

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Síntese e Caracterização de Granadas de Túlio e Ferro (TIG) Crescidas por RF-Sputtering e para Aplicações em Spintrônica

Isabella Moraes de Melo
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

ISABELLA MORAES DE MELO

Síntese e Caracterização de Granadas de Túlio e Ferro (TIG) Crescidas por RF-Sputtering e para Aplicações em Spintrônica

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Joaquim B. Santos Mendes

Coorientador: Rafael O. R. R. da Cunha

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M528s
2024

Melo, Isabella Moraes de, 1997-

Síntese e caracterização de filmes de Granadas de Túlio e Ferro (TIG) crescidas por RF-Sputtering para aplicações em spintrônica / Isabella Moraes de Melo. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (74 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2024.

Referências bibliográficas: f. 69-74.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.824>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Spintrônica. 2. Ferrimagnetismo. 3. Materiais isolantes.
I. Mendes, Joaquim Bonfim Santos, 1985-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 539.725

ISABELLA MORAES DE MELO

Síntese e Caracterização de Granadas de Túlio e Ferro (TIG) Crescidas por RF-Sputtering e para Aplicações em Spintrônica

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 8 de outubro de 2024.

Assentimento:

Isabella Moraes de Melo
Autora

Joaquim Bonfim Santos Mendes
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 17/12/2024 às 14:58:37 e pelo orientador em 19/12/2024 às 10:18:57. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **U9PB.61RQ.11V5** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico à minha família, com todo amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me abençoado.

Aos meus pais, Rosângela Moraes e Adalto Ferreira, a minha avó, Petrolina, a minha psicóloga Roberta, e ao meu namorado por todo apoio e incentivo, e por tudo que fizeram por mim.

Ao meu orientador, por toda dedicação, paciência, e pelos ensinamentos, pelos quais sou profundamente grata.

Aos amigos do curso, por toda assistência e disponibilidade em me ajudar.

Aos meus familiares e amigos, que sempre apoiaram e incentivaram meus estudos.

Agradeço, ao departamento de Física da UFV, professores e funcionários. Agradeço a Capes pela bolsa de estudos, ao apoio do CNPq, FAPEMIG e FUNARBE.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A amizade duplica as alegrias e divide as tristezas.”
(Francis Bacon)

RESUMO

MELO, Isabella Moraes de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2024. **Síntese e Caracterização de Granadas de Túlio e Ferro (TIG) Crescidas por RF-Sputtering e para Aplicações em Spintrônica.** Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes. Coorientador: Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

A spintrônica representa um campo emergente e crucial para o avanço de tecnologias inovadoras, com foco na manipulação das propriedades de spin dos elétrons para armazenamento e transporte de informação. A criação de heteroestruturas magnéticas combinando materiais não magnéticos (NM) com isolantes ferrimagnéticos (FMI) fornece uma plataforma simples e versátil para explorar fenômenos spintrônicos. As Granadas de Ferro e Terras Raras (RIGs) surgem como materiais promissores para serem utilizados como FMI, devido à sua constante de amortecimento intrínseca baixa, ideal para estudos de transporte de spin. Por outro lado, as Granadas de Ferro e Túlio (TIG) com Anisotropia Perpendicular Magnética (PMA) demonstram potencial significativo para aplicações em estudos que exploram efeitos de spin, devido à sua constante de magnetostrição negativa, alta qualidade estrutural e magnética. Neste trabalho, iremos apresentar os resultados relacionados ao processo de fabricação e caracterização de filmes de TIG em substrato de GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) com orientação (111) depositados por RF-sputtering à temperatura ambiente, seguido por um tratamento térmico pós crescimento em atmosfera reativa de oxigênio. Este processo teve como principal objetivo compreender como as condições de deposição e tratamento térmico influenciam nas propriedades morfológicas e cristalinas das amostras. Os resultados de difração de raios X mostraram a formação de filme monocristalino de TIG (111) somente após o tratamento térmico. A Microscopia de Força Atômica (AFM) revelou uma superfície granular com rugosidade média de $\sim 1,2$ nm. As caracterizações por magnetometria de amostra vibrante (VSM) e por Ressonância Ferromagnética revelaram propriedades de histerese, campo de ressonância, e largura de linha compatíveis com as esperadas para filmes de TIG monocristalinos. A qualidade cristalina, morfológica e propriedades magnéticas favoráveis, tornam os filmes de TIG produzidos neste trabalho promissores para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos.

Palavras-chave: tig; sputtering; materiais isolantes ferrimagnéticos

ABSTRACT

MELO, Isabella Moraes de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2024. **Synthesis and Characterization of Thulium Iron Garnets (TIG) Grown by RF-Sputtering and for Spintronics Applications.** Adviser: Joaquim Bonfim Santos Mendes. Co-adviser: Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

Spintronics represents an emerging and crucial field for the advancement of innovative technologies, focusing on the manipulation of the spin properties of electrons for information storage and transport. The creation of magnetic heterostructures combining non-magnetic (NM) materials with ferrimagnetic insulators (FMI) provides a simple and versatile platform to explore spintronic phenomena. Rare-Earth Iron Garnets (RIGs) emerge as promising materials to be used as FMI due to their low intrinsic damping constant, making them ideal for spin transport studies. In contrast, Thulium Iron Garnets (TIG) with Perpendicular Magnetic Anisotropy (PMA) demonstrate significant potential for applications in studies that explore spin effects, due to their negative magnetostriction constant, high structural, and magnetic quality. In this work, we present the results related to the fabrication and characterization process of TIG films on a GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) substrate with (111) orientation, deposited by RF-sputtering at room temperature, followed by a post-growth heat treatment in a reactive oxygen atmosphere. The main goal of this process was to understand how deposition and heat treatment conditions influence the morphological and crystalline properties of the samples. X-ray diffraction results showed the formation of a TIG (111) single-crystal film only after the heat treatment. Atomic Force Microscopy (AFM) revealed a granular surface with an average roughness of ~ 1.2 nm. The characterizations by vibrating sample magnetometry (VSM) and ferromagnetic resonance revealed hysteresis properties, resonance field, and linewidth compatible with those expected for single-crystal TIG films. The crystalline and morphological quality, as well as favorable magnetic properties, make the TIG films produced in this work promising for the development of spintronic devices.

Keywords: tig; sputtering; ferrimagnetic insulators materials

Lista de figuras

Figura 1 – Octante de uma estrutura cristalina granada (com constante de rede "a") mostrando um íon trivalente de ferro em um sítio cercado por seis íons de oxigênio em simetria octaédrica, um íon bivalente de ferro em um sítio cercado por quatro íons de oxigênio em simetria tetraédrica, e um íon de terra rara cercado por 8 íons de oxigênio que formam um poliedro de 8 cantos e 12 lados. Fonte: Próprio autor.	16
Figura 2 – Orientação dos dipolos magnéticos em temperatura ambiente e campo nulo, e curvas da magnetização (M) em função do campo externo (H) para as diferentes classes de materiais. Fonte: Próprio autor.	19
Figura 3 – Curva de histerese de um material magnético, onde H é o campo magnético aplicado e M é a magnetização do material. Adaptado da referência [23].	22
Figura 4 – Representação dos ângulos diretores com eixos $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Fonte: Próprio autor.	26
Figura 5 – Representação das direções de crescimento para simetria cúbica. Em a) o plano cristalino (100) é perpendicular ao eixo $[100]$. Em (b) o plano cristalino (110) com direção de crescimento $[110]$. Em (c) o plano cristalino (111) com direção de crescimento $[111]$. Fonte: Próprio autor.	27
Figura 6 – Valor do parâmetro de magnetostrição (λ_{111}) para $R_3Fe_5O_{12}$ à temperatura ambiente. Dados adaptados de [20]	29
Figura 7 – Esquema de deposição por sputtering. Fonte: [43].	31
Figura 8 – Esquema representativo de funcionamento do AFM. Fonte: Próprio autor.	35
Figura 9 – Imagem de AFM para um degrau de TIG (40 nm) sobre substrato de Silício (Si).	37
Figura 10 – Taxa de deposição para o TIG sobre o substrato de Si em função do tempo.	38
Figura 11 – Representação geométrica da lei de Bragg. Fonte: Próprio autor.	39
Figura 12 – Curva de refletividade de TIG (40 nm) sobre substrato de Silício (Si) analisada com auxílio do Gen X.	43

Figura 13 – Processo de absorção e espalhamento Raman. Em a) espalhamento Rayleigh ($E = E_f$). Em (b) espalhamento Stokes ($E < E_f$). Em (c) espalhamento anti-Stokes ($E > E_f$). Fonte: Próprio autor.	45
Figura 14 – Varredura $2\theta - \omega$ simétricas referentes ao plano cristalino (444) para amostra de GGG/TIG sem tratamento térmico.	52
Figura 15 – Varredura $2\theta - \omega$ simétricas referentes ao plano cristalino (444) para amostra de GGG/TIG com tratamento térmico de 8 horas.	53
Figura 16 – Varredura <i>Rocking Curve</i> do filme de TIG(444) com tratamento térmico de 8 horas.	54
Figura 17 – Varredura $2\theta - \omega$ simétricas referentes ao plano cristalino (444) para amostra de GGG/TIG com tratamento térmico de 4 horas.	55
Figura 18 – Varredura <i>Rocking Curve</i> do filme de TIG(444) com tratamento térmico de 4 horas.	56
Figura 19 – Morfologia da superfície em uma área $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ da amostra sem tratamento térmico em a) e com tratamento térmico em b). . . .	58
Figura 20 – Morfologia da superfície em uma área $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ com rugosidade média de 0,43nm em a) e uma rugosidade média de 1,20nm em b). . .	58
Figura 21 – Espectro EDX típico para a amostra de GGG/TIG.	59
Figura 22 – Espectro Raman do substrato de GGG(111) e das amostras GGG/TIG sem tratamento térmico e com o tratamento térmico	61
Figura 23 – Resultado da medida de FMR para a amostra de GGG/TIG com tratamento térmico.	63
Figura 24 – Curva de Magnetização em função do campo para um filme de TIG com tratamento térmico.	64
Figura 25 – Curva de Magnetização em função do campo para um filme de TIG sem tratamento térmico.	65

Lista de Siglas e Abreviaturas

AFM	Microscopia de Força Atômica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
FMR	Ressonância Ferromagnética
GGG	Granada de Gadolínio e Gálio
PMA	Anisotropia Perpendicular Magnética
PLD	Deposição por Laser Pulsado
RIG	Granadas de Ferro de Terras Raras
TIG	Granada de Ferro e Túlio
UFV	Universidade Federal de Viçosa
VSM	Magnetometria de Amostra Vibrante
XRR	Refletividade de Raios X
YIG	Granada de Ítrio e Ferro

Sumário

1	Introdução	12
2	Conceitos Norteadores	15
2.1	Estrutura Cristalina da Granada de Túlio e Ferro	15
2.2	Noções de Magnetismo	17
2.3	Propriedades Magnéticas das Granadas de Terras Raras	22
2.4	Fontes de Anisotropia em filmes finos de Granadas de Ferro de Terras Raras	24
3	Técnicas Experimentais	30
3.1	Deposição por evaporação catódica - (<i>sputtering</i>)	30
3.1.1	Processos de <i>sputtering</i> DC e RF	33
3.2	Microscopia de força atômica - (AFM)	34
3.2.1	Calibração das espessuras dos filmes depositados por <i>sputtering</i>	36
3.3	Difração de Raio X (DRX)	38
3.3.1	Refletividade de Raios X (XRR)	41
3.3.2	Estimativas das espessuras por XRR dos filmes depositados por <i>sputtering</i>	42
3.4	Espectroscopia Raman	43
3.5	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	46
3.6	Ressonância ferromagnética (FMR)	46
3.7	Magnetometria da amostra vibrante (VSM)	47
4	Resultados	49
4.1	Crescimento de filmes de TIG por <i>sputtering</i>	49
4.2	Difração de Raios X em Alta Resolução (HDRX)	50
4.2.1	Medidas $2\theta - \omega$ e <i>Rocking Curve</i> (ω)	51
4.3	Topografia dos filmes de TIG por Microscopia de Força Atômica (AFM)	57
4.4	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia - EDX	59
4.5	Espectroscopia Raman	60
4.6	Propriedades Magnéticas de filmes finos de TIG	62
5	Conclusões	67
	Referências	69

1 Introdução

O magnetismo possui grande influência na sociedade moderna, sendo essencial para o desenvolvimento científico e tecnológico em diferentes campos. Ele é crucial para o funcionamento de dispositivos como discos rígidos utilizados em computadores, equipamentos médicos, sistemas de telecomunicações, armazenamento de dados, sensores e memória de acesso aleatório [1]. Dentre os materiais magnéticos mais estudados destacam-se os ferromagnéticos e ferrimagnéticos, devido às suas propriedades únicas de resposta magnética e ao seu papel em diversas aplicações tecnológicas [2].

Metais como ferro, cobalto e níquel, além de suas ligas e óxidos, estão entre os materiais magnéticos mais utilizados [2]. Uma das propriedades dos óxidos magnéticos que é amplamente explorada em aplicações que envolvem experimentos com micro-ondas é sua baixa perda magnética. Essa característica permite que esses materiais funcionem de maneira eficiente, pois possibilita que assinaturas do spin eletrônico permaneça por mais tempo e por distâncias maiores.

No campo dos materiais magnéticos, a spintrônica representa um campo emergente e crucial para o avanço de tecnologias inovadoras, com foco na manipulação das propriedades de spin dos elétrons para armazenamento e transporte de informações. A construção de heteroestruturas combinando materiais não magnéticos (NM) com isolantes ferrimagnéticos (FMI) fornece uma plataforma para o estudo de fenômenos spintrônicos [3]. Dentre os FMI, as granadas de terras raras surgem como candidatas promissoras. Por sua vez, uma das granadas de terras raras mais importantes é a Granada de Ítrio e Ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$), conhecido como YIG (Yttrium Iron Garnet), que é utilizado em uma gama de dispositivos de microondas, como radares, filtros, circuladores, atenuadores, isoladores, deslocadores de fase, etc. Este material pertence a uma família de óxidos complexos e apresenta propriedades importantes tanto para a pesquisa básica quanto aplicada. Inicialmente, o YIG foi utilizado em experimentos no campo da magnônica, mas atualmente é amplamente empregado na investigação de fenômenos modernos em spintrônica [4].

Em meados dos anos 2000, foram relatadas aplicações envolvendo o YIG em investigações pioneiras sobre o efeito Seebeck de spin [4], observado inicialmente em materiais magnéticos metálicos em 2008 [5]. Esse interesse se deve ao fato do YIG ser um monocristal, possuir um amortecimento magnético intrínseco baixo e ser um material isolante

elétrico. Além disso, as granadas possuem célula unitária contendo 8 fórmulas moleculares, que podem ser representadas pela fórmula geral $\{Re_3\}[Fe_2][Fe_3](O_{12})$, onde Re refere-se aos íons de terras raras. Os $\{\}$ indicam as 24 posições dodecaédricas, cada uma coordenada com oito íons O^{2-} , localizados em uma das 96 possíveis posições que formam a estrutura da granada. O símbolo $[]$ na fórmula geral indica uma das 16 posições octaédricas, coordenadas com seis íons O^{2-} , enquanto que $()$ indica uma das 24 posições tetraédricas, coordenadas com quatro íons de O^{2-} [6, 7].

Mais recentemente a Granada de Túlio e Ferro, conhecida como TIG, vem ganhando atenção da comunidade científica internacional [8, 9]. Esses materiais são tipicamente crescidos sobre um substrato monocristalino de Granada de Gadolínio e Gálio (GGG), um material paramagnético que possui uma orientação cristalina (111). Estudos recentes relatam que filmes de TIG apresentam uma Anisotropia Perpendicular Magnética (PMA) induzida por estresse, devido à sua alta constante de magnetostrição negativa [10], que é superior à do YIG.

A maioria dos filmes de TIG relatados na literatura foram crescidos por deposição a laser pulsado (PLD) [3, 11], uma técnica que apresenta limitações devido à alta energia do processo, o que pode dificultar a deposição de materiais metálicos, especialmente por serem condutores elétricos e térmicos. No entanto, a técnica de pulverização catódica para crescer filmes de TIG é preferível, pois permite maior flexibilidade e acessibilidade, além de possibilitar a deposição em áreas maiores com boa uniformidade e reprodutibilidade, o que a torna mais adequada para aplicações em larga escala [3]. Trabalhos recentes relataram o crescimento de filmes de TIG por pulverização, seguidos de tratamento térmico pós-crescimento para obtenção de filmes de alta qualidade [10, 12].

Neste contexto, a perspectiva de produzir materiais com alta qualidade estrutural e magnética e que possuem características relacionadas com pesquisas atuais, como a spintrônica é um fator de motivação para pesquisas atuais. Logo, o presente trabalho tem como objetivo fundamental sintetizar e caracterizar filmes de TIG de alta qualidade, crescidos por RF-Sputtering. A partir deste ponto, o trabalho aqui apresentado será dividido em mais quatro capítulos. No Capítulo 2, será apresentada uma revisão teórica sobre a estrutura cristalina das granadas, bem como suas propriedades magnéticas e alguns conceitos fundamentais do magnetismo. Em seguida, no Capítulo 3, são apresentadas as principais técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes de TIG investigadas nesta dissertação. No Capítulo 4, mostramos o processo de fabricação das amostras e discutimos

os principais resultados obtidos da caracterização. Por último, apresentamos as conclusões gerais referentes aos resultados obtidos, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2 Conceitos Norteadores

Neste capítulo está apresentada uma análise breve da estrutura cristalina do TIG. São abordados conceitos físicos fundamentais de magnetismo como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Também se apresenta uma descrição sobre histerese magnética. Por fim, são apresentadas as propriedades magnéticas das granadas.

2.1 Estrutura Cristalina da Granada de Túlio e Ferro

Recentemente, os materiais que pertencem a classe das Granadas de Ferro de Terras Raras (RIG) com PMA despertaram o interesse no campo da spintrônica [7, 12–14]. No entanto, esta classe de materiais é uma das mais antigas e bem estudadas na história do magnetismo. Elas foram descobertas acidentalmente enquanto Forestier e Guiot-Guillain estudavam as propriedades da perovskita [15]. Pesquisadores como Pauthenet, Gilleo, Geller e Kittel foram responsáveis por estudar a estrutura, estequiometria e interações magnéticas das granadas nas próximas décadas [16–18].

As granadas naturais pertencem a uma extensa categoria de minerais isomórficos com estrutura cristalina complexa, frequentemente encontradas em rochas metamórficas e ígneas. Sua fórmula química ideal é $M_3^{2+}M_2^{3+}(SiO_4)_3$, onde M é um cátion metálico que pode ser bivalente ou trivalente. A estrutura cristalina é composta por tetraedros de sílica Si_3^{4+} , que se ligam aos cátions em posições específicas na rede cristalina. As granadas possuem estrutura cristalina com simetria cúbica e pertencem ao grupo espacial $O_h^{10}(Ia - 3d)$, e portanto, podem formar soluções sólidas que permitem mudar sua composição sem comprometer a estrutura do cristal, conforme relatado por *Menzer e colaboradores* [19]. Porém, elas apresentam um eixo fácil de magnetização nas direções $\langle 111 \rangle$ do cristal [20].

A célula unitária das RIGs contém oito fórmulas moleculares, totalizando 160 átomos, que podem ser descritas como uma disposição espacial de 96 íons com cátions ocupando sítios na estrutura [7]. É importante destacar que elas recebem esse nome devido à sua estrutura cristalina semelhante à dos minerais de granada, como a grossularita ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) [21]. Porém, uma RIG pura faz substituição $Ca \rightarrow R$, $(Al, Si) \rightarrow Fe$ de forma que a sua fórmula genérica neste caso é dada por $R_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$, sendo R^{3+} um íon

trivalente, pertencente ao grupo de terras raras.

Na estrutura da célula unitária, os íons de R são dodecaédricos (sítio c) coordenados por ânions de oxigênio, dois dos íons de ferro são coordenados octaedralmente (sítio a), enquanto os outros três íons de ferro estão coordenados tetraedricamente, [Figura 1](#). Esta configuração da rede cristalina contribui para as propriedades ferrimagnéticas das granadas [22]. Uma característica fundamental desses materiais é a sua constante de rede (distância entre os átomos na estrutura cristalina). A constante de rede é dependente dos íons metálicos do material, ou seja, a combinação dos íons metálicos influencia diretamente a estrutura cristalina. Em geral, a constante de rede das ferritas varia entre 8,3 e 8,5 Å [23]. O membro entre os compostos com esta estrutura que se destaca por suas propriedades magnéticas únicas é a granada de ferro e túlio ou ($\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{TIG}$) com constante de rede $a = 12,33 \text{ Å}$, na qual o cátion R^{3+} corresponde a íons de Tm^{3+} . Sua estrutura cristalina é análoga a Granada de Ítrio e Ferro (YIG) que possui constante de rede $a = 12,37 \text{ Å}$, compartilhando a mesma simetria e geometria de coordenação dos íons.

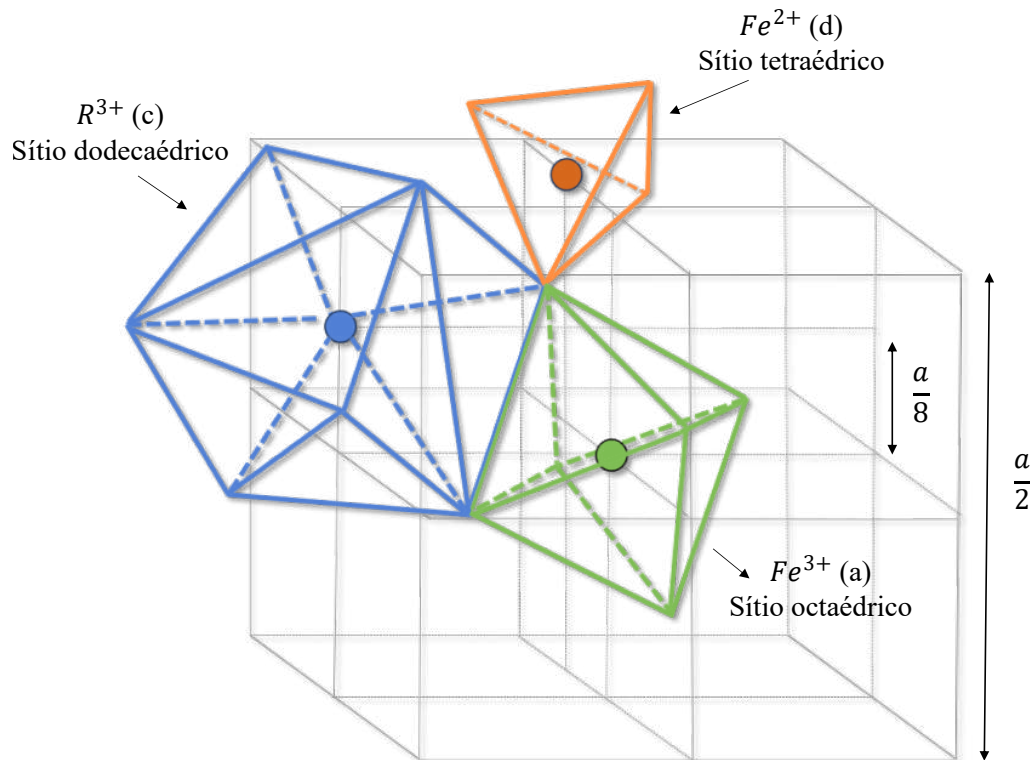


Figura 1: Octante de uma estrutura cristalina granada (com constante de rede " a ") mostrando um íon trivalente de ferro em um sítio cercado por seis íons de oxigênio em simetria octaédrica, um íon bivalente de ferro em um sítio cercado por quatro íons de oxigênio em simetria tetraédrica, e um íon de terra rara cercado por 8 íons de oxigênio que formam um poliedro de 8 cantos e 12 lados. Fonte: Próprio autor.

2.2 Noções de Magnetismo

A origem das propriedades magnéticas começam pela estrutura eletrônica de cada átomo. Classicamente, a origem do momento magnético pode ser explicada a partir de duas propriedades intrínsecas associadas ao elétron: O momento magnético do spin e o momento angular orbital [24–29]. O momento magnético total do átomo é a soma dos momentos magnéticos orbitais e de spin de todos os seus elétrons.

Átomos com momento magnético total diferente de zero se comportam como dipolos magnéticos naturais e podem ser considerados como pequenos ímãs [24–27]. Dois dipolos magnéticos próximos e de igual intensidade anulam seus efeitos se estiverem emparelhados e somam seus efeitos se estiverem desemparelhados. A contribuição para o momento magnético do átomo é mais significativa quando os elétrons estão desemparelhados, pois os spins não compensados geram um momento magnético total do átomo diferente de zero. Spins desemparelhados interagem de forma mais intensa com campos magnéticos externos, tendendo a se alinhar na presença do campo e aumentar a magnetização do material. Esta interação resulta em uma magnetização líquida macroscópica em materiais magnéticos, ou seja, há uma soma dos momentos magnéticos de todos os elétrons desemparelhados [2].

Um dos parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais é a susceptibilidade magnética e a permeabilidade. A susceptibilidade magnética linear é dada por:

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0}, \quad (2.1)$$

a susceptibilidade nos diz como a variação da magnetização (M) muda em resposta a uma variação infinitesimal no campo magnético aplicado (H). Ou seja, quando o campo aplicado é muito pequeno, esta relação nos informa como um material se comporta na presença de um campo magnético, o que é útil para entender suas propriedades magnéticas fundamentais [24–27].

Existem diferentes classificações para materiais com base nas suas propriedades magnéticas. Os campos magnéticos dentro e fora da matéria podem determinar essas propriedades e induzir uma variedade de fenômenos. Com isso, os materiais podem ser classificados: em i) diamagnéticos; ii) paramagnéticos; iii) ferromagnéticos; iv) antiferromagnéticos; v) ferrimagnéticos. Ao analisar essas propriedades em nível atômico,

algumas definições e parâmetros clássicos podem não ser aplicáveis, especialmente em temperaturas muito baixas. No entanto, em muitos casos, a abordagem clássica se mostra suficiente [30]. A classificação dos materiais magnéticos pode ser feita com base na susceptibilidade magnética.

Os materiais diamagnéticos são caracterizados pelo fato dos átomos não produzirem um momento magnético resultante [25, 27–30]. Neste cenário, o somatório dos momentos magnéticos dos elétrons em cada um dos átomos se anulam, resultando em um momento magnético resultante zero. Dessa forma, de acordo com a lei de Lenz, quando um campo magnético é gerado, as correntes induzidas se opõem ao aumento do fluxo gerado. Assim, os momentos magnéticos induzidos têm direção contrária ao campo aplicado, resultando em um momento individual nulo e uma susceptibilidade magnética pequena e negativa [26], Figura 2 a). Os efeitos diamagnéticos acontecem em todos os materiais, sendo um fenômeno de fraca intensidade e somente é relevante na ausência de todas as outras propriedades [24–29].

Materiais com propriedades paramagnéticas surge com a condição de existência de dipolos magnéticos permanentes [25, 26]. Estes dipolos estão orientados aleatoriamente na ausência de um campo aplicado e, portanto, a magnetização resultante será nula. Quando um campo magnético externo é aplicado, os dipolos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente ao campo. Isso resulta em uma magnetização líquida do material na direção do campo aplicado. Neste caso, a susceptibilidade magnética do material é pequena e positiva, Figura 2 b). Assim, o campo dentro do material tem agora duas componentes: o campo aplicado e o campo induzido proveniente da orientação dos dipolos. No entanto, a sua orientação pode ser afetada por flutuações térmicas [31], sendo descrito pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

onde C é a constante de Curie dada por:

$$C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_\beta^2}{3k_\beta T}, \quad (2.3)$$

no qual k_β é a constante de Boltzman e μ_β é magnéton de Bohr cujo valor é $1,8062 \times 10^{-23}$ J/K e $9,274 \times 10^{-24}$ no SI. O momento total do átomo tem várias contribuições em relação ao momento efetivo do átomo:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B, \quad (2.4)$$

onde J é o momento angular total. De acordo com as regras de Hund, se a última camada estiver menos da metade preenchida, $J = L - S$; se estiver exatamente metade preenchida, $J = 0$; e, se estiver mais da metade preenchida, $J = L + S$. Onde L é o momento angular total orbital e S o momento angular total de spin. O termo g é o chamado fator de Landè, obtido através de:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.5)$$

A Lei de Curie afirma que a magnetização de um material paramagnético é inversamente proporcional à temperatura. A agitação térmica dos átomos tende a perturbar a orientação dos dipolos e, conseqüentemente, condicionando a susceptibilidade magnética à temperatura. Com isso, a magnetização resultante depende diretamente da intensidade do campo aplicado e inversamente da temperatura.

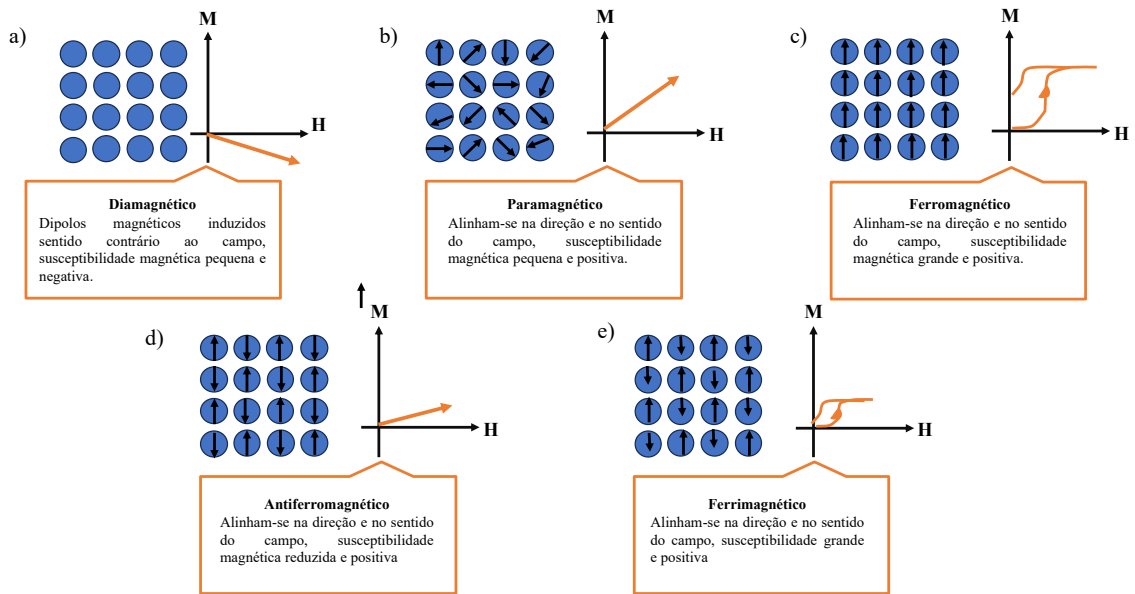


Figura 2: Orientação dos dipolos magnéticos em temperatura ambiente e campo nulo, e curvas da magnetização (M) em função do campo externo (H) para as diferentes classes de materiais. Fonte: Próprio autor.

Nos materiais ferromagnéticos, assim como nos paramagnéticos, os átomos possuem momentos de dipolo magnéticos resultantes não nulos [26,31], porém, sua susceptibilidade magnética é grande e positiva, Figura 2 c). O que distingue os materiais ferromagnéticos dos paramagnéticos é a existência de uma forte interação entre os momentos

de dipolos atômicos vizinhos que os mantêm alinhados mesmo na ausência de um campo magnético externo. A interação entre os spins gera um campo molecular que é dado por:

$$H_m = \gamma M, \quad (2.6)$$

onde γ é a constante do campo molecular. Assim, o campo total (H_T) que age nos átomos do material será dado pela soma do campo externo H com o campo molecular H_m :

$$H_T = H + H_m. \quad (2.7)$$

Usando a Lei de Curie (Equação 2.2) cujo campo total, agora dado pela Equação 2.7, temos:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.8)$$

esta é a conhecida Lei de Curie-Weiss e $\theta = \gamma C$ [32]. Em materiais ferromagnéticos, θ é positivo e, portanto, H_m e M estão na mesma direção. O valor de θ , indica como se dá a interação de troca (J) entre os momentos. Ao aumentar a temperatura, a magnetização diminui e torna-se nula acima da temperatura crítica $\theta = T_c$, chamada Temperatura de Curie. A temperatura a partir da qual um material ferromagnético passa a se comportar como paramagnético é denominada Temperatura de Curie (T_c). Por exemplo, o ferro que é um material ferromagnético, apresenta T_c de 1040 K. Acima dessa temperatura, o ferro se comporta como um paramagneto [32]. Outra característica do ferromagnetismo é que M acompanha o crescimento do H até atingir um valor máximo. Além disso, tanto a permeabilidade magnética quanto a susceptibilidade magnética de um material ferromagnético apresentam valores altos e positivos.

Em materiais antiferromagnéticos os spins se orientam de forma antiparalela ($J < 0$), de modo que a magnetização resultante será nula. Cristais deste tipo se comportam como paramagnetos (estado desordenado) acima de uma temperatura crítica, chamada Temperatura de Néel (T_N) [2, 31]. Vale ressaltar que um material antiferromagnético também obedece a Lei de Curie-Weiss, apresentando valores de θ e γ negativos, isto implica em um H_m orientado no sentido oposto ao campo aplicado, com susceptibilidade magnética reduzida e positiva, Figura 2 d). No entanto, diferente do paramagnetismo onde a magnetização total também é nula devido a orientação desordenada dos spins, no antiferromagnetismo as redes dos cristais que são formadas pelos átomos magnéticos se

dividem em duas ou mais sub-redes equivalentes, cada uma apresentando magnetização espontânea em direções opostas [31].

Materiais ferrimagnéticos [2, 26, 31], assim como nos antiferromagnéticos, os spins se orientam de forma antiparalela ($J < 0$). No entanto, nos ferrimagnetos, os momentos das sub-redes antiparalelas não apresentam a mesma magnitude, fazendo com que a magnetização seja diferente de zero. Assim, esses materiais se assemelham aos ferromagnéticos, apresentando uma susceptibilidade grande e positiva, Figura 2 d), magnetização espontânea, além de histerese magnética. Acima da T_c , esses materiais também se comportam como paramagnéticos. Um exemplo de materiais ferrimagnéticos são as ferritas, que são óxidos duplos de ferro com outro metal. Elas são divididas em quatro subgrupos: espinélios, magnetoplumbita, perovskita e granadas [2]. As ferritas são materiais magnéticos, divididas dentro de dois grupos com diferentes estruturas cristalinas: a) cúbicas; b) hexagonal.

Materiais ferromagnéticos são caracterizados pelas curvas de magnetização ($M \times H$), que normalmente apresentam as chamadas curvas de histerese, Figura 3. Assim, podemos entender a relação entre um material e o campo magnético aplicado e, assim, obter informações importante sobre as propriedades magnéticas do material.

A magnetização remanescente (M_r) é a magnetização residual que um material exibe no campo nulo e o campo coercitivo (H_c) é o campo magnético necessário para apagar a sua memória magnética. Ao aplicar um campo suficientemente forte, um material ferromagnético pode atingir sua magnetização máxima, chamada de magnetização de saturação (M_s). Neste caso, todos os momentos magnéticos se alinham na mesma direção. Além disso, materiais ferromagnéticos possuem uma região microscópica chamadas de domínios magnéticos. No entanto, quando desmagnetizado, os momentos magnéticos dos domínios se orientam em diferentes direções, anulando-se. Também podemos destacar que algumas imperfeições presentes no material, como: impurezas locais, defeitos na estrutura cristalina e fronteiras de grãos, podem influenciar a a curva de magnetização [24, 33].

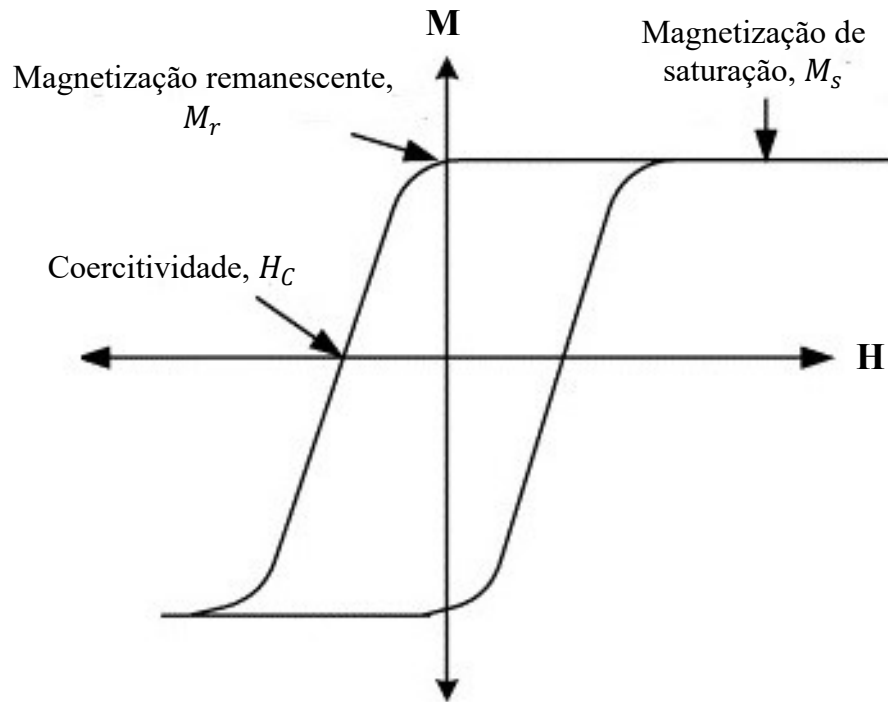


Figura 3: Curva de histerese de um material magnético, onde H é o campo magnético aplicado e M é a magnetização do material. Adaptado da referência [23].

O processo de magnetização envolve mudanças na estrutura de domínios (as paredes que separam os domínios se movem) e na direção da magnetização de cada domínio (rotação dos domínios) [33]. Vale ressaltar que tanto em policristais quanto em monocristais a magnetização ocorre pela ação conjunta das paredes e dos domínios.

A magnetização exerce papel fundamental em diversos mecanismos macroscópicos (permeabilidade magnética, susceptibilidade magnética, magnetostricção e condutividade elétrica). Por exemplo, uma amostra de material ferromagnéticos e ferrimagnético geralmente é formado por um conjunto de domínios magnéticos que podem alterar de volume ou girar sua magnetização sob a influência de um campo aplicado.

2.3 Propriedades Magnéticas das Granadas de Terras Raras

As granadas são materiais ferrimagnéticos que são caracterizados pela presença de duas ou mais sub-redes magnéticas com magnetização antiparalela entre si e sem compensação total. Esta característica é teoricamente explicada pela interação de troca indireta entre os orbitais d dos íons de ferro entre duas redes, sendo mediada pelos orbitais p do oxigênio. Em particular, quando ocorre este tipo de interação ela é chamada de

Supertroca [34]. Isto pode ser resumido no hamiltoniano de Heisenberg:

$$H_{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.9)$$

onde $J_{ij} < 0$ estabiliza arranjos antiferromagnéticos. As regras de Goodenough-Kanamori predizem a natureza da interação magnética (ferromagnética ou antiferromagnética) entre íons em materiais magnéticos [7, 35]. Assim, em óxidos magnéticos com uma variedade de ângulos de ligação, tipos de íons e coordenação, ela pode ser usada para prever a estrutura magnética resultante. No caso de granadas ideais, os íons de ferro tetraédrico e octaédricos tendem a se alinhar antiparalelos entre si, e os íons de terras raras dodecaédricos tendem a se alinhar paralelamente aos íons de ferro octaédricos [7]. Apesar do Hamiltoniano de Heisenberg apresentar uma formulação matemática da teoria que captura diretamente a natureza física do sistema que ela descreve, ele não é frequentemente utilizado na análise de materiais reais [7, 36]. Em vez disso, abordagens baseadas na segunda quantização da energia de troca de Heisenberg, complementadas pelas energias de anisotropia do material, oferecem um tratamento mais adequado. Essas abordagens permitem incorporar de forma mais rigorosa as interações microscópicas e as propriedades específicas dos materiais, fornecendo uma descrição mais fiel de seus comportamentos magnéticos [37].

As propriedades dos ferrimagnetos podem ser descritas através da interação de troca e através da magnetização de cada sub-rede [23]. No caso da teoria do campo médio molecular, para caracterizar as interações de troca, os coeficientes de campo molecular λ_{aa} , λ_{dd} e $\lambda_{ad} = \lambda_{da}$ são introduzidos [23]. Por exemplo, as equações do campo molecular para YIG são [38]:

$$M = M_d - M_a; \quad (2.10)$$

$$M_a = 75.7 B_{\frac{5}{2}} (3.359 \times 10^{-4} \frac{1}{T}) H_a; \quad (2.11)$$

$$M_d = 113.55 B_{\frac{5}{2}} (3.359 \times 10^{-4} \frac{1}{T}) H_d; \quad (2.12)$$

$$H_a = \lambda_{aa} M_a - \lambda_{ad} M_d; \quad (2.13)$$

$$H_d = -\lambda_{ad} M_a + \lambda_{dd} M_d; \quad (2.14)$$

onde os coeficientes do campo molecular (λ_{ij}) estão relacionados ao (J_{ij}) do Hamiltoniano de Heisenberg (Equação 2.9), M é a magnetização total, M_i é a magnetização da sub-rede i , e $B_{\frac{5}{2}}$ é a função de Brillouin para uma partícula $J = \frac{5}{2}$ (Fe^{3+}). Vale destacar que cada sub-rede contém diferentes tipos de íons em diferentes locais cristalográficos, portanto, a magnetização de cada sub-rede possuem constante de Curie (C_a) e (C_b), que são distintas [23].

Os íons de terras raras possuem momentos magnéticos próprios, ao adicionar esses íons no YIG, cria-se uma sub-rede magnética adicional. Essa sub-rede interage com a sub-rede magnética original do YIG, composta por íons de Fe. Essa interação, chamada de campo de troca, torna o comportamento termomagnético do YIG mais complexo [7].

O campo de troca entre os íons de terras raras ($R - R$) é geralmente menor que os campos de troca $Fe - Fe$ e $R - Fe$ devido à blindagem dos elétrons $R 4f$. Ou seja, os elétrons da camada $4f$ dos íons de lantanídeos (terras raras), estão localizados próximos ao núcleo e são protegidos das interações com outros íons, reduzindo a interação de troca entre os íons R . A interação de troca mediada pelos elétrons $4f$ pode levar a um comportamento magnético mais complexo em materiais dopados com terras raras, como efeito de inclinação de terras raras e origem de um ponto de compensação magnética [7].

2.4 Fontes de Anisotropia em filmes finos de Granadas de Ferro de Terras Raras

As propriedades de materiais ferromagnéticos dependem da orientação dos dipolos magnéticos em sua estrutura cristalina, chamada de anisotropia magnética [23, 39]. Assim, vários tipos de anisotropias devem ser equilibradas para obter PMA. A PMA é de grande importância para aplicações tecnológicas como em ímãs permanentes, onde a alta coercividade garante a retenção do campo magnético, e em filmes finos magnéticos utilizados em dispositivos de armazenamento de dados, onde a orientação perpendicular da magnetização facilita a leitura de dados. [7, 12, 13]. Anisotropias magnetocristalinas são originadas da interação spin-orbita entre o movimento orbital dos elétrons com o campo elétrico cristalino do material. As anisotropias magnéticas são classificadas como: i) magnetocristalinas (dependem intrinsecamente da estrutura cristalina;; ii) anisotropia de forma (depende do campo de desmagnetização) iii) anisotropia magnetoelástica (depende

do estresse cristalino); iv) anisotropia induzida (depende dos métodos de fabricação, tratamento térmico, etc) [39]. Anisotropias magnéticas são quantificadas pela densidade de energia da anisotropia [6]:

$$K = E \cdot \frac{1}{V}, \quad (2.15)$$

onde V é o volume e E é a energia necessária para girar M da direção de eixo fácil (direção em que M do material se alinha naturalmente) para uma direção difícil (direção perpendicular ao eixo fácil, ou seja, direção em que a magnetização do material tem maior energia). Para filmes finos, foi convencionado uma densidade de energia de anisotropia negativa, que corresponde a um eixo fácil de magnetização no plano [6, 13].

Em um cristal magnetizado, o alinhamento de M ao longo de uma direção cristalográfica é devido à anisotropia magnetocristalina. Devido ao acoplamento spin-orbita, os momentos magnéticos de spin dos elétrons se orientam ao longo de uma direção cristalográfica preferencial. Para cristais cúbicos (como as granadas), a densidade de energia de anisotropia pode ser expandida em uma série de potência, em coordenadas esféricas, até o parâmetro de segunda ordem [7]:

$$K = k_0 + k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots, \quad (2.16)$$

onde $\alpha_1 = \cos(\phi) \cdot \sin(\theta)$, $\alpha_2 = \sin(\phi) \cdot \sin(\theta)$ e $\alpha_3 = \cos(\theta)$ que definem a direção da magnetização em relação aos eixos cúbicos $\langle 001 \rangle$, Figura 4. Os termos K_1 e K_2 são materiais e dependem da temperatura, além disso seus valores e sinais indicam a direção do eixo fácil de magnetização.

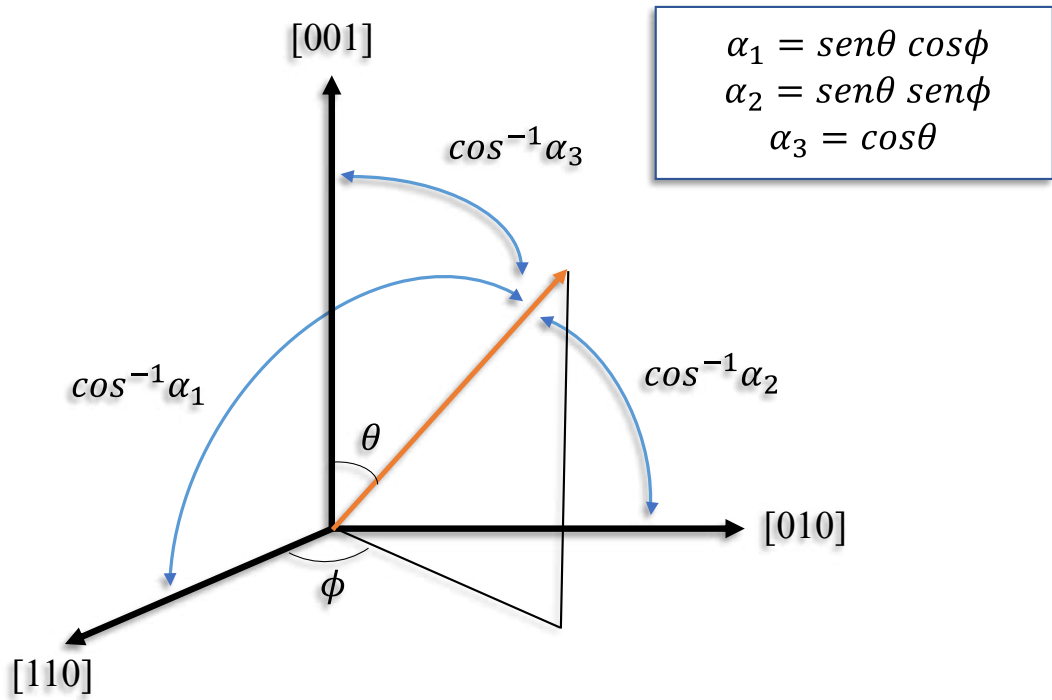


Figura 4: Representação dos ângulos diretores com eixos [100], [010] e [001]. Fonte: Próprio autor.

À temperatura ambiente, a anisotropia magnetocristalina da maioria das granadas de ferro é descrita apenas pelo termo k_1 (considera fraca para as RIG, com valor abaixo de -1000 J/m^3) [20], podendo ser positivo ou negativo. Se for positivo, os eixos fáceis são $\langle 100 \rangle$ e são $\langle 111 \rangle$ para k_1 negativo [6]. Como consequência, filmes finos de RIG com um eixo magnético fácil fora do plano são frequentemente crescidos em substratos orientados $\langle 111 \rangle$ [6]. O material estudado nesta dissertação é o TIG, que é crescido em substrato de *Gadolinium Gallium Garnet* ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} \rightarrow (\text{GGG})$) com orientação (111). Na Figura 5 está apresentado as direções de crescimentos mais utilizadas para simetria cúbica.

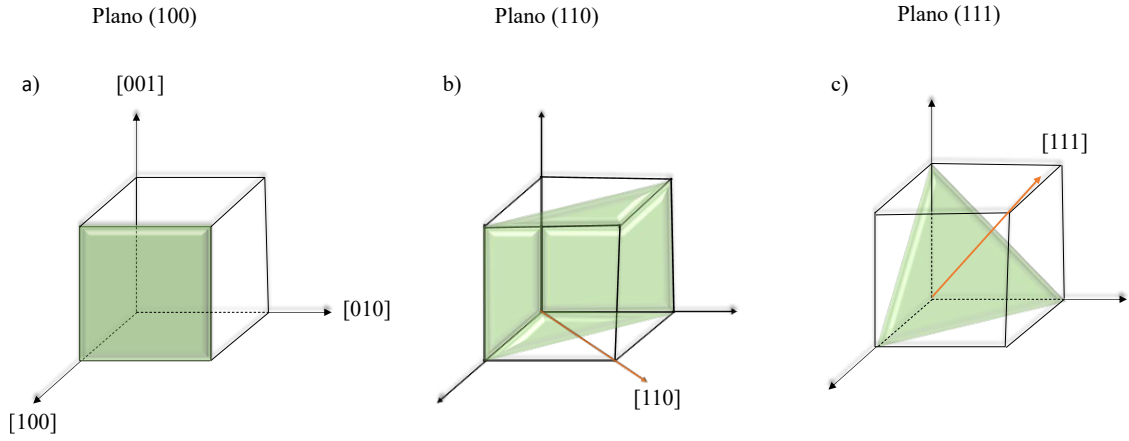


Figura 5: Representação das direções de crescimento para simetria cúbica. Em a) o plano cristalino (100) é perpendicular ao eixo [100]. Em (b) o plano cristalino (110) com direção de crescimento [110]. Em (c) o plano cristalino (111) com direção de crescimento [111]. Fonte: Próprio autor.

Outra fonte de anisotropia magnética é a forma específica (geometria) de um objeto magnético. Em filmes finos, a forma achatada leva a uma preferência energética para a orientação dos momentos magnéticos no plano do filme. Alguns fatores que contribuem para a anisotropia de forma e um eixo magnético fácil no plano são: a interação dipolo-dipolo e a energia de superfície do filme. Materiais como YIG e TIG apresentam constante de magnetostricção negativa ($\lambda < 0$ - diminuição nas dimensões ao aplicar um campo magnético), esta contribuição favorece um eixo fácil fora do plano para filmes sob tensão de compressão (célula unitária é esticada na direção fora do plano), enquanto favorece eixo fácil no plano para filmes sob tensão de tração/relaxação (célula unitária é alongada no plano do cristal). Filmes de TIG com orientação (111) tem constante de magnetostricção $\lambda_{111} = -5,2 \times 10^{-6}$, quase o dobro do YIG, facilitando a anisotropia magnética perpendicular [10]. A densidade de anisotropia de forma (K_s) é um parâmetro que quantifica a força da anisotropia de forma, sendo definida em unidades do SI como [6]:

$$K_s = -\frac{1}{2}\mu_0 M_s^2, \quad (2.17)$$

onde M_s é a magnetização de saturação e μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Como dito anteriormente, os filmes de RIG possuem anisotropia magnetocristalina fraca o que faz com que a anisotropia de forma se torne dominante, favorecendo a orientação dos momentos magnéticos no plano do filme. No caso de filmes de YIG e TIG crescidos em substrato de GGG, o parâmetro de rede do substrato influencia a estrutura cristalina do filme [10, 40].

Filmes epitaxiais são filmes finos de material cristalino que cresceram sobre um substrato cristalino com uma relação específica de orientação entre as redes cristalinas do filme e substrato [6]. Quando o parâmetro de rede do substrato e do filme são diferentes, as células unitárias do filme podem ser distorcidas para se adaptar à rede do substrato. Em filmes pseudomórficos (filmes epitaxiais com deformação da rede cristalina no plano para se ajustar ao substrato), essa deformação gera uma compressão ou tração na direção perpendicular ao plano do filme. Essa deformação induz uma nova fonte de anisotropia, chamada de magnetoelástica. Em materiais magnetostritivos depositados em substratos orientados (111), a deformação na direção [111] gera uma anisotropia uniaxial que orienta os momentos magnéticos perpendicularmente à superfície do filme [6, 41]. A anisotropia magnetoelástica induzida por deformação é definida por:

$$K_\sigma = -\frac{3}{2}\sigma^\perp \lambda_{111}, \quad (2.18)$$

onde $\sigma^\perp$ é a tensão, λ_{111} é o coeficiente de magnetrostrição. A tensão $\sigma^\perp$ na direção [111] é dada pela mudança do espaçamento interplanar (Equação 2.19), o módulo de Young (Y) e razão de Poisson (μ) [6].

$$\Delta d^{444} = -d_{filme}^{444} - d_{bulk}^{444}. \quad (2.19)$$

$$\sigma^\perp = \frac{\Delta d^{444}}{d_{bulk}^{444}} \cdot \frac{Y}{1 + \mu} \quad (2.20)$$

onde d_{bulk}^{444} e d_{filme}^{444} são os espaçamentos interplanares do *bulk* e do filme, respectivamente. Assim $\sigma^\perp$ pode ser positivo - força aplicada a um material na direção em que ele se expande, ou negativo - força aplicada a um material na direção em que ele se contrai. De acordo com a Equação 2.18, filmes finos de materiais com coeficiente de magnetrostrição negativo possuem uma contribuição magnetoelástica K_σ fora do plano sob deformação compressiva. Assim, para filmes sob tensão com anisotropia magnetocristalina fraca, as anisotropias induzidas por deformação e forma vão competir pela direção do eixo magnético fácil. O parâmetro de magnetrostrição (λ_{111}) das RIG e a deformação necessária para obter uma contribuição magnetoelástica fora do plano estão apresentados na Figura 6.

Quando os filmes de TIG estão sob tensão ($\sigma > 0$), o eixo fácil tende a ser no plano do filme. Quando está sob compressão ($\sigma < 0$), o eixo fácil tende a ficar no plano

R	Parâmetro de Magnetostricção $\lambda_{111} \cdot 10^6$	Deformação necessária no plano
Y	-2.73	Compressão
Sm	-8.5	Compressão
Eu	+1.8	Tensão
Gd	-2.9	Compressão
Tb	+12	Tensão
Dy	-5.9	Compressão
Ho	-3.4	Compressão
Er	-4.9	Compressão
Tm	-5.2	Compressão
Yb	-4.5	Compressão

Figura 6: Valor do parâmetro de magnetostricção (λ_{111}) para $R_3Fe_5O_{12}$ à temperatura ambiente. Dados adaptados de [20]

perpendicular a superfície da amostra. Dessa forma, é possível ajustar a anisotropia magnética controlando deformação devido a incompatibilidade da rede [10].

A anisotropia induzida pelo crescimento em monocristais têm origem no arranjo dos átomos na rede. Esta anisotropia é observada após procedimentos de crescimento defeituosos, como diferenças de temperatura, gradientes de concentração, incompatibilidade entre material e substrato, impurezas, defeitos, etc., que induzem um empilhamento incorreto dos íons magnéticos ao longo da direção de crescimento, afetando a anisotropia magnética.

A maior parte dos materiais apresentam mais de um tipo de anisotropia, como é o caso do TIG [10]. Assim, a anisotropia dominante vai determinar a orientação preferencial da magnetização residual no estado sem campo externo.

3 Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação para a caracterização das amostras de GGG/TIG.

3.1 Deposição por evaporação catódica - (*sputtering*)

A primeira observação de evaporação catódica, também conhecida como *sputtering*, uma das técnicas de deposição física por vapor (*physical vapor deposition* - PVD) foi feita por Groove em 1952 [42]. Ele observou a deposição de um material metálico localizado no catodo de uma descarga luminosa. Este fenômeno foi atribuído a remoção (*sputtering*) de átomos do catodo provocada por colisão com íons acelerados na descarga contra a superfície. Esta técnica foi dominada nas últimas décadas e tornou-se uma das mais utilizadas na fabricação de filmes finos no meio científico e industrial.

O *sputtering* é uma técnica de deposição a vácuo, onde os íons são acelerados contra a superfície de um material ou alvo, que está conectado ao terminal negativo de uma fonte *DC* ou *RF* (catodo), arrancando átomos por transferência de momento. Os átomos ejetados do alvo são depositados em uma superfície ou substrato (anodo). Esta é uma técnica versátil e pode ser utilizada para depositar filmes finos de diversos materiais, como metais, isolantes e semicondutores. O processo pode ser explicado mais detalhadamente nas etapas a seguir:

Etapas de alto vácuo. Nesta etapa, a câmara de deposição é submetida a um vácuo entre 1×10^{-5} e 3×10^{-5} torr, utilizando a bomba mecânica. Para alcançarmos níveis satisfatórios de pressão da ordem de 10^{-7} Torr, temos que acionar a bomba turbo, com o intuito de remover o máximo de impurezas, tornando a interface entre o filme substrato mais limpa possível. Esta pressão é chamada de pressão de base, que é a pressão obtida antes de introduzirmos o gás de trabalho. Assim, quanto menor a pressão de base, melhores e mais reproduzíveis são os materiais fabricados por *sputtering*.

Etapas de injeção de gás de trabalho. O argônio (Ar) de alta pureza (99.999%) é o gás mais utilizado nesta etapa por ser um gás inerte, que previne reações indesejadas, além do seu alto potencial de ionização e custo relativamente baixo. O argônio é injetado na câmara, que permanece continuamente em vácuo com o auxílio de uma bomba turbo e

uma bomba mecânica. A injeção do gás eleva a pressão na câmara para cerca de 3 *mTorr*.

Etapa de criação do plasma. O plasma é um gás parcialmente ionizado composto de íons, elétrons e átomos neutros que é em média eletricamente neutro. Em um plasma, a densidade total de partículas deve ser alta suficiente para garantir um número mínimo de interações eletrostáticas, e as densidades de elétrons e íons devem ser pequenas em relação a densidade total. Ao aplicar uma tensão *DC* ou *RF* íons de Ar^+ são criados e acelerados de encontro ao alvo transferindo momento. O catodo utiliza um conjunto de magnetos permanentes para gerar um campo magnético e concentrar o plasma próximo ao alvo. Para entender a formação do plasma considere o esquema da [Figura 7](#).

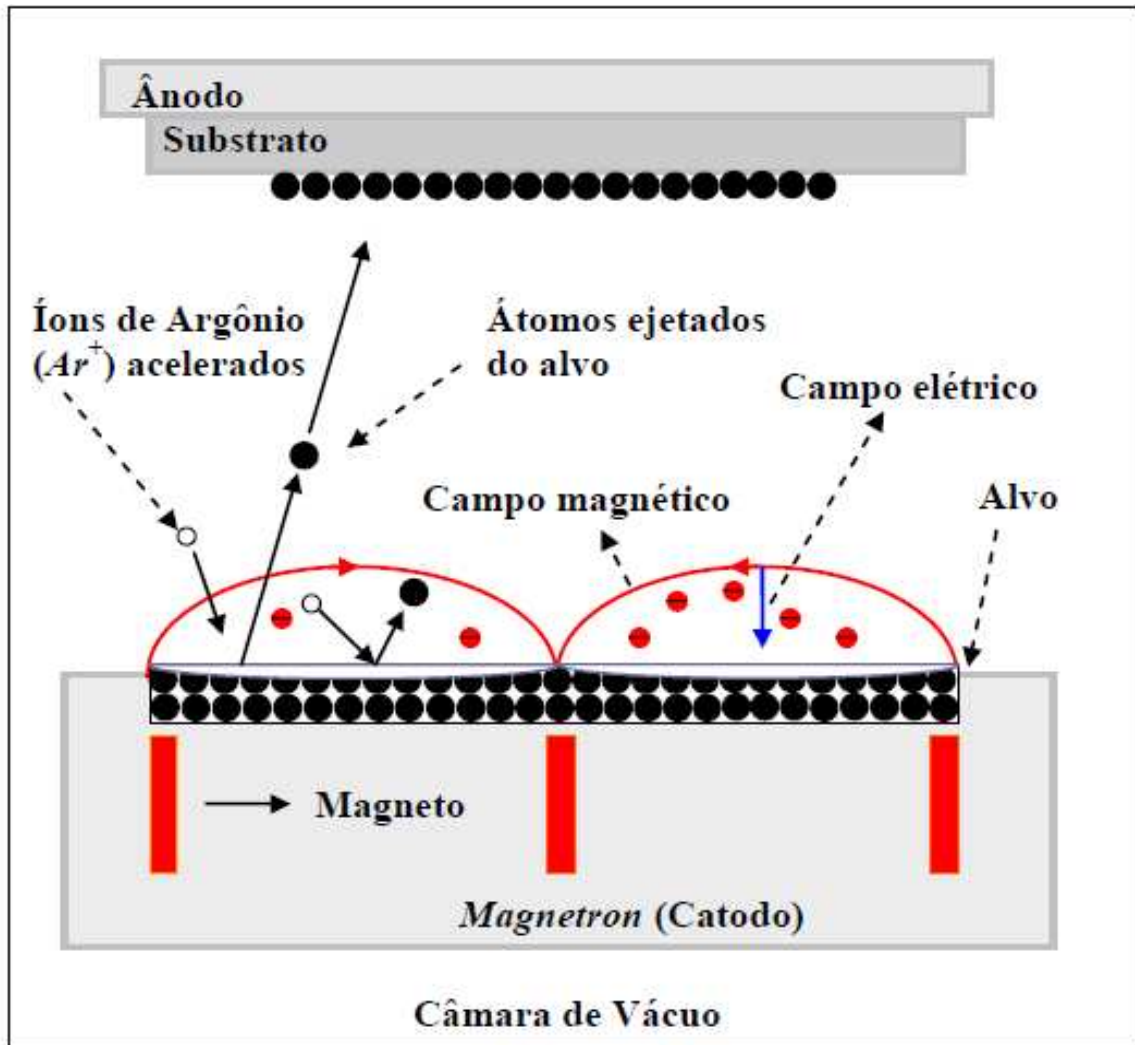


Figura 7: Esquema de deposição por sputtering. Fonte: [43].

Inicialmente, uma tensão (DC ou RF) é aplicada entre o substrato e o alvo, gerando uma corrente elétrica fraca devido à ionização natural do gás e ao pequeno número de partículas carregadas (íons e elétrons). Quando a tensão é suficientemente alta, as

partículas carregadas ganham energia cinética suficiente e produzem mais portadores de cargas. Isto ocorre devido a dois processos principais: a colisão dos íons com o alvo, que libera elétrons secundários, e esses elétrons ionizam os átomos neutros do gás de Ar por impacto. Esses dois processos ocorrem simultaneamente, aumentando o número de partículas carregadas. Assim, os elétrons (primários e secundários) colidem com átomos neutros de Ar, ionizando e levando a formação do plasma.

Uma das características mais marcantes de um plasma é a sua descarga luminosa, isto ocorre quando um elétron colide com um átomo neutro de Ar (ou íon) levando o átomo (ou íon) a um novo estado eletricamente excitado que, em geral, decai rapidamente emitindo um fóton.

Diversos processos podem ocorrer dependendo da energia dos íons. A ejeção de partículas do alvo ocorre quando a energia dos íons é maior que a energia de ionização dos átomos superficiais do alvo. A ejeção de átomos do alvo e partículas é o efeito mais relevante. A deposição ocorre quando os átomos com maior energia cinética atingem o substrato. Quando depositados, a energia cinética dos átomos é redistribuída na superfície do substrato em forma de energia potencial, criando ligação entre eles e formando a primeira camada do filme. No entanto, quando a energia cinética é muito maior que a energia necessária para remover um átomo do alvo, podem ocorrer deformidades no alvo e consequentemente causar defeitos indesejáveis no filme final. Outros parâmetros também podem influenciar na qualidade do filme, como: retirada completa da unidade, base da câmara, densidade do plasma, etc.

Toda etapa descrita anteriormente o plasma é sustentado através da aplicação de uma tensão DC. Para a fabricação de filmes finos para aplicações tecnológicas e pesquisa básica, é necessário uma boa qualidade estrutural, ou seja, os processos de deposição devem ser o mais eficientes e bem controlados. No entanto, os primeiros sistemas *sputtering* apresentavam pouca eficiência. Dentre eles podemos citar: a formação dos íons de Ar longe do alvo favorecendo o seu desvio; o livre caminho médios dos elétrons ser grande, ou seja, a eficiência na ionização é baixa, necessitando de pressões muito altas para manter o plasma e altos valores de tensão. Quando a pressão é muito alta podem ocorrer superaquecimento e danos estruturais no processo de deposição sobre o substrato. Para resolver alguns destes problemas desenvolveu-se a técnica *magnetron sputtering*, no qual o cátodo é equipado com um conjunto de ímãs que ajudam a confinar os elétrons, aumentando a densidade do plasma e a eficiência do processo. Seu objetivo é criar um campo

magnético imediatamente acima do alvo utilizando ímãs permanentes para confinar os elétrons nesta região devido à força de Lorentz. Consequentemente o tempo de interação dos elétrons no plasma é maior, aumentando a probabilidade de ionização do gás neutro. Assim, confiando o plasma acima do alvo é possível obter altas taxas de deposição em baixos níveis de pressões.

Etapa pré-sputtering. Nesta etapa utilizamos a limpeza *in situ*, conhecido como *pré-sputtering* que é responsável por remover contaminações superficiais, como óxidos ou impurezas, que se formam naturalmente devido à exposição do alvo ao ambiente antes da sua inserção na câmara. Dessa forma, o alvo utilizado é submetido ao processo de *pré-sputtering* de forma que as primeiras camadas atômicas são arrancadas da superfície sem que esses átomos sejam depositados no substrato. O prato obturador (*shutter*) é mantido fechado para garantir que não haverá deposição. Nesta etapa, o *shutter* fica fechado por pelo menos 3 minutos.

Além disso, os substratos utilizados (Si, GGG) passam por um processo sistemático de limpeza antes de serem fixados no porta amostra. O processo consiste em mergulhar o substrato em acetona pura agitando com ultra-som por 10 minutos. Em seguida são retirados e mergulhados em álcool etílico puro e agitados em ultra-som por 10 minutos. Por fim são mergulhados em água deionizada e secados com o jato de nitrogênio e fixados imediatamente no porta amostra.

Etapa de deposição. Nesta etapa o *shutter* é aberto permitindo a deposição dos átomos do alvo no substrato.

3.1.1 Processos de *sputtering* DC e RF

Durante o processo de *sputtering*, podemos produzir o plasma utilizando uma fonte de corrente contínua - DC (*Direct-current sputtering*) ou de Radiofrequência - RF (*Radio-frequency sputtering*). Para entender estes dois processos, devemos considerar os eletrodos de forma similar às placas de um capacitor plano, sendo o alvo o cátodo e o suporte dos substratos o ânodo.

No ***sputtering* DC**, é utilizada uma descarga DC em um alvo metálico por meio de uma fonte de alta potência e tensão elétrica para formar e sustentar o plasma. Basicamente, uma diferença de potencial (ddp) aplicada ioniza o gás de Ar, resultando na formação de uma corrente de íons positivos na vizinhança do cátodo e de elétrons na

vizinhança do ânodo. Se V é a ddp aplicada, e d é a distância entre os eletrodos, a intensidade do campo elétrico produzido será V/d . Os elétrons são acelerados por este campo, obtendo energia suficiente para ionizar os átomos de Ar. No entanto, para que isso ocorra de forma eficiente, a densidade de gás ideal deve ser alta o suficiente para os elétrons colidam com os átomos de Ar ao atravessarem a câmara, mas baixa o suficiente para que as colisões permitam que elétrons adquiram energia necessária de ionização.

Um dos parâmetros fundamentais para manter a ionização do gás e garantir o bombardeamento contínuo e eficiente do alvo é a sustentação adequada da descarga. A sustentação é obtida quando há um equilíbrio entre a taxa de produção de íons de Ar e o fluxo de elétrons e íons que saem do plasma em direção aos eletrodos e parede da câmara. Elétrons secundários são emitidos quando os íons de Ar acelerados se chocam em alta energia com a superfície do alvo. Eles são os principais responsáveis por manter a sustentação da descarga. Além disso, o processo de ionização de um átomos de Ar da origem a um novo elétron. O elétron adicional também será acelerado em direção ao ânodo, podendo participar de novos processos de ionização. A pressão típica de trabalho é da ordem de 30-120 mTorr. A voltagem necessária para manter a descarga luminosa, com uma densidade de corrente entre $0,1 - 0,2 \text{ mA/cm}^2$, é tipicamente 500-1000 V. Além disso, a taxa de deposição é proporcional à potência DC e inversamente proporcional à distância entre alvo e substrato.

No **sputtering RF**, utiliza-se um sinal AC entre os eletrodos para produzir uma descarga luminosa. Para que o processo ocorra no alvo, o material utilizado deve ser isolante e estar acoplado ao gerador RF. A tensão AC opera em frequências de 13,56, 27,12 ou 40,68 MHz. Nesta configuração, não há criação de elétrons secundários, pois as flutuações do campo AC são responsáveis por fornecer energia suficiente aos elétrons para provocar ionização através das colisões.

3.2 Microscopia de força atômica - (AFM)

Em 1986, Binnig et al foram os primeiros a utilizar a Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*), também conhecido como Microscopia de Força de Varredura (*Scanning Force Microscope - AFM*). Esta técnica pertence à categoria de microscopia de varredura e se baseia na análise da topografia de um material de interesse, medindo as interações entre uma sonda (ponteira + suporte) de dimensões nanométricas

e a superfície. A ponta fica presa em um suporte (cantilever) que interage com a superfície de um material por meio de repulsão eletrostática e interação de Van der Waals.

Existem diversos modos de varredura para obtenção de imagens no AFM, que dependem da distância mantida entre a sonda e a amostra, bem como as formas de movimentar a sonda sobre a superfície da amostra durante a varredura. Os modos básicos de operação são chamados de contato e contato intermitente, e a escolha do modo apropriado depende da aplicação e da amostra que se deseja fazer a técnica. O esquema ilustrativo dos componentes de funcionamento do AFM e o gráfico da força de interação em função da distância ponta e superfície de acordo com os modos de operação podem ser vistos na [Figura 8](#).

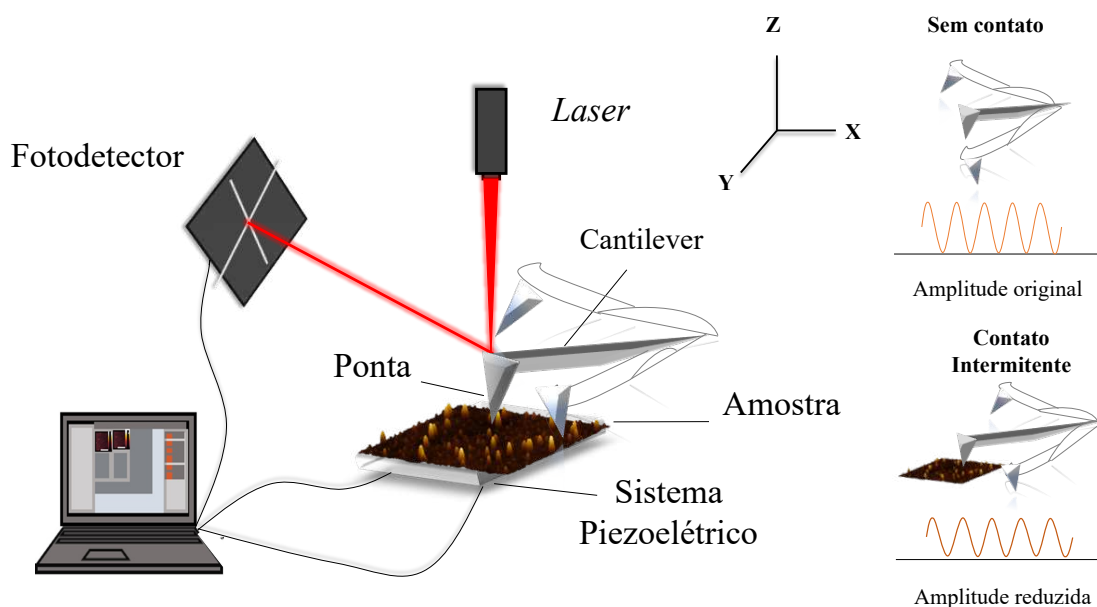


Figura 8: Esquema representativo de funcionamento do AFM. Fonte: Próprio autor.

A medida é feita por meio de deflexões na haste do cantilever que desvia o *laser*. Esta deflexão é detectada por um fotodetector que envia informações para o computador onde é construída a topografia da amostra. A varredura na amostra é feita por um sistema piezoelétrico. Os modos de varredura podem ser explicados mais detalhadamente nas etapas a seguir:

Modo contato: Neste modo, a ponta faz um leve contato físico com a amostra, e a força interatômica entre elas é predominantemente repulsiva devido à proximidade das superfícies. Recomenda-se usar amostras sólidas, pois são mais resistentes a possíveis danos causados pelas forças laterais. Vale destacar que a força repulsiva é obtida pelas

deflexões do cantilever, detectadas pelo fotodetector. Assim, durante a aquisição da imagem, o sistema de controle usa o sinal de feedback para medir a deflexão do cantilever e corrigir a distância Z entre a ponta e a superfície da amostra. Dessa forma, a deflexão permanece constante e, conseqüentemente, a força de repulsão entre a ponta e a superfície também se mantém constante. Portanto, o sinal detectado no modo contato é proporcional a força.

$$F_{repulsiva} = F_0 - Zk_{repulsivo}, \quad (3.1)$$

onde Z é a distância entre a ponta e a superfície da amostra, F_0 e $k_{repulsivo}$ são constantes positivas.

Modo contato intermitente ("tapping"): Neste modo, a ponta fica em contato intermitente com a superfície da amostra, e a força interatômica entre elas é predominante repulsiva durante os momentos de contatos. Dessa forma, as superfícies não sofrem tantos danos devido as forças laterais. Recomenda-se usar amostras macias que poderiam ser danificadas no modo contato.

3.2.1 Calibração das espessuras dos filmes depositados por *sputtering*

Uma das aplicações do AFM é o seu uso para calibração das taxas de deposição de filmes finos. Este método é mais eficiente que outros comumente utilizados, como a Reflectância de Raios X em baixo ângulo, especialmente porque não possui limitação quanto à espessura dos filmes analisados. Basicamente, no processo de calibração, depositamos o material sobre um substrato previamente marcado com uma caneta. Esta marcação atua como uma "máscara" temporária. Após a deposição, um processo de limpeza é realizado para remover a tinta e conseqüentemente o material que foi depositado sobre ela, formando um degrau no substrato. Em seguida, utilizamos o AFM no modo contato para medir a altura deste degrau, fornecendo uma estimativa da taxa de deposição do material. É importante mencionar que são depositados diversos filmes em diferentes espessuras, mas mantendo as condições de deposição bem próximas com as do filme estudado. Na [Figura 9](#), é possível visualizar a imagem de um desses degraus obtida por AFM.

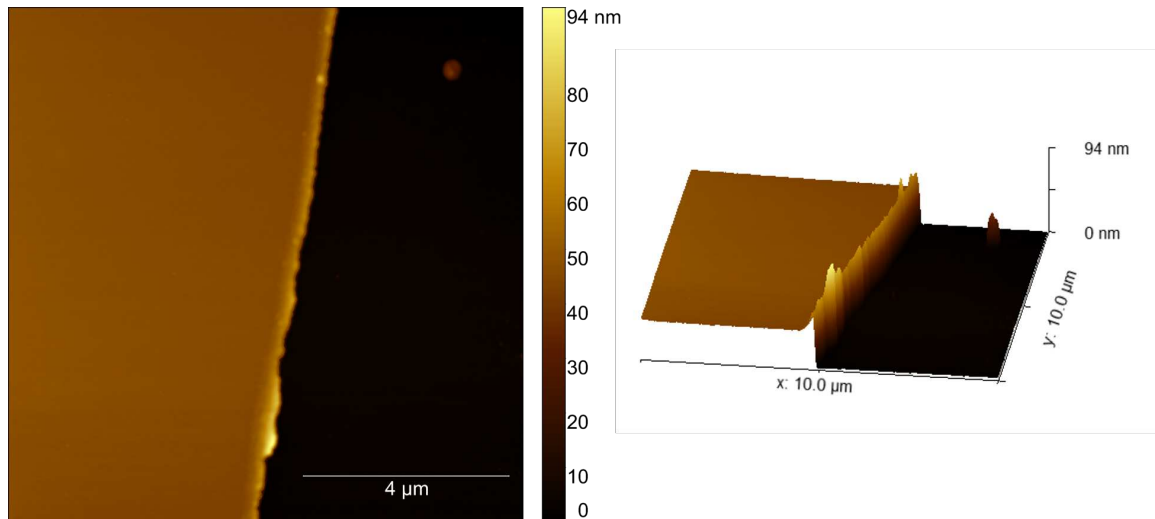


Figura 9: Imagem de AFM para um degrau de TIG (40 nm) sobre substrato de Silício (*Si*).

Portanto, com o método de calibração citado acima, conseguimos determinar a espessura do material de interesse. Para o filme submetido a um tempo de deposição de 30 minutos, a espessura medida foi $h = \bar{h} \pm \Delta h = (40 \pm 3) \text{ nm}$. Com base nesses dados, realizamos o ajuste de uma curva que relaciona as espessuras dos filmes em função dos respectivos tempos de deposição permitindo assim obter a taxa de calibração dos filmes, [Figura 10](#).

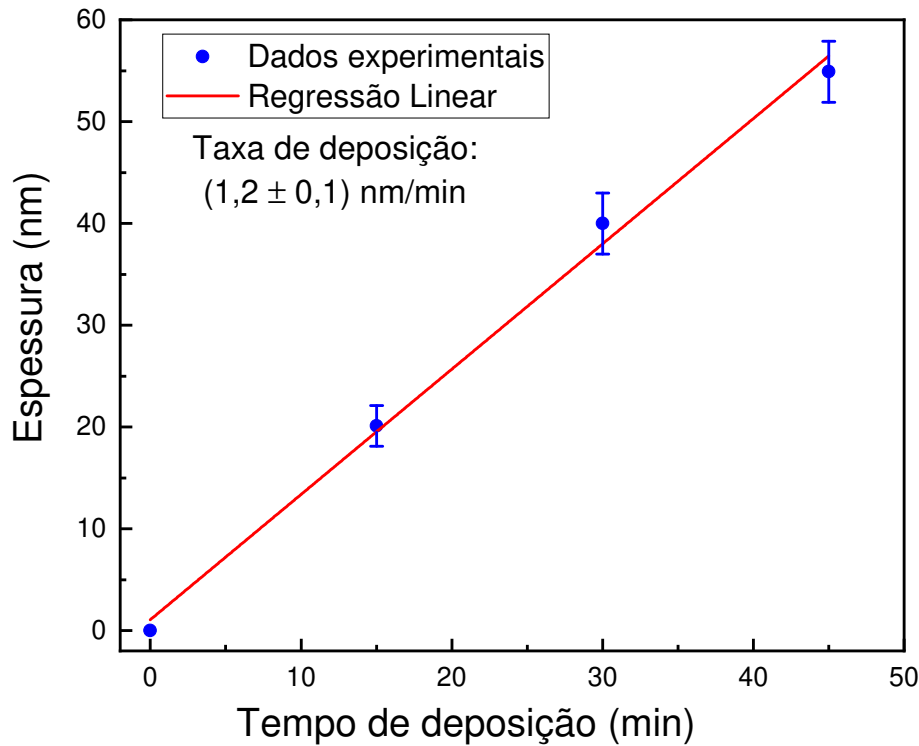


Figura 10: Taxa de deposição para o TIG sobre o substrato de *Si* em função do tempo.

3.3 Difração de Raio X (DRX)

A descoberta dos feixes de radiação eletromagnética na região dos raios-X foi feita por Roentgen no final do século XIX, quando ele realizava experimentos com raios catódicos [44]. Os raios-X possuem comprimento de onda da ordem de ångströms (10^{-10} m), situando-se entre os raios ultravioleta e raios gama no espectro eletromagnético. Eles têm caráter não destrutivos e não requerem nenhuma preparação prévia de amostras, o que facilita sua aplicação em diversas áreas. Dessa forma, a técnica de difração de raios-X é frequentemente utilizada no estudo de estruturas cristalinas, permitindo a caracterização estrutural de diversos materiais através de um padrão de difração produzido quando um feixe de raio-X incide sobre uma amostra [45].

Em materiais cristalinos, o fenômeno de difração está relacionado ao processo de espalhamento que os feixes de raios-X com comprimento de onda λ sofrem ao interagir com os átomos de uma amostra. Para simplificar, a amostra é representada por um conjunto de planos paralelos formados por átomos e estão separados por uma distância interplanar d .

Quando um feixe de raios X atinge os elétrons dos átomos sob um ângulo de incidência ω , gera um espalhamento em todas as direções. Devido à periodicidade do arranjo cristalino e ao comprimento de onda da radiação ser comparável com as distâncias interatômicas, pode ocorrer interferência construtiva ou destrutiva entre as ondas eletromagnéticas em direções específicas. O sinal é intensificado em uma determinada direção do plano cristalino devido a interferência construtiva, ou seja, quando a diferença de caminho entre os raios espalhados por planos consecutivos forem um número inteiro n do comprimento de onda. Assim, a condição necessária para interferência construtiva é descrita pela lei de Bragg, proposta no início do século XX:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

onde θ é o ângulo de Bragg, e é definido entre o feixe incidente e o plano do cristal, d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos definidos pelos índices de Miller (hkl), n é o número que define a ordem de difração estudada e λ é o comprimento de onda da radiação. A [Figura 11](#) representa a construção geométrica das variáveis que descrevem a lei de Bragg no espaço real.

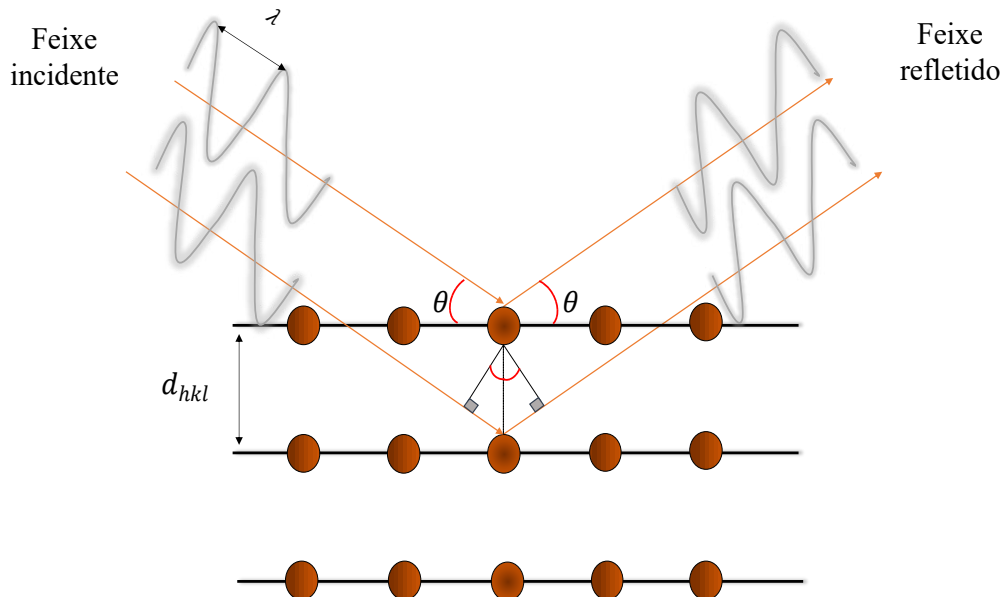


Figura 11: Representação geométrica da lei de Bragg. Fonte: Próprio autor.

Como mencionado anteriormente, a intensidade máxima dos picos de Bragg está relacionado com a diferença de caminho óptico entre os feixes espalhados por diferentes planos cristalinos. Essa diferença é representada por:

$$2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.3)$$

onde θ é o ângulo de difração. A obtenção dos dados na técnica de difração de raios X é realizada através das chamadas varreduras, cada uma fornecendo informações estruturais específicas sobre a amostra estudada. Neste trabalho, foram utilizadas dois tipos de varreduras que exigiram a difração em alta resolução, justificando a necessidade de um monocromador. As varreduras serão detalhadas a seguir.

Varredura $2\theta-\omega$: Neste tipo de varredura, o feixe de raios X incide sobre a amostra enquanto os planos atômicos são orientados paralelamente à superfície da amostra. Neste caso, o detector e a amostra são movidos de forma que o ângulo de difração 2θ é o dobro do ângulo de incidência ω , conforme a lei de Bragg (Equação 3.2). Normalmente, esta configuração é dita como uma varredura simétrica ($\omega = \theta$).

Vale destacar, que através desta técnica podemos obter todas as informações cristalográficas de um material somente se ele for policristalino ou pó. Para filmes epitaxiais, teremos informações somente aos planos paralelos à superfície do substrato e para acessar outros planos e caracterizar totalmente o material é necessário mudar a geometria da medida. Essas informações estão incluídas no valor da distância interplanar d_{hkl} (descrito pelos índices de Miller) de cada plano de átomos em uma célula unitária. A distância interplanar está relacionada aos parâmetros de rede (a, b, c) e aos ângulos (α, β, γ) entre elas. Para uma célula unitária cúbica a distância interplanar é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.4)$$

Neste caso, $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

O sistema XRD contém três componentes primários: **a)** o tubo de raio X, **b)** o goniômetro (para movimento da amostra) e **c)** o detector de raios X. A radiação de raio X é filtrada usando um monocromador para gerar raios monocromáticos. O cobre, com radiação característica em $1,54056 \text{ \AA}$, é utilizado. Os raios X são colimados e direcionados para a amostra. A interferência construtiva dos raios X espalhados pelos planos que constituem os átomos da origem ao fenômeno de difração de acordo com a Equação 3.2. Um detector registra a intensidade do feixe difratado em diferentes ângulos de espalhamento.

É importante enfatizar que a radiação emitida por um tubo de raios X convencional apresenta linhas características sobrepostas, como $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Assim, para medidas de

difração em alta resolução, é necessário a utilização do monocromador, cuja função é selecionar um comprimento de onda específico dos raios X que incidem sobre a amostra. A seleção de um comprimento de onda específico é essencial para alcançar alta resolução nas medidas de difração, pois evita a sobreposição das diferentes linhas espectrais e permite a obtenção de dados mais precisos sobre a estrutura cristalina da amostra.

Rocking Curve: Outra varredura amplamente utilizada na técnica de difração de raios X é a do tipo *rocking curve*. Esta técnica consiste em alinhar a amostra de modo a se obter os valores corretos dos ângulos ω e 2θ que satisfaçam a lei de Bragg para determinada família de planos (hkl). Durante a varredura, ω é variado enquanto 2θ é mantido fixo, com a amostra sendo levemente girada enquanto o detector permanece fixo na condição de Bragg. Em particular, a técnica permite que se avalie a qualidade estrutural da amostra, já que defeitos na estrutura cristalina resultam em um alargamento do pico na varredura *rocking curve*. Assim, a chamada largura à meia altura (FWHM) do pico na varredura de *rocking curve* é proporcional à densidade de defeitos na amostra [46], sendo uma medida direta da qualidade estrutural.

3.3.1 Refletividade de Raios X (XRR)

A técnica de Refletividade de Raios X (XRR) é utilizada para análise da estrutura de camadas finas e interfaces de materiais. Esta técnica fornece informações sobre a espessura, densidade, rugosidade superficial e das interface entre as camadas.

Quando um feixe de Raio X monocromático incide sobre a superfície de uma amostra em um ângulo muito pequeno, parte do feixe será refletida e outra parte será refratada. Isto ocorre devido à diferença nos índices de refração dos meios envolvidos. Até um determinado valor de ângulo incidente, a reflexão será total. Este ângulo é chamado de ângulo crítico. Este ângulo depende da densidade eletrônica do material. Para ângulos de incidência maior que o ângulo crítico, parte do feixe penetrará na amostra, fazendo com que a intensidade refletida diminua devido à absorção e ao espalhamento dentro do material [47].

A refletividade de raios X não é um fenômeno de difração, mas sim de reflexão nas diferentes interfaces da amostra, e portanto, pode ser aplicada para investigação de materiais monocristalinos, policristalinos ou amorfos [48]. No entanto, esta medição é extremamente sensível à rugosidade das camadas, de forma que ela pode ser usada para

estimar a rugosidade das interfaces da amostra. Além disso, a técnica permite extrair a espessura de filmes finos por meio de franjas de interferência. As franjas aparecem em curvas de refletividade de filmes finos de poucos nanômetros até camadas mais espessas, com cerca de 200 nm.

A espessura dos filmes pode ser determinada diretamente de uma curva de refletividade utilizando a seguinte equação [48]:

$$d_{filme} = \frac{\lambda}{2\Delta\omega}, \quad (3.5)$$

onde $\Delta\omega$ é a separação angular das franjas. Nesta equação, a separação angular deve estar em radianos e a espessura do filme será dada na unidade usada para o comprimento de onda λ . Esta é uma maneira rápida de determinar a espessura das camadas. No entanto, para que a espessura do filme seja extraída de forma mais precisa, é necessário ajustar a curva experimental com os dados mensurados.

3.3.2 Estimativas das espessuras por XRR dos filmes depositados por *sputtering*

Uma das aplicações da técnica de XRR é a calibração das taxas de deposição de filmes finos. Esta técnica é eficiente para filmes finos com espessuras inferiores a 200 nm, que é a condição que se aplica aos filmes utilizados para calibração neste trabalho. Esta técnica é reconhecida por sua alta sensibilidade e precisão pra determinar parâmetros como densidade, espessura e rugosidade das camadas de filmes finos.

A análise e interpretação dos dados de refletividade foram realizadas por meio do pacote computacional GenX. Este pacote permite calcular curvas de refletividade de raios X para filmes simples e com multicamadas, e ajustar as curvas calculadas com os dados experimentais, o que permite uma melhor extração dos valores exatos de diferentes parâmetros das amostras, como a espessura das camadas e a rugosidade [49].

A [Figura 12](#) ilustra um exemplo de um perfil de refletividade para o filme de 40 nm obtido analisado com o auxílio do GenX.

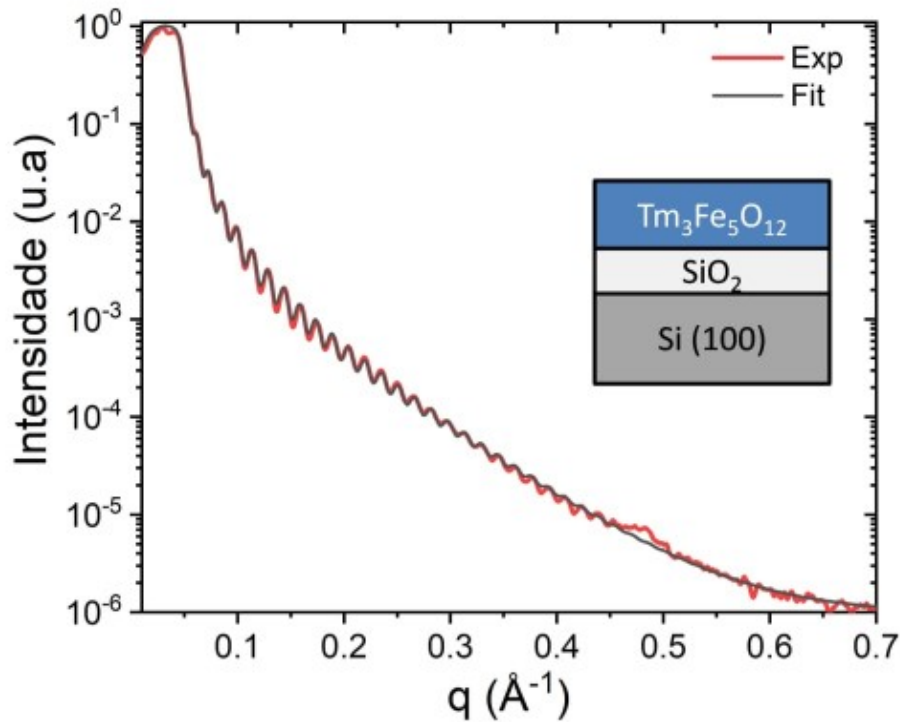


Figura 12: Curva de refletividade de TIG (40 nm) sobre substrato de Silício (*Si*) analisada com auxílio do Gen X.

Ajustando a curva apresentada na [Figura 12](#) com o auxílio do software GenX, foram obtidos os dados apresentados na [Tabela 1](#).

Descrição da amostra	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
$Tm_3Fe_5O_{12}$	40 ± 3	$0,22 \pm 0,03$
SiO_2 (interface)	$0,8 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,03$
Si (substrato)	–	$0,50 \pm 0,03$

Tabela 1 – Parâmetros obtidos através do ajuste da refletividade com o auxílio do GenX.

Dessa forma, com o método de calibração citado acima, obtemos a espessura do material de interesse. Para o filme com tempo de deposição de 30 minutos obtemos $h = \bar{h} \pm \Delta h = (40 \pm 3)$ nm assim como a mensurada utilizando o AFM. Portanto, foi possível confirmar a taxa de deposição obtido na [Figura 10](#).

3.4 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é um fenômeno no qual os fótons incidentes em uma amostra interagem com as vibrações moleculares de uma amostra e são espalhados ine-

lasticamente, resultando em uma mudança no comprimento de onda dos fótons. O efeito Raman foi observado experimentalmente pelo físico Sir C.V. Raman em 1928 [50] quando verificou que uma pequena fração da luz espalhada apresentava um deslocamento no comprimento de onda. Este deslocamento está associado à estrutura química e às vibrações das moléculas na amostra.

Quando uma radiação eletromagnética monocromática com determinada energia por fóton ($E_f = h\nu_f$) incide em uma amostra ela pode sofrer um espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) e inelástico (espalhamento Raman). Considerando os dois primeiros estados vibracionais de uma molécula (n_0 e n_1), com suas respectivas energias vibracionais E_0 e E_1 , podemos ter três casos distintos de espalhamentos que serão abordados a seguir e podem ser visto na [Figura 13](#):

Espalhamento Rayleigh: Neste caso o espalhamento será elástico, ou seja, a energia do fóton espalhado será igual a do fóton incidente.

Espalhamento Raman: Neste caso o espalhamento será inelástico, ou seja, a energia dos fótons espalhados ($E = h\nu$), pode ser $E > E_f$ ou $E < E_f$. Portanto, o espalhamento Raman pode produzir fótons com energias menores que as energias dos fótons incidentes ($E = E_f - E_1$), mas pode também produzir fótons com energias maior ($E = E_f + E_1$). Esses dois processos são denominados Espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente. No processo mostrado em [Figura 13 b](#)), a molécula ganhou energia, pois o fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente. Neste caso, a molécula passa do estado vibracional n_0 para o estado n_1 , portanto, sua energia vibracional aumentou de E_0 para E_1 . No processo mostrado em [Figura 13 c](#), a molécula perdeu energia, pois a molécula se encontrava no estado vibracional n_1 com energia E_1 e passou para um estado vibracional n_0 com energia E_0 . Dessa forma, a diferença entre as energias do fóton incidente e espalhado corresponde à energia de um determinado estado vibracional da molécula, também conhecido como modo de vibração molecular.

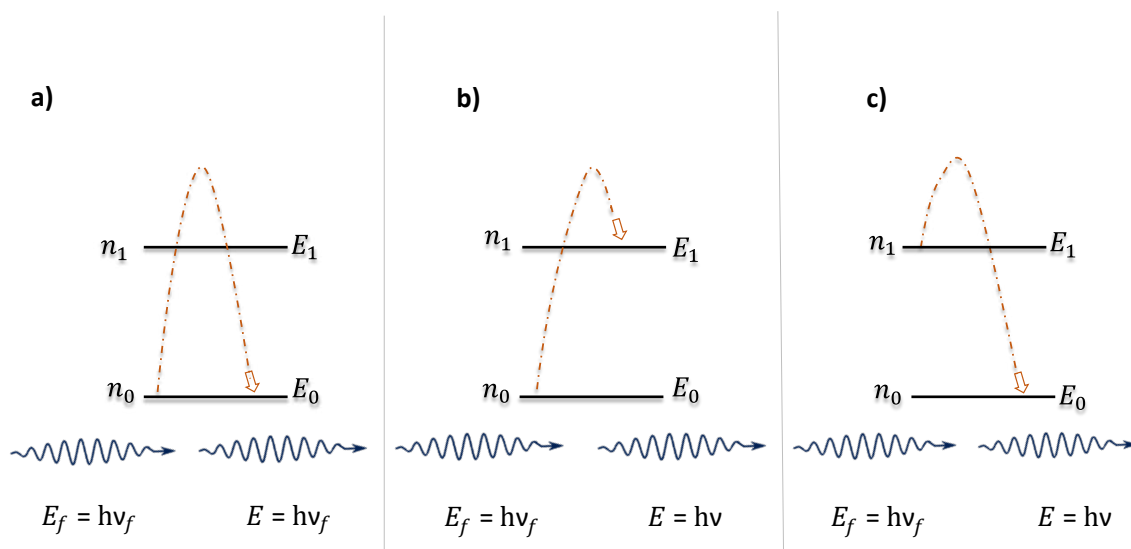


Figura 13: Processo de absorção e espalhamento Raman. Em a) espalhamento Rayleigh ($E = E_f$). Em (b) espalhamento Stokes ($E < E_f$). Em (c) espalhamento anti-Stokes ($E > E_f$). Fonte: Próprio autor.

Os espalhamentos descritos anteriormente ocorrem por meio de processos quânticos. Quando os fótons interagem com a matéria e são espalhados, eles carregam consigo informações sobre os estados vibracionais das moléculas, que estão intimamente relacionado com as ligações químicas, parâmetros responsáveis pela integridade da matérias. Quando obtemos um espectro Raman, estamos coletando intensidade dos espalhamentos Raman em função do deslocamento Raman (inverso do comprimento de onda (λ)). O espectro Raman é composto por bandas denominadas bandas Raman, cada uma associada a um tipo específico de processo vibracionais dos grupos funcionais de uma molécula.

A espectroscopia Raman é associada aos modos de vibrações moleculares na faixa espectral entre 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} de vários tipos de grupos funcionais de uma molécula [51]. Através da região espectral das moléculas, é possível identificar ou distinguir a composição química de um material. Energias vibracionais com frequência abaixo de 200 cm^{-1} estão associadas com mudanças estruturais nas moléculas, como deformações estruturais dentro da rede cristalina [52].

3.5 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), também conhecida como Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) é frequentemente utilizada para análise qualitativa de materiais. Esta técnica utiliza um microscópio de varredura (MEV), onde raios X ou elétrons de alta energia excitam os átomos de uma amostra, fazendo com que eles emitam raios X característicos.

Quando os elétrons incidentes interagem com os átomos, eles podem ejetar um elétron das camadas mais internas do átomo, criando uma vacância eletrônica. Para retornar ao seu estado fundamental, um elétron da camada mais externa cai para preencher essa lacuna. Esta transição resulta na emissão de um fóton. O fóton emitido tem uma energia correspondente à diferença entre as camadas de energias mais alta e mais baixa.

O espectro obtido no EDS é composto por linhas características dos elementos presentes na amostra. Assim, cada pico no espectro representa um elemento, permitindo a identificação e a determinação da composição da amostra.

3.6 Ressonância ferromagnética (FMR)

A Ressonância Ferromagnética (FMR) foi observada pela primeira vez por Arkadyv em 1912 quando ele mediu a absorção de radiação em alta frequência por um meio ferromagnético [53]. No entanto, somente em 1923 Ya. G.Dorfman deu uma explicação qualitativa dos experimentos até então realizados [54]. Após alguns anos, Griffiths [55] e E. K. Zavoiskii [56] observaram, independentemente, linhas de absorção ressonantes em *Ni*, *Fe* e *Co*. Posteriormente, baseados nos trabalhos de Landau e Lifshitz [57], nos anos de 1947 e 1948 Charles Kittel generalizou a teoria de ressonância ferromagnética [58], [59]. Esta técnica tornou-se uma das principais para o estudo de propriedades magnéticas em filmes finos por permitir identificar diversos parâmetros que caracterizam as propriedades magnéticas, tais como campos efetivos de anisotropia e outros.

A FMR consiste em aplicar um campo de micro-ondas $\vec{h}_t$ em uma amostra ferromagnética que está situada em um campo magnético estático $\vec{H}_0$ e observar as linhas de absorção ressonante. Quando o campo magnético de radiação de micro-ondas é aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático, o campo $\vec{h}_t$ desvia os spins de sua posição de equilíbrio (posição de alinhamento com o campo magnético estático). Quando a

frequência de radiação está próxima da frequência excitação do modo uniforme, o campo $\vec{h}_t$ faz com que os spins precessionem e a amostra absorva energia da radiação. A característica da radiação será uma linha de absorção que apresenta informações sobre a amostra. Em outras palavras, é possível obter informações sobre a anisotropia magnética e dos mecanismos de relaxação de um material ferromagnético determinando o campo ressonante H_r e a largura da linha de ressonância ΔH .

No estudo dos momentos magnéticos de muitos elétrons interagentes, que através da interação de troca dão origem às propriedades ferromagnéticas das amostras, a técnica FMR é aplicada. O campo magnético neste sistema cria a precessão coletiva dos spins (Ondas de Spin) em torno do campo aplicado. Quando os spins estão precessionando em fase com um campo magnético externo, resulta na minimização da energia do sistema.

Para o estudo do comportamento magnético de filmes finos utilizando esta técnica, é necessário utilizar um sistema de detecção que amplifique o sinal gerado pela amostra (*lock-in*), pois a absorção de filmes finos é muito pequena. A técnica de detecção *lock-in* consiste em aplicar um pequeno campo magnético externo de modulação com um sinal senoidal de referência que modula o campo externo aplicado. A detecção do sinal consiste em medir o sinal de micro-ondas refletido pela amostra em função do valor do campo magnético [60].

3.7 Magnetometria da amostra vibrante (VSM)

A Magnetometria de amostra vibrante, conhecida como VSM (*Vibrating Sample Magnetometry*), é uma técnica utilizada para medir o momento magnético de materiais [2]. Seu princípio básico envolve a vibração da amostra em torno da sua posição de equilíbrio, com frequências variando entre 40 – 80 Hz. Este movimento periódico da amostra gera uma variação no fluxo magnético nas bobinas que são responsáveis por gerar uma força eletromotriz (*fem*). Esta força eletromotriz é diretamente proporcional à magnetização da amostra [61].

A VSM é uma técnica fundamental para estudar propriedades magnéticas em diversos materiais, incluindo antiferromagnetos, ímãs permanentes, filmes finos e outros. A sensibilidade da técnica pode atingir valores na ordem de $10^{-8} \text{ A} \cdot \text{pm}^2$, que depende de vários fatores críticos, como a qualidade do amplificador e do sistema *lock-in*, a rigidez da haste para evitar oscilações indesejadas e a centralização da amostra na região de

homegeidade do campo magnético [61].

Além disso, a VSM também permite estudar propriedades magnéticas dos materiais em uma ampla faixa de temperaturas [2,3]. O sistema VSM é composto por uma haste que é conectada a um transdutor. O transdutor é responsável por gerar o movimento de vibração, enquanto a amostra fica localizada na outra extremidade da haste no centro das bobinas de detecção.

4 Resultados

Este capítulo é dedicado a apresentação e discussão dos resultados obtidos nesta dissertação envolvendo o crescimento e caracterização dos filmes de TIG.

4.1 Crescimento de filmes de TIG por *sputtering*

Para o processo de crescimentos de filmes finos de TIG, foram seguidos as seguintes etapas: i) Inicialmente, utilizamos o substrato GGG, que passaram por um processo de limpeza antes da deposição. A limpeza consistiu em submeter os substratos a uma série de banhos em acetona, álcool isopropílico e água deionizada. Em cada etapa de limpeza, os substratos foram tratados em ultrassom por 10 minutos para garantir a remoção eficaz de impurezas superficiais. ii) Após a limpeza, os substratos foram fixados em um suporte usando uma fita dupla face apropriada para procedimento de alto vácuo. iii) Posteriormente, o suporte com os substratos foi introduzido em uma câmara de pulverização catódica sob alto-vácuo, onde foi alcançado uma pressão e base de $\approx 3 \times 10^{-7}$ Torr. Os substratos foram degaseificados a uma temperatura de 250°C por uma hora e, em seguida, resfriados até temperatura ambiente para o crescimento de filmes de TIG. iv) Foi utilizado um alvo de TIG com pureza de (99,99 %), que foi pulverizado a uma taxa de 1,2 nm/min, com potência de radiofrequência (RF) de 50 W e uma pressão de trabalho de 2,5 mTorr. v) A fim de melhorar a uniformidade dos filmes de TIG, o suporte com os substrato foi rotacionado durante a deposição. Foram crescidos filmes com espessura de 100 nm. vi) Após o crescimento dos filmes, eles foram submetidos a um processo de tratamento térmico para otimizar suas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas dos filmes de GGG/TIG. Este tratamento foi realizado em atmosfera reativa de Oxigênio (O_2) em um forno tubular. Os parâmetros definidos para o tratamento térmico incluíram uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, com um fluxo de O_2 de 267 ml/min, e uma taxa de resfriamento de 1°C por minuto.

Para esta última etapa, um dos filmes foi submetido a um tratamento térmico a uma temperatura de 800°C por 4 horas, enquanto um segundo filme foi tratado nas mesmas condições, mas por um período prolongado de 8 horas. Com intuito de comparação, também foram selecionados alguns filmes que não passaram por tratamento

térmico. Além disso, considerando que o processo envolve o uso de altas temperaturas e que o forno utilizado apresenta limitações no controle de fluxo de O_2 , optamos por manter constante a temperatura final da rampa para o tratamento térmico. A temperatura escolhida de 800°C , é a mínima necessária para obter filmes de qualidade epitaxial, conforme indicado por trabalhos anteriores [10]. Dessa forma, decidimos variar apenas o tempo de tratamento térmico para investigar como diferentes durações de exposição às altas temperaturas influenciam as características dos filmes. Este arranjo experimental foi planejado porque permite uma análise comparativa das mudanças nas propriedades magnéticas, morfológicas e estruturais dos filmes de GGG/TIG, que foram submetidos a diferentes tempos de exposição em alta temperatura e também com os sintetizados sem nenhum tratamento térmico.

O processo de crescimento e tratamento térmico dos filmes de TIG foram realizados no Laboratório de Materiais Avançados (LAM) da Universidade Federal de Viçosa.

4.2 Difração de Raios X em Alta Resolução (HDX)

A influência dos parâmetros de crescimento na qualidade estrutural do TIG depositado sobre o substrato de GGG(111) foi analisada utilizando a técnica de difração de raios X em alta resolução. Todas as medidas foram realizadas no sistema de difração Bruker D8-discover do Departamento de Física da UFV. Na configuração utilizada para medidas de alta resolução, os principais componentes do sistema incluem: tubo de raios X, espelho de Goebel, fenda, monocromador, absorvedor (para regular a intensidade do feixe), porta amostra, fendas motorizadas, filtro de Ni e detector.

A radiação emitida pelo tubo de raios X possui comprimento de onda característico de $\lambda_{K\alpha 1}(\text{cobre}) = 1,54056 \text{ \AA}$ nesta configuração. Os principais componentes ópticos que condicionam o feixe primário são: espelho Goebel, fenda de 0,6 mm e monocromador. O feixe de raios X emitido pela fonte é divergente, e o espelho de Goebel é responsável por colimar e focalizar este feixe. A largura e altura do feixe são limitados pela fenda. Para atingir a resolução necessária, o espectro de emissão da fonte é selecionado pelo monocromador.

O feixe monocromático e colimado incide na amostra, que está posicionada no goniômetro. O porta amostra acoplado ao goniômetro permite o movimento da amostra nas direções (x,y, z), bem como a rotação da amostra ao longo da normal (ϕ) e ao longo

do ângulo de inclinação (ψ).

O filtro de níquel (Ni) é colocado na direção do feixe difratado com o objetivo de bloquear a emissão da linha K_β . Além disso, a resolução no feixe difratado será alcançada quando reduzimos a abertura do conjunto de fendas motorizadas, que estão posicionadas a entrada do detector e reduzindo a abertura do mesmo. Neste trabalho, as medidas efetuadas foram utilizando a configuração de fenda de $0,34^\circ$ e o detector foi de $0,975$ mm.

Quando o sistema está configurado de forma adequado para o regime de alta resolução, o procedimento de medida propriamente dito é feito posicionando a amostra no centro do porta amostra e, posteriormente realizando um processo de alinhamento, que dependem da natureza da amostra e sua orientação. Em particular, para atender aos objetivos propostos neste trabalho foram realizadas reflexões simétricas, ou seja, associadas a difração dos planos cristalográficos paralelos à superfícies da amostra que fornecem informações sobre a relação epitaxial do substrato com o filme.

A reflexão simétrica selecionada é referente aos planos (444) da rede cristalina. Assim, o alinhamento da amostra é feito sempre tomando como referência a contribuição do substrato, isto é, o pico de difração do GGG(444) em que a posição teórica é dada pela lei de Bragg. Assim, para reflexão GGG(444) a posição do detector ($2\theta = 51,0940^\circ$) e ângulo de incidência ($\omega = 25,6342^\circ$). Portanto, na medida de difração o detector é posicionado no ângulo de Bragg correto para reflexão (444) do GGG, enquanto o movimento combinado do ângulo de incidência(ω) e do ângulo de inclinação (ψ) tem o intuito de maximizar a intensidade espalhada pelo substrato. Com as amostras devidamente alinhadas foram realizadas medidas $2\theta - \omega$ e *rocking curve* (ω)

4.2.1 Medidas $2\theta - \omega$ e *Rocking Curve* (ω)

A caracterização estrutural das amostras crescidas por *sputtering* foram realizadas no difratômetro Bruker D8-discover do Departamento de física da UFV. Com o objetivo de estudar a relação epitaxial no sistema GGG/TIG foram realizadas medidas $2\theta - \omega$, assim, $\omega = \frac{2\theta}{2}$ analisa os planos cristalinos paralelos a superfície do substrato do GGG, orientado ao longo da direção [111]. Como descrito na [seção 4.1](#), uma amostra não foi submetida ao tratamento térmico enquanto outras duas foram submetidas a um processo de tratamento térmico em diferentes tempos de exposição, mas mantendo a mesma temperatura fixa.

A medida $2\theta - \omega$ da amostra **sem tratamento térmico** de TIG sobre substrato

de GGG pode ser vista na [Figura 14](#).

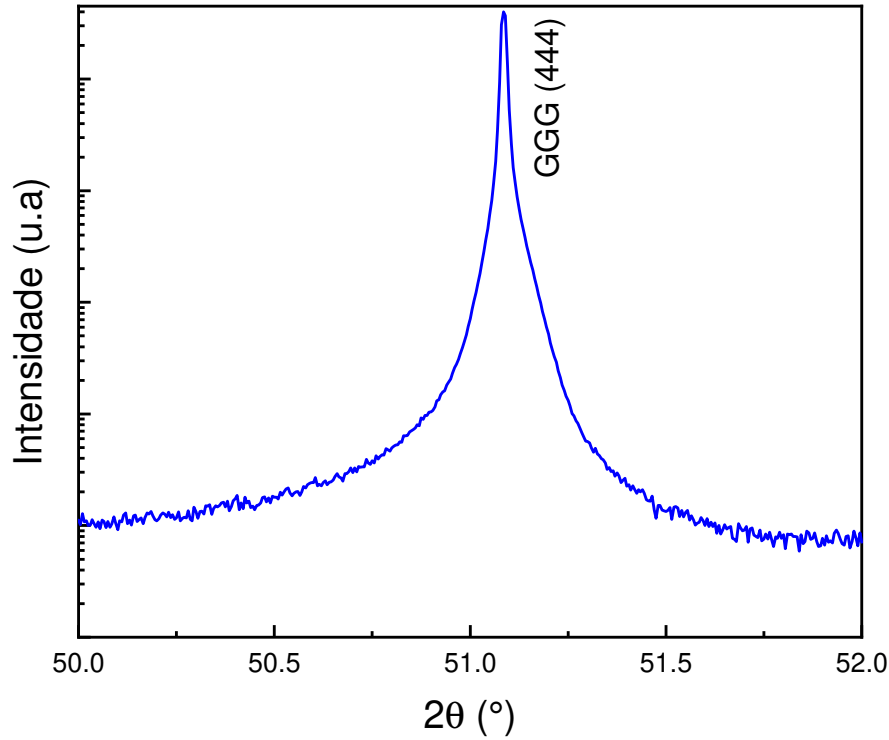


Figura 14: Varredura $2\theta - \omega$ simétricas referentes ao plano cristalino (444) para amostra de GGG/TIG sem tratamento térmico.

Nota-se a presença do pico em $2\theta = 51,08^\circ$ associado ao plano (444) do GGG, cuja posição está de acordo com o valor teórico esperado para este material. A intensidade deste pico, indica uma boa cristalinidade do substrato, evidenciada pela escala logarítmica. No entanto, é importante destacar, a ausência de picos de difração associados ao filme de TIG. Esta observação indica que o filme de TIG, sem tratamento térmico, não exibe estrutura cristalina ordenada, sugerindo um estado amorfo. A natureza amorfa, do filme pode ser atribuída à ausência de tratamento térmico, que é frequentemente necessário para promover a cristalização do material depositado.

A [Figura 15](#) exibe o espectro de difração $2\theta - \omega$ para uma amostra de TIG depositada sobre o substrato de GGG, após um **tratamento térmico de 8 horas**.

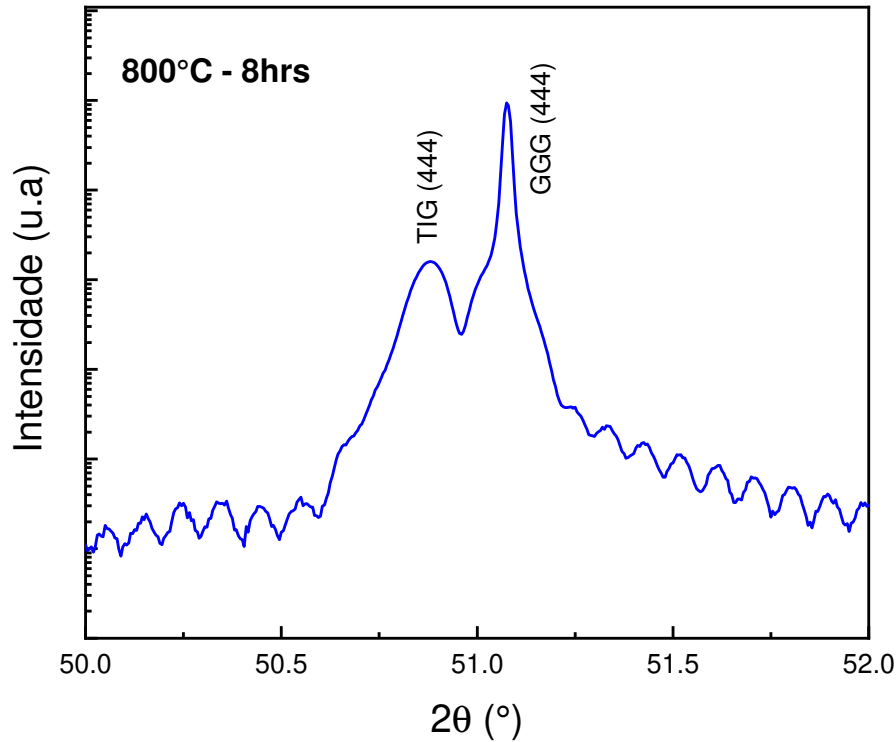


Figura 15: Varredura $2\theta-\omega$ simétricas referentes ao plano cristalino (444) para amostra de GGG/TIG com tratamento térmico de 8 horas.

Podemos observar, assim como na medida **sem tratamento térmico**, o pico bem definido associado ao plano (444) do substrato de GGG, localizado em $2\theta = 51,08^\circ$. A presença do pico indica uma boa cristalinidade do substrato. Diferentemente da amostra **sem tratamento térmico**, nesta amostra com tratamento de 8 horas, observamos a presença de um pico em $2\theta = 50,88^\circ$, correspondente ao TIG(444). A presença deste pico indica que o tratamento térmico promoveu a cristalização do filme de TIG, comprovando a formação de uma estrutura cristalina ordenada com o filme exibindo um ordenamento preferencial ao longo da direção [111]. Além disso, a presença das franjas de Laue observadas são indicativas de uma excelente cristalinidade do filme. Essas franjas resultam de consecutivas interferências construtivas nos planos cristalinos do filme, evidenciando a uniformidade e regularidade estrutural após o tratamento térmico.

Além disso, a [Figura 16](#) mostra a varredura do tipo *Rocking curve* para este filme.

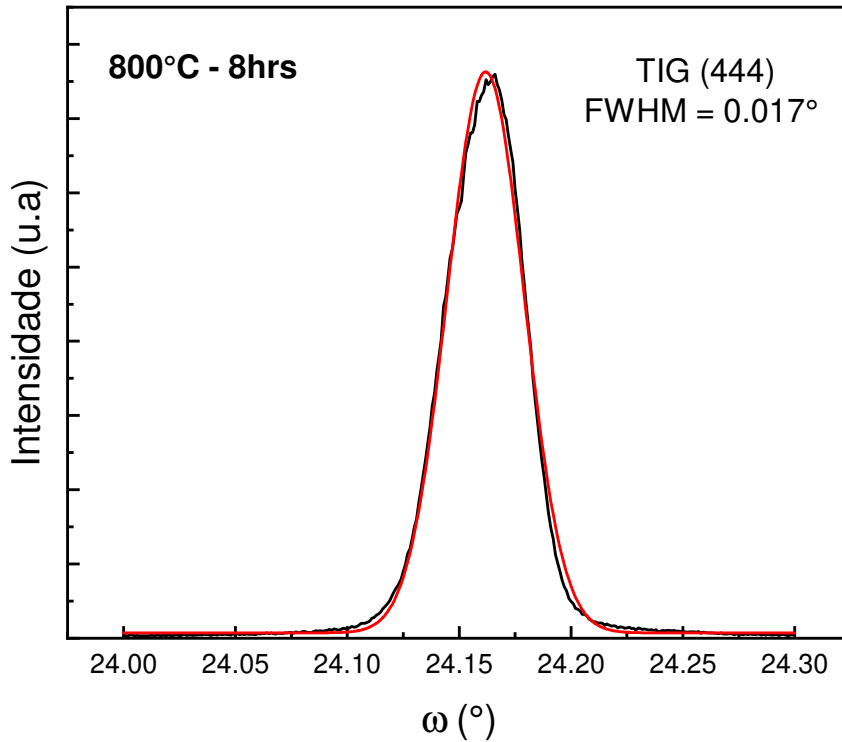


Figura 16: Varredura *Rocking Curve* do filme de TIG(444) com tratamento térmico de 8 horas.

A FWHM (*Full width at half maximum*) é um parâmetro importante que indica a largura do pico de difração na metade de sua intensidade máxima. Esse valor foi obtido por meio de um ajuste utilizando uma função gaussiana. Um valor menor de FWHM sugere uma alta qualidade cristalina do filme, com poucos defeitos estruturais. Portanto, para o filme de TIG (444) **com tratamento térmico** de 8 horas, a FWHM medida foi de 0,017°. Este valor está muito próximo de valores típicos encontrados na literatura para filmes de TIG de alta qualidade [3]. Isto indica que o processo de fabricação do filme possui uma estrutura cristalina bem ordenada, com um mínimo de imperfeições.

Agora analisaremos se o tempo de exposição a temperatura de 800°C influenciará na qualidade estrutural do filme. A Figura 17 exibe o espectro de difração $2\theta - \omega$ para uma amostra de TIG depositada sobre o substrato de GGG, após um **tratamento térmico de 4 horas**.

Podemos observar os mesmos resultados obtidos para a amostra com **tratamento térmico de 8 horas** na Figura 15. Novamente, observamos o pico bem definido associado ao plano (444) do substrato de GGG localizado em $2\theta = 51,08^\circ$ e a presença de um pico

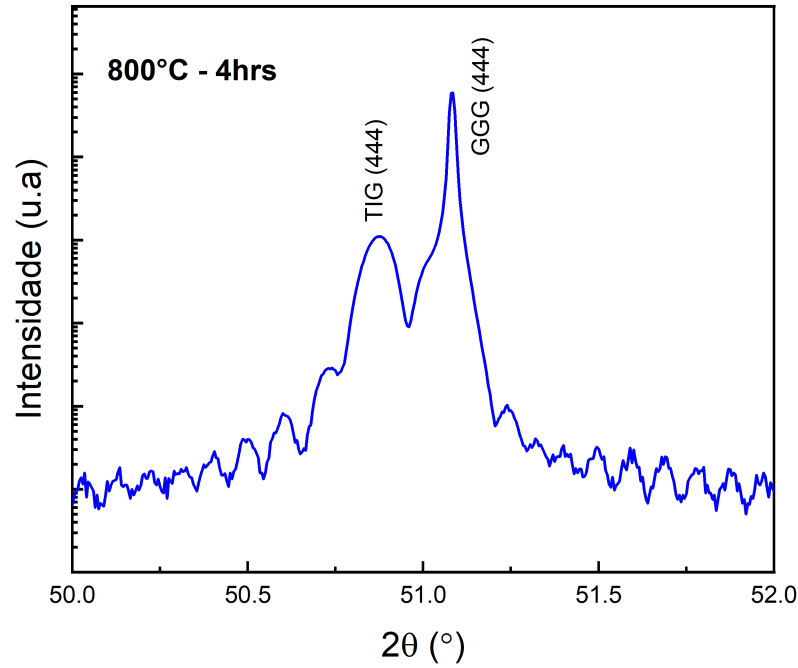


Figura 17: Varredura $2\theta - \omega$ simétricas referentes ao plano cristalino (444) para amostra de GGG/TIG com tratamento térmico de 4 horas.

em $2\theta = 50,88^\circ$ correspondente ao TIG(444). A presença das franjas de Laue indicam a excelente qualidade do filme e um crescimento preferencial na direção [111]. A [Figura 18](#) mostra a varredura do tipo *Rocking curve* para este filme.

Para o filme de TIG (444) **com tratamento térmico** de 4 horas, a FWHM medida foi de $0,015^\circ$. Este valor também está muito próximo de valores típicos encontrados na literatura para filmes de TIG de alta qualidade [3]. Ao comparar as duas curvas de *Rocking Curve*, podemos observar que o tratamento térmico de 4 horas teve um impacto positivo na qualidade cristalina do filme de TIG(444).

A partir dos dados obtidos nas medidas $2\theta - \omega$ para os filmes submetidos a tratamentos térmicos, é possível extrair informações importantes, como o parâmetro de rede e a distância interplanar (d_{444}). Esses parâmetros são cruciais para avaliar a proximidade dos valores experimentais com os valores teóricos, no caso do parâmetro de rede. Além disso, a distância interplanar oferece informações sobre as tensões presentes em filmes de TIG, conforme foi discutido na [seção 2.4](#).

A [Tabela 2](#) apresenta os valores das distâncias interplanares obtidas via lei de Bragg ([Equação 3.2](#)), baseados nos valores de 2θ obtidos na varredura $2\theta - \omega$. A amostra 1 refere-se ao tratamento térmico de 8 horas, enquanto a amostra 2 refere-se ao tratamento

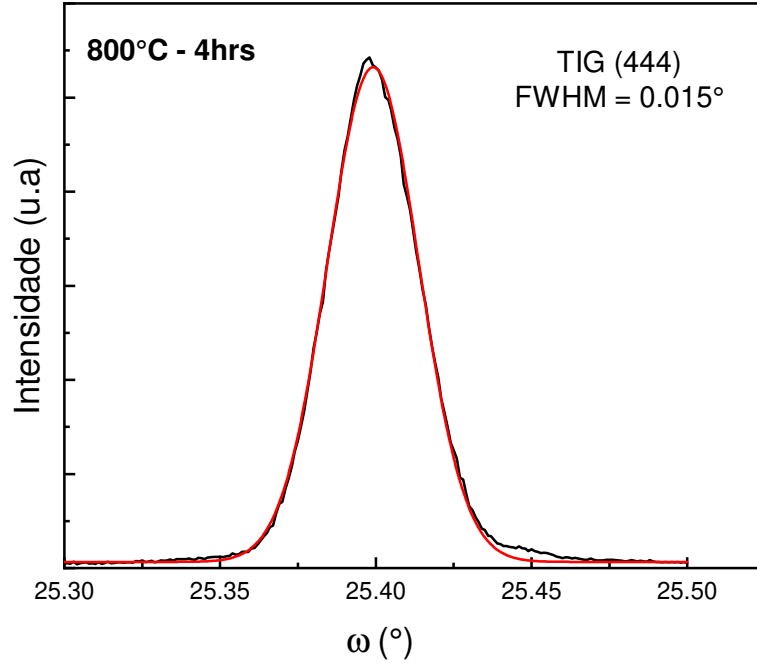


Figura 18: Varredura *Rocking Curve* do filme de TIG(444) com tratamento térmico de 4 horas.

térmico de 4 horas.

d_{bulk}^{444}	d_{TIG}^{444} - amostra 1	d_{TIG}^{444} - amostra 2
0,178 nm $\pm$ 0,003	0,179 nm $\pm$ 0,003	0,179 nm $\pm$ 0,003

Tabela 2 – Informações sobre distâncias interplanares dos filmes de TIG.

Observa-se que $d_{\text{filme}}^{444} > d_{\text{bulk}}^{444}$, indicando que os planos interplanares estão mais afastados em comparação com o bulk. Isto sugere que o filme está esticado no plano em relação ao bulk. Essa expansão da distância interplanar na direção perpendicular ao plano do filme sugere que o filme apresenta expansão fora do plano. Utilizando a [Equação 2.20](#), ambos os filmes apresentaram um valor de $\sigma^{\perp} = 0,006$, indicando que o filme está sob tração no plano, resultando em uma expansão fora do plano.

Esta tensão de tração pode ser relacionada à anisotropia magnetoelástica do filme, que pode ser calculada utilizando a [Equação 2.18](#). Para filmes de TIG, a constante de magnetostricção $\lambda = -5,2 \times 10^{-6}$. Substituindo os valores de $\sigma^{\perp}$ e λ na equação, obtemos que a $E_{\text{magnetoelástica}}$ será positiva. Isto ocorre porque o produto entre a tensão e a constante de magnetostricção é negativa.

A energia positiva indica que o sistema está em um nível de energia mais alto,

desfavorecendo a magnetização fora do plano. Neste caso, a configuração estável para a magnetização é no plano do filme, pois a tensão de tração no plano resulta em uma anisotropia magnetoelástica que favorece o alinhamento da magnetização no plano do filme.

Por fim, com os resultados obtidos na Tabela 2, é possível calcular o parâmetro de rede (a) dos filmes utilizando a Equação 3.4 para um sistema cúbico. No nosso caso, os índices de Miller são $h = k = l = 4$. Portanto, os valores de parâmetro de rede obtidos para ambas as amostras foram de 1,240 nm (ou 12,40 Å).

Esse resultado está bem próximo do valor teórico para filme de TIG, que é 1,233 nm (ou 12,33 Å). A proximidade dos valores experimentais com o valor teórico indica que a estrutura cristalina dos filmes está bem alinhada com a estrutura esperada com base na literatura. A pequena diferença pode ser atribuída a variações experimentais ou condições de crescimento do filme. Além disso, uma pequena discrepância entre valores experimentais e teóricos é comum em estudos de materiais, devido às complexidades envolvidas no crescimento de filmes finos. Portanto, a concordância entre os resultados obtidos através da difração de raios X indicam que os métodos utilizados para depositar o filme estão adequados e que o processo de tratamento térmico em atmosfera reativa de O₂ é primordial para obter filmes de qualidade e monocristalinos.

4.3 Topografia dos filmes de TIG por Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de topografia das amostras de GGG/TIG crescidas por *sputtering* foram realizadas no Microscópio de varredura por sonda - Nanosurf, do Departamento de física da UFV. Com o objetivo de estudar como o processo de tratamento térmico influenciou na superfície das amostras, foram feitas medidas de AFM da amostra **sem tratamento térmico** e **com tratamento térmico** utilizando o modo semi-contato.

A Figura 19 mostra imagens $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ da topografia das amostras **sem tratamento térmico** em a) e **com tratamento térmico** em b)

Podemos observar que a amostra **sem tratamento térmico a)** apresenta uma superfície relativamente homogênea, enquanto que a amostra **com tratamento térmico b)** exibiu um perfil granular. Para uma análise mais detalhada da topografia das amostras,

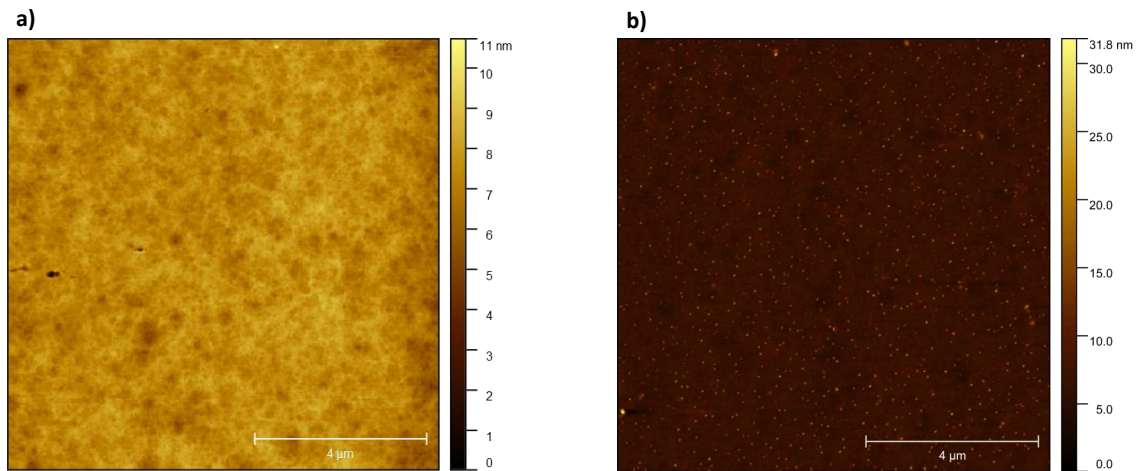


Figura 19: Morfologia da superfície em uma área $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ da amostra **sem tratamento térmico** em a) e **com tratamento térmico** em b).

foram feitas imagens $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ da topografia das amostra **sem tratamento térmico** em a) e **com tratamento térmico** em b, conforme mostrado na [Figura 20](#).

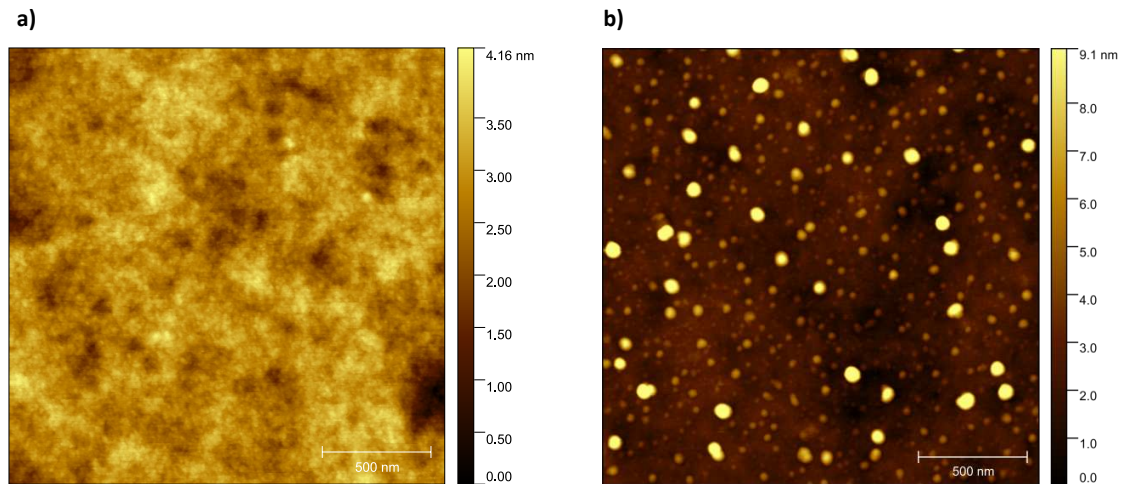


Figura 20: Morfologia da superfície em uma área $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ com rugosidade média de 0,43nm em a) e uma rugosidade média de 1,20nm em b).

Novamente, podemos observar que a amostra **sem tratamento térmico a)** apresenta uma superfície relativamente homogênea, com uma rugosidade média (RMS) baixa de 0,43 nm. Essa homogeneidade é típica de filmes recém depositados, onde os átomos

ainda não receberam energia térmica suficiente para difundir e formar estruturas mais definidas. Após o tratamento térmico, conforme mostra a imagem **b**), há uma mudança significativa na topografia da superfície. A superfície agora exibe um perfil granular mais pronunciado, com uma rugosidade RMS de 1,20 nm. Esse perfil granular é comum em filmes depositados por *sputtering* e resulta da maior mobilidade atômica durante o tratamento térmico, permitindo a reorganização dos átomos e a formação de aglomerados. A rugosidade RMS aumentada reflete essa reorganização interna e a formação de estruturas granulares maiores.

4.4 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia - EDX

O espectro típico dispersivo de energia do filme de GGG/TIG foram realizadas utilizando o Microscópio de Varredura do Departamento de Física da UFV. A técnica EDS, é uma ferramenta essencial para caracterização elemental de materiais. O espectro EDX obtido na [Figura 21](#) mostra a intensidade dos picos em função da energia dos raios X emitidos, que são característicos dos elementos na amostra de TIG.

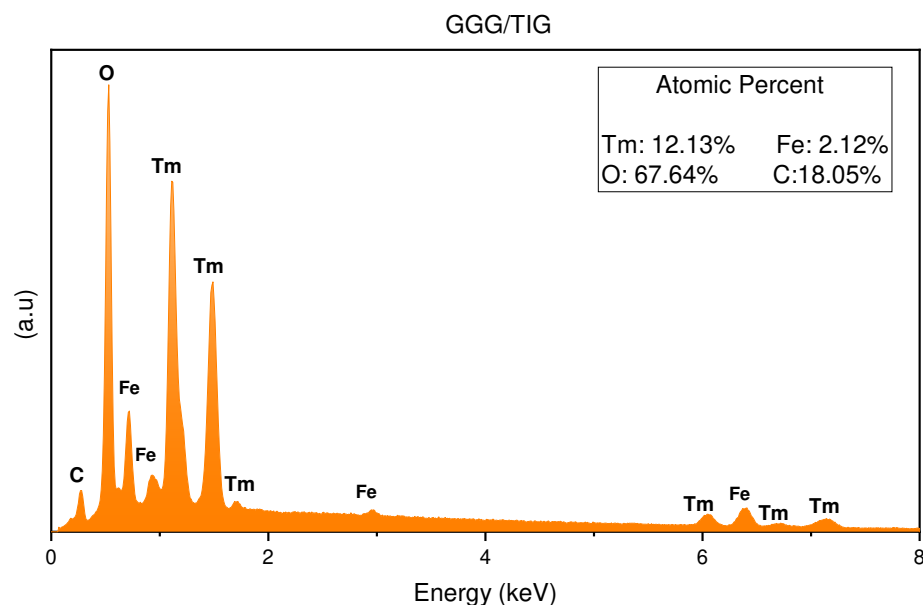


Figura 21: Espectro EDX típico para a amostra de GGG/TIG.

Os elementos identificados na amostra incluem Oxigênio (O), Túlio (Tm), Ferro (Fe) e Carbono (C), como indicado pelos picos no espectro. A tabela ao lado do gráfico fornece a porcentagem atômica desses elementos. O baixo teor de Fe pode estar relacio-

nado à dinâmica do processo de deposição por *sputtering* ou ao tratamento térmico em atmosfera de O, que podem influenciar a composição final. Além disso, a presença de C e O pode reduzir a quantidade aparente de Fe medida. De modo geral, os dados confirmam a composição elementar do material analisado.

No caso específico dessa análise, foi possível realizar EDX apenas na amostra **sem tratamento térmico**. Isso pode ser explicado porque, após o tratamento térmico, o material adquire propriedades magnéticas que podem interferir na técnica. Materiais magnéticos podem acabar desviando o feixe de elétrons utilizado no MEV, dificultando a obtenção de imagens e a análise espectral. Além disso, pode ter acontecido o fenômeno de carregamento, que normalmente ocorre em amostras não condutoras [62]. Este conjunto de fatores não permitiram que a técnica EDX fosse aplicada na amostra **com tratamento térmico**.

Portanto, a [Figura 21](#) mostra a composição elementar da amostra de TIG sem tratamento térmico. A ausência de propriedades magnéticas nesta condição permitiu a realização da análise, enquanto que as amostras com tratamento térmico que apresentam propriedades magnéticas impossibilitaram a medição e por isso não foram apresentadas.

4.5 Espectroscopia Raman

Com o intuito de complementar os resultados obtidos por Difração de raios X, foi realizada uma caracterização por Espectroscopia Raman utilizando o Sistema Micro-Raman – InVia Renishaw do Departamento de Física da UFV.

A [Figura 22](#) apresenta o espectro Raman da amostra GGG/TIG após a etapa de tratamento térmico. O espectro foi obtido utilizando uma lente com ampliação de 50×, utilizando um *laser* verde com comprimento de onda de 514 nm com potência de 10 %. As medidas foram realizadas com uma grade de 1100 cm, em vários pontos da amostra, com um tempo de exposição de 10 segundos e 10 acumulações. Além disso, foi verificada a influência da potência do laser para evitar aquecimento ou dano à amostra.

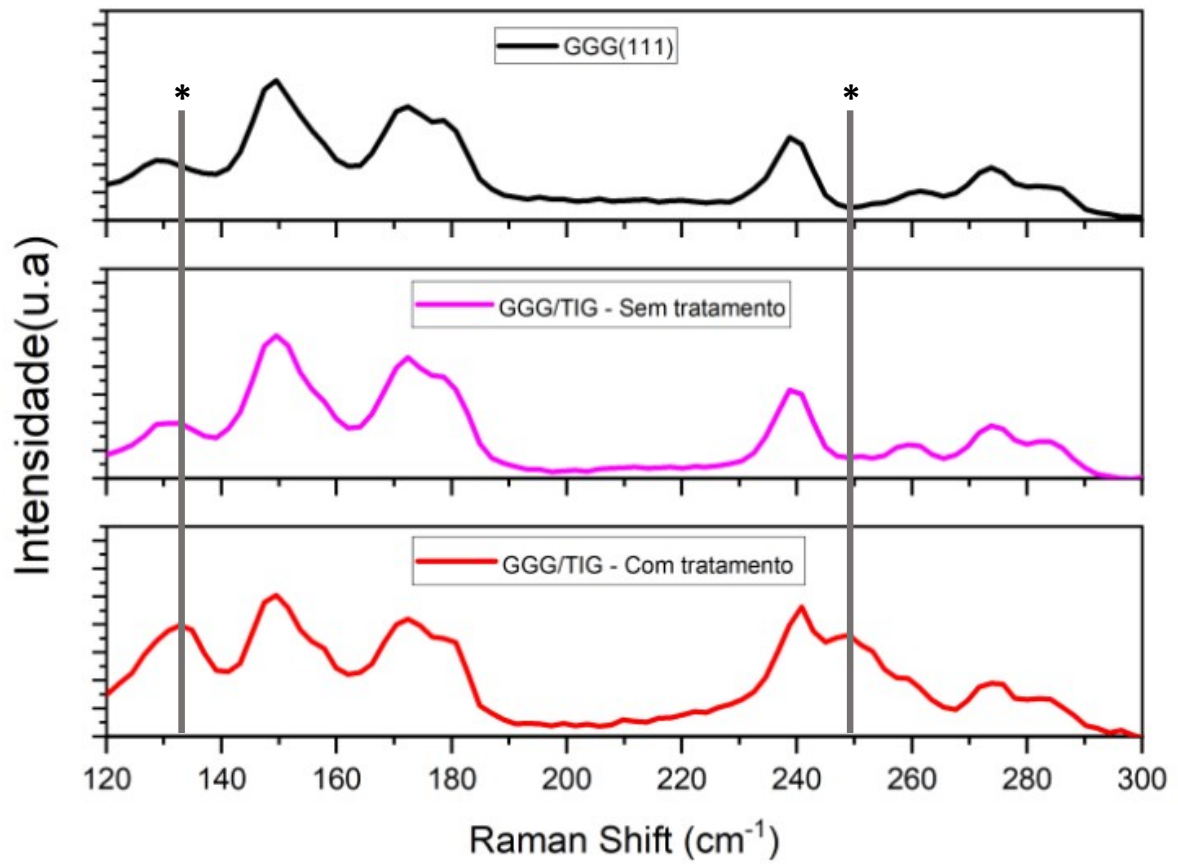


Figura 22: Espectro Raman do substrato de GGG(111) e das amostras GGG/TIG **sem tratamento térmico e com o tratamento térmico**

Os espectros Raman foram obtidos na faixa de 50 cm^{-1} a 300 cm^{-1} , e os principais modos vibracionais associados aos picos da amostra de GGG/TIG foram identificados e analisados. O espectro Raman do substrato GGG(111) foi utilizado como referência comparativa para análise.

O espectro Raman do filme de GGG/TIG **após o tratamento térmico** exibiu picos característicos em 130 cm^{-1} e 250 cm^{-1} , conforme indicado pelos asteriscos (*) na [Figura 22](#). O pico em 130 cm^{-1} foi atribuído ao modo vibracional T_{2g} , enquanto que o pico em 250 cm^{-1} foi identificado como modo vibracional E_{2g} , de acordo com a referência [63].

O modo vibracional T_{2g} está relacionado às vibrações simétricas dos cátions localizados em posições octaédricas ou tetraédricas [64,65]. No entanto, o modo vibracional E_{2g} não é observado em granadas [64,65]. Isto porque, picos localizados abaixo de 300 cm^{-1} são relacionados aos modos vibracionais T_{2g} e E_g , que são característicos de estruturas do tipo granada que pertencem ao grupo espacial $Ia3d - O_h^{10}$, como foi evidenciado em estudos com o YIG [64,65]. A presença desses picos no espectro Raman confirma a formação

da estrutura de granada no filme de TIG **após o tratamento térmico**.

No entanto, as amostras **sem tratamento** térmico apresentaram apenas o sinal do substrato como pode ser visto na [Figura 22](#). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por difração de raios X, reforçando a formação da fase da granada no filme somente após o tratamento térmico.

Vale destacar que a análise do espectro Raman de filmes de TIG deve ser realizada de maneira mais sistemática e cuidadosa. Isto se deve ao fato de que, como podemos observar, há a presença de múltiplos picos no espectro, o que torna a interpretação mais complexa. Deste modo, uma análise mais cuidadosa é fundamental para identificar sistematicamente os diferentes modos vibracionais, evitando possíveis interpretações equivocadas que possam surgir devido à sobreposição ou proximidade dos picos. Portanto, temos como perspectiva para o doutorado fazer novas análises por espectroscopia Raman pois acreditamos que este seja uma abordagem essencial para assegurar mais conclusões sobre a estrutura cristalina e a qualidade do filme de TIG estudado.

4.6 Propriedades Magnéticas de filmes finos de TIG

Para o estudo das propriedades magnéticas dos filmes de GGG/TIG utilizamos as técnicas de FMR e VSM.

Medidas de ressonância ferromagnética foram realizadas nos filmes de GGG/TIG colocando as amostras no centro de uma cavidade retangular de micro-ondas, que opera com frequência de ressonância. A cavidade possui um par de bobinas na configuração Helmholtz para modulação do campo externo. Esta modulação é feita alimentando a bobina de Helmholtz com um sinal AC o que gera um pequeno campo AC no sistema. A micro-ondas refletida pela cavidade é convertida em tensão DC por um diodo detector. A tensão é pré-amplificada por um amplificador sintonizado e em seguida injetada em um amplificador *lock-in*. Quando a modulação é feita no campo, o processo de detecção *lock-in* resulta na derivada do sinal de absorção da amostra. Se o sinal de absorção tem uma forma de linha Lorentziana, o sinal da saída do *lock-in* será a derivada da curva Lorentziana. No entanto, se a modulação for aplicada à frequência de RF, o sinal obtido não será a derivada da Lorentziana. Realizando o ajuste da curva de absorção obtemos o valor do campo de ressonância (H_R) e o valor da largura de linha (ΔH). A [Figura 23](#) ilustra o resultado da medida de FMR feita no plano para o filme de GGG/TIG **com**

tratamento térmico.

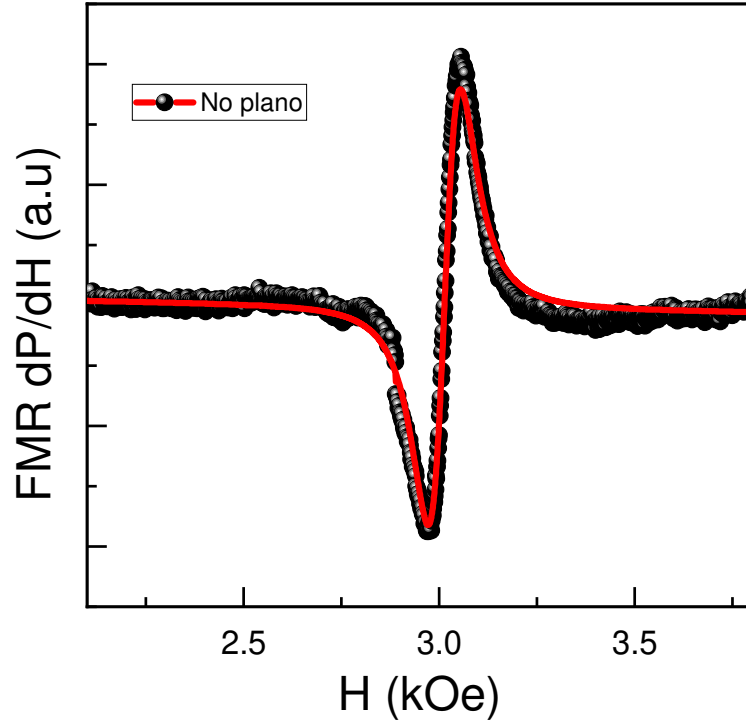


Figura 23: Resultado da medida de FMR para a amostra de GGG/TIG com tratamento térmico.

O campo de ressonância foi determinado como $H_r = 3013$ Oe. Este valor corresponde ao campo magnético no qual ocorre ressonância dos spins magnéticos no filme de GGG/TIG, quando excitados pela frequência de micro-ondas. Além disso, a largura de linha obtida foi de $\Delta H = 66,13$ Oe. Esses valores estão bem próximos com resultados reportados na literatura e esperados para filmes de TIG de alta qualidade [39]. A largura de linha sugere que o filme possui um baixo coeficiente de amortecimento magnético, indicando baixas perdas magnéticas. Essas características são favoráveis para aplicações em dispositivos spintrônicos.

O comportamento da magnetização das amostras de GGG/TIG foi analisado por meio de curvas de histerese magnética, obtidas utilizando um magnetômetro da amostra vibrante. Essas curvas representam a magnetização em função do campo magnético aplicado. Dessa forma, é possível determinar parâmetros magnéticos fundamentais, como campo coercitivo (H_c) e o campo de saturação (H_s).

A Figura 24 ilustra a curva de histerese medida em temperatura ambiente para o campo magnético aplicado no plano e fora do plano da amostra **com tratamento térmico**. A curva exibe uma forma estreita, característica de materiais ferrimagnéticos, evidenciando a presença de anisotropia magnética, típica das granadas magnéticas. Este comportamento é esperado para filmes finos de TIG, onde a orientação das sub-redes magnéticas influencia fortemente as propriedades magnéticas desses materiais. Vale destacar que o substrato de GGG é paramagnético e este sinal foi removido da curva.

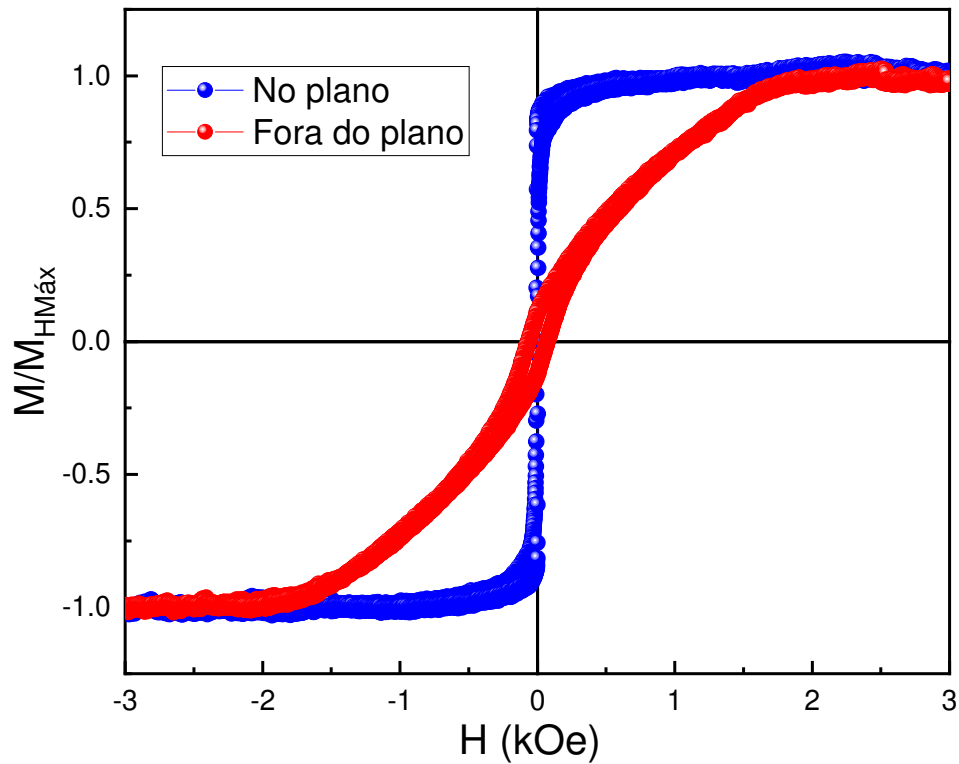


Figura 24: Curva de Magnetização em função do campo para um filme de TIG **com tratamento térmico**.

A partir das curvas de histerese da Figura acima, foram determinados os valores de campo de saturação (H_s) e campo coercitivo (H_c). Observamos um valor para H_s em torno de 2,6 kOe e um H_c próximo a 0,1 kOe para medida no plano da amostra e um H_s em torno de 1,5 kOe e um H_c em torno de 0,3 kOe para medida fora do plano. Esses valores estão bem próximos com os resultados reportados na literatura [3], indicando a consistência das propriedades magnéticas da amostra com o que é esperado para filmes de granadas como o TIG.

O campo coercitivo H_c , que é o valor do campo magnético necessário para reduzir a magnetização a zero após uma saturação, reflete a resistência do material a desmagnetização. O valor relativamente baixo, sugere que a amostra apresenta uma resposta suave à inversão do campo magnético, característica de materiais com baixa anisotropia coercitiva [3]. Além disso, o baixo valor de H_s indica que o material requer um campo magnético relativamente baixo para atingir sua magnetização máxima.

Conforme discutido na [seção 2.3](#), as propriedades magnéticas das granadas, como o TIG, são determinadas pela interação de troca entre as sub-redes magnéticas, que influenciam diretamente os momentos magnéticos e as constantes magnetocristalinas do material. Estas interações complexas entre as sub-redes contribuem para o comportamento magnético único das granadas, incluindo anisotropia magnética e as características de histerese magnética observadas. A [Figura 25](#) ilustra a curva obtida para a amostra **sem tratamento térmico**.

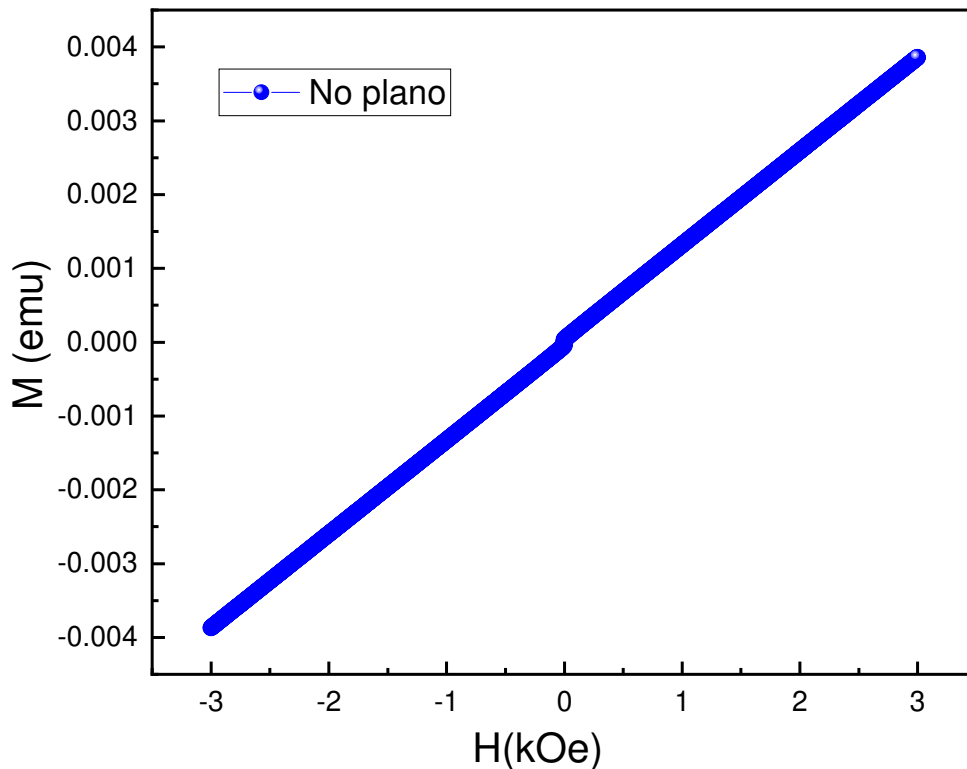


Figura 25: Curva de Magnetização em função do campo para um filme de TIG **sem tratamento térmico**.

No entanto, ao contrário das amostras **com tratamento térmico**, não foi possível

observar a curva de histerese nos filmes **sem tratamento térmico**. Observamos apenas a contribuição paramagnética do substrato de GGG. Isto está consistente com os resultados anteriores e evidencia de forma clara que a formação de estruturas de granadas só foi possível após o tratamento térmico. O tratamento térmico é essencial para promover a cristalização adequada da fase de granada, processo crucial para o desenvolvimento das propriedades magnéticas.

Assim como indicam os resultados obtidos na difração de raios X da [subseção 4.2.1](#), as amostras sem tratamento térmico permanecem em uma fase amorfa. Na fase amorfa, as interações de troca entre as sub-redes magnéticas são enfraquecidas ou desordenadas. O resultado disto será a ausência do comportamento ferrimagnético, o que reflete diretamente na incapacidade de observar a curva de histerese. Portanto, o tratamento térmico é responsável por promover a formação da fase de granada e, estabelece a presença de propriedades magnéticas como a observação de H_c e H_s .

Estes resultados corroboram a importância do tratamento térmico no desenvolvimento de filmes de TIG com propriedades magnéticas e adequadas para aplicações em spintrônica, onde a formação correta da fase de granada é essencial para garantir o desempenho desejado em dispositivos spintrônicos avançados, onde o controle preciso de propriedades magnéticas é fundamental para o funcionamento eficiente e a confiabilidade dos dispositivos [\[3, 10\]](#).

5 Conclusões

Neste trabalho, filmes finos de TIG sobre o substrato de GGG foram depositados por RF *sputtering*, seguido de um processo de tratamento térmico em uma atmosfera reativa de O_2 .

A análise de difração de raios X mostrou que filmes monocristalinos só são produzidos após o tratamento térmico, demonstrando sua importância para a produção de filmes epitaxiais e sem defeitos.

As imagens topográficas obtidas por AFM mostraram que a amostra sem tratamento térmico tinha uma rugosidade RMS de 0,43 nm, enquanto que a amostra com tratamento térmico apresentou uma rugosidade RMS de 1,20 nm. Isto indicou que a amostra que passou pelo tratamento térmico apresentou uma superfície granular, o que resultou no aumento da sua rugosidade.

A análise por EDX confirmou a presença dos elementos constituintes do filme de TIG, bem como ausência dos elementos contaminantes.

A espectroscopia Raman confirmou a formação da estrutura cristalina de granadas na amostra submetida ao processo de tratamento térmico, o que também foi confirmando por difração de raios X.

A caracterização magnética mostrou que os filmes apresentaram curvas de histerese e espectros de ressonância ferromagnética típicos de materiais ferrimagnéticos verificados na literatura, sendo estes resultados observados apenas nas amostras com tratamento térmico.

Portanto, o método de fabricação de filmes de TIG desenvolvido neste trabalho mostrou-se eficiente para a formação de filmes monocristalinos com propriedades magnéticas que enfatizam a importância do tratamento térmico no processo de síntese.

Como continuidade deste trabalho, planejamos a construção de heteroestruturas para realização de medidas de Spin Seebeck, com o objetivo de investigar a geração de correntes puras de spin por gradientes térmicos, bem como a conversão de corrente de spin em corrente de carga. Além disso, pretendemos realizar medidas de Microscopia de Força Magnética (MFM), que possibilitará a obtenção de imagens de domínios magnéticos. Por fim, será feito um estudo sistemático da espectroscopia Raman, visando caracterizar de forma mais precisa os filmes de GGG/TIG. Essas medidas permitirão um aprofunda-

mento significativo no entendimento das propriedades físicas dos filmes produzidos neste trabalho.

Referências

- [1] Robert L Stamps, Stephan Breitzkreutz, Johan Åkerman, Andrii V Chumak, Yoshi-Chika Otani, Gerrit EW Bauer, Jan-Ulrich Thiele, Martin Bowen, Sara A Majetich, Mathias Kläui, et al. The 2014 magnetism roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(33):333001, 2014.
- [2] Ramón Raudel Peña García. Propriedades magnéticas e estruturais do composto $y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$. Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- [3] CN Wu, CC Tseng, KY Lin, CK Cheng, SL Yeh, YT Fanchiang, M Hong, and J Kwo. High-quality single-crystal thulium iron garnet films with perpendicular magnetic anisotropy by off-axis sputtering. *AIP Advances*, 8(5), 2018.
- [4] Akmal Z Arsad, Ahmad Wafi Mahmood Zuhdi, Noor Baa'yah Ibrahim, and Mahammad A Hannan. Recent advances in yttrium iron garnet films: Methodologies, characterization, properties, applications, and bibliometric analysis for future research directions. *Applied Sciences*, 13(2):1218, 2023.
- [5] K-I Uchida, S Takahashi, K Harii, J Ieda, W Koshibae, Kazuya Ando, S Maekawa, and E Saitoh. Observation of the spin seebeck effect. *Nature*, 455(7214):778–781, 2008.
- [6] Oana-Tereza Ciubotariu. Rare-earth iron garnet thin films. structural and magnetic properties. 2020.
- [7] Ethan Rosenberg. *Magnetic and Spintronic Properties of Rare-Earth Iron Garnets*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2021.
- [8] Can Onur Avci, Andy Quindeau, Maxwell Mann, Chi-Feng Pai, Caroline A Ross, and Geoffrey SD Beach. Spin transport in as-grown and annealed thulium iron garnet/platinum bilayers with perpendicular magnetic anisotropy. *Physical Review B*, 95(11):115428, 2017.
- [9] Rupak Timalisina, Bharat Giri, Haohan Wang, Adam Erickson, Suchit Sarin, Suvechhya Lamichhane, Sy-Hwang Liou, Jeffrey E Shield, Xiaoshan Xu, and Abdelghani

- Laraoui. Effect of substrate on spin-wave propagation properties in ferrimagnetic thulium iron garnet thin films. *Advanced Electronic Materials*, page 2400398, 2024.
- [10] Gilvânia Vilela, Hang Chi, Gregory Stephen, Charles Settens, Preston Zhou, Yunbo Ou, Dhavala Suri, Don Heiman, and Jagadeesh S Moodera. Strain-tuned magnetic anisotropy in sputtered thulium iron garnet ultrathin films and TIG/Au/TIG valve structures. *Journal of Applied Physics*, 127(11), 2020.
- [11] GLS Vilela, JE Abrao, E Santos, Y Yao, JBS Mendes, RL Rodríguez-Suárez, SM Rezende, W Han, A Azevedo, and JS Moodera. Magnon-mediated spin currents in $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$ with perpendicular magnetic anisotropy. *Applied Physics Letters*, 117(12), 2020.
- [12] Andy Quindeau, Can O Avci, Wenqing Liu, Congli Sun, Maxwell Mann, Astera S Tang, Mehmet C Onbasli, David Bono, Paul M Voyles, Yongbing Xu, et al. $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$ heterostructures with perpendicular magnetic anisotropy for spintronic applications. *Advanced Electronic Materials*, 3(1):1600376, 2017.
- [13] Marlis Nurut Agusutrisno, Christopher H Marrows, Kunihiro Kamataki, Takamasa Okumura, Naho Itagaki, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, and Naoto Yamashita. On axis sputtering fabrication of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ film with perpendicular magnetic anisotropy. *Thin Solid Films*, 788:140176, 2024.
- [14] Yu Kuai Liu, Hon Fai Wong, Sheung Mei Ng, Chee Leung Mak, and Chi Wah Leung. Interfacial Tm^{3+} moment-driven anomalous hall effect in $\text{Pt}/\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ heterostructure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 501:166454, 2020.
- [15] H Forestier and G Guiot-Guillain. A new series of ferromagnetic bodies: the ferrites of rare earths. *Compt. rend.*, 230, 1950.
- [16] S Geller and MA Gilleo. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 3(1-2):30–36, 1957.
- [17] MA Gilleo and S Geller. Substitution for iron in ferrimagnetic yttrium-iron garnet. *Journal of Applied Physics*, 29(3):380–381, 1958.
- [18] MA Gilleo and S Geller. The interaction of magnetic ions in $\text{Gd}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{GaO}_{12}$ and related garnets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3):187–190, 1959.

- [19] G Menzer. Die kristallstruckture von granat. *Z. Kristallogr.*, 63:157–158, 1926.
- [20] Antonio Paoletti. *Physics of magnetic garnets*, volume 70. Elsevier Science & Technology, 1978.
- [21] SC Abrahams and S Geller. Refinement of the structure of a grossularite garnet. *Acta Crystallographica*, 11(6):437–441, 1958.
- [22] Karthik Srinivasan and Bethanie J. H. Stadler. Review of integrated magneto-optical isolators with rare-earth iron garnets for polarization diverse and magnet-free isolation in silicon photonics. *Opt. Mater. Express*, 12(2):697–716, Feb 2022.
- [23] Ümit Özgür, Yahya Alivov, and Hadis Morkoç. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 20:789–834, 2009.
- [24] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [25] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [26] Daliya S Mathew and Ruey-Shin Juang. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical engineering journal*, 129(1-3):51–65, 2007.
- [27] KH Jürgen Buschow. *Handbook of magnetic materials*. Elsevier, 2003.
- [28] Giorgio Bertotti. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Gulf Professional Publishing, 1998.
- [29] Amikam Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, volume 109. Clarendon Press, 2000.
- [30] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [31] Enderson Emiliano dos Reis et al. Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal ag (977). 2022.

-
- [32] Alberto Passos Guimarães and Ivan S Oliveira. Magnetism and magnetic resonance in solids. 1998.
- [33] José Cleto Antonio Monte. Efeito da adição de níquel nas propriedades estruturais e magnéticas da granada de ferro e ítrio. Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- [34] Philip W Anderson. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2):350, 1950.
- [35] Junjiro Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3):87–98, 1959.
- [36] Gerald F Dionne. *Magnetic oxides*, volume 14. Springer, 2009.
- [37] Sergio M Rezende. *Fundamentals of magnonics*, volume 969. Springer, 2020.
- [38] Elmer E Anderson. Molecular field model and the magnetization of yig. *Physical Review*, 134(6A):A1581, 1964.
- [39] Eduardo Silva dos SANTOS. Investigação dos processos de spin pumping e spin seebeck em heteroestruturas magnéticas. Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2021.
- [40] MC Onbasli, Andreas Kehlberger, Dong Hun Kim, Gerhard Jakob, Mathias Kläui, Andrii V Chumak, Burkard Hillebrands, and Corey Alexander Ross. Pulsed laser deposition of epitaxial yttrium iron garnet films with low gilbert damping and bulk-like magnetization. *Apl Materials*, 2(10), 2014.
- [41] DM Heinz, PJ Besser, JM Owens, JE Mee, and GR Pulliam. Mobile cylindrical magnetic domains in epitaxial garnet films. *Journal of Applied Physics*, 42(4):1243–1251, 1971.
- [42] WR Groove. On the electrochemical polarity of gasses. *Philos Trans Faraday Soc*, 87:142, 1852.
- [43] Joaquim Bonfim Santos MENDES. Investigação de relaxação e anisotropias magnéticas em filmes obliquamente depositados. 2009.

-
- [44] R. NOVELIZE. *Squire's Fundamentals of Radiology*. Harvard University Press, 5 edition, 1997.
- [45] Akhilesh Pandey, Sandeep Dalal, Shankar Dutta, and Ambesh Dixit. Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32:1341–1368, 2021.
- [46] Mario Birkholz. *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [47] Gilberto Rodrigues da Silva Junior. Mapas do espaço recíproco de camadas epitaxiais de cdte. 2017.
- [48] Celso Israel Fornari. Propriedades de filmes finos do isolante topológico telureto de bismuto crescidos por epitaxia de feixe molecular. 2017.
- [49] Matts Björck and Gabriella Andersson. Genx: an extensible x-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. *Journal of Applied Crystallography*, 40(6):1174–1178, 2007.
- [50] Chandrasekhara Venkata Raman and Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928.
- [51] E. B. W. JUNIOR, J. C. D. CROSS, and a. P. C. *Molecular Vibrations*. Dover Publications INC, New York, 1980.
- [52] K. P. MENARD and N. R. MENARD. *Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [53] VK Arkad'yev. Absorption of electric waves in parallel wires. *J. Russ. Soc., Phys, Chem. Soc.(Phys. Ser.)*, 44:165, 1912.
- [54] Ya. G. DORFMAN. *Zeitschrift für Physik*, 17:98, 1923.
- [55] James HE Griffiths. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals. *Nature*, 158(4019):670–671, 1946.
- [56] E. K. ZAVOISKII. *Journal of Physics USSR*, 10:197, 1946.
- [57] LALE Landau and Evgeny Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. In *Perspectives in Theoretical Physics*, pages 51–65. Elsevier, 1992.

- [58] Charles Kittel. Interpretation of anomalous larmor frequencies in ferromagnetic resonance experiment. *Physical Review*, 71(4):270, 1947.
- [59] Charles Kittel. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Physical review*, 73(2):155, 1948.
- [60] Carlos Chesman de A. Feitosa. *Tese de Doutorado*. PhD thesis, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 1997. Disponível na Biblioteca da UFPE.
- [61] Simon Foner. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. *Journal of applied physics*, 79(8):4740–4745, 1996.
- [62] Ana Maria Maliska. Microscopia eletrônica de varredura. *Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina*, 2005.
- [63] Apoorva Sharma, Oana T Ciubotariu, Patrick Matthes, Shun Okano, Vitaly Zviagin, Jana Kalbáčová, Sibylle Gemming, Cameliu Himcinschi, Marius Grundmann, Dietrich RT Zahn, et al. Optical and magneto-optical properties of pulsed laser-deposited thulium iron garnet thin films. *Applied Research*, 3(2):e202200064, 2024.
- [64] JF Barrón-López, LE Hernández-Cruz, F Sánchez De-Jesús, A Bolarín-Miró, G Alvarez, and H Montiel. Vibrational and magnetic properties of yig ferrite powders obtained by the pechini method. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1221, page 012017. IOP Publishing, 2019.
- [65] Ihor I Syvorotka, Dmytro Sugak, Uliana Yakhnevych, Oleh Buryy, Damian Włodarczyk, Agnieszka Pieniążek, Yaroslav Zhydachevskyy, Neonila Levintant-Zayonts, Hrygoryy Savytskyy, Oleksandr Bonchuk, et al. Investigation of the interface of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ structure obtained by the liquid phase epitaxy. *Crystal Research and Technology*, 57(5):2100180, 2022.