



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

**FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS EM FILME DE GRANADA DE ÍTRIO E  
FERRO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO PARA ESTUDO DE FENÔMENOS DE  
SPINTRÔNICA**

Recife

2023

LILIAN KÁSSIA CAVALCANTE DA SILVA DE ASSIS

**FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS EM FILME DE GRANADA DE ÍTRIO E FERRO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO PARA ESTUDO DE FENÔMENOS DE SPINTRÔNICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

**Orientador:** Prof.<sup>o</sup> Dr. Eduardo Padrón Hernández.

**Coorientador:** Prof.<sup>o</sup> Dr. André Galembeck

**Orientadora externa:** Prof.<sup>a</sup> Lídice Aparecida Pereira Gonçalves

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

A848f Assis, Lilian Kássia Cavalcante da Silva de  
Fabricação de nanoestruturas em filme de granada de ítrio e ferro sobre substrato de silício para estudo de fenômenos de spintrônica / Lilian Kássia Cavalcante da Silva de Assis. – 2023.  
148 f.: il., fig.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.  
Inclui referências e anexo.

1. Materiais não metálicos. 2. Filmes finos. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2023-97

LÍLIAN KÁSSIA CAVALCANTE DA SILVA DE ASSIS

**FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS EM FILME DE GRANADA DE ÍTRIO E FERRO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO PARA ESTUDO DE FENÔMENOS DE SPINTRÔNICA**

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

Aprovada em: 09/03/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Álvaro Antônio Ochoa Villa (Examinador Externo)  
Instituto Federal de Tecnologia de Pernambuco

---

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

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Roberto Lazaro Rodriguez Suarez (Examinador Externo)  
Pontificia Universidad Católica de Chile

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu bom Deus pela benção de poder acordar todos os dias com saúde para encarar os desafios, me dando sempre o discernimento necessário para superá-los, inclusive na execução deste trabalho.

Ao meu amado esposo, por sua paciência e dedicação para comigo, sempre me incentivando e me ensinando o verdadeiro significado do companheirismo.

Aos meus pais, que me ensinaram o valor do estudo e do trabalho, e se esforçaram para me conceder sempre o melhor. Ao meu irmão Morôni, que sempre torceu por mim, mesmo quando estava tão longe, à serviço de Deus em sua missão de tempo integral na Argentina. 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 orientador, o professor Eduardo Padron, que nunca duvidou da minha capacidade e me incentivou a persistir, mesmo quando o cenário era de dificuldade. Me ensinou de forma indireta que a palavra impossível, por muitas vezes, só ganha significado quando permitimos. Por me ouvir e sempre ter uma orientação, tornando as coisas mais simples.

Aos meus incríveis coorientadores, André Galembeck e Lídice Gonçalves, por nunca me negarem instrução e orientação nos momentos que precisei.

Ao meu amigo indiano Avishek Das por generosamente ter dedicado um pouco de seu tempo para me ensinar a manusear o equipamento de MEV-FIB. Sem sua ajuda, o direcionamento do projeto deste trabalho, teria sido impossibilitado.

Aos meus amigos do Mesomag, do CHICO e do departamento de Física (sem citações para não esquecer de ninguém), pelo companheirismo de sempre e 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.

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

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo obter filmes nanoestruturados de granada de ítrio e ferro (YIG) por métodos químicos para estudar fenômenos de spintrônica. Considerando as diferenças estruturais entre o YIG e o substrato de silício (Si), foram buscadas as condições ideais para obter filmes de alta qualidade em termos de estrutura, morfologia e propriedades magnéticas. O método de decomposição metalorgânica (MOD) foi usado para produzir os filmes. Soluções precursoras com diferentes concentrações de polivinilpirrolidona (PVP) foram caracterizadas por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DTA). Com base nos resultados e na consideração da interferência da concentração de PVP na formação de poros, foi escolhida a concentração de 5% de PVP para a solução precursora dos filmes de YIG. Todos os parâmetros de tratamento térmico, como temperatura, tempo de patamar e taxa de aquecimento/resfriamento, foram determinados com base nos ciclos de pirólise, nucleação e cristalização. Os filmes foram analisados em relação à sua estrutura por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman; a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM); e as propriedades magnéticas, por ressonância ferromagnética (FMR). Também foi realizado um estudo comparativo da dependência das propriedades estruturais e magnéticas em filmes de YIG de múltiplas camadas, com o objetivo de avaliar a influência da espessura dos filmes nas propriedades magnéticas. Foram analisados dois grupos de amostras, usando diferentes metodologias: múltiplas deposições subsequentes e múltiplas deposições intercaladas por tratamento térmico. O primeiro grupo apresentou melhores resultados em termos de morfologia, propriedades estruturais e magnéticas. No entanto, os melhores resultados foram obtidos para filmes de YIG com apenas uma única camada. Portanto, o estudo foi redirecionado para filmes em camada única de deposição. Um novo grupo de amostras foi usado para um estudo comparativo, variando a concentração de PVP entre 2% e 5%, o processo de limpeza do substrato e a temperatura de cristalização (750°C e 850°C). Filmes produzidos com uma solução precursora de 2% de PVP apresentaram fase de perovskita a 750°C, enquanto a fase desejada de YIG foi obtida a 850°C. No entanto, os melhores resultados foram observados para filmes produzidos com uma solução precursora de 5% de PVP. Uma análise de ângulo de contato mostrou uma maior

interação da solução precursora com o substrato de Si quando a camada de óxido nativo foi mantida durante o processo de limpeza do substrato, em ambas as temperaturas. Concluiu-se que as melhores condições foram obtidas para filmes cristalizados a 850°C, apresentando ótima densificação, espessura de 179,4 nm, com Rq de 0,272 nm e largura de linha de 93,6 Oe. Nanopilares quadrados e circulares ocos e não ocos foram litografados por feixe de íons (FIB), se tornando uma perspectiva para estudos de spintrônica. As melhores condições de deposição e tratamento térmico, reconhecidas durante a execução deste trabalho, foram utilizadas na produção de filmes sobre substrato de gadolínio e gálio (GGG), sendo obtida uma largura de linha em FMR de 71,5 Oe.

**Palavras-chave:** filmes finos; método MOD; granada de ítrio e ferro; FIB; spintrônica.

## ABSTRACT

This work aims to obtain nanostructured films of yttrium iron garnet (YIG) through chemical methods for studying spintronic phenomena. Considering the structural differences between YIG and silicon substrate (Si), the ideal conditions were sought to obtain high-quality films in terms of structure, morphology, and magnetic properties. The metal-organic decomposition (MOD) method was used to produce the films. Precursor solutions with different concentrations of polyvinylpyrrolidone (PVP) were characterized using thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Based on the results and considering the interference of PVP concentration in pore formation, a 5% PVP concentration was chosen for the YIG film precursor solution. All thermal treatment parameters such as temperature, dwell time, and heating/cooling rate were determined based on the pyrolysis, nucleation, and crystallization cycles. The films were analyzed for their structure using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy; morphology was examined using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM); and the magnetic properties were assessed using ferromagnetic resonance (FMR). A comparative study was also conducted on the dependence of structural and magnetic properties in multilayer YIG films to evaluate the influence of film thickness on magnetic properties. Two groups of samples were analyzed using different methodologies: multiple subsequent depositions and multiple depositions interleaved with thermal treatment. The first group yielded better results in terms of morphology, structural properties, and magnetic properties. However, the best results were obtained for YIG films with a single layer. Therefore, the study was redirected towards single-layer deposition films. A new group of samples was used for a comparative study, varying the PVP concentration between 2% and 5%, the substrate cleaning process, and the crystallization temperature (750°C and 850°C). Films produced with a 2% PVP precursor solution exhibited perovskite phase at 750°C, while the desired YIG phase was obtained at 850°C. However, the best results were observed for films produced with a 5% PVP precursor solution. Contact angle analysis showed a higher interaction between the precursor solution and the Si substrate when the native oxide layer was maintained during the substrate cleaning process at both temperatures. It was concluded that the best conditions were achieved for films crystallized at 850°C, exhibiting excellent densification, a thickness

of 179.4 nm, with an Rq of 0.272 nm and a linewidth of 93.6 Oe. Square and hollow circular nanopillars were lithographed using focused ion beam (FIB), representing a perspective for spintronic studies. The best deposition and thermal treatment conditions recognized during this work were applied to the production of films on gadolinium gallium garnet (GGG) substrate, resulting in a linewidth of 71.5 Oe in FMR.

**Keywords:** thin films; MOD method; yttrium iron garnet; FIB; spintronics.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
3.1	MÉTODOS QUÍMICOS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE FILMES FINOS: DECOMPOSIÇÃO METALORGÂNICA (MOD).....	16
3.2	PRINCÍPIOS DO MAGNETISMO E AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS .....	21
3.3	ANISOTROPIA MAGNÉTICA .....	28
3.4	VISÃO SEMI-CLÁSSICA E QUÂNTICA PARA A MOVIMENTAÇÃO DE UM SPIN .....	30
3.5	A GRANADA DE FERRO E ÍTRIO: ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....	33
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE .....	38
3.6.1	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>38</b>
3.6.2	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	<b>42</b>
3.6.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>44</b>
3.6.4	<b>Microscopia de força atômica (AFM)</b> .....	<b>48</b>
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA .....	51
3.7.1	<b>Caracterização magnética dinâmica: ressonância ferromagnética (FMR)</b> .....	<b>51</b>
3.7.1.1	Frequência de ressonância em um filme fino .....	54
3.7.2	<b>Caracterização magnética estática: magnetômetro de amostra vibrante (VSM)</b> .....	<b>55</b>
3.8	TÉCNICAS DE NANOLITOGRAFIA .....	58
3.8.1	<b>Litografia por feixe de elétrons (EBL)</b> .....	<b>58</b>
3.8.2	<b>Microscópio FIB e a litografia por feixe de íons (IBL)</b> .....	<b>62</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>69</b>

4.1	SÍNTESE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS .....	70
4.2	PROCESSO DE LIMPEZA DOS SUBSTRATOS .....	70
4.3	CICLOS DE TRATAMENTO TÉRMICO .....	71
4.4	PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES: GRUPOS DE ANÁLISE .....	71
4.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MAGNÉTICA DOS FILMES .....	73
4.6	FABRICAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS .....	74
<b>5</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>77</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS MOD .....	77
5.2	PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES: CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	82
5.3	ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES DE YIG DE MÚLTIPLAS DEPOSIÇÕES .....	84
5.4	ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES DE YIG DE MÚLTIPLAS DEPOSIÇÕES INTERCALADAS POR TRATAMENTO TÉRMICO .....	94
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG COM 2% DE PVP SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO .....	105
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG COM 5% DE PVP SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO .....	108
5.7	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG COM 5% DE PVP SOBRE SUBSTRATO DE GRANADA DE GADOLÍNIO E GÁLIO (GGG) .....	121
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>129</b>
6.1	PERSPECTIVAS .....	131
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>132</b>
	<b>ANEXO A - PUBLICAÇÕES, COLABORAÇÕES E PRÊMIOS RECEBIDOS DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO .....</b>	<b>146</b>

## 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 do elétron [2,3]. São quatro as áreas de maior atenção nesse ramo: a spin orbitrônica [5–7], a caloritrônica de spin [8–10], fotônica de spin ultra-rápida [11,12] e a magnônica [2,4,9,13]. 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 [2,14–16]. 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), graças a seu baixo coeficiente de amortecimento magnético, podendo ser de  $3 \times 10^{-5}$  [17]. Filmes de YIG têm sido amplamente utilizados no estudo de fenômenos de spintrônica [1,3,13,18], induzidos por ondas de spin.

Além da importância tecnológica, em termos de linhas de pesquisa, a possibilidade de manipular e observar as ondas de spin tornou-se fundamental. O direcionamento e a manipulação das ondas de spin em diferentes guias, podem aumentar em, pelo menos, um grau de liberdade para ajuste fino da interação paramétrica [13,19]. No entanto, guiar e direcionar ondas de spin em um filme fino magnético uniforme ainda é um grande desafio: é um processo complexo e intrinsecamente anisotrópico [14]. Segundo Ding *et al.* [17], em um amplo grupo de dispositivos eletrônicos, além de baixo parâmetro de amortecimento, filmes magnéticos devem essencialmente conter anisotropia magnética perpendicular. Isto porque a anisotropia magnética perpendicular concede estabilidade térmica, confiabilidade, densidade e/ou compatibilidade dos dispositivos. Com essas

características, os filmes se “*manifestam como componentes centrais*”, como por exemplo, em unidades de disco rígido, nano-osciladores de torque e sensores. Nos filmes de YIG, no entanto, a anisotropia magnetocristalina é fraca, quando comparada com a maioria dos materiais magnéticos. Ainda de acordo com os autores, esta anisotropia pode ser conseguida a partir da origem de uma tensão compressiva fora do plano, associada à diferença entre o parâmetro de rede do substrato e do filme de YIG. O problema nessa questão é que, quando há incompatibilidade estrutural, a obtenção de uma superfície uniforme e homogênea, torna-se um desafio.

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 [20–23]. 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.* [24], 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 seus coeficientes de expansão térmica [24–27] e suas propriedades estruturais [28,29]. 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 [28], cuja incompatibilidade é menor do que 0,05% [30]. 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 [28,29]. 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 [21].

Dentre as técnicas existentes para fabricação de filmes, os métodos químicos de síntese, como co-precipitação [13], sol-gel [28,29] e decomposição de precursores metalorgânicos (MOD - Metal-Organic Decomposition) [31–33], sequenciados pela deposição por *spin coating* e tratamento térmico, têm ganho destaque na produção de

filmes de YIG. Isto porque nelas é possível o uso de baixas temperaturas de sinterização com obtenção de estrutura monofásica [21,22], baixo custo de produção e controle estequiométrico [28]. 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 de *spin-transfer*, etc. [16,34,35]. A evolução de novos dispositivos e sistemas em nano e micro escala, em especial, os spintrônicos, levou ao desenvolvimento de novas ferramentas de fabricação mais modernas. Dessa forma, pode-se dizer que foram beneficiados pelo desenvolvimento de técnicas de nanofabricação na área de semicondutores, como litografia por feixe de elétrons (electron-beam lithography - EBL) e as contidas no microscópio de feixe íons focalizados (focused ion beam - FIB) [1,36–40].

Estas tecnologias são capazes de padronizar nanoestruturas magnéticas tridimensionais, de geometrias complexas e em altas resoluções. Além disso, controlam as propriedades do material e permitem estudos fundamentais [16]. Segundo Hirohata *et al.* [1], esses dispositivos “*utilizam o grau de liberdade de spin dos elétrons e/ou buracos, que também podem interagir com seus momentos orbitais*”. Pacheco *et al.* [16] mencionaram uma variedade de possibilidades de nanofabricação de nanoestruturas tridimensionais, como nanofios, formas curvas e superfícies complexas utilizando técnicas de EBL, podendo concluir que arranjos de nanoestruturas em filmes magnéticos, quando submetidas a campos magnéticos externos, podem exibir respostas significativamente mais complexas. Um outro ponto de grande discussão científica, está na utilização de estrutura híbridas de YIG com metais pesados, em especial a platina, para identificação de fenômenos de transporte de magnons, como magnetorresistência, *spin Hall* e *spin Seebeck* [1,18,39].

Estes estudos propiciaram a pesquisa de portas lógicas baseadas em magnons e outros dispositivos [17]. Bunyaev *et al.* [15] utilizaram da heteroestrutura YIG/Pt para demonstração experimental e teórica das perdas ôhmicas de correntes induzidas por ondas de spin na camada de metal. Neste âmbito, foi relatado que a referida estrutura apresentou importante contribuição no amortecimento das ondas de spin.

Para tanto, heteroestruturas foram fabricadas a partir de EBL. Höpfner *et al.* [41] estudaram a conversão mútua entre a corrente de carga e de spin ocorrendo em nanoestruturas 3D, sendo observada a partir do efeito spin Hall. Sakharov *et al.* [4] exploraram a propagação de ondas de spin em filmes de YIG, padronizados com uma matriz de ranhuras fabricadas por FIB. Chen *et al.* [35] relataram a fabricação de nanocontatos em filme ferromagnético a partir da combinação de FIB e EBL aplicáveis em dispositivos spintrônicos e nanoeletrônicos em geral. De fato, nanoestruturas são um potencial na exploração de novos efeitos físicos.

Além do contexto apresentado, pode-se dizer que estudos utilizando nanoestruturas litografadas são de grande repercussão. Isto se deve ao fato que, além da grande versatilidade e capacidade apresentadas pelas tecnologias acima mencionadas, poucos são os recursos humanos capacitados nesta área. E, sabendo que o departamento de física da Universidade Federal de Pernambuco possui uma recente instalação multiusuário contendo as tecnologias do FIB e de EBL, uma gama de possibilidades de pesquisa e inovação tecnológica é aberta, se fazendo importante o desenvolvimento de trabalhos direcionados nesta linha. Em especial, no estudo de novos fenômenos de spintrônica na área de magnetismo onde, como pôde ser visto, estas técnicas tornaram possível a fabricação de nanoestruturas em resolução maior do que técnicas de fabricação tradicionais, sendo cruciais em novas perspectivas neste campo.

Assim, levando em consideração a realização de trabalhos preliminares na fabricação de filmes de YIG sobre substrato de silício, utilizando o método sol-gel, e sabendo que estes filmes são importantes para o campo da spintrônica, este trabalho tem por objetivo a fabricação de filmes de YIG de qualidade em termos de morfologia de superfície e propriedades estruturais, utilizando o método MOD, com subsequente fabricação de nanoestruturas litografadas sobre os filmes de YIG fabricados possibilitando o estudo de fenômenos de spintrônica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Fabricação de nanoestruturas em filmes de granada de ítrio e ferro sobre substrato de silício para estudo de fenômenos de spintrônica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter filmes de YIG pelo método químico úmido MOD, com qualidade suficiente em termos da morfologia e propriedades estruturais, para estudo de fenômenos de spintrônica;
- Definir a melhor concentração de PVP em solução precursora, bem como dos parâmetros envolvidos nos ciclos de tratamento térmico e de deposição;
- Fazer estudo estrutural detalhado de cada sistema utilizando Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HREM) para verificar os efeitos de desordem superficial nas propriedades magnéticas nos sistemas nanométricos fabricados por nós;
- Fabricar fendas e guias sobre os filmes de YIG previamente fabricados, a partir de processo de nanousinagem por IBL em FIB para estudo da dinâmica de dispersão de ondas de spin;
- Produzir arranjos de nanoestruturas quadradas, circulares, retangulares alongadas nos filmes de YIG sobre Si (100) por processo EBL e IBL para estudo de fenômenos spintrônicos observados em filmes obtidos por técnicas convencionais;
- Utilizar de técnicas FIB e EBL para formação de estruturas híbridas feitas de filmes de YIG e platina para simulação de efeitos spintrônicos resultantes em dispositivos spintrônicos híbridos;

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 MÉTODOS QUÍMICOS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE FILMES FINOS: DECOMPOSIÇÃO METALORGÂNICA (MOD)

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 [42]. 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 melhoria do processo de obtenção dos filmes. 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 decomposição metalorgânica (Metallo-Organic Decomposition – MOD) [42–45].

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 [46,47], 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 [44]. 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 [46]. 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.

A preparação de filmes a partir de métodos químicos, como é o caso do método 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. Os solventes, por sua vez, servem como meio de dissolução dos precursores. A polaridade de um solvente controla a solubilidade dos precursores e sua reatividade naquele ambiente específico, tendo em vista os efeitos de interação dipolo-dipolo [48,49]. 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 [46,50], conforme equação 01.

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LA} < \gamma_{SA}, \quad 01$$

sendo:

$\gamma_{SL}$ : tensão interfacial entre a superfície do substrato e a solução;

$\gamma_{LA}$ : tensão interfacial entre a solução e o meio de inserção;

$\gamma_{SA}$ : 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 [46], 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 a tensão superficial. A viscosidade, por sua vez, tem interferência dependente do tipo de método de deposição. Os métodos químicos se destacam por sua grande adaptação a diferentes técnicas como: *dip coating*, litografia e fotolitografia, *patterning*, impressão a jato de tinta, *spin coating*, entre outras[44].

Por último, a etapa de decomposição térmica, determinada pelos 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 à do solvente puro [46]. À medida que o solvente vai sendo evaporado, a concentração dos precursores vai aumentando, até que interagem entre si, formando microestruturas cada vez maiores. De modo geral, esta etapa tem grande importância na morfologia dos filmes formados. 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 [44]. 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.

Nestes ciclos, o material é colocado para aquecimento 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 os métodos químicos, em geral, que utilizam combustão orgânica, tenham os processos de cristalização e densificação muito mais favoráveis [46]. Segundo Alves *et al.* [44], 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, taxas elevadas levam

a perdas do precursor por volatilização. Enquanto que, taxas inferiores, 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 estabelecadores da microestrutura final produzida, bem como estão intrínsecos nos meios de transformação de fase [46,50]. A partir da análise termogravimétrica (TGA) é possível se ter a visualização do acontecimento desses ciclos conforme o aumento da temperatura, auxiliando na determinação dos parâmetros utilizados no processo, como por exemplo: a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise e a temperatura de cristalização [44].

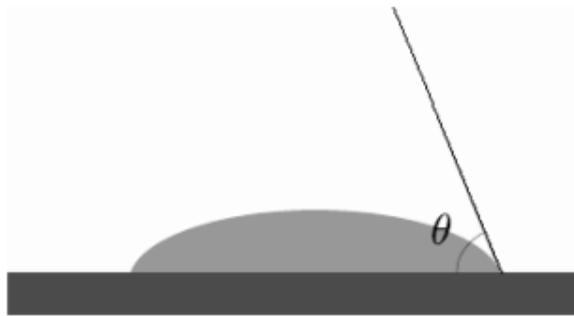
De fato, os ciclos de tratamento térmico dependem inteiramente da interação existente entre o substrato e a solução precursora: são dependentes da força motriz termodinâmica envolvida, sendo representada pela variação da energia livre do sistema. A variação da energia livre é muito menor em processos de deposição por solução química, quando comparado com processos convencionais. 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 [49]. 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 [51]. 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 cristalito por nucleação homogênea é dada pela equação 02, sendo esta dependente da morfologia do núcleo formado, sendo  $V$  e  $A$  o volume e a área superficial, respectivamente.

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

02

Núcleos oriundos de nucleação heterogênea, por sua vez, necessitam de alguma divergência estrutural para sua formação, como impurezas, limites de grãos e deslocamentos ou superfície para interação [51]. Este é mais um motivo para que sejam evitadas impurezas. A fase produzida é constituída de um ângulo de contato com a superfície  $\theta$ , conforme ilustrado na Figura 1. 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 ( $\Delta G_{het}$ ) é dada em função de  $\Delta G_{hom}$  submetido a um fator de correção ( $f(\theta)$ ). Este é correlacionado ao ângulo de contato correspondente [46,51], ambos representados nas equações 03 e 04.

Figura 1 - Ilustração do ângulo de contato para nucleação heterogênea.



Fonte: adaptado [62].

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} f(\theta) \quad 03$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad 04$$

Outro ponto de ressalva está no fato que os métodos químicos, normalmente, necessitam de baixas temperaturas para que os filmes sejam cristalizados, obtendo estrutura monofásica. Além destas vantagens em termos do processo de preparação dos filmes, os métodos químicos se destacam pela facilidade no controle

estequiométrico, flexibilidade na obtenção de diferentes materiais e baixo custo de produção [44,49].

### 3.2 PRINCÍPIOS DO MAGNETISMO E AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

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 [52,53]. A princípio, o comportamento magnético dos materiais, pode ser descrito a partir dos vetores de campo: o campo magnético ( $\vec{H}$ ) e densidade de fluxo magnético ( $\vec{B}$ ). A relação entre eles permite a obtenção de um dos parâmetros utilizados na descrição das propriedades magnéticas dos sólidos, a permeabilidade magnética ( $\mu$ ), propriedade específica do meio. O grau de magnetização de um material é caracterizado por sua permeabilidade relativa  $\mu_r$ , dada pela relação  $\mu/\mu_0$ , sendo  $\mu_0$  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 ( $\chi$ ). Quando um material entra em contato com um campo magnético externo fraco, a intensidade da magnetização observada é proporcional a intensidade do campo aplicado [54]. A susceptibilidade magnética está relacionada com a magnetização ( $\vec{M}$ ) e o campo magnético aplicado ( $\vec{H}_0$ ) através da seguinte equação:

$$\vec{M} = |\chi| \cdot \vec{H}_0. \quad (05)$$

A razão entre a intensidade de magnetização  $\vec{M}$  e o somatório do campo magnético induzido com o campo magnético interno do material ( $H_i$ ), por sua vez, fornece uma

grandeza conhecida por susceptibilidade intrínseca  $\chi_i$  [54]. De modo geral, para grande parte dos materiais,  $\chi$  possui praticamente o mesmo valor de  $\chi_i$ , mas para compostos com altos valores de  $M_i$ , os campos de desmagnetização internos do material se tornam notáveis o suficiente de modo que a relação entre as constantes passa a ser conforme a equação 06:

$$\chi = \frac{\chi_i}{(1+N\chi_i)}. \quad (06)$$

Para valores de  $\chi_i$  tendendo ao infinito,  $\chi$  tende a  $1/N$ , que é chamado de limite de auto desmagnetização. A permeabilidade magnética é altamente influenciada pela presença de elementos magnéticos. Dessa forma, pode-se dizer que  $\chi$  e  $\mu$  reportam o grau que o material intensifica o campo magnetizante contido na região na qual está inserido [52–54]. A densidade de fluxo ( $\vec{B}$ ) também está relacionada com o campo magnético  $\vec{H}$  de uma forma similar a lei de Darcy, sendo:

$$\vec{B} = \mu_0\mu_r\vec{H} = \mu\vec{H}. \quad 07$$

Outro conceito importante neste contexto, é o de momento magnético. Os momentos magnéticos estão intimamente associados aos elétrons existentes na estrutura de um material. São originados a partir do movimento orbital do elétron ao redor do núcleo do átomo, bem como do movimento do seu próprio eixo (spin). Dessa forma, cada elétron pode ser considerado como *um pequeno ímã de momentos magnéticos orbital e de spin* [52]. 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 à diferença de orientação entre eles [52,54]. 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. Ou seja, é fortemente influenciado pelo spin dos elétrons envolvidos e o momento magnético é igual a quantidade total de spins desemparelhados. 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.

A correlação spin-orbital é associado a um momento magnético, e a física quântica é responsável pela forma como esses momentos se combinam para formação de uma rede de momentos magnéticos de um íon, molécula ou substância. Momentos de orbital e spin são quantizados em múltiplos do Magneton de Bohr ( $\mu_B$ ):

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,274.10^{-24} Am^2, \quad (08)$$

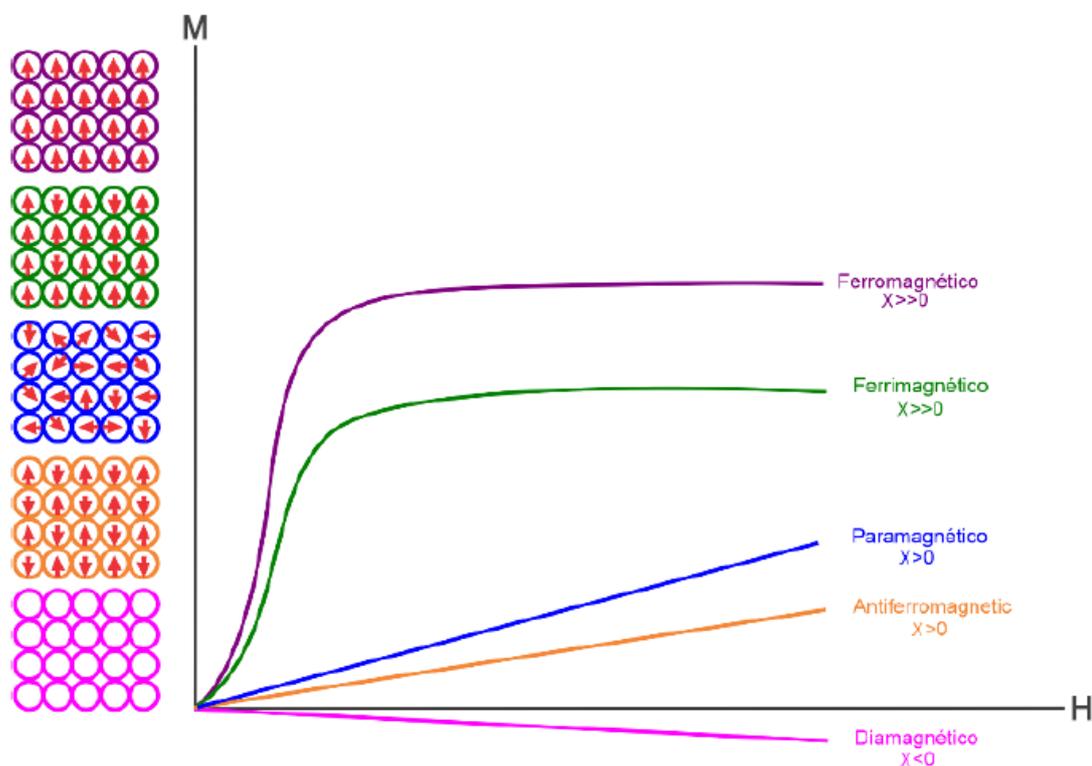
sendo  $h$  é a constante de Plank, “ $e$ ” e “ $m$ ” são a carga e a massa do elétron, respectivamente. O íon ferroso ( $Fe^{+3}$ ) possui cinco orbitais  $3d\downarrow$  desocupados, então seu momento por íon é dado por 5 magnetons de Bohr ( $\mu_B$ ) [55,56]. Os prótons e nêutrons no núcleo dos átomos também são responsáveis por um momento magnético associado, mas é um efeito muito mais fraco quando comparado aos momentos atômicos produzidos pelos elétrons [57].

A resposta de um material a aplicação de um campo magnético externo e o consequente alinhamento dos spins de seus átomos na direção desse campo é chamada de magnetização. A magnetização ( $\vec{M}$ ) envolve tanto os vetores de indução/fluxo magnético ( $\vec{B}$ ) quanto de campo magnético ( $\vec{H}$ ) na equação de indução magnética mostrada a seguir:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (09)$$

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 [52,54,58,59]. A Figura 2 mostra a orientação dos dipolos magnéticos, em campo nulo, e as curvas de magnetização para as diferentes classes de materiais magnéticos, com base em suas propriedades magnéticas.

Figura 2 - Orientação dos dipolos magnéticos, em campo nulo, e curvas M x H para as diferentes classes de materiais magnéticos. Graças a respectiva orientação dos dipolos magnéticos em cada classe de material, eles apresentam suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) diferentes. Na sequência, da presença de maior suscetibilidade magnética para a menor: ferromagnéticos (momento dipolo permanente), ferrimagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos e diamagnéticos.



Fonte: A autora (2023).

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  $\mu_r$  e  $\chi$  negativa [52,54,59]. 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 a ele, resultando em uma magnetização ao longo do campo. Dessa forma, apresentam baixa suscetibilidade

magnética, sendo esta positiva, na faixa entre  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$  [52]. 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 [52,54,59].

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  $\mu_r$  tão elevado quanto  $10^6$  [52]. Isto graças às interações de troca, que 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 ( $B_s$ ). O ferromagnetismo 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 [52,54,59].

Os fenômenos de antiferromagnetismo e ferrimagnetismo são considerados subclasses do ferromagnetismo [52]. 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 [52,54,58]. São exemplos de materiais que possuem antiferromagnetismo: 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 [52,59].

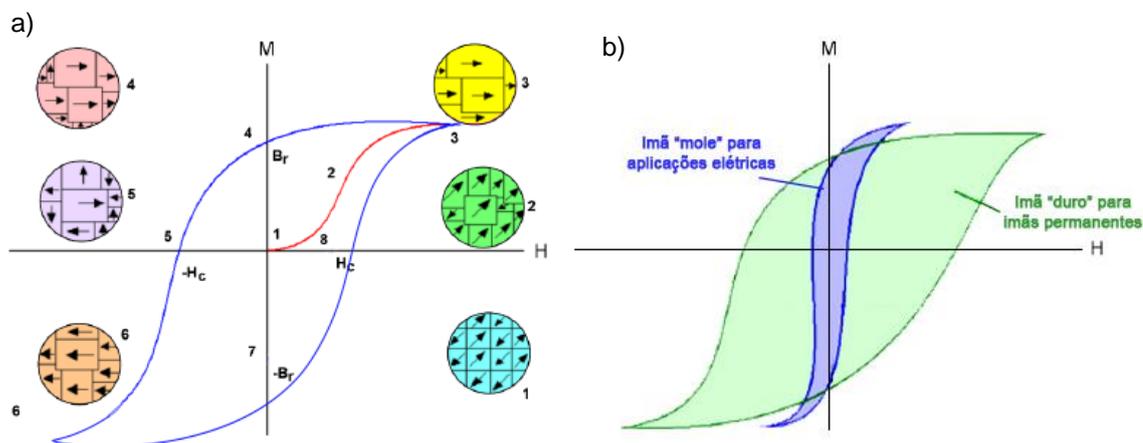
Um parâmetro de possível influência nas propriedades magnéticas dos materiais é a temperatura. Quando elevada, resulta numa maior vibração dos átomos na estrutura, provocando a aleatoriedade nas direções dos momentos magnéticos

presentes [52]. Para os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, em especial, esta movimentação dos átomos causa 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 [52,58,59].

A Figura 3a reflete a correlação entre  $B$  e  $H$  para os materiais ferromagnéticos [52,58,59]. 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).

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*

Figura 3 - 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).



Fonte: Adaptado [58].

material por cada ciclo de magnetização-desmagnetização" [52]. Desta forma, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são classificados como moles ou duros em função de suas respectivas curvas de histerese [52,54]. Os materiais moles apresentam curvas de histerese de áreas pequenas, tendo assim alta permeabilidade inicial e uma baixa coercividade. São importantes em aplicações em que a baixa perda de energia é necessária 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 [52,53]. A Figura 3b 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.

### 3.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A direção da magnetização e a dependência angular em materiais magnéticos é descrita pela anisotropia magnética. O processo é uma propriedade intrínseca dos materiais e ocorre devido à existência de direções preferenciais de magnetização na amostra, podendo estar relacionadas a sua rede cristalina (anisotropia magneto-cristalina), as dimensões da amostra, principalmente quando se trabalha com nanoestruturas (anisotropia de forma), ou até mesmo uma direção de estresse de baixa energia onde a magnetização ( $M_s$ ) opte por se alinhar [57].

A anisotropia magneto-cristalina consiste da orientação da magnetização em relação aos eixos de um cristal e impacta na energia de um sólido magnético. Se dá principalmente devido às interações spin-orbital que produzem dentro do cristal uma direção de mínima energia magnética, o chamado eixo fácil de magnetização. No eixo fácil, essa energia é quantizada e tende a aumentar com o número atômico de um determinado composto magnético. Uma alta anisotropia magnética é necessária em ímãs permanentes para manter a magnetização em uma direção desejada. Materiais como ímãs moles, por exemplo, possuem anisotropia muito baixa, enquanto materiais com anisotropias intermediárias são utilizados para dispositivos de gravação magnética [2,57].

A expressão mais simples para energia anisotrópica, em termos do ângulo de magnetização ( $\theta$ ) para um material magnético de volume  $V$ , dada por:

$$E_a = K_1 V \sin^2 \theta, \quad (10)$$

onde  $K_1$  é a constante de anisotropia uniaxial.

Para materiais magnéticos de estruturas cristalinas mais simples, como ortorrômbica ou monoclinica, por exemplo, a energia de anisotropia de mais baixa ordem é obtida pela equação 11, sendo  $K_1$  e  $K_1'$  de magnitude similares.

$$E_a = K_1 V \sin^2 \theta + K_1' V \sin^2 \theta \cos(2\Phi) \quad (11)$$

Para materiais magnéticos de estrutura cristalina mais complexa ou de alta ordem, as expressões para energia de anisotropia contêm termos tanto uniaxiais quanto termos num plano. Para a anisotropia cúbica, a expressão mais comum em termos de volume é dada segundo a equação 12. As variáveis  $K_1$  e  $K_2$  são constantes de anisotropia magneto-cristalina cúbica, distintas entre si e determinadas experimentalmente. Já  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  são os cossenos da magnetização na direção cristalográfica (1 0 0).

$$\frac{E_a}{V} = K_1(S_x^2 S_y^2 + S_y^2 S_z^2 + S_x^2 S_z^2) + K_2 S_x^2 S_y^2 S_z^2 \quad (12)$$

A intensidade da anisotropia cristalina será dependente da razão entre a energia de campo cristalino e o acoplamento spin-orbital. Acoplamentos entre os momentos de spin e de orbital mais intensos são observados em elétrons de camadas internas de elementos pesados, como os elétrons existentes nas camadas 4f de elementos de terras raras. Tal processo leva ao surgimento da anisotropia magneto-cristalina devido à baixa interação eletrostática das nuvens eletrônicas das camadas 4f que não sofreram acoplamento com o campo cristalino [57,60].

A anisotropia de forma, por sua vez, tem profunda relação com a energia magnetoestática. Esta relação ocorre devido à energia magnetoestática ser fortemente dependente da forma e/ou simetria da amostra magnética. A anisotropia de forma ocorre devido as interações de dipolo de polos magnéticos livres. Assim, buscando minimizar esta energia, ocorre a magnetização dos momentos magnéticos da amostra em questão, sendo alinhados paralelamente às suas superfícies. No caso de amostras contendo apenas um domínio magnético, o processo de isotropia magnética passa a ser ocorrente. Conseqüentemente, a anisotropia magnética tende a zero, como no caso de esferas, por exemplo. A anisotropia de forma é importante no estudo de materiais magnéticos compostos por íons magnéticos leves, como o Fe, Ni e Co [61].

A anisotropia de superfície e interface está sempre presente nos filmes finos nanocristalinos. A simetria fragilizada de superfícies e interfaces resulta em uma constante de anisotropia efetiva ( $K_{ef}$ ), mostrada a seguir:

$$k_{ef} = k_v + \frac{2k_s}{d}, \quad (13)$$

sendo  $k_s$  é a constante de anisotropia de superfície. Esta possui uma relação inversamente proporcional à espessura  $d$  do sistema, que tende a preferir um plano de magnetização perpendicular à amostra. A correlação entre as anisotropias de volume e de superfície dá a conhecer a relação entre a magnetização observada e a espessura do filme produzido. Espessuras abaixo de uma espessura crítica  $d_c$ , a magnetização tende a seguir a orientação perpendicular ao plano da amostra [61], dada por:

$$d_c = \frac{-2k_s}{k_v} \quad (14)$$

Há também um tipo específico de anisotropia chamada de anisotropia de estresse. Esta é resultante da influência de um estresse externo, devido a um acoplamento magneto elástico, que é o equivalente oposto à magneto-restrição. Tal acoplamento tende a favorecer energeticamente algumas direções de magnetização.

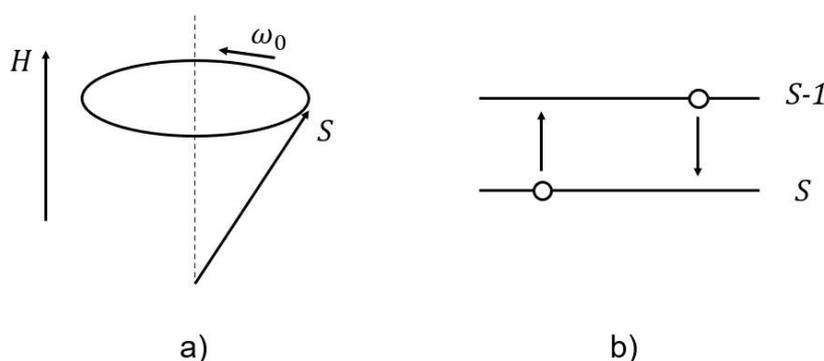
### 3.4 VISÃO SEMI-CLÁSSICA E QUÂNTICA PARA A MOVIMENTAÇÃO DE UM SPIN

Na perspectiva do trabalho aqui apresentado, se faz necessária a compreensão, ainda que de forma introdutória, do que pode ser entendido da visão semi-clássica e quântica para a movimentação de um spin e sua relação com as excitações elementares. Isto para tornar possível a melhor compreensão das técnicas de caracterização a serem abordadas e as possíveis informações a serem obtidas a partir destas.

Conforme proposto no estudo de revisão desenvolvido por Rezende [62], o ponto inicial para compreender conceitos básicos sobre o fenômeno de ressonância ferromagnética é entender a visão semi-clássica do movimento natural de um spin eletrônico num campo magnético. A Figura 4a representa a posição de equilíbrio de

um spin quando submetido a um campo magnético  $\vec{H}$ . Nesse caso, a direção paralela ao campo é a que proporciona uma posição de equilíbrio para o spin, sendo esse seu estado de menor energia  $E$ . Nessa posição de equilíbrio, o torque  $\vec{\tau}$  que o campo exerce sobre o momento magnético  $\vec{\mu} = g\mu_B\vec{S}$ , associado ao spin, é nulo. Aqui,  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  representa o magnéton de Bohr e  $\vec{S}$  é o momento angular intrínseco de uma partícula, comumente conhecido como spin.

Figura 4 - Em (a), Spin semi-clássico precessionando num campo magnético. Em (b), visão quântica das transições de spin num campo magnético.



Fonte: Adaptada de [14].

Dessa forma, na posição de equilíbrio, o torque e a energia do *spin* podem ser descritos da seguinte forma:

$$\vec{\tau} = g \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (15)$$

$$E = g \mu_B \mathbf{S} \times \mathbf{H} \quad (16)$$

A equação 15 representa o torque e consiste no produto vetorial entre a força e o deslocamento, enquanto a equação 16 representa a energia do sistema, que corresponde ao produto escalar da força pelo deslocamento. Caso o spin seja retirado da sua posição de equilíbrio, quer seja pela ação de um campo externo transversal ou

por excitação térmica, passará a precessionar em torno do campo  $\vec{H}$ , como observado na Figura 4a. Esse fenômeno é atribuído ao fato de que, quando o spin é desviado da direção de  $\vec{H}$ , o torque que atua sobre ele, conforme equação 15, é perpendicular ao plano de  $\vec{S}$  e  $\vec{H}$ . Devido a esse torque, a variação no momento angular  $\vec{J} = \hbar\vec{S}$ , é dado pela equação 17.

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\tau} \quad (17)$$

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (18)$$

A equação 18 descreve o movimento de um spin, onde  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  é o fator giromagnético, no sistema gaussiano de unidades. Desse modo, a solução da equação 18, com  $\vec{H}$  sendo um campo magnético estático, é o movimento de precessão do spin em torno do campo com frequência angular:

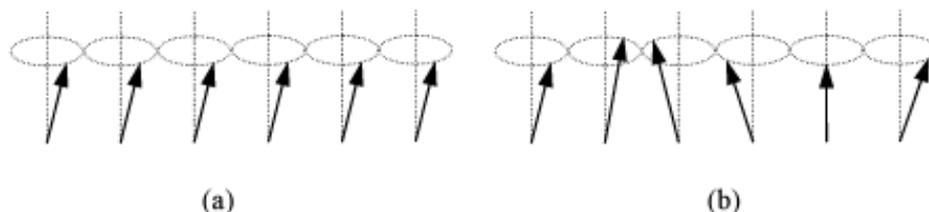
$$\omega = \gamma\vec{H} \quad (19)$$

Considerando  $g = 2$ , o valor de  $\gamma = 2\pi \times 2,8 \text{ GHz/kOe}$ . Dessa forma, quando for utilizado um campo magnético externo com intensidade de alguns kOe (típicos em laboratórios), a frequência irá se situar na faixa de micro-ondas. Do ponto de vista quântico, o estado fundamental do spin num campo magnético corresponde a componente  $S_z = S$ , e quando excitado corresponde a  $S_z = S - 1$ , conforme observado na Figura 4b. É importante ressaltar que, na visão quântica, a diferença de energia ( $\Delta E = g\mu_B H$ ) e a frequência correspondente é igual a representação semi-clássica, conforme disposto na equação 19.

As análises feitas anteriormente estão associadas ao movimento de um spin individual, entretanto, em materiais ferromagnéticos os spins estão acoplados através de interações de intercâmbio ou *exchange*. De acordo com Vilela [63] e Suárez [64], as excitações de sistemas ferromagnéticos acontecem de dois modos: uniforme e

coletivo. A excitação de menor energia é o modo uniforme, no qual os spins precessionam de forma coerente em torno de  $Hr$ , como representado na Figura 5a, permanecendo paralelos durante a precessão.

Figura 5 - a) Modo uniforme. b) Onda de spin. A diferença de fase do primeiro ao último correspondente a  $2\pi$  rad.



Fonte: [65].

No modo coletivo, por sua vez, a fase da precessão varia no espaço, chamados de ondas de spin (Figura 5b), sendo a diferença entre o primeiro e último spin igual a um comprimento de onda  $2\pi$ . Ou seja, as ondas de spin representam as excitações elementares de um sistema magnético. Dessa forma, permitem descrever a evolução temporal e espacial da distribuição da magnetização de um sistema magnético assumindo que o vetor magnetização é constante localmente. As ondas de spin podem ser excitadas e detectadas por diversas técnicas experimentais, tais como espalhamento de nêutrons, espalhamento de luz Brillouin (BSL) e ressonância ferromagnética (FMR) [62–64].

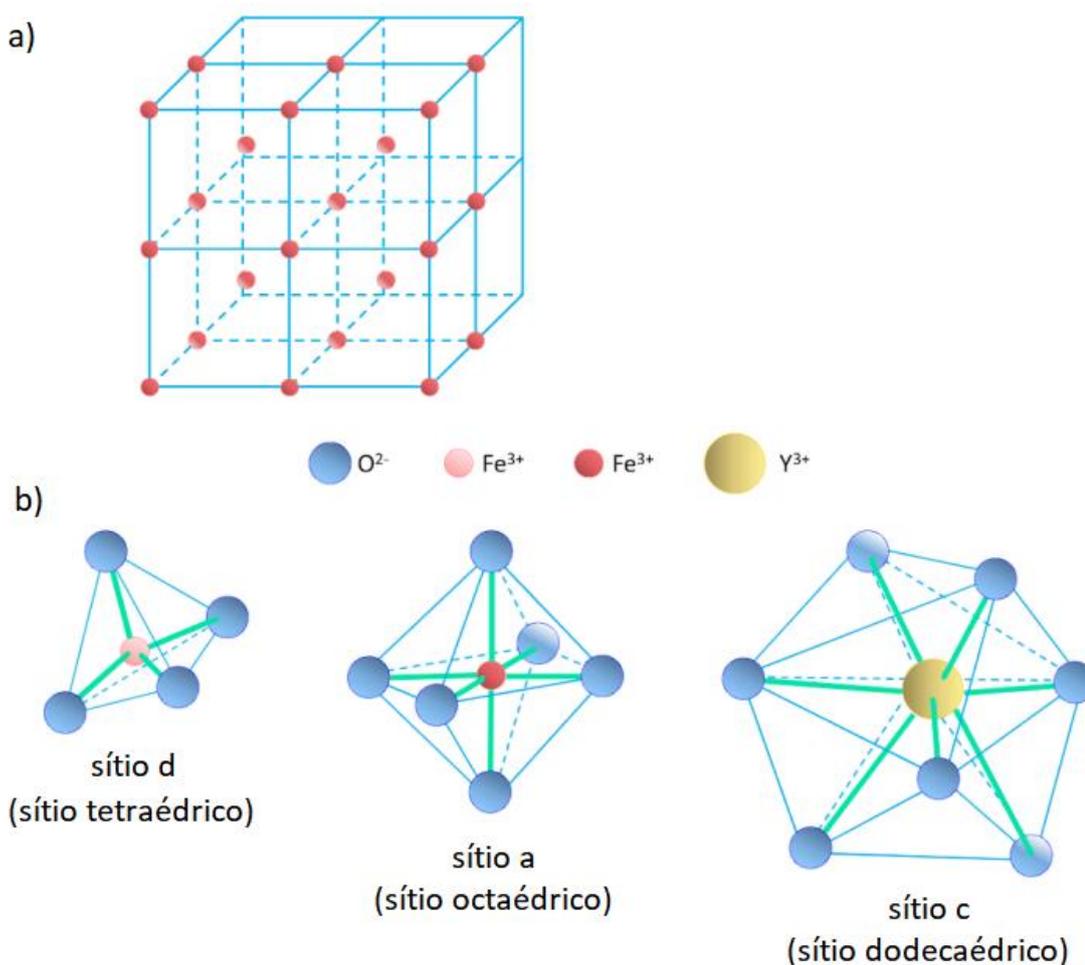
### 3.5 A GRANADA DE FERRO E ÍTRIO: ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As granadas magnéticas se sobressaem pelo seu variado campo de aplicação [23]. A granada de ferro e ítrio (YIG), em especial, traz em sua composição ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 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 ( $10,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) [20,21,25,66], principalmente quando comparado ao silício ( $4,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) [67,68], por exemplo.

Isomorfo de uma das mais conhecidas granadas naturais ( $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ ) [23], o YIG é uma granada sintética, de célula unitária cúbica relativamente simples. Entretanto, pode-se dizer que os constituintes dessa célula unitária são bastante complexos. Possui parâmetro de rede de  $12,376 \pm 0,004 \text{ \AA}$ , que abriga 80 átomos [2,23,30], e volume de célula unitária de  $1895.57 \text{ \AA}^3$  [69]. Cada célula unitária consiste em oito unidades de fórmula química, como pode ser observado na Figura 6a,

Figura 6 - Célula unitária e constituintes da granada de ferro ítrio. Em (a) é possível analisar as localizações dos íons  $Fe^{3+}$ ; dos sítios a em toda a célula unitária YIG. Cada célula unitária é composta por oito subunidades. Em (b), sítios cristalinos que constituem o YIG. Em (c), orientação dos sítios d, a e c dentro de uma subunidade.



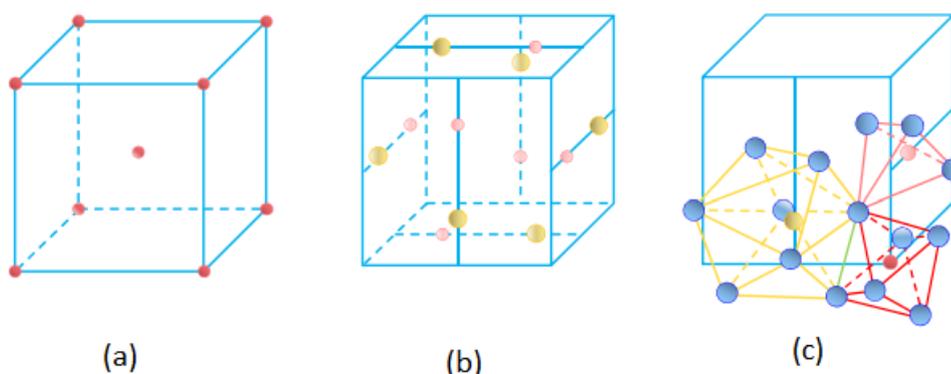
Fonte: Adaptado de [7].

indicando o arranjo que consiste das posições dos íons  $Fe^{3+}$  no sítio a. Dessa forma, cada célula unitária de YIG é composta de vinte e quatro íons  $Y^{3+}$ , quarenta íons  $Fe^{3+}$ , e noventa e seis íons  $O^{2-}$  [70,71].

A distribuição desses íons é determinada pelo íon central e sua coordenação com os íons  $O^{2-}$  circundantes, organizados em três sítios cristalográficos. O sítio-d, tetraédrico, ocupado por 16 íons de  $Fe^{3+}$ ; o sítio-a, octaédrico, ocupado por 24 íons de  $Fe^{3+}$ ; e, por fim, o sítio-c, dodecaédrico, ocupado por 24 íons de  $Y^{3+}$  [71]. Os íons de  $O^{2-}$ , por sua vez, ficam distribuídos em sítios intersticiais [20,28,66], Figura 6b. Esta organização estrutural permite a alteração de suas propriedades magnéticas em amplos limites [21]. As formas se unem nos cantos de um octaedro, um tetraedro e dois dodecaedros [27].

Levando em consideração a representação da Figura 6a, a Figura 7 representa a posição dos íons em um octante da célula unitária do YIG. Em (a), as posições dos íons de  $Fe^{3+}$  do sítio a, onde o octante forma uma subunidade de célula cúbica de corpo centrado (CCC). Na Figura 7b, por sua vez, os íons de  $Fe^{3+}$  e  $Y^{3+}$ , são indicados nos sítios d e c, respectivamente. Por fim, em (c) é possível observar um esquema das posições do íon de  $Fe^{3+}$  do sítio a, do íon  $Fe^{3+}$  do sítio d e do íon  $Y^{3+}$  do sítio c

Figura 7 - Representação da posição dos íons em um octante da célula unitária do YIG. (a) Íons de  $Fe^{3+}$  no sítio a. (b) Íons de  $Fe^{3+}$  no sítio d. (c) Cátions e íons de (a)  $O^{2-}$  em um vértice de uma subunidade de célula unitária do YIG.



Fonte: Adaptado de [7].

no vértice frontal-direito inferior de uma célula unitária. Também é possível observar a presença dos íons  $O^{2-}$  que os cercam.

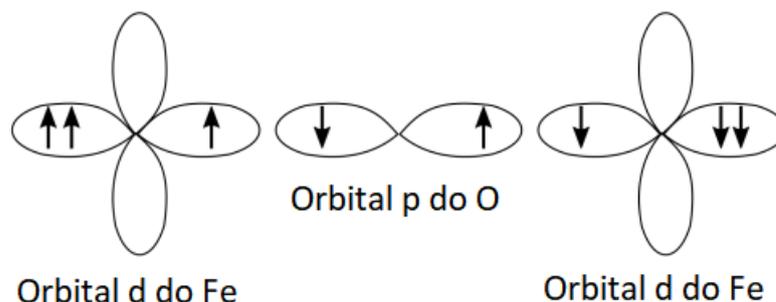
O diferente número de íons de ferro localizados em diferentes sítios cristalinos com seus momentos opostos, origina o ferrimagnetismo deste material [20,72,73]. O magnetismo no YIG é derivado de seu acoplamento antiferromagnético através de interações de super troca entre íons  $Fe^{3+}$  que são mediados pelos íons  $O^{2-}$ . Isto porque os íons  $Y^{3+}$  não possuem momento magnético permanente. A magnetização no YIG se origina das interações de supertroca entre os íons  $Fe^{3+}$  do sítio a e os íons de  $Fe^{3+}$  do sítio d. De acordo com a teoria de Néel, a magnitude das interações de super troca entre dois íons magnéticos, depende fortemente do ângulo do íon magnético – íon oxigênio – ligação iônica magnética.

As interações mais fortes ocorrem no ângulo de ligação mais próximo de  $180^\circ$ , enquanto as interações mais fracas ocorrem para o ângulo mais próximo de  $90^\circ$ . No YIG, a ligação  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ , do sítio a para o sítio d, tem maior ângulo, de  $126,6^\circ$ . Dessa forma, as interações de supertroca mais fortes ocorrem entre os íons  $Fe^{3+}$  do sítio a e do sítio d mais próximos. Esta interação resulta em antiparalelismo entre os momentos magnéticos dos íons  $Fe^{3+}$  do sítio a e dos íons  $Fe^{3+}$  do sítio d. O acoplamento de super troca entre orbitais d nos sítios de  $Fe^{3+}$  e  $O^{2-}$ . A hibridização dos orbitais  $p$  do oxigênio com os orbitais d do ferro, leva a um emparelhamento energeticamente favorável de ambos os pares. Como os dois elétrons no orbital p do oxigênio possuem spins opostos, tem como resultante uma orientação antiparalela entre os dois átomos de ferro vizinhos mais próximos. Todos os spins de valência restantes giram nos átomos de ferro e então ordenam em paralelo ao elétron hibridizado. A Figura 8 mostra o esquema do mecanismo básico de super troca entre orbitais d nos sítios de  $Fe^{3+}$  e  $O^{2-}$  no YIG.

Como cada íon  $Fe^{3+}$  tem um momento magnético de cinco magnetons de Bohr ( $5\mu_B$ ), cada célula unitária tem um momento magnético líquido de  $40\mu_B$ . Este momento magnético corresponde a uma magnetização de saturação ( $4\pi Ms$ ) de cerca de 2470 G, que está muito próximo do valor (2463 G) medido para filmes finos YIG a 4,2 K [74]. Em temperatura ambiente, o valor de  $4\pi Ms$  varia de 1730 G a 1780 G, onde um valor amplamente aceito é de 1750 G [2,59]. O que potencializa a aplicação

deste material no desenvolvimento de novas estruturas, dispositivos eletrônicos e circuitos [18,25,66], livres das desvantagens da eletrônica moderna.

Figura 8 - Mecanismo básico de super troca em YIG.



Fonte: [26].

Um outro ponto interessante de ser comentado está no fato de que o YIG possui anisotropia magneto-cristalina cúbica com eixo fácil ao longo da direção (111). Este é um dos motivos pelos quais filmes de YIG são rotineiramente cultivados em substratos de granada de gadolínio e gálio (GGG). Isto porque, além de possuir esta direção cristalográfica, possuem incompatibilidade estrutural menor do que 0,05%: as constantes de rede GGG são da ordem de 0,001 Å, permitindo filmes YIG de cristal único de alta qualidade [30]. As constantes de anisotropia cúbica de primeira e segunda ordem à temperatura ambiente são  $K_1 = -6100 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = -260 \text{ erg/cm}^3$ , respectivamente [75]. Apesar da alta resistência ao movimento de elétrons em isoladores, o baixo amortecimento magnético do YIG resulta no prolongamento da propagação dos magnons [2,18,30,72,76]. Este composto é o ferrimagnético que apresentou largura de linha mais estreita [22] em ressonância ferromagnética (FMR): 0,2 Oe para o YIG monocristalino [25]. Isto resulta no prolongamento da propagação dos magnons [2,30,72,76].

O YIG é um ferrimagneto isolante ( $\rho \geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  a 300K), que se destaca em estudos da dinâmica linear e não linear das ondas de spin [2,66,77,78] por dispor de propriedades interessantes, tais como: alta temperatura de Curie e um coeficiente de amortecimento magnético ( $\alpha$ ) muito baixo, de  $3,0 \times 10^{-5}$  para o YIG monocristalino [25]. Este valor é duas ordens de magnitude menor do que em compostos de metais

de transição, como Permalloy, comuns em dispositivos spintrônicos atuais. Devido a este amortecimento extremamente pequeno, os materiais YIG encontraram aplicações atuais e potenciais em dispositivos de micro-ondas. Os osciladores e filtros baseados em esferas YIG, por exemplo, são dispositivos centrais em muitos geradores de micro-ondas e analisadores. Além disso, estas propriedades tornaram possível a realização de várias pesquisas na área de micro-ondas, utilizando diferentes dopantes, com o intuito de obter a melhoria destas propriedades [72].

### 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE

#### 3.6.1 Difração de raios X (DRX)

A microestrutura de um material (posição dos átomos, defeitos, tamanho do cristalito, tensões na rede, etc.) determina as propriedades do material [79]. Portanto, no desenvolvimento de materiais, o entendimento destas propriedades se faz essencial, sendo possível através da caracterização estrutural precisa. É a partir deste conhecimento que, juntamente com as condições de síntese, que a estrutura-função-processamento podem ser definidos.

A técnica difração de raios X (DRX) é um dos principais métodos de caracterização estrutural de materiais. A partir desta técnica, pode-se saber as fases presentes no material, o tamanho do cristalito, a tensão da rede, as orientações cristalinas e os defeitos presentes na estrutura, como falhas de empilhamento e distribuição de tensão. É baseada na interferência coerente de ondas espalhadas de regiões densas de elétrons. Quando a radiação eletromagnética incide nos planos atômicos, raios X de comprimento de onda, comparável ao espaçamento atômico do cristal, são espalhados, ocorrendo a difração. Ou seja, a difração ocorre quando há interferência construtiva da dispersão de raios X de planos de átomos (os planos de cristal) [79]. Para interferir construtivamente nos sucessivos planos cristalográficos, os raios espalhados devem satisfazer a condição dada pela lei de Bragg (equação 20):

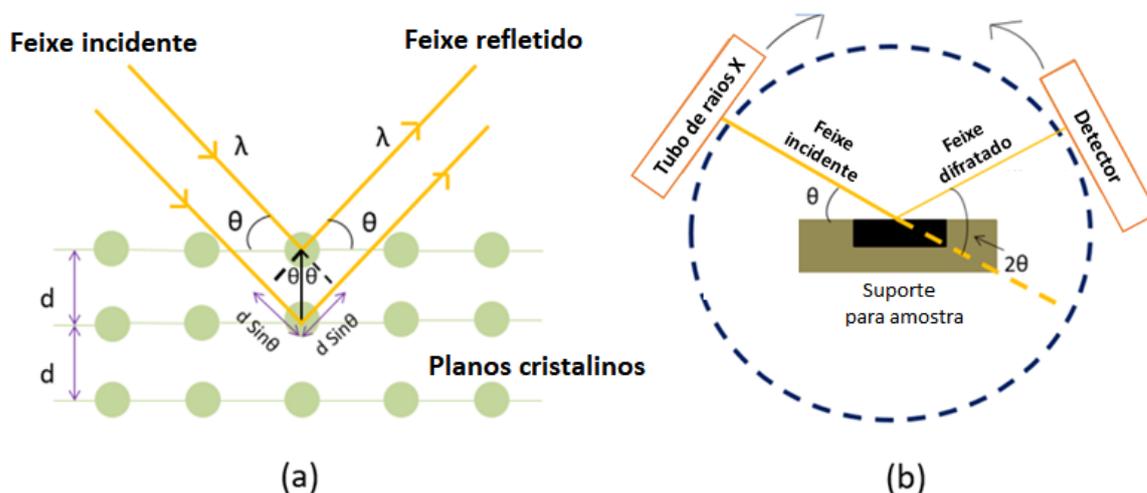
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (20)$$

sendo  $n$  é um inteiro determinado pela ordem do pico de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos no espaço real. Quanto menor o espaçamento  $d$ , maior o ângulo difratado,  $2\theta$ . Os planos cristalinos e os picos de difração que surgem a partir deles, são identificados de acordo com seus índices de Miller ( $hkl$ ). A Lei de Bragg é considerada a lei base da técnica de DRX. Esta equação foi derivada pela primeira vez em 1913, para explicar por que as faces de clivagem dos cristais refletem o feixe de raios X em certos ângulos de incidência [80]. No sistema utilizado para caracterização dos filmes estudados neste trabalho, os raios X Cu-K $\alpha$  são produzidos a partir de um alvo de cobre com um comprimento de onda característico de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

A geração dos raios X é realizada a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio, onde os elétrons da superfície são emitidos via emissão termiônica. Uma alta voltagem é aplicada para acelerar esses elétrons em direção a um alvo de cobre. Esses elétrons de alta energia atingem o alvo, perdem sua energia cinética e podem fazer com que os elétrons da camada K nos átomos de metal sejam eliminados [79,80]. Essa lacuna é então preenchida pelos elétrons que decaem das camadas L e M, o que resulta na emissão de fótons de raios X. A energia resultante é correspondente à diferença entre os níveis de energia com comprimento de onda característico, como por exemplo, Cu K $\alpha$  e Cu K $\beta$ . Os fótons de raios X passam por uma série de fendas e filtros para produzir um feixe monocromático colimado e filtrar o Cu K $\beta$ .

A Figura 9a mostra um feixe de raios X incidente interagindo com os átomos dispostos de maneira periódica em um plano de rede cristalina. Os átomos são representados como esferas em cor verde claro, formando diferentes conjuntos de planos de rede nos cristais, designados por índices de Miller ( $hkl$ ). A Lei de Bragg evidencia que um conjunto de planos paralelos, com índice  $hkl$  e espaçamento de rede  $d_{hkl}$ , gera um feixe difratado. Isto, quando raios X, de comprimento de onda  $\lambda$ ,

Figura 9 - (a) Condições de Bragg para difração de raios X de planos atômicos no cristal. As ondas incidentes são refletidas pelos planos cristalinos. As ondas difratadas estarão em fase quando a Lei de Bragg for satisfeita. (b) Esquema de difração de raios X (XRD) a partir de seus componentes básicos configurados.



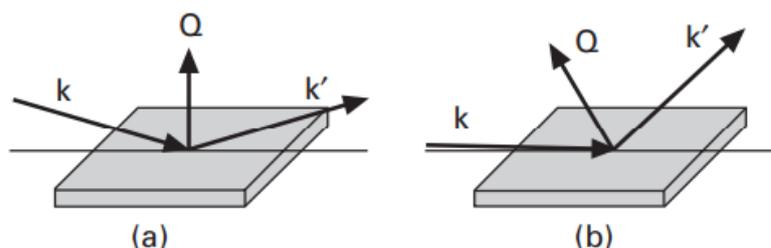
Fonte: adaptado de [65].

incidentes nos átomos em um ângulo  $\theta$ , são refletidos no mesmo ângulo [79]. A Figura 9b mostra os componentes básicos de uma configuração de DRX, consistindo em uma fonte de raios X, um suporte para amostra e um detector. Os raios X incidem na amostra em um ângulo  $\theta$  e os raios X refletidos são detectados por um detector móvel no ângulo  $2\theta$ . Para medir em condições especulares, o detector move o dobro do ângulo que a amostra se move. As medições são realizadas variando o ângulo de incidência e as intensidades correspondentes dos picos difratados produzem o padrão de difração.

O registro do padrão de difração consiste em varrer os ângulos em  $2\theta$ , não sendo esta uma definição geométrica única [79]. Os ângulos de incidência (vetor  $k$ ) e saída (vetor  $k'$ ) do feixe na amostra, conforme representado na Figura 10, são variáveis, o que permite a realização da análise em diferentes materiais. Seja  $Q$  a magnitude do vetor de varredura resultante do feixe, a Figura representa duas geometrias diferentes de análise. Na Figura 10a, a geometria simétrica de Bragg, onde os ângulos de incidência e de saída são iguais entre si e iguais  $\frac{1}{2} (2\theta)$ , estando  $k$  e  $k'$

no plano normal da amostra. Assim, como resultado, o próprio  $Q$  é normal à superfície da amostra. Esta configuração é frequentemente utilizada em difratômetros de pó.

Figura 10 - Geometrias de dispersão utilizadas para análise por técnica de DRX: em (a), simétrica de Bragg, para análise de amostras em pó; em (b) assimétrica de Bragg, utilizada na análise de filmes finos isotrópicos.



Fonte: adaptado de [79].

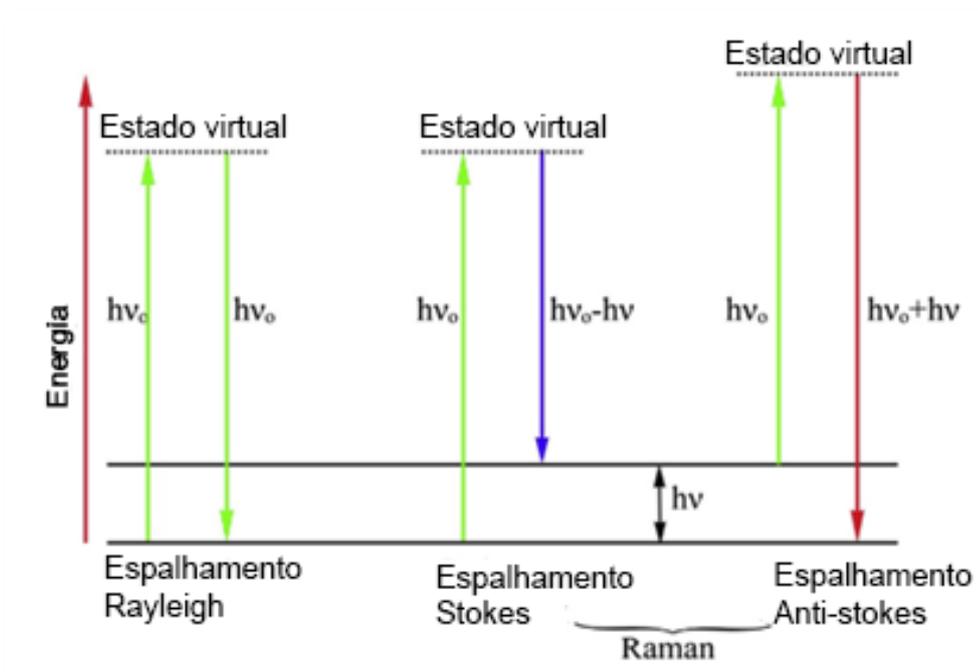
A Figura 10b corresponde a representação da geometria assimétrica de Bragg, na qual  $k$  e  $k'$  também estão no plano normal da amostra, porém neste caso o ângulo de incidência é fixo. Esta geometria é mais utilizada na análise de filmes finos isotrópicos para reduzir a penetração do feixe de raios X no substrato. Para isso, o ângulo de incidência é definido para um valor pequeno, próximo ao ângulo crítico, para reflexão externa total dos raios X no material, otimizando o sinal de difração do filme. O nível de detalhes acessíveis, depende das especificidades dos filmes sob investigação, como, por exemplo, espessura e extensão da textura. A dispersão de raios X de filmes finos pode ser fraca, especialmente se a estrutura do filme está desordenada [79].

Na configuração de ângulo rasante, os raios X incidentes incidem sobre o filme, são difratados em vários ângulos. Estes, por sua vez, formam os picos de Bragg, em respectivo, que são coletados. Esta configuração é conhecida como difração de raios X de incidência rasante, sendo está a utilizada na análise dos filmes em discussão neste trabalho. À medida que  $2\theta$  é escaneado nesta geometria, o ângulo entre  $Q$  e a amostra normal muda constantemente. Ambas as geometrias podem ser encontradas em difratômetros de dois círculos, onde a amostra e o detector estão localizados em dois braços, denominados  $\theta$  e  $2\theta$ , respectivamente, com o mesmo eixo de rotação.

### 3.6.2 Espectroscopia Raman

Quando uma radiação eletromagnética monocromática de energia,  $h\nu_0$ , incide sobre um material, ela pode ser refletida, absorvida ou espalhada em todas as direções [81,82]. A parte da radiação espalhada é inelástica (aproximadamente  $1 \times 10^{-7}$  da luz espalhada) e tem uma frequência ( $h\nu_0 + h\nu$  ou  $h\nu_0 - h\nu$ ) quando esta é diferente da frequência da radiação incidente (onde  $h\nu$  é a diferença de energia entre os estados vibracionais). A radiação espalhada de menor frequência ( $h\nu_0 - h\nu$ ), é chamada de linhas de Stokes e a de maior frequência ( $h\nu_0 + h\nu$ ), é chamada de linhas anti-Stokes, conforme mostrado na Figura 11. Essa mudança no comprimento de onda dos fótons espalhados devido a mudanças na polarizabilidade das moléculas, fornece a informação estrutural da amostra [82]. Na figura apresentada, os tipos de espalhamento de luz inelástico são comparados ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), onde as frequências de luz incidente e espalhada são iguais.

Figura 11 - Espalhamento Rayleigh e Raman.



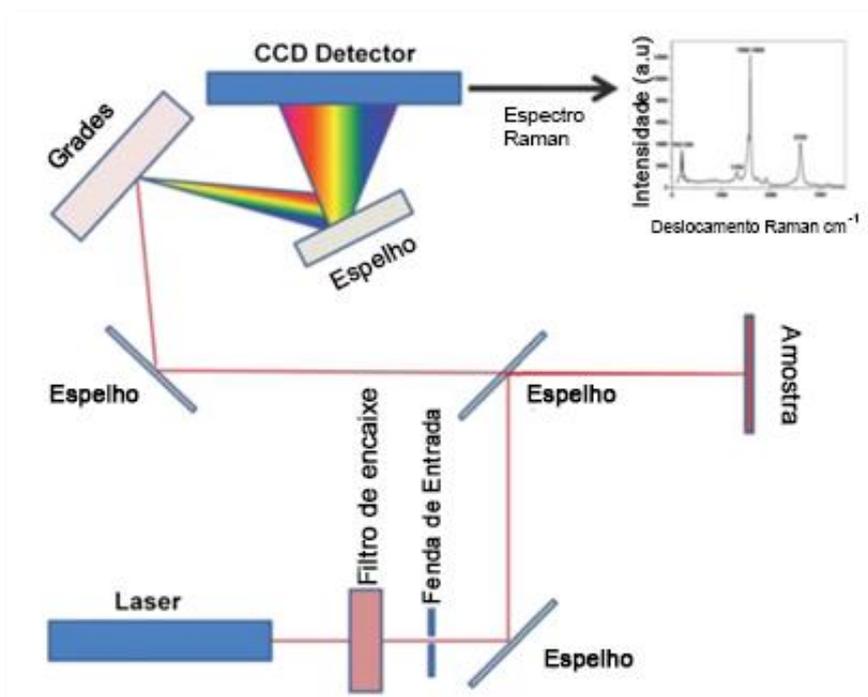
Fonte: adaptado de [68].

A polarizabilidade consiste da deformação da ligação entre os átomos que constituem a molécula, quando submetido a um campo elétrico. Este, oriundo da radiação eletromagnética irradiada nas moléculas do analito. É importante ressaltar que a polarizabilidade varia em função da distância entre os dois núcleos envolvidos na ligação. Quanto maior a separação entre os átomos, maior a polarizabilidade. Quanto menor essa distância, menor a polarizabilidade [82]. A absorção ou emissão de energia pela molécula do analito quando sob irradiação eletromagnética, está associada ao espalhamento inelástico da luz, conhecido como espalhamento Raman [81,82].

Esta, de forma muito básica, consiste da base teórica da espectroscopia Raman, uma técnica de caracterização estrutural de materiais. Os espectros Raman se originam na polarização eletrônica causada por luz ultravioleta ou luz visível [81,82]. Ou seja, os espectros Raman são construídos a partir do espalhamento ocorrido diante de excitações de energia na faixa de 10 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  [64]. É considerada uma técnica de grande versatilidade e simplicidade no manuseio de amostras, o que faz dela uma das mais utilizadas, quando em comparação com outras técnicas de espectroscopia. É fortemente aplicada na identificação de compostos, sendo também utilizada na caracterização da concentração e mobilidade de portadores livres, caracterização da tensão e qualidade do cristal, determinação da orientação cristalina local, entre outras [82].

A Figura 12 representa de forma esquemática a configuração experimental de um espectrômetro Raman, identificando seus principais elementos. A fonte de excitação é um feixe de laser, que passa por um filtro de entalhe, atingindo então a fenda de entrada. É refletida por espelhos até iluminar a superfície da amostra, sendo a radiação espalhada coletada por uma lente. Em seguida, é passado para o monocromador para identificação apenas do sinal Raman (intensidade de radiação) em termos de seus comprimentos de onda constituintes. O sinal então é medido usando um fotomultiplicador sensível. O sinal amplificado é processado usando um software de computador para armazenar os dados e exibir em forma do espectro Raman (o espectro de intensidades da luz espalhada). Este consistindo de um gráfico contendo os valores de intensidade em função do comprimento de onda conforme representado [83].

Figura 12 - Esquema a configuração experimental de um espectrômetro Raman, identificando seus principais elementos.



Fonte: adaptado de [69].

Os espectros Raman são analisados a partir de espectrômetros de rede de difração [64]. Basicamente, existem dois tipos de equipamentos Raman: o macro e o micro Raman. O primeiro tem uma maior região de iluminação sobre a amostra, sendo ideal para amostras líquidas e em pó. A problemática encontrada deste modo em particular, está na dificuldade de focalizar a amostra. O equipamento utilizado para ambos os métodos, no entanto, é basicamente o mesmo, sendo diferenciados essencialmente pela utilização de um microscópio óptico convencional acoplado para análise de espectroscopia micro Raman [81].

### 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a caracterização da superfície da amostra, mediante a varredura de um feixe de elétrons focalizado [84]. Estes elétrons, são acelerados com alta energia (entre 2 - interagem com os átomos da amostra, produzindo vários sinais que contêm informações sobre

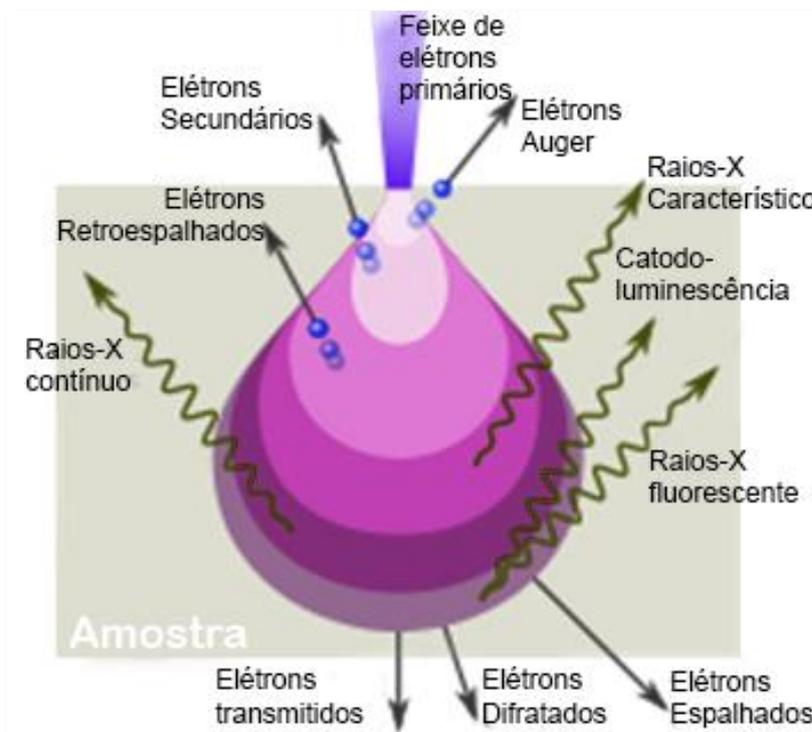
a topografia de superfície, da estrutura cristalina, da composição química e de seu comportamento elétrico [85]. A posição do feixe é combinada com a intensidade do sinal detectado para produzir uma imagem. No modo de análise de MEV mais comum, elétrons secundários emitidos por átomos, excitados pelo feixe de elétrons, são detectados usando um detector de elétrons secundário: o detector Everhart-Thornley [86], sendo este padrão em todos os equipamentos de MEV. O número de elétrons secundários que podem ser detectados e, portanto, a intensidade do sinal, depende, entre outras coisas, da topografia do espécime.

Os sinais usados por um MEV para produzir uma imagem resultam de diferentes interações do feixe de elétrons primários com átomos em várias profundidades dentro da amostra. Quando o feixe primário de elétrons interage com a amostra, os elétrons perdem energia por espalhamento aleatório repetido e absorção dentro de um volume em forma de lágrima do espécime conhecido como volume de interação, como mostrado na Figura 13. Este volume se estende de menos de 100 nm a aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  na superfície [85,87]. O tamanho do volume de interação depende da energia de aterrissagem do elétron, do número atômico da amostra e da densidade da amostra. Entre os tipos de sinais produzidos, além dos elétrons secundários (SE), estão: os elétrons refletidos ou retroespalhados (BSE), os de raios X característicos e luz (catodoluminescência) (CL), a corrente absorvida (corrente de amostra) e os elétrons transmitidos. Raramente se encontra todos os tipos de detectores para captação destes sinais em uma única máquina de MEV.

Elétrons secundários, retroespalhados e raios X, de forma geral, costumam ser os sinais em MEV, mais convencionalmente utilizados no campo da pesquisa em ciência de materiais. Os elétrons secundários (SE) têm energias muito baixas, na ordem de 50 eV, o que limita seu deslocamento na matéria sólida. Dessa forma, os SE só conseguem se desprender dos poucos nanômetros superiores da superfície de uma amostra. O sinal dos elétrons secundários tende a estar fortemente localizados no ponto de impacto do feixe de elétrons primários, possibilitando a coleta de imagens da superfície da amostra com resolução inferior a 1 nm [84,85]. Os elétrons retroespalhados (BSE) são elétrons de feixe que são refletidos da amostra por espalhamento elástico. Possuindo energia muito superior, quando comparado ao dos SEs, os BSE são oriundos de locais mais profundos do espécime, e são muito

dependentes do número atômico do espécime. O sinal de BSE, em especial, além de informações sobre a cristalografia e a topografia, pode fornecer o campo magnético da amostra [87].

Figura 13 - Volume de interação dos elétrons primários oriundos do feixe de elétrons focalizado com a amostra e os diferentes tipos de sinais gerados.



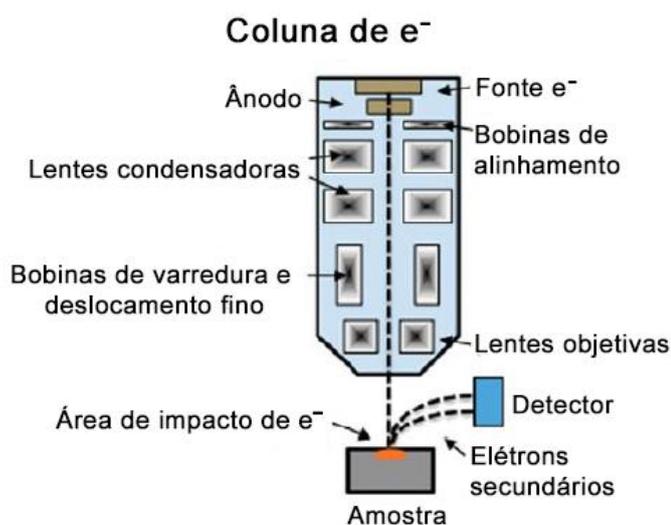
Fonte: a autora (2023).

Como consequência, a resolução das imagens BSE é menor do que as imagens SE. No entanto, as imagens BSE podem fornecer informações sobre a distribuição, mas não a identidade, de diferentes elementos na amostra. Em amostras compostas predominantemente por elementos leves, a imagem BSE pode gerar imagens de elementos de tamanho na faixa de 5 - 10 nm de diâmetro, que de outra forma seriam difíceis ou impossíveis de detectar em imagens de SE [84,85]. Os raios X característicos, por sua vez, são emitidos quando o feixe de elétrons remove um elétron da camada interna da amostra, fazendo com que um elétron de maior energia preencha a camada e libere energia. São utilizados para identificação e quantificação da abundância de elementos na amostra e mapear sua distribuição a partir de técnicas de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (do inglês, *Energy-dispersive X-*

*ray spectroscopy* - EDS) ou espectroscopia de raios X por comprimento de onda dispersivo (do inglês, *Wavelength Dispersive Spectrometry* - WDS). Este último, sendo mais preciso e capaz de detectar abundâncias elementares mais baixas, quando comparado ao EDS [85].

O MEV tem como principais componentes: a fonte dos elétrons, as lentes objetivas e a unidade de deflexão do feixe, como mostrado na Figura 14. Em sua forma mais comum, a fonte ou canhão de elétrons é composta por dois eletrodos que extraem e aceleram os elétrons retirados de um filamento afiado de tungstênio aquecido. Este aquecimento é resultante da aplicação de um campo elétrico alto o suficiente para permitir que os elétrons atravessem a superfície de barreira potencial, provocando o efeito termiônico que possibilita a emissão de elétrons.

Figura 14 - Esquema da coluna de elétrons e seus componentes.



Fonte: adaptado de [45].

As lentes objetivas e a unidade de deflexão do feixe são responsáveis pela focalização e direcionamento do feixe, que normalmente tem uma energia variando de 0,2 keV a 40 keV [88]. O funcionamento da coluna como um todo, segue princípios básicos do eletromagnetismo. Uma vez que os elétrons podem apresentar comportamentos ondulatórios sob determinadas condições, podem ser manipulados e focados por sistemas ópticos clássicos. Entretanto, como partículas carregadas, os

elétrons mantêm suas características clássicas, de forma que o uso de lentes eletrostáticas geralmente produz aberrações mais altas. Dessa forma, lentes magnéticas são as preferidas para focalização do feixe [88]. Esta configuração permite que a ampliação em um MEV possa ser controlada em uma faixa de cerca de 6 ordens de magnitude, nas imediações de 10 a 3.000.000 de vezes.

O MEV se destaca por sua grande profundidade de campo, de modo que a maior parte da superfície da amostra está simultaneamente em foco, independentemente da rugosidade da superfície. Isto, principalmente quando comparado a um microscópio óptico, da qual a qualidade da imagem depende a depende muito uniformidade da superfície, por possuir baixa profundidade de campo. Ainda neste comparativo, o MEV alcança ampliações muito maiores, com resolução final de 1 nm. Quando comparado com a microscopia eletrônica de transmissão (MET), o MEV se destaca pela possibilidade de análise de amostras maiores (até 200 mm), enquanto que no MET, até 3 mm. Além disso, tem como vantagens o preparo de amostra muito mais simples, além de ser uma análise não destrutiva [85].

#### **3.6.4 Microscopia de força atômica (AFM)**

Assim, como o microscópio eletrônico, o microscópio de varredura por sonda (do inglês, "*Scanning Probe Microscope* - SPM), foram desenvolvidos como ferramentas confiáveis para a caracterização de nanomateriais. Um SPM, em especial, permite não só o estudo da estrutura dos materiais na escala macroscópica a nanoescala, mas também a avaliação de vários fenômenos, como adesão, fricção, propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas e térmicas dos materiais em um nível muito local [89]. Devido à sua capacidade de oferecer resolução em nanoescala e versatilidade, as técnicas de SPM se tornaram ferramentas indispensáveis na caracterização de nanomateriais.

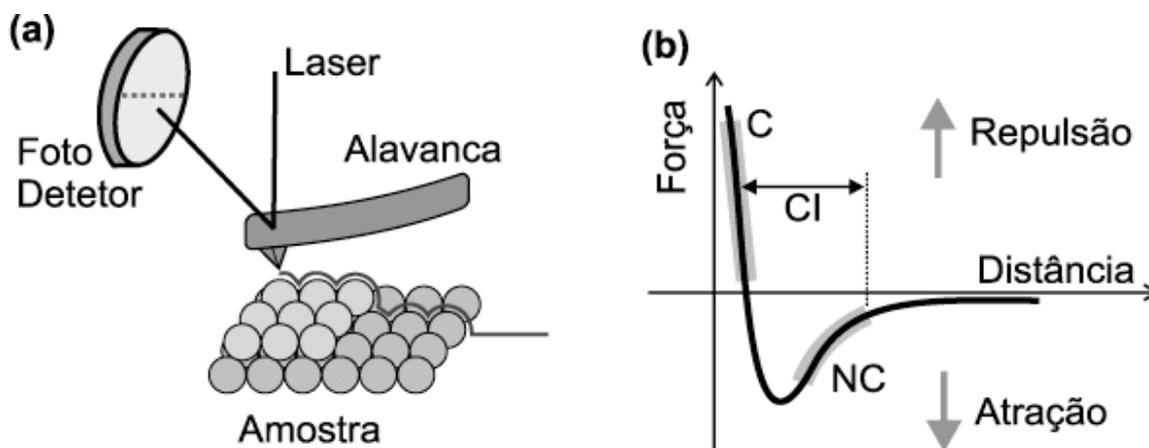
A microscopia de força atômica (do inglês, "*Atomic Force Microscopy* - AFM) consiste de um tipo de técnica de SPM, voltada para investigação de propriedades a partir da superfície de uma amostra. Está presente nas mais diversas áreas da pesquisa moderna, com enfoque na investigação da morfologia e propriedades locais

da superfície em estudo, em condutores e isolantes. Tem a capacidade de fazer imagens com resolução lateral da ordem de dezenas de nanômetros e resolução vertical de até 0,1 nm. É uma ferramenta nanoanalítica, versátil e popular [89]. Faz uso de uma sonda mecânica, extremamente afiada, com capacidade de posicionar o material de interesse em relação à sonda com precisão em escala atômica. Esta sonda consiste de uma ponta de prova afiada, com raio de curvatura normalmente em nanômetros ou dezenas de nanômetros, oferecendo maior garantia da obtenção de imagens mais rápidas, com maior resolução, e medidas quantitativas de fidelidade de imagem.

A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a 200 mm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detetor à medida em que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a Figura 15a. Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detetor para variação de altura na amostra. Na geração de imagens topográficas, uma força é determinada e aplicada constantemente sobre a amostra. Ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detetor. O computador, então, durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra, de maneira a manter a força (ou o sinal) no valor previamente determinado. A variação de altura no "scanner" corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detetor [80,90].

Pode-se dizer que a base da microscopia de força atômica é a medição da interação (força) entre a extremidade da ponta de um cantiléver e a superfície da amostra. O cantiléver que, comercialmente, estão disponíveis em diferentes formas, comprimentos e espessuras, com constante de mola variando de 0,01 a 50 N/m [89]. Durante a oscilação, as forças são de dois tipos principais: forças de van der Waals e forças repulsivas (de contato) de curto alcance. Em alguns casos, existem outras

Figura 15 - (a) Representação esquemática do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.



Fonte: [76]

forças, como forças de adesão e capilares. Quando a ponta e a amostra estão em contato, as forças repulsivas surgem da repulsão de curto alcance entre as nuvens de elétrons de seus átomos. Sem contato, a interação atrativa se deve a forças mais fracas, mas de longo alcance, como van der Waals e eletrostática [81]. Como a interação entre a ponta e a amostra é diferente nessas duas regiões, o AFM pode operar em “modo repulsivo ou de contato” (C) ou em “modo atrativo ou sem contato” (NC). Existe também a possibilidade de trabalhar no chamado “modo contato intermitente” (CI). A Figura 15b apresenta uma curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

No modo contato, em especial, a ponta é fixada em um cantilever (sonda), com baixa constante de mola que, ao interagir com a amostra, exerce uma força na amostra na faixa de ( $\sim 0,1-1000$  nN). A análise de AFM pode ser realizada utilizando o modo de altura constante (quando a altura do scanner é fixada durante a digitalização) ou força constante (quando a deflexão do cantilever é fixada e a saída do circuito de feedback é utilizada para geração da imagem de topografia). As imagens são obtidas a partir de um sistema de atuadores de alta resolução, geralmente feitos de materiais piezoelétricos, que movem a sonda através da amostra e de volta cada

linha da área da imagem. Para cada par de eixo de coordenadas X/Y, a interação da ponta com a amostra é registrada, gerando um conjunto de dados. Estes então são sintetizados e transmitidos como imagem, sendo este um mapa tridimensional da superfície analisada [80]. Este foi o modo utilizado na análise dos filmes em discussão neste trabalho.

### 3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

#### 3.7.1 Caracterização magnética dinâmica: ressonância ferromagnética (FMR)

Em um experimento de ressonância ferromagnética (FMR) a amostra é submetida a um campo magnético estático  $\vec{H}$ , ao mesmo tempo em que um campo de micro-ondas é aplicado perpendicularmente ao campo estático. No momento em que a frequência da radiação de micro-ondas está próxima à frequência do modo uniforme, ocorre a precessão dos spins e a amostra absorve energia da radiação micro-ondas [63]. A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura fornece informações sobre mecanismos de relaxação [62].

Em materiais magnéticos, existe um torque se a magnetização tiver uma direção diferente da direção campo magnético externo. Este torque resultará na precessão da magnetização. Se o ângulo não muda durante a precessão, é chamada de precessão uniforme, como mencionado anteriormente. No entanto, em materiais reais, as interações de magnon-phonon, magnon-elétron e magnon-magnon irão amortecer a precessão. Sem uma força motriz, o ângulo de precessão será reduzido com o tempo e finalmente se tornar zero. Esses tipos de processos são chamados de relaxamento de magnetização [70]. O campo de pesquisa da dinâmica da magnetização está relacionado principalmente ao estudo mecanismo do amortecimento, tempo de relaxamento, torque de transferência de spin, movimento de parede de domínio, comutação magnetização e assim por diante. A ressonância ferromagnética é amplamente utilizada para estudar a dinâmica magnetização. A medição da resposta FMR não fornece apenas os valores das quantidades dinâmicas de magnetização do material, como o amortecimento e a taxa de relaxamento, mas

também informa as informações sobre as propriedades magnéticas estáticas, incluindo a indução de saturação e o campo de anisotropia [70,71].

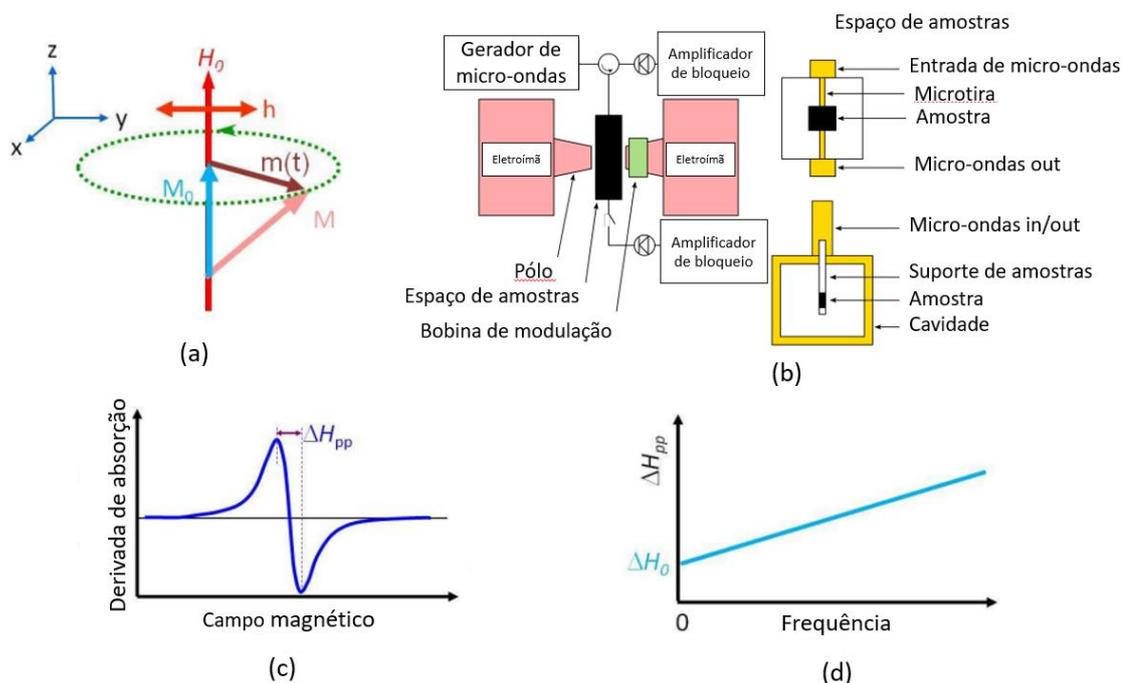
Uma das principais questões relacionadas à spintrônica, baseada em isolantes magnéticos, é a interação entre correntes de spin e precessão de magnetização. Uma corrente de spin pode influenciar a precessão de magnetização através da transferência de momento angular no isolante magnético (IM)/interface de metal normal (MN). Isso é realizado pelo espalhamento de spin interfacial ou por *spin pumping*. A técnica de FMR é o método direto para testar o amortecimento e determinar a eficiência da transferência do momento angular quantitativamente [70].

Como mencionado acima, FMR é a técnica mais típica para estudar a magnetização dinâmica. Se houver algum tipo de força motriz que supere a intensidade do amortecimento observado, como mostrado na Figura 16a, ocorrendo a magnetização sem que seu ângulo de precessão seja reduzido [70,71]. No sistema FMR, a força motriz está na forma de um campo magnético com frequência de micro-ondas, cuja direção é perpendicular ao campo magnético externo. A dinâmica de magnetização pode ser descrita pela equação de Gilbert, dada por:

$$\frac{dM}{dt} = -|\gamma|M \times \vec{H}_{ef} + \left(\frac{\alpha}{M_s}\right) M \times \frac{dM}{dt}, \quad (17)$$

sendo  $\alpha$  a constante de amortecimento e seu valor pode ser determinado por medições de FMR. Existem dois tipos de modos de varredura FMR: a varredura de campo e a varredura de frequência. O primeiro é feito em uma frequência de micro-ondas fixa com o campo magnético mudando continuamente, enquanto que este último, torna o campo magnético constante e a frequência muda. A Figura 16b mostra de forma esquemática as duas configurações experimentais utilizadas para medição de sinal FMR. Em uma, a amostra é fixada em uma cavidade acoplada indutivamente. Na outra, a amostra é fixada através de uma microtira de micro-ondas acoplada indutivamente. Ambos os sistemas funcionam banhando o material magnético em fótons de micro-ondas e medindo quanta potência de micro-ondas é perdida. Esta perda é dada, principalmente, devido à excitação de *spin flips* através da absorção de fótons de micro-ondas.

Figura 16 - (a) Representação esquemática do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.



Fonte: adaptado de [17] e [18].

A principal diferença entre os dois métodos é que a cavidade cria um campo de micro-ondas uniforme, que excita diretamente modos magnon [62]. A microfita, por outro lado, produz uma distribuição de vetores de onda dependendo das dimensões da microfita. O maior benefício relacionado ao uso da configuração com cavidade está no fato que este terá uma relação sinal-ruído maior, enquanto que o uso da configuração com microfita pode operar em uma grande faixa de frequências e excitar diferentes modo de magnon. Qualquer que seja o modo de varredura, uma vez que o campo/frequência atende à condição de ressonância, o material sob teste terá a absorção máxima de potência [70].

Segundo Franson [71], ambos os sistemas de medição fazem uso de uma configuração semelhante à Figura 16b. Um campo estático  $H$  é aplicado através de bobinas de Helmholtz ou um de ímã vetorial. As micro-ondas são direcionadas a partir de um circulador para uma cavidade ou microfita do espaço amostral. Uma bobina de modulação aplica um campo magnético variável no tempo, que permite a detecção de

bloqueio, aumentando drasticamente o sinal para o ruído. A energia de micro-ondas restante é enviada para um diodo de micro-ondas que converte as micro-ondas em uma voltagem. Este sinal de tensão é processado em um amplificador, que produz o sinal final, onde o sinal analisado será oriundo da derivada do Lorentziano original, conforme representado na Figura 16c.

A derivada de absorção, encontrada no eixo y do gráfico, consiste da derivada de primeira ordem da absorção de potência. A diferença entre o pico e a inflexão do perfil é definida como a largura de linha pico a pico. Geralmente, a largura de linha FMR aumenta com a frequência de micro-ondas. A relação entre a largura de linha de FMR e a frequência tem uma resposta linear em alguns casos, como mostrado na Figura 16d, sendo, portanto, descrito por uma equação linear:

$$\Delta H_{FMR} = \Delta H_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2\alpha}{|\gamma|} \frac{\omega}{2\pi} \quad (18)$$

A constante de amortecimento de Gilbert é proporcional à inclinação da linha reta, ou seja, uma inclinação mais acentuada indica uma constante de amortecimento maior. A discussão acima indica que as medições de FMR dependentes da frequência fornecerão os valores de amortecimento de Gilbert das amostras.

### 3.7.1.1 Frequência de ressonância em um filme fino

Segundo Franson [71], a densidade de energia livre para um filme fino não uniaxial ou de anisotropia de maior simetria é dada pela equação 19:

$$E = -\mu_0 M_i H_i + \frac{\mu_0}{2} M_i N_{ij} M_j, \quad (19)$$

sendo  $M_i$  e  $M_j$  são os componentes de magnetização;  $H_i$  são componentes do campo magnético aplicado;  $N_{ij}$  são componentes do tensor de magnetização, dado a notação de índice utilizada por conveniência. Em um filme fino, estas variáveis são dadas por:

$N_{ij} = \delta_{ij} = N_i$ ;  $N_x = 0, N_y = 0, N_z = 1$ . Dessa forma, assumindo  $H \parallel M$ , a frequência de ressonância para um filme fino é dada por:

$$\omega_r^2 = \mu_0^2 \gamma^2 [H - M \cos(2\theta)][H - M \cos^2(\theta)], \quad \forall \theta \quad (20)$$

$$\omega_r^2 = \mu_0^2 \gamma^2 [H - M]^2, \quad \theta = 0 \quad (21)$$

$$\omega_r^2 = \mu_0^2 \gamma^2 [H + M][H], \quad \theta = \pi/2 \quad (22)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a normal do filme e a magnetização. Na equação 21, sendo a magnetização é paralela à normal do filme ( $M \parallel n$ ), os campos de desmagnetização agem diretamente em oposição ao campo aplicado, dando o resultado de spin único de  $\omega_r = \gamma B$ . Já na equação 22, onde  $M \perp n$ , uma componente ( $[H]$ ) é o campo aplicado sem o termo de desmagnetização, como esperado. O outro termo ( $[H + M]$ ) é dado devido à deformação da precessão devido à anisotropia nos campos de desmagnetização gerados por essa precessão. Efetivamente, a direção da espessura comprime a precessão em uma forma elíptica. O desvio resulta em uma frequência de ressonância como mostrado.

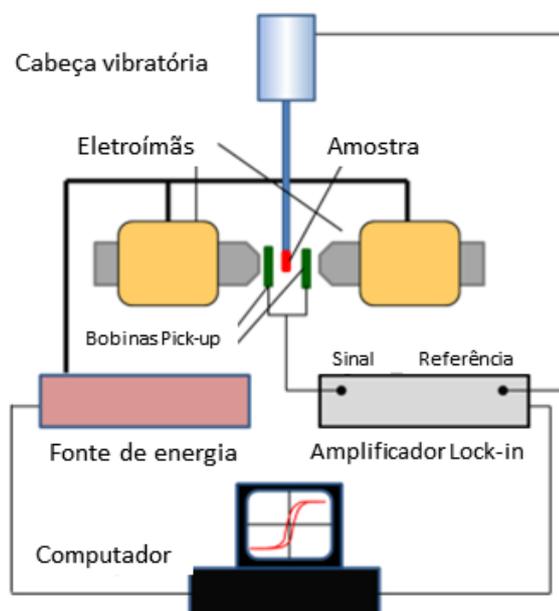
### 3.7.2 Caracterização magnética estática: magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

A análise de propriedades magnéticas, em especial, as curvas de magnetização em materiais magnéticos, se tornou essencial, tendo em vista as diferentes pesquisas e aplicações que envolve esses tipos de materiais. Entre os diferentes tipos de magnetômetros, o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) ganha destaque, devido a sua simplicidade e versatilidade. Como consequência, é um dos sistemas mais comuns para a caracterização de materiais magnéticos. O VSM não exige o uso de elementos criogênicos, como dispositivos supercondutores de interferência quântica (SQUIDS). Além do comportamento de magnetização da amostra, outros parâmetros de interesse podem ser determinados, como por exemplo, a coercividade magnética.

Comercialmente, existe um grande número de modelos disponíveis, que podem atingir uma sensibilidade na unidade de emu, com controle da variação de

temperatura. Embora não seja uma resolução necessária para análise da maioria dos materiais, se faz importante quando se trata do estudo de filmes finos [91]. A Figura 17 representa de forma esquemática a configuração do VSM clássico. De forma geral, a análise é realizada a partir de uma vibração vertical no cabeçote (geralmente entre 50 e 100 Hz em uma amplitude fixa, geralmente entre 1 e 3 Nm), encontrado na parte superior do sistema. A amostra é montada sobre uma haste conectada a este cabeçote, que mantém a amostra em sua extremidade inferior. Um eletroímã é colocado para criar um campo magnético horizontal no espaço amostral, cujo funcionamento possui conformidade com a Lei de Indução de Faraday. Isto porque um campo eletromagnético é produzido conforme a amostra magnetizada se movimenta através das bobinas pick-up [92]. Se tratando de um material magnético, tem os domínios magnéticos ou os spins individuais alinhados com o campo [80].

Figura 17- Esquema da configuração do VSM clássico.



Fonte: adaptado de [19].

As bobinas pick-up são colocadas entre os polos dos eletroímãs e a amostra e são consideradas como ponto crítico na fabricação dos equipamentos de VSM. Isto porque sua configuração deve cumprir com alguns objetivos, como por exemplo:

- Maximizar o sinal induzido, a fim de melhorar a sensibilidade do equipamento;
- Reduzir o ruído, especialmente aquele associado a flutuações do campo magnético aplicado, para aumentar a relação sinal-ruído;
- Minimizar o volume, para permitir fechar o gap, quando um eletroímã é usado, para obter maior e mais campos magnéticos uniformes no espaço amostral.

Além disso, estas são projetadas para aumentar a sensibilidade independentemente da geometria da amostra e são planas, permitindo assim para reduzir a distância entre os polos dos eletroímãs e conseqüentemente, alcançando campos magnéticos maiores na amostra espaço. O sinal detectado nas bobinas é transmitido através de um cabo coaxial para um amplificador lock-in sintonizado na frequência da vibração da amostra. O sistema é controlado por um computador que permite variar o campo magnético criado pelo eletroímã, sendo medido o sinal induzido nas bobinas pick-up. Desta forma, as curvas de magnetização podem ser registradas em temperatura ambiente.

Segundo Lopez-Dominguez et al. [91], a fonte de campo magnético do VSM deve cumprir dois requisitos:

1. O campo magnético deve ser suficiente para saturar as amostras estudadas. Caso contrário, serão obtidos laços menores que não são representativos do material e podem levar a resultados errôneos sobre as propriedades magnéticas do material;
2. O campo magnético deve ser uniforme no espaço amostral (incluindo o espaço de vibração). Caso contrário, gradientes de campo induzirão forças que podem alterar a vibração levando a resultados errôneos. Além disso, campos não homogêneos podem levar a valores falsos do campo aplicado e, conseqüentemente, curvas de magnetização distorcidas.

Os eletroímãs permitem alcançar campos magnéticos maiores do que bobinas, mas a uniformidade espacial é limitada a uma pequena região. Esta região será dependente não somente do eletroímã, mas também na distância dos polos e nas faces. Um ponto importante está no fato que o eletroímã precisa garantir a produção

de um campo uniforme no espaço amostral, sendo um critério de escolha para o mesmo em um caso de montagem experimental.

Ainda segundo Lopez-Dominguez et al. [91], as bobinas produzem campos menores que os eletroímãs, mas, com uma configuração apropriada, fornecem melhor uniformidade de campo do que os eletroímãs. Assim, para materiais magnéticos moles, que requerem baixo campo magnético para saturar, os eletroímãs podem ser substituídos por bobinas para melhoria da uniformidade do campo. Dessa forma, as bobinas são desenvolvidas de forma a se garantir uma resposta linear ao longo do comprimento da vibração.

## 3.8 TÉCNICAS DE NANOLITOGRAFIA

### 3.8.1 Litografia por feixe de elétrons (EBL)

A litografia óptica é um dos processos de litografia mais frequentemente utilizados, em variados setores de aplicação, em especial, na indústria de circuitos integrados (IC). A técnica consiste na utilização de luz de vários comprimentos de onda, irradiada sobre uma máscara fotossensível para criação de padrões específicos. Com o passar dos anos, o tamanho dos componentes dos dispositivos em geral, ficou cada vez menor, sendo necessário o acompanhamento evolutivo das técnicas de produção utilizadas. No entanto, apesar do progresso da técnica nas duas últimas décadas na capacidade produtiva em termos de escalas, os limites de difração continuaram sendo um obstáculo [93,94]. A técnica é incapaz de produzir recursos abaixo de 50 nm [94]. Como solução, outras técnicas de nanolitografia foram desenvolvidas, estando entre elas litografia ultravioleta, litografia de nanoimpressão, litografia de raios X, litografia de feixe de fótons, litografia por feixe de elétrons (EBL) e litografia por feixe de íons (IBL). Aspectos sobre esta última técnica serão tratados posteriormente.

De fato, cada uma delas possuem fatores limitantes que dificultam o resultado final de suas produções, como o material do substrato, o tipo de resina e os respectivos processos de fabricação. Contudo, segundo Gangnaik *et al.* [94], a EBL é a técnica mais utilizada quando o intuito é fabricar padrões com dimensões na faixa

de 10-20 nm. Isto porque esta técnica consiste basicamente na irradiação de um feixe de elétrons focalizado em uma superfície coberta com uma resina eletrossensível, que é fisicamente ou quimicamente modificada pela energia depositada pelo feixe de elétrons [88]. Dessa forma, fenômenos intramoleculares definem as características da camada polimérica. No entanto, diferentemente da fotolitografia, a litografia por feixe de elétrons não necessita de uma máscara. A gravação é feita de forma direta sobre a resina, onde o desenho da estrutura é construído previamente em ferramenta dedicada de CAD (Computer Aided Design) [39,40]. Além disso, já que o feixe pode ser ajustado a tamanhos muito pequenos (faixa de 1-2 nm), os problemas de difração não interferem na padronização [94]. É uma técnica considerada de alta confiabilidade no processamento, flexibilidade na replicação de padrões, precisão no alinhamento e posicionamento do feixe [38,39].

A EBL é realizada a partir de uma interface anexada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). O feixe de elétrons, convencionalmente utilizado na varredura das amostras para obtenção de imagens de alta resolução, tem sua deflexão e interação controlada, para obtenção da gravação previamente projetada [40,88]. As especificações do MEV, condições ambientais, material da resina, solução reveladora e parâmetros de exposição, determinam o desempenho do processo litográfico [88,94]. Em escalas nanométricas, o material da resina utilizada passa a desempenhar um papel crucial nas dimensões desejadas. Como discutido na subseção 3.5.3, o MEV tem como principais componentes: a fonte dos elétrons, as lentes objetivas e a unidade de deflexão do feixe, como mostrado na Figura 11.

O contraste (ou resolução) e a sensibilidade da resina, por sua vez, tem impacto no processo litográfico [40,88,94]. O contraste consiste de uma propriedade da resina para diferenciação entre as áreas expostas e não expostas. É determinada pela combinação de quatro fatores: deslocamento dos elétrons em relação a resina, dispersão de elétrons secundários na camada da resina, radiação espalhada devido a colisões com o substrato e estrutura molecular da resina [88]. Já a sensibilidade, é a propriedade que define a extensão de alterações da resina [94]. Estas são consideradas como principais fatores de caracterização de uma resina, e são dependentes da energia resultante do feixe de elétrons [88,94]. Os sistemas EBL, quando em MEV dedicado, são projetados para trabalhar com tensões de 25 a 100

KeV. Segundo Gangnaik *et al.* [94], qualquer que seja o material da resina, a utilização de tensões mais altas provocam a diminuição da sensibilidade da resina e, em contrapartida, seu contraste é melhorado. Isto porque os elétrons de baixa velocidade interagem mais facilmente com os sólidos, o que favorece a exposição da resina. Desta forma, pode-se dizer que as resinas são mais sensíveis a elétrons de baixa energia, bem como o grau de exposição dependerá da estrutura química da resina.

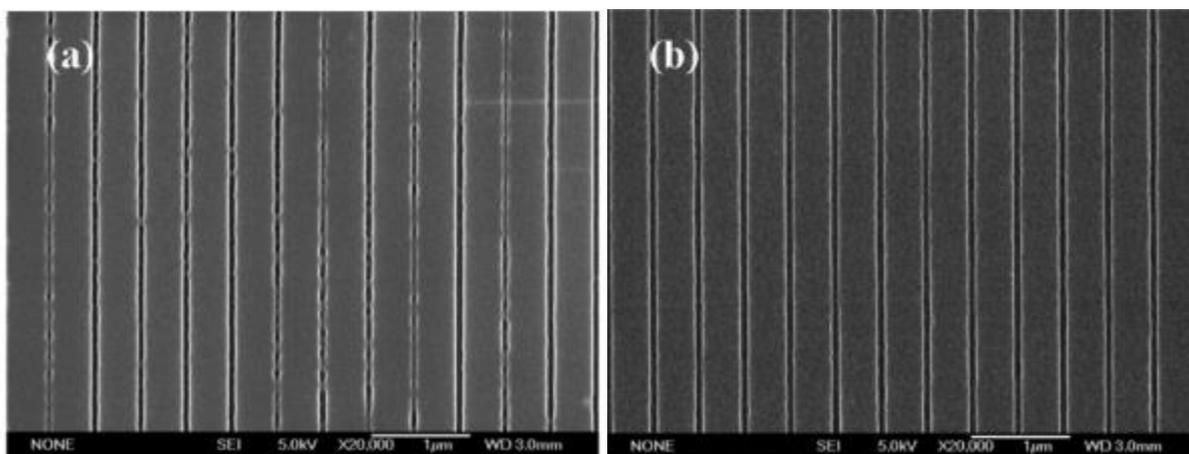
No geral, as resinas são feitas de materiais poliméricos orgânicos ou inorgânicos que podem ser depositados na maioria das superfícies que estão sujeitas a padronização. Elas consistem de finas camadas variando de 20 nm até 1  $\mu\text{m}$ , depositadas por rotação sobre o substrato. Segundo Zhang *et al.* [40], quanto menor a espessura e maior o contraste da resina, maior resolução e precisão o processo EBL terá. A resina é identificada como positiva quando após o processo, a porção irradiada pelo feixe é eliminada. Quando, por sua vez, esta porção persiste, é chamada de resina negativa [88,94]. Com o passar dos anos, diferentes resinas foram formuladas com o intuito de melhorar as propriedades do processo. Entre as resinas tradicionais estão a polimetilmetacrilato (PMMA), a ZEP e a hidrogênio silsesquioxano (HSQ) [94,95]. Entretanto, a PMMA é a mais amplamente utilizada: uma resina positiva, com bom equilíbrio de sensibilidade, resolução e aspereza [88,95].

Além do contraste e da sensibilidade, existem outros fatores, entre eles: o solvente revelador, o tempo de processo e a temperatura [38,94]. Estes fatores devem ser manipulados de forma que haja um equilíbrio entre eles, já que um tem interferência no outro de forma direta. O solvente revelador é responsável pela separação entre a resina e a superfície do substrato não exposta. Também apresenta interferência no equilíbrio das propriedades de sensibilidade e resolução da resina. Gangnaik *et al.* [94] dá como exemplo o comparativo entre o uso de uma solução reveladora composta de álcool isopropílico e metil isobutil cetona, na proporção de 3:1, e o uso de álcool isopropílico puro sobre resina PMMA.

O padrão em PMMA exibiu uma maior sensibilidade com o uso da primeira solução em todos os períodos de tempo, além de uma menor rugosidade na superfície exposta. Em contrapartida, o contraste foi maior para PMMA revelado com o uso de álcool isopropílico puro. O impacto destes fatores pode ser visualizado nas imagens de MEV exibidas pelo autor (Figura 18). A temperatura também pode afetar o

desempenho litográfico de uma resina. A positiva, quando submetida a uma solução reveladora com temperaturas mais baixas, têm a tendência de ter a resolução melhorada e a sensibilidade afetada de forma negativa. Em temperaturas mais altas (~50°C), por sua vez, o efeito oposto é observado. Isto porque temperaturas mais altas tendem a ter maior eficácia na dissolução de moléculas resistentes [94].

Figura 18 - Imagens de MEV de matrizes em linha em resina PMMA. Em (a), resina exposta a solução reveladora composta por álcool isopropílico e metil isobutil cetona, na proporção de 3:1, apresentando maior sensibilidade. Em (b), exposição da resina ao álcool isopropílico puro, apresentando melhor contraste.



Fonte: Chrisey *et al.* [43].

Graças ao progresso resultante do desenvolvimento da coluna de elétrons do MEV, melhorias no sistema de vácuo e a integração de suportes motorizados, permitiram grandes avanços no processo EBL e consequentes funcionalidades e aplicações. No geral, tem ampla aplicação na fabricação de máscaras, fabricação de estruturas específicas, pesquisa e desenvolvimento de aplicações científicas fundamentais [88]. Sem dúvidas, o uso assistido por computador facilita não só o controle do processo de litografia, como também dos parâmetros do MEV.

O uso de *softwares* para projeto de nanoestruturas, tornou o processo mais simples, uma vez que um número ilimitado de padrões pode ser criado e modificado, com facilidade e rapidez [88,94]. Este ponto pode ser considerado um grande diferencial da técnica, quando comparada a processos de litografia com máscaras. O feixe grava diretamente o padrão de forma sequencial, expondo ponto por ponto em

um tempo ou um pixel por intervalo [94]. De fato, a versatilidade e características específicas da técnica de EBL, abre um campo de novas possibilidades, gerando assim, progresso científico e tecnológico.

### **3.8.2 Microscópio FIB e a Litografia por feixe de íons (IBL)**

Com pioneira aplicação no desenvolvimento de semicondutores, o FIB tem tido amplo crescimento no campo da ciência de materiais. Isto graças a grande versatilidade do equipamento na preparação de espécimes e análises associadas a outros dispositivos analíticos, como por exemplo, o microscópio eletrônico de tunelamento (*tunnelling electron microscope*) e a espectroscopia de massa de íons secundários (*secondary ion mass spectroscopy* - SIMS) [96]. Além disso, sua alta resolução e precisão posicional, acrescido da disponibilidade de sistemas de feixe duplo e integração do feixe de elétrons para imagens *in-situ* com microscópio eletrônico de varredura (*scanning electron microscope* - SEM), oferecem recursos aprimorados. Dessa forma, o preparo de espécimes considerados de extrema dificuldade, é facilitado [37,96].

De forma geral, o FIB tem tido ampla utilização no estudo de resultados de processamento, envolvendo, por exemplo, a inspeção de tecnologia de microssistemas, a metrologia e a análise de falha. Outro campo de atuação está no uso do FIB como uma ferramenta para microusinagem sem máscara, utilizando técnicas subtrativas (corrosão) e aditivas (deposição), permitindo assim, a fabricação de estruturas tridimensionais [37,97]. A indústria de semicondutores, em particular, tem o FIB como um de seus pilares de desenvolvimento, graças à possibilidade de execução de processos de litografia, reparo de fotomáscara, análise e preparação de amostras, modificação de circuitos e diagnóstico de falhas [37]. Estes processos são possíveis a partir da realização de procedimentos, como fresagem localizada e deposição de condutores e isoladores com alta precisão [97].

A tecnologia do FIB, em sua forma mais básica, é constituída de uma fonte iônica de metal líquido, que produz um feixe de íons de Gálio, de energias numa faixa entre 25 e 50 keV e correntes variando entre 1 pA e 10 nA [37,96,97]. Entre os

principais componentes de sua arquitetura estão: o sistema de vácuo, a câmara de trabalho, os detectores, a fonte de íons de metal líquido (*liquid metal ion source* - LMIS) e a coluna de íons [37,97]. O sistema de bombas de vácuo desempenha importantes papéis no funcionamento do FIB. Sem ele, não seria possível fazer uso do feixe de íons para análise. Um sistema característico de FIB, pode conter três focos de bombeamento de vácuo: i) para troca de amostra, ii) detectores e iii) fonte de íons.

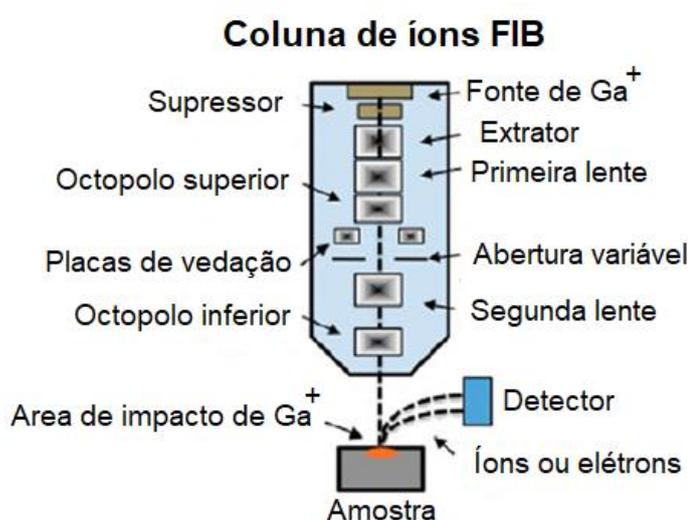
A câmara de trabalho é mantida à vácuo numa faixa, em geral, de  $10^{-7}$  mbar em condições de operação [97]. A LMIS, por sua vez, é responsável pelo fornecimento de um feixe de íons focalizado onde, a partir dele, se faz possível a remoção do material em alta resolução lateral, com tamanhos na faixa entre 2 nm e 5 nm [37,96]. O gálio é a fonte mais comumente utilizada devido ao seu baixo ponto de ebulição ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ), baixa volatilidade e pressão de vapor, além de apresentar baixas difusão de energia e energia livre de superfície, o que o caracteriza um bom emissor [37,96,97]. Entretanto, outros gases podem ser utilizados para gravação em materiais específicos [37].

A coluna de íons, possui grande semelhança com a encontrada nos microscópios eletrônicos de varredura (MEV), em termos de estrutura, tendo como principal diferença o uso de feixe de íons em vez de elétrons. O feixe de íons é gerado a partir da LMIS, quando aplicado um campo elétrico alto. Os íons energéticos, por tensão eletrostática (típica de 7000 V), são encaminhados ao longo da coluna formando um feixe estreito e cilíndrico, direcionado para o substrato [96,97]. A abertura spray faz o primeiro refinamento do feixe, que posteriormente é condensado na primeira lente eletrostática. O octopolo superior tem por função realizar o ajuste do astigmatismo do feixe [97]. Durante o processo de ionização, há uma perda de elétrons por parte do metal líquido, obtendo assim íons positivos. Assim, sendo partículas carregadas, podem ser aceleradas, focadas e controladas por campos eletrostáticos, ganhando assim diversidade em aplicações.

A partir do uso do mecanismo de abertura variável, a corrente do feixe pode ser variada, o que permite que sejam utilizados para obtenção de imagens de alta resolução ou para indução de efeitos de pulverização catódica [37,97]. Desta forma, quanto mais alta a tensão de aceleração utilizada, maior será a aceleração dos íons contra a amostra e, conseqüentemente, maior a energia transmitida. A extinção do

feixe pode ser conseguida a partir do acionamento do defletor e abertura de extinção, acionados a partir de configuração definida pelo usuário. O octopolo inferior é utilizado para realização de varredura do feixe sobre a amostra. A segunda lente eletrostática é utilizada para focalização em ponto fino, obtendo uma resolução ainda maior, na faixa de 10 nm [97]. A Figura 19 traz uma representação esquemática da estrutura da coluna de íons, contendo os principais componentes anteriormente mencionados, que refletem o princípio de funcionamento do FIB.

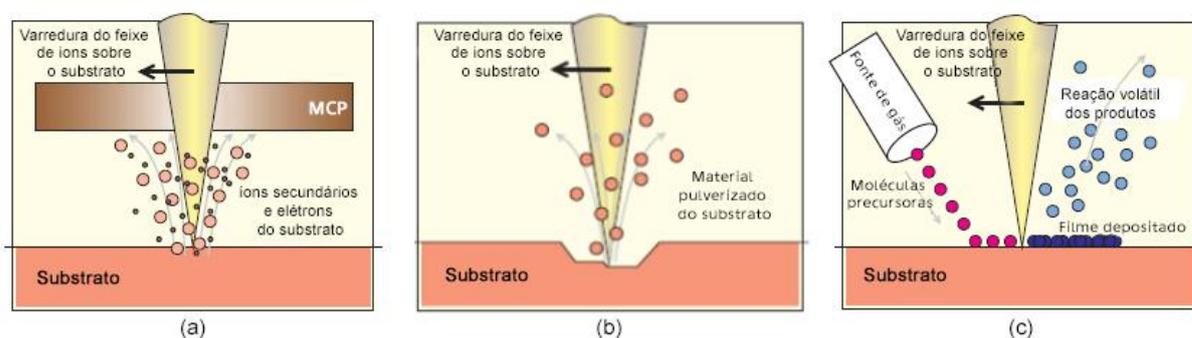
Figura 19 - Esquema da coluna de íons do FIB e seus componentes.



De fato, em termos de aplicações, pode-se dizer que a parte crucial inserida no princípio de funcionamento do FIB, está na interação dos íons com a superfície [37,97]. Quando os íons energéticos atingem a superfície da amostra, sendo esta sólida, perdem energia para seus elétrons e átomos. Neste contexto, quatro efeitos físicos importantes podem ocorrer: i) emissão partículas secundárias (átomos neutros, íons e elétrons), responsável pela obtenção de imagens, quando coletados por um detector polarizado, a placa multicanal (MCP); ii) pulverização catódica (ou *sputtering*) do substrato (já mencionado anteriormente), utilizado para processos de nanousinagem /microfabricação; iii) deslocamento de átomos no sólido (dano induzido) e iv) emissão de fônons (aquecimento).

Os efeitos (i) e (ii) estão representados esquematicamente nas figuras 20a e 20b, respectivamente. Além destes efeitos, vale ressaltar que processos de deposição também podem ser explorados, uma vez que interações químicas tem como parte de seu processo a quebra de ligações químicas, ocasionando a dissociação de moléculas [97]. Isto é possível quando há a combinação do FIB com uma fonte de gás contendo os precursores químicos para deposição de materiais ou mesmo para reforço, como mostrado no esquema da Figura 20c. O processo de deposição com FIB tem comum emprego na deposição de condutores e isolantes em circuitos integrados, bem como no reparo de máscaras de litografia, fabricação de estruturas tridimensionais e preparo de amostras para o microscópio eletrônico de transmissão (MET) e análise de seção transversal [37].

Figura 20 - Princípio de funcionamento do FIB e seus efeitos: em (a) emissão partículas secundárias e em (b) pulverização catódica (ou sputtering) do substrato. Em (c), processo de deposição realizado no FIB.



Fonte: adaptado [84].

Em termos de pulverização catódica, Ali *et al* [96] ressalta que a resolução final deste efeito tem interferência direta de fatores instrumentais, como função de transferência de contraste e interações coulômbicas de íons dentro do feixe. Estes, determinam o diâmetro da sonda, que pode atingir tamanhos na faixa de 4-5 nm, com propagação lateral de 2-3 nm. Quando utilizada para remoção de material, são muitas as possíveis aplicações no campo da microengenharia. Utilizando de uma alta corrente de feixe de íons, a remoção de material é realizada por pulverização física.

Ao escanear a amostra, o feixe pode gravar uma forma específica segundo programação prévia [37,97].

Ali *et al* [96] faz uma revisão de possíveis e importantes aplicações envolvendo a pulverização catódica do FIB, entre elas: a obtenção de microestrutura de alta resolução, como microfuros, utilizados no estudo de microfluídicos e aplicações biomédicas; elementos micro-ópticos, como micro lentes cilíndricas e cristais fotônicos; fabricação de sistemas microeletromecânicos; e, por fim, para produção em massa de micropeças através da técnica de microreplicação, se tornando uma ferramenta competitiva com as técnicas convencionalmente aplicadas para estes fins, como litografia, LIGA (acrônimo de Litografia, Galvanoplastia e Moldagem), ablação a laser e micro-EDM (Micro-electro-Discharge Machining).

A revisão de Miller *et. al.* [98], por sua vez, traz como foco diferentes métodos baseados em FIB para fabricação de espécimes de sonda atômica, com uma variedade de geometrias em regiões específicas. Reyntjens e Puers [97] tiveram como foco o uso do processo de fresagem FIB direcionada a tecnologia de microssistemas. Neste trabalho, são trazidos alguns exemplos de comum aplicação deste processo, como: abertura de túneis, canais e cantileveres, desbaste de cabeças magnetorresistivas e preparação de membrana MET. Esta última é considerada uma aplicação de grande importância da microusinagem FIB. É a partir da pulverização catódica por FIB que amostras de espessuras submicrométricas para análise de MET são fabricadas [37,96,97]. Isto porque essas amostras precisam ser finas o suficiente para que os elétrons sejam transmitidos [97]. Além disso, como mencionado anteriormente, o FIB pode ser utilizado para realização de análises a partir da associação a dispositivos analíticos. No caso da SIMS, por exemplo, quando pulverizada por íons primários, a amostra emite uma fração de partículas, que são ionizadas. Estes podem ser analisados com um espectrômetro de massa, tendo informações das camadas atômicas superiores quanto a composição elementar, isotópica e molecular [96].

Em termos de litografia, a IBL possui grandes semelhanças com a EBL. No entanto, a primeira grande diferença está no tipo de interação com o substrato para obtenção dos padrões: o feixe de íons e o feixe de elétrons de alta energia, respectivamente. Além disso, a IBL tem como vantagem uma resolução mais alta,

devido à ausência de efeitos de proximidade, mesmo com tamanhos de feixes iguais [95]. Além disso, o processo EBL é especialmente direcionado para a fabricação de padrões a partir do uso de resinas eletrosensíveis. Estas são formuladas para serem modificadas quimicamente quando expostas a elétrons de alta energia. Em contrapartida, o processo de IBL pode ser feito com ou sem resina, realizando gravação direta. Como os íons são mais pesados do que os elétrons, podem usar facilmente substratos como silício e germânio [94]. Assim, de forma geral, o processo de IBL é considerado de maior recursos, sendo possível realizar seus efeitos físicos para: criar padrões sobre resinas, modificar diretamente o substrato por mistura de íons, fabricar máscara de corrosão a partir da implantação de íons local para subsequente transferência padrão, desbaste ou depósito local com resolução abaixo de 10 nm [95].

Trazendo esta versatilidade para o campo da ciência de materiais, é notório que há grandes oportunidades de inovação tecnológica e científica. Sua capacidade de preparar seções transversais particulares, de forma específica, livre de tensões e independente de material, explica o amplo crescimento dessa tecnologia neste campo. Segundo Giannuzzi [37], a maioria das aplicações do FIB em materiais são originárias de problemas considerados de dificuldade excessiva ou sem solução, sendo então solucionados por técnicas FIB. Neste contexto, algumas aplicações ganham destaque, entre elas:

- Avaliação de materiais frágeis: como o FIB é capaz de seccionar os materiais com liberdade de tensão, imagens de seção transversal de espécime de baixa resistência mecânica, torna-se possível;
- Análise de deformação: estudo de perfil e deformação plástica torna-se possível quando a seção em análise é livre de tensões;
- Preparo de espécimes em pó: o FIB permite a seleção, corte e imagem de amostras em pó;

- Avaliação de desgaste: é possível avaliar o grau de dano induzido em materiais duros, utilizados em muitas aplicações onde a resistência ao desgaste se faz importante;
- Análise de corrosão: imagens obtidas por íons secundários FIB são adequadas para visualização de áreas delimitadas pela presença de corrosão. A combinação de imagens FIB com técnicas avançadas de MET, pode ser uma grande ferramenta, como por exemplo, em estudos de corrosão e oxidação em contorno de grão;
- Análise de superfície e rachaduras: a utilização do FIB para seccionamento de amostras, evita a inserção de danos mecânicos durante o procedimento, o que permite uma melhor avaliação de trincas e fraturas em amostras.

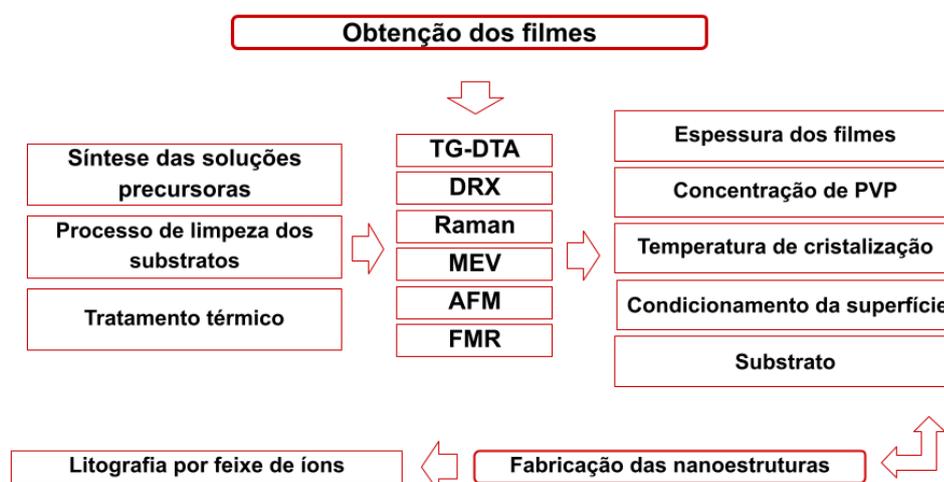
Desta forma, pode-se dizer que os métodos em FIB se estendem a uma gama de geometrias, como fitas, folhas, fibras, pós e filmes em substratos, bem como para a preparação de amostras de materiais que não são facilmente polidos química ou eletroquimicamente [37,98]. Também é possível selecionar de forma precisa, o raio do espécime, bem como do ângulo de estreitamento. Isto, através da seleção de diâmetros anulares internos, condições de foco aprimoradas, métodos de rotação e *bitmaps*. Este fato pode ser utilizado na adaptação ou maximização da extensão lateral do volume em análise, em especial na análise de instrumentos de amplo campo de visão. Os *bitmaps*, por sua vez, também podem ser utilizados para esculpir com precisão [98]. Assim, pode-se dizer que a gama de ferramentas que a tecnologia de FIB dispõe, traz grandes oportunidades para pesquisa e desenvolvimento de variados sistemas de materiais. Sendo assim necessária a aprendizagem e o reconhecimento das técnicas pelo usuário de forma a se ter pleno aproveitamento de suas capacidades.

## 4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho teve por foco inicial a obtenção de filmes de YIG de qualidade, em termos da morfologia e estrutura apresentada, sendo observada a interferência desses fatores nas propriedades magnéticas resultantes. Para tanto, inicialmente foram levados em consideração a correta síntese das soluções precursoras, para que a fase única de YIG fosse garantida; a relevância do processo de limpeza dos substratos e dos parâmetros dos ciclos de tratamento térmico determinados durante o estudo.

Para que este entendimento fosse possível, técnicas de caracterização foram utilizadas, tendo por foco um estudo comparativo para delimitação das melhores condições de fabricação dos filmes. O estudo comparativo foi realizado entre três grupos de amostras, tendo como pontos de análise a interferência dos seguintes fatores nas propriedades magnéticas: espessura dos filmes, concentração de PVP na solução precursora, temperatura de cristalização, condicionamento da superfície do substrato a partir do processo de limpeza e o próprio substrato. A partir dos resultados obtidos, os filmes de melhor qualidade puderam ser submetidos ao processo de litografia por feixe de íons (IBL) para fabricação das nanoestruturas. A Figura 21 mostra um diagrama de blocos contendo o processo de análise realizado.

Figura 21 – Diagrama de blocos contendo os critérios de análise e as técnicas de caracterização utilizadas em estudos comparativos para determinação das melhores condições para obtenção de filmes de YIG a partir do método MOD.



Fonte: a autora (2023).

#### 4.1 SÍNTESE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

Inicialmente, as soluções precursoras de 2 wt% e 5 wt% de polivinilpirrolidona (PVP) foram preparadas a partir do método MOD para obtenção dos filmes de YIG, tendo por base o procedimento descrito no trabalho de *Thi et al.* [99]. Proporções estequiométricas de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99.99% de pureza, fornecido por Sigma Aldrich Corporation) foram dissolvidos em DMF para preparo da solução base, contendo 17% em massa de precursores. A solução foi mantida sob agitação durante o período de 1h. Posteriormente, foram adicionadas as respectivas concentrações de PVP, onde ambas as soluções foram mantidas sob agitação mecânica durante 30 minutos.

#### 4.2 PROCESSO DE LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos de silício foram limpos a partir do procedimento RCA [23], descrito no Quadro 1. Após cada etapa de banho, um processo de lavagem em água deionizada deve ser realizado. Parte das amostras foram limpas com a remoção da etapa 02 para análise da influência do condicionamento da superfície no processo de espalhamento da solução precursora sobre o substrato. Este procedimento será descrito como RCA modificado durante análise dos resultados.

Quadro 1 - Processo de limpeza crítica RCA para substrato de silício, com a identificação das soluções de tratamento utilizadas, condições de processo e contaminantes removidos por etapa do processo.

Etapa	Solução de tratamento	Proporção	Banho [°C]	Tempo	Contaminantes removidos
01	$H_2SO_4/H_2O_2$	4:1	80	10 min	Orgânicos
02	$HF/H_2O$	1:10	25	30 s	Óxido nativo + condicionamento de superfície
03	$NH_4OH/H_2O_2/H_2O$	1:1:5	70	10 min	Orgânicos, alguns metais e partículas
04	$HCl/H_2O_2/H_2O$	1:1:5	70	10 min	Iônicos e vestígio de metálicos
05	Secagem de substrato com ar comprimido				

Fonte: a autora (2023).

Os substratos de GGG, por sua vez, foram limpos a partir de um processo de limpeza mais simples, consistindo de 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. Em ambos os substratos, as soluções foram depositadas nos substratos limpos em equipamento de *spin coating* em duas etapas: 700 RPM por 30s, seguido de 3000 RPM por 30s.

#### 4.3 CICLOS DE TRATAMENTO TÉRMICO

Após o período de secagem, as amostras foram submetidas a tratamento térmico, levando em consideração três ciclos: pirólise completa ( $T_1$ ), cristalização ( $T_2$ ) e resfriamento ( $T_3$ ). Os parâmetros de cada ciclo estão indicados na Quadro 2, sendo o ciclo  $T_2$  avaliado em 750°C e 850°C. O ciclo  $T_3$  foi realizado em duas etapas [101], sendo o último realizado em resfriamento lento dentro do próprio forno.

Quadro 2 - Ciclos de tratamento térmico utilizados para obtenção dos filmes de YIG.

Ciclo de tratamento	Temperatura [°C]	Taxa [°C/min]	Tempo de permanência [h]
<b>Pirólise (<math>T_1</math>)</b>	500	1	2
<b>Cristalização (<math>T_2</math>)</b>	750	2	2
	850		
<b>Resfriamento (<math>T_3</math>)</b>	500	1	3
	25	Resfriamento natural dentro do forno.	

Fonte: a autora (2023).

#### 4.4 PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES: GRUPOS DE ANÁLISE

Três grupos de filmes de YIG foram fabricados sobre substrato de Si, tendo por objetivo a obtenção das condições ideais de fabricação com a utilização da solução precursora MOD. Além deste, os dois primeiros grupos de amostras, em especial, tiveram por fim a obtenção de filmes com diferentes espessuras para avaliação das respectivas propriedades estruturais e magnéticas. Isto, tendo em vista o processo de preparação e o envelhecimento da solução precursora. Para este último ponto, tomou-

se como base os estudos preliminares realizados por Assis [102], onde os melhores resultados foram obtidos tendo a solução dois dias de envelhecimento.

O primeiro grupo consistiu de quatro filmes preparados com  $n+1$  deposições, sendo  $n$  o número de camadas já depositadas previamente. A cada processo de deposição em *spin coating*, o filme foi mantido na estufa à 40°C, durante uma hora, para remoção de solvente residual. Finalizado o procedimento de deposição/secagem, os filmes foram tratados termicamente em mufla, utilizando os parâmetros dos ciclos de tratamento descritos na subseção 4.3. Para segundo grupo de amostras, o mesmo procedimento foi seguido, porém tendo como diferença principal a intercalação dos processos de deposição com processos de tratamento térmico.

As soluções precursoras com 0%, 5% e 20% de PVP em massa foram analisadas por termogravimetria em um analisador térmico simultâneo (TGA/DTA) da marca Shimadzu, modelo "DTG-60H", com taxa de 10°C/min, com aquecimento até 1000°C, em atmosfera de ar. O intuito de tal análise está no entendimento da interferência da concentração de PVP nos ciclos de tratamento térmico a serem realizados. Diante dos resultados observados nas curvas de TG-DTA das soluções precursoras preparadas, a solução precursora com 5% de PVP e o uso da temperatura de 850°C no ciclo de cristalização, foram utilizados para ambos os grupos.

Para a confecção do terceiro grupo de amostras, por sua vez, tomou-se por base os resultados obtidos pelos dois primeiros grupos de amostras descritos, tendo como enfoque um estudo comparativo entre filmes obtidos pelas soluções precursoras de 2% e 5% de PVP, tratados com diferentes temperaturas de cristalização (750°C e 850°C). Estes, obtidos com apenas uma camada de deposição das soluções com trinta dias de envelhecimento. O processo de secagem também foi modificado, sendo este realizado em dessecador por vinte e quatro horas, após o processo de deposição. Todos os demais procedimentos foram mantidos segundo descrição previa. Também foi analisada a interferência do processo de limpeza da superfície do silício na qualidade dos filmes, sendo utilizados os processos RCA e RCA modificado, conforme descrito na subseção 4.2. Também foram fabricados filmes de YIG sobre substrato de granada de gadolínio e gálio (GGG), utilizando a solução e parâmetros de tratamento que forneceram melhores resultados pelo grupo três. Comparado a este grupo, a

única divergência no processo de preparo está no processo de limpeza do substrato, conforme descrito anteriormente.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MAGNÉTICA DOS FILMES

Os filmes tiveram a estrutura cristalográfica analisada por difração de raios X (DRX) com detector de ângulo rasante, em difratômetro de raios X da marca Rigaku, de modelo “SmartLab”, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ). Foi utilizado um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $25^\circ - 60^\circ$ , com passo de  $0.03^\circ$  e taxa de aquisição de 1s. Os padrões foram analisados a partir do software X’pert HighScore Plus e comparados com as fichas cristalográficas contidas na biblioteca eletrônica PDF2 para identificação da fase correspondente. O tamanho de grão foi calculado utilizando a equação de Scherrer dada por:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda\beta}{\cos\theta}, \quad (23)$$

onde  $D_{hkl}$  é o tamanho do grão, em nm;  $K$  é o fator de forma;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;  $\beta$  é a largura meia altura do pico de difração; e  $\theta$  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:

$$d = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (24)$$

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. Espectros Raman também foram adquiridos para avaliação da estrutura cristalina dos filmes em um espectrômetro Horiba modelo iHR320 com excitação em 671 nm e potência de 40 mW.

A morfologia da superfície e das partículas que compõem os filmes foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo “Auriga”. Os ângulos de contato entre a solução precursora e os substratos foram

medidos em uma montagem construída em laboratório, constituída de uma caixa para fotos com luz, modelo Sagaro, e um microscópio digital da marca Brastoy conectado a um computador. As imagens obtidas tiveram o ângulo de contato analisado pelo *software ImageJ*. A morfologia da superfície também foi analisada por microscopia de força atômica, em um microscópio modelo AIST-NT “SmartSPM”, utilizando modo não-contato.

As imagens de AFM passaram por tratamento de imagem utilizando o *software Gwyddion 2.58* para avaliar o perfil de rugosidade das amostras. As propriedades magnéticas dos filmes foram analisadas por espectro de ressonância ferromagnética (FMR) em modo campo, com frequência fixa de 9,5 GHz; e em modo frequência, com campo fixo de 350 mT. Ambos os equipamentos pertencentes ao grupo de nanomagnetismo do departamento de física da UFPE. A constante de amortecimento de Gilbert ( $\alpha$ ) pôde ser obtida a partir da equação 18, situada na subseção 3.6.1.

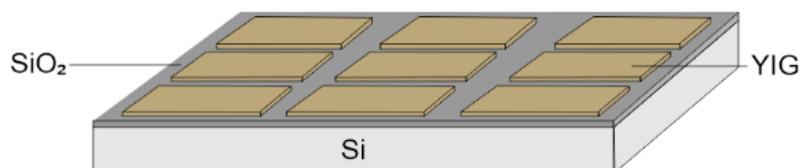
#### 4.6 FABRICAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS

Arranjos de nanopilares circulares e quadrados, ocios e não ocios, foram construídos por nanousinagem, através do efeito de pulverização catódica, utilizando técnica de IBL sobre os filmes de YIG fabricados. Para isso, foi utilizado um canhão FIB acoplado ao MEV de marca Zeiss, modelo “Auriga”. Os projetos dos arranjos de  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$  foram construídos utilizando o *software Atlas 5*, da Zeiss, tendo, ambas as geometrias, largura externa de 500 nm e largura interna de 200 nm, quando ocios. Os nanopilares possuíam distância centro a centro de  $1 \mu\text{m}$  e profundidade de corte de  $0,5 \mu\text{m}$ .

Nanoestruturas circulares, quadradas, retangulares e guias, litografadas a partir do processo EBL, ficaram como perspectivas no escopo do projeto que envolve este trabalho. A Figura 22 mostra um exemplo esquemático de uma matriz de nanoestruturas retangulares de YIG, em interface com a camada de óxido nativo do substrato de silício (100). Para obtenção destas nanoestruturas, é esperado utilizar o procedimento descrito por Nascimento [103]. Inicialmente, um projeto das nanoestruturas será realizado, com a respectiva projeção na superfície dos filmes em

software CAD. Sequencialmente, o processo de litografia consiste basicamente das seguintes etapas: i) limpeza da superfície, ii) deposição de resina, iii) litografia eletrônica e iv) revelação e banho da resina.

Figura 22 - Nanoestruturas retangulares litografadas por EBL sobre filme de YIG previamente fabricado, em interface com a camada de óxido nativo do substrato de silício.



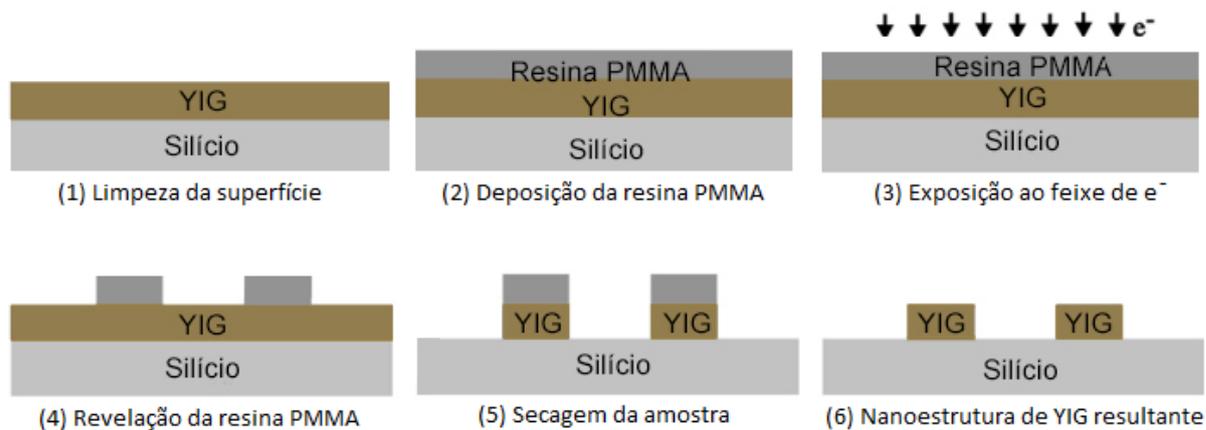
Fonte: a autora (2023).

A limpeza da superfície tem por objetivo a retirada de contaminantes orgânicos para melhor adesão da resina à superfície. É esperada a utilização da resina positiva PMMA, depositada por processo de *spin coating*, com a devida determinação dos parâmetros de deposição, bem como o solvente e a proporção deste em relação à resina. A amostra é então submetida ao aquecimento em chapa aquecedora para remoção do solvente. Posteriormente, pode ser fixada em um suporte e introduzida na câmara do microscópio.

Os parâmetros operacionais do MEV, como *spotsize*, abertura da objetiva, distância Z e tensão de aceleração, são configurados. Dessa forma, o processo de litografia eletrônica pode ser realizado, sendo a resina eletrossensível exposta ao feixe de elétrons. Ao fim do processo, a amostra pode ser removida da câmara e ser submetida ao banho em solução reveladora (de desenvolvimento) e, posteriormente, seca. A Figura 23, mostra as etapas do processo de fabricação das nanoestruturas por litografia eletrônica de forma esquemática.

As nanoestruturas híbridas, obtidas a partir da combinação das técnicas de IBL e EBL, terão as propriedades magnéticas analisadas. A Figura 24 representa um esquema de estudo da propagação de ondas de spin em uma guia de YIG litografada por EBL e antenas de Pt litografadas por IBL. As antenas servem como gerador e receptor, respectivamente, de ondas de spin. As ondas de spin que fluem sobre a guia, são geradas a partir de um campo magnético alternado  $H$  criado pelo fluxo de

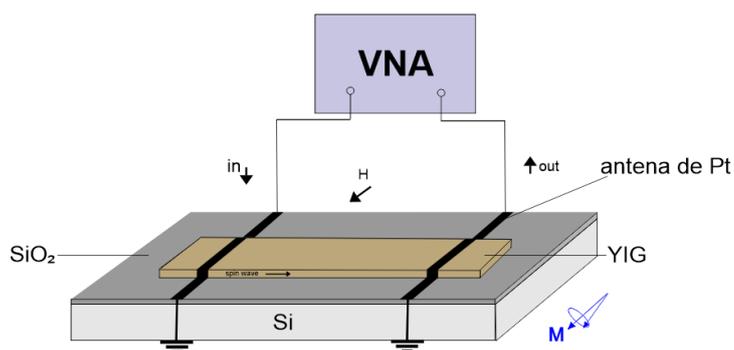
Figura 23 - Esquema das etapas do processo básico de EBL a ser realizado sobre os filmes de YIG, utilizando a resina PMMA.



Fonte: a autora (2023).

corrente de micro-ondas na antena de emissão. A antena de recepção, por sua vez, detecta o sinal da corrente induzida pelas ondas de spin produzidas. A medição é realizada a partir de um analisador de rede vetorial (VNA - *vector network analyser*), conforme representado na respectiva figura.

Figura 24 - Esquema de estudo da propagação de ondas de superfície magnetoestáticas (MSSW - magnetostatic surface waves) em uma guia de YIG litografada por EBL e antenas de Pt litografadas por IBL.



Fonte: a autora (2023).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS MOD

Sabendo que as propriedades magnéticas são essencialmente dependentes, não somente do material, mas da cristalinidade e morfologia dos filmes [104], buscou-se a melhoria dos processos de deposição e tratamento térmico para melhoria destes aspectos. Isto porque, pode-se dizer que, de maneira geral, estes são os pontos de maior interferência nos resultados almejados. Diante dos melhores resultados obtidos para o método sol-gel, os parâmetros das variáveis de tratamento térmico e secagem puderam ser então fixados, porém sendo testadas agora para um outro processo de síntese químico: o método MOD.

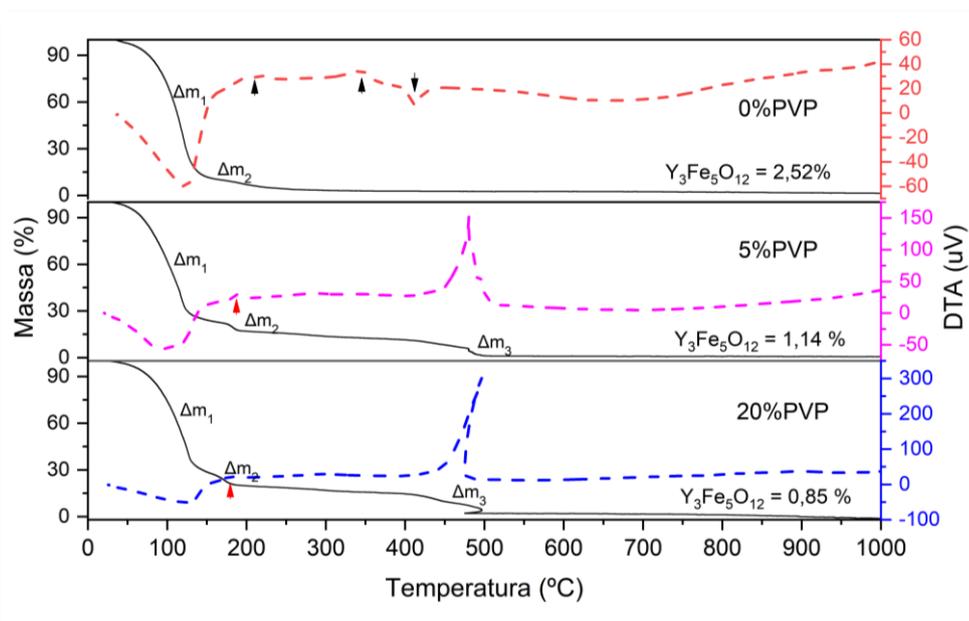
Assim, as soluções precursoras foram sintetizadas a base de ítrio e ferro para posterior mistura estequiométrica para formação da fase YIG na proporção de 3:5, respectivamente. Para isto, a metodologia de síntese descrita no trabalho de Thi *et. al.* [99], foi tomada como base, tendo em vista os resultados promissores apresentados. No entanto, em termos do processo de síntese, um ponto crucial não fica claro na execução desta metodologia: a concentração do PVP na solução. Os autores realizam um estudo das propriedades estruturais e magnéticas de filmes de YIG sobre substrato de Si, obtidos a partir de soluções com diferentes quantidades de massas de PVP (0,5, 1 e 1,5 g, especificamente). Isto, sem deixar claro a massa molecular do reagente utilizado, nem tampouco, do volume de solução preparada, trazendo a impossibilidade da igualitária reprodução.

Neste procedimento, o PVP age como um aditivo orgânico [33], tendo como papel crucial o ajuste da viscosidade da solução precursora, bem como um agente de complexação juntamente ao solvente, o DMF. O ajuste da viscosidade da solução precursora, em especial, se faz importante e necessário, tendo em vista a melhoria no processo de espalhamento da solução sobre o substrato durante o processo de deposição utilizado, o *spin coating*. Além disso, somente a temperatura de cristalização utilizada é descrita pelos autores, ignorando os demais ciclos de tratamento térmico (pirólise e resfriamento), além de não deixar claro os demais parâmetros de tratamento, como tempo de patamar e taxas de aquecimento e

resfriamento. Como frequentemente observado na literatura, o tempo de patamar e as taxas de aquecimento/resfriamento são essenciais para o resultado final dos filmes fabricados. Isto, tendo em vista não só a qualidade destes, como também na obtenção da fase cristalográfica em objetivo. Dessa forma, um estudo do comportamento térmico da solução precursora MOD em função da concentração de PVP existente, foi realizado.

A Figura 25 apresenta as curvas termogravimétricas TG-DTA para três soluções MOD, com diferentes concentrações de PVP em massa: 0%, 5% e 20%. A curva de TG da solução 0%PVP, apresentou uma perda de massa  $\Delta m_1$  de ~81,4%, equivalente a evaporação do solvente DMF (temperatura de ebulição de 153°C) e da água de constituição dos nitratos precursores, que são hidratados. Este resultado indica um adequado preparo da solução base, em termos da estequiometria dos precursores de Fe e Y, tendo sido planejado conter a composição de 17% em massa. Esta degradação está relacionada ao processo endotérmico presente na curva de DTA, representado por um amplo pico em ~122,5°C. É perceptível que este mesmo pico é apresentado nas demais soluções, tendo a amplitude decrescida conforme o aumento da concentração do PVP. Este fato se dá pelo menor quantitativo em massa de solvente presente na solução, sendo  $\Delta m_1$  de ~70,53% e ~65,71% para as soluções de 5%PVP e 20%PVP, respectivamente.

Figura 25 - Curvas de TGA-DTA características para as soluções MOD com 0, 5 e 20% em massa de PVP, analisadas entre 27°C e 1000°C.



Fonte: a autora (2023).

Na curva de DTA da solução base, é possível observar que, na faixa de temperaturas entre  $\sim 172^{\circ}\text{C}$  e  $384^{\circ}\text{C}$ , há processos exotérmicos ocorrentes, cujos picos possuem pouca amplitude com (sinalização com setas pretas na Figura 25). Isto, sem correspondência de degradação de massa em sua respectiva curva de TGA. No entanto, é possível observar que Hosseinzadeh *et al.* [33] faz relação desta faixa de temperatura com possível pirólise de componentes metal-orgânicos, em especial, a base de ferro. Da mesma maneira, um outro pico de baixa amplitude, agora de um processo endotérmico, pode ser identificado sem correspondência de degradação de massa em  $\sim 414^{\circ}\text{C}$ . A pouca definição desses picos e de outros, importantes para o entendimento do comportamento térmico das soluções aqui estudadas, pode estar correlacionada a taxa de aquecimento utilizada durante a análise ou mesmo por fatores instrumentais.

Com relação à taxa de aquecimento utilizada, conforme mencionado anteriormente, quando elevadas, levam a perdas do precursor por volatilização [44]. Dessa forma, acredita-se que a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , pode ter sido elevada, principalmente diante da pequena concentração de precursores, motivando as divergências encontradas. Principalmente quando levado em consideração uma solução de baixa concentração de precursores, como é o caso das soluções analisadas. Dessa forma, picos relacionados ao processo de formação de  $\text{Y}_3\text{O}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  (hematita), que são constituintes essenciais para cristalização de perovskita de ítrio e ferro ( $\text{YFeO}_3$ ), para subsequente formação do YIG [33,76], não conseguem ser visualizados. Apesar disso, acima de  $800^{\circ}\text{C}$ , é possível observar a existência de pequenas variações, nas curvas das três soluções, o que sugere a ocorrência de processos termodinâmicos. Estes, possivelmente, oriundos das fases mencionadas. Um percentual de 2,52% em massa foi confirmado da formação residual do óxido esperado para solução em respectivo.

Apesar disso, a mínima incidência de observação de um dos picos endotérmicos da solução base ( $\sim 172^{\circ}\text{C}$ ), comentado anteriormente, se mostra mais visível em ambas soluções com PVP (indicadas com setas vermelhas na Figura 24) em  $\sim 177^{\circ}\text{C}$ . Neste caso, se faz possível correlacionar com uma degradação de massa ( $\Delta m_2$ ), sofrida pelas soluções de 5%PVP e 20%PVP, de  $\sim 16,13\%$  e  $\sim 15,05\%$ , respectivamente. Em termos do processo de cristalização, as curvas de TGA-DTA não

permitiram o entendimento se há ou não interferência da concentração de PVP na temperatura de cristalização do YIG. Apesar disso, o processo de decomposição térmica do PVP, ocorreu em temperatura mais alta do que a esperada para ambas as soluções que continham este aditivo ( $\sim 480^\circ\text{C}$ ), sendo sua temperatura de ebulição de  $217,6^\circ\text{C}$ . Este fato traz um indicativo da estabilidade das soluções precursoras em estudo. Os percentuais de  $\Delta m_3$  foram de 11,12% e 17,80%, com residuais de  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  de 1,14% e 0,85%, conforme sequência anteriormente citada.

Pode-se dizer ainda que, os resultados levam a crer que as soluções precursoras em estudo, necessitem 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  $\sim 550^\circ\text{C}$ , não há mais perdas de massa de acordo com as curvas de TGA apresentadas. Apesar disso, a possibilidade da interferência de fatores de análise nos resultados aqui apresentados e ainda, buscando a qualidade dos filmes fabricados, serão levados em consideração estudos apresentados na literatura correspondente, bem como a análise dos estudos preliminares realizados [102] para definição dos parâmetros de tratamento térmico a serem utilizados.

Os percentuais em massa de PVP, contido nas soluções analisadas nesta subseção foram definidas tendo como base a observação da mudança da viscosidade apresentada ao no decorrer do tempo, após finalização do processo de síntese. Conforme mencionado anteriormente, o PVP tem por função alterar a viscosidade da solução, sendo esta propriedade física crucial para o adequado espalhamento da solução durante o processo de *spin coating* e consequentes resultados. A solução de 20%PVP foi considerada como uma base limitante, neste aspecto, por sua alta viscosidade.

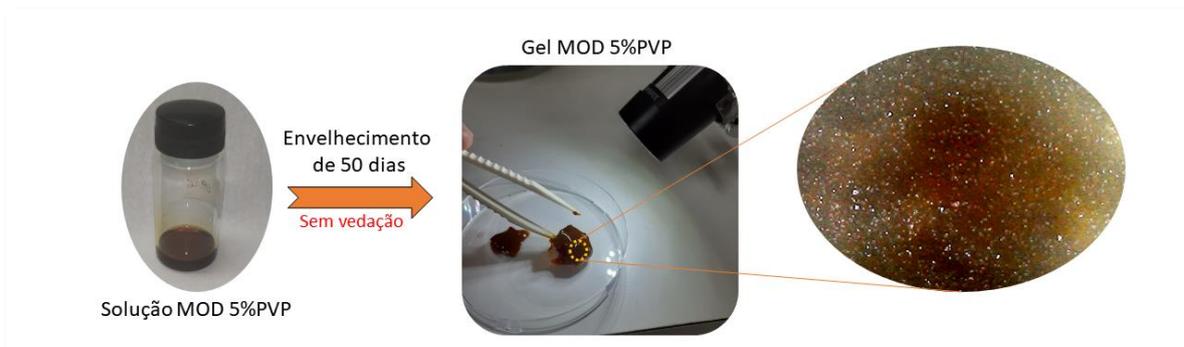
Levando isto em consideração e o fato de que altos teores de PVP têm forte tendência de ocasionar porosidade nos filmes fabricados [33], a influência do aditivo no processo de cristalização do YIG se fez importante. Assim, inicialmente, a concentração em massa de PVP adotada para a solução precursora para estudos iniciais foi de 5%. Posteriormente, um estudo comparativo de filmes de YIG produzidos com soluções precursoras de 2% e 5% de PVP foi realizado, sendo descrito nas

subseções posteriores. As propriedades estruturais e magnéticas resultantes foram levadas em consideração como base de análise.

Foi percebido que, apesar da solução de base ser extremamente estável, quando incluído o PVP, se armazenadas em locais sem vedação, a solução tem sua viscosidade mudada, ficando cada vez mais viscosa. Uma simples análise de pesagem de 2 ml de solução precursora (realizada a cada dois dias), constatou que a solução estava ganhando massa com o passar dos dias. Acredita-se que, com a grande umidade presente no laboratório de pesquisa, a solução esteja aderindo água a sua composição, vinculando a gelificação da solução com o passar dos dias. Segundo Hosseinzadeh *et al.* [33], em determinadas condições, solventes e aditivos orgânicos auxiliam no processo de gelificação e polimerização, bem como na modificação das propriedades da solução, como viscosidade, solubilidade ligantes metálicos e espalhamento da solução. Por outro lado, foi percebido que, se armazenada em local vedado, nenhuma mudança é visualizada na solução.

A Figura 26 mostra um esquema que contém, da esquerda para a direita, a solução precursora (com 5% de PVP) em frasco de vidro vedado, o que garante a presente viscosidade; do produto da gelificação desta solução após cinquenta dias, mantendo-a em béquer coberto apenas com papel alumínio para evitar contaminação; e, por fim, uma imagem de microscópio de mão (o mesmo utilizado para o estudo de ângulo de contato, descrito no item 4.5), onde é possível observar a alta dispersão

Figura 26 - Da esquerda para a direita: armazenamento da solução precursora para garantia da estabilidade em frasco de vidro vedado; produto de gelificação da respectiva solução após 50 dias, em béquer coberto apenas por alumínio; e imagem, obtida por microscópio manual, do gel formado, constatando-se a alta dispersão dos cristais de precursores na estrutura.



Fonte: a autora (2023).

dos cristais na estrutura do gel formado. Diante de tais características, um estudo quantitativo da viscosidade da solução precursora se faz necessária. No entanto, havendo a necessidade de grandes quantidades de solução para estas medidas, tal análise se torna inviável. Isto por conta do alto valor agregado dos precursores utilizados, além de não se ter a necessidade do preparo de grandes quantidades de solução para fabricação dos filmes. Uma única gota é suficiente para compor uma camada de deposição.

Além disso, é válido ressaltar que a mudança existente na viscosidade da solução é dependente, não somente da concentração de PVP e do tempo de envelhecimento, mas também da quantidade de solução e da umidade do local. Ou seja, a análise da viscosidade resultante deveria ser realizada com o passar do tempo e, chegando à viscosidade adequada definida, reservando-a em recipiente vedado para garantia da estabilidade em tal condição. O aumento da concentração de PVP poderia ser uma opção para solução de tal problema. Entretanto, tendo em vista o fato de que o PVP pode ser fator para surgimento de poros [99], após o processo de tratamento térmico, menores concentrações são preferíveis. Em frente a tantas variáveis relacionadas a esta problemática, a análise visual da solução foi mantida para utilização da solução. No entanto, não se pode descartar a perspectiva deixada por este trabalho, que consiste do estudo quantitativo da viscosidade da solução precursora MOD, relacionado a concentração de PVP, tempo e condições do local de armazenamento.

## 5.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES: CONSIDERAÇÕES INICIAIS

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 [48]. Para todos os três grupos de amostras, este fator foi levado em consideração. Inicialmente, os dois primeiros grupos de amostras tiveram as camadas de deposição secas em estufa, em baixa temperatura (40°C). Frente aos resultados obtidos e, em busca das melhores condições, o terceiro grupo de amostras teve seus filmes secos 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 [44].

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 1°C/min, definida no processo T<sub>1</sub>, 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, variada no terceiro grupo de amostras, deve garantir a formação completa da fase YIG. À princípio, a temperatura de 850°C foi escolhida para fabricação dos filmes dos grupos um e dois, em razão da análise das curvas de TG-DTA, descritas na seção anterior. Além disso, queria-se garantir a cristalização completa dos filmes, tendo em vista as múltiplas camadas de deposição. 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.* [105] e Li *et al.* [101] onde filmes de boa qualidade foram obtidos. Segundo os autores, estas condições evitam a formação de rachaduras.

No estudo dos filmes do grupo três, duas concentrações de PVP foram testadas: 2% e 5% em massa. Esta variação torna-se importante, uma vez que o PVP, quando em altas concentrações, pode ser causador do surgimento de poros na estrutura do filme [99], como mencionado anteriormente. Com relação aos ciclos de tratamento térmico, descritos no item 4.3, apenas a temperatura do ciclo de cristalização foi diferenciada do estudo inicial. As temperaturas de 750°C e 850°C foram testadas, sendo a primeira a utilizada pelos autores dos trabalhos de base [99,106].

A influência do processo de limpeza do substrato na qualidade dos filmes também foi analisada para este último grupo. Isto porque quando realizado de forma adequado, não só pode inibir a nucleação heterogênea, como também pode ser alvo de auxílio na interação entre o substrato e o filme [45,107]. 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.

A etapa 2, descrita no item 4.2, é responsável pela remoção da camada nativa de óxido da superfície do silício, tendo então a superfície condicionada a hidrofóbica. Quando o substrato de silício foi submetido ao banho em ácido fluorídrico (HF), sua superfície obteve propriedades hidrofóbicas. Isto se deve pela passivação da superfície por hidrogênio [100]. Sabendo que o solvente presente na solução (DMF) tem caráter polar, o processo RCA teve seu processo padrão modificado para parte das amostras, sendo removida a etapa 2 do processo. Dessa forma, a camada de óxido nativo de Si sendo mantida, tem-se uma superfície condicionada a hidrofílica. Assim, foi possível então averiguar a influência da interação da solução com o substrato mediante do processo de deposição, na qualidade dos filmes.

### 5.3 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES DE YIG DE MÚLTIPLAS DEPOSIÇÕES

São vários os estudos na literatura que apresentam resultados que vinculam a interferência da espessura dos filmes de YIG em suas propriedades magnéticas, bem como na observação de fenômenos de spintrônica. Principalmente em filmes fabricados por métodos convencionais [108,109]. Um exemplo disso é relatado no trabalho de Talalaevskij *et al.* [109], que investigou a influência de quatro espessuras (19, 29, 38, e 49 nm) de filmes de YIG produzidos pela técnica de *magnetron sputtering* nas propriedades magnéticas resultantes. Utilizando de métodos químicos, por sua vez, essa problemática ainda possui pouca atenção, uma vez que filmes mais espessos já sejam normalmente obtidos. Tendo em vista que o processo é resultante da deposição de uma solução sobre o substrato.

No entanto, já houve grupos de pesquisa que se preocuparam com a relação existente entre a espessura e filmes obtidos a partir de métodos químicos. Em 2018, Delgado *et al.* [29] analisaram quatro filmes de espessuras distintas, obtidos pelo

método sol-gel, utilizando da repetição dos processos de *spin coating*. Os autores concluíram que, com o aumento da espessura dos filmes, as respectivas larguras de linha de FMR obtidas eram diminuídas. No ano de 2022, por sua vez, Van *et al.* [106] observaram a dependência do aumento da espessura dos filmes de YIG, agora produzidos pelo método MOD, na voltagem observada pelo efeito *spin seebeck*. Para isso, utilizaram de múltiplos processos de deposição por *spin coating*.

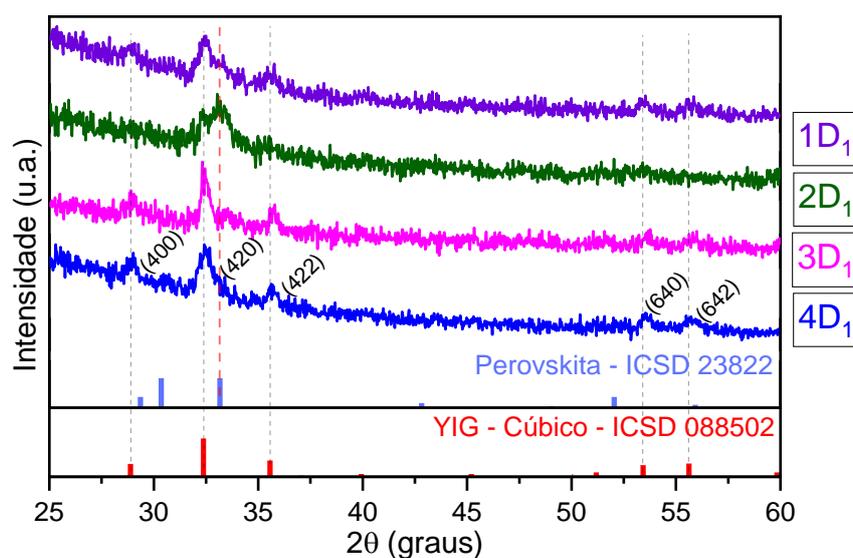
Apesar da grande relevância dos resultados apresentados por ambos os trabalhos, há uma dificuldade na reprodução destes filmes, uma vez que nada se é comentado a respeito do tempo de envelhecimento das soluções, nem tampouco da viscosidade. O primeiro ponto, em especial, que é de grande importância para a utilização de soluções sol-gel. A viscosidade, por sua vez, tem total interferência na espessura dos filmes fabricados, uma vez que é parâmetro de qualidade para o processo de deposição por *spin coating*. Para a solução aqui em estudo, os aspectos relacionados a viscosidade da solução MOD, bem como sua relação com a concentração do aditivo PVP e o tempo, foram levados em consideração.

Em trabalho preliminar [102], as soluções precursoras, preparadas pelo método sol-gel, apresentaram filmes de melhor qualidade quando utilizada após dois dias de envelhecimento. Tendo como base estes resultados, a mesma condição será tomada neste estudo comparativo entre quatro filmes, com diferentes quantidades de camadas de deposição: uma (1D<sub>1</sub>), duas (2D<sub>1</sub>), três (3D<sub>1</sub>) e quatro (4D<sub>1</sub>). Isto, levando em consideração o comparativo entre a estrutura, morfologia e propriedades magnéticas apresentadas pelos respectivos filmes, dando a compreender sua relação com a espessura resultante. É válido ainda ressaltar que a solução precursora de 5%PVP foi utilizada, tendo por base as curvas de termogravimetria apresentadas anteriormente, bem como o conhecimento da interferência da concentração de tal aditivo na porosidade dos filmes [99]. Neste estágio de envelhecimento, a solução apresenta, visualmente, baixa viscosidade, o que pode ser uma problemática na perspectiva da obtenção de filmes mais espessos. Para tentativa de se conseguir filmes mais espessos, múltiplas deposições foram realizadas.

A Figura 27 mostra a análise de difração de raios X para os quatro filmes em estudo. Os padrões confirmaram estrutura cúbica de YIG em única fase, para os filmes 1D<sub>1</sub>, 3D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>, segundo a ficha cristalográfica da base de dados ICSD 088502, sendo

confirmada software X-Pert High-Score Plus. É válido ressaltar que a consideração das fases identificadas pelo respectivo software em difratogramas de filmes obtidos por ângulo rasante, é aceita por vários autores [104,110,111]. O filme 2D<sub>1</sub>, por sua vez, apresentou único pico, sendo este pertinente a fase de perovskita (YFeO<sub>3</sub>), de acordo com a ficha ICSD 23822. Ambos os padrões de referência foram apresentados também na Figura 27. Apesar da identificação de um pico único pelo software utilizado, é possível observar um alargamento no mesmo, com incidência do pico (420) do YIG. O fato de o filme com duas camadas, especificamente, ter apresentado maior quantitativo da fase secundária de perovskita foi um resultado não compreendido, tendo em vista que as demais amostras, com maior número de deposições, apresentaram a fase em perspectiva.

Figura 27 - Padrões de DRX dos filmes com diferentes quantidades de deposições: uma (1D<sub>1</sub>), duas (2D<sub>1</sub>), três (3D<sub>1</sub>) e quatro (4D<sub>1</sub>). Todos os filmes apresentaram estrutura cúbica de YIG em única fase, com exceção do filme 2D<sub>1</sub>. Ambas as fases foram confirmadas pelo software X-Pert High-Score Plus.



Fonte: a autora (2023).

No entanto, é possível observar que o pico de posição 32,44°, de direção (420), do filme 1D<sub>1</sub>, apresenta um alargamento no pico, com forte tendência da formação de um outro pico, de mesma posição do pico de perovskita do filme 2D<sub>1</sub> (33,39°). A linha tracejada vertical vermelha, contida na Figura em análise, foi utilizada para identificação do respectivo pico. A tendência de identificação deste pico persiste no

filme 3D<sub>1</sub>, porém com menor intensidade, desaparecendo completamente no padrão de DRX do filme 4D<sub>1</sub>. A compreensão do contexto apresentado, poderia ser conseguida a partir de uma análise dos íons constituintes em cada um dos filmes, a partir de técnicas como, por exemplo, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Não possuindo acesso a tal técnica, tal estudo se mantém como perspectiva deste trabalho.

O tamanho de grão ( $D$ ) foi calculado para cada um dos filmes, a partir da equação de Debye-Scherrer, confirmando estrutura policristalina para todos os filmes de fase YIG. O tamanho médio do grão foi calculado a partir do alargamento do pico de direção (420), para os filmes de fase YIG, e (104), para o filme 2D<sub>1</sub>, sendo estes os de maior intensidade. O Quadro 3 apresenta a posição e a largura meia altura (FWHM) dos referidos picos, bem como o tamanho de grão e parâmetro de rede calculados a partir destes dados. É possível observar que há uma interessante variação no tamanho de grão observado nos respectivos filmes. Uma diminuição no tamanho é observada entre a amostra formada por deposição única e a com duas deposições. E um aumento em quase o dobro em relação a primeira, quando uma terceira camada é inserida. No entanto, a partir da quarta camada de deposição, o tamanho do grão volta a diminuir, tendo como resultado, exatamente o mesmo valor obtido para a amostra com camada única.

Quadro 3 - Tamanho de grão e parâmetro de rede ( $a$ ) calculados para as amostras 1D<sub>1</sub>, 2D<sub>1</sub>, 3D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>, segundo a equação de Debye-Scherrer e Lei de Bragg em conformidade com a expressão de espaçamento  $d$  de uma estrutura cúbica, respectivamente.

Filme	Posição [2 $\theta$ ]	FWHM (2 $\theta$ )	Tamanho de grão	Parâmetro de rede
1D <sub>1</sub>	32,44°	0,47	18 nm	12,343 Å
2D <sub>1</sub>	33,39°	0,62	13 nm	12,001 Å
3D <sub>1</sub>	32,53°	0,23	35 nm	12,308 Å
4D <sub>1</sub>	32,56°	0,47	18 nm	12,296 Å

Fonte: a autora (2023).

Sem dúvidas, a análise do tamanho de grão é muito importante do ponto de vista da perspectiva de aplicação destes filmes. Segundo Arsad e Ibrahim [104], filmes de YIG com menor tamanho de grãos possuem melhor desempenho em dispositivos de micro-ondas. É válido ressaltar que o processo de preparo deste grupo de amostras, inclui a secagem em estufa após cada processo de deposição. Acredita-se

que o efeito correlacionado a mudança no tamanho dos grãos seja característico da organização dos átomos sobre o substrato quando removido a maior parte do solvente presente na solução. Além disso, deve ser considerado que as amostras são submetidas a um regime turbulento durante este processo de secagem, oriunda do próprio funcionamento da estufa. Este cenário pode estar, inclusive, relacionado a explicação do motivo pelo qual a amostra 2D<sub>1</sub> tenha apresentado fase de perovskita em seu padrão de DRX.

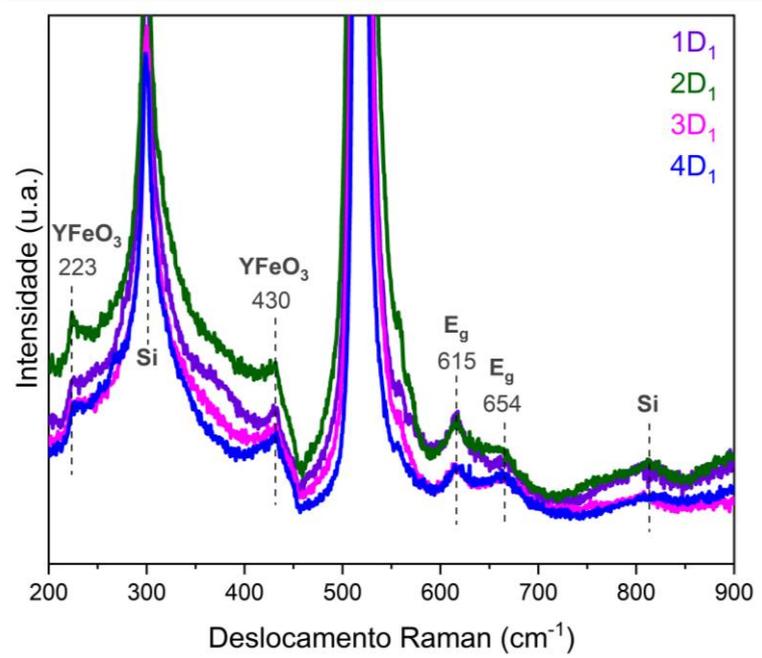
Os picos de maior intensidade também foram utilizados para cálculo do parâmetro de rede dos respectivos filmes, a partir da Lei de Bragg e a expressão de espaçamento  $d$  de uma estrutura cúbica. Como pode ser observado no Quadro 3, todos os filmes com fase cristalina de YIG possuíram, praticamente, o mesmo parâmetro de rede, o que indica que o processo de preparo não implicou efeitos na distorção da rede cristalina. Além disso, os resultados obtidos são bastante semelhantes com os apresentados em outros trabalhos que utilizaram métodos químicos. A exemplo disso os trabalhos de Elhamali *et al.* [112] (12.409Å) e Arsad e Ibrahim [104] (12.359Å), tendo utilizado o método sol-gel e substrato de quartzo, tendo o mesmo problema de incompatibilidade estrutural existente para o Si com o YIG.

Ainda em respeito aos padrões de DRX apresentados, pode-se dizer que o filme 1D<sub>1</sub> apresentou menor definição em seus picos, quando comparado com os filmes de mesma fase cristalina. Em contrapartida, o filme 3D<sub>1</sub> contém a menor FWHM, conforme mostrado no quadro 3, o que pode ser um indicativo de maior cristalinidade. Segundo Li *et al.* [43], para filmes de YIG, quanto menor a FWHM, mais cristalino. Inclusive, o estreitamento do pico é refletido no seu tamanho de grão, como consequência da equação de Debye-Scherrer, tendo o valor de  $D$  torno de duas vezes maior do que o apresentado pelas amostras 1D<sub>1</sub> e 2D<sub>1</sub>.

A Figura 28 apresenta os espectros de Raman dos respectivos filmes, que confirmaram os resultados de DRX. Foram observados modos vibracionais E<sub>g</sub> a 615 e 654 cm<sup>-1</sup>, atribuídos aos à fase de YIG [113,114]. É possível observar que o pico em 615 cm<sup>-1</sup>, em especial, está presente no espectro do filme 2D<sub>1</sub>, o que fortalece a ideia da presença da fase de YIG, atribuída à incidência do pico (420) no padrão de DRX, apresentado anteriormente. Os modos vibracionais de frequências 223 e 430 cm<sup>-1</sup> são relacionados ao movimento dos octaedros, segundo espectros de perovskita de ítrio

e ferro apresentados por Kuzmenko *et al.* [115]. Já os modos vibracionais de frequências 301, 516 e 813  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao substrato de Si, sendo os dois primeiros de alta intensidade, refletindo a alta cristalinidade do substrato [116].

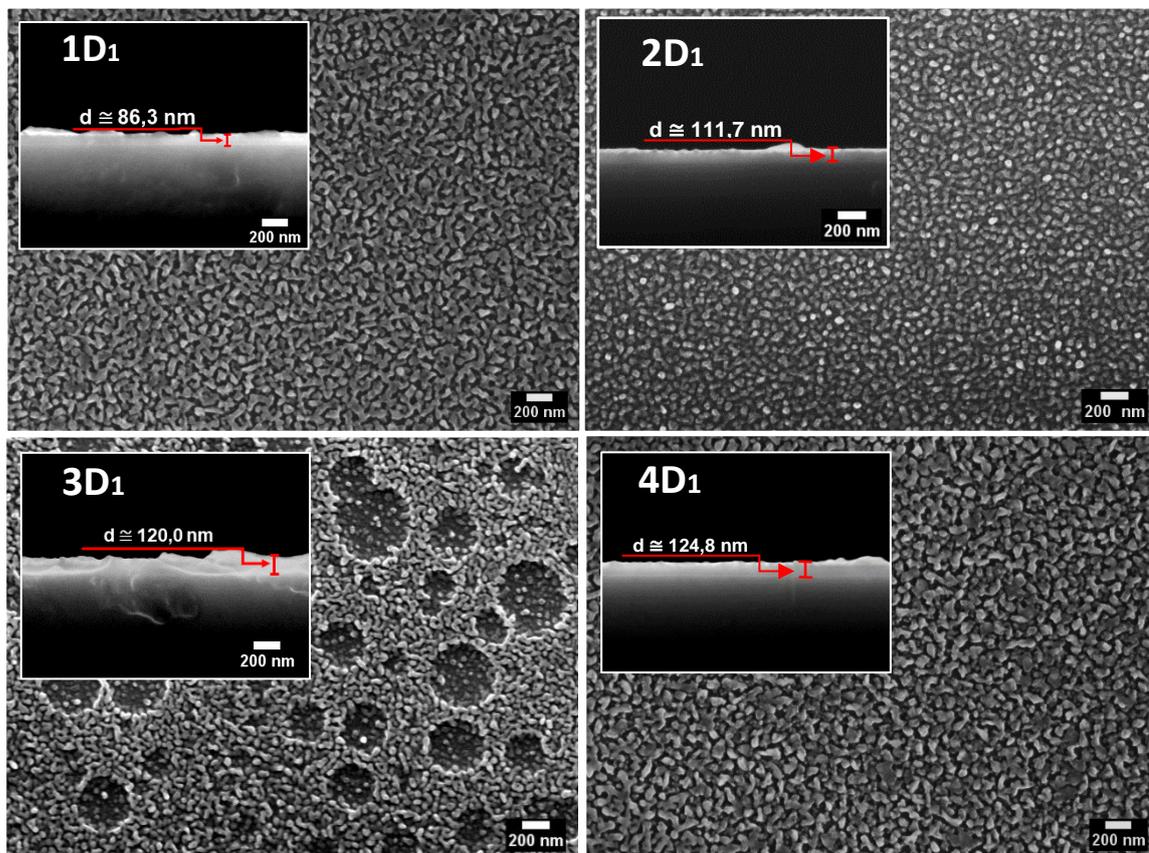
Figura 28 - Espectros de Raman para os filmes 1D<sub>1</sub>, 2D<sub>1</sub>, 3D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>, que confirmaram a presença de fase YIG e perovskita, refletindo os resultados apresentados pelos padrões de DRX ( $\lambda_0 = 671 \text{ nm}$ ).



Fonte: a autora (2023).

A microestrutura e a espessura dos filmes, aqui em estudo, puderam ser analisadas a partir de suas respectivas imagens de MEV, apresentadas na Figura 29. De forma geral, as imagens da superfície dos filmes apresentaram aspecto granuloso, com grande densidade de partículas, com pequenos espaços intergranulares. Estes, podem ser oriundos da liberação de resíduos do processo de tratamento térmico [104]. No entanto, a depender do ponto de vista, esta última característica pode ser dada como um ponto positivo. Segundo Yao et al. [117], estes espaçamentos diminuem as tensões superficiais, inibindo a formação de trincas. Porém, sua existência tem efeito sobre as propriedades magnéticas do filme [104]. Os filmes 1D<sub>1</sub>, 3D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>, apresentaram partículas de morfologia semelhantes entre si, sendo estas mais alongadas, características de YIG. O filme 2D<sub>1</sub>, por sua vez, mostrou grãos menores

Figura 29 - Imagens de MEV da superfície e respectivas espessuras dos filmes (em inset) 1D<sub>1</sub>, 2D<sub>1</sub>, 3D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>.



Fonte: a autora (2023).

e mais circulares, muito semelhantes aos apresentados na literatura para a hematita [118].

Apesar disto, independentemente da quantidade de camadas depositadas, as imagens permitem observar um bom desenvolvimento da cristalinidade, com alta densidade em termos da cobertura do substrato. No entanto, o filme 3D<sub>1</sub>, grandes irregularidades presentes em toda a superfície da imagem, onde dentro das concavidades, é possível observar que os aglomerados de grãos possuem morfologia bastante semelhantes a apresentadas pela superfície da amostra 2D<sub>1</sub>. Apesar de não terem sido reconhecidas fases secundárias no padrão de DRX da respectiva amostra, existem indícios da presença do pico de perovskita reconhecido no filme 2D<sub>1</sub>. Talvez a utilização de um equipamento de maior resolução ou mesmo a realização de uma varredura mais lenta, permitiria a melhor identificação desses picos. Dentro de tais

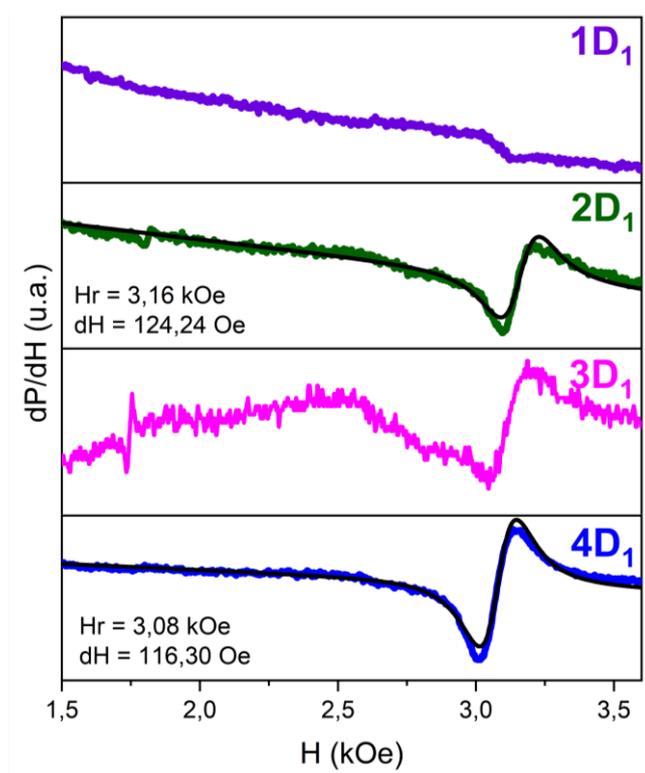
aspectos, mais uma vez, o resultado induz a acreditar firmemente que o resultado obtido para esta amostra, em específico, tenha sido oriundo da organização dos átomos proveniente da segunda camada, já que cada camada se torna substrato da camada subsequente.

As imagens de perfil permitiram o dimensionamento de suas respectivas espessuras, sendo de, aproximadamente, 86,3 nm, 111,7 nm, 120,0 nm e 124,8 nm, para os filmes evoluindo conforme o número de camadas, respectivamente. Também mostraram o reflexo de suas superfícies: filmes altamente densificados, o que de fato, caracteriza o método MOD como uma técnica promissora para filmes de YIG de boa qualidade. Com exceção do filme 2D<sub>1</sub>, que refletiu um perfil bastante irregular, assim como sua superfície. As espessuras dos filmes aumentaram com o aumento do número de camadas. Entretanto, como pode ser observado, as mudanças foram muito pequenas. Isso se deve, em especial, a viscosidade da solução.

Como mencionado anteriormente, com dois dias de envelhecimento, a solução apresentava baixa viscosidade. Dessa forma, e sabendo que o processo de deposição por *spin coating* é essencialmente dependente, não só dos parâmetros de trabalho do equipamento (velocidade de rotação e tempo), mas também da viscosidade da solução; com baixa viscosidade, a tendência é que a maior parte da solução seja expelida para fora do substrato, intermediando os resultados obtidos. Outro ponto interessante de ser mencionado é que, apesar da menor definição e intensidade dos picos no padrão de DRX apresentados pelo filme 1D<sub>1</sub>, a superfície desta amostra é muito semelhante a apresentada pelo filme com quatro camadas de deposição 4D<sub>1</sub>. Este fato é compreensível, uma vez que estes filmes apresentam características estruturais (Quadro 3) muito semelhantes. Isto sugere que, à medida que as camadas vão sendo adicionadas, os átomos vão se organizando de maneira tal que, após o tratamento térmico, tenha-se um filme de maior uniformidade.

A Figura 30 mostra os espectros de absorção de FMR, operando com frequência  $\omega/2\pi = 9,5$  GHz. Um campo magnético (H) de varredura de até 2,4 KOe, foi aplicado paralelamente ao plano do filme, obtendo os espectros correspondentes a derivada da potência de radiofrequência (RF) absorvida (P) de 24 dBm. Como pode ser observado, o filme 1D<sub>1</sub> não apresentou ressonância. Tradicionalmente, a maioria dos estudos que utilizam o mecanismo de espalhamento de dois magnons relaciona

Figura 30 - Espectros correspondentes a derivada da linha de absorção lorentziana para os filmes 1D<sub>1</sub>, 2D<sub>1</sub>, 3D<sub>1</sub>, 4D<sub>1</sub>.



Fonte: a autora (2023).

defeitos de superfície, porosidade, microestrutura, tamanho de grãos e rugosidade como fontes de heterogeneidades magnéticas [26,119–122].

Para o caso deste filme, em especial, seu padrão de DRX apresentou um indicativo de baixa cristalinidade, como mencionado anteriormente. Além disso, diante da utilização de uma solução não viscosa em única camada, acima de um substrato de tantas divergências estruturais, é provável que a amostra possua muitos defeitos de superfície. Ainda, segundo Popova *et al.* [108], filmes com espessura acima de 20 nm são constituídos de duas camadas, onde a mais próxima ao substrato tem uma estrutura distorcida e baixa magnetização. Acredita-se que estes pontos explicam os resultados obtidos para a respectiva amostra.

As três amostras subsequentes apresentaram ressonância, das quais o campo magnético de ressonância ( $H_r$ ) pôde ser obtido a partir do ajuste da função Lorentziana, representadas pelas linhas contínuas de cor preta. Este feito só foi

possível para os filmes 2D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>, sendo de 3,16 e 3,08 kOe, respectivamente. Para o espectro resultante do filme 3D<sub>1</sub>, por sua vez, não houve convergência do ajuste a curva. É possível observar muitos modos para esta curva em específico, possivelmente oriundas de fases secundárias presentes na microestrutura do filme. Conforme mencionado anteriormente, apesar da observação de um único pico no padrão de DRX, com a identificação de fase de perovskita, o grande alargamento do pico, com uma espécie de “ombro” presente no mesmo, e de mesma posição do pico (420) do YIG, sugere a presença de YIG na amostra. Além disso, como mostrado pela análise de MEV, este filme apresentou grandes irregularidades em sua superfície, inclusive em escala micrométrica. É possível observar ainda a presença de um modo de ressonância bem definido em ~1.8 kOe nos filmes 2D<sub>1</sub> e 3D<sub>1</sub>, que desaparece no espectro do filme 4D<sub>1</sub>. O que confirma os resultados de DRX, onde pôde ser percebido a ausência do pico de perovskita em eminência nos demais filmes.

De acordo com o ajuste de Lorentz, a largura de linha de 124,2 e 116,3 Oe foram obtidas para as amostras 2D<sub>1</sub> e 4D<sub>1</sub>, em respectivo. Mesmo não sendo resultados muito distintos, estes resultados direcionam para confirmação da teoria de que a tendência é que a largura de linha seja diminuída conforme haja aumento na espessura do filme [123]. Inclusive, este foi um resultado muito semelhante ao trabalho previamente citado [123], que obteve uma largura de linha de 110 Oe para um filme de YIG de 134 nm de espessura, obtido a partir do método sol-gel. Dessa forma, diante de tais resultados, pode se dizer que quando utilizada múltiplas deposições, intercaladas com processo de secagem para fabricação dos filmes, a amostra que apresentou melhores resultados em termos estruturais e magnéticos foi a 4D<sub>1</sub>. Um estudo comparativo será realizado com filmes obtidos com as mesmas condições as utilizadas neste primeiro grupo de amostras, porém com a intercalação dos processos de deposição com tratamento térmico.

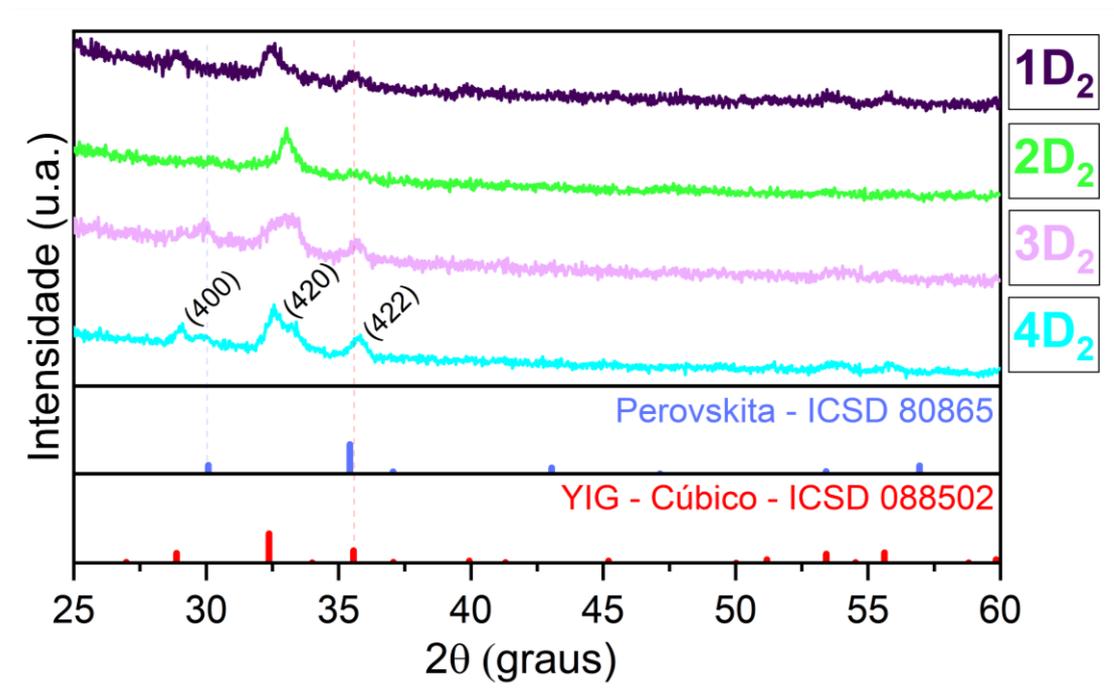
#### 5.4 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES DE YIG DE MÚLTIPLAS DEPOSIÇÕES INTERCALADAS POR TRATAMENTO TÉRMICO

Levando-se em consideração os resultados apresentados para o primeiro grupo de amostras analisados na subseção anterior, um estudo comparativo pôde ser realizado, agora com filmes resultantes de múltiplas deposições e tratamentos térmicos. No trabalho de Van *et al.* [106], citado anteriormente, os autores relataram ter realizado até seis processos de deposição e tratamento térmico para atingir filmes de YIG de alta uniformidade e cristalinidade, com fase única, de até 260 nm de espessura. Isto, utilizando do método MOD. Para vias de comparação, um outro grupo de amostras foi fabricado nas mesmas condições das amostras da subseção anterior. Porém, agora, a grande diferença no preparo está na intercalação dos processos de deposição com tratamento térmico. O objetivo é compreender a interferência da realização de múltiplos tratamentos térmicos, estando estes intercalados com os processos de deposição. Para fins comparativos, os parâmetros de tratamento térmico foram mantidos, bem como o processo de secagem em estufa.

A Figura 31 contém os padrões de DRX de quatro amostras fabricadas em conformidade com a metodologia descrita, sendo elas 1D<sub>2</sub>, 2D<sub>2</sub>, 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, onde igualmente as amostras da seção anterior, o primeiro número corresponde ao número de camadas de solução depositadas e o número dois (subscrito) refere-se ao segundo grupo de amostras. As fichas cristalográficas correspondentes as fases identificadas pelo *software* X-Pert High-Score Plus, também estão apresentadas na Figura. Como pode ser observado nos padrões apresentados, o filme com camada única de deposição seguiu apresentando fase única de YIG cúbica, bem como com duas camadas, um único pico é apresentado. Porém, agora, o pico em reconhecimento também se trata da fase YIG, de direção cristalográfica (420).

Com três camadas, por sua vez, é observado um deslocamento do pico (400) do YIG, indicando assim o surgimento de uma fase secundária de perovskita em 29,88°. Os picos de direção cristalográfica (420) e (422) do YIG, por sua vez, se mantiveram. Com quatro camadas, entretanto, teve indicação de fase única de YIG pelo *software* X-Pert High-Score Plus. Entretanto, essa informação fica um tanto

Figura 31 - Padrões de DRX dos filmes com diferentes quantidades de deposições: uma (1D<sub>2</sub>), duas (2D<sub>2</sub>), três (3D<sub>2</sub>) e quatro (4D<sub>2</sub>). Apenas o filme 1D<sub>2</sub> convence a apresentação de fase única de YIG, segundo análise em software X-Pert High-Score Plus.



Fonte: a autora (2023).

duvidosa, uma vez que é possível observar a tendência de identificação do pico de perovskita em 29,88°, presente na amostra do filme 4D<sub>3</sub>, no pico (400). Todos os picos mencionados foram relacionados a suas respectivas fichas cristalográficas com linhas verticais tracejadas, com cores características, com o fim de facilitar a correta identificação dos mesmos.

Estes resultados sugerem que a evolução das fases encontradas nos respectivos filmes, se deve aos múltiplos processos de tratamento térmico realizados. O trabalho de Zhang *et. al.* [124] menciona as dificuldades existentes na fabricação de filmes de YIG sobre substrato de Si, tendo em vista que as aplicações no campo da spintrônica, exigem filmes de fase única de YIG cúbica, de alta qualidade. Ressaltam ainda que, neste contexto, existem dois grandes problemas enfrentados. Além das questões voltadas para as diferenças estruturais existentes entre o substrato e o filme, há uma grande complexibilidade encontrada no diagrama de fases Y–Fe–O. E, desta forma, fases secundárias de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou YFeO<sub>3</sub> (perovskita), podem

ser formadas durante o processo de deposição. Os resultados apresentados por ambos os grupos de amostras, são exemplos deste efeito.

Mesmo diante de tais resultados o tamanho de grão ( $D$ ) e parâmetro de rede foi quantificado para este grupo de filmes, utilizando da mesma metodologia realizada para o grupo de amostras anterior. O Quadro 4 apresenta os resultados obtidos para os picos de maior intensidade e as respectivas posições, largura meia altura (FWHM) e direção cristalográfica. Os filmes apresentaram bastante divergência em termos de seus tamanhos de grãos, o que era esperado, devido a grande diferença entre as fases cristalinas resultantes, bem como pelo estresse gerado pelas diferenças estruturais nas interfaces entre as camadas de filme. O filme 1D<sub>2</sub> foi o filme que apresentou menor tamanho de grão (16 nm), sendo este resultado muito semelhante ao obtido por [104], de ~12 nm, utilizando o método sol-gel, com temperatura de cristalização de 900°C. Sendo este resultado inferior ao obtido para a amostra 4D<sub>2</sub> (28,37 nm), que também apresentou fase YIG cúbica. Conforme mencionado anteriormente, essa avaliação tem importância em termos das resultantes propriedades magnéticas esperadas.

Quadro 4 - Tamanho de grão médio e parâmetro de rede ( $a$ ) calculados para as amostras 1D<sub>2</sub>, 2D<sub>2</sub>, 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, segundo a equação de Debye-Scherrer e Lei de Bragg em conformidade com a expressão de espaçamento  $d$  de uma estrutura cúbica, respectivamente.

Filme	Posição [2 $\theta$ ]	Direção cristalográfica	FWHM (2 $\theta$ )	Tamanho de grão	Parâmetro de rede ( $a$ )
1D <sub>2</sub>	32,46°	(420)	0,47	16 nm	12,333 Å
2D <sub>2</sub>	33,00	(420)	0,62	28 nm	12,139 Å
3D <sub>2</sub>	33,42°	(420)	0,35	24 nm	11,990 Å
4D <sub>2</sub>	32,54°	(420)	0,47	28 nm	12,305 Å

Fonte: a autora (2023).

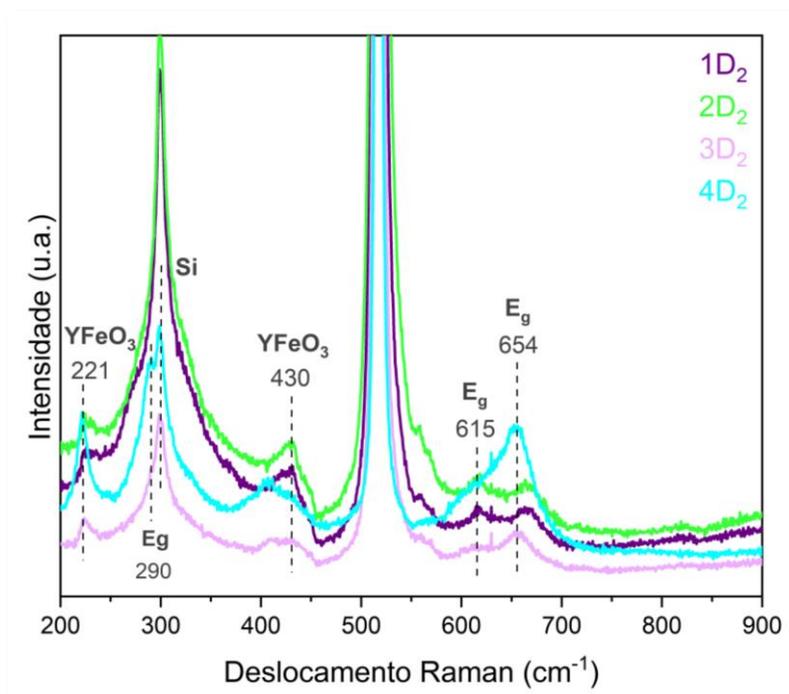
Os parâmetros de rede quantificados para este grupo de filmes se mostraram bastante distintos uns dos outros, diferente do ocorrido para o primeiro grupo de amostras. Os filmes 1D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, que identificaram fase YIG em perspectiva, apresentaram valores muito semelhantes ao referenciado pela literatura para o YIG em pó (12.376Å) [34,101]. As distinções refletem o grande estresse promovido pelos múltiplos processos de tratamento térmico realizados [110]. Além das diferenças

estruturais existentes relacionadas ao substrato de Si, a cada camada, a (as) estrutura (as) diferentes serviam como substrato da camada subsequente.

Segundo Elhamali *et al.* [112], a incompatibilidade estrutural entre o substrato e o filme, bem como a redução de  $O_2$  durante o processo de recozimento, são fortes pontos de interferência na variação do parâmetro de rede em filmes de YIG. Principalmente quando se compara com a estrutura do YIG em pó. Pode-se observar ainda que a semelhança entre o  $a$  de  $1D_2$  e  $4D_2$ , refletem filmes de YIG crescidos sobre substratos de  $a$  bastante semelhantes. Isto levando em consideração ser o  $a$  do Si, de 5,405 Å [99,104], e o filme  $3D_2$  que serve como substrato para o filme subsequente, de 5,995 Å.

Os espectros de Raman dos respectivos filmes, apresentados na Figura 32, confirmam algumas das discussões pontuadas para os resultados de DRX. Os picos em 290, 615 e 654  $cm^{-1}$  são referentes aos modos vibracionais  $E_g$  do YIG [113,114,125]. Sendo que, o primeiro, em especial, só foi identificado no filme  $4D_2$ , o que pode ser reflexo de uma maior espessura do filme, facilitando a identificação de

Figura 32 - Espectros de Raman para os filmes  $1D_2$ ,  $2D_2$ ,  $3D_2$  e  $4D_2$ , que confirmaram a presença de fase YIG e perovskita, refletindo, em partes, os resultados apresentados pelos padrões de DRX.



Fonte: a autora (2023).

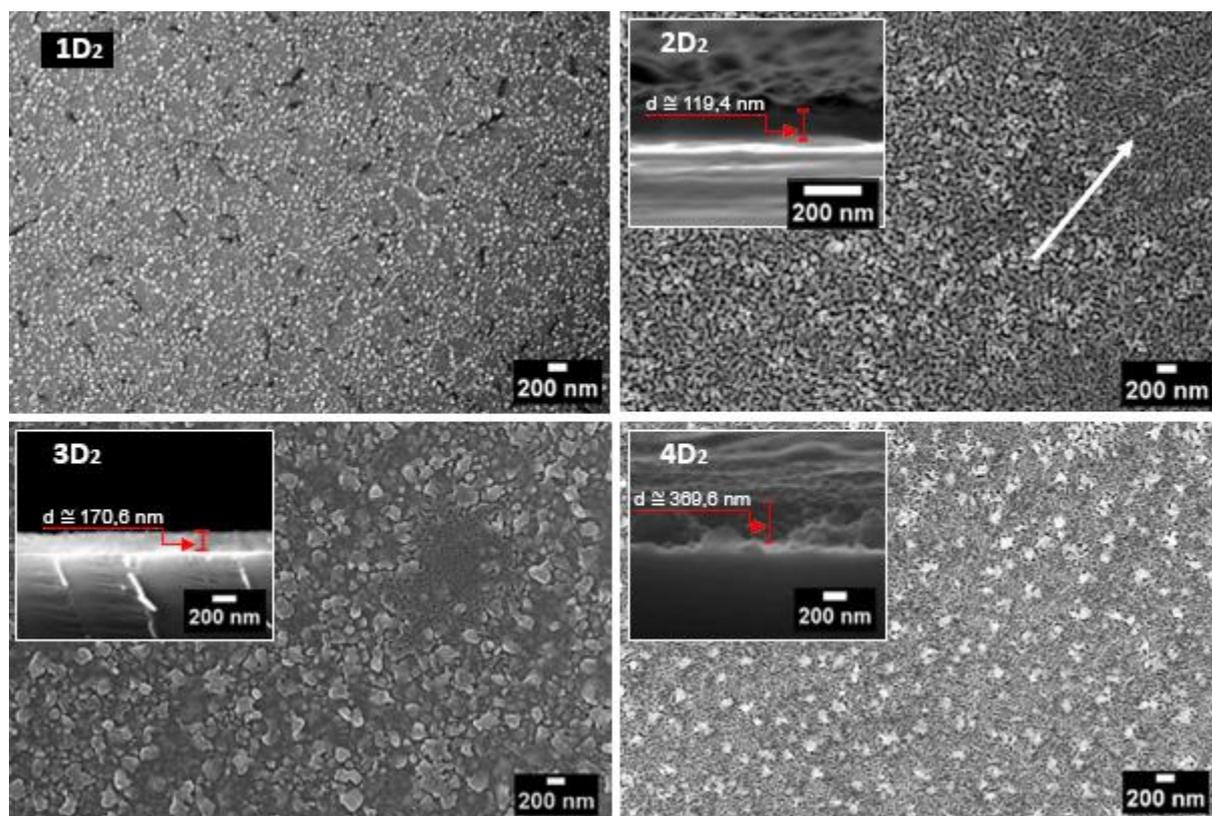
frequências de menor intensidade. Os modos vibracionais de frequências 221 e 430  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos movimentos dos octaedros, segundo espectros de perovskita de ítrio e ferro ( $\text{YFeO}_3$ ) [115], também presentes nos filmes do grupo anteriormente discutido. O alargamento do pico em 654  $\text{cm}^{-1}$ , do filme 4D<sub>2</sub>, sugere um maior grau de desordem estrutural oriunda do estresse causado pelos múltiplos processos de tratamento térmico da qual o filme foi submetido.

Já os modos vibracionais de frequências 300 e 517  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao substrato de Si [126]. A variação na intensidade e nitidez das linhas Raman, bem como o deslocamento dos picos, pode estar atrelado à diferença no estado microestrutural das amostras estudadas, bem como as condições de preparo [126]. É sabido que o método MOD segue o mesmo processo de formação ocorrido para as reações de estado sólido. Neste processo, fases de hematita, óxido de ítrio e perovskita são preponderantes na formação do YIG [127]. Diante disto, para total compreensão da evolução das fases, mediante do processo de preparo realizado, se faz necessária a realização do uso de técnicas como XPS, por exemplo, sendo possível o entendimento do processo de redução do ferro a cada camada depositada.

As imagens de MEV, contidas na Figura 33, por sua vez, refletem as conclusões obtidas para os padrões de DRX e Raman das respectivas amostras. O processo de fabricação, utilizando a intercalação de múltiplas deposições e processos de tratamento térmico, gerou filmes de superfícies bastante irregulares e defeitos. Há grande distinção na morfologia apresentada pelos filmes, bem como no tamanho dos aglomerados de grão, o que é consequência das múltiplas fases identificadas. Também pode-se dizer que estes aspectos foram oriundos do estresse na rede cristalina oriundos do processo de fabricação e divergências estruturais entre o substrato e o filme a cada camada.

O filme 2D<sub>2</sub>, em especial, apresentou várias áreas contendo pequenas regiões de pequenos aglomerados de grãos, delimitadas com pequenas rachaduras (identificadas a partir de seta branca na imagem de MEV). Estas rachaduras são consequentes de uma tensão superficial resultante, possivelmente, oriunda da falta de espaço para crescimento destes grãos [101]. Tais aglomerados, parecem ter uma direção cristalográfica preferencial de crescimento, muito distinto dos demais aglomerados de grãos observados nas demais áreas da superfície.

Figura 33 - Imagens de MEV da superfície e respectivas espessuras dos filmes (em *inset*) 2D<sub>2</sub>, 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>.



Fonte: a autora (2023).

No filme 3D<sub>2</sub>, por sua vez, aglomerados de grãos maiores, podem ser visualizados de forma aleatória na superfície. Sendo observados em diferentes relevos, identificados pela diferença de brilho existente na imagem. Pontos de relevo mais alto, possuem maior 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. De modo semelhante, o filme 4D<sub>2</sub> apresentou aglomerados de grãos menores e mais organizados, na maior área da superfície do filme. Porém, com aglomerados de grãos arredondados, espelhados de forma muito regular, sobre a superfície do filme. Segundo Elhamali *et al.* [112], 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. Esta pode ser uma explicação plausível para o ocorrido em

ambos os filmes. Apesar disto, com exceção do filme 1D<sub>2</sub>, de maneira muito geral, pode-se dizer que os filmes apresentaram alta densificação de aglomerados de grãos.

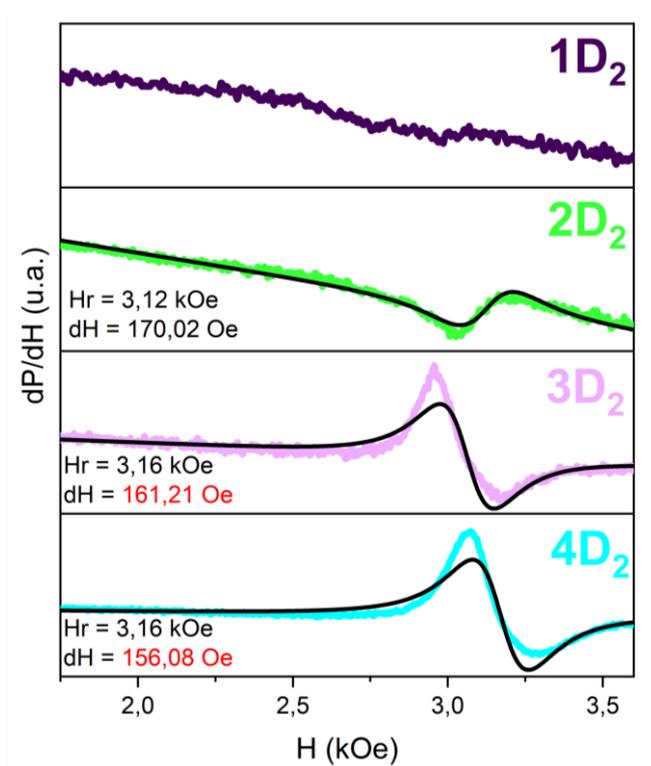
Os *insets* apresentados nas imagens, mostram o perfil de cada um dos filmes, que não apresentam diferenciação entre as camadas depositadas. Segundo Van *et al.* [106], este fato representa a alta densificação dos filmes, cuja a espessura foi de 119,4 nm, 170,6 nm e 369,6 nm para os filmes 2D<sub>2</sub>, 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, respectivamente. Estes resultados são bem diferentes dos obtidos para o primeiro grupo de amostras, onde a espessura pouco variou comparando as amostras de diferentes quantidades de camadas de deposição. Neste aspecto, pode-se dizer que os resultados refletem a diferença existente na viscosidade da solução com o passar do tempo. Como o processo de tratamento térmico ocorre em, aproximadamente, 28 horas, as deposições ocorreram a cada dois dias. Ou seja, as deposições ocorreram em dois, quatro, seis e oito dias, para a primeira, segunda, terceira e quarta camada, respectivamente.

Infelizmente, devido à baixa qualidade apresentada pelo filme 1D<sub>2</sub>, não foi possível a obtenção de imagem do seu perfil. Como pode ser percebido na imagem da superfície, a densificação dos grãos na área da superfície não foi eficiente. Isto, devido a tranquila visualização da superfície do substrato, identificada pelas áreas de coloração mais escura. Este ocorrido demonstra a dificuldade existente na obtenção de filmes de YIG de qualidade, diante das já mencionadas diferenças estruturais existentes com o substrato, somadas as grandes variantes que circundam o método de fabricação destes filmes por métodos químicos. A simples mudança de equipamento de mufla ou mesmo da posição das amostras dentro do forno, podem variar os resultados obtidos. De todo modo, espera-se que as variantes controláveis, como ciclos de tratamento térmico e parâmetros de deposição de *spin coating*, tornem o processo de obtenção destes filmes o mais reprodutível possível.

Mesmo diante de tais resultados, as propriedades magnéticas foram avaliadas para este grupo de filmes. No que tange a evolução deste trabalho, se faz importante o entendimento de como tais irregularidades e defeitos podem ser prejudiciais para as propriedades dos filmes resultantes. A Figura 34 traz as curvas de FMR com frequência fixa, para os filmes deste grupo, em discussão. As análises foram realizadas com mesma frequência (9,5 GHz) e potência de radiofrequência utilizadas

nas análises do grupo da subseção anterior. Como pode ser visto na respectiva figura, o filme 1D<sub>1</sub> não apresentou curva de ressonância, o que já era esperado, tendo em vista os grandes defeitos observados na superfície do filme, reproduzidos pela respectiva imagem de MEV.

Figura 34 - Espectros correspondentes a derivada da linha de absorção lorentziana para os filmes 1D<sub>2</sub>, 2D<sub>2</sub>, 3D<sub>2</sub>, 4D<sub>2</sub>.



Fonte: a autora (2023).

Os demais filmes, por sua vez, apresentaram curvas de ressonância, sendo obtido um campo de ressonância de 3,12 kOe, para o filme 2D<sub>2</sub>, e de 3,16 kOe para os filmes 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, obtidos segundo ajuste da derivada da função Lorentziana, representadas pelas linhas contínuas de cor preta. Como é possível observar, o ajuste convergiu de forma satisfatória a curva de FMR do filme 2D<sub>2</sub>, obtendo largura de linha de 170,02 Oe. Este foi um valor maior do que o obtido para a amostra 2D<sub>1</sub> (124,24 Oe). Apesar de ambas as amostras serem constituídas de fases secundárias, pode-se dizer que, em termos de regularidade da superfície, as imagens de MEV mostraram claramente que a amostra do primeiro grupo se mostrou muito mais regular.

Já os filmes 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, por sua vez, não apresentaram ajuste satisfatório segundo a derivada função Lorentziana, sendo os valores de linha obtidos, não confiáveis, sendo estes de 161,21 Oe e 156,08 Oe, nesta sequência. Por este motivo, estas foram apresentadas em vermelho na figura. Isto se deve a presença de uma componente assimétrica do ajuste, o que indica a existência de outra fonte de absorção de RF. Esta assimetria pode ser decorrente da existência do excesso de elétrons no meio, oriundo de íons metálicos presentes na estrutura. Estes, possivelmente relacionados aos íons de Fe relacionados as fases secundárias anteriormente apontadas pelos padrões de DRX e espectros de Raman. Como resultado, se tem a presença da componente de ressonância simétrica e assimétrica, sendo esta última originada pela absorção da energia dos elétrons.

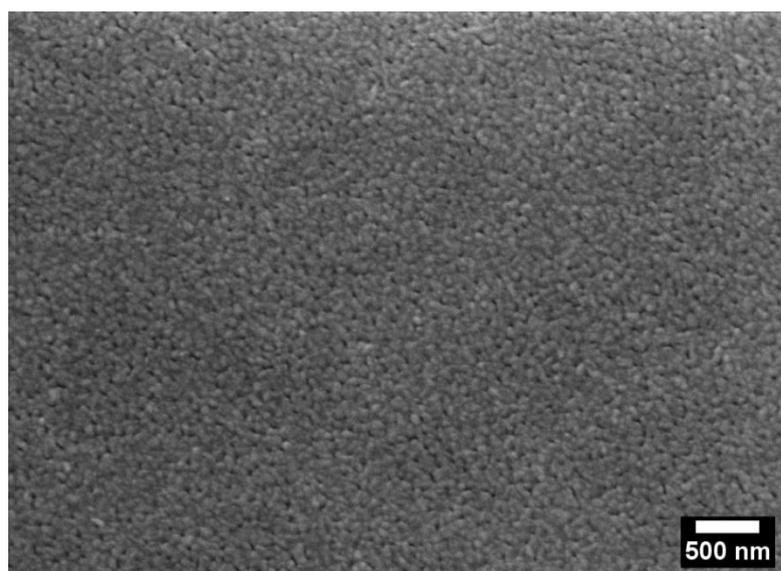
Sabendo que a largura de linha é dada pela distância entre os picos da curva de ressonância, obtêm-se os valores de ~230,18 Oe e de ~208,82 Oe, para os filmes 3D<sub>2</sub> e 4D<sub>2</sub>, em respectivo. Os problemas relacionados a microestrutura, cristalinidade, tamanho de grão e as grandes irregularidades presentes na superfície, discutidas previamente, já são grandes atenuantes do aumento da largura de linha de ambos os filmes [26,29]. Além disso, é válido ressaltar que a desordem atômica, estresse na rede cristalina e tensões residuais, também são grandes atenuantes deste alargamento. Estas, oriundas dos problemas relacionados a própria metodologia utilizada, bem como oriundos das diferenças entre o coeficiente de expansão térmica do Si e do filme resultante [29].

Um trabalho recente (2021), promovido por Shi *et al.* [110], apresenta algumas discussões interessantes, que poderiam ser de grande valia na melhoria dos resultados obtidos para este grupo de amostras. Neste estudo, os autores compararam filmes e pós de YIG, fabricados pelo método sol-gel, com o intuito de se compreender as diferenças ocorridas na transição de fase. Dessa forma, foi chegada à conclusão que uma camada de perovskita é necessária para a conversão completa da fase Y<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> para a fase YIG em substratos de Si. Após a melhoria dos parâmetros correlacionados, filmes de fase homogênea, com tamanho de microescala e perfil retangular foram obtidos. Para isso, uma solução contendo proporção de [Y]/[Fe] de 1:1 foi utilizada para obtenção da perovskita. Posteriormente, uma outra solução com proporção de [Y]/[Fe] de 3:5, para a camada subsequente, para obtenção da fase YIG.

Dessa forma, acredita-se que haveria uma redução drástica das tensões residuais dos múltiplos processos de tratamento térmico realizados, tendo também uma possível extinção das fases secundárias apresentadas. Isto, uma vez que não haveria tanta distinção entre as características estruturais existentes entre as camadas de deposição.

Outro ponto interessante, neste contexto, seria a utilização de oxigênio como atmosfera de recozimento, conforme realizado por Van *et al.* [106] e Thi *et al.* [99], evitando assim a mudança no estado de valência dos íons de Fe e suas consequentes fases secundárias [124]. Neste âmbito, vários testes foram realizados para obtenção de filmes de YIG recozidos em atmosfera de oxigênio, que apresentaram resultados promissores do ponto de vista da morfologia da superfície apresentada. Um exemplo disso pode ser verificado na Figura 35, sendo este um filme de duas camadas de deposição, intercaladas por processos de tratamento térmico. O resultado obtido é incomparavelmente melhor do que o analisado para a amostra 2D<sub>2</sub>: um filme denso, de superfície regular, apresentando apenas pequenos poros na superfície. Estes últimos que podem ser oriundos da liberação de resíduos durante o processo de recozimento [104] ou, ainda, devido ao PVP contido na solução precursora [99].

Figura 35 - Imagem de MEV de filme de YIG produzido a partir de solução MOD com trinta dias de envelhecimento, recozido em atmosfera de oxigênio.



Fonte: a autora (2023).

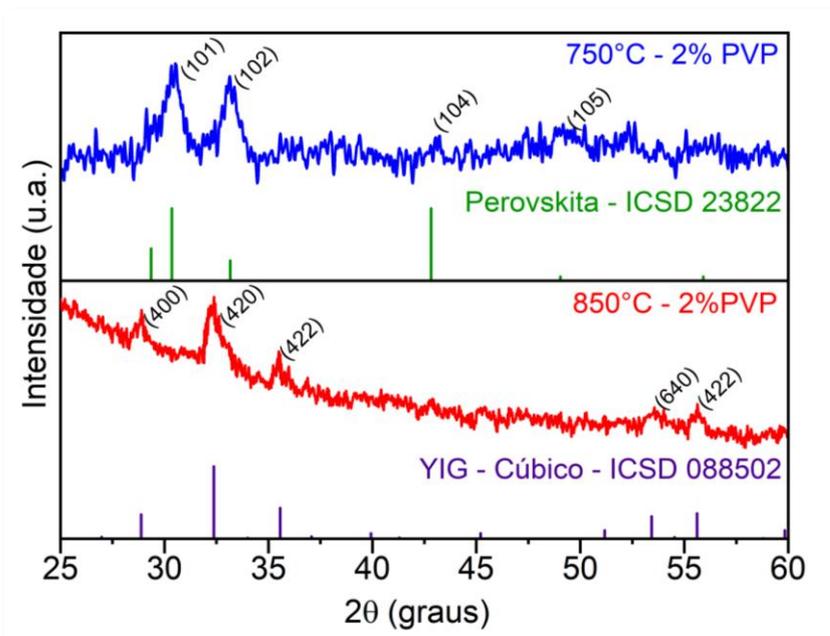
O problema encontrado, no entanto, foi que, em todos os testes realizados, sem exceção, independentemente do número de camadas de deposição realizadas, não se conseguiu sinal de DRX para identificação de fase resultante. Um teste com a solução precursora utilizada foi realizado em atmosfera de ar, utilizando das mesmas condições. E, para este caso, fase única de YIG foi obtida. Dessa forma, chega-se à conclusão que a atmosfera de oxigênio, de forma ainda incompreendida, interfere na análise apontada. Apesar disto, tendo em vista a busca das melhores condições para produção de filmes de YIG de qualidade, o estudo foi redirecionado para filmes em camada única de deposição. Agora, analisando parâmetros considerados base neste processo: a concentração de PVP e temperatura de cristalização. Isto, tomando como base os resultados obtidos até aqui. Um estudo comparativo pôde ser realizado entre filmes obtidos a partir da utilização de solução precursora com 5% de PVP, com os obtidos a partir de solução com 2% de PVP. Ambas as soluções com trinta dias de envelhecimento, tendo como referência os resultados dos testes preliminares realizados com atmosfera de oxigênio, como visto no exemplo citado (Figura 35).

Também foram avaliadas a interferência da temperatura na fabricação dos filmes, utilizando cada uma das soluções. A temperatura de 850°C, já utilizada nos experimentos realizados entre os grupos, foi comparada à de 750°C, utilizada pelos autores das quais a metodologia de preparo da solução MOD foi embasada [106]. Acredita-se que utilizando uma solução de maior viscosidade, bem como realizando a modificação do método de secagem destas amostras para um mais lento, podem ser de grande valia na melhoria na qualidade dos filmes. Por isso, este processo de secagem foi realizado em dessecador. Os resultados serão apresentados nas seções seguintes. Dessa forma, a repetição dos processos realizados para obtenção dos filmes dos grupos discutidos nas seções 5.3 e 5.4, tomando as ideias antes mencionadas e os resultados a serem apresentados nas seções subsequentes, tornam-se perspectiva deste trabalho.

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG COM 2% DE PVP SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO

A Figura 36 mostra os padrões de DRX para os filmes obtidos com solução MOD com 2% de PVP, tratados com 750°C e 850°C, analisados por ângulo rasante. De acordo com o software X'pert HighScore Plus, os filmes tratados a 750°C, com esta concentração de PVP em sua solução precursora, apresentaram picos de perovskita em única fase, sendo esta, indesejada. A consideração das fases identificadas pelo respectivo software em difratogramas de filmes obtidos por ângulo rasante, é aceita por vários autores [104,110,112]. Os picos foram correlacionados com a ficha cristalográfica da base de dados ICSD 23822, identificados na figura. Em contra partida, nos filmes tratados a 850°C, foi identificada monofase de YIG de estrutura cúbica, em acordo com a ficha cristalográfica de referência ICSD 088502, cujo padrão também é representado na figura. É possível observar que, em ambos os difratogramas, poucos são os picos identificados, em comparação as fichas

Figura 36 - Padrões de DRX para os filmes de YIG obtidos com solução MOD com 2%PVP, tratados com 750°C e 850°C, que confirmaram fase de perovskita e YIG, respectivamente.



Fonte: A autora (2023).

cristalográficas em respectivo. Este fato pode ser um indício de baixa cristalização dos filmes, em especial para o tratado a 750°C.

Tendo em vista que a fase de YIG de estrutura cúbica é a que possui as propriedades magnéticas buscadas [20,105,128], a microestrutura do filme tratado a 850°C foi analisada para fins de comparação com filmes obtidos com soluções com outras concentrações de PVP. 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 (420), de maior intensidade, sendo este de 22 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 [112]. Este é um resultado elevado, quando comparado a resultados obtidos por Li *et al.* [101], que reportaram a obtenção de filmes de YIG a partir do método sol-gel com tamanhos de grão menores que 12 nm. Diante de tal resultado, um estudo com concentração de PVP na solução superior a tratada nesta seção torna-se ainda mais necessária para fins de comparação na influência deste composto no processo de obtenção dos filmes de YIG.

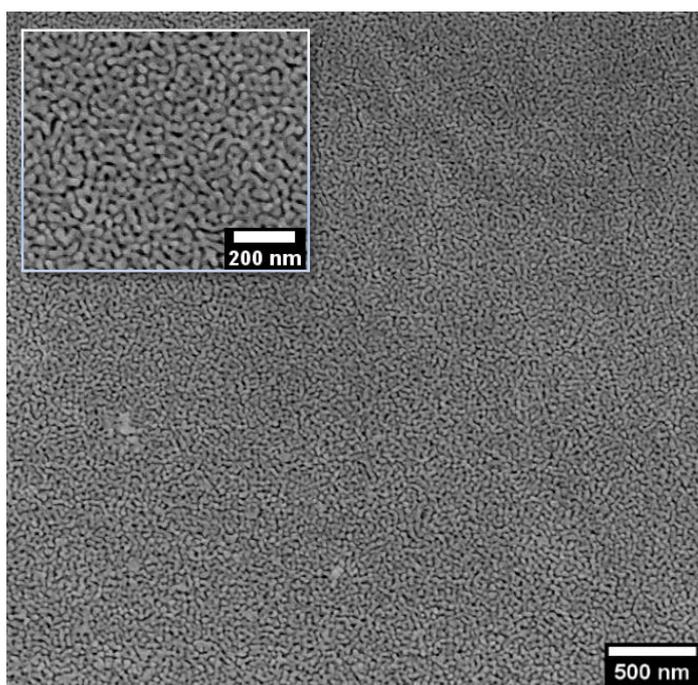
A estrutura policristalina apresentou parâmetros de rede ( $a$ ) contidos no intervalo entre 12.283 – 12.367Å, calculados a partir da Lei de Bragg e a expressão de espaçamento  $d$  de uma estrutura cúbica, sendo obtido um  $a$  de 12.367Å para o pico de maior intensidade. Todos os picos identificados apresentaram parâmetro de rede inferior ao discriminado na literatura para o YIG em pó (12.376Å) [2,23,34,112], tendo sido calculado valor ligeiramente menor para o pico de maior intensidade, conforme apresentado. Segundo Arsad e Ibrahim [112], a causa da apresentação de menores parâmetros de rede para os filmes de YIG, quando comparados com o YIG em pó, pode ser dada pela incompatibilidade existente do filme com o substrato ou ainda, pela redução de O<sub>2</sub> na estrutura dos filmes durante o processo de recozimento.

É sabido que a questão da incompatibilidade existente entre o silício e o YIG é um problema já bastante citado [24–26,28,29,101,104,112], somada à grande diferença entre seus coeficientes de expansão térmica, conforme citado anteriormente. É válido ressaltar que o processo de limpeza utilizado na fabricação destes filmes foi o do RCA padrão, sendo removida a camada de óxido nativo do substrato (SiO<sub>2</sub>). Diante dos resultados até aqui apresentados, em termos da

microestrutura obtida, esta avaliação será realizada em estudos posteriores. O intuito será averiguar a influência do processo de limpeza na qualidade dos filmes, tanto em termos de microestrutura, quanto de morfologia.

Como o filme tratado a 850°C apresentou a estrutura do YIG esperada (cúbica), a imagem de MEV foi então apresentada na Figura 37. É possível observar que os aglomerados de grãos possuem, no geral, morfologia alongada e regular, com grande densidade desses aglomerados sobre a superfície analisada. Entretanto, o *inset* apontado na figura mostra a existência de espaços vazios entre os aglomerados, que podem ser caracterizados como poros, oriundos da presença de PVP ou por vacâncias, oriundas da redução de O<sub>2</sub>. Isto, visto que o trabalho de base para síntese [99] utilizou atmosfera de oxigênio durante o processo de recozimento.

Figura 37 - Imagem de MEV do filme de YIG tratado a 850°C.



Fonte: a autora (2023).

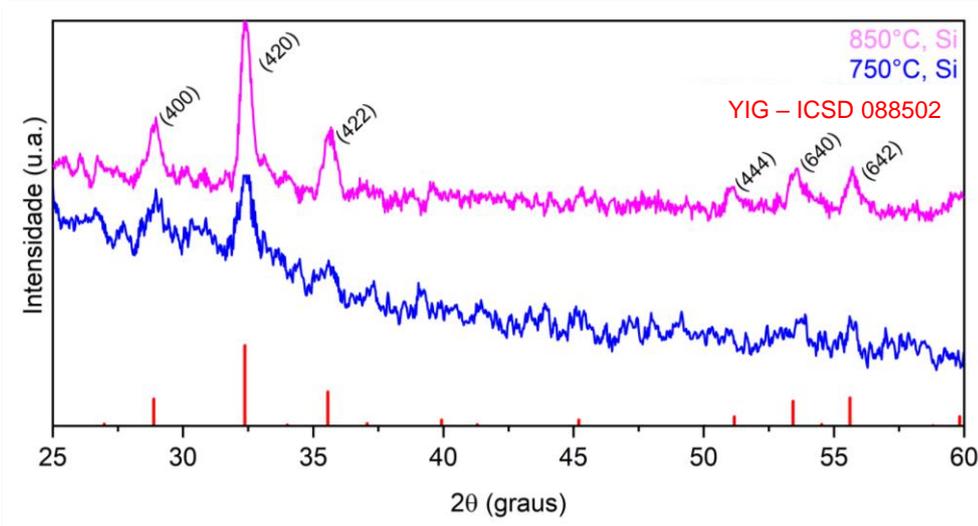
No trabalho de Yao *et al.* [117] os autores demonstraram a existência de vacâncias de oxigênio na superfície de filmes de YIG, provocadas pela mudança de estado dos cátions Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> condicionada a variação de temperatura. Tais fatos, enfatizam a importância do estudo da influência da redução de O<sub>2</sub> na estrutura dos

filmes durante o processo de recozimento, já dado como perspectiva da continuidade deste trabalho.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG COM 5% DE PVP SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO

É sabido que um filme que se constitui de menores tamanhos de grão apresenta melhoria no desempenho de dispositivos de micro-ondas e que menores temperaturas de cristalização geram menores tamanhos de grãos [112]. Dessa forma, a concentração de PVP foi aumentada para 5% na solução, com o intuito de se conseguir filme monofásico de YIG com a utilização de 750°C conforme realizado pelo trabalho de base [99]. Mesmo assim, o uso da temperatura de cristalização de 850°C também foi analisada para fins de comparação em termos da estrutura e morfologia dos filmes de YIG fabricados. A Figura 38 apresenta os padrões de DRX dos filmes de YIG obtidos nas diferentes temperaturas de recozimento, a partir da solução MOD com 5%PVP, tendo sido utilizado o método de limpeza RCA padrão. Assim, o substrato em interação com a solução precursora é o próprio Si. O software X-Pert High-Score Plus confirmou estrutura cúbica monofásica de YIG em ambos os padrões.

Figura 38 - Padrões de DRX dos filmes YIG recozidos a 750°C e 850°C, com remoção da camada de SiO<sub>2</sub> nativo, com a utilização de processo RCA padrão para limpeza dos substratos.

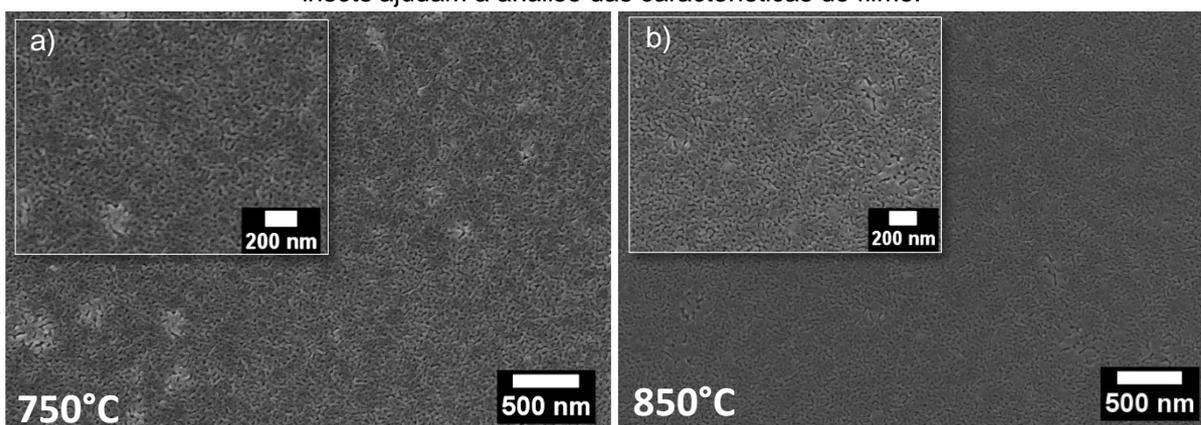


Fonte: a autora (2023).

Os picos combinaram bem com a ficha cristalográfica da base de dados ICSD de referência 088502, de padrão também apresentado na figura.

O mesmo procedimento realizado na seção anterior foi realizado para cálculo de tamanho de grão ( $D$ ), sendo confirmada a estrutura policristalina em ambos os filmes. Isto provavelmente decorrente da incompatibilidade existente as constantes de rede entre o Si (5.430 Å) e o YIG (12.376 Å) [104]. Os tamanhos médios de grão foram calculados a partir do alargamento dos picos maior intensidade (420), onde para ambos foi obtido o tamanho de grão médio de 20 nm. Para o parâmetro de rede ( $a$ ) foram obtidos os valores de 12.341 Å e 12.356 Å, para os filmes recozidos a 750°C e 850°C, respectivamente. Os filmes tiveram sua microestrutura e morfologia analisadas a partir de imagens de MEV, mostradas na Figura 39.

Figura 39 - Imagens de MEV dos filmes de YIG recozidos a 750°C (a) e 850°C (b), com remoção da camada de SiO<sub>2</sub> nativo, com a utilização de processo RCA padrão para limpeza dos substratos. Os *insets* ajudam a análise das características do filme.



Fonte: a autora (2023).

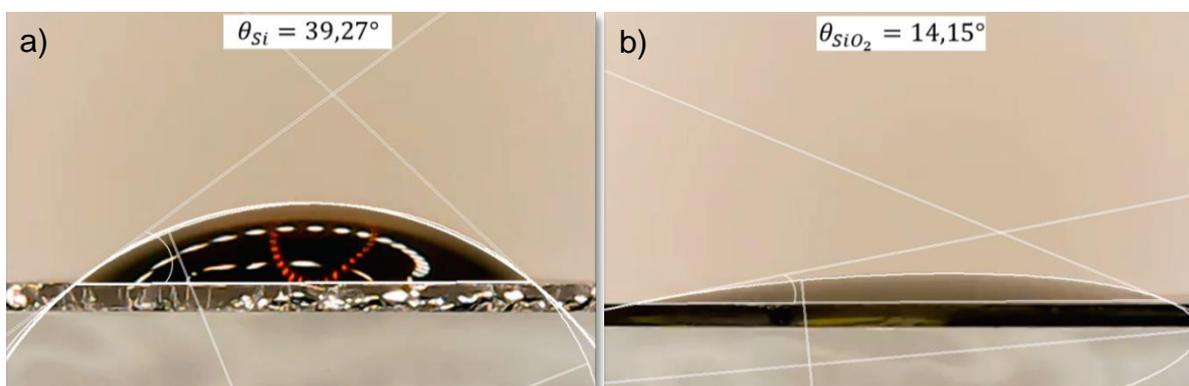
De modo geral, os filmes apresentaram boa densificação, sendo formados por aglomerados de grãos muito mais densificados do que os observados nos filmes obtidos por solução com 2% em massa de PVP (Figura 37). A superfície de ambos os filmes apresentou defeitos pontuais espalhados sobre a superfície, o que sugere a existência de uma superfície de maior tensão correlacionada. Isto, principalmente no filme com temperatura de cristalização de 750°C (Figura 39a). Como mencionado anteriormente, 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 [112]. Acreditamos que isto pode estar correlacionado a uma maior incompatibilidade entre o Si e o YIG.

Durante o processo de deposição da solução sobre o substrato limpo com todas as etapas do processo RCA, removendo a camada de SiO<sub>2</sub>, foi percebido que o espalhamento da solução precursora sobre a superfície, foi ineficaz. Partes do substrato ficaram descobertas, formando uma espécie de conjunto de “ilhas” sobre a superfície. Este fato, além dos resultados analisados até aqui, abriu a possibilidade da inserção de uma outra variável de estudo: a influência do condicionamento da superfície ligada ao processo de limpeza. Quando removida a etapa de remoção de SiO<sub>2</sub> do processo de limpeza padrão do RCA, a solução precursora se espalhou sobre toda a superfície da amostra. Isto se deve pela facilidade da formação de pontes de hidrogênio entre o SiO<sub>2</sub> mantido e os agrupamentos de hidrogênio pertencentes a cadeia do DMF.

Dessa forma, as interações entre o substrato e a solução foram maiores quando a hidrofiliabilidade foi existente. Os ângulos de contato ( $\theta$ ) entre a solução precursora e os substratos limpos com métodos RCA padrão (a) e RCA modificado (b), da figura 40, puderam ser analisados com o uso do *software ImageJ*. É possível observar que a interação entre as superfícies Si/solução (a) é menos favorecida do que a observada entre SiO<sub>2</sub>/solução (b), sendo os valores de  $\theta$  iguais a 39,27° e a 14,15°, respectivamente. Este fato é pronunciado nas microestruturas observadas nas imagens de MEV. Este fato é evidenciado nas microestruturas observadas nas imagens MEV.

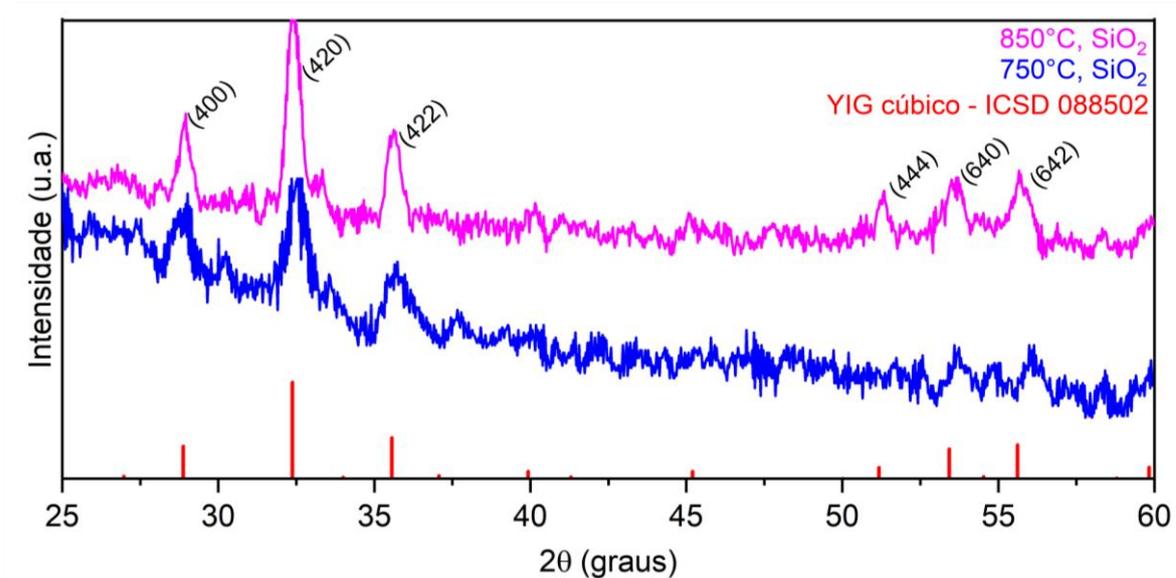
Figura 40 - Análise do ângulo de contato entre a solução precursora e os substratos de Si (a) e SiO<sub>2</sub> (b), após a utilizando dos métodos de limpeza RCA padrão e RCA modificado, respectivamente.



Fonte: a autora (2023).

Diante de tais resultados, filmes de YIG puderam ser preparados a partir da mesma solução com 5% em massa de PVP utilizada, porém depositadas sobre substratos limpos com procedimento RCA modificado para fins de comparação. A Figura 41 mostra os padrões de DRX obtidos para os filmes tratados a 750°C e 850°C, porém agora, tendo como substrato o SiO<sub>2</sub>. Mais uma vez, o software X-Pert High-Score Plus confirmou estrutura cúbica monofásica de YIG em ambos os padrões. Os picos foram correlacionados com a ficha cristalográfica da base de dados ICSD de referência 088502, a mesma que identificou os picos de difração dos filmes crescidos sobre Si. Estrutura policristalina também foi verificada para ambos os filmes. Os picos de maior intensidade (420) mais uma vez foram utilizados para cálculo dos tamanhos médios de grão, sendo mantido o valor de 20 nm para ambas os filmes. O parâmetro de rede (*a*) calculado foi de 12,356 Å e de 12,318 Å para os filmes recozidos a 850°C e 750°C, respectivamente. Os valores de tamanho médio de grão e parâmetro de rede, calculados para ambos os substratos, estão compilados no Quadro 5.

Figura 41 - Padrões de DRX dos filmes YIG recozidos a 750°C e 850°C, com o mantimento da camada de SiO<sub>2</sub> nativo, com a utilização de processo RCA padrão para limpeza dos substratos.



Fonte: a autora (2023).

Quadro 5 - Tamanhos de grão (D) e parâmetros de rede ( $a$ ) obtido a partir de dados de DRX para os filmes crescidos sobre ambos os substratos.

Temperatura de cristalização	Substrato	Tamanho de grão	Parâmetro de rede
850°C	SiO <sub>2</sub>	20 nm	12,356 Å
850°C	Si	20 nm	12,361 Å
750°C	SiO <sub>2</sub>	20 nm	12,318 Å
750°C	Si	20 nm	12,341 Å

Fonte: a autora (2023).

É interessante observar que o tamanho de grão calculado para ambos os filmes se manteve o mesmo, independente do substrato em análise. Assim como é possível observar que não houve mudança nos respectivos tamanhos de grão e parâmetro de rede na variação de temperatura estudada. Os parâmetros de rede apresentados, por sua vez, divergiram entre si. Porém, no geral, as estruturas policristalinas apresentaram parâmetros de rede ( $a$ ) bastante semelhantes ao observado para o YIG monocristalino (12.376Å). Isto pode ser um indício de uma melhor adequação do filme sobre o substrato diante da solução precursora utilizada em ambos os substratos. Arsad e Ibrahim [112] ressaltam que filmes de YIG costumam apresentar uma distorção celular diferente da observada neste material em massa, apresentando parâmetros de rede diferenciados. Isto devido a respectiva incompatibilidade estrutural [101], fortificada pelos diferentes coeficientes de expansão térmica. É importante ressaltar que os problemas de incompatibilidade estrutural continuam sendo existentes, uma vez que o SiO<sub>2</sub> possui parâmetro de rede muito semelhante ao do Si (5,405 Å) [99,104].

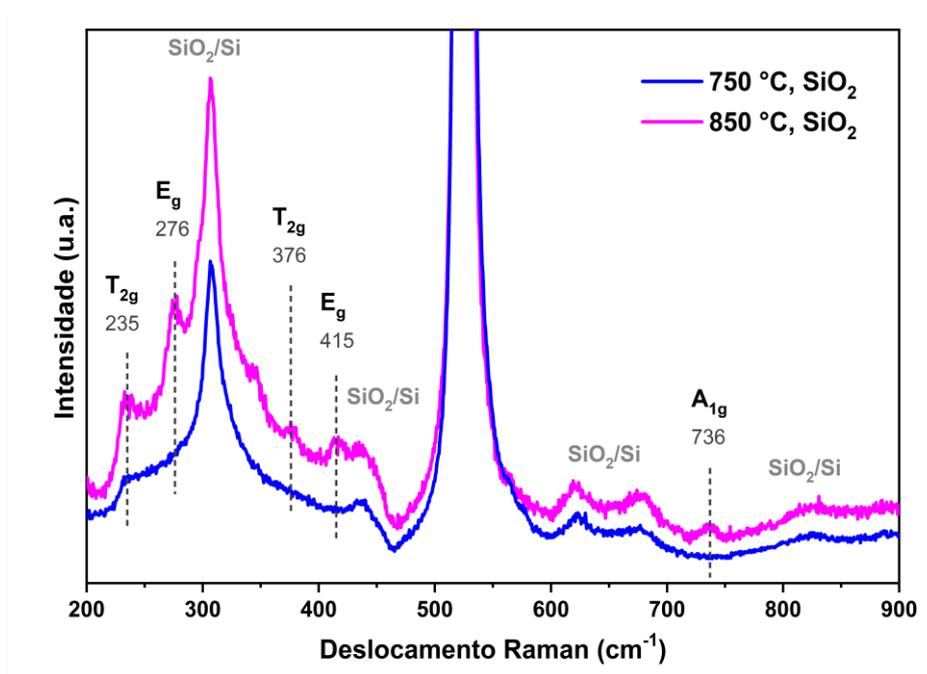
No entanto, ainda segundo Arsad e Ibrahim [112], o aumento da temperatura de recozimento aproxima os valores de parâmetros de rede dos filmes aos de massa. Quanto maior a temperatura, maior será a energia fornecida ao sistema, proporcionando relaxamento de tensões estruturais. Este aspecto foi constatado nas amostras em estudo. Apesar de pouco diferenciados, os filmes recozidos a 850°C apresentaram parâmetros de rede maiores e mais próximos a referência do que os recozidos a 750°C. Além disso, em termos da cristalinidade, os filmes recozidos a

850°C apresentaram padrões de DRX com picos mais definidos e intensos, o que remete maior cristalinidade. Isto, independente do substrato em questão.

Medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em filmes de YIG depositados em SiO<sub>2</sub>. Na figura 42, observamos o pico característico de primeira ordem do Si em 524 cm<sup>-1</sup> de alta intensidade. Aproximando-se dos picos de menor intensidade, foi possível observar modos vibracionais *multiphonon*, localizados em 307, 436, 621, 677 e 824 cm<sup>-1</sup>, relacionados ao SiO<sub>2</sub>/Si [116,129]. Modos vibracionais atribuídos aos filmes YIG, também foram observados para o filme recozido a 850 °C: T<sub>2g</sub> a 376 cm<sup>-1</sup>, associado a ítrio (Y<sup>3+</sup>) [130], T<sub>2g</sub>, abaixo de 300 cm<sup>-1</sup>, E<sub>g</sub> e A<sub>1g</sub> com diferentes harmônicos em maior número de onda, associados ao ferro ([FeO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>) [131,132]. Medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em filmes de YIG depositados em SiO<sub>2</sub>.

Na figura 42, observamos o pico característico de primeira ordem do Si em 524 cm<sup>-1</sup> de alta intensidade, refletindo a alta cristalinidade do substrato [116]. Aproximando-se dos picos de menor intensidade, foi possível observar modos vibracionais *multiphonon*, localizados em 307, 436, 621, 677 e 824 cm<sup>-1</sup>, relacionados

Figura 42 - Espectros Raman de filmes de YIG em SiO<sub>2</sub> na região de 200 a 900 e seus modos vibracionais: (-)750°C e (-) 850°C.

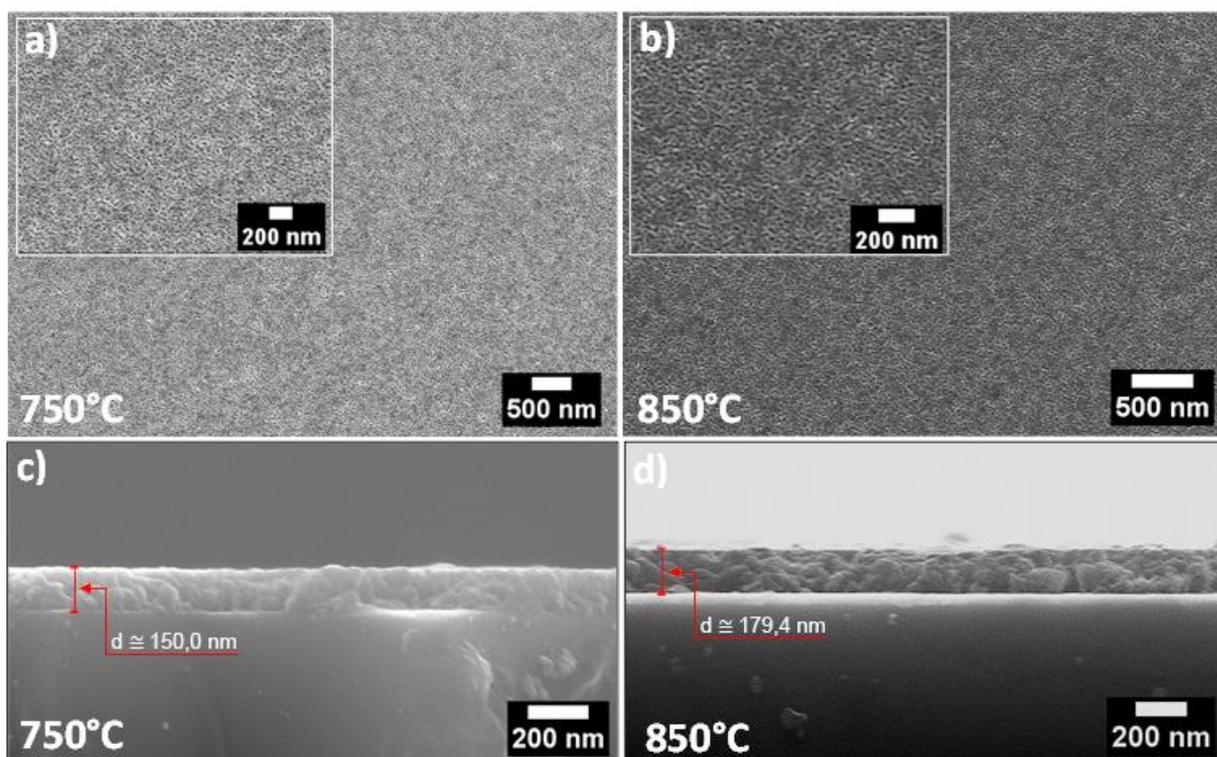


Fonte: a autora (2023).

ao SiO<sub>2</sub>/Si [116,129]. Modos vibracionais atribuídos aos filmes YIG, também foram observados para o filme recozido a 850 °C: T<sub>2g</sub> a 376 cm<sup>-1</sup>, associado a ítrio (Y<sup>3+</sup>) [130], T<sub>2g</sub>, abaixo de 300 cm<sup>-1</sup>, E<sub>g</sub> e A<sub>1g</sub> com diferentes harmônicos em maior número de onda, associados ao ferro ([FeO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>) [131,132].

Quanto à morfologia, os filmes crescidos sobre SiO<sub>2</sub> (Figuras 43a e 43b) apresentaram maior homogeneidade na organização das partículas, com menor quantitativo de defeitos. O filme recozido à 850°C (Figura 43b), apresentou pequenos poros representados pelo espaçamento existente entre as partículas. Conforme mencionado anteriormente, estes pequenos poros podem ser oriundos do processo de evaporação do PVP ou oriundos da formação de vacâncias pela redução de O<sub>2</sub> na superfície dos filmes. No entanto, devido ao pequeno percentual em massa de PVP utilizado nesse estudo e o fato da não utilização de atmosfera de oxigênio durante o processo de tratamento térmico, acredita-se que estes poros tenham maior

Figura 43 - Imagens de MEV da superfície dos filmes de YIG recozidos a 750°C (a) e 850°C (b), com respectivas espessuras (c) e (d), com mantimento da camada de SiO<sub>2</sub> nativo, utilização de processo RCA modificado para limpeza dos substratos.



Fonte: a autora (2023).

probabilidade de terem sido formados pelo segundo motivo. Portanto, fica ainda mais clara a importância desta análise na continuação deste trabalho.

Outro ponto de análise, neste aspecto, está no fato de o método MOD ter como principal desvantagem a possibilidade de considerável contração volumétrica do filme diante do teor de carbono existente na solução. Este problema geralmente é resolvido com a redução das quantidades de carbono presentes no precursor, aumento da concentração das soluções, mudança no tipo de solvente ou alteração dos parâmetros cinéticos [44]. Este último pode ser verificado, uma vez que, quando diminuída a temperatura, os poros praticamente são inexistentes (Figura 43a). Além disso, é possível perceber que, em temperatura de recozimento menor, as partículas formadas são ligeiramente menores, o que facilita a densificação do filme. No entanto, é válido ressaltar que esses poros são menores que o tamanho de um grão, o que também revela um filme de ótima densificação. Estes resultados, quando comparados com os apresentados para os filmes sobre Si, indicam uma melhor adequação do filme sobre o substrato diante da solução precursora utilizada em ambos os substratos.

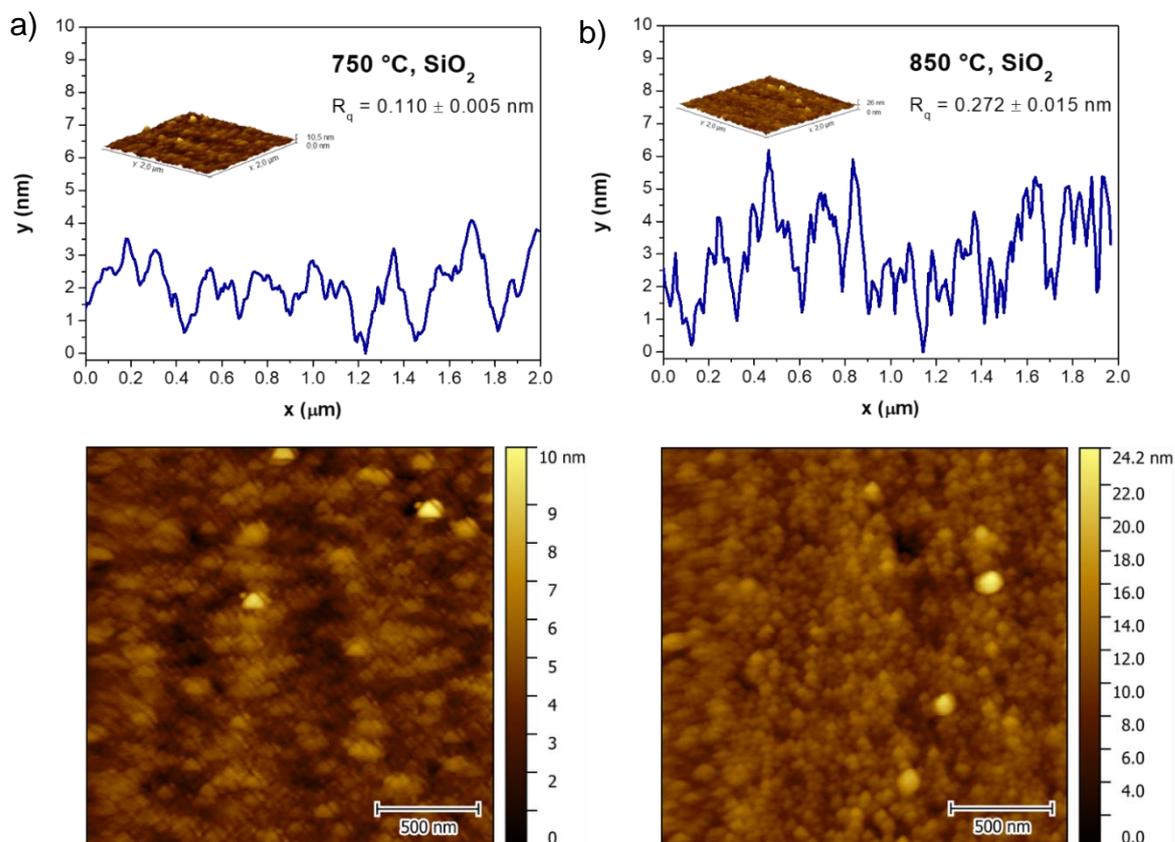
As imagens de perfil contidas nas Figuras 43c e 43d, refletem a boa densificação de ambos os filmes, com espessuras de 150 e 179,4 nm, respectivamente. Estes resultados indicam a influência do tempo de envelhecimento da solução em termos do aumento de sua viscosidade. Se comparado com os grupos de amostras em discussão nas subseções 5.3 e 5.4, no primeiro grupo de amostras, apenas o filme com quatro deposições (4D<sub>1</sub>) alcançou espessura aproximada (124,8 nm). No segundo grupo, a amostra com três deposições (3D<sub>2</sub>), com 170,6 nm, das quais deve-se ressaltar que cada camada depositada tinha tempos de envelhecimento distintos.

No artigo base para a metodologia [99], por sua vez, os autores trazem um comparativo entre a dimensão dos perfis dos filmes com a quantidade de PVP utilizada na solução. Os resultados indicam que a concentração de PVP influencia na espessura dos filmes: quanto maior, maior a espessura. Acredita-se que pelo volume dos poros formados da evaporação deste aditivo na estrutura. A maior espessura apresentada foi de 86 nm, usando 2g de PVP, com grande quantidade de poros. Esta característica leva a crer que a massa molar do PVP utilizada pelos autores era muito superior a utilizada por nós (40 000 g/mol). Isto porque os perfis dos filmes

apresentados em nas Figuras 43c e 43d possuem características semelhantes às do filme obtido com solução com 1g de PVP, destacado pelos autores como o de melhor qualidade.

Tendo os filmes crescidos sobre  $\text{SiO}_2$  apresentado melhores resultados em relação aos crescidos sobre Si, uma análise do perfil de rugosidade desses filmes foi realizada. O perfil de rugosidade do filme preparado a  $750^\circ\text{C}$  possui cerca de 2 nm. Este valor corresponde a cerca de metade do obtido na amostra preparada a  $850^\circ\text{C}$ , conforme mostrado na Figura 44. O filme tratado a  $750^\circ\text{C}$  apresentou  $R_q$  de  $0,110 \pm 0,005$  nm, enquanto o filme YIG tratado a  $850^\circ\text{C}$  atingiu  $R_q$  de  $0,272 \pm 0,015$  nm. Os valores de  $R_q$  foram obtidos a partir da média de três regiões unidimensionais. As imagens de AFM indicam que o filme de YIG tratado a  $750^\circ\text{C}$  apresentou maior

Figura 44 - Imagens de AFM do perfil de rugosidade dos filmes YIG produzidos sobre  $\text{SiO}_2$  utilizando temperatura de recozimento de  $750^\circ\text{C}$  (a) e  $850^\circ\text{C}$  (b). *Inset*: imagens 3D de AFM das respectivas amostras.



Fonte: a autora (2023).

homogeneidade. Diferente dos grãos mais espaçados e pontiagudos encontrados no filme de maior cristalinidade, conforme análise de DRX, produzido a 850°C.

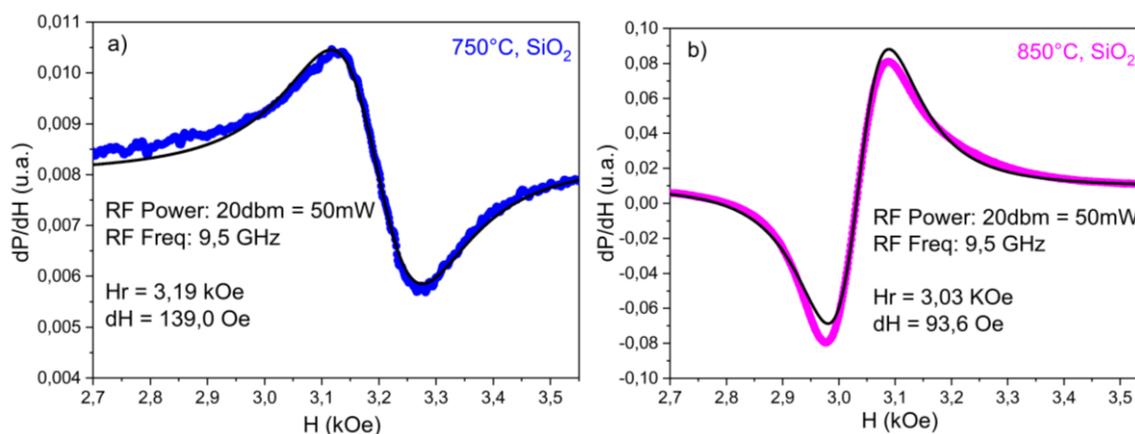
Considerando o grande desafio de obter filmes de qualidade sobre o substrato de silício por via química úmida, pode-se dizer que tais resultados são animadores. Isto principalmente, tendo em vista a perspectiva de aplicações, principalmente no campo do nanomagnetismo. Em aspectos de homogeneidade superficial, os resultados aqui obtidos foram semelhantes aos obtidos por técnicas convencionais, como o PLD, por exemplo, reconhecido pela produção de filmes YIG de alta qualidade. O trabalho de Jin et. al. [131] é um exemplo que combina a técnica (PLD) com a utilização de um substrato de alta compatibilidade estrutural com o YIG, o GGG, obtendo filmes de YIG com alta cristalinidade em GGG de  $R_q$  de 0,36nm, a 750°C. Balinskiy et. al. [133] compararam filmes de YIG em GGG ( $R_q < 1$ nm) e Si ( $R_q = 7,7$ nm) nas mesmas condições, obtendo uma largura de linha menor em FMR para o primeiro.

Ainda nesse aspecto, os resultados aqui apresentados foram muito semelhantes aos obtidos por Thi et. al. [99], a partir do qual o método de síntese da solução precursora foi baseado, que obteve o menor valor de  $R_q$  de 0,2nm. No entanto, aqui provamos que a concentração de 5% em peso de PVP foi suficiente para gerar o complexo Fe e Y para obter filmes de YIG cúbicos monofásicos. Podemos dizer também que, independentemente da temperatura aqui estudada, o condicionamento superficial gerado pelo processo de limpeza foi importante na geração dos resultados aqui apresentados.

Os filmes crescidos sobre  $\text{SiO}_2$  também puderam ser analisados em termos de suas características magnéticas por FMR, com frequência  $\omega/2\pi = 9.65$  GHz. Um campo magnético (H) de varredura FMR de até 2.5 kOe foi aplicado ao longo da superfície dos filmes. O campo magnético de ressonância ( $H_r$ ) foi obtido a partir de ajuste da função Lorentziana, onde as curvas da derivada dos espectros de absorção de micro-ondas são apresentadas na Figura 45. O filme tratado a 750°C obteve valor de largura de linha de 139 Oe, enquanto o tratado a 850°C obteve valor de 93 Oe. Tradicionalmente, a maioria dos estudos que utilizam o mecanismo de espalhamento de dois magnons relaciona defeitos de superfície, porosidade, microestrutura, tamanho de grãos e rugosidade como fontes de heterogeneidades magnéticas [26,119–122]. A rugosidade está entre um dos problemas é um dos mais citados na

literatura como possível fonte de alargamento da largura de linha de FMR. Felizmente, os resultados de  $R_q$  obtidas a partir da análise das imagens de AFM para ambos os filmes foram animadores.

Figura 45 - Derivada dos espectros de absorção de FMR (preta) com ajuste da função Lorentziana (linha preta).



Fonte: a autora (2023).

Assim, dentre todos os resultados apresentados até o momento, são dois os motivos que poderiam ser considerados como fatores de influência nos resultados obtidos: a porosidade e a microestrutura. Gurevich e Melkov [134] relaciona a proporcionalidade de  $\Delta H$  ao volume específico de poros. Como pôde ser analisado nas imagens de MEV, apesar muito pequenos, são facilmente identificados na superfície dos filmes, em especial, do filme tratado a 850°C. Entretanto, esta amostra obteve largura de linha menor que a obtida para o filme tratado a 750°C, ficando então a maior possível atribuição deste resultado a microestrutura dos filmes.

A análise de DRX mostrou que os filmes de YIG tratados a 850°C apresentaram tendência de maior cristalinidade, obtendo picos de maior intensidade, quando comparados aos filmes tratados a 750°C. Além disso, a diferença e a amplitude dos valores de largura de linha podem ser correlacionadas a policristalinidade dos filmes. Chechenin *et al.* [135] relata que a presença de grãos com diferentes orientações cristalográficas é causadora de perturbações uniaxiais na anisotropia magnetocristalina, além de oscilações espaciais suaves de magnetização pela média de anisotropia de cristalitos. [135] relata que a presença de grãos com diferentes

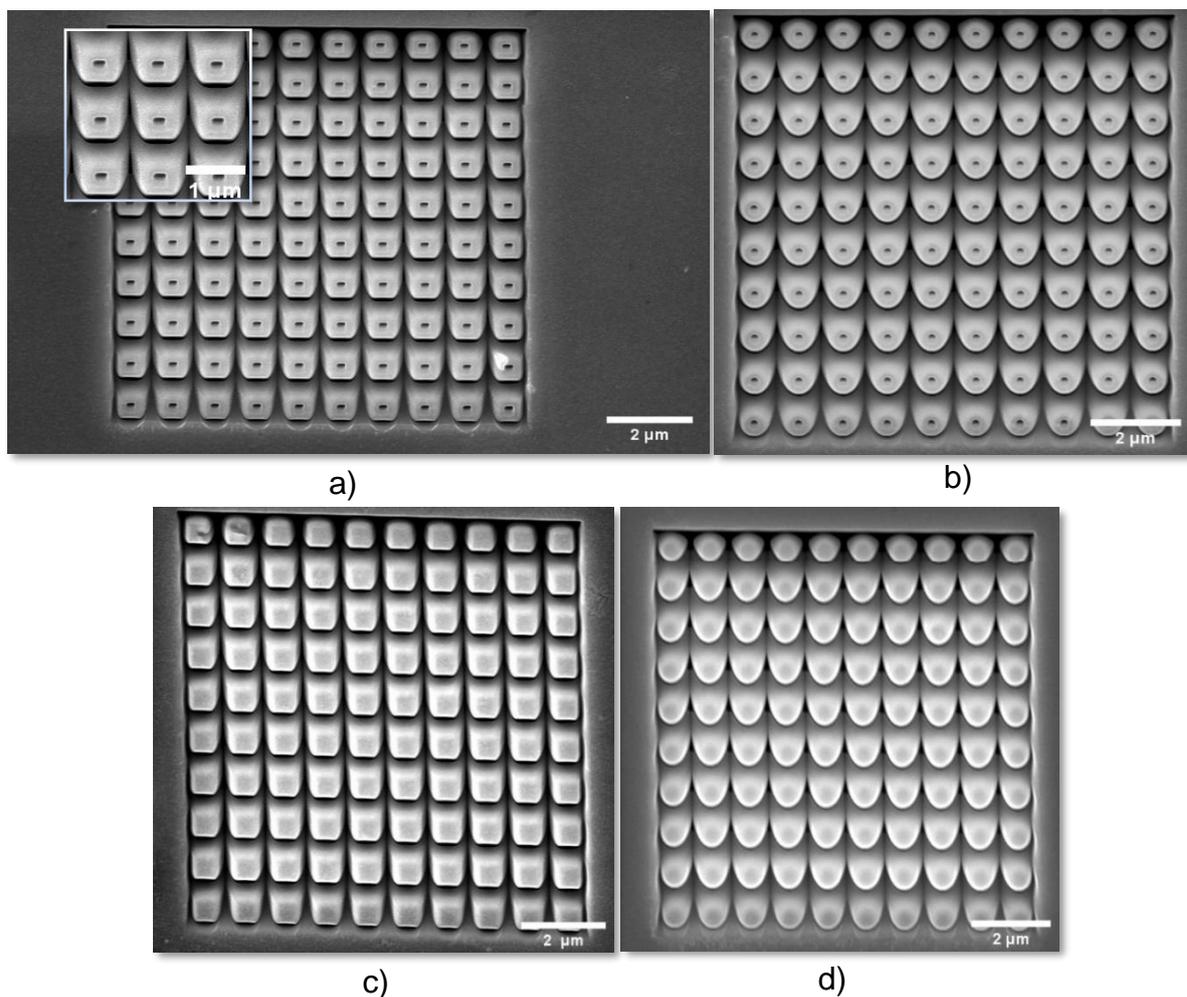
orientações cristalográficas é causadora de perturbações uniaxiais na anisotropia magnetocristalina, além de oscilações espaciais suaves de magnetização pela média de anisotropia de cristalitos. Além disso, os autores correlacionam tamanhos de grão ser uma grande possível fonte de alargamento da largura de linha de FMR. Tendo sido apresentado tamanho de grão maior para o filme tratado a 750°C, este pode ter sido outro ponto de observação de maior largura de linha para esta amostra em específico.

É sabido que melhorias podem ainda serem realizadas para diminuição da largura de linha. Entretanto, pode-se dizer que os valores obtidos, principalmente para a amostra tratada a 850°C, são promissores, principalmente quando comparado a resultados trazidos na literatura para filmes fabricados por via química úmida [26,28,29]. Além disso, é perceptível a importância da viscosidade da solução nos resultados obtidos. Fica ainda mais clara a necessidade da quantificação da viscosidade da solução, com subsequente vedação de seu recipiente de armazenamento para mantimento de sua estabilidade.

Diante de tais resultados, os parâmetros utilizados na fabricação do filme, classificado como o de melhor qualidade, foram utilizados para produção de filmes de YIG sobre substrato de GGG. Isto, levando em consideração a perspectiva de melhores resultados, tendo em vista a alta compatibilidade estrutural entre o substrato e o filme em respectivo. É uma forma de também avaliar a eficácia do procedimento definido por este trabalho, até o momento, na obtenção de filmes de YIG de qualidade. Os resultados obtidos serão reportados na subseção 5.7.

Em frente à perspectiva da utilização dos filmes fabricados serem litografados para o estudo de fenômenos de spintrônica, arranjos de nanoestruturas puderam ser fabricadas por IBL sobre a superfície dos filmes de YIG tratados a 850°C, crescidos sobre SiO<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 46. A descoberta e estudo dos mais variados fenômenos identificados pela física mesoscópica, tem permitido o avanço na fabricação de nanodispositivos. Diante dos resultados obtidos, não poderia deixar de ser ressaltado a evolução científica quanto a fabricação de filmes de YIG de qualidade utilizando métodos químicos, principalmente quando se trata do silício como substrato.

Figura 46 - Imagens MEV de nanoestruturas fabricadas por IBL: em (a) e (b), nanopilares quadrados e circulares ocos; em (c) e (d), nanopilares quadrados e circulares não ocos.



Fonte: a autora (2023).

Estudos de efeitos de spintrônica, que antes só conseguiriam ser realizados em films obtidos por técnicas convencionais de alto custo, como o PLD, por exemplo, agora podem ser realizados em films de qualidade com baixo custo de aquisição. Técnicas de nanofabricação de grande prestígio científico, como a litografia por feixe de íons (IBL) e litografia por feixe de elétrons (EBL), por exemplo, podem ser utilizadas na fabricação de arranjos de nanoestruturas magnéticas tridimensionais de geometrias complexas, em altas resoluções.

Recentemente trabalhos de simulação vem sendo publicados com atenção na análise da influência da geometria de nanoestruturas nas propriedades magnéticas de materiais diversos. Silva *et al.* [136], por exemplo, realizaram um estudo por

simulação da influência da geometria de nanopilares ocós quadrados em análise de FMR. Recentemente trabalhos de simulação vem sendo publicados com atenção na análise da influência da geometria de nanoestruturas nas propriedades magnéticas de materiais diversos. Silva *et al.* [136], por exemplo, realizaram um estudo por simulação da influência da geometria de nanopilares ocós quadrados em análise de FMR. Dessa forma, a existência de tais nanoestruturas na superfície dos filmes, deixam uma outra perspectiva neste trabalho: a avaliação de sua influência nas propriedades magnéticas dos filmes, bem como estudos correlacionados de fenômenos de spintrônica.

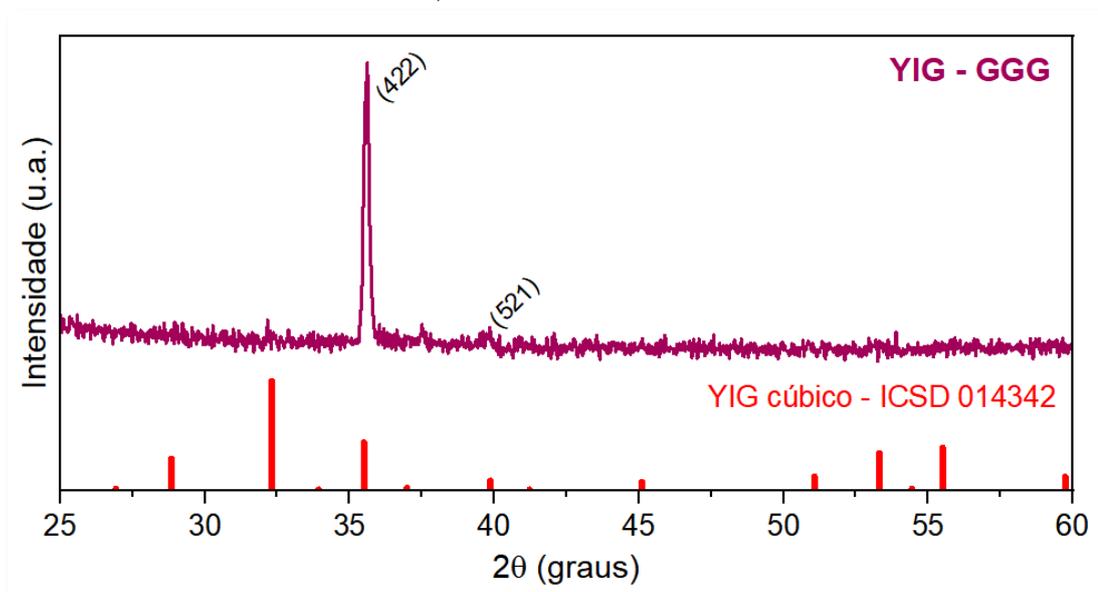
### 5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE YIG COM 5% DE PVP SOBRE SUBSTRATO DE GRANADA DE GADOLÍNIO E GÁLIO (GGG)

Nesta seção, serão expostos resultados iniciais obtidos para filmes de YIG crescidos sobre substrato de GGG, fabricados a partir da metodologia desenvolvida durante o respectivo trabalho, desde a solução precursora até a definição dos parâmetros de tratamento térmico. Como já mencionado, são inúmeros os trabalhos encontrados na literatura, que fazem uso do GGG como substrato para filmes de YIG. Apesar do seu alto valor comercial, em comparação com o Si, é possível observar a obtenção dos melhores filmes, com poucos defeitos [2]. Sendo o GGG uma granada, possui estrutura similar ao do YIG [28], cuja incompatibilidade é menor do que 0,05% [30]. Assim, seguindo a mesma linha das discussões realizadas até o momento, a eficiência da metodologia de trabalho será avaliada utilizando do GGG, observando as características estruturais e magnéticas do respectivo filme.

A Figura 47 mostra o padrão de DRX para o filme de GGG YIG sobre GGG, tratado a 850°C. O padrão revelou fase única de YIG cúbica, em acordo com a ficha cristalográfica da base ICSD 014342. O software High Score Plus identificou dois picos de direções cristalográficas (422) e (521), sendo o primeiro de alta e maior intensidade ( $2\theta = 35,60^\circ$ ) e de baixa largura (FWHM de 0,2066), o que é um indicativo da alta cristalinidade do filme. Estas características serem otimistas no ponto de vista das propriedades magnéticas resultantes, uma vez que podem ser obtidos menores valores de saturação de magnetização [101,137]. No entanto, apesar disto, o filme

não cresceu com cristais orientados na direção cristalográfica do substrato como previsto. Como o parâmetro de rede do GGG é ligeiramente maior ( $a_{GGG} = 12,383 \text{ \AA}$ ) que a do YIG ( $a_{YIG} = 12,376 \text{ \AA}$ ), era esperado que o filme crescesse na mesma direção cristalográfica do substrato, (444), sendo este o eixo fácil de magnetização [2,30]. Este fato pode ser um atenuante no aumento da largura de linha resultante em FMR.

Figura 47 - Padrão de DRX do filme de YIG/GGG, crescido a 850°C, que revelou fase única de YIG cúbica, com alta cristalinidade.



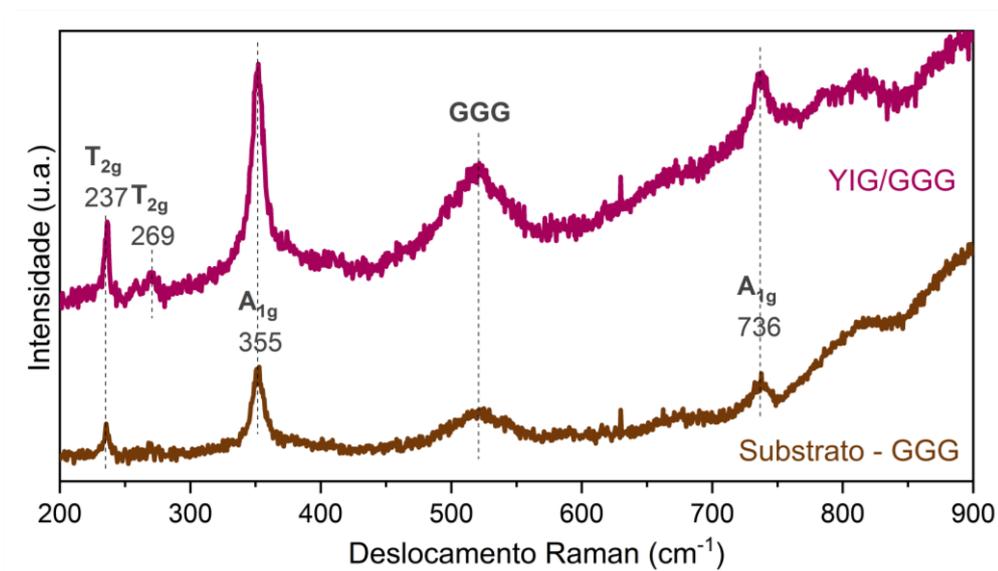
Fonte: a autora (2023).

Utilizando o pico de maior intensidade, o parâmetro de rede pôde ser calculado a partir da Lei de Bragg e a expressão de espaçamento  $d$  de uma estrutura cúbica. Foi obtido um valor de  $a = 12,352 \text{ \AA}$ , sendo este muito semelhante apresentado na literatura para o YIG monocristalino, com  $\frac{a_{YIG} - a}{a_{YIG}}$  de 0,19%. Também foi muito semelhante ao obtido no trabalho de Gurjar *et al.* [138], que produziu filmes de YIG sobre GGG utilizando uma técnica convencional reconhecida pela qualidade dos filmes, o PLD, sendo este de  $12,378 \text{ \AA}$ . O padrão de DRX apresentado pelos autores revela um filme policristalino de YIG cúbica, com pico de maior intensidade de direção (420). O pico de difração de maior intensidade também foi utilizado para cálculo do tamanho de grão a partir da equação de Scherrer. O tamanho  $D$  foi quantificado em

41 nm, sendo estes muito maiores do que os observados nos filmes crescidos sobre Si. Estes grãos estão em maior quantidade no filme e, apesar de terem se organizado de forma ordenada, seu tamanho pode ser um atenuante problema na rugosidade do filme.

Os espectros Raman também indicam a obtenção da fase única de YIG na amostra em respectivo. Segundo Syvorotka *et al.* [139], os espectros de Raman do YIG e do GGG são muito semelhantes, apresentando bandas de frequência de onda muito próximas, se diferenciando pela intensidade em respectivo. Isto pode ser verificado nos espectros contidos na Figura 48, onde o espectro de Raman do substrato foi apresentado para fins de comparação com o obtido para o filme. Foram identificados modos vibracionais do YIG em 237 e 269  $\text{cm}^{-1}$ , da banda  $T_{2g}$ ; e em 355 e 736  $\text{cm}^{-1}$ , da banda  $A_{1g}$  [113,114]. Como pode ser observado, os picos de frequências 237, 355 e 736  $\text{cm}^{-1}$ , são coincidentes com o substrato. No entanto, é possível observar elevação da intensidade dos mesmos, ficando clara a sobreposição dos picos filme/substrato. A banda  $A_{1g}$ , em 355  $\text{cm}^{-1}$ , em especial, é relacionado a região de interface da estrutura YIG/GGG. Já o pico de frequência 269  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuído a vibrações do grupo  $\text{FeO}_4$  [139].

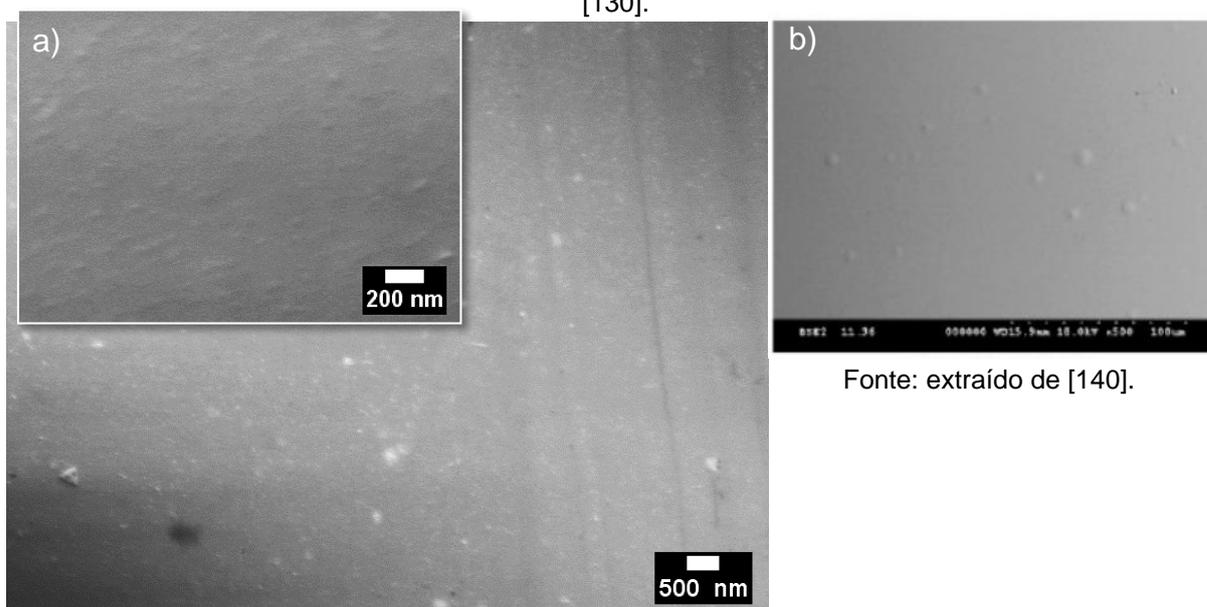
Figura 48 - Espectros de Raman para o filme YIG/GGG e do substrato de GGG. Os resultados confirmaram monofase de YIG no filme estudado.



Fonte: a autora (2023).

A morfologia do filme pôde ser analisada a partir de análise de MEV (Figura 49a). É possível observar que o filme apresentou superfície bastante diferente da apresentada nos filmes crescidos sobre substrato de Si: lisas, com pequenos relevos de morfologia arredondada, somente observados no *inset* de magnificação de 20KX. Estes que podem ser consequentes do grande tamanho de grão previamente calculado. O resultado se assemelha muito a superfície apresentada no trabalho de Boudiar *et al.* [140] (Figura 49b), que produziram filmes de YIG/GGG a partir do *sputtering*, outra técnica convencional que também se destaca pela qualidade dos filmes obtidos.

Figura 49 - Em (a), imagem de MEV do filme YIG/GGG, com magnificação de 8KX, apresentando superfície, no geral, lisa, com poucos defeitos. O *inset* mostra com maior quantidade de detalhes, com magnificação de 20KX. Em (b), imagem de MEV de filme YIG/GGG produzida por *sputtering* [130].

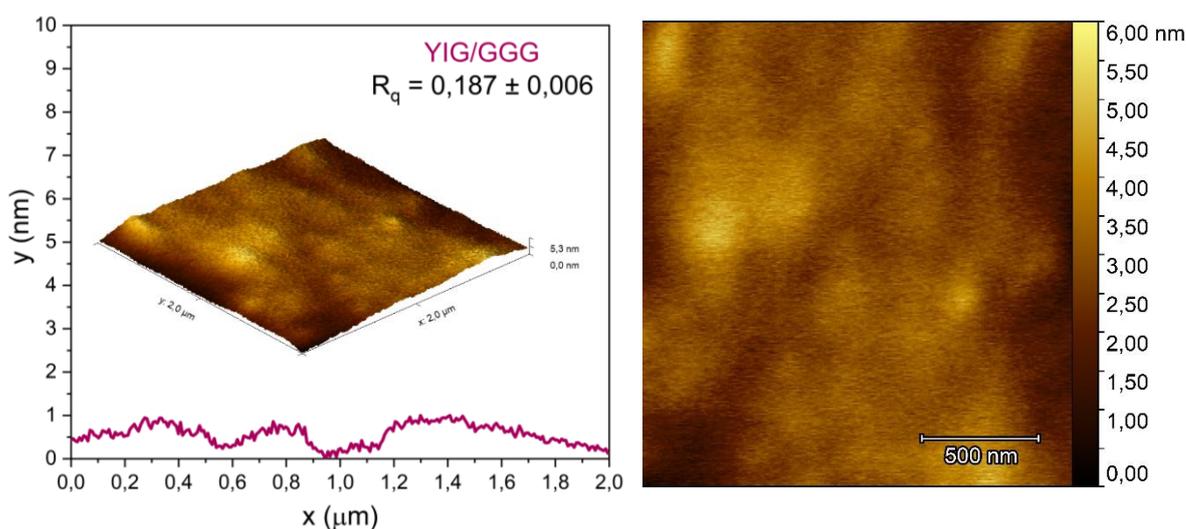


Fonte: a autora (2023).

A qualidade da superfície apresentada é repercutida no perfil de rugosidade obtido a partir da análise por AFM, conforme mostrado na Figura 50. O perfil de rugosidade do filme YIG/GGG possui cerca de 0,7 nm, sendo quantificado um valor de  $R_q$  de  $0,187 \pm 0,006$  nm. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do  $R_q$ : uma média de três regiões unidimensionais. Estes valores são inferiores aos obtidos para os filmes crescidos sobre Si apresentados na seção anterior. A imagem

de topografia, à direita, indica um filme de baixa granulometria. Valores de  $R_q$  semelhantes ao obtido, são geralmente observados em filmes crescidos por *sputtering* [141], que segundo a literatura é a técnica que apresenta menor rugosidade, seguido pelo PLD e LPE. Inclusive, é válido ressaltar que o valor obtido é menor, por exemplo, do que os apresentados em trabalhos com PLD [131,133], já mencionados previamente. Também é semelhante ao apresentado no trabalho de Krichevtsov *et al.* [142], que cresceram filmes de YIG/GGG por *laser molecular beam epitaxy*, obtendo  $R_q < 0,12$  nm. Segundo os autores, o substrato de GGG normalmente é rugoso, tendo  $R_q > 0,25$  nm. Estes aspectos sugerem que houve uma boa cobertura do substrato, bem como boa interação interfacial filme/substrato.

Figura 50 - Imagens de AFM do perfil de rugosidade do filme YIG/GGG, indicando alta homogeneidade superficial. *Inset*: imagem 3D do respectivo filme.



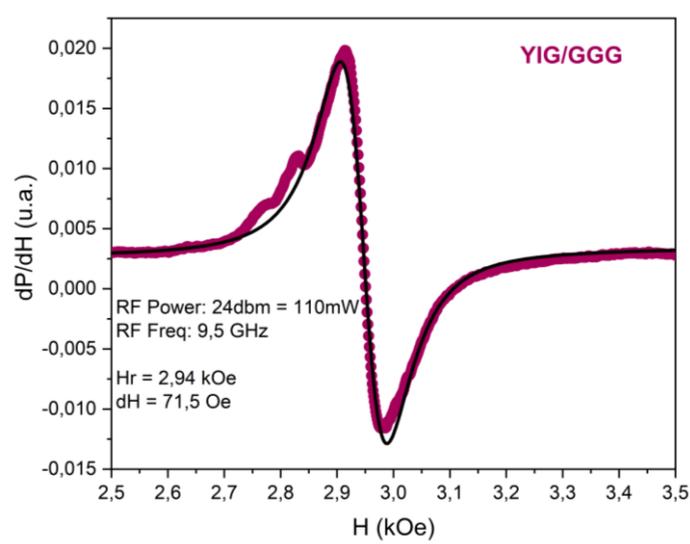
Fonte: a autora (2023).

Até o momento, em termos estruturais, o filme aqui discutido apresentou resultados bastante otimistas diante das perspectivas buscadas. A grande questão é que a qualidade da superfície do YIG é um dos parâmetros importantes. Isto, tendo em vista que um dos objetivos de aplicação é utilizar os filmes no estudo da corrente de spin do YIG. Para isto, a espessura e parâmetros como a magnetização de saturação e a qualidade da interface filme/substrato, são primordiais na quantidade de momento angular transferida [143]. Todos estes fatores são interferentes na largura de linha da ressonância ferromagnética. É por isso que a análise realizada em cada

um dos grupos de estudo, se faz tão importante. Em frente aos resultados estruturais obtidos, é esperado que a largura de linha de tal amostra tenha um valor bastante inferior ao observado para as amostras sobre o Si.

A Figura 51 mostra o espectro de FMR do respectivo filme, que apresentou largura de linha de 71,5 Oe. De fato, o resultado é muito otimista. Principalmente quando comparado com outros trabalhos na literatura, utilizando métodos químicos. Como esperado, a largura de linha apresentada foi menor do que a obtida para o filme sobre Si, mantendo a camada de óxido nativa e tratado a 850°C (93,6 Oe). No entanto, diante das características estruturais observadas, era esperado um valor ainda menor. Como visto na seção anterior, a rugosidade é um dos parâmetros de grande influência na largura de linha. No entanto, assim como nos filmes de melhor qualidade, obtidos sobre Si, sendo pequena, pode-se dizer de antemão que esta não será um fator de influência na largura de linha resultante.

Figura 51 - Derivada dos espectros de absorção de FMR, com ajuste da função Lorenziana (linha preta).



Fonte: a autora (2023).

No entanto, é válido ressaltar que há uma problemática envolvida na direção de crescimento do filme. Acredita-se firmemente que, se conseguido resolver esta questão, fazendo com que o filme cresça, pelo menos que em sua maioria, na direção

cristalográfica do substrato (444), a largura de linha tenha tendência ao decréscimo. Segundo Chechenin *et al.* [135], a presença de grãos com diferentes orientações cristalográficas resulta em uma média da anisotropia magnetocristalina de cristalitos, com alguma variação residual local descompensada de anisotropia magnetocristalina, perturbando a anisotropia uniaxial e causando oscilações espaciais suaves de magnetização. Esta magnetização espacialmente flutuante, chamada de “ondulação micromagnética”, correlaciona-se com o tamanho do grão e pode ser uma fonte adicional, se não importante, de alargamento da largura de linha. No caso aqui discutido, o padrão de DRX apontou apenas duas direções de crescimento dos grãos, sendo a (422) a resultante de crescimento de grande maioria dos grãos, diante de sua intensidade em relação a (521). O que também pode ser dado como ponto de explicação da menor largura de linha do filme sobre GGG, quando comparado aos filmes sobre Si discutidos na seção anterior, que são altamente policristalinos.

No entanto, o tamanho de grão obtido no filme YIG-GGG apresentou tamanho de grão bastante alto (41 nm), quando relacionado ao tamanho descrito pela literatura como ideal para aplicações no campo da spintrônica [104]. Dessa forma, pode-se dizer que o tamanho de grão pode ser considerado como atenuante no referido alargamento. Outro ponto que também pode ser de ajuda na diminuição da largura de linha resultante, está no uso de atmosfera de O<sub>2</sub> durante o processo de tratamento térmico. Kang *et al.* [144] relatam que a utilização de tal atmosfera tem influência direta na cinética de crescimento do YIG, diminuindo a temperatura de cristalização. Os autores ainda salientam que o GGG fornece locais de nucleação, reduzindo suficientemente a barreira cinética para crescimento do filme de YIG.

Fato este não ocorrente na utilização do Si como substrato, que tem como resultante da aleatoriedade no crescimento dos grãos. Agregando tais fatos, os autores indicam que tais condições reduzem a largura de linha e a rugosidade da superfície. Neste caso, técnica utilizada foi a de *rf-magnetron sputtering*. No entanto, acredita-se que tais recomendações sejam plausíveis para qualquer técnica de crescimento de filmes, inclusive o MOD. Isto porque, apesar de não mencionar os motivos pelos quais se faz uso do O<sub>2</sub> nos artigos de base metodológica [99,106], os autores de ambos os artigos deixam claro o uso de tal atmosfera. Apesar disso, não

há relatos sobre a largura de linha resultante dos filmes fabricados nestes trabalhos, não havendo assim base de comparação para esta técnica.

Dessa forma, diante dos resultados apresentados, pode-se dizer que o procedimento desenvolvido para obtenção de filmes de YIG de qualidade, se fez eficiente. Levando em consideração as perspectivas deixadas por este trabalho, acredita-se que a metodologia aqui traçada pode gerar filmes de qualidade suficiente para realização de estudos de spintrônica. Acredita-se fielmente que a melhoria cuidadosa da técnica de crescimento, podem resultar em filmes de alta pureza com uma largura de linha FMR cada vez mais estreitas.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho retratou a busca da concretização da perspectiva da realização de estudos de fenômenos de spintrônica em filmes de YIG nanoestruturados, produzidos por métodos químicos. Considerando os desafios advindos das diferenças estruturais existentes entre o YIG e o substrato de silício (Si), se fez importante o aprimoramento da morfologia e microestrutura dos filmes, para melhoria das propriedades magnéticas resultantes.

Os filmes de YIG foram produzidos a partir do método de decomposição metalorgânica – MOD, tendo como principais vantagens a facilidade de preparo e a estabilidade química da solução precursora. As conclusões obtidas foram resultantes de estudos comparativos realizados em quatro grupos de amostras, que levaram em consideração a metodologia de preparo, a espessura dos filmes, a concentração de aditivo orgânico (PVP) na solução precursora, a temperatura de cristalização, a limpeza de substrato e o substrato utilizado (Si e GGG).

De acordo com a literatura, a espessura dos filmes possui interferência direta nas propriedades magnéticas resultantes. É um assunto bastante discutido quando se trata de filmes produzidos por métodos convencionais. No entanto, quando se trata de filmes produzidos por métodos químicos, se torna uma problemática de pouca atenção, já que filmes mais espessos são normalmente obtidos. A avaliação dos filmes de até quatro camadas de deposição, trouxe o entendimento de que múltiplas deposições podem se tornar uma boa alternativa para produção de filmes qualidade, com diferentes espessuras. A identificação de fase secundária foi observada somente para o filme de duas camadas. Além disso, deixa como perspectiva a melhoria das variáveis envolvidas na qualidade dos filmes obtidos.

Em contra partida, quando as deposições foram intercaladas com processos de tratamento térmico, houve a identificação de diferentes fases secundárias a cada camada. Fase única de YIG só foi identificado em filmes contendo uma única camada de deposição. Apesar da obtenção de filmes de maior espessura (de até 369,8 nm) em relação ao grupo mencionado anteriormente (de até 124,8 nm), os filmes deste grupo apresentaram muitos defeitos de superfície, problemas microestruturais e de

cristalinidade, advindos dos múltiplos processos de tratamento térmico. Como consequência, o alargamento das FMR foi observado, sendo estimadas larguras de linha de até  $\sim 230,18$  Oe. Neste âmbito, este estudo trouxe como perspectiva a possibilidade da melhoria da qualidade dos filmes com o uso da atmosfera de oxigênio durante o tratamento térmico. A motivação é dada como forma de evitar a mudança no estado de valência dos íons de Fe e suas consequentes fases secundárias.

O outro grupo de amostras teve por foco a análise dos parâmetros considerados como base no processo de obtenção dos filmes de YIG a partir do método MOD: a concentração de PVP (2% e 5% em massa) e temperatura de cristalização (750 °C e 850 °C). Além disso, a influência do processo de limpeza do substrato também foi investigada, uma vez que a eficiência do espalhamento é dependente da interação entre a solução precursora/superfície. A solução contendo 2% de PVP só obteve fase de YIG quando tratada a 850 °C. Mesmo assim, a observação da morfologia de agregados de grãos espaçados, intermediou a busca por melhores resultados.

A solução contendo 5% de PVP, por sua vez, apresentou resultados bastante interessantes, tanto em estrutura, quanto em morfologia: superfície de alta densidade de aglomerados de grãos, com fase única de YIG, quando tratados em ambas as temperaturas. No entanto, os defeitos de superfície ainda observados nas imagens de MEV, trouxeram como perspectiva a investigação da influência da modificação do processo de limpeza RCA na qualidade dos filmes. Foi observado que, quando retirado a etapa de remoção da camada de óxido nativa do substrato de Si ( $\text{SiO}_2$ ) do processo de limpeza, a solução apresentava maior interação com a superfície. Essa observação ficou enfatizada nos ângulos de contato observados:  $39,27^\circ$  e  $14,15^\circ$ , para a superfície sem e com a camada de  $\text{SiO}_2$ , respectivamente.

A partir das análises de DRX e MEV, foi chegada à conclusão que os filmes de YIG, depositados com solução precursora com 5% de PVP sobre o  $\text{SiO}_2$ , tratados a 850°C, apresentaram melhor qualidade em termos da morfologia e em propriedades estruturais e magnéticas. A análise do perfil de rugosidade por AFM apresentou  $R_q$  maior do que o obtido para o filme tratado a 750°C (0,272 nm e 0,110 nm, respectivamente). Entretanto, a curva de FMR resultante do filme tratado a 850°C, apresentou menor largura de linha (93,6 Oe), possivelmente oriundo de uma melhor

cristalinidade. É um resultado animador quando comparado aos apresentados na literatura, em especial, para filmes de YIG obtidos por métodos químicos.

Por fim, os parâmetros e conclusões tomadas dos estudos realizados neste trabalho foram utilizados para produção de filmes de YIG sobre substrato de GGG. Devido a sua alta compatibilidade estrutural com o YIG, o GGG tem sido amplamente utilizados em estudos voltados para o campo da spintrônica. O GGG é reconhecido pela produção de filmes de YIG de alta qualidade, quando utilizado como substrato. Semelhantemente aos filmes obtidos sobre substrato de Si, os resultados mostraram filmes de boa qualidade em termos de morfologia e estrutura, bem como em termos de propriedades magnéticas, sendo obtida uma largura de linha em FMR de 71,5 Oe.

Os filmes de YIG crescidos sobre substrato de Si de melhor qualidade tiveram suas superfícies litografadas por feixe de íons focado (FIB) com nanopilares quadrados e circulares ocios e não ocios, se tornando uma perspectiva para estudos de spintrônica.

## 6.1 PERSPECTIVAS

- Investigar a influência da inserção de diferentes atmosferas durante o processo de tratamento térmico dos filmes obtidos a partir de solução MOD;
- Fazer uso da técnica de XPS para estudo dos íons presentes na microestrutura dos filmes;
- Estudar a viscosidade da solução precursora MOD, levando em consideração a concentração de PVP, o tempo e a condição do local de armazenamento;
- Analisar propriedades magnéticas dos arranjos de nanopilares fabricados;
- Fabricar de filmes de YIG para utilização em processo EBL;
- Fabricar das nanoestruturas híbridas de YIG e platina.

## 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] 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>.
- [6] 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>.
- [7] 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).
- [8] 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>.
- [9] 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>.
- [10] 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>.

- [11] 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>.
- [12] 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).
- [13] 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 Magnetics*. 55 (2019) 1–4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2865199>.
- [14] 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>.
- [15] 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>.
- [16] 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>.
- [17] 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>.
- [18] 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>.
- [19] I. Lisenkov, A. Jander, P. Dhagat, Magnetoelastic parametric instabilities of localized spin waves induced by traveling elastic waves, *Phys. Rev. B*. 99 (2019) 184433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.184433>.
- [20] 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 Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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>.
- [21] 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, Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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>.
- [22] 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>.
- [23] S.C. Zanatta, Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia., (n.d.) 206.
- [24] 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>.
- [25] 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/TiO<sub>2</sub>/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>.
- [26] 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>.
- [27] 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).
- [28] R. Peña-García, 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>.
- [29] A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, R. Peña-García, 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>.
- [30] 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>.
- [31] 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>.

- [32] 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>.
- [33] 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>.
- [34] 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>.
- [35] 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>.
- [36] H. Plank, R. Winkler, C.H. Schwalb, J. Hütner, J.D. Fowlkes, P.D. Rack, I. Utke, M. Huth, Focused Electron Beam-Based 3D Nanoprinting for Scanning Probe Microscopy: A Review, *Micromachines.* 11 (2020) 48. <https://doi.org/10.3390/mi11010048>.
- [37] Introduction to Focused Ion Beams - Instrumentation, Theory, Techniques and Practice | Lucille A. Giannuzzi | Springer, (n.d.). <https://www.springer.com/gp/book/9780387231167> (accessed October 9, 2020).
- [38] Y. Chen, Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review, *Microelectronic Engineering.* 135 (2015) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.042>.
- [39] K. Xu, J. Chen, High-resolution scanning probe lithography technology: a review, *Appl Nanosci.* 10 (2020) 1013–1022. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01229-5>.
- [40] W. Zhang, A. Potts, D.M. Bagnall, B.R. Davidson, High-resolution electron beam lithography for the fabrication of high-density dielectric metamaterials, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3714–3717. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.011>.
- [41] P. Höpfner, J. Schäfer, A. Fleszar, J.H. Dil, B. Slomski, F. Meier, C. Loho, C. Blumenstein, L. Patthey, W. Hanke, R. Claessen, Three-Dimensional Spin Rotations at the Fermi Surface of a Strongly Spin-Orbit Coupled Surface System, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 186801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.186801>.
- [42] 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](https://doi.org/10.1007/3-540-45258-3_13).

- [43] D. Jameel, Thin Film Deposition Processes, International Journal of Modern Physics and Applications. 1 (2015) 193–199.
- [44] 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>.
- [45] R. Messier, Thin Film Deposition Processes, MRS Bulletin. 13 (1988) 18–21. <https://doi.org/10.1557/S0883769400063879>.
- [46] 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).
- [47] 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>.
- [48] 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>.
- [49] G. Koster, M. Huijben, G. Rijnders, Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides, Elsevier, 2015.
- [50] 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>.
- [51] 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>.
- [52] David G.R. William Callister Junio, Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Abordagem Integrada, 4th ed., LTC, 2014.
- [53] S. Carmen-Gabriela, Magnetism Basics and Applications, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [54] Mathias Getzlaff, Fundamentals of Magnetism, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [55] J. Rafelski, M. Formanek, A. Steinmetz, Relativistic dynamics of point magnetic moment, Eur. Phys. J. C. 78 (2018) 6. <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-017-5493-2>.
- [56] R. Skomski, Nanomagnetism, J. Phys.: Condens. Matter. 15 (2003) R841–R896. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/202>.

- [57] B.M. Moskowitz, M.J. Jackson, V.W. Chandler, Geophysical Properties of the Near Surface Earth: Magnetic, in: G. Schubert (Ed.), *Treatise on Geophysics*, Elsevier, 2015: pp. 139–174.
- [58] Marcelo Martins, COMPORTAMENTOMAGNÉTICODOSMATERIAIS, (n.d.). [http://paginapessoal.utfpr.edu.br/edisonsilva/materiais-eletricos/material-de-apoio/COMPORTAMENTO%20MAGNETICO%20DOS%20MATERIAIS.pdf/at\\_download/file](http://paginapessoal.utfpr.edu.br/edisonsilva/materiais-eletricos/material-de-apoio/COMPORTAMENTO%20MAGNETICO%20DOS%20MATERIAIS.pdf/at_download/file) (accessed July 31, 2020).
- [59] 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>.
- [60] R. Wu, Chapter 2 Fundamental properties of magnetic nanostructures: a survey, in: D.L. Mills, J.A.C. Bland (Eds.), *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, Elsevier, 2006: pp. 29–49. [https://doi.org/10.1016/S1572-0934\(05\)01002-4](https://doi.org/10.1016/S1572-0934(05)01002-4).
- [61] P. Gruszecki, C. Banerjee, M. Mruczkiewicz, O. Hellwig, A. Barman, M. Krawczyk, Chapter Two - The influence of the internal domain wall structure on spin wave band structure in periodic magnetic stripe domain patterns, in: R.L. Stamps, H. Schultheiß (Eds.), *Solid State Physics*, Academic Press, 2019: pp. 79–132. <https://doi.org/10.1016/bs.ssp.2019.09.003>.
- [62] Rezende - Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin.pdf, (n.d.). <https://www.cbpf.br/~labmag/srezende.pdf> (accessed October 5, 2022).
- [63] Gilvânia Lúcia da Silva Vilela, GERAÇÃO E DETECÇÃO DE CORRENTES PURAS DE SPIN PELOS EFEITOS DE SPIN PUMPING E SEEBECK DE SPIN, (2013).
- [64] ( PDF ) Fenômenos magneto-eletrônicos em interfaces metálicas, (n.d.). <https://www.livrosgratis.com.br/ler-livro-online-34845/fenomenos-magneto-eletronicos-em-interfaces-metalicas> (accessed October 4, 2022).
- [65] S.M. Rezende, Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin, (n.d.) 44.
- [66] 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>.
- [67] 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>.
- [68] 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 (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 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>.
- [69] F. Euler, J.A. Bruce, Oxygen coordinates of compounds with garnet structure, *Acta Cryst.* 19 (1965) 971–978. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004747>.
- [70] Y. Sun, YTTRIUM IRON GARNET NANO FILMS: EPITAXIAL GROWTH, DAMPING, SPIN PUMPING, AND MAGNETIC PROXIMITY EFFECT, EPITAXIAL GROWTH. (n.d.) 82.
- [71] send.pdf, (n.d.). [https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws\\_etd/send\\_file/send?accession=osu1595333967161284&disposition=inline](https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_etd/send_file/send?accession=osu1595333967161284&disposition=inline) (accessed September 22, 2022).
- [72] 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).
- [73] 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>.
- [74] H.A. Algra, P. Hansen, Temperature dependence of the saturation magnetization of ion-implanted YIG films, *Appl. Phys. A*. 29 (1982) 83–86. <https://doi.org/10.1007/BF00632432>.
- [75] Spin Waves, n.d. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-77865-5> (accessed July 14, 2022).
- [76] 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>.
- [77] S. Hirata, T. Ono, Y. Amemiya, T. Tabei, S. Yokoyama, Influence of surface smoothing on spin Seebeck effect of Ce<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> deposited by metal organic decomposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 04CN04. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CN04>.
- [78] 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>.

- [79] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 45 (2015) 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [80] Arpita Mitra, Structural and magnetic properties of YIG thin films and interfacial origin of magnetisation suppression, 2017. [https://theses.whiterose.ac.uk/18696/1/Arpita%20Mitra\\_FinalThesis.pdf](https://theses.whiterose.ac.uk/18696/1/Arpita%20Mitra_FinalThesis.pdf).
- [81] Raül Díaz Delgado, Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach, Universidad de Barcelona, 2002. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.ub.edu/bioelectronan o/documents/Thesis\_Raul\_Diaz.pdf.
- [82] N. John, S. George, Chapter 5 - Raman Spectroscopy, in: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra (Eds.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017: pp. 95–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00005-4>.
- [83] A. Biswas, T. Wang, A.S. Biris, Single metal nanoparticle spectroscopy: optical characterization of individual nanosystems for biomedical applications, *Nanoscale*. 2 (2010) 1560–1572. <https://doi.org/10.1039/C0NR00133C>.
- [84] D. Bazin, E. Boudierlique, M. Daudon, V. Frochot, J.-P. Haymann, E. Letavernier, F. Tielens, R. Weil, Scanning electron microscopy—a powerful imaging technique for the clinician, *Comptes Rendus. Chimie*. 25 (2022) 37–60. <https://doi.org/10.5802/crchim.101>.
- [85] K.D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Review*. 13 (2000) 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [86] T.E. Everhart, R.F.M. Thornley, Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents, *J. Sci. Instrum.* 37 (1960) 246. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/37/7/307>.
- [87] A. Nanakoudis, SEM: Types of Electrons and the Information They Provide, *Advancing Materials*. (2019). <https://www.thermofisher.com/blog/materials/sem-signal-types-electrons-and-the-information-they-provide/> (accessed November 25, 2022).
- [88] G.R. Suñé, *Electron beam lithography for Nanofabrication*, (n.d.) 127.
- [89] R. Adhikari, S. Henning, G.H. Michler, Chapter 1 - Atomic Force Microscopy as a Nanoanalytical Tool, in: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra (Eds.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017: pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00001-7>.
- [90] B.R.A. Neves, J.M.C. Vilela, M.S. Andrade, Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução, *Cerâmica*. 44 (1998) 212–219. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600002>.

- [91] V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J.C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno, M. Lere, J. Spottorno, F. Giacomone, J.F. Fernández, A. Hernando, M.A. García, A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples, *Review of Scientific Instruments*. 89 (2018) 034707. <https://doi.org/10.1063/1.5017708>.
- [92] A. Mitra, Structural and magnetic properties of YIG thin films and interfacial origin of magnetisation suppression, (n.d.) 173.
- [93] G. Rius, J. Llobet, J. Arcamone, X. Borrisé, F. Pérez-Murano, Electron- and ion-beam lithography for the fabrication of nanomechanical devices integrated on CMOS circuits, *Microelectronic Engineering*. 86 (2009) 1046–1049. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.01.006>.
- [94] A.S. Gangnaik, Y.M. Georgiev, J.D. Holmes, New Generation Electron Beam Resists: A Review, *Chem. Mater.* 29 (2017) 1898–1917. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03483>.
- [95] H.D. Wanzenboeck, S. Waid, Focused Ion Beam Lithography, *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications*. (2011). <https://doi.org/10.5772/22075>.
- [96] M.Y. Ali, W. Hung, F. Yongqi, A review of focused ion beam sputtering, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 11 (2010) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s12541-010-0019-y>.
- [97] S. Reyntjens, R. Puers, A review of focused ion beam applications in microsystem technology, *J. Micromech. Microeng.* 11 (2001) 287–300. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/11/4/301>.
- [98] M.K. Miller, K.F. Russell, K. Thompson, R. Alvis, D.J. Larson, Review of Atom Probe FIB-Based Specimen Preparation Methods, *Microscopy and Microanalysis*. 13 (2007) 428–436. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070845>.
- [99] 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>.
- [100] 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).
- [101] K. Li, H. Zheng, P. Zheng, J. Xu, J. Chen, J. Zhou, L. Zheng, Crack-free Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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>.

- [102] DISSERTAÇÃO Lilian Kássia Cavalcante da Silva de Assis.pdf, (n.d.). <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/43459/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20Lilian%20K%C3%A1ssia%20Cavalcante%20da%20Silva%20de%20Assis.pdf> (accessed November 27, 2022).
- [103] Khyale Santos Nascimento, Litografia por Feixe de Elétrons na Fabricação de Nanoestruturas para Sensores e Dispositivos, (2005). [http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=193293](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=193293).
- [104] 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).
- [105] 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>.
- [106] P.C. Van, T.N. Thi, D.D. Viet, N.M. Hieu, J.-H. Seol, G.-W. Park, G.-H. Kim, D.-H. Kim, J.-R. Jeong, Thickness dependence of spin Seebeck resistivity in polycrystalline YIG films grown by metal organic decomposition method, *Current Applied Physics*. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.04.016>.
- [107] 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>.
- [108] E. Popova, N. Keller, F. Gendron, M. Guyot, M.-C. Brianso, Y. Dumond, M. Tessier, Structure and magnetic properties of yttrium–iron–garnet thin films prepared by laser deposition, *Journal of Applied Physics*. 90 (2001) 1422–1428. <https://doi.org/10.1063/1.1379344>.
- [109] A. Talalaevskij, M. Decker, J. Stigloher, A. Mitra, H.S. Körner, O. Cespedes, C.H. Back, B.J. Hickey, Magnetic properties of spin waves in thin yttrium iron garnet films, *Phys. Rev. B*. 95 (2017) 064409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064409>.
- [110] 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>.

- [111] 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>.
- [112] 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>.
- [113] J.-J. Song, P.B. Klein, R.L. Wadsack, M. Selders, S. Mroczkowski, R.K. Chang, Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets\*, *J. Opt. Soc. Am., JOSA*. 63 (1973) 1135–1140. <https://doi.org/10.1364/JOSA.63.001135>.
- [114] W.-H. Hsu, K. Shen, Y. Fujii, A. Koreeda, T. Satoh, Observation of terahertz magnon of Kaplan-Kittel exchange resonance in yttrium-iron garnet by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B*. 102 (2020) 174432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.174432>.
- [115] A.P. Kuzmenko, P.V. Abakumov, M.B. Dobromyslov, Domain wall structure of weak ferromagnets according to Raman, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 1262–1264. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.008>.
- [116] P.A. Temple, C.E. Hathaway, Multiphonon Raman Spectrum of Silicon, *Phys. Rev. B*. 7 (1973) 3685–3697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3685>.
- [117] 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>.
- [118] E.J. O'Loughlin, M.I. Boyanov, C.A. Gorski, M.M. Scherer, K.M. Kemner, Effects of Fe(III) Oxide Mineralogy and Phosphate on Fe(II) Secondary Mineral Formation during Microbial Iron Reduction, *Minerals*. 11 (2021) 149. <https://doi.org/10.3390/min11020149>.
- [119] M. Sparks, R. Loudon, C. Kittel, Ferromagnetic Relaxation. I. Theory of the Relaxation of the Uniform Precession and the Degenerate Spectrum in Insulators at Low Temperatures, *Phys. Rev.* 122 (1961) 791–803. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.791>.
- [120] R. Arias, D.L. Mills, Extrinsic contributions to the ferromagnetic resonance response of ultrathin films, *Phys. Rev. B*. 60 (1999) 7395–7409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.7395>.
- [121] B.K. Kuanr, R.E. Camley, Z. Celinski, Exchange bias of NiO/NiFe: Linewidth broadening and anomalous spin-wave damping, *Journal of Applied Physics*. 93 (2003) 7723–7725. <https://doi.org/10.1063/1.1557964>.

- [122] B.K. Kuanr, R.E. Camley, Z. Celinski, Relaxation in epitaxial Fe films measured by ferromagnetic resonance, *Journal of Applied Physics*. 95 (2004) 6610–6612. <https://doi.org/10.1063/1.1689760>.
- [123] 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>.
- [124] Y. Zhang, J. Xie, L. Deng, L. Bi, Growth of Phase Pure Yttrium Iron Garnet Thin Films on Silicon: The Effect of Substrate and Postdeposition Annealing Temperatures, *IEEE Transactions on Magnetics*. 51 (2015) 1–4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2443776>.
- [125] R.R.P. Garcia, PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO COMPOSTO, (n.d.) 122.
- [126] M. Mishra, P. Kuppusami, T.N. Sairam, A. Singh, E. Mohandas, Effect of substrate temperature and oxygen partial pressure on microstructure and optical properties of pulsed laser deposited yttrium oxide thin films, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 7665–7670. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.156>.
- [127] RICHARD A. RoBIE, JAMES R., BRUCES 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>.
- [128] B.K. Singh, S.K. Mishra, Microstructure and surface morphology of YIG and 2 wt% Ce-doped YIG thin films synthesized via sol-gel method, *Materials Today: Proceedings*. 44 (2021) 886–889. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.792>.
- [129] Raman Spectra of High- $\kappa$  Dielectric Layers Investigated with Micro-Raman Spectroscopy Comparison with Silicon Dioxide, (n.d.). <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/208081/> (accessed December 9, 2021).
- [130] M. Mishra, P. Kuppusami, T.N. Sairam, A. Singh, E. Mohandas, Effect of substrate temperature and oxygen partial pressure on microstructure and optical properties of pulsed laser deposited yttrium oxide thin films, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 7665–7670. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.156>.
- [131] L. Jin, K. Jia, Y. He, G. Wang, Z. Zhong, H. Zhang, Pulsed laser deposition grown yttrium-iron-garnet thin films: Effect of composition and iron ion valences on microstructure and magnetic properties, *Applied Surface Science*. 483 (2019) 947–952. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.050>.
- [132] D.V.M. Paiva, M.A.S. Silva, T.S. Ribeiro, I.F. Vasconcelos, A.S.B. Sombra, J.C. Góes, P.B.A. Fachine, Novel magnetic–dielectric composite ceramic obtained

- from Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and CaTiO<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*. 644 (2015) 763–769. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.053>.
- [133] M. Balinskiy, S. Ojha, H. Chiang, M. Ranjbar, C.A. Ross, A. Khitun, Spin wave excitation in sub-micrometer thick Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> films fabricated by pulsed laser deposition on garnet and silicon substrates: A comparative study, *Journal of Applied Physics*. 122 (2017) 123904. <https://doi.org/10.1063/1.4990565>.
- [134] A.G.G. Gennadii A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*, 1996.
- [135] N.G. Chechenin, I.O. Dzhun, G.V. Babaytsev, M.G. Kozin, A.V. Makunin, I.L. Romashkina, FMR Damping in Thin Films with Exchange Bias, *Magnetochemistry*. 7 (2021) 70. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050070>.
- [136] J.F.O. da Silva, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, Simulations of FMR for study the shape anisotropy in square hollow nanopillars, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 544 (2022) 168642. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168642>.
- [137] 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>.
- [138] G. Gurjar, V. Sharma, S. Patnaik, B.K. Kuanr, Structural and magnetic properties of high quality single crystalline YIG thin film: A comparison with the bulk YIG, *AIP Conference Proceedings*. 2115 (2019) 030323. <https://doi.org/10.1063/1.5113162>.
- [139] I.I. Syvorotka, D. Sugak, U. Yakhnevych, O. Buryy, D. Włodarczyk, A. Pieniążek, Y. Zhydachevskyy, N. Levintant-Zayonts, H. Savytsky, O. Bonchuk, S. Ubizskii, A. Suchocki, Investigation of the Interface of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Structure Obtained by the Liquid Phase Epitaxy, *Crystal Research and Technology*. 57 (2022) 2100180. <https://doi.org/10.1002/crat.202100180>.
- [140] T. Boudiar, B. Payet-Gervy, M.-F. Blanc-Mignon, J.-J. Rousseau, M. Le Berre, H. Joisten, Magneto-optical properties of yttrium iron garnet (YIG) thin films elaborated by radio frequency sputtering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 284 (2004) 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.046>.
- [141] J. Lustikova, Y. Shiomi, Z. Qiu, T. Kikkawa, R. Iguchi, K. Uchida, E. Saitoh, Spin current generation from sputtered Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> films, *Journal of Applied Physics*. 116 (2014) 153902. <https://doi.org/10.1063/1.4898161>.
- [142] B.B. Krichevtsov, S.V. Gastev, S.M. Suturin, V.V. Fedorov, A.M. Korovin, V.E. Bursian, A.G. Banshchikov, M.P. Volkov, M. Tabuchi, N.S. Sokolov, Magnetization reversal in YIG/GGG(111) nanoheterostructures grown by laser

molecular beam epitaxy, *Science and Technology of Advanced Materials*. 18 (2017) 351–363. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1316422>.

- [143] Rodrigo Torrão Victor, Estudo da dinâmica de magnetização em sistemas FM/NM para aplicações em spintrônica, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, 2019. [http://cbpfindex.cbpf.br/publication\\_pdfs/dissertacaoDeMestrado\\_2021-07-25-13-25-37ZGizc2VydGFjYW9EZU1lc3RyYWRv.pdf](http://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/dissertacaoDeMestrado_2021-07-25-13-25-37ZGizc2VydGFjYW9EZU1lc3RyYWRv.pdf).
- [144] 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 (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 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>.

## ANEXO A – PUBLICAÇÕES, COLABORAÇÕES E PRÊMIOS RECEBIDOS DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

### Artigos científicos relacionados com a tese:

- **Assis, L. K. S.**; Carvalho, A. S.; Gonçalves, L. A. P.; Galembeck, A.; PADRÓN-Hernández, E., High-quality YIG films preparation by metallo-organic decomposition and their use to fabricate spintronics nanostructures by focused ion beam. Applied Nanoscience, v. 12, p. 2503, **2022**.
- **Assis, L.K.C.S.**; Abrão, J.E.; Carvalho, A.S.; Gonçalves, L.A.P.; Galembeck, A.; Padrón-Hernández, E., The FMR line width and the structure in YIG films deposited by MOD on silicon (1 0 0). JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, v. 568, p. 170388, **2023**.

### Artigos científicos realizados em colaboração durante o período do doutorado:

- Santos, E.; Abrão, J.E; GO, Dongwook; **De Assis, L.K.**; Mokrousov, Yuriy; Mendes, J.B.S.; Azevedo, A., Inverse Orbital Torque via Spin-Orbital Intertwined States. Physical Review Applied, v. 19, p. 014069, **2023**.
- Santos, L. K. B.; Mendonca, P. D.; **Lilian K. S. Assis**; Prudencio, C. R.; Guedes, M. I. F.; Marques, E. T. A.; Dutra, R. F.. A Redox-Probe-Free Immunosensor Based on Electrocatalytic Prussian Blue Nanostructured Film One-Step-Prepared for Zika Virus Diagnosis. BIOSENSORS, v. 12, p. 1-16, **2022**.

### Artigos científicos e patente realizados em colaboração durante o período do doutorado submetidos, ainda sob avaliação:

- Pedro Henrique Pessoa; Emanuel Laurertan Tavares França; Eduardo Padrón Hernández; **Lilian Kássia Cavalcante da Silva de Assis**, Proposta de metodologia para fabricação de nanoestruturas alongadas de óxidos metálicos de estequiometria mista. **Patente**.
- França, E. T.; **L.K.C.S. Assis**; S. Castro-Lopes; J. E. Abrão; A.M. do Nascimento-Junior; E. Padrón-Hernández. Effect of pH and precursor solution on the structure and magnetic properties of Ni nanowires grown by

electrochemistry on porous polycarbonate membranes. Journal Materials Letters. **Manuscript Number: MLBLUE-D-23-00644.**

- S Castro-Lopes; D.M. Oliveira; **Lilian K. C. S. de Assis**; J.F.O. da Silva; J. Neves-Araújo; João M. Soares; Eduardo Padrón Hernández. The FMR to study the magnetic anisotropy of multi-segmented Ni/Cu nanowires. Journal Applied Nanoscience. **EMID:633383d246179414**

#### **Apresentação de trabalhos em eventos relacionados com a tese:**

- **Assis, L.K.C.S.**; Gonçalves, L. A. P.; André Galembeck; Hernandez, E. P., Nanoestructuras litografiadas con haz de iones enfocados (FIB) en películas de YIG producidas por el método de descomposición metalorgánica para estudiar fenómenos de espintrónica. In: IX Jornadas de I+D+I & 1ST International Workshop On STEM. **2022.**
- **Assis, L.K.C.S.**; Hernandez, E. P., Análisis de la influencia de la polivinilpirrolidona (PVP) en la microestructura y morfología de películas delgadas YIG fabricadas por el método de descomposición metal- orgánica. In: IX Jornadas de I+D+I & 1ST International Workshop On STEM, **2022.**
- **Lilian Kássia Cavalcante da Silva de Assis**; Eduardo Padron Hernandez. Comparación entre la microestructura y la morfología de la superficie de películas delgadas de YIG sintetizadas mediante el método de descomposición organometálico con 2% y 5% de PVP. In: VIII Jornadas de Investigación, Desarrollo y Innovación, 2021, Sevilla. VIII Jornadas de Investigación, Desarrollo y Innovación, **2021.**

#### **Apresentação de trabalhos realizados em colaboração em eventos:**

- Castro-Lopes, S. J.; Oliveira, D. M.; **Assis, L.K.C.S.**; Silva, J. F. O.; Araujo JUNIOR, J. N.; GALEMBECK, A.; HERNANDEZ, E. P.. Uso de FMR para estudar a anisotropia magnética de nanofios metálicos. Workshop do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFPI / International Conference on Materials Science of Piauí, **2022.**
- S. Castro Lopes; **Lilian K.C.S. de Assis**; J. Neves-Araujo; E. Padron-Hernández. Síntesis y caracterización de nanohilos segmentados (Ni/Cu) obtenidos por electrodeposición. In: VIII Jornadas de Investigación, Desarrollo

y Innovación, 2021, Sevilla. VIII Jornadas de Investigación, Desarrollo y Innovación, **2021**.

**Prêmio recebido em trabalho realizado em colaboração:**

- Castro-Lopes, S. J.; Oliveira, D. M.; **Assis, L. K. C. S.**; Silva, J. F. O.; Júnior, J. N. A.; Galembeck, A.; Hernández, E. P., Uso de FMR para estudar a anisotropia magnética de nanofios metálicos (Menção honrosa para o 2º melhor trabalho de doutorado), pós-graduação em ciência e engenharia dos materiais -UFPI, **2022**.

**Participação em bancas de trabalhos de conclusão:**

- Conceição, D. C. O.; **Assis, L.K.C.S.**, Participação em banca de Eduardo Felipe da Silva Oliveira. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de magnetita. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) - Faculdade Santíssima Trindade.