm. Os autores ressaltaram a importância da avaliação do tamanho de grão, uma vez que quando menores, melhoram o desempenho de dispositivos de micro-ondas [101]. A estrutura policristalina apresentou parâmetros de rede (a) contidos no intervalo entre 12.248 – 12.470Å, calculados a partir da Lei de Bragg e a expressão de espaçamento d de uma estrutura cúbica, sendo obtido um a

Figura 16 – Padrão de DRX do filme SGS1T1 que confirmou a estrutura cúbica de YIG monofásica, confirmada pelo software X-Pert High-Score Plus.



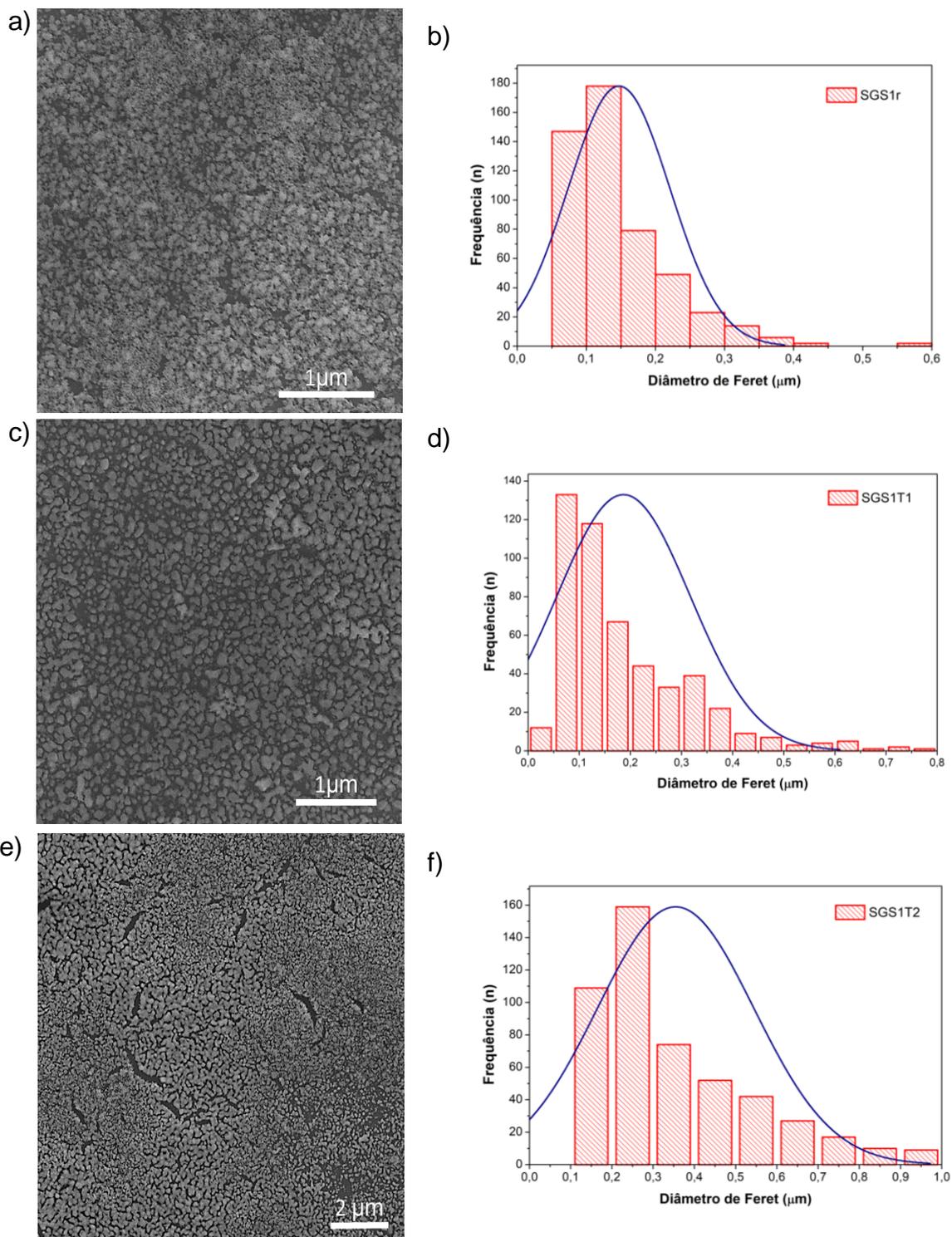
Fonte: A autora (2021).

de 12.344\AA para o pico de maior intensidade. Todos os picos identificados, com exceção do pico de direção cristalográfica (552), apresentaram parâmetros de rede menor ou igual ao discriminado na literatura para o YIG a granel (12.376\AA) [2,33,41,101]. Esses resultados foram muito semelhantes aos obtidos Elhamali *et al.* [105] (12.409\AA) e Arsad e Ibrahim [101] (12.359\AA), onde ambos utilizaram o mesmo método de síntese, atmosfera de ar durante o tratamento térmico e substrato de quartzo. É importante ressaltar que, assim como o silício, o quartzo é incompatível em termos estruturais com o YIG. Desta forma, Arsad e Ibrahim [101] afirmam que a causa da apresentação de menores parâmetros de rede para os filmes de YIG, quando comparados com o YIG em granel, pode se dar pela incompatibilidade existente do

filme com o substrato por seus diferentes parâmetros de rede e pela redução de O_2 na estrutura dos filmes durante o processo de recozimento. Yao *et al.* [106] demonstraram a existência de vacâncias de oxigênio na superfície de filmes de YIG, provocadas pela mudança de estado dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} condicionada a variação de temperatura. Por um lado, a questão da incompatibilidade é fortemente citada nas literaturas que tratam da obtenção de filmes de YIG sobre substrato de silício, em especial, além da diferença entre seus coeficientes de expansão térmica [5,6,9,28,29,43,101,105]. Isto porque são fatores de prejuízo na qualidade da superfície dos filmes, provocando rachaduras, trincas e poros. Este problema e as tratativas para reduzi-lo serão discutidos posteriormente. No entanto, a avaliação da possibilidade da redução de O_2 ficará como uma perspectiva de estudo na continuidade deste trabalho a partir do estudo da influência da inserção de diferentes atmosferas durante o processo de tratamento térmico dos filmes.

A Figura 17, por sua vez, apresenta as imagens de MEV dos filmes em foco nesta seção, que refletem as avaliações apresentadas em termos das imagens de MO. Também são apresentados os respectivos histogramas da distribuição dos aglomerados de partículas, em termo de seus diâmetros estimados a partir do mapeamento e análise da relativa imagem de MEV. A análise contida nestas imagens, concede um melhor entendimento da influência do tratamento térmico realizado na estrutura e morfologias apresentadas. Em (a), a imagem de MEV do filme de referência SGS1r, que, mesmo utilizando uma taxa de aquecimento mais lenta ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$), apresentou uma cristalização não uniforme caracterizada pelas regiões mais escuras, pertencentes ao substrato. Também é possível observar aglomerados de diferentes tamanhos e morfologias. O histograma da Figura 17b identifica uma maior concentração de aglomerados com diâmetro de medida contida na faixa de 0 - $0,2 \mu\text{m}$, sendo obtida um diâmetro de feret médio de $0,113 \pm 0,090 \mu\text{m}$ dentre os 500 aglomerados mapeados. As regiões de aglomerados menores apresentam características da utilização de temperaturas mais amenas [101], com certa homogeneidade na distribuição dos aglomerados. Entretanto, pode-se dizer que os resultados aqui obtidos foram melhores dos que os apresentados na referência [93], cuja apresentação foi de um filme de muitas rachaduras e com pouca homogeneidade no tamanho dos aglomerados. Acredita-se que este fato se deve a utilização de um processo de secagem diferenciado (no dessecador) ao realizado pelo autor, que

Figura 17 - Imagens de MEV em (a), (c) e (e) e os respectivos histogramas em (b), (d) e (f) contendo a distribuição dos tamanhos dos grãos mapeados nos filmes SGS1r, SGS1T1 e SGS1T2, respectivamente. Os histogramas contêm a distribuição normal para o conjunto amostral observado, indicando os tamanhos em maior número (n).



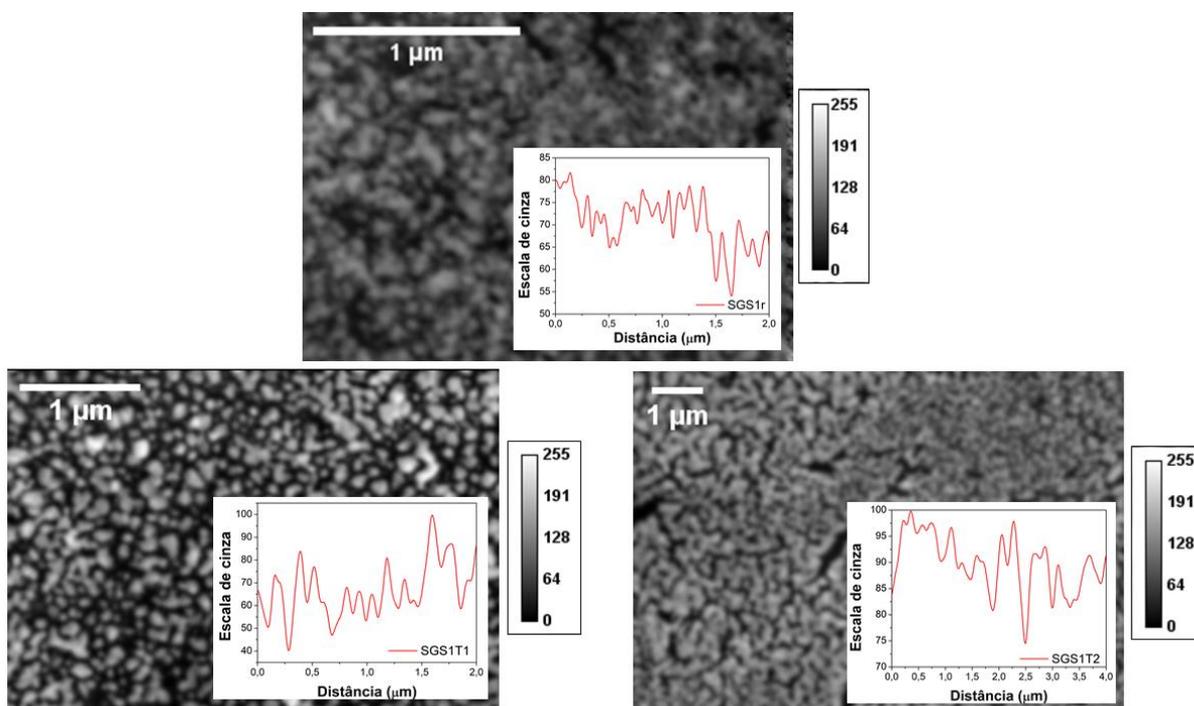
Fonte: A autora (2021).

realizou este processo a partir do aquecimento até a temperatura de 90°C. Poderia

ser dito também que a cristalização não uniforme se deve ao fato de se ter utilizado uma temperatura insuficiente de 900°C. Entretanto, esta questão seria invalidada, já que é possível observar na literatura trabalhos com a obtenção de filmes monofásicos de YIG a partir do método sol-gel em temperatura de cristalização de 900°C [6,101,105], 750°C [53] e até de 700°C [106]. As Figuras 17c e 17e, apresentam as imagens de MEV dos filmes SGS1T1 e SGS1T2, respectivamente. Conforme previsto nas imagens de MO, a imagem de MEV da Figura 17c reflete um filme boa cristalinidade. Este fato também demonstrado pelos vários picos identificados do difratograma apresentado anteriormente. Também pode ser observado aglomerados de morfologia mais uniforme, quando comparado com os filmes SGS1r e o SGS1T2 (Figura 17a e 17e, respectivamente). Este fato reflete a superfície lisa observada na Figura 15b e no histograma apresentado na Figura 17d. Apesar de ter apresentado um maior quantitativo de classes de tamanhos de aglomerados, a maior concentração dimensional também está contida na faixa de 0,1 - 0,2µm, não sendo observados aglomerados com diâmetro menor que 0,1 µm. Diante de tais resultados, o diâmetro médio de aglomerados foi estimado em $0,138\pm 0,100\mu\text{m}$. Também é perceptível a existência de espaços vazios entre os aglomerados, sendo estes identificados pelas pequenas áreas de coloração mais escura oriundas de substrato aparente. Ainda pode ser observado uma aglomeração de partículas em algumas regiões da imagem, em especial nas extremidades. Segundo Arsad e Ibrahim [105], isto se dá devido à alta energia superficial dessas partículas que possuem forte tendência de se remodelar e até mesmo se destacar da superfície do substrato para reduzir a energia total do sistema. Em contrapartida, o filme sinterizado a partir dos ciclos térmicos propostos em T2, apresentou trincas, cristalização não uniforme, contendo maior proporção de regiões com substrato aparente (regiões mais escuras), quando comparado com o filme SGS1T1 e o filme de referência. É possível observar também, uma morfologia irregular em suas partículas. O histograma da Figura 17f apresenta maior concentração de aglomerados com diâmetro na faixa entre 0 – 0,1µm, correspondentes a um pouco mais do que a metade dos aglomerados de partículas mapeados, gerando o diâmetro médio de $0,182\pm 0,16\mu\text{m}$. Dessa forma, a amostra SGS1T2 apresentou o maior diâmetro médio entre os demais apresentados. Diante de tais resultados, pode-se dizer que um maior tempo de patamar gerou aglomerados maiores nos filmes de YIG aqui estudados. O que era esperado, uma vez que é sabido

que o tamanho das partículas tendem a aumentar “*devido ao aumento da mobilidade da superfície*” [101]. Em contrapartida, a amostra de referência obteve menor diâmetro de grão, isto resultante da utilização de uma menor temperatura de cristalização (900°C). Segundo Elhamali *et al.* [105], temperaturas mais baixas geram menores tamanhos de grãos. Assim, conseqüentemente, menores partículas. No entanto, se comparado com a amostra SGS1T1, tratada com 100°C a mais, é observada pouca diferença em termos do diâmetro médio das partículas/aglomerados ($0,025\pm 0,010\mu\text{m}$).

Figura 18 – Imagens de MEV dos filmes SGS1r, SGS1T1 e SGS1T2, tratadas por filtro Gaussiano e seus respectivos gráficos estimativos para perfil de rugosidade, dados pela distância entre os pixels avaliados em função da intensidade de cor em escala de cinza.



Fonte: A autora (2021).

Além disso, uma avaliação da topografia dos filmes pôde ser realizada a partir do tratamento das imagens de MEV no software *ImageJ*. As respectivas imagens e os perfis obtidos estão apresentados na Figura 18, sendo as topografias avaliadas em termo da intensidade de cores. Isto foi possível porque, em imagens de MEV, pontos de relevo mais alto se apresentam maior brilho. Isso devido a maior facilidade na

incidência de elétrons primários, bem como a predisposição a maior detecção de elétrons secundários oriundos destes pontos, quando comparados a pontos de relevos mais baixos. Dessa forma, quando observados em termos da intensidade das cores, é percebido que todas as amostras apresentaram pontos de declínio de intensidade de cor mais inferiores na escala de cinza, resultante dos espaços vazios encontrados entre as partículas. O gráfico do perfil de rugosidade, por sua vez, é dado em função da média dos resultados obtidos para a área da imagem em análise. É possível perceber ainda que, no geral, tanto a amostra de referência quanto o filme SGS1T2, apresentaram picos como pequena variação na escala de cor, o que sugere perfis de menor rugosidade. Já a amostra SGS1T1 apresentou picos com maior distribuição na intensidade de cor, o que sugere uma maior rugosidade na superfície.

Além disso, a existência de um pico com destaque em altura em relação aos demais, indica a presença de pequenos aglomerados de partículas em áreas pontuais, de fácil observação na Figura 17c. O resultado obtido pelo filme SGS1T1 foi bastante semelhante ao obtido a partir do estudo relatado por Elhamali *et al.* [105], que produziu filmes de YIG com 10nm de rugosidade, a partir do método sol-gel, à 900°C e tempo de patamar de 2h, em atmosfera de ar. Os autores associaram a rugosidade a pequenos aglomerados apresentados na superfície e a incompatibilidade entre o filme e o substrato, gerada pela grande diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica. Apesar destas avaliações, diante da continuidade deste estudo, é perspectiva deste trabalho a caracterização da rugosidade dimensional das amostras a partir da técnica de microscopia de força atômica (AFM). De modo geral, também é possível observar que os gráficos de perfil confirmam as avaliações previamente realizadas sobre a distribuição das partículas em cada um dos filmes. O filme de referência (Figura 17a) apresenta maior quantitativo de colunas relacionadas ao eixo da abscissa (diâmetro de feret), refletindo a existência de partículas de dimensões menores. É o que semelhantemente é apresentado no filme SGS1T1 (Figura 17b), porém com maior diversidade de picos em termos de largura.

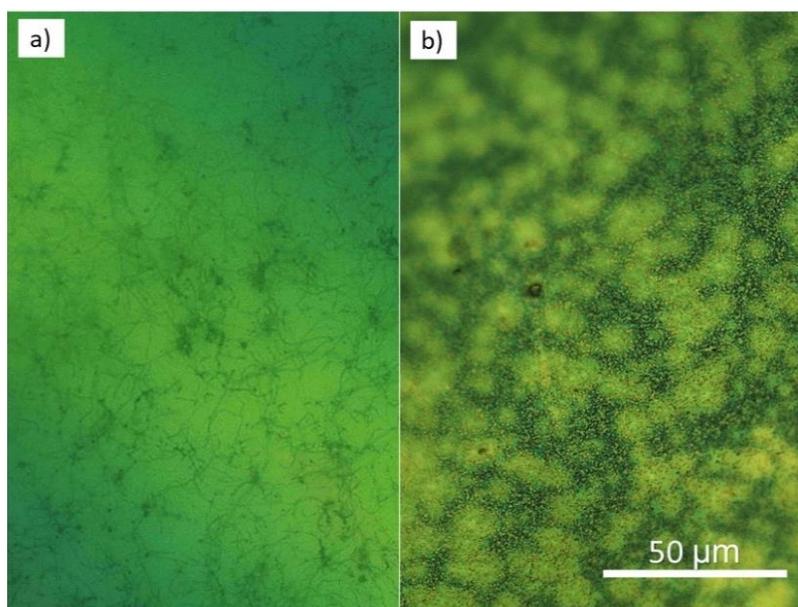
O filme SGS1T2, por sua vez, apresenta, em maioria, picos mais largos, resultante de partículas maiores. Assim, diante de tais avaliações, pode-se dizer que, quando utilizada a solução S1 para obtenção de filmes de YIG puro, o tratamento térmico T1 apresentou melhores resultados quando comparado ao tratamento térmico T2 em termos de morfologia e estrutura aqui analisados. Apesar de apresentar

partículas de maior dispersão dimensional, quando comparado aos outros, bem como a presença de poucos aglomerados de partículas, o filme SGS1T1 pode ser considerado o melhor do conjunto 1. Isto por apresentar maior uniformidade superficial, com maior densificação e cristalização de partículas. Por isso, pode-se dizer que estes podem ser resultados promissores. Garcia [93], que obteve filmes de YIG a partir metodologia de síntese de solução precursora, utilizada aqui como referência, relatou a presença de “*pequenas reflexões da fase ortorrômbica*”, além de “*pequena quantidade de poros distribuída uniformemente na superfície*”. Mesmo assim, obteve medida de ressonância ferromagnética com largura de linha de 53 Oe, sendo este um resultado importante do ponto de vista as várias aplicações no campo da spintrônica, por exemplo. Também é uma perspectiva deste trabalho a realização de medidas magnéticas para conhecimento das propriedades magnéticas por ele exibidas.

5.4.2 Filmes de YIG obtidos a partir da solução S2 – Conjunto 2

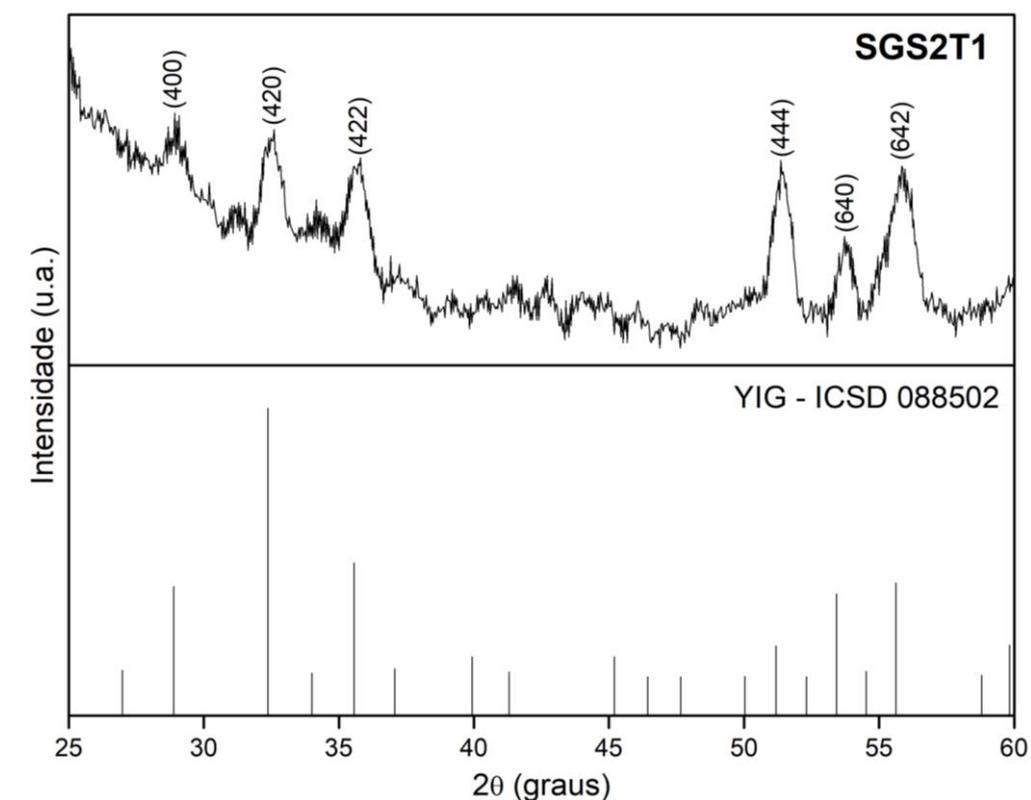
O procedimento de estudo de base realizado para os filmes do conjunto 1 foi repetido para análise dos filmes do conjunto 2. As amostras foram produzidas a partir da solução S2, sendo diferenciadas pelo tipo de tratamento térmico (T1 e T2). Inicialmente, foram submetidas a análise de MO, onde duas, com distinção entre os tratamentos térmicos utilizados, foram escolhidas diante da apresentação de superfícies mais uniformes. As imagens de MO, com magnificação de 50x, estão apresentadas na Figura 19 e foram identificadas como SGS2T1 (19a) e SGS2T2 (19b), conforme apresentado na seção 4.1.4. O objetivo aqui é compará-las em termos dos resultados obtidos para definição da melhor opção de tratamento térmico quando utilizada a solução S2. Também se tem como objetivo a comparação entre os resultados obtidos para os conjuntos 1 e 2 para definição da solução a ser utilizada

Figura 20 – Análise da superfície dos filmes SGS2T1 (a) e SGS2T2 (b) a partir de microscopia óptica com magnificação de 50x. As imagens refletem uma superfície uniforme e lisa para o filme SGS2T1. O filme SGS2T2, por sua vez, reflete um aspecto rugoso verificado pela diferença de cores apresentada.



Fonte: A autora (2021).

Figura 19 - Padrão de DRX do filme SGS2T1 que confirmou a estrutura cúbica de YIG monofásica, confirmada pelo software X-Pert High-Score Plus.



Fonte: A autora (2021).

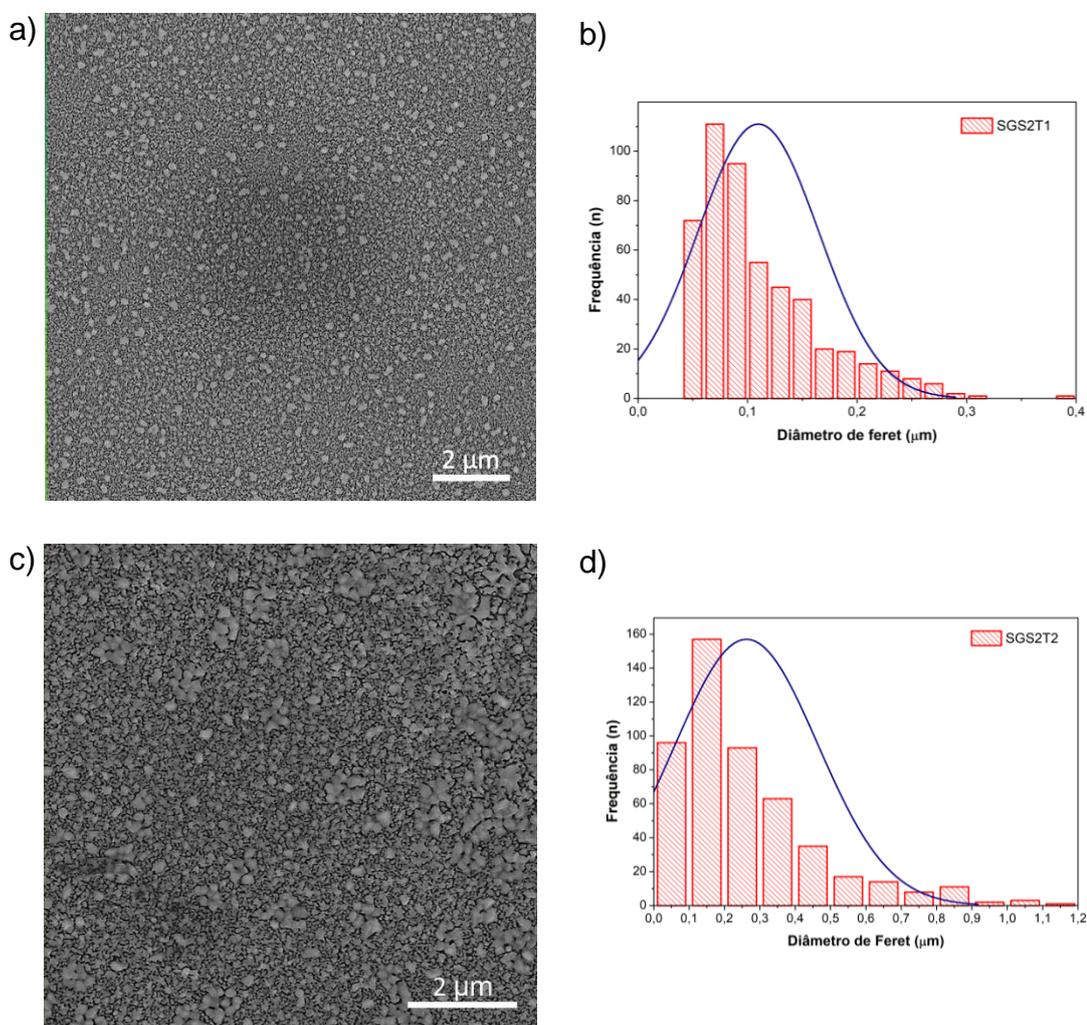
resultados semelhantes e interessantes, quando comparados aos obtidos para os filmes do conjunto 1. A solução S2 apresentou padrões de difração quando depositada sobre o substrato, representados na coloração esverdeada observada nas imagens de MO. Acredita-se que estes padrões possam ser oriundos da presença de átomos de zinco na solução. O filme SGS2T1 (Figura 19a) apresentou uniformidade em termos de coloração, o que remete a uma superfície de poucas irregularidades. Como já mencionado na seção anterior, uma superfície lisa e uniforme é consequência de um processo de difusão mais aprimorado [103]. Em contrapartida, o filme SGS2T2 (Figura 19b) mostrou uma superfície de aspecto rugoso, representado pelos diferentes tons de verde, tendo as áreas mais claras uma indicação de topografia mais elevada, quando comparada as demais áreas. Diante destes aspectos e avaliações, uma análise de difratometria foi realizada na amostra SGS2T1. O padrão obtido está apresentado na Figura 20, onde pôde ser confirmada a estrutura cúbica monofásica e policristalina de YIG pelo software X-Pert High-Score Plus. Os picos foram correlacionados com a ficha cristalográfica da base de dados ICSD 088502, a mesma que identificou os picos de difração da amostra SGS1T1 na seção anterior, porém com maior número de picos de cristalização identificados. Foi observado um estreitamento da largura do pico (444), também de maior intensidade nesta amostra. O estreitamento do pico é refletido no tamanho de grão, que tem seu valor em torno de cinco vezes maior do que o apresentado pela amostra de YIG puro (Figura 16), de 59nm. Este resultado é diferente do apresentado por Garcia [93], que observou tamanhos de grão menores para nanopartículas de YIG dopadas com zinco a 3% (63nm), quando comparados com YIG puro (65nm), tratados a 1000°C. Segundo o autor atribui essa diminuição ao estresse na estrutura causado pela substituição dos íons de Fe pelos de Zn. No entanto, deve ser ressaltado que este resultado foi apresentado para nanopartículas de YIG dopadas com Zn. No caso de filmes, acredita-se que o aumento no tamanho do grão seja explicado pela diferença do tamanho dos raios iônicos do Fe^{3+} , de 0,61Å, e do Zn^{2+} , de 0,74Å [107]. Musa *et al.* [100] também atribuíram esta explicação à diminuição do a com o aumento do percentual de dopagem de alumínio em nanopartículas de YIG. Segundo os autores, este fato se deu pelo menor tamanho do raio iônico (Al^{3+}) em substituição aos íons de Fe^{3+} . O parâmetro de rede também pôde ser calculado a partir da lei de Bragg e a expressão de espaçamento d de uma estrutura cúbica, sendo este de 12,318Å. Dessa

forma, a característica de se observar um parâmetro de rede menor do que o observado para o YIG na forma volumosa, se repete, repercutindo o que foi dito por Arsad e Ibrahim [101]. As explicações para este aspecto incluem as questões de incompatibilidade entre o substrato e o filme, bem como pela possibilidade de redução de O_2 na estrutura dos filmes durante o processo de recozimento, como apontado na seção anterior. Pode-se perceber também que o parâmetro de rede apresentado é menor do que o obtido para o YIG puro. Ainda segundo Garcia [93], a tensão e o estresse interno acrescentado pelos íons de Zn^{2+} na estrutura, causam a alteração no a relacionado. Musa *et al.*[100], por sua vez, relaciona a diminuição do parâmetro de rede ao aumento no tamanho do grão, ocasionada pela força repulsiva entre elétrons de superfície desemparelhados.

As microestruturas dos filmes aqui em estudo puderam ser analisadas a partir de suas respectivas imagens de MEV, apresentadas na Figura 21. Estas refletem as avaliações apresentadas em termos das imagens de MO. Também estão apresentados os respectivos histogramas que repercutem a distribuição das partículas em termo dos diâmetros de Feret estimados a partir do mapeamento e análise das respectivas imagens de MEV. De modo geral, pode-se observar que em ambas as amostras, independentemente do tratamento térmico utilizado, os filmes exibiram maior densidade de partículas, de morfologia mais uniforme, quando comparado aos filmes obtidos pela solução S1. Permite também observar um bom desenvolvimento da cristalinidade, com alta densidade em termos da cobertura do substrato, com a ausência de espaços intergranulares. O filme SGS2T1 (Figura 21a), apresentou partículas maiores de morfologia arredondada distribuídos de forma uniforme na superfície do filme. Estas apresentaram diâmetro de Feret estimado em torno $0,23\mu\text{m}$. No entanto, é perceptível que partículas menores, de morfologia uniforme, estão distribuídas também de forma uniforme, porém densa, em maior área da imagem. A Figura 21b apresenta o histograma da distribuição das partículas/ aglomerados de partículas em função do diâmetro de Feret, estimados a partir do software ImageJ. A partir do histograma, é perceptível que as partículas estão distribuídas na faixa contida entre $0,04\mu\text{m}$ e $0,20\mu\text{m}$, contidos no limite aceitável segundo a curva normal ajustada para a frequência exposta. O diâmetro de Feret médio foi estimado em $0,110\pm 0,050\mu\text{m}$. O baixo desvio padrão remete uma superfície mais uniforme do que as apresentadas para os filmes de YIG puro. No entanto, acredita-se que ainda há um

erro envolvido no tamanho médio estimado para o grão, uma vez que o processo de identificação automática das partículas é dificultado na identificação das regiões de contorno, quando analisada uma região de partículas tão pequenas e densificadas entre si. Mesmo assim, este foi o menor tamanho de partícula média observada entre os filmes avaliados. Isto por que, no filme SGS2T2, foram estimadas partículas de tamanhos compreendidos entre 0,01 e 0,60 μm , contidos no limite aceitável segundo a curva normal ajustada para a frequência em respectivo (Figura 21d). Dentro desta perspectiva, foi estimado um diâmetro médio de Feret de $0,26\pm 0,20\mu\text{m}$. O erro padrão

Figura 21 – Imagens de MEV dos filmes utilizados para estudo base para solução S2. Em (a), o filme SGS2T1, apresentando grãos maiores de morfologia arredondada espalhados na superfície e alta densidade de cristalização. Em (c), o filme SGS2T2, que também apresentou alta densidade de cristalização, com aglomerados de partículas maiores, que podem ser reflexo da rugosidade prevista em imagem de MO. Os histogramas contidos em (b) e (d) indicam a frequência de tamanhos das partículas observadas nas respectivas imagens de MEV.



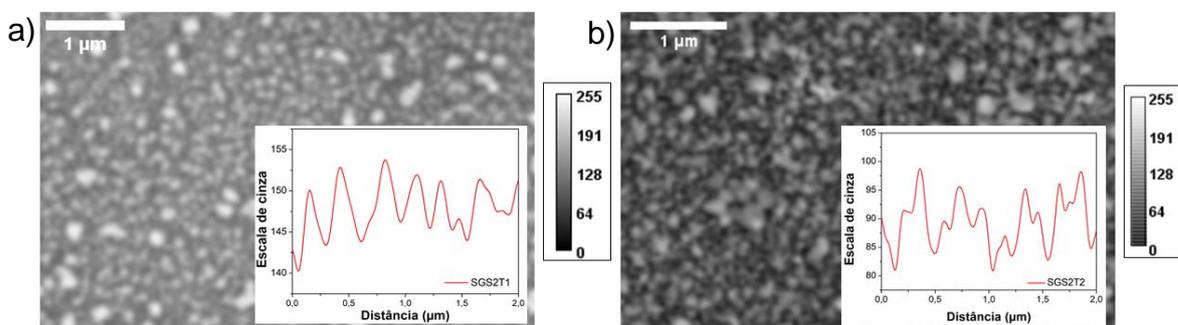
Fonte: A autora (2021).

maior, quando comparado ao obtido pela amostra SGS2T1, presume uma distribuição mais heterogênea das partículas em termo de seus tamanhos, como pode ser visualizado na Figura 21c.

Ainda na comparação com a amostra obtida com o tratamento térmico T1, o crescimento de partículas, repercutidas nos grupos individuais de aglomerados [101], refletem a diferença entre os tamanhos médios apresentados. Estes aglomerados podem ter sido resultado das irregularidades previstas pelas imagens de MO. Acredita-se que o maior período de tempo de patamar utilizado (6 horas), utilizado no tratamento térmico T2, tenha propiciado um maior crescimento destas partículas. Este maior tempo também pode ser responsável pela maior energia superficial [101], gerando maiores aglomerações quando comparado com as observadas no filme SGS1T1. Em termo do tamanho de partícula estimada, o filme SGS2T1 ganha destaque, uma vez que o tamanho médio estimado é bastante semelhante ao estimado para a amostra de referência (SGS1r), tratada a 900°C ($0,113\pm 0,090\mu\text{m}$).

A partir das imagens de MEV também foi possível a avaliação estimativa da topografia dos filmes aqui em estudo, utilizando o mesmo procedimento descrito na seção anterior. A Figura 22 mostra as áreas das imagens de MEV dos filmes, binarizadas, cuja avaliação pôde ser realizada em termos da diferença no contraste

Figura 22 - Imagens de MEV dos filmes SGS2T1(a) e SGS2T2 (b), tratadas por filtro Gaussiano e seus respectivos gráficos estimativos para perfil de rugosidade, dados pela distância entre os pixels avaliados em função da intensidade de cor em escala de cinza.



Fonte: A autora (2021).

na escala de cinza. Em (a), pode ser observado uma maior uniformidade na escala de cinza, refletido no perfil topográfico apresentado. É possível perceber que os picos, no geral, apontam maior uniformidade dos que o apresentado para os demais filmes,

com vales e cristas variando entre ~144 e ~154 na escala de cinza. Em contrapartida, o filme SGS2T2, exibem picos de maior irregularidade, com vales e cristas com diferentes intensidades na escala de cinza, e de menor definição. Isto, resultado das variadas aglomerações de partículas espalhadas na superfície do filme. Desta forma, diante dos resultados para os filmes do conjunto 2, pode-se dizer que o filme SGS2T1 apresentou melhores resultados em relação ao filme SGS2T2. No entanto, mesmo que a avaliação estimativa da topografia indique que o filme SGS2T1 tenha menor rugosidade em relação aos demais, é sabido que ainda há muito para melhorar. O esperado está na obtenção de filmes de YIG semelhantes aos apresentados por Thi *et al.* [108]: filmes de YIG dopados com (PVP), depositados sobre substrato de silício, com 2nm de rugosidade, produzidos pelo método MOD, com temperatura de cristalização de 750°C. É mediante as características do método MOD, já mencionadas anteriormente, e a trabalhos como este que o método MOD continua sendo uma perspectiva para este trabalho. Entretanto, dentro da realidade aqui apresentada, segundo as técnicas de caracterização aqui apresentadas e dos dados estimativos, o filme SGS2T1 é o filme de melhor qualidade dentro deste conjunto. Isto por ter apresentado menor tamanho de partícula médio, superfície com maior uniformidade e menores irregularidades em termos de topografia e morfologia. O fato da observação de um filme de partículas densificadas, sem o aparecimento de defeitos, como rachaduras ou poros, é um fator de grande importância. Segundo Delgado *et al.* [6] e Li *et al.* [43], a anisotropia de grãos, tamanho médio de grão e poros, são fatores de interferência direta no aumento da largura de linha FMR. O objetivo deste trabalho, no entanto, é obter filmes com qualidade e aspectos estruturais suficientes para obtenção do menor valor de largura de linha de FMR possível.

Tabela 1 – Resumo das características estruturais obtidas para os filmes SGS1T1 e SGS2T2, considerados de melhor qualidade entre os filmes dos conjuntos 1 e 2, respectivamente.

Filme	Pico (h k l)	FWHM (2 θ)	Parâmetro de rede (a)	Tamanho do Grão	Aglomerado médio (D_{feret})
SGS1T1	(4 4 4)	0,7872	12,344Å	11,33nm	0,138±0,100µm
SGS2T1	(4 4 4)	0,1574	12,318 Å	59nm	0,110±0,050µm

Dentro desta perspectiva, um estudo comparativo pôde ser realizado entre os conjuntos de amostras 1 e 2. A tabela 1 mostra de forma resumida as características

estruturais obtidas para os filmes considerados de melhor qualidade entre os filmes contidos nos respectivos conjuntos. Conforme apresentado na tabela, a menor largura meia altura (FWHM) do filme SGS2T1 no pico de maior intensidade, revela uma maior cristalinidade em relação ao filme SGS2T2. Segundo Li *et al.* [43], filmes de YIG tem a FWHM intimamente relacionado a sua cristalinidade: quanto menor, mais cristalino. Apesar do filme SGS1T1 ter apresentado menor tamanho de grão relacionado ao pico de maior intensidade, o filme SGS2T2 apresentou a menor estimativa para tamanho médio de partícula/aglomerados entre todas as amostras estudadas, o que remete uma superfície mais regular. Diante destes resultados e os demais apresentados até então, podem ser considerados os seguintes pontos de importância:

- a) De forma geral, pode-se dizer que o tratamento térmico T1 gerou filmes com maior uniformidade de superfície e morfologia das partículas, bem como melhor desenvolvimento da cristalinidade dos grãos. Isto quando realizada em ambas as soluções, quando comparado com o tratamento térmico T2;
- b) No entanto, quando comparados os filmes do conjunto 2 (solução S2), com os do conjunto 1 (solução S1), os primeiros apresentaram melhores resultados em termos da morfologia e desenvolvimento da cristalinidade dos filmes em estudo;
- c) Neste contexto, pode-se dizer que o filme SGS2T1 foi o que ganhou maior destaque em termos dos objetivos aqui buscados.

Assim, tendo como base o estudo inicial apresentado até então, pode-se dizer que a solução S2 e o tratamento térmico T1 foram indicados como as melhores opções de utilização na continuação deste trabalho. Como foi dito anteriormente, é sabido que ainda há muito o que melhorar na qualidade dos filmes. Entretanto, pode-se dizer que ambas as amostras consideradas aqui como as de melhor qualidade, apresentaram resultados promissores e poderiam ser aplicadas no estudo de propriedades magnéticas em geral. Um exemplo disto pode ser visualizado no trabalho de Yao *et al.* [109], que obtiveram filmes de YIG monofásicos a partir do método sol-gel, em substratos de Pt / Ti / SiO₂ / Si. Segundo os autores, os filmes apresentaram pequenos poros distribuídos homogeneamente, que não serviram de empecilhos para o “comportamento de comutação resistiva unipolar com excelente uniformidade de comutação, grande janela de memória e boa retenção no armazenamento de dados”.

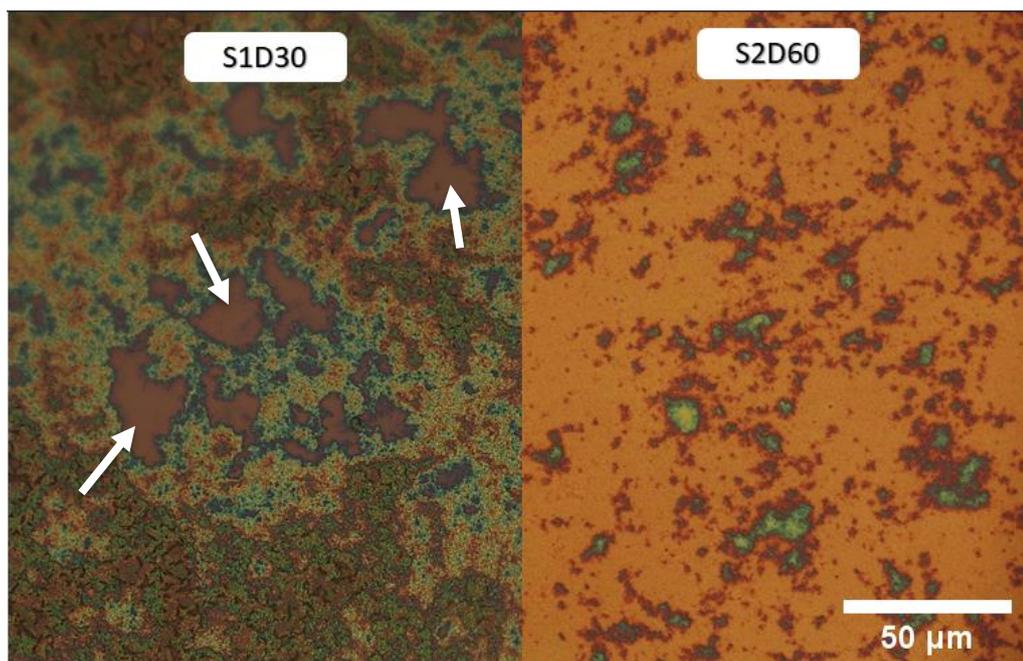
Estas características foram dadas pelos autores como ideias para o projeto de acoplamentos eletromagnéticos de dispositivos multifuncionais de memória não volátil. Assim, é perceptível que o aprimoramento na qualidade dos filmes é indispensável para que novas perspectivas em termos de aplicações e estudos sejam alcançadas.

5.4.3 Estudo da influência do tempo de envelhecimento da solução sol-gel na qualidade dos filmes

Diante dos resultados apresentados até então, buscou-se o entendimento da influência do tempo de envelhecimento da solução precursora utilizada no processo de deposição e consequente microestrutura e morfologia resultante. Isto levando em consideração a instabilidade química das soluções sol-gel, trazidas pelos nitratos utilizados no processo de síntese [87], bem como a percepção da falta de discussão da influência deste ponto na literatura. Este entendimento também se faz importante no preparo de filmes para estudo da velocidade de rotação e processo de limpeza a ser relatado posteriormente. Isto porque, para tal, a mesma solução precursora dopada com zinco, utilizada nos estudos iniciais, será depositada. No entanto, os filmes dos conjuntos 1 e 2 tiveram suas respectivas soluções precursoras depositadas quando tinham apenas dois dias do processo de síntese. Dessa forma, dois filmes preparados nas mesmas condições de preparo dos filmes SGS1T1 e SGS2T1 serão avaliados, tendo como diferencial o tempo de envelhecimento das soluções depositadas. Estes filmes foram considerados como pontos de referência neste estudo, pois foram avaliados de melhor qualidade diante dos estudos base apresentado nas seções anteriores. Além disso, já é sabida a interferência do tratamento T2 na qualidade da superfície dos filmes e, por isso, não serão levados em consideração de comparação filmes obtidos por esta rota de tratamento. A uniformidade e a homogeneidade da superfície dos filmes serão utilizadas como pontos de avaliação. Os filmes foram identificados apenas pelo tipo de solução (S1 ou S2) e pelo respectivo tempo de envelhecimento, representada pela letra 'D', seguido do número de dias de envelhecimento da solução depositada.

Após trinta dias de envelhecimento, foi percebida uma mudança na viscosidade da solução S1. Variados são os fatores que podem estar envolvidos nesta mudança, dentre eles: volatilização do solvente, mudanças de pH e o início do processo de gelificação. Este último é caracterizado pelo ponto de gelificação, que corresponde ao tempo no qual a suspensão do tipo sol tem sua viscosidade rapidamente aumentada, formando um gel [83,88]. Para melhor entendimento destes aspectos, um planejamento fatorial torna-se perspectiva de realização. Isto, tendo como premissa o controle da espessura dos filmes obtidos. Este estudo tem grande importância nos objetivos aqui almejados, uma vez que o aumento da viscosidade da solução precursora tem interferência direta no processo de deposição e, conseqüentemente, no espalhamento uniforme do filme na superfície, comprometendo a uniformidade dos filmes. Nesta seção, por sua vez, se tratando de um estudo meramente inicial, esta avaliação será feita por meio do comparativo das análises de MO e MEV dos filmes S1D30 e S2D60 com os filmes SGS1T1 e SGS2T1, que possuem condições de preparo correlatas. Se faz importante ressaltar que não foi percebida a mesma

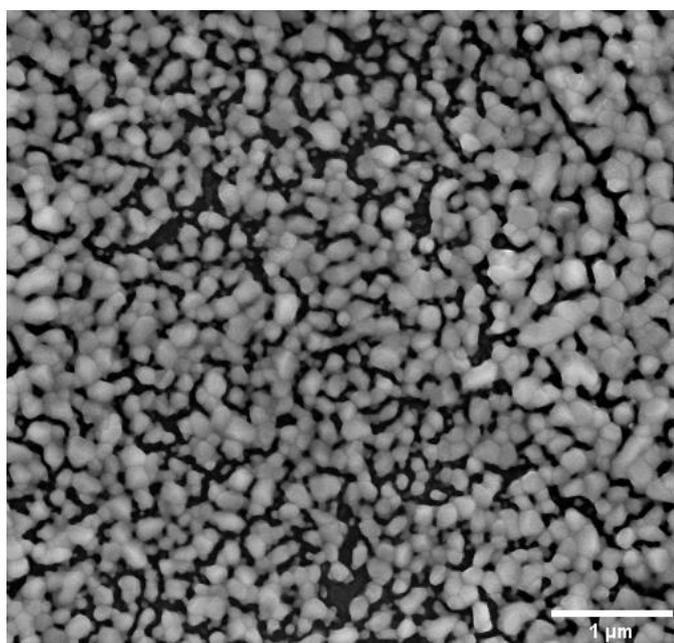
Figura 23 – Imagens de MO dos filmes S1D30 e S2D60, conforme identificação. As grandes diferenças em termos das superfícies analisadas dão um indício da maior interferência do tempo de envelhecimento na solução S1.



Fonte: A autora (2021).

mudança na solução dopada com zinco, que se consistia de uma solução mais homogênea, mais diluída (o que facilita as interações dipolo-dipolo com o substrato). Por isso, o filme aqui avaliado foi preparado com solução envelhecida por maior quantitativo de tempo: sessenta dias. A Figura 23 mostra as análises de MO, das amostras. É possível observar que o filme S1D30, à esquerda, obtido pela deposição da solução de YIG puro com trinta dias de envelhecimento, apresentou superfície de aparência rugosa e partes com ausência de deposição (identificadas por setas na figura). Este resultado foi bastante diferente do observado na amostra SGS1T1, que apresentou superfície uniforme, de coloração amarelada, correspondente a filmes de fase YIG. Em contrapartida, o filme S2D60, preparado a partir da solução de YIG dopada com zinco com sessenta dias de envelhecimento, apresentou superfície mais uniforme, de coloração alaranjada, correspondente a observada na literatura para filmes de YIG [43]. Em termo de cores, este resultado foi bem diferenciado ao observado no filme SGS2T1, que apresentou coloração verde. Apesar de não ter sido observada grandes mudanças na viscosidade da solução, acredita-se que este tempo de envelhecimento pode ter propiciado uma solução de maior concentração em

Figura 24 – Imagem de MEV do filme S1D30, que reflete aglomerados de partículas de morfologia e tamanho irregulares, que refletem a rugosidade prevista na imagem de MO.



Fonte: A autora (2021).

solutos devido a possíveis percas de solvente por volatilização. Este fato pode ter sido causador de mudança entre as cores observadas. De fato, a observação das imagens de MO são um grande indício da maior interferência do tempo de envelhecimento na solução sol-gel de YIG puro.

A Figura 24 mostra a imagem de MEV do filme S1D30. Nela é possível observar partículas de morfologia irregular, com aglomerados que repercutem a rugosidade prevista na imagem de MO. É possível observar também espaços vazios, oriundos do espalhamento irregular da solução sobre a superfície no processo de deposição. Estes espaçamentos também podem ser o indicativo de uma cristalização não uniforme. Infelizmente, diante do momento vivenciado, não foi conseguida a obtenção da imagem de MEV do filme S2D60. Como mencionado anteriormente, essa seção apresenta apenas o início de um estudo de grande importância para este trabalho e em perspectiva de realização em completo. Entretanto, o indicativo da menor interferência do tempo de envelhecimento na solução S2 prevalece ainda mais forte na avaliação dos filmes do conjunto 3, observados na seção subsequente. Estes que foram obtidos a partir da solução S2, com os mesmos sessenta dias de envelhecimento, porém depositados com diferentes velocidades de rotação em *spin coater*.

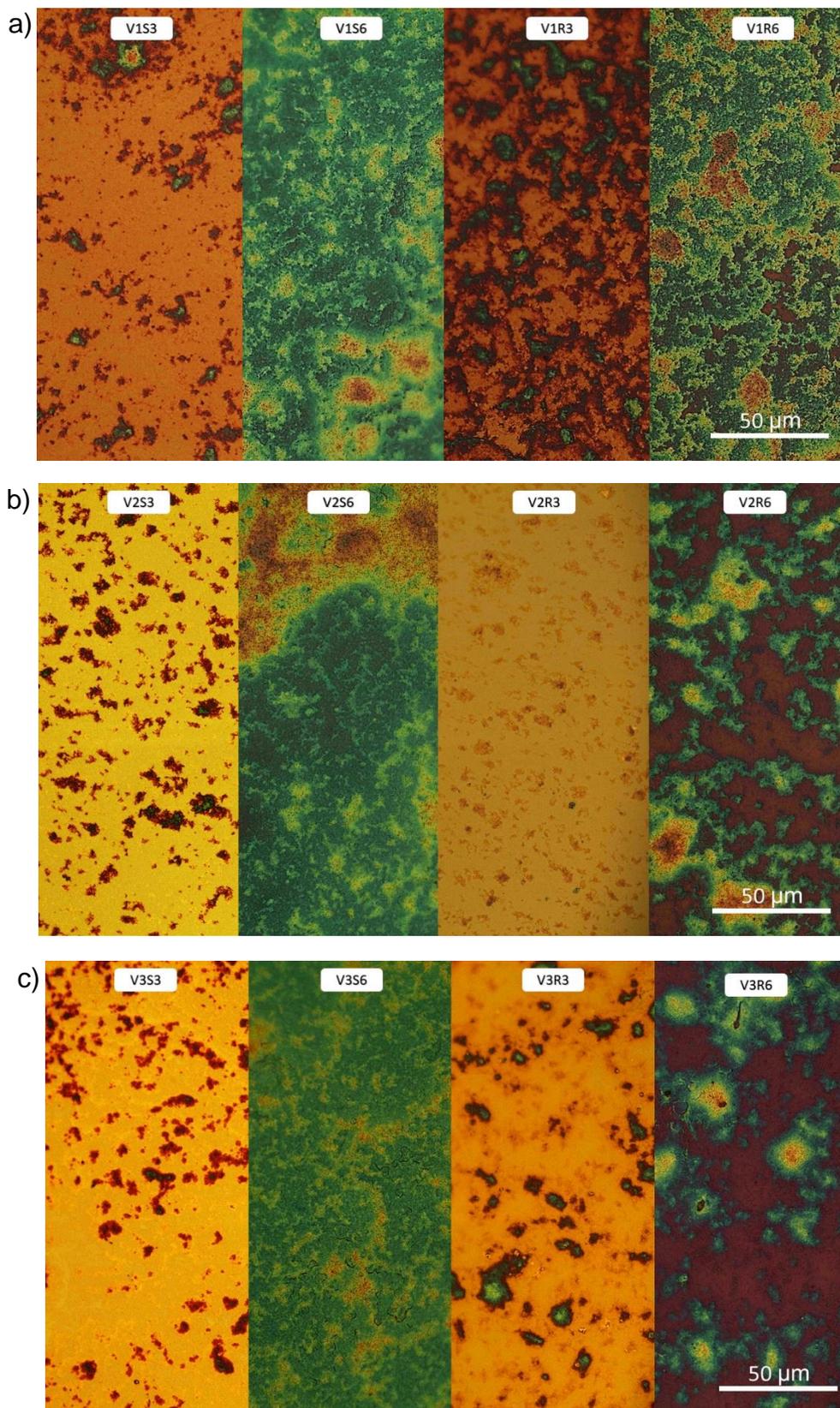
5.4.4 Filmes de YIG obtidos a partir da solução S2 – Conjunto 3

Tendo conhecimento da influência do tempo de envelhecimento da solução nos filmes, torna possível o estudo da influência da velocidade de deposição, do processo de limpeza e do tempo de patamar utilizado no tratamento térmico. Estas foram variáveis fixas no estudo base e agora serão variadas, tendo como premissa a utilização da solução dopada com zinco (S2), com sessenta dias de envelhecimento, e tratamento térmico T1, que obtiveram os melhores resultados no estudo base, em termos de morfologia de superfície e análise microestrutural. O tratamento T1, por sua vez, que tinha 3h fixas para o tempo de patamar, agora será variado entre 3 e 6h. Dessa forma, as hipóteses traçadas no estudo base serão aqui investigadas em diferentes condições de velocidade de deposição, sendo elas $V_1=2500$ RPM, $V_2=3000$ RPM e $V_3=3500$ RPM; bem como tratamento de limpeza da superfície, que

variou entre a limpeza simples (S), utilizada nos estudos anteriores, e a limpeza RCA (R), que como já mencionado anteriormente, trata-se de um processo mais limpeza crítica, amplamente utilizado pela indústria e centros de pesquisa que utilizam o silício como base de trabalho [69–71]. Aqui, no entanto, a etapa de remoção do óxido de silício foi removida. Isto porque, conforme mencionado na seção 5.3, sabendo da incompatibilidade estrutural existente entre o silício e o filme de YIG, bem como, dos inúmeros problemas na morfologia da superfície e até mesmo na construção estrutural acarretados, foi preferido o mantimento da camada de óxido. Assim, dessa forma, espera-se evitar a nucleação heterogênea por possíveis impurezas presentes na superfície do silício [90] e conseguir maior molhabilidade da solução precursora na superfície. Esta, conseguida a partir da interação entre o solvente da solução (polar) e os grupos funcionais de oxigênio presentes na camada de óxido, que tornam essa superfície hidrofílica [68].

Igualmente aos anteriores, este estudo se inicia pela observação da morfologia da superfície através da microscopia óptica. As respectivas imagens estão apresentadas na Figura 25, por bloco de amostras, conforme identificado na seção 4.1.4.3. Utilizando de uma avaliação geral entre os blocos de filmes, é possível observar que, independentemente da velocidade de deposição e do processo de limpeza utilizados, os filmes apresentaram coloração alaranjada e uniforme quando utilizado o tempo de patamar de 3h. Este ponto é um indício do fortalecimento do fato de que este patamar é o melhor entre as variantes de tempo, levando em consideração as condições utilizadas no tratamento térmico T1, conforme observado em ambos os estudos de base. As imagens observadas são muito semelhantes as observadas no trabalho de Li et al. [43], que relatou filmes sem rachaduras obtidos por magnetron sputtering, utilizando do mesmo processo em dois steps de temperatura, 3h de patamar, porém com temperatura de cristalização de 750°C. Este é mais um indicativo que o tempo de patamar influencia não só na morfologia de superfície como também na coloração dos filmes. Este ponto traz um forte indicativo que a coloração observada nos filmes obtidos a partir do tratamento T2 seja oriunda do tempo de patamar de 6h utilizado. Também enfraquece a hipótese que a coloração diferenciada observada no conjunto 2 seja somente de responsabilidade da presença do zinco na solução.

Figura 25- Imagens de microscopia óptica divididas por bloco de estudo: (a) V1, (b) V2 e (c) V3. É possível observar que, independentemente da velocidade e processo de limpeza utilizado, os filmes que utilizaram patamar de 3h obtiveram coloração alaranjada específica de filmes YIG.

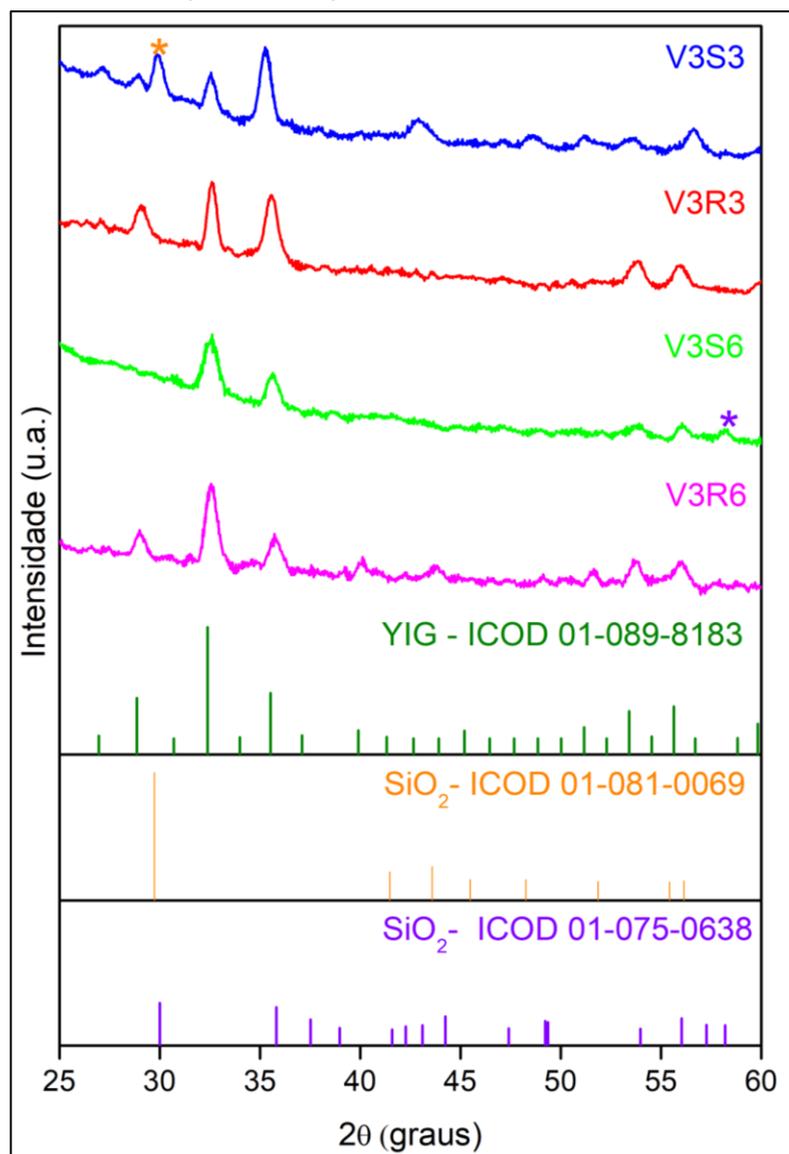


Fonte: A autora (2021).

É possível perceber também que os filmes que utilizaram tempo de patamar de 6h apresentaram superfícies de coloração bastante heterogênea, marcado pelo contraste em tons de verde. As que utilizaram o processo de limpeza simples (V1S6, V2S6 e V3S6), apresentaram uma superfície bastante semelhante a observada no filme SGS2T2, o que pode ser um indício de que os resultados obtidos para este filme tenham tido maior influência do tempo de patamar, do que da taxa de aquecimento, que eram as variáveis em diferença entre os tratamentos térmicos avaliados. Isto, sendo levado em consideração que a solução possui sessenta dias de envelhecimento. Os filmes V1S6 e V1R6, no geral, mostraram superfícies de maior aspecto rugoso, quando comparado aos filmes V2S6 e V2R6. Este pode ser um indício da influência do uso de uma velocidade maior (V2), utilizando de uma solução de maior concentração dado o processo de envelhecimento. O filme V3S6, em especial, apresentou rachaduras distribuídas na superfície. A V3R6, no entanto, apresentou rachaduras pontuais na superfície. Pode-se dizer que, mais uma vez, a velocidade de deposição de maior intensidade teve uma grande influência nos resultados observados para estas amostras. No entanto, o fato do filme de substrato tratado pela limpeza RCA ter apresentado menor quantitativo de rachaduras na superfície, pode ser uma evidência da influência do processo de limpeza na produção destes filmes. Este ponto, no entanto, poderá ser esclarecido em meio a discussão relacionada aos demais filmes.

Diante destas avaliações e sabendo que a obtenção de fase após o tratamento térmico está intimamente ligada ao tempo de patamar utilizado, o bloco 3 de amostras foi escolhido para um comparativo em termos da cristalinidade das amostras. A Figura 26 mostra os padrões de DRX para cada um dos filmes, analisados por ângulo rasante. De acordo com o software *X'pert HighScore Plus*, as amostras V3S3 e V3S6, que tiveram seus substratos limpos por processo de limpeza simples, curiosamente, apresentaram picos de óxido de silício (SiO_2), identificados pelas fichas cristalográficas ICOD 01-081-0069 e ICOD 01-075-0638, respectivamente. Este fato é entendível, visto que nosso verdadeiro substrato, trata-se da camada nativa de SiO_2 na superfície do silício. É possível observar que o pico identificado no filme V3S3, tem intensidade

Figura 26 – Padrões de DRX para os filmes do bloco 3 de amostras do conjunto 3. O software X'pert HighScore Plus identificou picos de SiO_2 (representado com asterisco em cor vermelha) nos filmes V3S3 e V3S6, respectivamente, identificados com estrela. Para os filmes V3R3 e V3R6, no entanto, foi quantificado percentual total da fase YIG.



Fonte: A autora (2021).

bastante expressiva, quando comparado ao pico observado no filme V3S6. De acordo com as fichas cristalográficas citadas, os respectivos picos tratam-se dos picos de maior e o de menor intensidade, respectivamente. Não se pode dizer que necessariamente que estes resultados sejam de total consequência do processo de limpeza utilizado, pois é possível observar que o filme V3R6 contém os respectivos picos em aparência, porém com baixa intensidade. Dessa forma, não são identificados pelo software, que já tem como limite mínimo de significância de $0,5^\circ$ para análise.

No entanto, acredita-se que o aparecimento dos picos do substrato tenha sido facilitado pela deposição não uniforme da solução, gerada pela utilização de alta

velocidade, em uma solução de maior viscosidade, o que facilita o encontro de regiões de substrato aparente. Além disso, a menor compatibilidade entre a solução precursora e o substrato também deve ser salientada, uma vez que, mesmo utilizando do artifício da hidrofiliçidade SiO_2 , o processo de limpeza proporciona o condicionamento da superfície que facilita as interações dipolo-dipolo com a solução [87]. Dessa forma, acredita-se que o processo de limpeza RCA tenha melhores resultados em termos destes efeitos, uma vez que tem por objetivo a retirada de toda e qualquer impureza da superfície. Em contrapartida, a limpeza simples tem como foco apenas a remoção de impurezas de teor orgânico. Entretanto, estes aspectos serão confirmados quando avaliados os filmes do bloco 2, posteriormente.

Os demais picos, por sua vez, foram identificados como fase YIG cúbica, a partir da comparação com a ficha cristalográfica ICOD 01-089-8183, sendo quantificado percentual total desta fase para os filmes V3R3 e V3R6, de acordo com o respectivo software. Os valores do tamanho de grão puderam ser calculados a partir da equação de Scherrer utilizando os dados estruturais dos picos de maior intensidade de cada um dos filmes, conforme apresentado na Tabela 2. Os valores de FWHM apontam que os filmes que utilizaram o processo RCA para limpeza dos substratos como mais cristalinos. Este pode ser um indício de um processo de nucleação mais eficiente e de maior compatibilidade entre o substrato e a solução precursora. Em termos do tempo de patamar utilizado no processo de tratamento térmico, quando utilizado o mesmo processo de limpeza, os filmes de com 3h de tempo de patamar apresentaram maior cristalinidade. De maneira geral, pode-se dizer que o filme V3R3 apresentou maior cristalinidade em relação aos demais, tendo o maior tamanho de grão, 27nm.

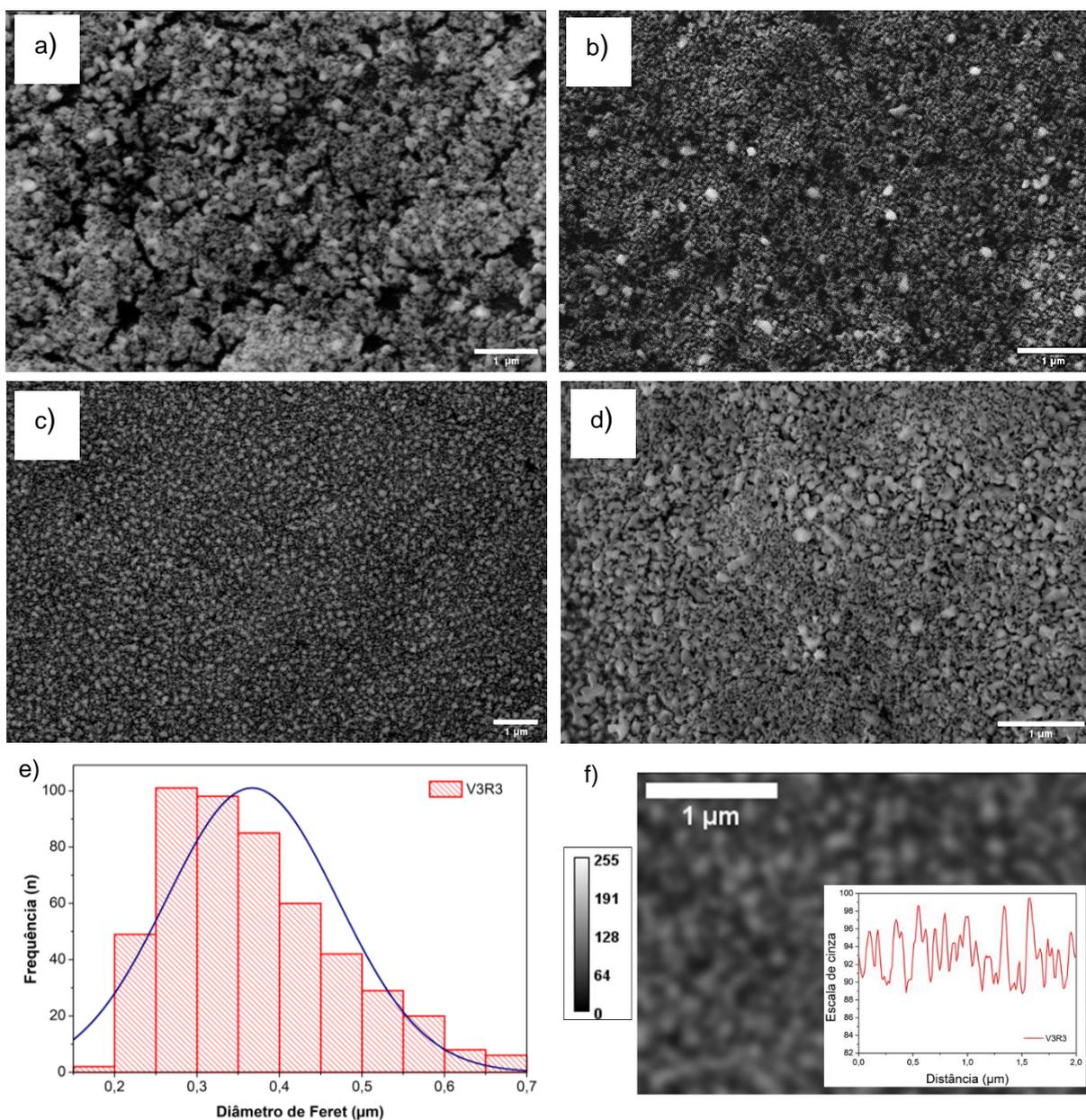
Tabela 2 – Dados estruturais dos filmes do bloco 3. A amostra V3R3 se mostrou mais cristalina diante das demais.

<i>Filme</i>	<i>Pico (2θ)</i>	<i>Pico ($h k l$)</i>	<i>FWHM (2θ)</i>	<i>Tamanho do Grão</i>
V3S3	35,272°	(6 0 0)	0,590°	14,3nm
V3R3	32,601°	(2 2 $\bar{3}$)	0,315°	27,0nm
V3S6	32,570°	(2 2 $\bar{3}$)	0,709°	11,8nm
V3R6	32,568°	(2 2 $\bar{3}$)	0,551°	15,2nm

Fonte: A autora (2021).

Também foi realizada uma análise microestrutural dos filmes do bloco 3. Os filmes exibiram superfícies bastante diferentes do previsto nas imagens de MO, refletindo de forma mais intensa a importância do processo de limpeza utilizado. A Figura 27 em a, b, c e d, mostram as superfícies dos filmes V3S3, V3S6, V3R3 e V3R6, respectivamente. O filme V3S3 exibiu uma superfície de bastante rugosidade,

Figura 27 – Imagens de MEV dos filmes do bloco 3: (a) V3S3, (b) V3S6, (c) V3R3 e (d) V3R6. Em (e) e em (f), análise da distribuição do tamanho de grão e perfil de rugosidade, respectivamente, do filme V3R3, este considerado o melhor do grupo em termos de microestrutura e cristalinidade.



Fonte: A autora (2021).

com muitos poros e rachaduras, representados pelas áreas de coloração mais escura, provenientes do substrato. O filme V3S6 exibiu uma superfície mais uniforme, de partículas menos densificadas e menores. No entanto, a formação de poros foi recorrente, estando estes distribuídos uniformemente sobre toda a superfície, com tamanho médio de 159nm. Entretanto, é possível observar que a superfície apresenta diferentes relevos, marcados pelas áreas de maior brilho na imagem. Ao contrário do que foi apresentado nos estudos de base, tempo de patamar de 6h parece ter sido mais eficiente, mantendo o equilíbrio energético do processo. Isto, sabendo que as partículas tendem a se destacar da superfície e se aglomerar para manter este equilíbrio [101]. Estes eram resultados esperados, visto o processo de limpeza e a alta velocidade de deposição utilizados. Os filmes V3R3 e V3R6, por sua vez, apresentaram melhores resultados em termos de microestrutura, com conclusões semelhantes as obtidas nos estudos de base. O filme V3R3 (Figura 27c), exibiu superfície de partículas de morfologia arredondada, distribuídos de forma bastante uniforme e densa, indicando a boa cristalização repercutida na análise por DRX. É possível perceber, também, pequenos espaçamentos entre os grãos, o que pode explicar a ausência trincas. Segundo Yao et al. [109], estes espaçamentos diminuem as tensões superficiais, inibindo a formação de trincas. No geral, as partículas apresentaram tamanhos bastante regulares. Este fato pôde ser constatado a partir da avaliação da distribuição de tamanho de grão, sendo realizado o mesmo procedimento utilizado nos estudos de base. A Figura 27d, por sua vez, apresenta o filme V3R6, com partículas densificadas, porém com grandes irregularidades em termos de tamanho. É possível observar a existência de alguns poros, bem como espaçamento entre partículas, o que reflete um aspecto rugoso. As microestruturas destes últimos filmes apresentados, refletem de forma bastante semelhante as conclusões obtidas a partir da avaliação das respectivas imagens de MO.

Também pode ser dito que, diante de tais resultados, o processo de limpeza fez muita diferença nos resultados obtidos. Mesmo utilizando de uma solução envelhecida, de maior viscosidade e possíveis problemas de pH, a utilização de um processo de limpeza adequado pôde ajudar na compatibilidade não existente, a princípio, entre o substrato e o filme. Isto, quando colaborado com o processo de tratamento térmico utilizado, possibilitou uma melhor cristalização dos grãos e densificação de partículas, mantendo o equilíbrio energético superficial. Isto, utilizando

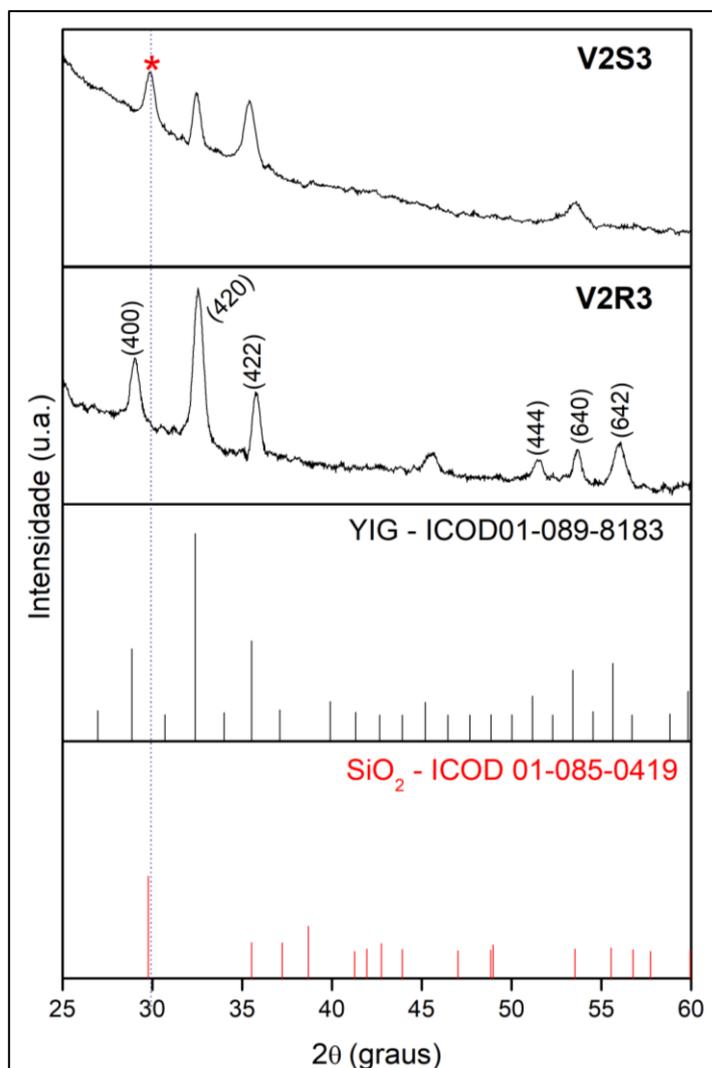
de tempo de patamar em temperatura de cristalização de 3h, que se repercutiu como tempo ideal, mais uma vez. Conforme relato de Li *et al.* [43], o processo de temperatura em dois *steps*, utilizado neste trabalho, já é responsável pela inserção de maior energia e tempo para o crescimento dos grãos durante o processo de recozimento. Dessa forma, é entendível que a utilização de tempo de patamar de 6h tenha fornecimento de partículas maiores. É necessário ressaltar também a possibilidade de um processo de nucleação heterogênea quando a remoção de determinadas impurezas é ignorada, como ocorre no processo de limpeza simples, onde se tem como foco a remoção de impurezas orgânicas, apenas.

De maneira geral, também pode ser entendido o porquê do comportamento contrário observado nos filmes com substratos limpos com a limpeza simples: a união das condições da solução, tratamento térmico e processo de limpeza é condicionante para o resultado da morfologia e microestrutura observadas em um filme obtido por solução química. Dessa forma, diante de tais conclusões, uma análise quantitativa foi realizada para o filme V3R3 de forma estimada, para observação da distribuição de tamanho de grão, bem como rugosidade de superfície. Para tanto, os procedimentos realizados nos estudos de base foram repetidos aqui. O respectivo histograma da distribuição tamanho de partículas está exibido na Figura 27e. O mapeamento da imagem indicou partículas com diâmetro de feret na faixa contida entre 0,2 - 0,55 μm , o que gerou um tamanho médio de grão estimado de $0,366 \pm 0,104 \mu\text{m}$. Este foi o maior tamanho de grão estimado até então. A Figura 27f apresenta o perfil de rugosidade do respectivo filme, mediante a intensidade de cor em escala de cinza, dada a imagem de MEV binarizada. A área mapeada apresentou perfil de picos com variação, entre vales e cristas, de 10 unidades na escala de cinza, o que remete uma superfície de menor rugosidade, quando comparada as demais apresentadas até aqui.

Dessa forma, diante de tais conclusões, pôde ser realizada uma nova averiguação da superfície dos filmes, agora tendo como foco apenas as amostras que tiveram o tempo de patamar de 3h no processo de obtenção. Isto porquê os filmes do bloco 3 que utilizaram desta condição, apresentaram maior cristalinidade. Além disso, tem-se a intenção de entender se as características observadas nos filmes V3S3 e V3R3, serão repetidas nos filmes V2S3 e V2R3. Além disso, estas duas últimas apresentaram maior homogeneidade superficial em imagem de MO, quando comparada as demais do conjunto. Isto dado, em termo da coloração apresentada.

Em especial, o filme V2R3. Assim, os filmes V2S3 e V2R3 tiveram sua cristalinidade e microestrutura analisadas a partir de DRX e MEV, respectivamente. Os padrões de DRX para ambos os filmes estão contidos na Figura 28. Assim como observado nos filmes do bloco 3, a amostra de substrato limpo com processo simples, apresentou um pico bastante expressivo de SiO_2 , em acordo com a ficha cristalográfica ICOD 01-085-0419. Esse fato pode ser explicado mais uma vez pela união de uma alta velocidade a uma possível menor compatibilidade entre o substrato e a solução precursora. Este último fato, gerado por um substrato limpo de forma insuficiente, fazendo com que

Figura 28 – Padrões de DRX para os filmes V2R3 e V2S3, consideradas de melhor uniformidade superficial de acordo com análise de MO. O filme V2R3 se apresentou monofásico de YIG cúbico policristalino. Já o filme V2S3, apresentou pico de SiO_2 entre os demais de fase YIG.



Fonte: A autora (2021).

áreas do substrato aparentes sejam facilitadas. Os outros picos, por sua vez, foram compatíveis aos entrados na ficha cristalográfica ICOD de código 01-089-8182, referente a fase policristalina de YIG. O filme V2R3 apresentou a fase de granada cúbica, monofásica e policristalina, ainda de acordo com o software *X'pert HighScore Plus*. Mais uma vez, os dados estruturais dos picos de maior intensidade estão apresentados na Tabela 3, com os seus respectivos tamanhos de cristalino. É possível observar que ambos os filmes apresentaram tamanho de grão semelhantes aos apresentados pelos filmes produzidos nas mesmas condições, porém com V3 (Tabela 2). O fato do padrão de DRX do filme V2R3 ter apresentado um maior quantitativo de picos identificados, quando comparado ao filme V2S3, já pode corresponder a um indício de uma melhor cristalização da estrutura.

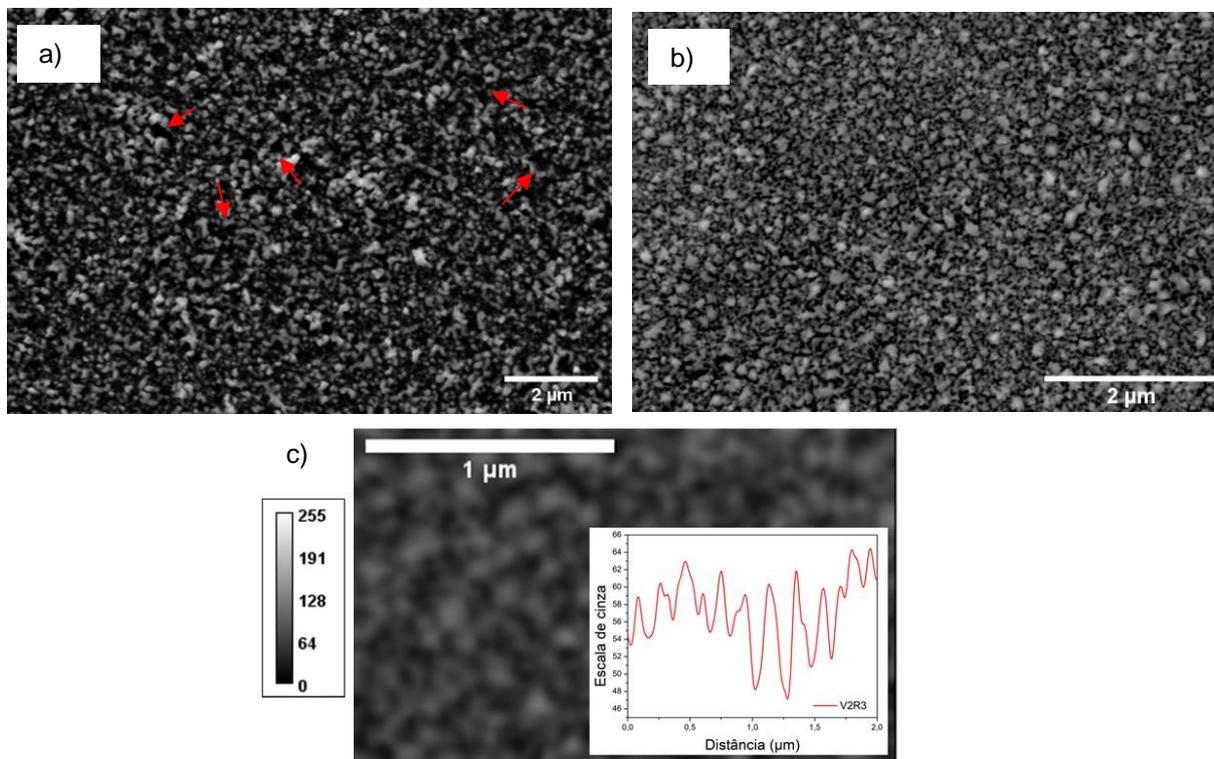
Tabela 3 – Dados estruturais dos picos de maior intensidade, de acordo com os padrões de DRX V2S3 e V2R3.

Filme	Pico (h k l)	FWHM (2θ)	Tamanho do Grão
V2S3	(4 2 0)	0,590°	14,2nm
V2R3	(4 2 0)	0,315°	27,0nm

Efetivamente, este aspecto é confirmado quando comparado a largura meia altura dos picos apresentados na tabela onde, sendo inferior, a amostra V2R3 se mostrou mais cristalina. As microestruturas dos respectivos filmes puderam ser analisadas qualitativamente a partir das imagens de MEV exibidas na Figura 29. O filme V2S3 (Figura 29a) apresentou superfície de aspecto rugoso, percebido pelos aglomerados de maior brilho na imagem. Também é possível observar a existência de poros distribuídos uniformemente sobre a superfície, tendo alguns indicados com setas vermelhas na respectiva figura. Mesmo diante de tais características, pode-se dizer que o respectivo filme apresentou maior uniformidade de superfície, quando comparada com o filme preparado nas mesmas condições com velocidade maior. Isto pode ser dado por um processo de deposição mais uniforme, tendo em vista a velocidade menor do que a anterior. A maior uniformidade apresentada na superfície

do filme V2R3 (Figura 29b), indica que realmente, o processo de limpeza possuiu grande interferência na qualidade resultante nos filmes.

Figura 29 – Em (a), (b), imagens de MEV da superfície dos filmes V2S3 e V2R3, respectivamente. Em (c), análise qualitativa do perfil do filme V2R3.



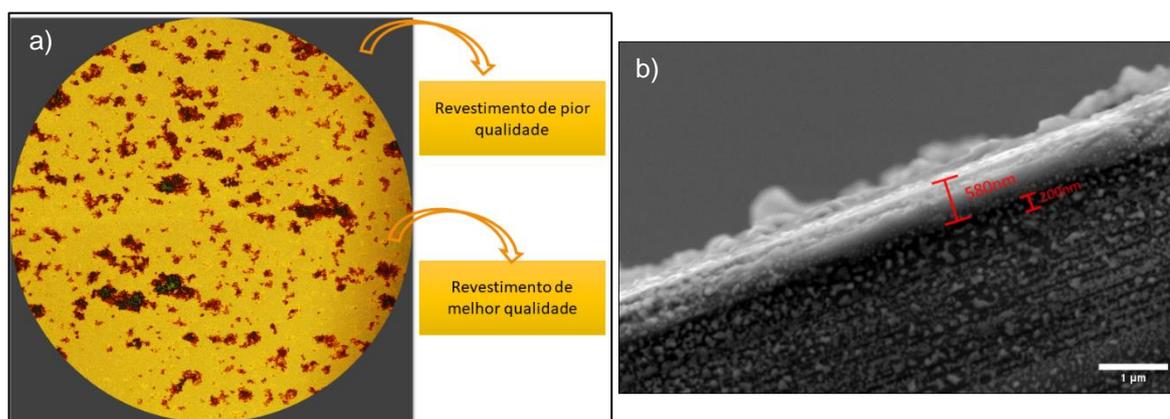
Fonte: A autora (2021).

Quando comparado os filmes V2S3 e V2R3, tem-se como única variante o processo de limpeza e, apesar da apresentação de nanopartículas de tamanhos irregulares e os espaços existentes entre os aglomerados, o filme V2R3 apresentou uma superfície muito mais uniforme. Isto, indicado pela intensidade do brilho distribuída uniformemente sobre a superfície, como pode ser constatado na análise qualitativa do perfil de rugosidade da superfície do filme, dado em termos da escala de cinza, conforme apresentado na Figura 29c. É possível observar o reflexo da existência do espaçamento entre os aglomerados mediante a maior intensidade de alguns vales. No entanto, no geral, apresentam picos de largura uniforme, o que reflete a distribuição de tamanho mais regular das partículas. É possível perceber também que, no geral, vales e picos possuem pequena diferença em intensidade de cor,

variando entre 54 - 64 na escala de cinza, o que também indica menor rugosidade superficial.

Dessa forma, pode-se dizer que, diante de tais avaliações, o processo de limpeza se fez importante no processo de obtenção dos filmes de YIG sobre silício, trazendo melhor qualidade na microestrutura e morfologia dos filmes. Isto, possivelmente, a partir do melhor condicionamento da superfície, gerando maior compatibilidade entre o substrato e o filme. A partir do estudo dos filmes do conjunto 3, o processo RCA se mostrou mais eficiente nestes aspectos, por se tratar de uma limpeza crítica, que tem como foco a remoção de toda e qualquer impureza da superfície do substrato. Assim, pode também ter impactado na eficiência do processo de nucleação, sendo aprimorado pelo tempo de patamar de 3h, que em todos os dados aqui apresentados, gerou filmes monofásicos e de maior cristalinidade.

Figura 30 - Em (a), demonstrativo das áreas de melhor e pior qualidade do filme depositado em substrato quadrado a partir da técnica de *spin coating*, consequentes dos efeitos de borda, de geometria e Bernoulli. Em (b), imagem de MEV da lateral do filme V2S3, de 580nm, sendo possível identificar a camada de SiO_2 , de 200nm.



Fonte: A autora (2021).

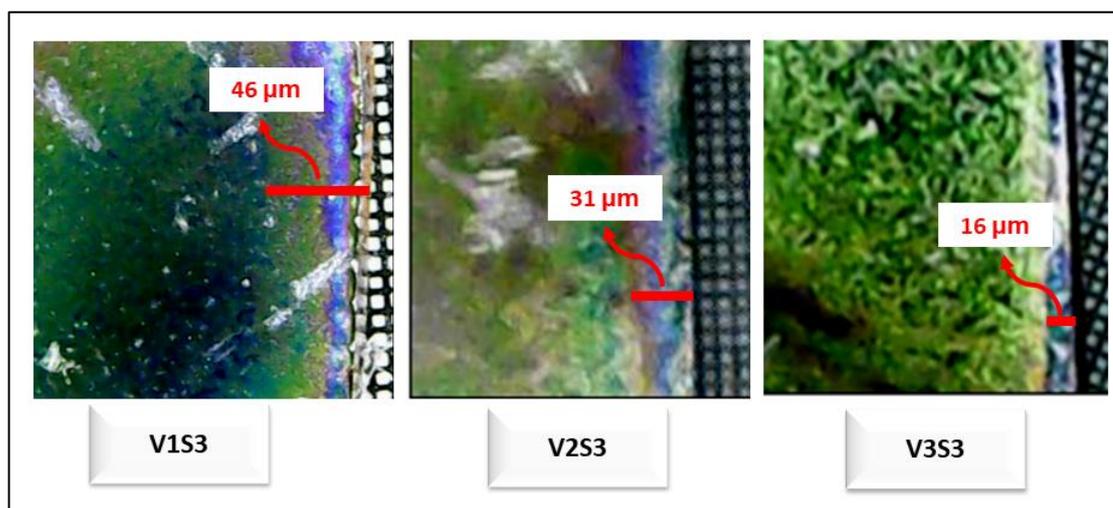
É importante ressaltar que todas as análises de MO e MEV foram obtidas da parte central dos filmes obtidos. Isto por que é sabido da existência dos problemas associados à técnica de deposição por *spin coating* na formação do filme, quando utilizado substrato de geometria diferente da circular. Estudos mostram que, em especial, substratos quadrados e retangulares apresentam três problemas considerados como principais, citados aqui em ordem de importância: efeitos de borda, de geometria e de Bernoulli [110,111]. Os efeitos de borda são aqueles

associados as propriedades do fluido depositado, como viscosidade e tensão superficial, bem como dos parâmetros de deposição utilizados. Estes últimos, em especial, aumentam o atrito com o ar nas regiões periféricas do substrato. Este fato, faz com que as regiões centrais sequem primeiro e as demais, tenham maior resistência ao processo de secagem, criando as bordas. Segundo Luurtsema [110], a largura da borda formada é inversamente proporcional a velocidade de rotação, sendo este parâmetro um dos de maior influência nesta questão. No entanto, este efeito é presente, independentemente da geometria do substrato utilizado. O efeito de geometria, por sua vez, é um acentuador dos efeitos de borda. Isto porque as extremidades dos substratos quadrados também acentuam o atrito com o ar nestas regiões. Assim, a uniformidade radial trazida pelo movimento da técnica de *spin coating* é perdida. Dessa forma, há um aumento da taxa de evaporação do fluido, criando uma retenção de material já seco, impedindo o fluxo de fluido residual. Dessa forma, a área central do filme costuma ser de maior uniformidade e regularidade dimensional, como mostrado na Figura 30a. Por último, o efeito de Bernoulli, que é uma consequência dos resultados obtidos pelos efeitos de borda e geometria. Isto porque as bordas formadas criam um aerofólio, fazendo com que a linha de fluxo de ar se separe, conforme o substrato gira. Assim, as linhas aerodinâmicas são divididas, gerando diferentes acelerações de fluxo, o que também ocasiona diferentes taxas de evaporação. Como consequência, há o acúmulo de material nos cantos, que, ainda segundo o autor, possuem de 200 a 500% mais espessura do que filme localizado no centro. Em contrapartida, substratos redondos não são impactados por estes dois últimos efeitos devido a sua simetria radial, fazendo com que a perturbação no fluxo de ar seja mínima. No entanto, é válido ressaltar que são inúmeras as aplicações que necessitam da utilização de substratos quadrados/retangulares, como por exemplo, em fotomáscaras semicondutoras, monitores e painéis solares fotovoltaicos.

O controle da espessura não foi explorado neste estudo, pois o foco deste trabalho esteve direcionado a regularidade dos parâmetros que envolvem a uniformidade e a qualidade da superfície dos filmes de YIG produzidos. No entanto, é possível observar os efeitos acima relatados, na imagem de MEV da lateral do filme V2S3, apresentada na Figura 30b. Nela, é possível observar o filme apresentado com maior brilho, de espessura de 580nm e a camada de SiO₂ (faixa mais escura), com 200nm. É entendido que a espessura obtida é muito superior às encontradas na

literatura, quando utilizado os mesmos processos de síntese e deposição. Exemplo disso está nos trabalhos de Garcia *et al.* [5], Delgado *et al.* [6] e Arsad e Ibrahim [101], que relataram a obtenção de filmes de YIG de espessura mínima de 134nm, 200nm e 93nm. Isto, por se tratar da imagem da borda do referido filme. A Figura 31 mostra as imagens dos filmes V1S3, V2S3 e V3S3, sendo possível identificar claramente a formação das bordas nas extremidades dos substratos. A partir delas, foi possível estimar a largura das bordas, sendo possível a confirmação da teoria mencionada anteriormente, de que esta dimensão seria inversamente proporcional a velocidade de rotação utilizada: quanto maior a velocidade, menor a largura de borda observada. Além disso, sabendo da interferência da velocidade de deposição e concentração da solução na espessura do filme obtido [104], torna-se perspectiva deste trabalho o estudo do controle da espessura dos filmes, bem como sua influência nas propriedades magnéticas obtidas.

Figura 31 - Imagens da superfície dos filmes V1S3, V2S3 e V3S3. É possível observar a formação das bordas e a estimativa da largura delas, confirmando a relação inversamente proporcional entre a largura da borda e a velocidade de rotação utilizada.



Fonte: A autora (2021).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho repercutiu a complexidade existente na obtenção de filmes de YIG de qualidade sobre substrato de silício a partir de processo de síntese de solução química úmida. De fato, as grandes diferenças estruturais existentes entre ambos os materiais, exigem o estudo minucioso dos diferentes parâmetros de interferência neste processo.

Apesar das inúmeras vantagens trazidas pelos métodos químicos, em especial, o baixo custo de produção, a adequação da técnica de síntese se faz necessária. O método MOD, que ganha destaque pela estabilidade química de suas soluções, ainda possui pouca literatura na produção de filmes de YIG. No entanto, os estudos iniciais aqui relatados mostraram a perspectiva de novas descobertas neste âmbito. O método sol-gel, por sua vez, é amplamente explorado na literatura. Porém, a não existência de um procedimento definido para a obtenção de filmes de YIG de qualidade, faz com que a busca por tal objetivo seja mais aprimorada.

Por isso, neste trabalho foi investigada a qualidade de superfície de filmes de YIG obtidos a partir de duas soluções sol-gel: uma de YIG puro e outra de YIG dopada com zinco. Os dois tratamentos térmicos propostos, indicaram a importância da velocidade de aquecimento e do tempo de patamar dentro dos ciclos de pirólise, nucleação e crescimento e resfriamento. Este último em especial, comprovou a eficácia do tratamento em dois *steps*, como previsto na literatura.

Também ficou nítido a importância de menores taxas de aquecimento no ciclo de pirólise. De fato, mesmo obtendo grãos menores que 12nm, os filmes de YIG puro mostraram maiores irregularidades na superfície. Isto, principalmente em termos do tamanho dos aglomerados de partículas e do perfil rugosidade estimados. Além disso, a observação da diferença de viscosidade da solução de YIG puro após trinta dias de envelhecimento, trouxe a percepção da ausência de discussão na literatura deste contexto.

Assim, o envelhecimento das soluções tornou-se uma variável em perspectiva de estudo para este trabalho. De modo inicial, por sua vez, o comparativo entre imagens de MO de filmes obtidos com ambas as soluções, mostraram um grande indicativo da maior interferência desta variável na solução de YIG puro. Este indicativo

foi ainda mais reforçado ao se avaliar diferentes filmes, que tiveram a velocidade de rotação em *spin coating*, tempo de patamar e processo de limpeza variados. Mesmo utilizando a solução envelhecida com 60 dias, foram obtidos filmes de YIG com boa densificação de partículas, com menores aglomerados e com a maior regularidade no perfil de rugosidade estimado. Isto, em especial, foi observado em filmes obtidos com velocidade de rotação mais alta ($V3 = 3500\text{RPM}$) e quando utilizado processo de limpeza RCA e tempo de patamar de 3h.

O tempo de patamar teve sua influência enfatizada neste último estudo, uma vez que os ciclos de melhores resultados foram repetidos, sendo variado apenas o tempo de patamar no ciclo de cristalização. Assim como observado na literatura de base, o tempo de 3h apresentou melhores resultados em todas as etapas de estudo deste trabalho. As análises de MEV e DRX confirmaram a grande influência do processo de limpeza na qualidade dos filmes. Sendo o RCA um processo crítico, com ênfase na remoção de toda e qualquer impureza, pode ter sido influente no condicionamento da superfície no processo de deposição, bem como na melhoria da eficiência do processo de nucleação. Esta conclusão pôde ser dada diante de padrões de DRX que indicaram maior cristalinidade.

Também foi observada a relação entre a velocidade de rotação e o efeito de borda existente em substratos quadrados. Velocidades maiores apresentaram menor espessura de borda. Diante de tais conclusões, é sabido que há muito a melhorar diante da qualidade dos filmes esperada. A repercussão de artigos científicos com o mesmo objetivo deste trabalho, enfatiza a importância deste estudo em aplicações no campo da spintrônica. Além disso, o constante relato de filmes obtidos por diferentes técnicas de síntese, de qualidade semelhante ou inferior aos obtidos neste trabalho, com diferentes propriedades e utilidades, indicam a relevância dos resultados apresentados.

6.1 PERSPECTIVAS

- Produzir filmes de YIG sobre substrato de silício a partir do método MOD, investigando os parâmetros de deposição e tratamento térmico ideais;

- Investigar a influência da inserção de diferentes atmosferas durante o processo de tratamento térmico dos filmes obtidos a partir de solução MOD e sol-gel;
- Realizar medidas magnéticas em filmes de ambas as técnicas de síntese para conhecimento das propriedades magnéticas intrínsecas;
- Dimensionar o perfil de rugosidade dos filmes sol-gel a partir de AFM;
- Realizar um estudo completo da interferência do tempo de envelhecimento das soluções sol-gel na qualidade dos filmes;
- Fazer estudo do controle da espessura dos filmes em diferentes velocidades de deposição em *spin coating*.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, B. Hillebrands, Review on spintronics: Principles and device applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 509 (2020) 166711. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>.
- [2] A.A. Serga, A.V. Chumak, B. Hillebrands, YIG magnonics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 264002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/26/264002>.
- [3] L.B. Chandrasekar, K. Gnanasekar, M. Karunakaran, Spintronics – A mini review, *Superlattices and Microstructures*. 136 (2019) 106322. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106322>.
- [4] V.K. Sakharov, E.N. Beginin, Y.V. Khivintsev, A.V. Sadovnikov, A.I. Stognij, Y.A. Filimonov, S.A. Nikitov, Spin waves in meander shaped YIG film: Toward 3D magnonics, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020) 022403. <https://doi.org/10.1063/5.0013150>.
- [5] R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón- Hernández, Yig Films With Low Magnetic Damping Obtained By Solgel On Silicon (100), *Materials Letters*. 161 (2015) 384–386. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.147>.
- [6] 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, *Mater. Res. Express*. 5 (2018) 026419. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaaff8>.
- [7] A.L. Valença, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE) CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN) PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS, (2016) 66.
- [8] S.H. Wang, G. Li, E.J. Guo, Y. Zhao, J.Y. Wang, L.K. Zou, H. Yan, J.W. Cai, Z.T. Zhang, M. Wang, Y.Y. Tian, X.L. Zheng, J.R. Sun, K.X. Jin, Strongly extended diffusion length for the nonequilibrium magnons in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by photoexcitation, *Phys. Rev. Materials*. 2 (2018) 051401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.051401>.
- [9] S.A. Sharko, A.I. Serokurova, N.N. Novitskii, V.A. Ketsko, M.N. Smirnova, R. Gieniusz, A. Maziewski, A.I. Stognij, Ferromagnetic and FMR properties of the YIG/TiO₂/PZT structures obtained by ion-beam sputtering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 514 (2020) 167099. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167099>.
- [10] Y. Cao, G. Xing, H. Lin, N. Zhang, H. Zheng, K. Wang, Prospect of Spin-Orbitronic Devices and Their Applications, *IScience*. 23 (2020) 101614. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101614>.

- [11] T. Fache, J.C. Rojas-Sanchez, L. Badie, S. Mangin, S. Petit-Watelot, Determination of spin Hall angle, spin mixing conductance, and spin diffusion length in CoFeB/Ir for spin-orbitronic devices, *Phys. Rev. B.* 102 (2020) 064425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.064425>.
- [12] Spin-Torque Manipulation for Hydrogen Sensing - An - 2020 - Advanced Functional Materials - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202002897> (accessed October 17, 2020).
- [13] P.G. Evans, S.D. Marks, S. Geprägs, M. Dietlein, Y. Joly, M. Dai, J. Hu, L. Bouchenoire, P.B.J. Thompson, T.U. Schüllli, M.-I. Richard, R. Gross, D. Carbone, D. Mannix, Resonant nanodiffraction x-ray imaging reveals role of magnetic domains in complex oxide spin caloritronics, *Science Advances.* 6 (2020) eaba9351. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba9351>.
- [14] L. Liu, Y. Li, Y. Liu, T. Feng, J. Xu, X.R. Wang, D. Wu, P. Gao, J. Li, Interfacial modulation of spin pumping in YIG/Pt, *Phys. Rev. B.* 102 (2020) 014411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.014411>.
- [15] P. Borys, O. Kolokoltsev, I. Gómez-Arista, I.V. Zavislyak, G.A. Melkov, N. Qureshi, C.L. Ordóñez-Romero, Thermally controlled confinement of spin wave field in a magnonic YIG waveguide, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 498 (2020) 166154. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166154>.
- [16] S. He, J. Zhou, S. Chen, W. Shu, H. Luo, S. Wen, Wavelength-independent optical fully differential operation based on the spin-orbit interaction of light, *APL Photonics.* 5 (2020) 036105. <https://doi.org/10.1063/1.5144953>.
- [17] All-optical charging and charge transport in quantum dots | *Scientific Reports*, (n.d.). <https://www.nature.com/articles/s41598-020-71601-x> (accessed October 17, 2020).
- [18] K. Yamada, Y. Kurokawa, K. Kogiso, H. Yuasa, M. Shima, Observation of Longitudinal Spin Seebeck Voltage in YIG Films Chemically Prepared by Co-Precipitation and Spin Coating, *IEEE Transactions on Magnetism.* 55 (2019) 1–4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2865199>.
- [19] J. Gräfe, P. Gruszecki, M. Zelent, M. Decker, K. Keskinbora, M. Noske, P. Gawronski, H. Stoll, M. Weigand, M. Krawczyk, C.H. Back, E.J. Goering, G. Schütz, Direct observation of spin-wave focusing by a Fresnel lens, *Phys. Rev. B.* 102 (2020) 024420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.024420>.
- [20] S.A. Bunyaev, R.O. Serha, H.Yu. Musiienko-Shmarova, A.J.E. Kreil, P. Frey, D.A. Bozhko, V.I. Vasyuchka, R.V. Verba, M. Kostylev, B. Hillebrands, G.N. Kakazei, A.A. Serga, Spin-Wave Relaxation by Eddy Currents in Bilayers and a Way to Suppress It, *Phys. Rev. Applied.* 14 (2020) 024094. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.024094>.

- [21] A. Fernández-Pacheco, L. Skoric, J.M. De Teresa, J. Pablo-Navarro, M. Huth, O.V. Dobrovolskiy, Writing 3D Nanomagnets Using Focused Electron Beams, *Materials*. 13 (2020) 3774. <https://doi.org/10.3390/ma13173774>.
- [22] V. Sharma, B.K. Kuanr, Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet, *Journal of Alloys and Compounds*. 748 (2018) 591–600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086>.
- [23] M. Pardavi-Horvath, Microwave applications of soft ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 215–216 (2000) 171–183. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00106-2).
- [24] F. Xue, J. Huang, T. Li, Z. Wang, X. Zhou, L. Wei, B. Gao, Y. Zhai, Q. Li, Q. Xu, J. Du, Lowering the synthesis temperature of Y₃Fe₅O₁₂ by surfactant assisted solid state reaction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 446 (2018) 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.076>.
- [25] M. Liu, L. Jin, J. Zhang, Q. Yang, H. Zhang, P. Gao, D. Yu, Atomic-scale structure and chemistry of YIG/GGG, *AIP Advances*. 8 (2018) 085117. <https://doi.org/10.1063/1.5018795>.
- [26] J. Ding, C. Liu, Y. Zhang, U. Erugu, Z. Quan, R. Yu, E. McCollum, S. Mo, S. Yang, H. Ding, X. Xu, J. Tang, X. Yang, M. Wu, Nanometer-Thick Yttrium Iron Garnet Films with Perpendicular Anisotropy and Low Damping, *Phys. Rev. Applied*. 14 (2020) 014017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.014017>.
- [27] Y.Z. Cai, Y. Wu, W.T. Li, K.K. Meng, X.G. Xu, J. Miao, Y. Jiang, Spin injection with large DC currents in YIG/Pt nanostructures, *Physica B: Condensed Matter*. 552 (2019) 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.043>.
- [28] S. dos S. Rabelo, S.A. Venâncio, H.R. Paes Jr, G.C. Silva, P.E.V. de Miranda, Influência do substrato nas propriedades estruturais e morfológicas de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio depositados por spray-pirólise, *Matéria (Rio de Janeiro)*. 12 (2007) 44–53. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000100007>.
- [29] H. Zheng, H.B. Qin, P. Zheng, J.X. Deng, L. Zheng, M.G. Han, Preparation of low ferromagnetic resonance linewidth yttrium iron garnet films on silicon substrate, *Applied Surface Science*. 307 (2014) 661–664. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.093>.
- [30] M.-B. Park, N.-H. Cho, Structural and magnetic characteristics of yttrium iron garnet (YIG, Ce:YIG) films prepared by RF magnetron sputter techniques, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 231 (2001) 253–264. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3).
- [31] M. Niaz Akhtar, M. Azhar Khan, M. Ahmad, G. Murtaza, R. Raza, S.F. Shaukat, M.H. Asif, N. Nasir, G. Abbas, M.S. Nazir, M.R. Raza, Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticulate garnet ferrites: Comprehensive study on the synthesis and characterization

- fabricated by various routes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 368 (2014) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.004>.
- [32] A. Mergen, A. Qureshi, Characterization of YIG nanopowders by mechanochemical synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*. 478 (2009) 741–744. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.133>.
- [33] S.C. Zanatta, Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia., (n.d.) 206.
- [34] A. Azevedo, S. Bharthulwar, W.R. Eppler, M.H. Kryder, Deposition of garnet thin films by metallo-organic decomposition (MOD), *IEEE Transactions on Magnetics*. 30 (1994) 4416–4418. <https://doi.org/10.1109/20.334106>.
- [35] X. Ye, H. Song, W. Zhong, X. Qi, M. Xu, C. Jin, Z. Yang, C. Au, Y. Du, Room temperature ferromagnetism of Ni, (Ni, Li), (Ni, N)-doped ZnO thin films, *Sci. China Technol. Sci.* 53 (2010) 293–296. <https://doi.org/10.1007/s11431-010-0038-7>.
- [36] S. Hosseinzadeh, P. Elahi, M. Behboudnia, M.H. Sheikhi, S.M. Mohseni, Structural and magnetic study of metallo-organic YIG powder using 2-ethylhexanoate carboxylate-based precursors, *Mod. Phys. Lett. B*. 33 (2019) 1950100. <https://doi.org/10.1142/S0217984919501008>.
- [37] H. Zheng, H.B. Qin, P. Zheng, J. Deng, L. Zheng, M. Han, Preparation of low ferromagnetic resonance linewidth yttrium iron garnet films on silicon substrate, *Applied Surface Science*. 307 (2014) 661–664. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.093>.
- [38] Q. Guo, H. Zheng, L. Zheng, P. Zheng, Q. Wu, Target grain size dependence of the morphology, crystallinity and magnetic properties of yttrium iron garnet films, *Ceramics International*. 45 (2019) 3414–3418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.255>.
- [39] V. Dongquoc, R. Kuchi, P.C. Van, S.-G. Yoon, J.-R. Jeong, Effects of heating rate on the magneto-optical properties of bismuth-substituted yttrium iron garnet films prepared via modified metal-organic decomposition, *Current Applied Physics*. 18 (2018) 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.006>.
- [40] A.O. Kaya, S. Atalay, H. Gencer, O.A. Kaya, V.S. Kolat, T. Izgi, YIG Film for Magnetic Field Sensor, *Acta Phys. Pol. A*. 127 (2015) 937–939. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.937>.
- [41] W. Liu, P.K.J. Wong, Y. Xu, Hybrid spintronic materials: Growth, structure and properties, *Progress in Materials Science*. 99 (2019) 27–105. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.08.001>.
- [42] Y. Chen, Y. Zhou, L. Wang, Z. Cui, E. Huq, G. Pan, Nanofabrication of spintronic devices with ultra small ferromagnetic contacts, *Microelectronic Engineering*. 85 (2008) 1152–1156. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.12.027>.

- [43] K. Li, H. Zheng, P. Zheng, J. Xu, J. Chen, J. Zhou, L. Zheng, Crack-free Y₃Fe₅O₁₂ films deposited on Si substrate obtained by two-step annealing process, *Materials Letters*. 228 (2018) 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.113>.
- [44] David G.R. William Callister Junio, *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Abordagem Integrada*, 4th ed., LTC, 2014.
- [45] S. Carmen-Gabriela, *Magnetism Basics and Applications*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [46] Mathias Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [47] Marcelo Martins, *COMPORTAMENTOMAGNÉTICODOSMATERIAIS*, (n.d.). http://paginapessoal.utfpr.edu.br/edisonsilva/materiais-eletricos/material-de-apoio/COMPORTAMENTO%20MAGNETICO%20DOS%20MATERIAIS.pdf/at_download/file (accessed July 31, 2020).
- [48] Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç, Microwave ferrites, part 1: fundamental properties, *J Mater Sci: Mater Electron*. 20 (2009) 789–834. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9923-2>.
- [49] M.N. Akhtar, A. Bakar Sulong, M.A. Khan, M. Ahmad, G. Murtaza, M.R. Raza, R. Raza, M. Saleem, M. Kashif, Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAIG) nanoferrites prepared by microemulsion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401 (2016) 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.060>.
- [50] D. Chrisey, P. Dorsey, J. Douglasadam, H. Buhay, Microwave Magnetic Film Devices, in: *Handbook of Thin Film Devices*, Elsevier, 2000: pp. 143–184. <https://doi.org/10.1016/B978-012265320-9/50096-9>.
- [51] Y.-M. Kang, S.-H. Wee, S.-I. Baik, S.-G. Min, S.-C. Yu, S.-H. Moon, Y.-W. Kim, S.-I. Yoo, Magnetic properties of YIG (Y₃Fe₅O₁₂) thin films prepared by the post annealing of amorphous films deposited by rf-magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 10A319. <https://doi.org/10.1063/1.1855460>.
- [52] F. Euler, J.A. Bruce, Oxygen coordinates of compounds with garnet structure, *Acta Cryst*. 19 (1965) 971–978. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004747>.
- [53] M. Akyol, N. Demiryurek, O. Iloglu, K.U. Tumen, F. Karadag, A. Ekicibil, Structural, magnetic and optical properties of Au/YIG, YIG/Au and Au/YIG/Au multilayer thin film stacks, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 493 (2020) 165704. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165704>.
- [54] S. Emori, B.A. Gray, H.-M. Jeon, J. Peoples, M. Schmitt, K. Mahalingam, M. Hill, M.E. McConney, M.T. Gray, U.S. Alaán, A.C. Bornstein, P. Shafer, A.T. N'Diaye, E. Arenholz, G. Haugstad, K.-Y. Meng, F. Yang, D. Li, S. Mahat, D.G. Cahill, P. Dhagat, A. Jander, N.X. Sun, Y. Suzuki, B.M. Howe, Coexistence of Low Damping

- and Strong Magnetoelastic Coupling in Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films, *Advanced Materials*. 29 (2017) 1701130. <https://doi.org/10.1002/adma.201701130>.
- [55] S. Hirata, T. Ono, Y. Amemiya, T. Tabei, S. Yokoyama, Influence of surface smoothing on spin Seebeck effect of Ce₁Y₂Fe₅O₁₂ deposited by metal organic decomposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 04CN04. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CN04>.
- [56] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. Taganstev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, *Journal of Applied Physics*. 100 (2006) 051606. <https://doi.org/10.1063/1.2336999>.
- [57] G. Wang, Z. Wang, J. Klein, W. Zhao, Modeling for Spin-FET and Design of Spin-FET-Based Logic Gates, *IEEE Transactions on Magnetics*. 53 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2704881>.
- [58] D. Jameel, Thin Film Deposition Processes, *International Journal of Modern Physics and Applications*. 1 (2015) 193–199.
- [59] J. Colligon, V. Vishnyakov, Thin Films: Sputtering, PVD Methods, and Applications, in: K. Wandelt (Ed.), *Surface and Interface Science*, 1st ed., Wiley, 2020: pp. 1–55. <https://doi.org/10.1002/9783527822492.ch61>.
- [60] O.L. Alves, C.M. Ronconi, A. Galembeck, Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos, *Química Nova*. 25 (2002) 69–77. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100013>.
- [61] R. Messier, Thin Film Deposition Processes, *MRS Bulletin*. 13 (1988) 18–21. <https://doi.org/10.1557/S0883769400063879>.
- [62] E. Steinbeiss, Thin Film Deposition Techniques (PVD), in: M. Ziese, M.J. Thornton (Eds.), *Spin Electronics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 298–315. https://doi.org/10.1007/3-540-45258-3_13.
- [63] J.R. Creighton, P. Ho, Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), *Chemical Vapor Deposition*. (2001) 12.
- [64] J.I. Brauman, P. Szuromi, Thin Films, *Science*. 273 (1996) 855–855. <https://doi.org/10.1126/science.273.5277.855>.
- [65] S. Chung, K. Cho, T. Lee, Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors, *Advanced Science*. 6 (2019) 1801445. <https://doi.org/10.1002/advs.201801445>.
- [66] A.R. Mascaró, Fabricação de canaletas em substratos de silício para acoplamento fibra-guia utilizando siliceto de níquel como material de máscara., *Mestrado em Microeletrônica*, Universidade de São Paulo, 2007. <https://doi.org/10.11606/D.3.2007.tde-14012008-103221>.

- [67] D.M. Mattox, Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 7 (1989) 1105–1114. <https://doi.org/10.1116/1.576238>.
- [68] *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology - 3rd Edition*, (n.d.). <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-silicon-wafer-cleaning-technology/reinhardt/978-0-323-51084-4> (accessed July 4, 2020).
- [69] A.R. Marcondes, C.B. Mello, Procedimento de Limpeza de Lâminas de Silício, (n.d.) 22. <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JCB2CE>>.
- [70] F. Izumi, Produção e caracterização de filmes finos amorfos para aplicações em dispositivos fotônicos., Mestrado em Microeletrônica, Universidade de São Paulo, 2012. <https://doi.org/10.11606/D.3.2012.tde-23032012-115636>.
- [71] Limpeza RCA, (n.d.). <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html> (accessed July 4, 2020).
- [72] J. Rużyłło, R.E. Novak, Electrochemical Society, Electrochemical Society, eds., *Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1992.
- [73] M. Prat, On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 50 (2007) 1455–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.09.001>.
- [74] H.C. van Deventer, R.M.H. Heijmans, Drying with Superheated Steam, *Drying Technology*. 19 (2001) 2033–2045. <https://doi.org/10.1081/DRT-100107287>.
- [75] A.F.M. Leenaars, J.A.M. Huethorst, J.J. Van Oekel, Marangoni drying: A new extremely clean drying process, *Langmuir*. 6 (1990) 1701–1703. <https://doi.org/10.1021/la00101a014>.
- [76] J. Lauerhaas, P.W. Mertens, W. Fyen, K. Kenis, M. Meuris, T. Nicolosi, M. Bran, B. Fraser, C. Franklin, Y. Wu, M. Heyns, Single wafer cleaning and drying: particle removal via a non-contact, non-damaging megasonic clean followed by a high performance “Rotagoni” dry, in: *Proceedings of ISSM2000. Ninth International Symposium on Semiconductor Manufacturing (IEEE Cat. No.00CH37130)*, 2000: pp. 157–160. <https://doi.org/10.1109/ISSM.2000.993638>.
- [77] N. Chakraborty, A. Chang, H. Elmoazzen, M.A. Menze, S.C. Hand, M. Toner, A spin-drying technique for lyopreservation of mammalian cells, *Ann Biomed Eng*. 39 (2011) 1582–1591. <https://doi.org/10.1007/s10439-011-0253-1>.
- [78] S. Shwartzman, A. Mayer, W. Kern, Megasonic particle removal from solid-state wafers, *RCA review*. 46 (1985) 81–105. http://www.rsp-italy.it/Electronics/Magazines/RCA%20Review/_contents/RCA%20Review%201985-03.pdf#page=83.

- [79] A. Mayer, S. Shwartzman, Megasonic cleaning: A new cleaning and drying system for use in semiconductor processing, *JEM.* 8 (1979) 855–864. <https://doi.org/10.1007/BF02651188>.
- [80] *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides - 1st Edition*, Gertjan Koster M Huijben Guus Rijnders, n.d. <https://www.elsevier.com/books/epitaxial-growth-of-complex-metal-oxides/koster/978-1-78242-245-7> (accessed July 21, 2020).
- [81] A. Azevedo, S. Bharthulwar, W.R. Eppler, M.H. Kryder, Deposition of garnet thin films by metallo-organic decomposition (MOD), *IEEE Transactions on Magnetics.* 30 (1994) 4416–4418. <https://doi.org/10.1109/20.334106>.
- [82] M. Farooq, H.-L. Yang, X.-G. Xu, C.-J. Ran, J. Miao, M.Y. Rafique, L.-Q. Pan, Y. Jiang, Room temperature ferromagnetism of Si-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Rare Metals.* 32 (2013). <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0048-7>.
- [83] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [84] L.A. Lyon, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Volumes 1 and 2* Edited by Krister Holmberg (Chalmers University of Technology). John Wiley & Sons: West Sussex. 2002. xii + 1110 pp. \$600.00. ISBN 0-471-49083-0., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 15143–15144. <https://doi.org/10.1021/ja025281k>.
- [85] S. Hosseinzadeh, P. Elahi, M. Behboudnia, M.H. Sheikhi, S.M. Mohseni, Structural and magnetic study of metallo-organic YIG powder using 2-ethylhexanoate carboxylate-based precursors, *Mod. Phys. Lett. B.* 33 (2019) 1950100. <https://doi.org/10.1142/S0217984919501008>.
- [86] N. Kaiser, Review of the fundamentals of thin-film growth, *Appl. Opt., AO.* 41 (2002) 3053–3060. <https://doi.org/10.1364/AO.41.003053>.
- [87] T. Ishibashi, A. Mizusawa, M. Nagai, S. Shimizu, K. Sato, N. Togashi, T. Mogi, M. Houchido, H. Sano, K. Kuriyama, Characterization of epitaxial (Y,Bi)₃(Fe,Ga)₅O₁₂ thin films grown by metal-organic decomposition method, *Journal of Applied Physics.* 97 (2004) 013516. <https://doi.org/10.1063/1.1827339>.
- [88] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, Review of sol-gel thin film formation, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 147–148 (1992) 424–436. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80653-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80653-2).
- [89] G. Koster, M. Huijben, G. Rijnders, *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, Elsevier, 2015.
- [90] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.

- [91] M. Mozetič, Surface Modification to Improve Properties of Materials, *Materials*. 12 (2019) 441. <https://doi.org/10.3390/ma12030441>.
- [92] Y. Kim, D.J. Bang, Y. Kim, J. Jung, N. Hur, C.-Y. You, K.H. Kim, Magneto-optic property measurement of bismuth substituted yttrium iron garnet films prepared by metal-organic-decomposition method at the 1310-nm and 1550-nm wavelengths, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 492 (2019) 165673. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165673>.
- [93] R.R.P. Garcia, PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO COMPOSTO, (n.d.) 122.
- [94] ImageJ, (n.d.). <https://imagej.net/Welcome> (accessed May 14, 2021).
- [95] R.N. Liang, W.D. Gonçalves, M.V.A. Martins, F.N. Crespilho, Filtros digitais por transformadas de Fourier aplicados em eletroquímica, *Química Nova*. 36 (2013) 165–170. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100027>.
- [96] C.J. Parin, ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA, (n.d.) 130.
- [97] Felipe da Cruz Dias, USO DO SOFTWARE IMAGE J PARA ANALISE, (2008). <http://mtc-m16b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/04.30.20.23/doc/publicacao.pdf>.
- [98] RICHARD A. RoBIE, JAMES R., BRUCE S. HEMINGWAY, Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, 1979. <https://pubs.usgs.gov/bul/1452/report.pdf>.
- [99] L. Shi, X. Wang, K. Gao, H. Chen, W. Yan, Growth of homogeneous-phase YIG grains on Si substrates and their optical properties on a micron scale, *Ceramics International*. 47 (2021) 14067–14074. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.276>.
- [100] M.A. Musa, R.S. Azis, N.H. Osman, J. Hassan, T. Zangina, Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAIG) nanoferrite via sol-gel synthesis, *Results in Physics*. 7 (2017) 1135–1142. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.038>.
- [101] Temperature-dependent magnetic properties of YIG thin films with grain size less 12 nm prepared by a sol-gel method - ScienceDirect, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885317328640> (accessed April 11, 2021).
- [102] R. Chen, J. Zhou, L. Zheng, H. Zheng, P. Zheng, Z. Ying, J. Deng, Two-Step Sintering Behavior of Sol–Gel Derived Dense and Submicron-Grained YIG Ceramics, *Journal of Elec Materi*. 47 (2018) 2411–2416. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6080-5>.

- [103] F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés, R. Valenzuela, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró, Synthesis of Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) assisted by high-energy ball milling, *Ceramics International*. 38 (2012) 5257–5263. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.036>.
- [104] D. Zhang, L. Jin, H. Zhang, Q. Yang, Y. Rao, Q. Wen, T. Zhou, C. Liu, Z. Zhong, J.Q. Xiao, Chemical epitaxial growth of nm-thick yttrium iron garnet films with low Gilbert damping, *Journal of Alloys and Compounds*. 695 (2017) 2301–2305. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.089>.
- [105] S.M. Elhamali, N.B. Ibrahim, S. Radiman, Structural, optical and magnetic properties of YIG and TbErIG nanofilms prepared using a sol-gel method, *Materials Research Bulletin*. 112 (2019) 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.005>.
- [106] Realization of resistive and magnetization switching in sol-gel derived yttrium iron garnet thin films - ScienceDirect, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609020301048> (accessed April 12, 2021).
- [107] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [108] T.N. Thi, P.C. Van, D.D. Viet, V.D. Quoc, H. Ahn, V.A. Cao, M.-G. Kang, J. Nah, B.-G. Park, J.-R. Jeong, Morphology-dependent spin Seebeck effect in yttrium iron garnet thin films prepared by metal-organic decomposition, *Ceramics International*. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.249>.
- [109] C. Yao, A. Hao, S.K. Thatikonda, W. Huang, N. Qin, D. Bao, Realization of resistive and magnetization switching in sol-gel derived yttrium iron garnet thin films, *Thin Solid Films*. 699 (2020) 137889. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137889>.
- [110] GREGORY A. LUURTSEMA, SPIN COATING FOR RECTANGULAR SUBSTRATES, (1997). <http://www.davidlu.net/gluurtsMS.pdf?G=736&ln=jp>.
- [111] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique, 1. 2 (2013) 195–208. <http://technopress.org/content/?page=article&journal=amr&volume=2&num=4&ordernum=2> (accessed April 30, 2021).