

JANAÍSA LUIZA CRISTINO LUCAS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL PARA ESTUDOS DE ARMAZENAMENTO DE
ENERGIA E APLICAÇÕES EM SPINTRÔNICA**

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

Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes

Coorientadores: Renê Chagas da Silva
Rafael Otoniel R. R. da Cunha

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2023**

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

T

L933p
2023
Lucas, Janaína Luiza Cristino, 1992-
Produção e caracterização de filmes finos de
hexacianoferrato de níquel para estudos de armazenamento de
energia e aplicações em spintrônica / Janaína Luiza Cristino
Lucas. – Viçosa, MG, 2023.

1 tese eletrônica (87 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Física, 2023.

Referências bibliográficas: f. 79-87.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.554>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Eletrodeposição de ligas (Metalurgia).
2. Hexacianoferrato de níquel. 3. Azul da Prússia. 4. Granada de
ítrio e ferro. 5. Crepitação do catodo (Processo de galvanização).
6. Filmes finos. 7. Energia - Armazenamento. 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. 671.7327332

JANAÍSA LUIZA CRISTINO LUCAS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL PARA ESTUDOS DE
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E APLICAÇÕES EM SPINTRÔNICA**

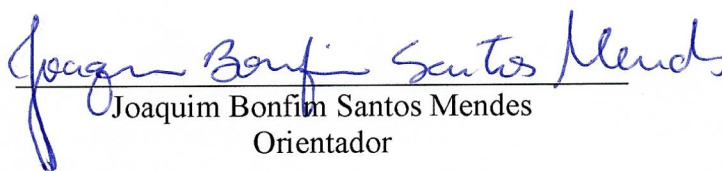
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 15 de junho de 2023.

Assentimento:



Janaísa Luiza Cristino Lucas
Autora



Joaquim Bonfim Santos Mendes
Orientador

*Ao meu amado pai, Pedro Paulo Lucas (in memoriam),
pelo amor e apoio incondicional.*

Saudades eternas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por ter me guiado e me amparado nos momentos de difíceis, me dando força e resiliência para superá-los.

Aos meus pais, Pedro e Roseli, pela educação, sabedoria e pelo amor incondicional. Vocês sempre estiveram ao meu lado, me apoiando, acreditando nos meus sonhos e me mostrando sempre o caminho do bem.

Aos meus irmãos, Pedro Jr e Júlio César pela proteção, amizade e carinho. Vocês estão sempre comigo, principalmente nos momentos que eu precisei de conforto, fazendo com que eu nunca me sentisse só.

Ao meu esposo, Antônio, por permanecer sempre ao meu lado, me encorajando, sendo meu suporte e minha fortaleza.

À minha família, em especial à minha avó Heloísa, pelas orações, carinho e por me ensinar diariamente que a fé é capaz de superar qualquer obstáculo que apareça em minha vida.

Aos professores/orientadores Alexandre Tadeu, Orlando Pinheiro, Alex Ferreira e Welber Quirino pelo conhecimento compartilhado por todos esses anos. Em especial, agradeço o professor Joaquim Bonfim, pela orientação, aprendizado e incentivo, sendo o meu guia por todos esses anos e me fornecendo condição para mostrando sempre o caminho. “Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes. (Isaac Newton)”

Aos meus amigos(as) Célio, Pri, Josi, Rosi, Ray, Vic, Camila, Leisa, meus amigos da UFJF/Lab.Nano e meus os colegas da salinha, pela convivência, amizade, pelas conversas infinitas e pelo café de toda hora. Tenho muita sorte de ter vocês em minha vida.

Ao coordenador da pós-graduação, Sílvio Ferreira, ao secretário da pós-graduação, Marcos e às secretárias do DFP Lauriete, Josi e Elaine por estarem sempre dispostas a me ajudar.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

À CAPES, CNPq, FAPEMIG, CAPES e FUNARBE pelo apoio financeiro.

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

- ¹ *Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do Onipotente descansará.*
- ² *Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a minha fortaleza, e nele confiarei.*
- ³ *Porque ele te livrará do laço do passarinho, e da peste perniciosa.*
- ⁴ *Ele te cobrirá com as suas penas, e debaixo das suas asas te confiarás; a sua verdade será o teu escudo e broquel.*
- ⁵ *Não terás medo do terror de noite nem da seta que voa de dia.*
- ⁶ *Nem da peste que anda na escuridão, nem da mortandade que assola ao meio-dia.*
- ⁷ *Mil cairão ao teu lado, e dez mil à tua direita, mas não chegará a ti.*
- ⁸ *Somente com os teus olhos contemplarás, e verás a recompensa dos ímpios.*
- ⁹ *Porque tu, ó Senhor, és o meu refúgio. No Altíssimo fizeste a tua habitação.*
- ¹⁰ *Nenhum mal te sucederá, nem praga alguma chegará à tua tenda.*
- ¹¹ *Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos os teus caminhos.*
- ¹² *Eles te sustentarão nas suas mãos, para que não tropeces com o teu pé em pedra.*
- ¹³ *Pisarás o leão e a cobra; calcarás aos pés o filho do leão e a serpente.*
- ¹⁴ *Porquanto tão encarecidamente me amou, também eu o livrarei; pô-lo-ei em retiro alto, porque conheceu o meu nome.*
- ¹⁵ *Ele me invocará, e eu lhe responderei; estarei com ele na angústia; dela o retirarei, e o glorificarei.*
- ¹⁶ *Fartá-lo-ei com longura de dias, e lhe mostrarei a minha salvação.*

(Salmos 91)

RESUMO

LUCAS, Janaína Luiza Cristino, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2023. **Produção e caracterização de filmes finos de hexacianoferrato de níquel para estudos de armazenamento de energia e aplicações em spintrônica.** Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes. Coorientadores: Renê Chagas da Silva e Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

O Hexacianoferrato Férrico comumente referido como Azul da Prússia é o precursor de uma importante classe de compostos de valência mista chamados Hexacianometalatos. O Azul da Prússia e seus análogos têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa devido às suas propriedades eletrocatalíticas, iônicas, magnéticas moleculares, fotossensíveis e eletroquímicas. Dos análogos do azul da Prússia, o hexacianoferrato de níquel (NiHCF), em particular, apresenta propriedades oxidação e redução atrativas no que diz respeito à sua capacidade eletroativa e adsorção de cátions do eletrólito. Essas propriedades estão diretamente ligadas à sua rede cúbica de face centrada que permite a intercalação/desintercalação de íons de metais alcalinos nos espaços intersticiais, de modo que o NiHCF é sensível a eles e de fácil detecção, além de favorecer o processo de armazenamento de energia. Existem vários métodos diferentes para a preparação dos filmes finos de NiHCF e, neste trabalho, foi utilizado o processo de derivação da camada eletrodepositada de níquel sobre um substrato de silício pela técnica de Voltametria Cíclica para diferentes números de ciclos. Foram utilizadas diversas técnicas experimentais para caracterizar os filmes, incluindo microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X, espectroscopia Raman, técnica de análise magnética e ciclos de carga/descarga. Através dessas técnicas, foi possível determinar a composição química, a morfologia, a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e o armazenamento de energia de cada filme fabricado. Os resultados exibiram modificações superficiais nas amostras, as quais estão intimamente ligadas à deformação nas camadas e alteração da rugosidade superficial dos filmes. Os ciclos de carga e descarga foram utilizados para determinar o armazenamento de energia em cada amostra. Os resultados evidenciaram que a rugosidade exerce influência na capacidade de armazenamento de energia de cada filme, revelando uma correlação entre essas duas propriedades. Também foram fabricadas nanoestruturas híbridas magnéticas formadas por NiHCF em contato atômico com filmes ferromagnéticos de *permalloy* (liga de ferro e níquel) com intuito de investigar mecanismos de geração e conversão de correntes de spin. Por fim, outro material magnético que poderia ser

utilizado na fabricação das nanoestruturas e dispositivos spintrônicos é a granada de ítrio e ferro (YIG). Este material pode ser crescido por meio de diferentes técnicas, e no nosso trabalho, exploramos o crescimento de filmes de YIG em substratos granada de gadolínio e gálio (GGG) pela técnica de *sputtering*, seguido de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Os filmes YIG foram fabricados com diferentes espessuras e foram caracterizados por diferentes técnicas experimentais para obter suas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas.

Palavras-chave: Azul da Prússia. Hexacianoferrato de níquel. Eletrodeposição. Voltametria cíclica. Permalloy. Granada de ítrio e ferro. *Sputtering*.

ABSTRACT

LUCAS, Janaína Luiza Cristino, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June 2023. **Production and characterization of thin nickel hexacyanoferrate films for energy storage studies and applications in spintronics.** Adviser: Joaquim Bonfim Santos Mendes. Co-advisers: René Chagas da Silva and Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

The Ferric Hexacyanoferrate commonly referred to as Prussian Blue is the precursor of an important class of mixed valence compounds called Hexacyanometalates. Prussian Blue and its analogues have attracted the attention of several research groups due to their electrocatalytic, ionic, molecular magnet, photosensitive and electrochemical properties. From the analogues of the Prussian Blue nickel hexacyanoferrate (NiHCF) particularly, it has attractive oxidation and reduction properties with regard to its electroactive capacity and adsorption of cations from the electrolyte. These properties are directly linked to their face-centered cubic lattice that allows the intercalation/deinterleaving of alkali metal ions in the interstitial spaces, so that the NiHCF is sensitive to them and is easy to detect, as well as favoring the energy storage process. There are several different methods for preparing the thin films of NiHCF and in this work was used the process of derivation of nickel electrodeposited layer on a substrate of silicon by the technique of cyclic voltammetry for different numbers of cycles. Several experimental techniques were used to characterize the films, including atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, magnetic analysis technique and charge/discharge cycles. The results showed surface changes in the samples, which are closely linked to deformation in the layers and change in the surface roughness of the films. Charge and discharge cycles were used to determine energy storage in each sample. The results evidence that roughness influences the energy storage capacity of each film, revealing a correlation between these two properties. Hybrid magnetic nanostructures formed by NiHCF in atomic contact with ferromagnetic films of permalloy (an alloy of iron and nickel) were also manufactured in order to investigate mechanisms of generation and conversion of spin currents. Finally, another magnetic material that could be used in the fabrication of nanostructures and spintronic devices is yttrium iron garnet (YIG). This material can be grown using different techniques, and in our work, we explored the growth of YIG films on gadolinium gallium garnet (GGG) substrates using the sputtering technique, followed by thermal treatment in an oxygen atmosphere. YIG films were produce with different thicknesses and were characterized by

different experimental techniques to obtain their structural, morphological and magnetic properties.

Keywords: Prussian Blue. Nickel hexacyanoferrate. Electrodeposition. Cyclic voltammetry. Permalloy. Yttrium iron garnet. Sputtering.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Diagrama mostrando os desafios, otimizações e perspectivas para os PBAs quanto o armazenamento/conversão de energia. Figura produzida pela própria autora. 18
- Figura 1.2: Alguns tipos de heteroestruturas desenvolvidas para aplicações em spintrônica. Figura retirada e adaptada de Sierra et al.¹⁷ 19
- Figura 2.1: Estrutura cristalina do Azul da Prússia. Figura retirada de Hoffman et al.²³ 21
- Figura 2.2: (a) A estrutura cristalina dos PBAs. (b) Distorção da estrutura cristalina dos PBAs. Figura retirada de Hurlbutt et al.³¹ 23
- Figura 2.3: Estrutura cristalina do NiHCF. Figura retirada de Galleguillos et al.³³ 23
- Figura 2.4: Célula unitária do YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) com três sub-redes cristalográficas. Figura retirada de Aditya et al.⁵⁰ 25
- Figura 3.1: Esquema de uma célula eletroquímica contendo 3 eletrodos, conectada no potencistato. Figura retirada de Ferreira et al.⁶² 28
- Figura 3.2: (a) Modelo de Bockis para representar a dupla camada difusa de Helmholtz. (b) Variação do potencial em função da distância da superfície do eletrodo. Figura retirada de Wijeratne et al.⁶³ 29
- Figura 3.3: Mecanismo de formação de eletrodepósitos na superfície de um eletrodo condutor. Figura retirada e adaptada de Costa et al.⁶⁴ 30
- Figura 3.4: Transiente de corrente resultante da eletrodeposição potencioestática. Figura produzida pela própria autora. 31
- Figura 3.5: Representação de um voltamograma cíclico característico. Figura retirada e adaptada de Abdullah et al.⁶⁶ 32
- Figura 3.6: Preparo do substrato: a) Substrato de silício e fita adesiva e (b) Montagem do eletrodo - haste e substrato. Figura produzida pela própria autora. 33
- Figura 3.7: Voltamograma resultante para o NiHCF produzido com 1 ciclos. Figura reproduzida pela própria autora. 35
- Figura 3.8: Esquema do processo de deposição por sputtering. Figura retirada da dissertação de Joaquim B. S. Mendes.⁷⁰ 38
- Figura 3.9: Diagrama esquemático do AFM. Figura retirada e adaptada de Zeng et al.⁸² 41
- Figura 3.10: (a) Diagrama de Jablonski exibindo as transições entre os níveis de energia correspondendo os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Anti-Stokes. (b) Esquema

representando o espalhamento Raman Stokes para uma amostra qualquer. Figura produzida pela própria autora.....	45
Figura 3.11: Ilustração de instrumentação desenvolvida para espectroscopia Raman. Figura retirada e adaptada de Minakshi et al. ⁸⁸	46
Figura 3.12: Representação esquemática do fenômeno de difração de raios X. Figura retirada e adaptada de Gregersen et al. ⁹²	47
Figura 4.1: Curva característica da eletrodeposição potencioestática para a formação de um filme de Ni sobre substrato de Si.....	49
Figura 4.2: Voltamogramas correspondente aos filmes de 25, 30, 35, 45, 50 e 60 ciclos.	50
Figura 4.3: Voltamogramas correspondente aos filmes de 75, 80, 100, 125, 135 e 150 ciclos.	51
Figura 4.4: Voltamograma correspondente a 1 ciclo.	52
Figura 4.5: Espectro Raman decomposto em multi-Lorentzianas.....	54
Figura 4.6: Espectro Raman do NiHCF com 30, 60, 100 e 135 ciclos.	54
Figura 4.7: a) Espectro Raman do NiHCF. b) Red Shift do NiHCF para o pico centrado em 2100 cm^{-1} . c) Gráfico da Posição do pico centrado em 2100 cm^{-1} em função do número de ciclos. d) Largura à meia altura do pico centrado em 2100 cm^{-1} em função do número de ciclos.	55
Figura 4.8: Difratoogramas correspondentes aos filmes de Ni e NiHCF de 30, 50, 80, 100, 125, 135 e 150 ciclos.....	56
Figura 4.9: Tamanho médio do nanocristalito determinado a partir da eq. Scherrer.....	57
Figura 4.10: Imagens adquiridas via MEV para o filme de Ni (0 ciclos) e os filmes de NiHCF formados com 10, 50 e 100 ciclos. Figura retirada e adaptada da dissertação de Victória de Assis. ⁶⁷	58
Figura 4.11: Imagens da superfície dos filmes de Ni e NiHCF com 10 e 30, 40 obtidas pelo AFM.	59
Figura 4.12: Imagens da superfície dos filmes de NiHCF com 40 e 100 ciclos, obtidas pelo AFM.	60
Figura 4.13: Função de correlação altura- altura em função do comprimento obtidas via AFM.	62
Figura 4.14: Gráfico resultante da rugosidade superficial dos filmes de NiHCF em função do número de ciclos.	62

Figura 4.15: Medidas magnéticas para os filmes de Ni e NiHCF com 50 e 100 ciclos, com um campo aplicado a) paralelamente ao plano da amostra e b) perpendicularmente ao plano da amostra.	63
Figura 4.16: Gráfico de carga/descarga para eletrodo se comportando como a) capacitor e b) bateria. Figura retirada e adaptada da dissertação de Victória de Assis. ⁶⁷	64
Figura 4.17: curva de descarga dos filmes de NiHCF com 20, 40, 50, 60, 80, 100 e 135 ciclos.	65
Figura 4.18: Gráfico de Energia Média em função do N° de ciclos para os filmes de NiHCF.66	
Figura 4.19: Imagens espectrais adquiridas com um espectrômetro de raios-X dispersivo de energia, utilizando um mapeamento de elementos, distinguindo o filme YIG e o substrato GGG. Perfis de intensidades integrando de baixo para cima e ao longo de toda a extensão da imagem à esquerda. A relação entre elemento químico e as cores é: Oxigênio (O) em laranja; Ferro (Fe) em roxo; Gálio (Ga) em azul; Ítrio (Y) em rosa; Gadolínio (Gd) em amarelo.	67
Figura 4.20: Imagem de AFM para um degrau de YIG (25,8 nm) sobre substrato de SiO ₂	68
Figura 4.21: Imagem dos perfis do degrau feito em um filme de YIG com espessura de aproximadamente 25,8 nm e um exemplo de como foi determinado o valor do degrau. .	69
Figura 4.22: Taxa de crescimento para o YIG em função do tempo de deposição.	69
Figura 4.23: Imagens de AFM, em 2D e 3D, da superfície do filme de GGG/YIG de 100 nm de espessura da superfície de um filme típico de YIG crescidos por sputtering.....	70
Figura 4.24: Espectro de DRX para o substrato de GGG (a) e para a bicamada GGG/YIG (b). (c) Rocking curve do pico de DRX do YIG. (d) Medida de refletividade em um filme de YIG de 90 nm de espessura.....	71
Figura 4.25: Representação do processo de spin pumping, injetando corrente de spin polarizada no metal não magnético adjacente. Figura retirada da Tese de Obed Alves Santos. ¹¹⁵	72
Figura 4.26: Representação simples do processo de conversão de corrente de carga em corrente de spin (SHE) e do processo de conversão de corrente de spin em corrente de carga (ISHE). Figura retirada e adaptada da tese de Obed Alves Santos. ¹¹⁷	73
Figura 4.27: (à direita) esquema da heteroestrutura formada por NiHCF/Py. (à esquerda) montagem utilizada nos experimentos de bombeamento de spin. Figura produzida pela própria autora.	73
Figura 4.28: Curva da derivada de absorção por FMR em função do campo magnético H obtida para o Py (50 nm) depositado sobre um substrato de Si, com uma potência de micro-onda aplicada de 110 mW.	74

Figura 4.29: Resultado da medida de tensão DC em função do campo H, medido entre os eletrodos para 2 ângulos do campo no plano, com uma potência de micro-ondas de 110 mW.	75
Figura 4.30: Curva da derivada de absorção por FMR em função do campo magnético H obtida para a bicamada de NiHCF (100 ciclos)/Py (50 nm), com uma potência de micro-onda aplicada de 110 mW.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração de reagentes utilizado para preparar o eletrólito para eletrodeposição do Níquel.....	34
Tabela 2: Concentração de reagentes utilizado para preparar o eletrólito para formar o NiHCF.	34

LISTA DE SIGLAS

PB - *Prussian Blue*.

PBAs - *Prussian Blue analogues*.

GMR - Magnetorresistência Gigante.

NiHCF - Hexacianoferrato de níquel.

LBL - *Layer by Layer*.

LPE - *Liquid Phase Epitaxy*.

PLD - *Pulsed Laser Deposition*.

RE - *Reference Electrode*).

CE - *Counter Electrode*.

WE - *Working Electrode*.

DC - *Direct-current*.

YIG - Yttrium iron garnet.

GGG – Granada de gaduino e galio.

AFM – *Atomic Force Microscopy*.

DRX - Difração de raio-X.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

FWHM - *full width at half maximum*.

VSM – *Vabrating Source Magnetic*.

STEM - Microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

SHE - *spin Hall effect*.

ISHE - *inverse spin Hall effect*.

FMR - ressonância ferromagnéticas.

SUMÁRIO

Capítulo 1	17
Introdução	17
Capítulo 2	21
Revisão Bibliográfica	21
Capítulo 3	27
Técnicas experimentais e metodologias	27
Capítulo 4	49
Resultados e discussões	49
Derivação do Níquel para a formação do NiHCF	49
Espectroscopia Raman	53
Difração de Raios-X.....	55
Microscopia Eletrônica de Varredura	58
Microscopia de Força Atômica	59
Rugosidade	60
Propriedades Magnéticas.....	63
Medidas de carga/descarga.....	64
Fabricação e caracterização de Granada de Ferro e Ítrio para o desenvolvimento de nanoestruturas híbridas magnéticas.....	66
Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura	67
Microscopia de força atômica	68
Difração de raios-X – DRX.....	70
Capítulo 5	76
Conclusões e perspectivas	76
Referências	79

Capítulo 1

Introdução

O azul da Prússia (PB - Prussian Blue) e seus análogos (PBAs) são uma classe de materiais que têm chamado a atenção nos últimos anos por apresentarem excelentes propriedades, das quais podemos citar: atividade redox, baixo custo e transições de fase fortemente reversíveis durante o processo de inserção/desinserção de certos tipos de cátions alcalinos.¹ O PB foi sintetizado como pigmento pela primeira vez em Berlim, entretanto, a sua síntese só foi formalizada pela primeira vez em 1724.² Além disso, o azul da Prússia foi o primeiro pigmento sintético amplamente utilizado ao longo dos séculos XVIII e XIX, destacando em obras do pintor Vincent van Gogh e do artista japonês Katsushika Hokusai.³ Os estudos envolvendo materiais análogos do azul da Prússia (PBAs) foram fundamentados pela primeira vez por John Brown⁴ e, desde então, novos e mais aprimorados métodos de sínteses foram desenvolvidos.

A crescente busca por novas tecnologias, como veículos elétricos, dispositivos eletrônicos portáteis e aparelhos de armazenamento de energia renováveis gerou uma enorme demanda por baterias de alta performance. Atualmente, as baterias de lítio (LIBs) são as mais utilizadas e as que possuem melhores desempenhos em relação às demais.⁵ Entretanto, por questões da preservação, custo e distribuição irregular das reservas de lítios existentes no mundo, novos caminhos para a substituição do lítio estão sendo criados. Neste contexto, os PBAs se destacam como materiais promissores em aplicações em baterias, se destacando principalmente seu uso em baterias de íons alcalinos.^{6,7,8} Contudo, seu potencial de aplicação em tecnologias de armazenamento/conversão ainda são desafios que os pesquisadores vêm constantemente buscando resolver por meio de novas estratégias para aperfeiçoá-la. A Figura 1.1 mostra resumidamente um esquema dos desafios, otimizações e perspectivas para os PBAs quanto o armazenamento/conversão de energia.

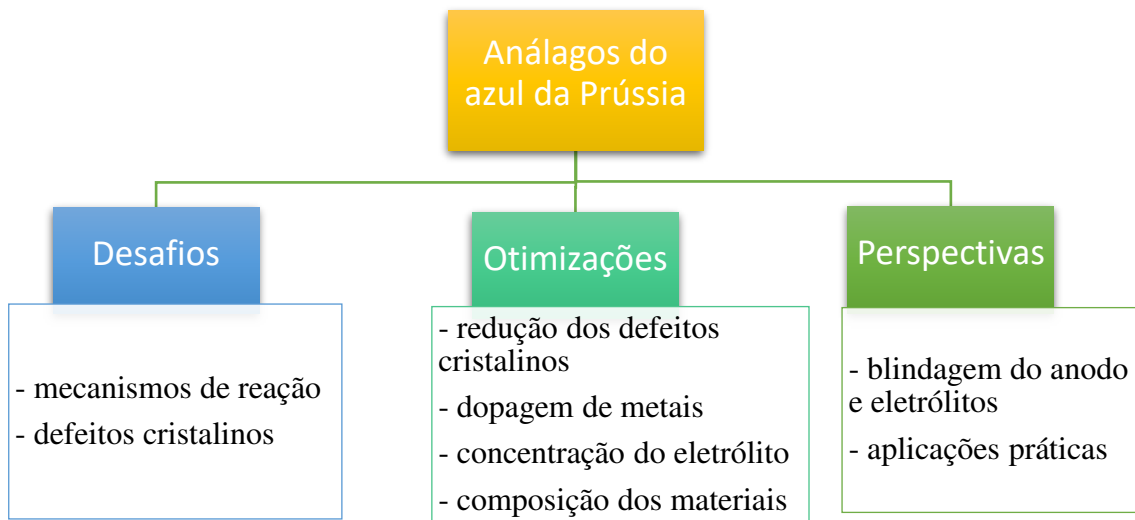


Figura 1.1: Diagrama mostrando os desafios, otimizações e perspectivas para os PBAs quanto o armazenamento/conversão de energia. Figura produzida pela própria autora.

Outra temática que tem gerado grande interesse são os materiais na forma de filmes finos que se comportam como ímãs moleculares. Eles se tornaram atraentes e promissores devido seu potencial de aplicação em dispositivos spintrônicos. As pesquisas relacionadas com a área de spintrônica começaram após a descoberta da Magnetorresistência Gigante (GMR) em 1988,⁹ e expandiu rapidamente, se tornando um campo de pesquisa emergente em nanotecnologia. Podemos descrever a spintrônica como sendo uma área na qual se busca compreender e manipular os graus de liberdade do spin em sistemas de estados sólidos.¹⁰ Dessa forma, o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos são interessantes porque através deles é possível manipular a polarização do spin do elétron, aprimorando significativamente a sua *performance* em termos de velocidade, tamanho e energia.⁹

Em relação à eletrônica convencional (baseada em correntes de carga elétrica), as correntes de spin podem fluir em materiais metálicos e isolantes, sendo ou não magnéticos.¹¹ Assim, nesta situação temos que o processamento, armazenamento e transferência de informação são feitos através do spin do elétron ao invés das cargas elétricas.^{9,12} As correntes de spin podem ser geradas por diferentes métodos, como por exemplo: efeitos de spin-órbita,¹³ aplicação de ondas eletromagnéticas¹⁴ e influência de um gradiente térmico.¹⁵ Porém, a formação, transporte e o controle de correntes de spin, de forma eficiente ainda é desafiador.¹⁶

Ainda neste contexto, alguns artigos recentes trazem evidências dos avanços e a grande capacidade que materiais podem proporcionar quando empilhados formando o que chamamos

de heteroestruturas.¹⁷ Esses materiais, compostos por diferentes camadas, podem ser projetados para formar novas estruturas, nas quais quando combinadas suas características individuais dão origem a propriedades completamente diferenciadas. Essas heteroestruturas, formadas a partir de diferentes materiais bidimensionais, apresentam funcionalidades específicas que podem proporcionar uma abundante variedade de fenômenos físicos (ver Figura 1.2) e que podem ser extremamente vantajosos para a utilização por exemplo, em dispositivos spintrônicos. Portanto, os dispositivos baseados em nanoestruturas híbridas podem ser uma excelente estratégia para o desenvolvimento de novas e futuras tecnologias.¹⁷

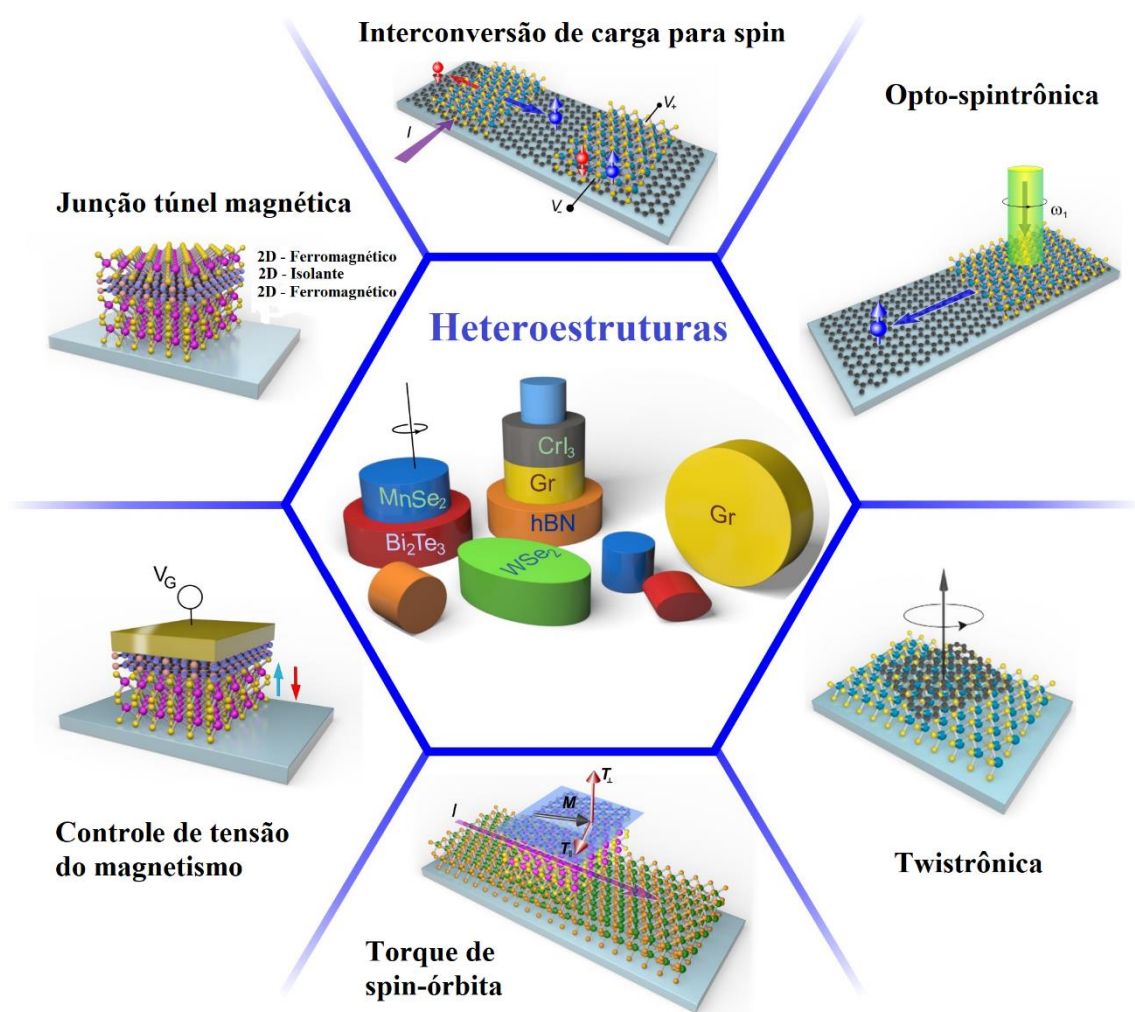


Figura 1.2: Alguns tipos de heteroestruturas desenvolvidas para aplicações em spintrônica. Figura retirada e adaptada de Sierra *et al.*¹⁷

Dessa forma, a primeira parte deste trabalho teve como propósito compreender o processo de formação e crescimento de filmes finos de hexacianoferrato de níquel – NiHCF (material análogo ao azul da Prússia) através de técnicas eletroquímicas. Utilizando algumas técnicas experimentais disponíveis no Departamento de Física da Universidade Federal de

Viçosa foi possível caracterizar todos os filmes aqui produzidos. Neste momento, já temos o controle do crescimento dos filmes de NiHCF de forma reprodutível e demonstrando o seu potencial de aplicação. A segunda parte do projeto consiste no crescimento de filmes monocristalinos magnéticos formados por granadas de ferro e ítrio – YIG (material ferrimagnético isolante) depositados pela técnica de *sputtering*. Os filmes de YIG foram fabricados com o propósito de serem utilizados na fabricação de heteroestruturas e, por exemplo, poderão ser utilizados como “substratos” para deposição dos filmes de NiHCF. Também utilizando a técnica de *sputtering*, foram fabricados filmes ferromagnéticos de *permalloy* (que é uma liga metálica de ferro e níquel, NiFe). Deste modo, o crescimento controlado destes materiais permitiu a fabricação de nanoestrutura híbridas magnéticas que serão utilizadas na investigação de mecanismos de geração, manipulação e detecção de correntes puras de spin. Atualmente, já dominamos os procedimentos de crescimento dos filmes de YIG e as caracterizações já realizadas mostram que os filmes são monocristalinos, com baixas perdas magnéticas e com baixa rugosidade, o que são características desejáveis para a fabricação das nanoestruturas. Do mesmo modo, os filmes de *permalloy* também foram fabricados com sucesso e possibilitaram a produção de bicamadas do tipo NiHCF/NiFe com dimensões nanométricas e utilizadas para geração e conversão de correntes puras de spin.

Esta tese, dispôs da seguinte divisão:

- Capítulo 2: revisão bibliográfica dos materiais em estudo. O intuito deste capítulo é proporcionar uma breve contextualização histórica dos materiais em estudo, enfatizando suas características e alguns tipos de aplicações.
- Capítulo 3: metodologia e apresentação das principais técnicas experimentais que foram utilizadas neste trabalho. O objetivo deste capítulo é destacar as metodologias adotadas e ressaltar as técnicas experimentais mais relevantes que contribuíram para os nossos estudos.
- Capítulo 4: resultados e discussões sobre cada técnica aplicada. O propósito deste capítulo é apresentar nossos resultados e destacar a relevância de cada um deles no desenvolvimento de nossa pesquisa.
- Capítulo 5: conclusões e perspectivas obtidas a partir dos nossos estudos. A finalidade deste capítulo é enfatizar as conclusões alcançadas para cada resultado e apresentar algumas ideias que podem ser exploradas no futuro.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, realizaremos uma revisão bibliográfica abrangendo o Azul da Prússia, Hexacianoferrato de Níquel e a Granada de Ítrio e Ferro. Faremos uma breve contextualização histórica desses materiais, explorando suas características estruturais e apresentando trabalhos relevantes que os utilizaram como base.

Azul da Prússia

Em 1706, um “novo pigmento azul” foi produzido acidentalmente por Johann Jacob Diesbach e o alquimista Johann Conrad Dippel e, ficou conhecido popularmente como Azul da Prússia (PB - *Prussian Blue*).^{18,19} Durante anos, cientistas se esforçaram para determinar, detalhadamente, a composição e estrutura do azul da prússia. Somente em 1936, o físico James F. Keggin e o químico Frank D. Miles apresentaram a estrutura detalhada para o azul da prússia.²⁰ A estrutura cristalina do PB, representada pela fórmula química de $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$, foi apresentada por Keggin e Miles através de análises dos padrões de raios-X, obtidos de amostras em pó. Posteriormente, por meio de medidas de difração de elétrons e nêutrons, Ludi e colaboradores,²¹ apresentaram a estrutura cristalina mais precisa, que acabou se tornando a mais amplamente aceita. Sua estrutura cúbica de face centrada consiste na alternância do Fe^{3+} e Fe^{2+} . Estes íons estão arrançados numa estrutura onde o átomo de Fe^{3+} é coordenado com o átomo de N e o átomo de Fe^{2+} é coordenado com o átomo de C, formando a

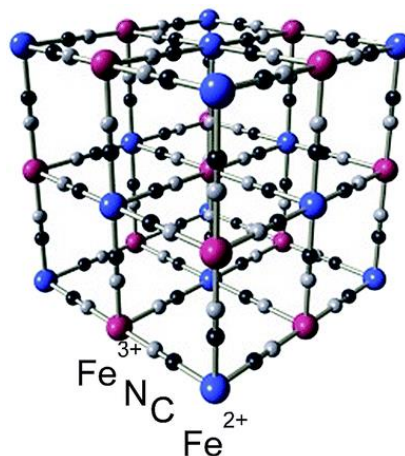


Figura 2.1: Estrutura cristalina do Azul da Prússia. Figura retirada de Hoffman *et al.*²³

estrutura tri-dimensional cúbica, com unidades periódicas $\text{-NC- Fe}^{2+}\text{-CN- Fe}^{3+}\text{-NC}$, como ilustrado na Figura 2.1.^{22,23}

Em 1978, Vernon D. Neff publicou um artigo sobre um método eletroquímico para produzir filmes finos de azul da Prússia em substratos metálicos, que são obtidos a partir de soluções aquosas contendo misturas de íons férrico e ferricianeto.²⁴ Neff observou através do método eletroquímico apresentado, que os filmes exibem mudanças reversíveis de coloração quando são submetidos a diferentes estados de oxidação. Sendo assim, o trabalho inovador publicado por Neff foi o início da longa pesquisa envolvendo a eletroquímica do azul da Prússia.

Devido à sua excelente atividade redox e à intercalação e desintercalação altamente reversíveis de certos cátions, o azul da Prússia também é um material promissor para dispositivos de armazenamento de energia.²⁵ Além disso, o azul da Prússia pode ser utilizado em outras aplicações, como: sistemas eletrocromáticos,²⁶ sensores eletroquímicos²⁷ e sistemas magnéticos.²⁸ E por apresentar uma ampla capacidade para aplicação é um material interessante para ser estudado.

Hexacianoferrato de Níquel

Os análogos do Azul da Prússia (PBAs - *Prussian Blue analogs*) despertaram um considerável interesse devido as suas propriedades singulares. Esses materiais possuem uma alta capacidade específica para a inserção de metais alcalinos e alcalino-terrosos através de uma reação reversível de dois elétrons, além de apresentarem um rápido transporte iônico em taxas elevadas. Além disso, durante o processo de inserção de íons, sua geometria sofre mudanças mínimas, resultando em ciclos de vida longos. A preparação desses materiais é realizada de forma simples, através de uma reação de co-precipitação.^{29,30,5}

A estrutura dos PBAs é caracterizada por ser cúbica e apresentar uma rede aberta. (ver Figura 2.2.a). Essa particularidade permite que íons de metais alcalinos sejam inseridos e removidos em sua estrutura conforme os íons de metais de transição sofrem mudanças de estado de oxidação. No entanto, a estrutura pode sofrer distorções dependendo do tamanho do íon, como ilustrado na Figura 2.2.b.³¹ Essa capacidade de inserção/desinserção de íons é uma propriedade que torna os PBAs ajustáveis e adaptáveis para diversas aplicações, se destacando no armazenamento de energia.^{31,32}

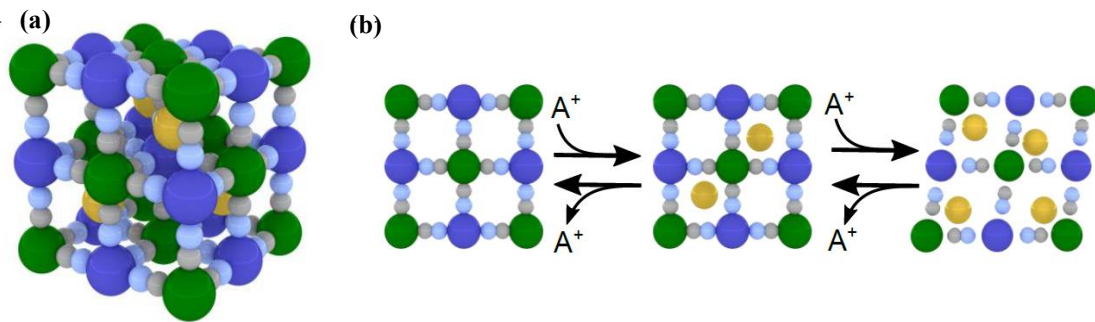


Figura 2.2: (a) A estrutura cristalina dos PBAs. (b) Distorção da estrutura cristalina dos PBAs. Figura retirada de Hurlbutt *et al.*³¹

O Hexacianoferrato de Níquel – NiHCF é um importante composto análogo ao azul da Prússia. Sua estrutura cristalina é bem semelhante ao da PB, onde a diferença entre elas está na substituição dos íons de Fe^{3+} por íons de Ni^{2+} .⁶ Logo, temos que, os vértices do cubo que se alternam entre Fe^{2+} e Ni^{2+} estão ligados por pontes de ciano, onde que os íons de Fe^{2+} estão ligados ao átomo de carbono e os íons de Ni^{2+} estão ligados aos átomos de nitrogênio (Figura 2.3).³³

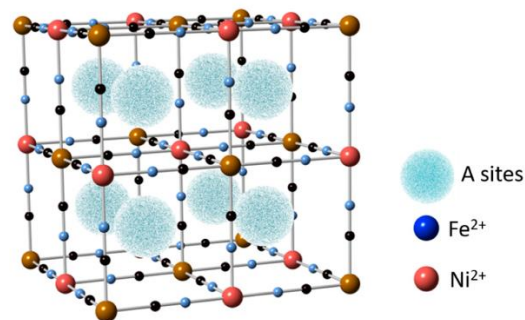


Figura 2.3: Estrutura cristalina do NiHCF. Figura retirada de Galleguillos *et al.*³³

As estruturas oxidadas e reduzidas do NiHCF permitem o deslocamento livre de cátions de diferentes tamanhos.³⁴ Esta facilidade acaba favorecendo a inserção/desinserção desses cátions ao longo da sua estrutura, o que possibilita o armazenamento de energia.³⁵ A reação eletroquímica para o NiHCF pode ser expressa pela relação a seguir: $\text{ANiFe}^{3+}(\text{CN})_6 + \text{A}^+ + e^- = \text{A}_2\text{NiFe}^{2+}(\text{CN})_6$, onde A^+ é representa um íon alcalino (Li^+ , Na^+ ou K^+).^{6,36} Sendo assim, temos que o NiHCF promove resultados estáveis, reproduzíveis e reversíveis para diferentes tipos de cátions que estão sendo incorporados na sua rede.⁶

Os filmes de NiHCF podem ser produzidos por diferentes métodos, como: *Layer by Layer* – LBL (camada por camada), deposição química, deposição eletroquímica e derivação.^{37,38,39,40} A técnica de deposição eletroquímica oferece uma abordagem simples e

eficiente para a produção de filmes de NiHCF, tornando-a uma escolha vantajosa para a fabricação desses filmes em escala industrial.⁴¹

O NiHCF têm sido aplicado em diferentes trabalhos, tais como desenvolvido por Lin *et. al*⁴² que sintetizou um novo material composto por uma fina camada de nanopartículas de PANI e NiHCF, possibilitando a remoção de céσιο radioativo através de um processo de troca iônica eletricamente comutada e Devi *et. al.*⁴³ que desenvolveu um eletrodo constituído com NiHCF, que auxiliaria num método de detecção eletroquímica a presença simultânea paracetamol e cafeína em alguns compostos.

Além disso, o NiHCF têm atraído a atenção quando se fala de armazenamento e conversão de energia pois, dispositivos de armazenamento com longos ciclos de vida e com um custo mais acessível é um objetivo importante a ser alcançado.⁶ Por exemplo, estudos conduzidos por Omarova *et. al.*⁴⁴ utilizando o NiHCF como cátodo para o desenvolvimento de baterias de íons de lítio, e por Chae *et. al.*⁸ em baterias de íons de zinco, demonstraram que o NiHCF pode ser um material promissor para ser utilizado como cátodo no desenvolvimento dessas baterias.

Portanto, como mencionado anteriormente, o NiHCF é um material que tem sido amplamente utilizado em várias áreas e em diversas aplicações, o que o torna objeto de estudo contínuo na comunidade científica.

Granadas de Ferro e Ítrio

A spintrônica é o campo da física que investiga fenômenos relacionados não somente a carga dos elétrons (responsável pela eletrônica convencional), mas também leva em consideração o *spin* dos elétrons, que possibilita um novo grau de liberdade em relação ao processo de informações em dispositivos eletrônicos convencionais.^{12,45} Deste modo, nos últimos tempos, houve um forte interesse no uso das granadas de ferro e ítrio (YIG - $Y_3Fe_5O_{12}$) para aplicações de dispositivos spintrônicos.^{46,47} O principal interesse de utilizar o YIG foi devido ao seu baixo amortecimento de magnetização, que pode chegar a duas ou três ordens de grandezas menores do que os metais ferromagnéticos.^{46,47}

O YIG é um material ferrimagnético e eletricamente isolante (FMI) e é especialmente atrativo para aplicações em dispositivos spintrônicos. Além de requererem consideravelmente menos energia do que os dispositivos condutores, os dispositivos spintrônicos baseados em YIG não apresentam problemas intrínsecos indesejáveis associados às correntes de carga.⁴⁷ Além

disso, no YIG há movimentos rápidos das paredes de domínio, conseguindo realizar comutação de magnetização com correntes baixas e quando comparados aos dispositivos metálicos, os baseados em YIG podem proporcionar maior eficiência em termos de energia.⁴⁸

A estrutura cristalina do YIG (ver Figura 2.4) é cúbica de corpo centrado, apresentando 8 unidades de fórmula e 3 sub-redes.⁴⁹ Os íons Fe^{3+} ocupam sítios octaédricos e tetraédricos e os íons Y^{3+} (ou íons de terras raras) ocupam sítios dodecaédricos.^{49,50}

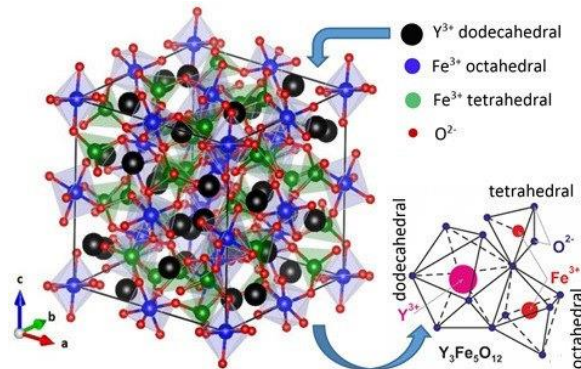


Figura 2.4: Célula unitária do YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) com três sub-redes cristalográficas. Figura retirada de Aditya *et al.*⁵⁰

Quando se trata de aplicações em spintrônica, os filmes de YIG devem ter necessariamente uma espessura muito fina, na ordem de nanômetros ou poucos micrômetros, e, ao mesmo tempo, exibir um baixo amortecimento de magnetização.^{46,48} Todavia, crescer filmes de YIG com espessura de poucos nanômetros e com baixo amortecimento é ainda bem desafiador. Existem várias técnicas disponíveis para o crescimento de filmes finos de YIG, sendo as mais amplamente utilizadas: a técnica de epitaxia em fase líquida (*Liquid Phase Epitaxy-LPE*), deposição de laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition-PLD*) e o método de pulverização catódica (*Sputtering*).^{48,51,52} Filmes de YIG crescidos por LPE apresentam baixo amortecimento magnético e espessuras na ordem de micrômetros.^{53,54} Já os filmes crescidos por PDL e *sputtering* exibem espessuras de poucos nanômetros e com baixo amortecimento magnético, entretanto as técnicas de PLD e *Sputtering* ainda não alcançaram a qualidade magnética dos filmes produzidos pela técnica de LPE.^{46,48} Por outro lado, o *sputtering* é um método simples e que tem sido extensivamente utilizado em indústrias, o que permite a produção de filmes finos de YIG de forma prática, rápida e em larga escala.⁴⁶

Do ponto de vista da aplicação, o YIG tem sido amplamente utilizado em trabalhos envolvendo diferentes áreas, tal como, o desenvolvido por Fopase *et al.*,⁵⁵ que sintetizaram nanopartículas de óxido de ferro dopada com YIG para serem aplicadas, por hipertermia, em tratamentos de câncer. Outro trabalho relevante é o produzido por Figueiro *et al.*, que

desenvolveu de uma membrana flexível formada por colágeno e YIG que pode ser utilizada em dispositivos magnético-elétrico.⁵⁶

Além disso, o YIG continua sendo o material de escolha para aplicações em dispositivos de micro-ondas, o que tem levado a seu amplo uso em telecomunicações.⁵⁷ Por exemplo, um estudo conduzido por Barrón-López *et. al* envolveu a produção de um filme flexível composto de YIG/PVA, que foi integrado em dispositivos para melhor captação de micro-ondas.⁵⁸ Além disso, o trabalho realizado por Sharma *et. al* sintetizou nanopartículas magnéticas de YIG e demonstrou o potencial delas para aplicação em deslocadores de frequência e fase.⁵⁹

Conforme mencionado, o YIG tem sido amplamente utilizado em diversas áreas de pesquisa. Devido às suas propriedades singulares, ele emerge como um candidato promissor para estudos relacionados à fabricação de dispositivos spintrônicos.

Capítulo 3

Técnicas experimentais e metodologias

Neste capítulo, serão apresentadas as metodologias e as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. O objetivo é fornecer uma descrição detalhada das metodologias adotadas e, de forma concisa, explicar as técnicas experimentais mais relevantes empregadas em nossos estudos.

Técnicas eletroquímicas

A eletroquímica é um ramo concentrado em estudar fenômenos físicos e químicos, associados à transferência de carga elétrica entre as interfaces de uma superfície condutora (eletrodo) e soluções iônicas (eletrólito).^{60,61} A eletrodeposição é um processo eletroquímico no qual ocorre a deposição de um material sobre a superfície de um substrato condutor ou semicondutor por meio de reações de redox. Durante o processo de eletrodeposição, o material não é depositado sobre o substrato como camadas monoatômicas contínuas. Em vez disso, as espécies carregadas que chegam ao substrato para serem adsorvidas dependem da sua localização e do seu deslocamento do eletrólito até a superfície do substrato.

As técnicas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de eletrolítica (ver a Figura 3.1) contendo três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl (RE - *Reference Electrode*), um contra eletrodo (CE - *Counter Electrode*) de Pt e um eletrodo de trabalho (WE - *Working Electrode*).⁶² Todos estes eletrodos estão conectados ao potenciostato/galvanostato AUTOLAB PG-STAT128, onde os parâmetros de deposição e caracterização eletroquímica foram controlados pelo software NOVA.

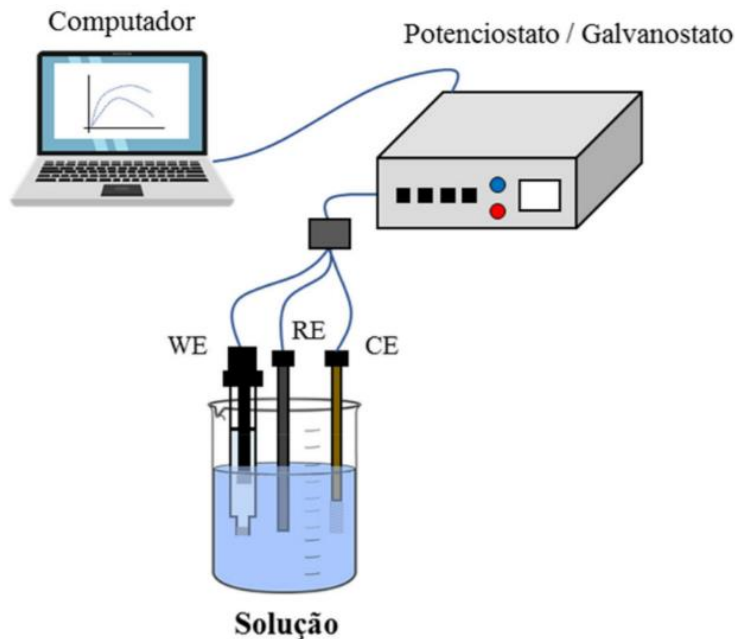


Figura 3.1: Esquema de uma célula eletroquímica contendo 3 eletrodos, conectada no potenciostato. Figura retirada de Ferreira *et al.*⁶²

A aplicação de uma tensão externa nos eletrodos, faz surgir uma movimentação dos íons entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, dando origem a uma corrente elétrica entre esses dois eletrodos. Os íons são atraídos para a superfície polarizada do eletrodo e começam a se depositar sobre esta. Ao interagir com a superfície do eletrodo carregado, os íons produzem uma distribuição de carga interfacial, dando origem a formação de uma dupla camada eletroquímica composta de uma região compacta e outra difusa (Figura 3.2.a). A região compacta, denominada de camada de Helmholtz, é formada por uma camada de íons que são adsorvidos pela superfície do eletrodo. Essa camada ainda é dividida em dois planos: o plano interno de Helmholtz, constituído pelos íons totalmente adsorvidos na superfície do eletrodo e o plano externo de Helmholtz constituído pelos contra-íons que foram parcialmente adsorvidos na superfície do eletrodo.⁶³ A região difusa é compreendida do plano externo de Helmholtz até a maior parte do eletrólito e é denominada de região de Gouy-Chapman. Nesta região os íons são difundidos conforme um gradiente de concentração. A carga superficial formada na interface eletrodo/eletrólito dá origem a um potencial superficial, que decai à medida que há o aumento da distância da superfície do eletrodo (Figura 3.2.b).

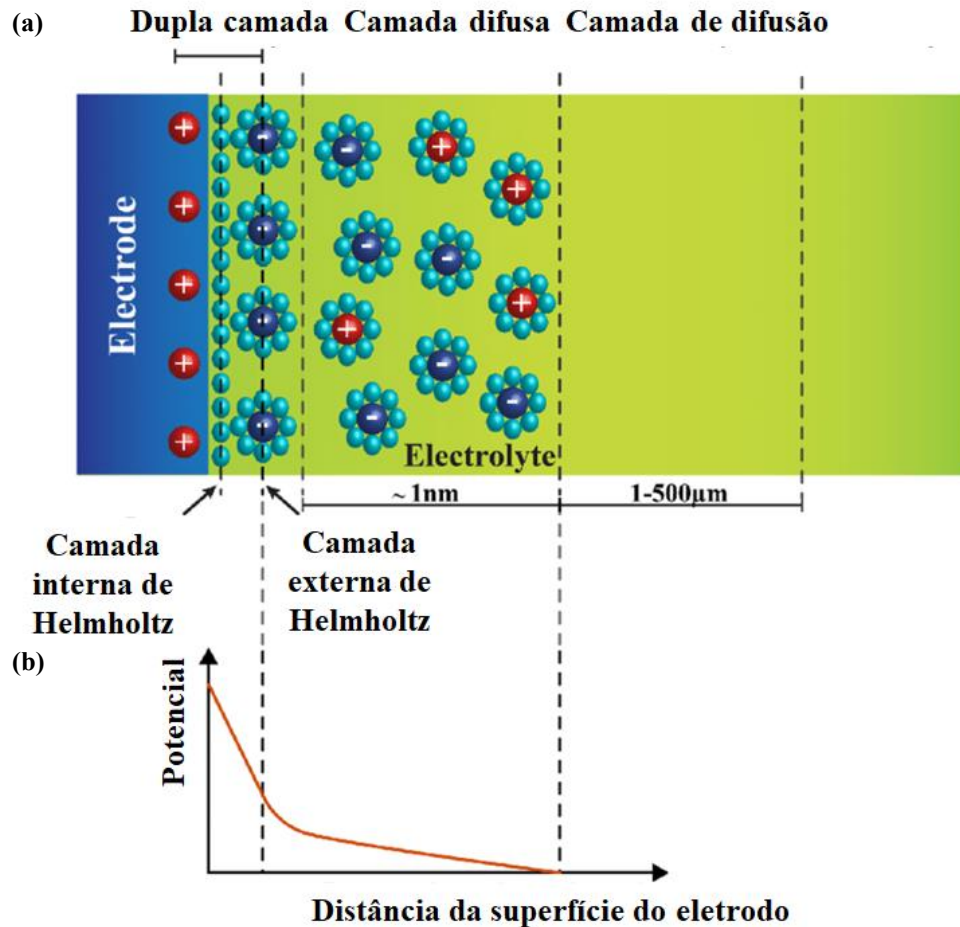


Figura 3.2: (a) Modelo de Bockis para representar a dupla camada difusa de Helmholtz. (b) Variação do potencial em função da distância da superfície do eletrodo. Figura retirada de Wijeratne *et al.*⁶³

A movimentação dos íons (transporte de massa) em direção às superfícies dos eletrodos pode ser feita de três maneiras: por difusão, migração e/ou convecção.

- **Difusão:** é o mecanismo mais comum realizado pelos íons próximos ao substrato. Esse movimento ocorre devido a diferenças de concentração entre duas regiões distintas. Sendo assim, ele é coordenado pelo gradiente de concentração dos íons em relação à sua posição.
- **Migração:** é o mecanismo mais frequentemente executado pelos íons que estão localizados no interior do volume do eletrólito. Esse movimento é impulsionado pela presença de um campo elétrico de alta intensidade que surge nas proximidades da superfície dos eletrodos devido à queda de potencial nessa região. Esse campo é forte o suficiente para induzir a migração dos íons do interior do eletrólito em direção às bordas das camadas de difusão.

- **Convecção:** é um mecanismo no qual os íons executam movimentos aleatórios devido às diferenças de densidade. Esses movimentos podem ocorrer devido à variação de temperatura e concentrações nas quais o eletrólito pode está sendo submetido.

O modelo que retrata o processo de eletrodeposição de forma concisa é a adsorção dos íons que passam pela camada difusa e sofrem reações de redox, dando origem a deposição e formação dos filmes sobre o substrato. A adsorção dos íons ocorre devido às forças de atração dos íons e a superfície do eletrodo. Esta adsorção pode ocorrer por quimissorção ou fisissorção. A quimissorção é um processo no qual as espécies presentes no eletrólito são adsorvidas na superfície do eletrodo através de ligações covalentes, ou seja, ela ocorre devido as ligações químicas geradas a partir das reações eletroquímicas. A fisissorção é um processo na qual o adsorvido é aderido ao adsorvente através das interações de van der Waals (interações de curto alcance e que não formam ligações químicas).

A Figura 3.3 ilustra o mecanismo de formação de eletrodepósito. Este mecanismo ocorre, resumidamente, da seguinte forma: os íons solvatados, que são os íons do eletrólito envolvidos por uma camada de solvente, se deslocam em direção à superfície do eletrodo. A interação desses íons com a superfície resulta na perda de sua camada de solvatação e na transferência de elétrons, levando à sua parcial ou total neutralização, formando o que chamamos de adátomos. Esses adátomos se deslocam ao longo do substrato em busca de regiões para se fixarem. Subsequentemente, temos a etapa de nucleação, que ocorre quando os adátomos se aglomeram e formam centros de crescimento, dando início à formação de grãos. A interação entre os centros de crescimento ocorre por meio da superposição dos grãos, gerando

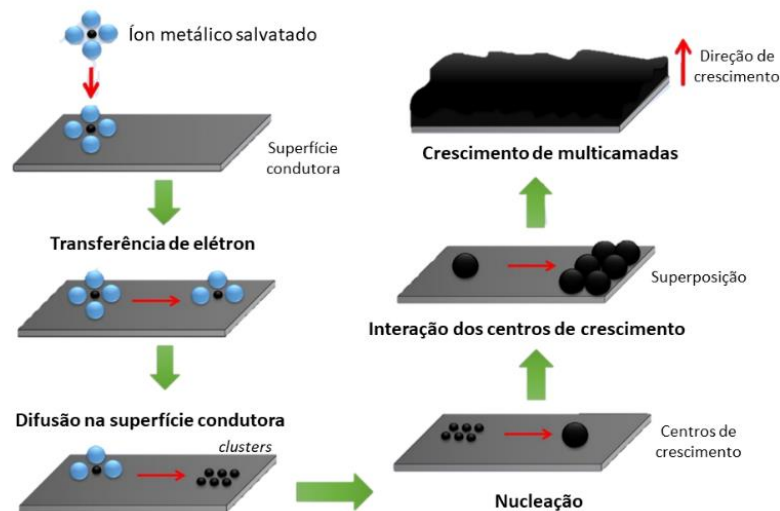


Figura 3.3: Mecanismo de formação de eletrodepósitos na superfície de um eletrodo condutor. Figura retirada e adaptada de Costa *et al.*⁶⁴

o crescimento de multicamadas sobre a superfície do substrato.⁶⁴ Este processo é ilustrado na Figura 3.3.

A eletrodeposição pode ser feita por diferentes métodos, onde podemos citar o método galvanostático, potenciostático, espontâneo ou pulsado. Neste trabalho, utilizamos o método de eletrodeposição potenciostática. Neste caso, aplicamos um potencial fixo no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência e a corrente que surge entre o eletrodo de trabalho (catodo) e o contra eletrodo (anodo) é registrada em função do tempo. A curva resultante deste processo é denominada de transiente da corrente (ver a Figura 3.4) e a espessura do filme é controlada pelo tempo estabelecido para a deposição.

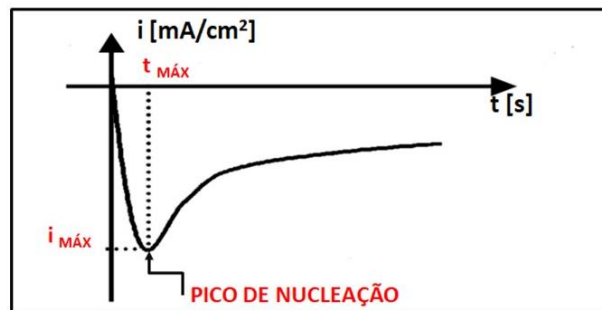


Figura 3.4: Transiente de corrente resultante da eletrodeposição potenciostática. Figura produzida pela própria autora.

Conforme pode ser observado, o gráfico é marcado por dois tipos de regimes, sendo eles:

- I. Regime transiente: que consiste numa série de acontecimentos complexos que ocorre num curto intervalo de tempo. Este regime está presente logo no início do processo de deposição.
- II. Regime estacionário: que consiste numa taxa de deposição constante no tempo. Este regime é estabelecido após alguns instantes de início do processo de deposição.

O regime transiente é regido pela competição entre taxa de reação e a difusão. No início do processo, existe uma alta concentração de íons nas proximidades do eletrodo. Esta abundância de íons resulta em um aumento na intensidade da corrente. No entanto, à medida que parte desses íons é consumida, ocorre uma diminuição na sua concentração e para compensar essa diminuição, o processo passa a depender do fluxo de íons provenientes do interior do eletrólito em direção à superfície do eletrodo. Como consequência desse fenômeno, observamos uma diminuição na intensidade da corrente. O pico de nucleação é o ponto exato de limita a transformação do processo controlado por difusão para o processo controlado pela

reação. Quando o processo de difusão e o processo de reação se estabilizam, surge o que chamamos de regime estacionário, que seria o regime onde taxa de deposição se torna constante no tempo.

A voltametria é uma outra técnica na qual é possível obter e compreender qualitativamente os processos eletroquímicos. A voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial que varia a uma taxa fixa, desde uma tensão inicial (E_i) até uma tensão final (E_f) e a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo é registrada em função da variação desse potencial. Como resultado deste processo temos uma curva da corrente em função do potencial (ver Figura 3.5), denominada de voltamograma.^{65,66}

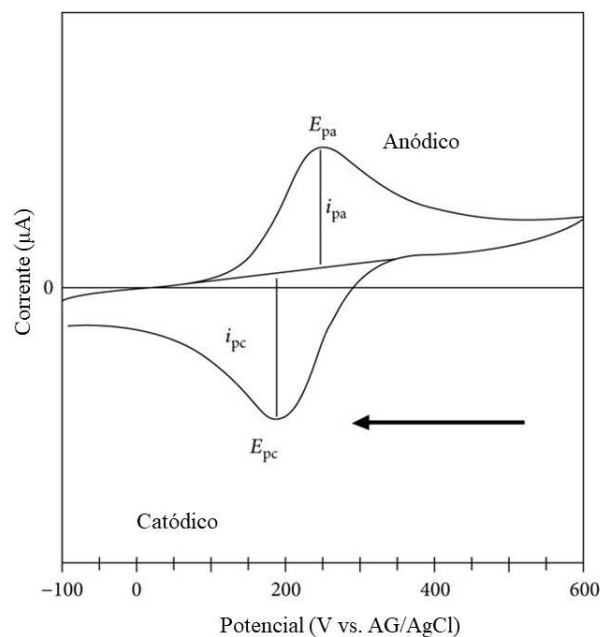


Figura 3.5: Representação de um voltamograma cíclico característico. Figura retirada e adaptada de Abdullah *et al.*⁶⁶

Essa varredura é feita no sentido direto (crescente do potencial) e no sentido inverso (decrecente do potencial) gerando assim um ciclo. No voltamograma é possível observar correntes positivas e negativas, onde que as correntes positivas surgem devido os processos de oxidação, processo no qual ocorre a transferência de elétrons dos íons do eletrólito para o substrato fixado no eletrodo de trabalho e as correntes negativas surgem devido o processo de redução, que consiste na transferência de elétrons do substrato para os íons. Sendo assim, a utilização dos números de ciclos tem como objetivo controlar a quantidade de processos de oxidação e redução a serem realizados para formar o NiHCF em cada filme.

Neste trabalho, a eletrodeposição potenciostática e a voltametria cíclica foram utilizadas para a produzir os filmes de hexacianoferrato de níquel com diferentes números de ciclos. Esta metodologia será explicada com maior detalhe na próxima sessão.

Fabricação dos filmes de hexacianoferrato de níquel

Os filmes finos de NiHCF foram produzidos em uma célula de eletrodo, como mencionado no capítulo anterior, contendo um eletrodo de referência Ag/AgCl, um contra

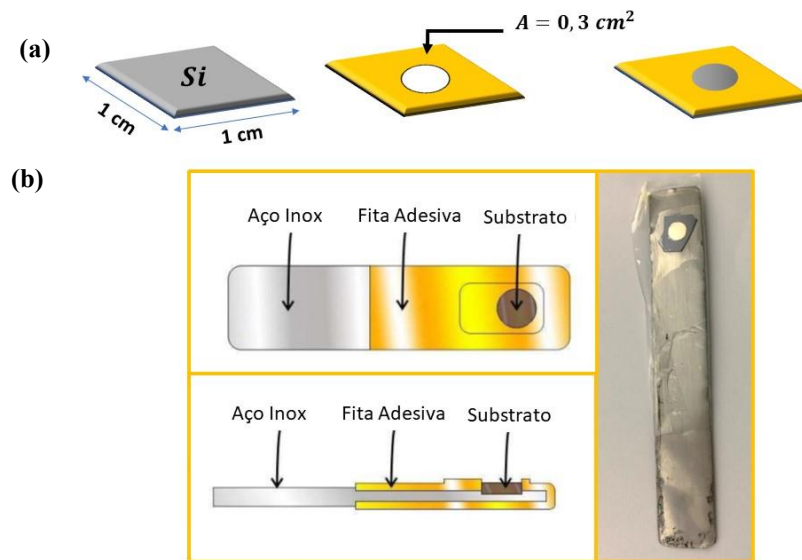


Figura 3.6: Preparo do substrato: a) Substrato de silício e fita adesiva e (b) Montagem do eletrodo - haste e substrato. Figura produzida pela própria autora.

eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho de Si orientado tipo n (100). O substrato de Si foi cortado com dimensões 1 cm x 1 cm, formando superfícies quadradas, conforme representada na Figura 3.6.a. Posteriormente essa etapa, os substratos foram submetidos a uma limpeza padrão: 10 min no ultrassom sob um banho de acetona e subsequentemente sob um banho de álcool isopropílico. Para remoção da camada de óxido nativo e de resíduos orgânicos, os substratos foram mergulhados em uma solução de diluída de ácido fluorídrico 5%. A seguir, a parte áspera do substrato foi fixado em uma haste de aço inoxidável e para melhorar a condutividade elétrica entre ele, foi aplicado uma liga de Ga-In. Finalmente, a superfície do substrato foi coberta com uma fita adesiva, onde foi deixada uma área circular de aproximadamente $0,3 \text{ cm}^2$ para realizar a deposição do filme, que também envolveu todo conjunto substrato e haste (Figura 3.6.b).⁶⁷

O processo de síntese do hexacianoferrato de níquel pode ser dividido em duas etapas: A primeira etapa de deposição consiste na eletrodeposição do filme de níquel sobre o substrato de silício. O crescimento do filme de níquel foi feito pelo método de eletrodeposição potencioestático. Nesse processo, foi utilizado um eletrólito, que foi preparado com os seguintes reagentes: cloreto de níquel (NiCl_2), cloreto de sódio (NaCl) e ácido bórico (H_3BO_3), conforme as concentrações mostradas da Tabela 1, diluídos (com auxílio de um agitador magnético) em água destilada e deionizado, por aproximadamente 30 minutos.

Os íons de Ni^{2+} presentes na solução, chegam por difusão até a superfície do substrato presente no eletrodo de trabalho e são reduzidos ($\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$), dando origem a formação do filme de níquel. Essas condições que foram aplicadas, produzem filmes de níquel com uma espessura de aproximadamente 120 nm, na qual foi estabelecida por medidas de perfilometria. E assim, temos a finalização da 1ª etapa de deposição.

Tabela 1: Concentração de reagentes utilizado para preparar o eletrólito para eletrodeposição do Níquel.

REAGENTE	CONCENTRAÇÃO (M)
NiCl_2	0,14
NaCl	1,0
H_3BO_3	5,0

A segunda etapa da deposição se constitui na derivação do filme de níquel (etapa anterior) utilizando a técnica de voltametria cíclica. Nesta etapa, um novo eletrólito foi preparado com os seguintes reagentes: nitrato de potássio (KNO_3), ferricianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) e sulfato de níquel (NiSO_4), com concentrações apresentadas conforme a Tabela 2, diluídos (com a ajuda de um agitador magnético) em água destilada e deionizada por 30 minutos e para remover moléculas de oxigênio presentes no eletrólito, ele foi deareado por 20 minutos.

Tabela 2: Concentração de reagentes utilizado para preparar o eletrólito para formar o NiHCF.

REAGENTES	CONCENTRAÇÕES (mM)
KNO_3	0,5
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,0
NiSO_4	1,0

Nesse processo, os íons ferricianetos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (presentes no eletrólito) ao se aproximarem do eletrodo de trabalho são reduzidos formando íons ferrocianetos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (conforme mostrado na eq. 3.1) e o filme de níquel (produzido na primeira etapa) é oxidado gerando íons de níquel Ni^{2+} ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$). Esses íons de níquel reagem simultaneamente com os íons ferrocianetos gerando o hexacianoferrato de níquel, que instantaneamente é aderido à superfície do substrato. Os NiHCF são formados segundo as equações 3.2 e 3.3. Conforme pode ser observado na Figura 3.7, sua formação ocorre em diferentes potenciais, apresentando dois conjuntos de picos (anódico e catódico). Além disso, a inserção e desinserção de cátions na estrutura são processos reversíveis e surgem como compensadores de carga na reação redox para manter a neutralidade de carga ao longo do processo de formação do NiHCF. Os picos anódicos (picos correspondentes às correntes positivas) representam a oxidação do NiHCF com a desinserção dos cátions de potássio da rede do NiHCF e os picos catódicos (picos correspondentes às correntes negativas) correspondem à redução com a inserção do cátion na rede.⁶⁸ As reações de redox para os dois pares de picos catódico são apresentados através das equações 3.4 e 3.5. Assim, os filmes de NiHCF resultantes têm composição química única e diferem uns dos outros pelo n° de ciclos aplicado.

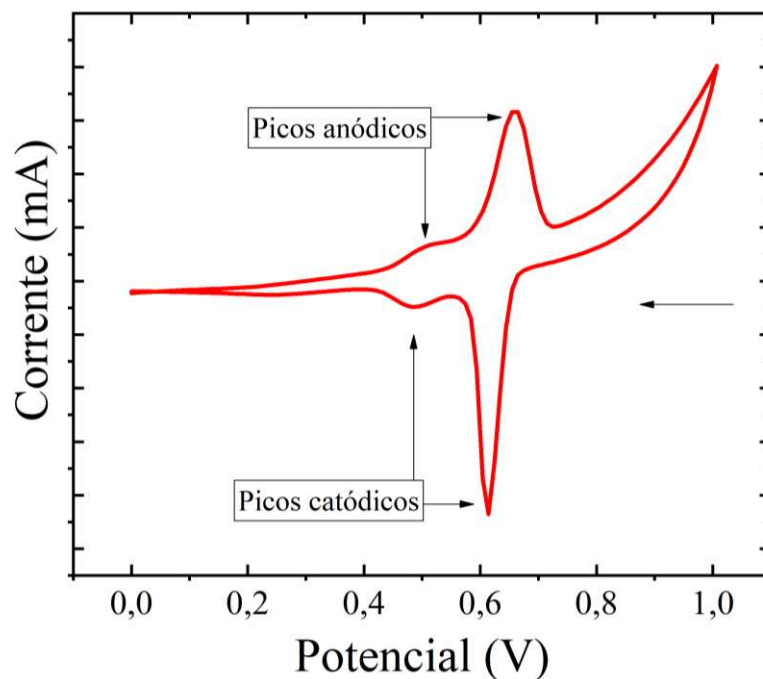
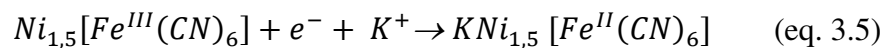
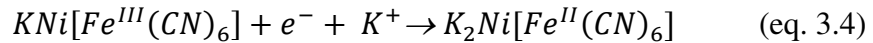
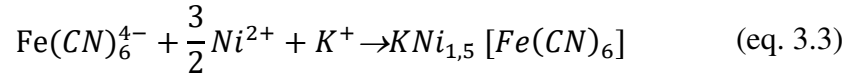
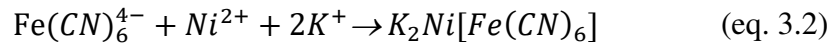
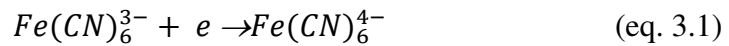


Figura 3.7: Voltamograma resultante para o NiHCF produzido com 1 ciclos. Figura reproduzida pela própria autora.



Além dos métodos de eletrodeposição potencioestática e voltametria cíclica, também foi utilizado o método de crescimento de filmes por pulverização catódica. Esse método será apresentado e discutido com mais detalhe a seguir.

Técnica de pulverização catódica - *sputtering*

Em 1852, W. R. Grove⁶⁹ publicou o primeiro descrevendo a deposição de materiais por pulverização catódica. Neste artigo, ele observou que uma descarga luminosa foi capaz de remover íons da superfície do catodo do tubo e depositar o material na superfície superior do tubo. A ejeção de átomos do catodo ocasionada pelo impacto dos íons acelerados sobre a sua superfície é denominada de *sputtering*. Dessa forma, o *sputtering* é um método de deposição a vácuo onde os átomos de um material utilizado como alvo são arrancados (através de transferência de momento) da sua superfície por íons acelerados. Consequentemente, o processo de “arrancar” os átomos da superfície do alvo só ocorre se a energia provinda dos íons for maior do que a energia de ligação dos átomos que compõem a superfície do alvo. Logo, podemos explicar esse processo de formação de filmes finos por *sputtering* da seguinte forma:

- Vácuo primário: para iniciar o processo de deposição por *sputtering* precisamos realizar um vácuo na câmara de deposição. Devido ao vácuo criado, a pressão interna da câmara atinge níveis muito baixos (na ordem de 10^{-7} Torr). Além disso, este vácuo é utilizado para promover a remoção de resíduos indesejáveis presentes na atmosfera e no interior da câmara. Ao chegar a uma pressão entre 1×10^{-7} e 3×10^{-7} Torr, a câmara está preparada para introdução do gás de trabalho. Essa

pressão é conhecida como pressão de base, pois ela é uma pressão na qual a câmara está submetida antes de introduzir o gás de trabalho.

- Injeção do gás de trabalho: após atingir a pressão de base, é adicionado no interior da câmara o gás de trabalho, que na grande maioria das vezes o gás utilizado é gás de argônio puro. O gás de argônio é utilizado devido ao seu alto potencial de ionização. Após esse procedimento a pressão interna da câmara aumenta consideravelmente, ficando na ordem de 10^{-3} Torr.
- Formação do plasma: o plasma é uma massa de gás ionizada, eletricamente neutra e formada por conjunto de íons, elétrons e átomos neutros dissociados. Resumidamente, o processo para criação do plasma pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente é aplicado entre os eletrodos (catodo e anodo) uma tensão DC (ou RF), que por conta da baixa quantidade de íons e elétron começa gerar pequenas correntes. Conforme o valor dessa tensão aumenta, uma quantidade significativa de energia é transferida para os átomos de argônio, resultando na geração de um maior número de portadores de carga. Esses novos portadores de cargas são formados a partir das colisões com o catodo, que libera elétrons secundários como também, pela ionização de outros átomos de Ar ($e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$). Além disso, uma colisão entre um elétron e um átomo de Ar e do elétron com um íon de Ar^+ é capaz de levar o átomo Ar ou o íon Ar^+ para um estado eletricamente excitado Ar^* ($e^- + Ar/Ar^+ \rightarrow Ar^* + e^-$). O átomo de Ar^* fica por alguns instantes nesse novo estado e decai emitindo um fóton, dando origem a descarga luminosa que observamos no decorrer do processo. A presença de um campo magnético produzido por um conjunto de magnetos permanentes (*magnetron*) faz com que o plasma fique concentrado próximo do alvo, fortalecendo a produção de novas partículas e sustentando o plasma formado. Portanto, como podemos observar, o processo de formação do plasma é basicamente cinético, ou seja, não envolve qualquer tipo de reação química ou transições de fases ao material que será depositado. Como os átomos são orientados na fase gasosa, teoricamente qualquer tipo de material (condutor, semicondutor ou dielétrico) pode ser depositado.
- Pré-sputtering: os alvos utilizados no processo de *sputtering* exibem um excelente grau de pureza, porém é inevitável que eles ao entrarem em contato com o ambiente passem por alguma alteração, como por exemplo, sofram uma oxidação superficial. Para contornar essa adversidade, o que fazemos é um procedimento de limpeza *in*

situ, que seria a forma mais adequada de eliminar impurezas indesejáveis. Esse método que chamamos de *pré-sputtering* consiste em remover as primeiras camadas do alvo sem que os átomos arrancados sejam depositados no substrato. Este procedimento é realizado com ajuda de um acessório denominado de *shutter* (disco móvel localizado abaixo do suporte dos substratos) que pode ser acionado, bloqueando os átomos e os impedindo de chegar até o substrato.

- Deposição: imediatamente após realizar o processo de *pré-sputtering*, o *shutter* retorna para sua posição inicial desobstruindo a passagem dos átomos até o substrato. Uma vez que a energia cinética dos íons é transferida aos átomos do alvo, estes adquirem uma energia cinética suficiente que são capazes de atingir o substrato e se depositarem. Após serem depositados, esses átomos começam a se difundir ao longo do substrato, formando ligações entre si, dando a formação inicial das camadas do filme. A Figura 3.8 mostra de forma sucinta esse processo de formação de um filme por *sputtering*.⁷⁰

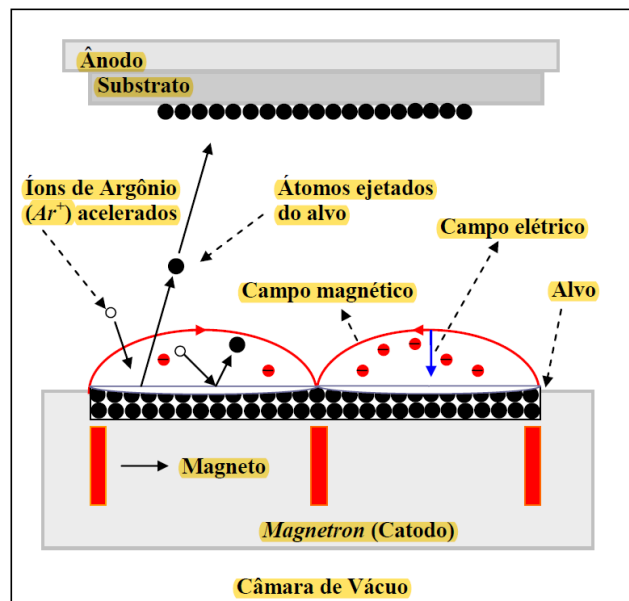


Figura 3.8: Esquema do processo de deposição por *sputtering*. Figura retirada da dissertação de Joaquim B. S. Mendes.⁷⁰

Existem vários tipos de *sputtering* para produzir filmes finos. Estes *sputtering* são classificados de acordo com o sistema utilizado para produzir o plasma. Entre esses tipos de o modelo, o mais comum é o sistema de *sputtering* DC (*Direct-current sputtering*). O sistema *sputtering* DC é composto por um par de eletrodos, que são arranjados de maneira análoga a um capacitor de placas paralela, onde um dos eletrodos é um cátodo frio (local onde os íons de Ar^+ são acelerados) e o outro é um ânodo (local onde será colocado o suporte com os

substratos). Na região entre as placas do eletrodo temos a formação de um campo elétrico V/d , onde V corresponde à tensão contínua aplicada e d é a distância entre os eletrodos. A presença do campo elétrico viabiliza a aceleração dos elétrons, dos quais estes adquirem uma energia suficiente para promover a ionização dos átomos de Ar. Outro fato que se deve levar em consideração é a densidade de gás injetado na câmara, pois, se a densidade for baixa, os elétrons se deslocam ao longo da câmara sem chocar com os átomos de Ar e, se a densidade for alta, os elétrons não detêm a energia suficiente para realizar o processo de ionização. Conseqüentemente, para que o processo de *sputtering* ocorra precisamos controlar o fluxo de gás que é injetado na câmara.

Como já mencionado, do processo de ionização do átomo de Ar surge 2 elétrons, onde este elétron adicional também acelerado em direção do anodo, contribuindo com novas ionização. Além disso, os íons de Ar^+ são acelerados se chocando contra a superfície do alvo gerando a emissão de elétrons secundários. Portanto, a formação de “novos” elétrons dessas duas formas é o que sustenta plasma ao longo do processo de *sputtering*.

Os íons Ar da descarga luminosa são acelerados em direção ao catodo e se chocam com o alvo, arrancando os átomos deste. No sistema DC, as partículas que foram ejetadas colidem com as moléculas de gás e se deslocam até o substrato fixado no anodo. Como livre caminho médio das partículas ejetadas é menor que o espaçamento do eletrodo e a pressão do gás é muito alta, essas partículas ejetadas se deslocam com facilidade até o substrato e se difundem ao longo dele, resultando na deposição de filmes finos.

Fabricação dos filmes finos magnéticos

A técnica de deposição por *sputtering* foi utilizada para realizar o crescimento de filmes finos magnéticos metálicos e isolantes. Em particular, fabricamos filmes de filmes compostos por granadas de ferro e ítrio (YIG - $Y_3Fe_5O_{12}$) e Permalloy ($Py=Ni_{80}Fe_{20}$). Os filmes de YIG foram crescidos sobre o substrato de $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) com orientação (111) pela técnica de *RF-sputtering*. Os substratos de GGG foram cortados no tamanho 0,5 mm x 0,5 mm e submetidos a uma limpeza padrão: banho no ultrassom de acetona e álcool isopropílicos. No crescimento foi utilizado um alvo comercial com diâmetro de 1,5 polegadas e possuindo 99,99% de pureza. Antes da deposição a câmara foi evacuada com uma pressão de base cerca de $3,0 \times 10^{-7}$ Torr e após iniciar o processo de deposição, ela ficou cerca de $3,0 \times 10^{-3}$ Torr. A potência e o fluxo de argônio utilizado foi de 40 W(AC) e 5 sccm, respectivamente. Após a

deposição, os filmes de YIG foram cristalizados sob fluxo de oxigênio em forno tubular, por 4 horas a 800 °C e depois resfriados naturalmente por algumas horas. A espessura do YIG e os parâmetros para tratamento térmico, como temperatura, tempo e fluxo de oxigênio, foram variados proporcionando diferenças nas propriedades magnéticas do YIG. No entanto, neste trabalho estamos apresentando resultados relacionados à variação da espessura dos filmes de YIG e mantivemos os demais parâmetros fixos. A taxa de crescimento do YIG foi previamente estabelecida a partir dos resultados obtidos pela microscopia de força atômica usando as mesmas condições de crescimento em diferentes tempos de deposição: 20, 30 e 40 min.

Do mesmo modo, utilizando o procedimento de *sputtering* semelhante ao realizado no crescimento do YIG, foi crescido filmes de Py a partir de um alvo comercial de Ni₈₀Fe₂₀ com diâmetro de 1,5 polegadas e possuindo 99,99% de pureza. Entretanto, o crescimento do Py foi realizado com potência DC de 18W e o fluxo de argônio utilizado foi de 10 sccm. Além disso, é importante mencionar que os filmes de Py são policristalinos e não passaram por tratamento térmicos pós-crescimento.

Uma das principais plataformas para estudos de efeitos spintrônicos é a construção de nanoestruturas híbridas compostas principalmente de um material com boas propriedades magnéticas (FM) e um metal paramagnético ou semicondutor normal (NM) que possuem forte acoplamento spin-órbita.^{71,72,73,74,75,11,14} Neste contexto, os principais desafios envolvem a fabricação eficiente dos materiais FM e NM com boa qualidade estrutural, magnética e superficial. Além disso, também deve-se procurar materiais que apresentem afinidade química pois isso poderá garantir a qualidade em nível atômico na interface FM/NM. Para caracterizar os filmes produzidos neste trabalho, utilizamos diferentes técnicas experimentais, nas quais algumas delas serão apresentadas a seguir.

Microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*)

O microscópio de força atômica é um microscópio que permite a investigação da matéria em escala atômica, isto é, ele fornece uma imagem atômica real da superfície da amostra.^{76,77} A construção do microscópio de força atômica, realizada por Binnig *et. al*⁷⁸, foi possível obter imagens de átomos individuais (em escala nanométrica) em diferentes tipos de superfícies.⁷⁹

Em relação a outras técnicas de microscopia, como por exemplo, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão,^{80,81} a microscopia de força atômica oferece diversas vantagens, tais como:

- não requer uma preparação prévia utilizando algum tipo revestimento metálico, ou seja, o preparo da amostra é simples e não necessita de uma preparação específica;
- é uma técnica não destrutiva, ou seja, normalmente as análises não danificam as amostras;
- consegue-se obter imagens com maior resolução (um aumento de cerca de 10^6 vezes) e em 3 dimensões;
- através dela é possível obter uma medida quantitativa direta da rugosidade superficial da amostra de modo simples e rápido.

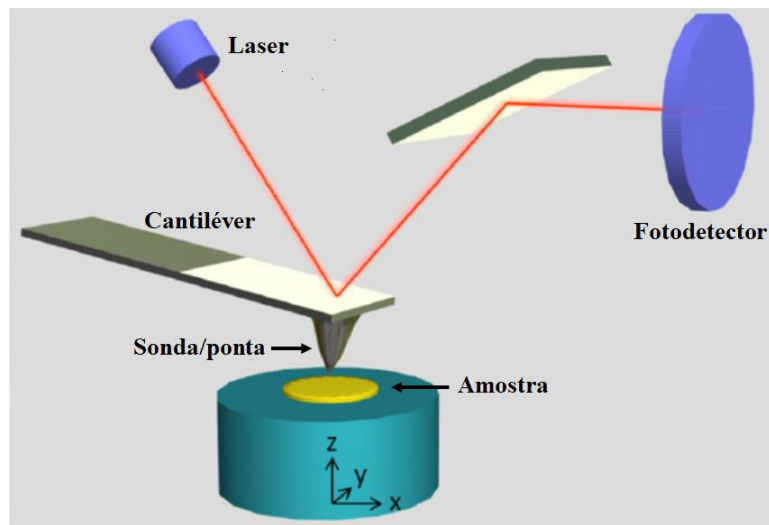


Figura 3.9: Diagrama esquemático do AFM. Figura retirada e adaptada de Zeng *et al.*⁸²

O AFM tem como finalidade scanear/varrer uma superfície com o auxílio de uma ponta/sonda, de tal forma que durante essa varredura a interação entre a ponta e superfície da amostra mantenha uma força constante ou uma altura constante.^{82,77} Assim, a configuração do AFM é basicamente constituída por uma sonda (fina e rígida) acoplada numa extremidade livre de um cantiléver (haste flexível), como pode ser observado na Figura 3.9. O feixe do laser é incidido na parte traseira do cantiléver e refletido em diferentes direções em razão da superfície irregular das amostras. O feixe de luz refletido atinge o fotodetector (dispositivo responsável por transformar o sinal de luz em sinal elétrico) e este sinal, por sua vez, é transmitido para o computador, onde que através de um software, essas informações são convertidas em imagens 2D e/ou 3D.

Existem diferentes tipos de forças de interações que provocam a deflexão do cantiléver. Cada uma delas está relacionada com a distância estabelecida entre a agulha e a superfície da amostra. Por exemplo, para distâncias contendo poucos nanômetros, podemos falar que a força que predomina a interação é a de van der Waals (forças atrativas) e reduzindo essa distância a

poucos angstroms a força que dominam a interação é a Coulombiana (forças repulsivas). Sendo assim, a distância existente entre a ponta e a amostra irá determinar o modo de operação a ser utilizado no AFM. O AFM pode ser operado utilizando diferentes tipos de modos, onde os mais comuns são: contato, semi-contato ou não contato. Cada um desses modos possui particularidades, que podem ser descritas como:

- No modo contato temos que a amostra é posicionada o mais próximo possível da ponta, de tal forma que a distância entre elas seja de poucos angstroms. Pelo fato, do conjunto ponta-amostra estarem suficientemente próximas, a interação entre elas se torna bem forte, fazendo a força de repulsão se sobressair às demais forças. Dessa forma, no modo contato o a ponta irá aproximar o máximo possível na amostra, fazendo com que literalmente ela fique em contato com a sua superfície.
- No modo não contato, a ponta não toca a amostra, ou seja, ela é posicionada de tal forma que a distância entre ela e a amostra seja de centenas de nanômetros. Como neste caso a ponta não está tão próxima da amostra, a força que predomina na interação é a de van der Waals. Neste modo, o cantiléver é colocado para oscilar conforme a sua frequência livre e à medida que a ponta varre a superfície da amostra, essa frequência vai se modificando devido a interação do conjunto ponta-amostra. Portanto, no modo não contato a imagem é gerada a partir da variação da frequência da oscilação do cantiléver.
- No modo semi-contato, a amostra é posicionada a uma distância nem tão próxima da amostra e nem tão distante dela, ou seja, ela fica numa distância um pouco maior do que a utilizada no modo contato e um pouco menor do que a utilizada no modo sem contato. Neste caso, o cantiléver também oscila na sua frequência de ressonância livre, porém, pelo fato da ponta está mais próxima da amostra, ela toca a superfície da amostra, atingindo regiões que no modo sem contato ela não atingia. Dessa forma, a força de interação que ocorre entre o conjunto ponta-amostra na grande maioria das vezes são forças de repulsão.

Neste trabalho, as imagens compreendem resultados de trabalhos anteriores, em que as imagens geradas foram obtidas a partir da varredura de 3 regiões distintas na amostra. Para cada ponto, foi feito imagens com os tamanhos de $(2,5 \times 2,5) \mu\text{m}^2$, $(5,0 \times 5,0) \mu\text{m}^2$ e $(7,5 \times 7,5) \mu\text{m}^2$, onde ambas apresentaram uma resolução de 512 pixels. No capítulo 4, as imagens apresentadas correspondem somente os resultados do tamanho $(5,0 \times 5,0) \mu\text{m}^2$.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica vibracional que busca obter informações sobre a composição molecular dos materiais a partir das suas propriedades vibracionais específicas.^{83,84} Esta técnica é fundamentada no espalhamento inelástico da luz que ocorre após incidir sobre o material. O físico indiano Chandrashekhara Venkata Raman⁸⁵ constatou que uma pequena parte da luz espalhada possui um comprimento de onda diferente do comprimento de onda da luz incidente e essa diferença existente entre os comprimentos de ondas, está diretamente relacionada com a composição química das moléculas envolvidas no espalhamento. Sendo assim, em homenagem a esta descoberta, este efeito ficou titulado de espalhamento Raman.

A onda eletromagnética é composta por dois campos oscilantes: o campo elétrico e o campo magnético. Quando esta onda é incide sobre um material, o campo elétrico interage com a nuvem eletrônica dos átomos do material, causando uma deformação, produzindo dipolos induzidos ou simplesmente perturbando os dipolos já existente. Logo, este efeito causa uma polarização do material. O campo elétrico e a polarização se relacionam da seguinte forma:

O campo elétrico oscilante pode ser definido como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (\text{eq. 3.6})$$

A polarização \vec{P} produzida por este campo elétrico oscilante pode ser expressa por:

$$\vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) = X(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \quad (\text{eq. 3.7})$$

Onde X é um tensor suscetibilidade elétrica de segunda ordem, que está relacionado com as propriedades de resposta de um sistema a um campo elétrico externo. Considerando o meio sob análise seja isotrópico, a suscetibilidade elétrica pode ser descrita com um escalar.

Em um semiconductor, os modos de vibração são quantizados em relação aos fônons, onde que deslocamento atômico $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ pode ser descrito através de ondas planas, conforme a seguinte expressão:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (\text{eq. 3.8})$$

Onde \vec{q} é o vetor de onda e ω_0 é a frequência de vibração da rede.

As vibrações atômicas podem ocasionar mudanças na suscetibilidade elétrica \mathcal{X} . Considerando que as frequências características que definem \mathcal{X} sejam significativamente maiores do que ω_0 , é possível afirmar a existência de uma relação entre \mathcal{X} e \vec{Q} . Esta consideração é conhecida com aproximação quasi-estática ou adiabática.⁸⁶ Geralmente, as

amplitudes dessas vibrações em temperatura ambiente são pequenas em comparação com a constante de rede. Logo, isso nos permite expandir \mathcal{X} em uma série de Taylor em relação a $\vec{Q}(\vec{r}, t)$, da seguinte forma:

$$X(\vec{k}_i, w_i, \vec{Q}) = X_0(\vec{k}_i, w_i) + \left(\frac{\partial X}{\partial \vec{Q}} \right)_{Q=0} \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \quad (\text{eq. 3.9})$$

O primeiro termo da eq. 3.9 corresponde à suscetibilidade elétrica sem a ocorrência de flutuações. O termo subsequente na equação retrata uma suscetibilidade oscilante provocada por uma onda de rede $\vec{Q}(\vec{r}, t)$. Substituindo a eq. 3.9 na eq. 3.7, podemos reescrever a polarização $\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ do sistema na presença de vibrações atômicas, na seguinte forma:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (\text{eq. 3.10})$$

O termo $\vec{P}_0(\vec{r}, t) = X_0(\vec{k}_i, w_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t)$ corresponde ao espalhamento Rayleigh, onde que a frequência da radiação incidente é igual a frequência da radiação espalhada. Já o termo $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial X}{\partial \vec{Q}} \right)_{Q=0} \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t)$ é uma polarização de induzida na onda por um fônon (ou outra flutuação similar). Podemos reescrever $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ como:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial X}{\partial \vec{Q}} \right)_{Q=0} \vec{Q}(\vec{q}, w_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - w_0 t) \times \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t) \quad (\text{eq. 3.11})$$

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial \vec{Q}} \right)_{Q=0} \vec{Q}(\vec{q}, w_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \times \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i + w_0)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i - w_0)t] \} \quad (\text{eq. 3.12})$$

Nessa forma, \vec{P}_{ind} é representada por duas ondas oscilantes, na qual o vetor de onda $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$ e frequência $w_S = (w_i - w_0)$ representa uma onda Stokes e o vetor de onda $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q})$ e frequência $w_{AS} = (w_i + w_0)$ representa a onda anti-Stokes. Sendo assim, a radiação emitida por essas duas ondas é denominada, respectivamente, espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes.

A frequência Raman ou deslocamento Raman (também conhecidos como deslocamentos Stokes e anti-Stokes) equivale à frequência do fônon, que pode ser determinada pela diferença entre a frequência do fóton incidente (w_i) e frequência do fóton espalhado (w_S).

Portanto, os espectros Raman são comumente representados por gráficos que mostram a intensidade da radiação dispersa em relação à frequência Raman. A Figura 3.10.a exibe de forma resumida todos esses fenômenos citados anteriormente.

Cada sinal Raman está relacionado com a mudança de energia vibracional das moléculas que compõem a amostra (Figura 3.10.b). Sendo assim, cada vibração molecular é única e, por isso, muitas das vezes o espectro Raman é designado como sendo a “impressão digital” do material.⁸⁷

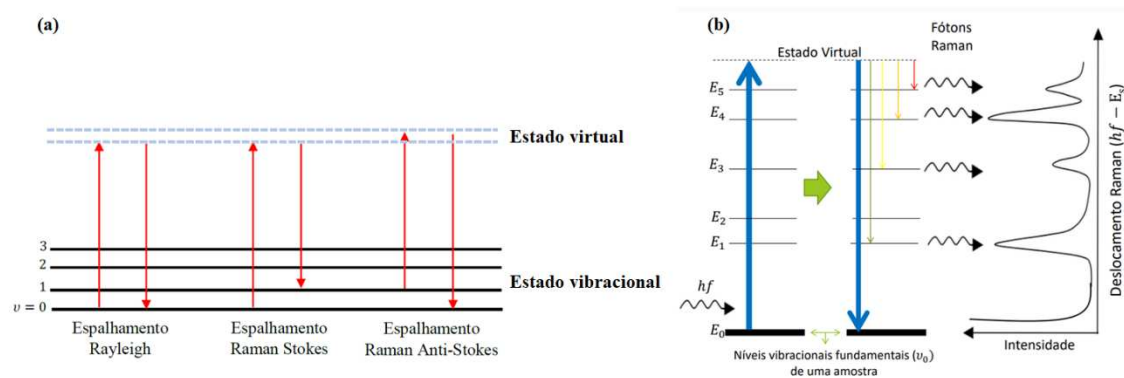


Figura 3.10: (a) Diagrama de Jablonski exibindo as transições entre os níveis de energia correspondendo os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Anti-Stokes. (b) Esquema representando o espalhamento Raman Stokes para uma amostra qualquer. Figura produzida pela própria autora.

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta analítica na qual possibilita realizar análises das amostras *in situ* e de maneira não destrutiva. Através dela podemos obter interpretação qualitativa e quantitativa dos resultados e identificar de forma simples cada amostra. O espectrômetro Raman é basicamente composto de: luz monocromática (laser), porta-amostra, fotodetector e o microcontrolador. Os lasers podem possuir diferentes comprimentos de ondas, onde os mais comuns utilizados são: argônio (514,4 nm), He/Ne (633 nm) e o de diodo (785 nm) e os métodos de coleta de espalhamento Raman podem ser: dispersivo ou transformada de Fourier. O tipo de laser e a forma de detecção será escolhida de acordo com cada tipo de amostra e equipamento. Logo, o princípio básico do mecanismo de funcionamento da espectroscopia Raman é ilustrado na Figura 3.11.⁸⁸

Resumidamente, este processo ocorre da seguinte forma: a luz monocromática é incidida sobre a amostra, que está posicionada sobre o porta-amostra, interage com ela e posteriormente é espalhada. O espalhamento da luz pode ser elástico (o fóton não sofre alteração na sua frequência) ou inelástico (o fóton sofre alteração na sua frequência). O fotodetector é posicionado no interior do equipamento de forma estratégica para coletar apenas a luz que foi espalhada inelasticamente. As informações coletadas pelo fotodetector e transmitidas ao microcontrolador (responsável por transformar a informação obtida da luz em dados

numéricos) conectado a um computador contendo um *software* que faz essas informações serem transformadas em espectros. Além disso, esses espectros também podem ser interpretados como forma de imagens.

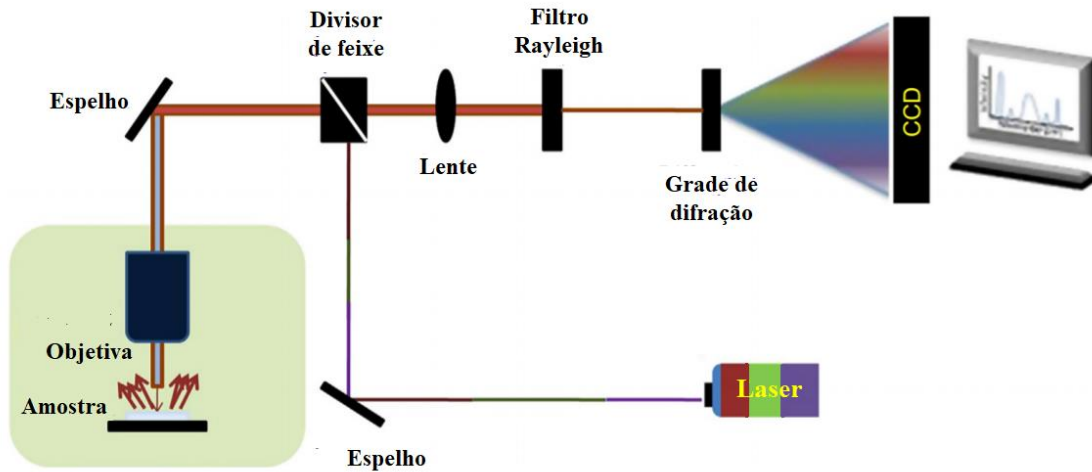


Figura 3.11: Ilustração de instrumentação desenvolvida para espectroscopia Raman. Figura retirada e adaptada de Minakshi *et al.*⁸⁸

Neste trabalho, utilizamos um Microscópio Raman confocal modelo inVia. Os resultados foram obtidos ao usar um laser com comprimento de onda de 514 nm, operando a uma potência de 0,7 mW (100%) e os espectros foram adquiridos com três acumulações de 120 segundos cada, utilizando o modo estendido. Esses parâmetros foram empregados em cinco regiões separadas e significativamente distantes uma das outras, a fim de assegurar uma maior precisão.

Difração de raio X (DRX)

A difração de raio X é uma poderosa ferramenta extensivamente utilizada para caracterizar identificar e determinar a estrutura cristalina que constituem os materiais.⁸⁹ Essa é uma técnica na qual a estrutura do material é determinada baseada na dispersão dos raios X espalhados pelo material. Em 1912, Max von Laue *et. al* verificou que a rede cristalina dos materiais poderiam ser determinadas a partir da difração, utilizando ondas de comprimentos análogos às ondas de raios X.⁹⁰ Essa rede cristalina se comportaria como uma rede de difração tridimensional, onde o espaçamento atômico da amostra poderia ser obtido a partir da interferência construtiva de raios X.^{90,91}

Os raios X são ondas de radiação eletromagnética geradas a partir da colisão de elétrons (altamente acelerados) contra um alvo e a partir desta colisão, esses elétrons são capturados e

focados sobre a amostra. Como o comprimento de onda de um raio-X é análogo à distância interatômica em um cristal, o efeito de interferência construtiva pode ser uma maneira para determinar a distância entre os átomos.

Em um cristal, os átomos são arranjados de forma periódica, produzindo planos distintos separados por uma distância (d) bem definida. Quando o material é exposto ao feixe de raios X, esses raios X são espalhados pelos átomos e, em ângulos bem específicos, o sinal emitido se torna bem intenso. Essa amplificação do sinal ocorre em razão da interferência construtiva das ondas emitidas, efeito que chamamos de difração.⁹² Para que ocorra a interferência construtiva, as ondas espalhadas devem estar alinhadas entre si. A Figura 12 ilustra de forma simplificada do conteúdo descrito anteriormente.

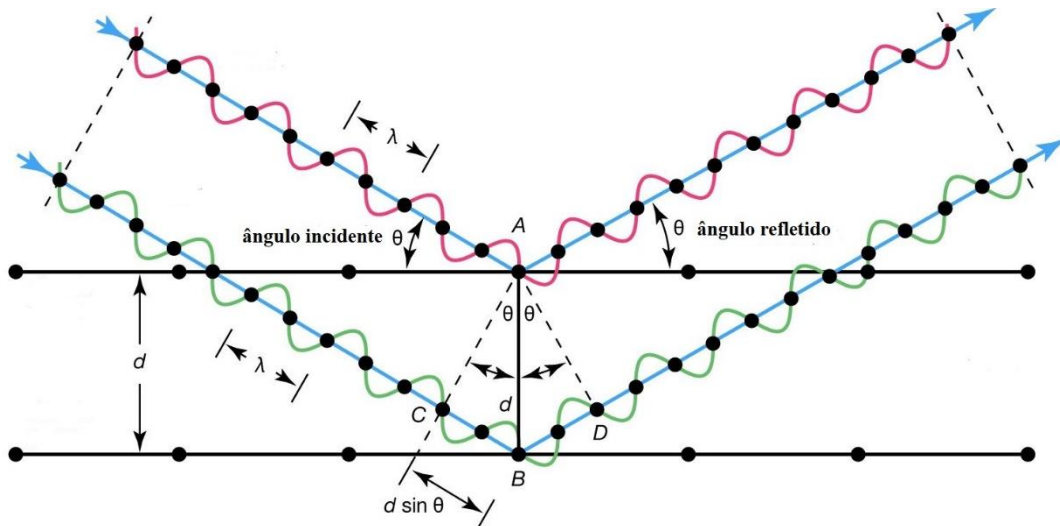


Figura 3.12: Representação esquemática do fenômeno de difração de raios X. Figura retirada e adaptada de Gregersen *et al.*⁹²

Sendo assim, para realizar as medidas, a fonte de raios X é fixada em uma posição e a amostra se movimenta em um ângulo θ em relação ao feixe, enquanto o detector se move em um ângulo 2θ para capturar o feixe espalhado pela amostra. Portanto, para ocorrer a interferência construtiva entre dois planos da rede cristalina, a condição deverá satisfazer a Lei de Bragg. Uma vez que a Lei de Bragg é satisfeita, o detector receberá uma quantidade maior de feixes, gerando picos com diferentes intensidades. Dessa forma, a evolução estrutural dos materiais pode ser analisada a partir da análise dos picos que surgem nos difratogramas.

Existem diferentes métodos analíticos que podem ser explorados para determinar os tamanhos do cristalito.⁹³ Um método simples e amplamente utilizado é o método de Scherrer, dada pela expressão:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. De Scherrer})$$

onde d é o tamanho do cristalito, k é o fator de forma com um valor de 0,9 (valor similar ao utilizado na literatura),^{93,94} λ é o comprimento de onda dos raios X, β é o alargamento da linha descrito pela largura total na metade do máximo (FWHM) altura do pico em radianos e θ é a metade do ângulo de Bragg (em radianos).

Neste trabalho, utilizamos um difratômetro de raios-X D8 Advance da Bruker, com uma radiação Cu-K α (1.54 Å), produzindo um feixe de raios-X com um comprimento de onda de $\lambda=0.154$ nm. Os resultados de DRX foram interpretados e analisados, mostrando a evolução da estrutura cristalográfica dos filmes de NiHCF ao longo do processo de variação do n° de ciclo. Além disso, através desses resultados e utilizando a equação de Scherrer, foi possível obter uma estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos de cada amostra que foi analisada. Os resultados obtidos são discutidos com mais detalhes no capítulo 4 desta tese.

Capítulo 4

Resultados e discussões

No presente capítulo, serão apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas experimentais utilizadas, juntamente com as discussões realizadas em relação a cada um desses resultados. Além disso, os resultados serão abordados de maneira detalhada, enfatizando a relevância que cada um deles teve no contexto da pesquisa.

Derivação do Níquel para a formação do NiHCF

O processo de eletrodeposição potencioestática foi utilizado para produzir o filme de níquel. Este filme foi produzido aplicando um potencial fixo de 1,5 V entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo por um tempo de 30 s. A Figura 4.1 ilustra a curva resultante deste processo e possui o mesmo formato do trabalho desenvolvido por Pasa *et al.*⁴¹ Sendo assim, sob essas condições produzimos filmes de níquel com uma espessura de aproximadamente 120 nm sobre um substrato de Si. Esse processo seguiu o mesmo padrão, resultando em filmes de níquel essencialmente homogêneos e com a mesma espessura, o que demonstra confiança em sua aplicação.

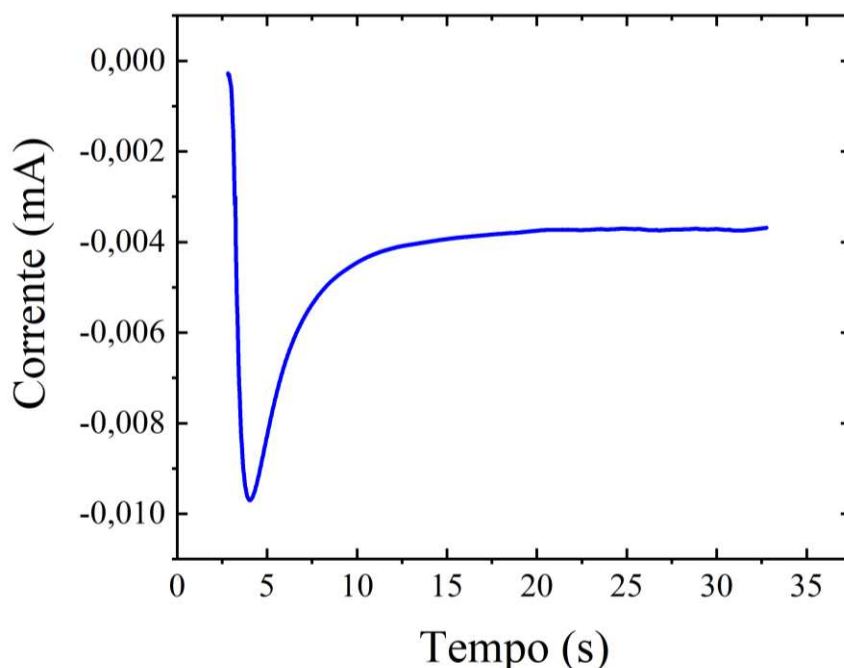


Figura 4.1: Curva característica da eletrodeposição potencioestática para a formação de um filme de Ni sobre substrato de Si.

Os filmes de NiHCF foram produzidos por meio da oxidação da camada de níquel na presença de hexacianoferratos por intermédio de ciclos de potenciais voltamétricos na presença de um eletrólito de potássio. Cada curva de voltametria cíclica possui picos redox reversíveis, onde que durante a varredura, as correntes anódicas compreendem a oxidação do Fe no filme ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) e as correntes catódicas estão relacionadas com a redução de Fe no filme ($\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$). As condições utilizadas foram: faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V vs. Ag/AgCl, com uma taxa de varredura de 50 mV/s. A Figura 4.2 e 4.3 apresentam alguns voltamogramas dos filmes produzidos com essas condições utilizando diferentes n° de ciclos.

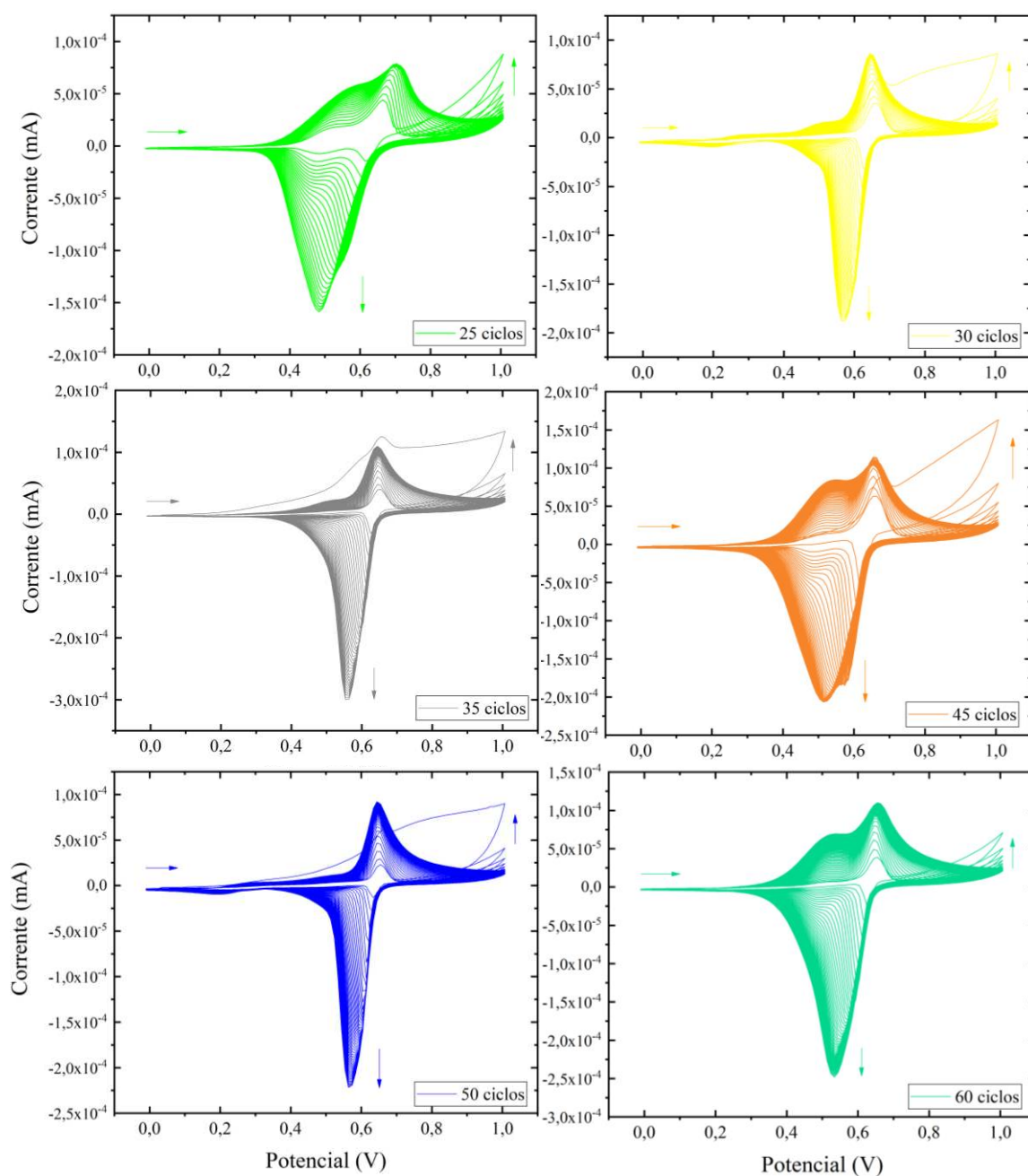


Figura 4.2: Voltamogramas correspondente aos filmes de 25, 30, 35, 45, 50 e 60 ciclos.

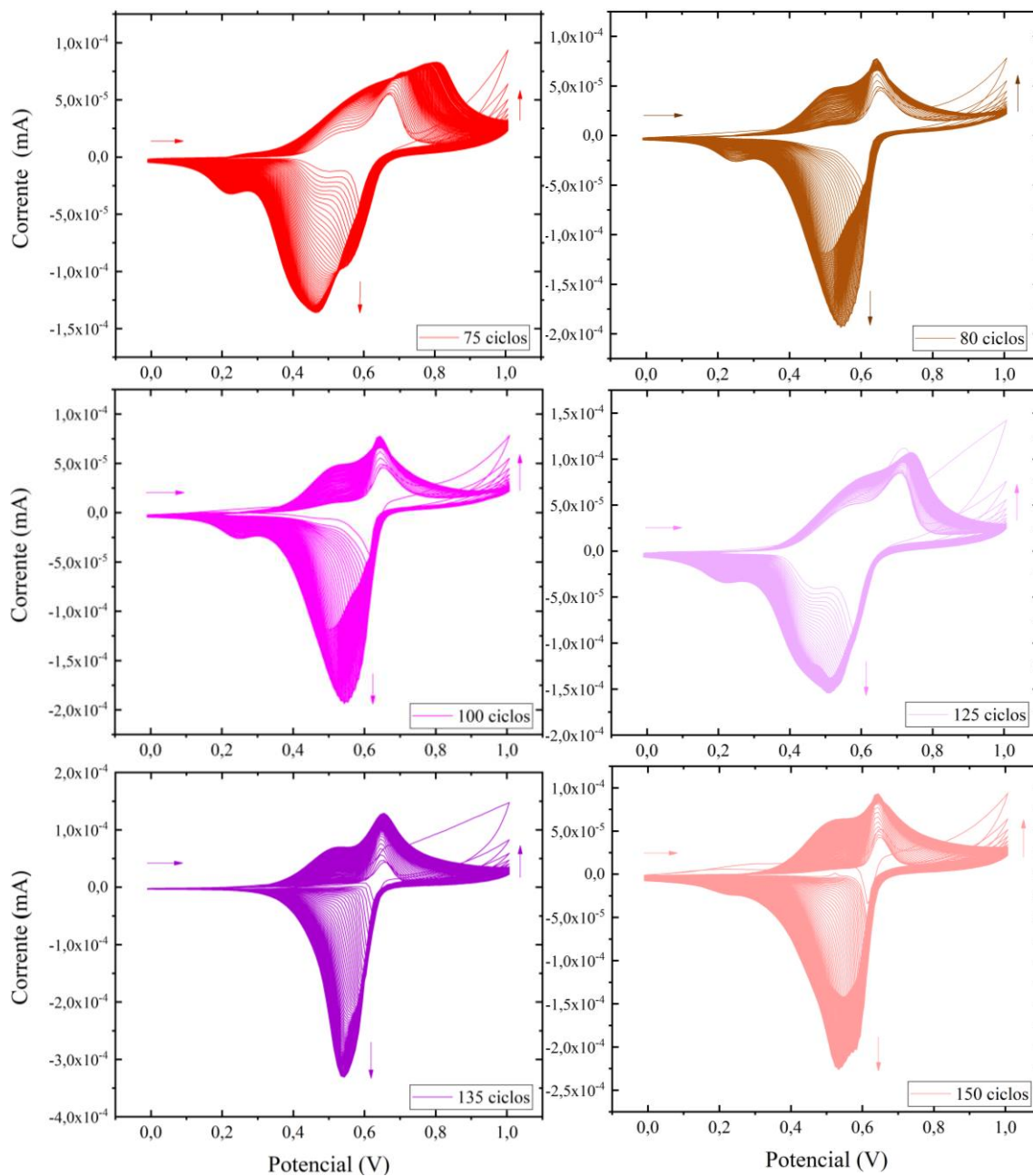


Figura 4.3: Voltamogramas correspondente aos filmes de 75, 80, 100, 125, 135 e 150 ciclos.

Conforme pode ser observado, em todos os voltamogramas aparecem 2 conjuntos de picos que foram atribuídos às formas $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ e $\text{KNi}_{1,5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. De acordo com Zamponi *et al.*³⁴ o conjunto de picos próximos dos potenciais mais positivo (0,6 – 0,7 V) são frequentemente atribuídos a $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]/\text{KNi}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, que são ricos em K^+ e a proporção de Ni para Fe é aproximadamente 1 e o conjunto de picos próximos dos potenciais de 0,4-0,5 V é frequentemente atribuída a $\text{KNi}_{1,5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]/\text{Ni}_{1,5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, que são empobrecidas de K^+ e a proporção de Ni para Fe é de aproximadamente 1,5 (fases ricas em níquel). A Figura 4.4 ilustra esses dois conjuntos de picos.

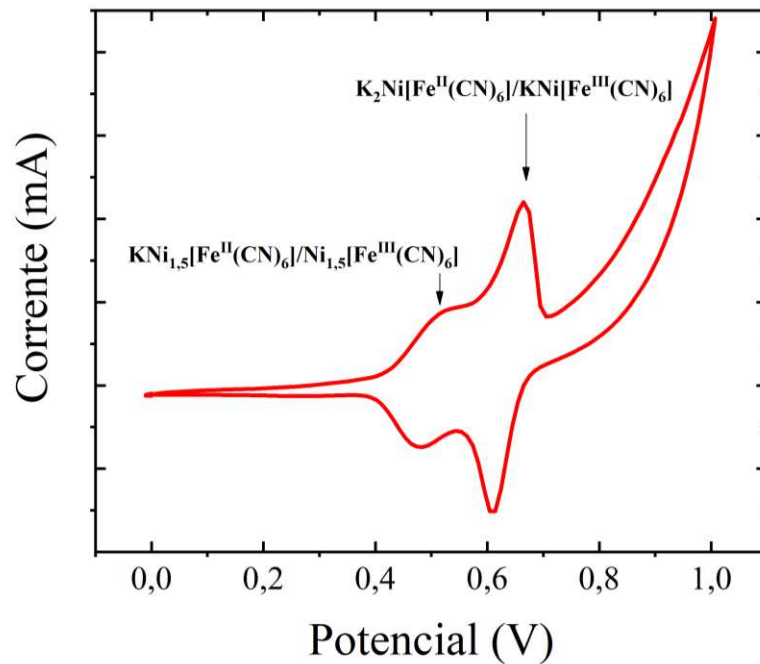


Figura 4.4: Voltamograma correspondente a 1 ciclo.

Conforme podemos observar no voltamograma acima, os picos voltamétricos que surgem no potencial de 0,6-0,7 V são frequentemente mais bem definidos e mais afinados do que os picos voltamétricos que surgem nos potenciais de 0,4-0,5 V. A origem do aparecimento de um pico bem definido e estreito (característico da formação do $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) pode ser em razão à única fase rica em K^+ . Enquanto a origem dos picos mais largos (característicos da formação $\text{KNi}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) pode ser em virtude da existência de misturas de fases, nas quais as quantidades estequiométricas de níquel variam em aproximadamente 1,5.

Além dos dois conjuntos de picos presentes nos voltamogramas, foi observado também um aumento das correntes anódicas e catódicas, acompanhado de uma variação no potencial redox. Este fato, está relacionado com o crescimento/formação do filme de NiHCF devido o ciclo repetitivo de potencial.⁹⁵ A cada ciclo, ocorre a formação do NiHCF no eletrodo e, à medida que o n° de ciclos vai aumentando, o filme formado na superfície cria uma resistência no sistema, fazendo com que a corrente que passa através do sistema tenha um valor maior e o potencial redox tenha um valor menor. Portanto, cada um dos filmes de NiHCF possui uma particularidade de crescimento, que vai estar relacionada com o n° de ciclos aplicado.

Sendo assim, para caracterizar os filmes de NiHCF estruturalmente, morfologicamente e magneticamente utilizamos diferentes técnicas, nas quais serão discutidos a seguir.

Espectroscopia Raman

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi usada para obter os modos vibracionais e determinar o comportamento dos filmes finos de NiHCF na presença de um cátion alcalino K^+ de acordo com o n° de ciclos. Os íons hexacianoferrato (II) e (III) possuem simetria O_h , que gera três vibrações fundamentais de alongamento C-N: $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_{1g})$ e $\nu_6(f_{1u})$, das quais a $\nu_1(A_{1g})$ e $\nu_2(E_{1g})$ são Raman ativos enquanto $\nu_6(f_{1u})$ é infravermelho ativo.⁹⁶

O azul da Prússia possui uma estrutura na qual o Fe^{II} está ligado ao Fe^{III} através de pontes de ciano e análogo a ele, temos o hexacianoferrato de níquel, que possui uma estrutura em que o Fe está ligado ao Ni através de pontes de ciano. Dessa forma, a primeira etapa dos nossos estudos ficou concentrada na identificação e atribuição de cada banda Raman do NiHCF. Foi feita uma análise em toda faixa espectral do equipamento e, apenas na região compreendida entre 2060 e 2200 cm^{-1} apresentou duas bandas. Essas bandas são características de PB/PBA e ocorrem devido às vibrações de estiramento da ligação $C\equiv N$.^[97,98,3,99] Neste caso, o grupo cianeto está coordenado aos íons de ferro com diferentes estados de oxidação (Fe^{II} e Fe^{III}) e a frequência do modo de estiramento vibracional CN - $\nu(CN)$ depende do estado de oxidação do cátion metálico coordenado ao cianeto.¹⁰⁰

A Figura 4.5 mostra alguns espectros Raman dos filmes de NiHCF registrados em condições experimentais semelhantes. Lembrando que todos os filmes de NiHCF produzidos nesta tese foram sujeitos às mesmas condições experimentais. A segunda etapa dos nossos estudos ficou concentrada na compreensão do processo de formação dessas bandas. O grupo ciano coordenado com os íons de ferro apresenta diferentes $\nu(CN)$ na extensão da faixa analisada. Sendo assim, para compreender a formação das bandas, elas foram decompostas utilizando multi-Lorentzianas, conforme observado na Figura 4.6. Para cada um dos resultados foi feito um estudo para determinar e identificar cada pico.

Em geral, todos os espectros Raman dos filmes de NiHCF são bem semelhantes. Os picos centrados em 2108 e 2160 cm^{-1} são características do Azul da Prússia (PB).^[98,99,101] Os picos centrados em 2083 cm^{-1} e 2135 cm^{-1} podem ser atribuídos à adsorção de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (íons remanescentes que participaram da formação do NiHCF).^{102,103,104]} Os picos centrados em 2099 cm^{-1} e 2142 cm^{-1} estão associados ao grupo cianeto coordenado com Fe^{II} , enquanto o pico centrado em torno de 2173 cm^{-1} está associado ao grupo cianeto coordenado com Fe^{III} .¹⁰⁵ Logo, os picos na região analisada podem ser associados com as propriedades eletrônicas do material.⁹⁹

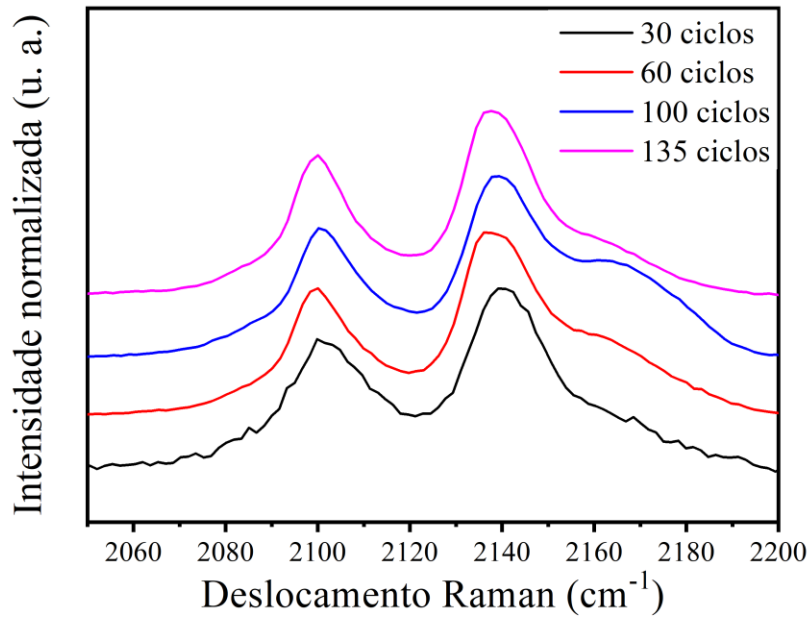


Figura 4.6: Espectro Raman do NiHCF com 30, 60, 100 e 135 ciclos.

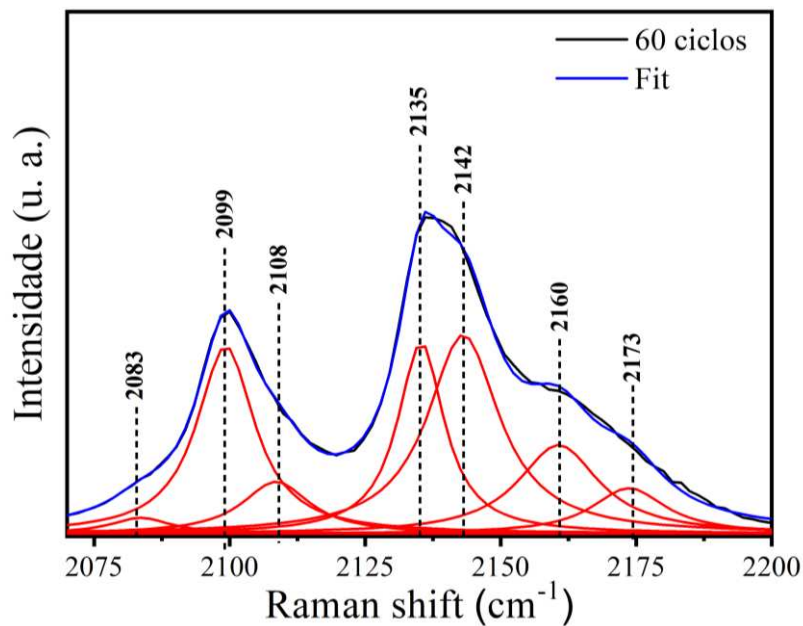


Figura 4.5: Espectro Raman decomposto em multi-Lorentzianas.

Analisando com mais detalhes os resultados (Figura 4.7.a) para a posição do pico em função do n° de ciclos, observamos que o pico centrado em 2100 cm^{-1} está sofrendo um deslocamento para menores n° de onda (Figura 4.7.b) e concomitantemente sua largura à meia altura está sofrendo uma redução (que representa o afinamento desse pico) à medida que o n° de ciclos dos filmes vai aumentando.

Por se tratar de um pico relevante no processo de formação de uma das bandas, começamos investigar qual(is) fator(es) estaria(m) relacionado(s) com essas mudanças.

Conforme relatado na literatura, as mudanças observadas podem ser associadas às tensões superficiais que surgem nos filmes no decorrer do processo de crescimento e pode levar a sua deformação.^{97,106} O aumento do n° de ciclos implica um aumento da tensão superficial. A Figura 4.7.c e 4.7.d mostra que tanto a posição quanto a largura total na metade do máximo (*full width at half maximum*-FWHM) sofrem uma variação até 50 ciclos e após este n° de ciclos essas propriedades não variam significativamente, ou seja, elas passam a ter um valor basicamente constante em relação ao n° de ciclos. Sendo assim, temos que a tensão surge na superfície dos filmes de NiHCF conforme alteramos o n° de ciclos e ela vai se tornando mais considerável à medida que o n° de ciclos vai aumentando. A partir de 50 ciclos, a deformação nos filmes se torna mais evidente, mostrando que as tensões é um efeito que acontece durante o processo de crescimento.

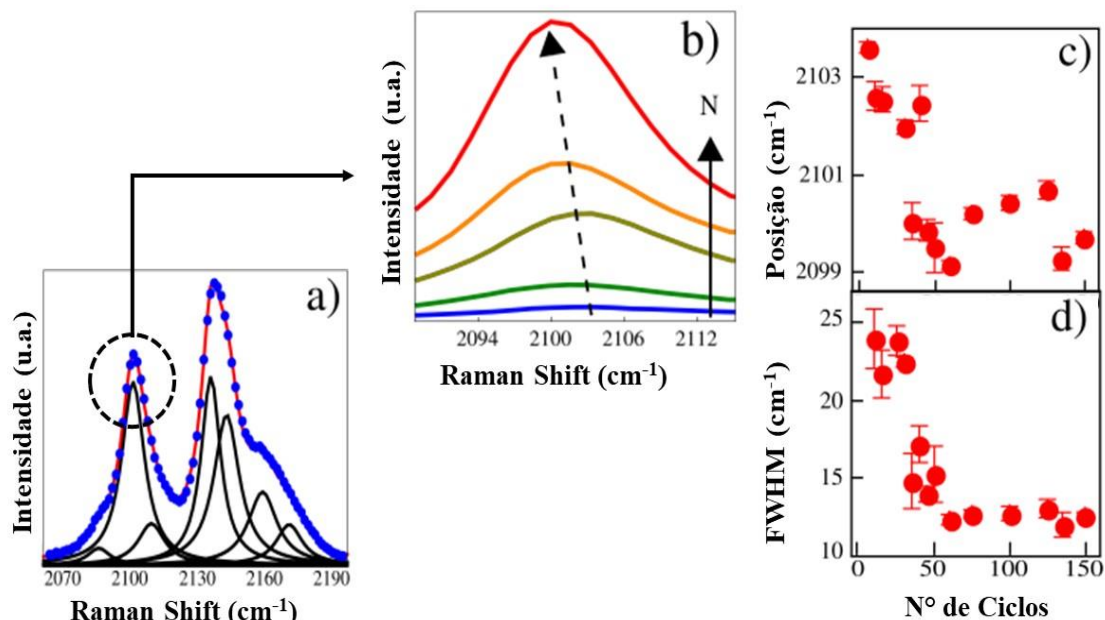


Figura 4.7: a) Espectro Raman do NiHCF. b) Red Shift do NiHCF para o pico centrado em 2100 cm^{-1} . c) Gráfico da Posição do pico centrado em 2100 cm^{-1} em função do número de ciclos. d) Largura à meia altura do pico centrado em 2100 cm^{-1} em função do número de ciclos.

Difração de Raios-X

A difração de raios X foi utilizada para analisar a evolução estrutural cristalográfica dos filmes de NiHCF durante o processo de mudança do n° de ciclos. Como podemos observar no difratograma da Figura 4.8, o filme de níquel (0 ciclos) possui 3 picos inalteráveis, que correspondem aos planos cristalográficos (111), (200) e (220).¹⁰⁷ Os picos referentes à estrutura

crystalina do NiHCF correspondem aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (400) e correspondem a formação de NiCHF com a estrutura cúbica [JCPDS n° 42-1467].^{7,108,6}

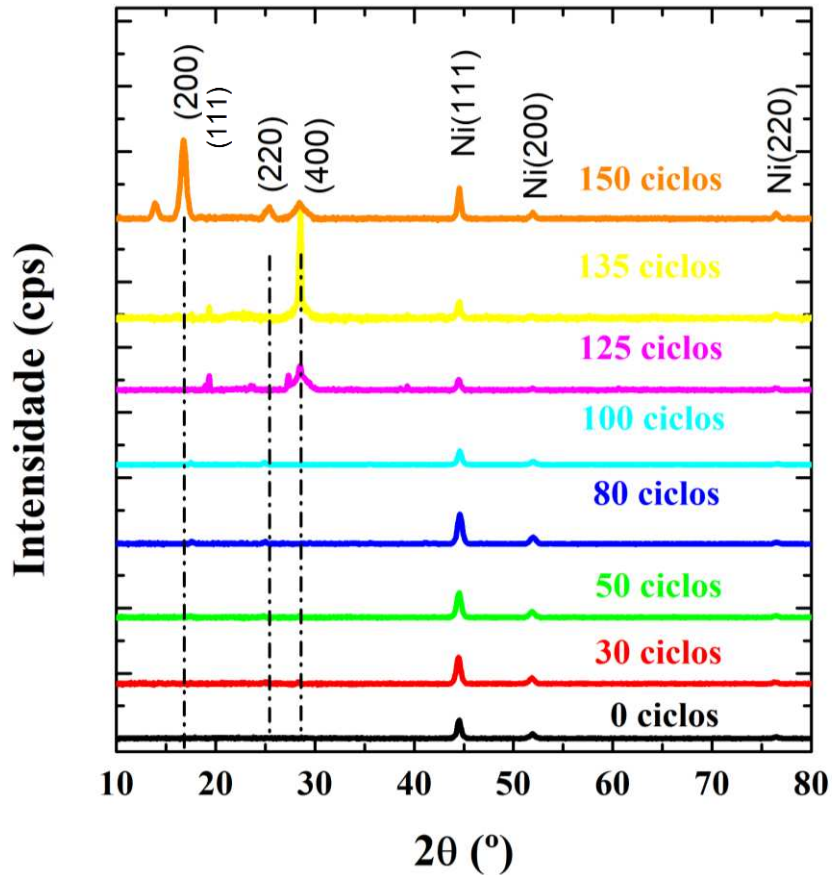


Figura 4.8: Difratogramas correspondentes aos filmes de Ni e NiHCF de 30, 50, 80, 100, 125, 135 e 150 ciclos.

O surgimento do pico (111) é referente à formação de NiHCF mista (solúvel e insolúvel, que corresponde ao NiHCF “rico” e “pobre”, respectivamente, em íons de K^+).¹⁰⁸ Por conta da limitação da técnica de DRX, não conseguimos obter informações cristalográficas referente ao NiHCF para os filmes com n° de ciclos inferior à 80.

A deformação da rede pode ser estudada a partir dos resultados obtidos do DRX. As deformações planas relacionadas aos materiais nanocristalinos podem ocorrer de dois tipos. O primeiro tipo está associado a um tipo de deformação que ocorre por toda extensão da rede e é marcada pela mudança na posição dos picos de DRX e o segundo tipo é associado aos efeitos de “microtensão” ou “tensão de rede localizada”, que ocorrem devido à existência de defeitos do tipo buracos ou núcleos de buracos na rede, excessos nos limites de grãos (átomos em posições distorcidas/sobrepostos), etc., e é identificada pelo alargamento dos picos de DRX.⁹³

Portanto, a partir dos difratogramas é possível conhecer a qualidade de cada uma das amostras. A Figura 4.9 mostra os difratogramas dos filmes de NiHCF, com diferentes n° de ciclos.

Foi observado que à medida que o n° de ciclos aumenta, os picos estão sofrendo mudanças tanto na sua posição quanto na largura à meia altura do pico. Esta mudança na posição do pico pode identificar mudanças na estrutura cristalográfica dos filmes. O alargamento do pico DRX pode ocorrer devido às mudanças no tamanho do cristalito bem como pela microdeformação.

O tamanho médio do nanocristalito foi estimado com base na equação de Scherrer.¹⁰⁹ Apesar desta equação omitir os chamados efeitos instrumentais e de microdeformação, ela ainda pode ser uma boa ferramenta para estimar um valor aproximado para o nanocristalito. Assim, os resultados obtidos a partir da caracterização de DRX e os respectivos valores estimados para o tamanho do nanocristalito de NiHCF são apresentados na Figura 4.9.

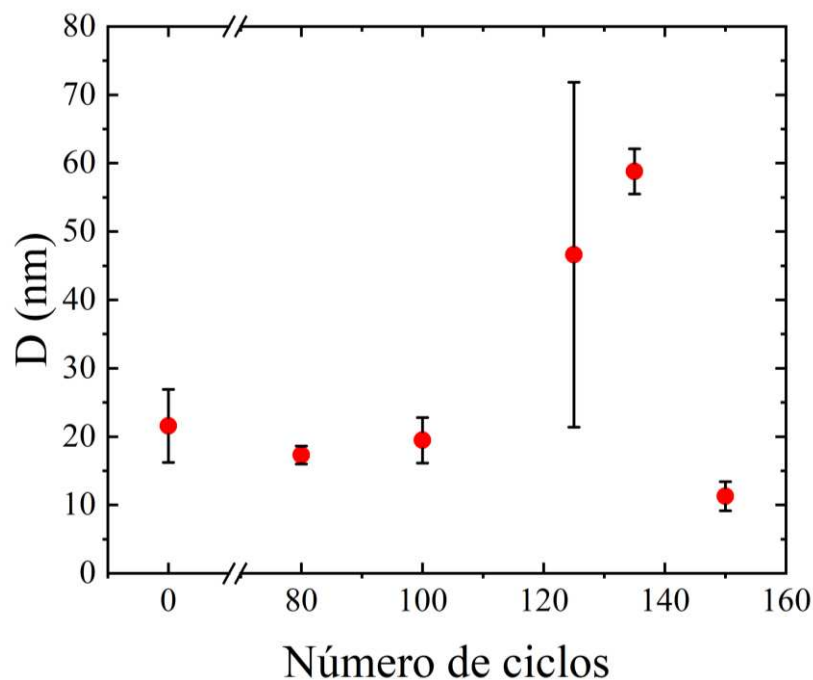


Figura 4.9: Tamanho médio do nanocristalito determinado a partir da eq. Scherrer.

O alargamento/afinamento do pico do NiHCF pode ocorrer por influência do tamanho do nanocristalito e pela microdeformação, onde que a distinção da contribuição de um e de outro pode ser através de diferentes métodos analíticos.⁸⁹ Porém, neste trabalho não foi feito nenhum estudo para fazer este tipo de distinção. Sendo assim, os resultados do tamanho do nanocristalito apresentados na são valores aparentes, mas que nos fornece uma informação do tamanho aproximado dos nanocristalitos dos nossos filmes de NiHCF. Além disso, observamos que os tamanhos dos nanocristalitos de NiHCF determinado neste trabalho estão próximo aos valores obtidos em outros trabalhos na literatura.^{108,110,19}

Concluimos a partir dos resultados de DRX que as deformações que estão ocorrendo na rede cristalina dos filmes de NiHCF estão relacionadas às microtensões (já constatado através dos resultados de Raman) e pelas mudanças no tamanho do nanocristalito.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada para obter imagens superficiais de materiais. A Figura 4.10 mostra algumas imagens obtidas dos filmes de níquel e NiHCF. O filme de níquel (0 ciclos) apresenta grãos aglomerados, com formas bem definidas e de tamanhos semelhantes. A imagem obtida para o filme de NiHCF-10 C exibe uma imagem semelhante ao do filme de níquel. Já as imagens dos filmes de NiHCF-50 C e 100 C mostraram uma mudança considerável em comparação às imagens dos filmes anteriores. Estes filmes apresentam grãos mais aglomerados do que os anteriores, eclosão de trincas e distorções em várias regiões da superfície.

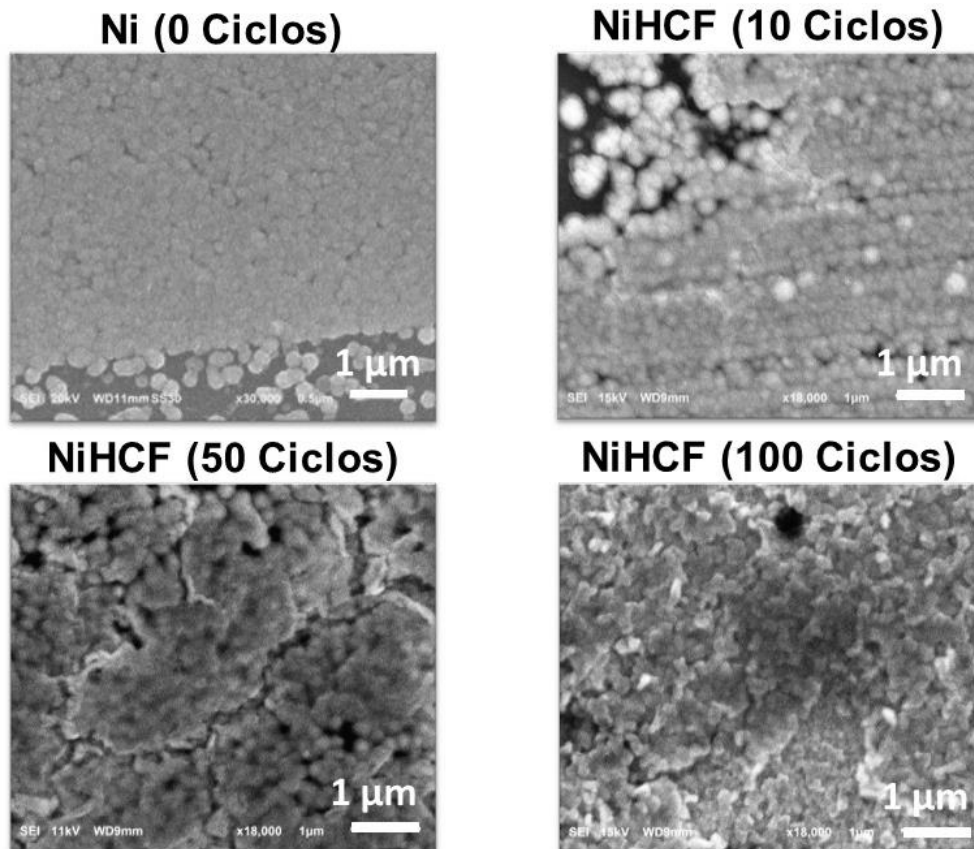


Figura 4.10: Imagens adquiridas via MEV para o filme de Ni (0 ciclos) e os filmes de NiHCF formados com 10, 50 e 100 ciclos. Figura retirada e adaptada da dissertação de Victória de Assis.⁶⁷

Relacionamos a formação de trincas na superfície com os efeitos de microtensões presentes durante o processo de formação dos filmes. Essas trincas proporcionam o acesso à camada de níquel, permitindo a formação de mais NiHCF e gerando maior aglomeração entre os grãos. Além disso, considerando a capacidade do NiHCF de inserir cátions alcalinos em sua estrutura, é possível supor que as distorções geométricas e outras mudanças estruturais observadas no PBs sejam provavelmente resultado da reorganização da rede de água e/ou migração de íons dentro da estrutura, seja em sítios tetraédricos ou em vacâncias de ferro.

Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica que foi utilizada para estudar a morfologia da superfície dos filmes produzidos. A partir das imagens morfológicas é possível realizar análises qualitativa e quantitativa a respeito da superfície. A Figura 4.11 e 4.12 mostra os resultados obtidos para diferentes filmes.

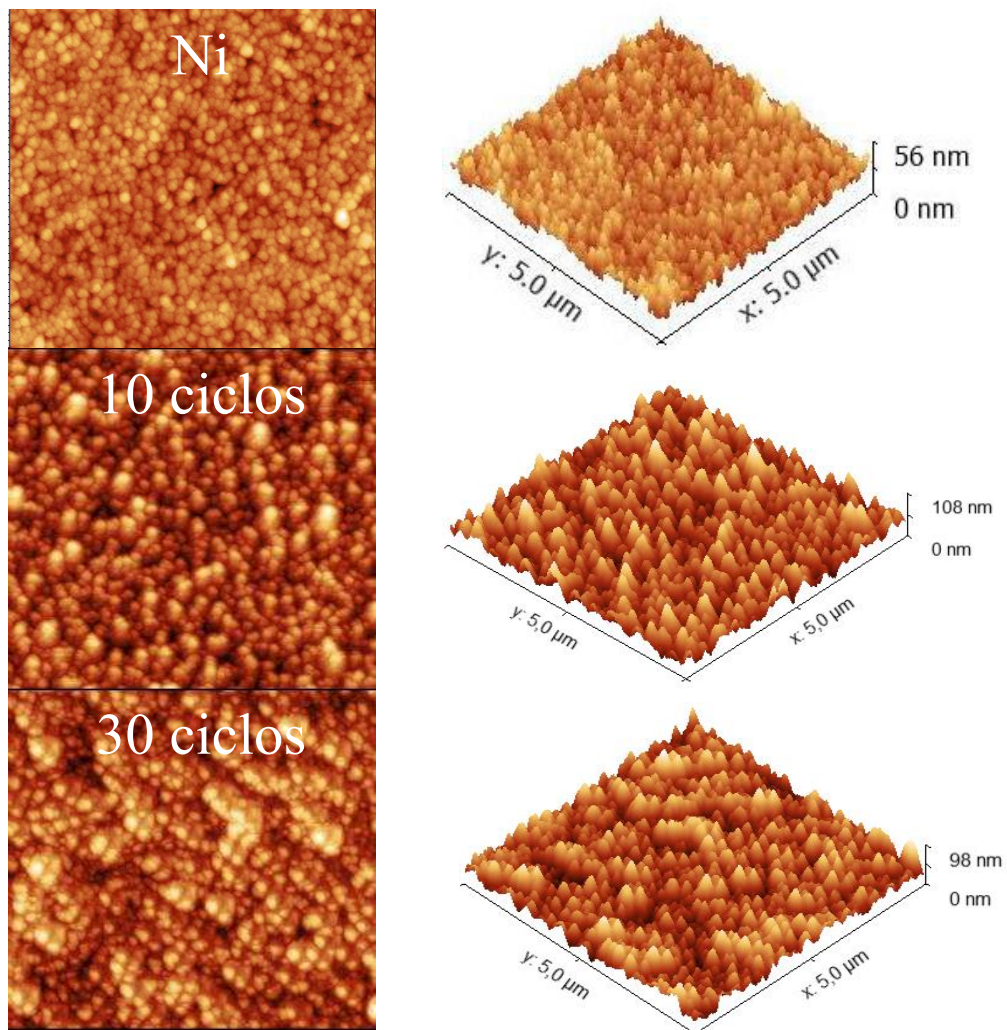


Figura 4.11: Imagens da superfície dos filmes de Ni e NiHCF com 10 e 30, 40 obtidas pelo AFM.

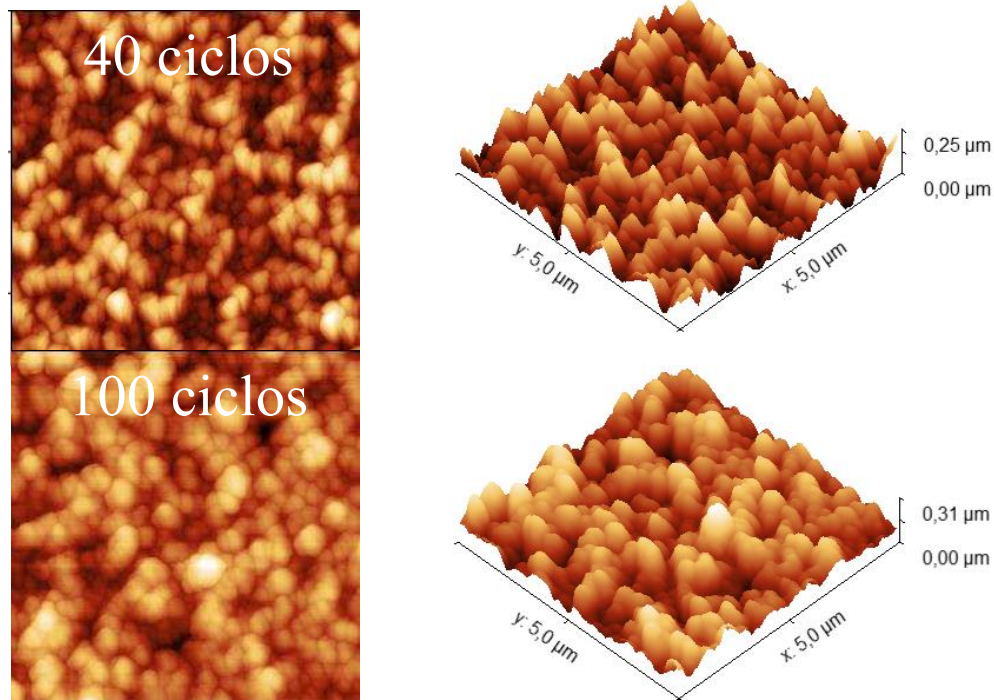


Figura 4.12: Imagens da superfície dos filmes de NiHCF com 40 e 100 ciclos, obtidas pelo AFM.

As imagens revelam claramente uma alteração significativa na morfologia superficial das amostras à medida que o número de ciclos aumenta. A imagem do filme de níquel apresenta grãos compactos, arredondados e uniformes em tamanho. Na imagem do filme de NiHCF-10 ciclos, são visíveis regiões com diferentes tamanhos de grãos e formações de ilhas, indicando a formação de NiHCF. A imagem do filme de NiHCF-50 ciclos mostra uma morfologia com grãos mais compactos e uma superfície com uma maior presença de NiHCF em comparação com o filme anterior. Por fim, a imagem do filme de NiHCF-100 ciclos exibe uma morfologia superficial com grãos ainda mais compactos e menores do que os anteriores, além de apresentar uma superfície praticamente formada por NiHCF, indicando a formação de um filme composto integralmente por NiHCF.

Além da análise qualitativa, também conduzimos uma análise quantitativa dos filmes para determinar sua rugosidade, a qual será discutida posteriormente.

Rugosidade

A rugosidade superficial pode ser entendida como sendo “textura” de uma superfície. Existem diferentes técnicas para obter a rugosidade superficial.^[111] Neste trabalho, a rugosidade superficial dos filmes de NiHCF foi obtida quantitativamente pela Função Correlação Altura-Altura. Por definição, essa função pode ser escrita como:

$$H(r) = \langle [h(x_2, y_2) - h(x_1, y_1)]^2 \rangle \quad (\text{eq. 4.1})$$

onde x_1 e x_2 representam dois pontos quaisquer sobre a superfície separados por uma distância r , e y_1 e y_2 representam suas respectivas alturas. Sendo assim, essa função estima um grau de similaridade para alturas da superfície, para dois pontos distintos.¹¹²

Fenomenologicamente, o HHCF pode ser interpretado por:

$$H(r) = 2w^2 \left[1 - e^{-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha}} \right] \quad (\text{eq. 4.2})$$

onde w é a rugosidade média quadrática da superfície, α é o parâmetro de Hurst (utilizado para medir as rugosidades de curto alcance) e ξ é o comprimento de correlação. A partir dessa função, podemos obter equações para 2 condições:

- I. Para um r muito pequeno, ou seja, quando r é muito menor do que o comprimento de correlação. E a eq. 4.2 é reduzida para:

$$H(r) = 2w^2 \left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha} \quad (\text{eq. 4.3})$$

- II. Para um r muito grande, ou seja, quando r é muito maior que o comprimento de correlação, essa equação é reduzida para seguinte expressão:

$$H(r) = 2w^2 \quad (\text{eq. 4.4})$$

Logo, a rugosidade média quadrática pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$w = \sqrt{\frac{H(r)}{2}} \quad (\text{eq. 4.5})$$

As funções de correlação dos filmes podem ser geradas com o auxílio de um programa chamado *gwyddion* e, um dos resultados obtidos está ilustrado na Figura 4.13.

Sendo assim, a rugosidade dos filmes de NiHCF pode ser obtida a partir do valor da função correlação correspondente ao limite entre a região linear e a região de saturação. Sendo assim, utilizando a eq. 4.5, foi possível determinar o valor da rugosidade média quadrática para cada filmes. A Figura 4.14 apresenta os resultados da rugosidade dos filmes de NiHCF em função do n° de ciclos utilizando o método da função correlação e também utilizando os valores gerados a partir das análises feitas no programa *gwyddion*.

A rugosidade dos filmes inferiores a 50 ciclos aumenta conforme o n° de ciclos aumenta. Após 50 ciclos, observamos que a rugosidade varia de forma mais moderada. Os resultados de Raman e DRX mostraram que as deformações estão ocorrendo demasiadamente até 50 ciclos e após este valor elas ocorrem mais moderadamente. Da mesma forma está ocorrendo com a

rugosidade superficial dos filmes. Portanto, determinamos que a rugosidade está diretamente relacionada às deformações dos filmes.

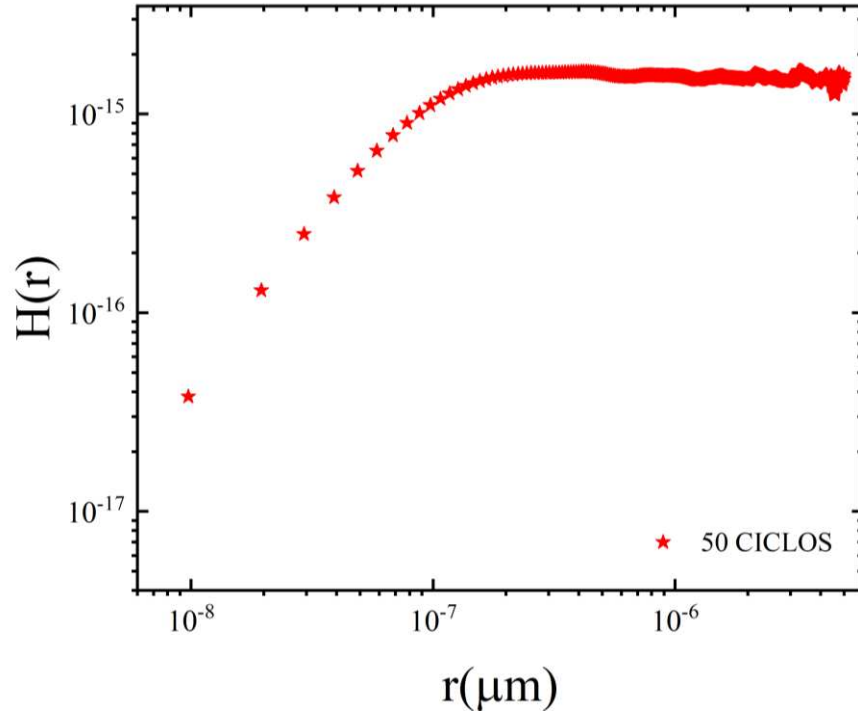


Figura 4.13: Função de correlação altura- altura em função do comprimento obtidas via AFM.

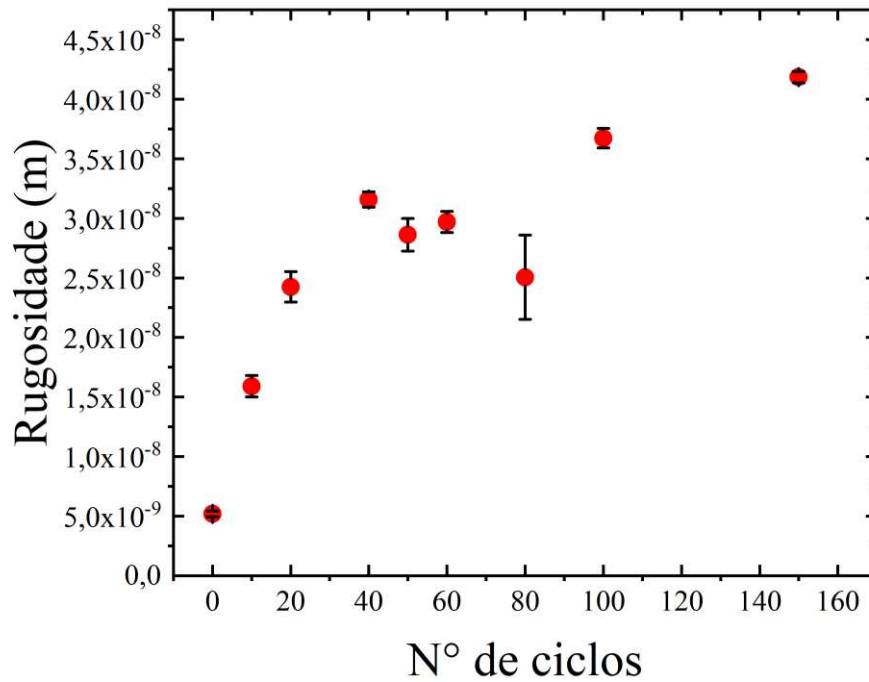


Figura 4.14: Gráfico resultante da rugosidade superficial dos filmes de NiHCF em função do número de ciclos.

Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas das amostras foram investigadas utilizando um magnetômetro de amostras vibrantes (VSM – *Vibrating Source Magnetic*). Para realizar essas medidas, as amostras são submetidas à ação de um campo magnético externo, que é aplicado paralelamente e perpendicularmente à sua superfície. As amostras se tornam magnetizadas e em contrapartida geram um campo induzido, que é registrado pelo sensor.

Essas medidas foram feitas para filmes de níquel e filmes de NiHCF com 50 e 100 ciclos e os resultados estão apresentados na Figura 4.15. Como é possível observar, para o campo magnético aplicado paralelamente ao plano das amostras, as curvas de histerese possuem baixo valor de campo de saturação e baixa coercividade. Para o campo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra, observamos um efeito diferente, os filmes possuem campo de saturação e coercitivos mais elevados. Isso indica, que a direção de magnetização preferencial dos filmes (eixo fácil de magnetização) é paralela ao plano da amostra.

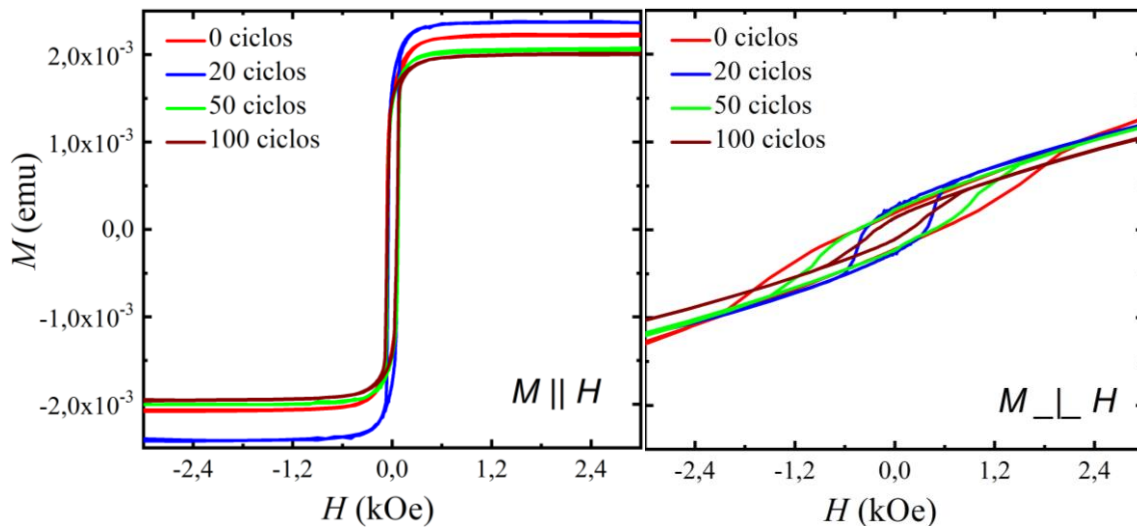


Figura 4.15: Medidas magnéticas para os filmes de Ni e NiHCF com 50 e 100 ciclos, com um campo aplicado a) paralelamente ao plano da amostra e b) perpendicularmente ao plano da amostra.

Outro fato observado, é que em ambas as curvas de histerese sofre uma diminuição magnetização de saturação conforme o nº de ciclos muda. Esse comportamento é esperado, pois a magnetização de saturação no nosso caso está diretamente relacionada com a camada de níquel. Isto é, a camada de NiHCF influencia pouco com as propriedades magnética. Portanto, a derivação da camada de níquel corresponde a uma diminuição da mesma e, assim, o aumento do nº de ciclos corresponde a uma diminuição no filme de níquel e por esta razão ocorre a diminuição no valor na magnetização de saturação.

Medidas de carga/descarga

O armazenamento de energia dos filmes de NiHCF foram obtidos através de medidas de carga/descarga galvanostática. O processo de carga é definido pela a desintercalação dos íons de K^+ , onde os íons de Fe^{II} serão oxidados tornando-se Fe^{III} e o processo de descarga é estabelecido pela intercalação dos íons de K^+ na estrutura, onde os íons Fe^{III} são reduzidos tornando-se Fe^{II} .¹¹³ O armazenamento de energia acontece porque a estrutura cúbica do NiHCF possibilita a introdução de metais alcalinos na sua rede, viabilizando uma troca iônica rápida. Além disso, os íons ao serem introduzidos na sua rede causa uma mudança irrelevante na sua estrutura, o que acaba possibilitando a aplicação de uma maior quantidade de números de ciclos.³¹

As medidas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica (conforme já descrito no Capítulo 3) porém, dessa vez utilizamos um eletrólito composto com KNO_3 , diluído em água destilada e deionizada com uma concentração de 3 M. Nesse processo, é aplicada uma corrente constante e o potencial gerado entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo desde um valor inicial V_i até um valor final V_f (potencial de saturação). O potencial é determinado de acordo com a capacidade de cada filme. Por exemplo, para o filme de 50 ciclos o potencial de saturação é 1,12 V, enquanto isso, o potencial de saturação do filme de 135 ciclos é de 0,90 V. Esse potencial de saturação está relacionado com a capacidade máxima que cada filme consegue armazenar energia. A Figura 4.16 apresenta dois tipos de resultados que podem ser obtidos do processo de carga/descarga.

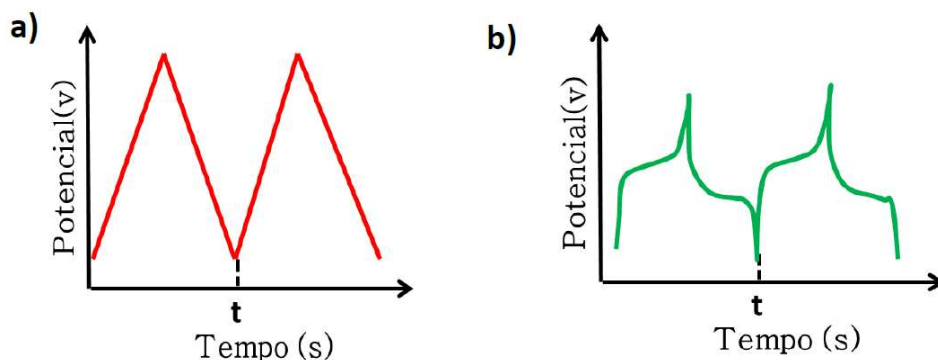


Figura 4.16: Gráfico de carga/descarga para eletrodo se comportando como a) capacitor e b) bateria. Figura retirada e adaptada da dissertação de Victória de Assis.⁶⁷

A Figura 4.16.a exibe uma relação linear entre o potencial e o tempo. Este resultado se refere ao processo de carga/descarga de um capacitor, onde o armazenamento de energia deste dispositivo advém do acúmulo de carga da dupla camada elétrica localizada na interface

eletrólito/eletrodo, em que as cargas localizadas no lado do eletrodo possuem polaridade contrária às cargas localizadas no lado do eletrólito, portanto, as curvas de carga/descarga são simétricas. A Figura 4.16.b mostra o resultado para processos faradaicos, que são comportamentos característicos de uma bateria.

Os resultados obtidos no processo de carga/descarga demonstraram que o NiHCF pode ser um material viável para o armazenamento de energia. Uma vez que a energia é armazenada através das reações de oxidação e redução que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, nem todas essas reações são reversíveis. Portanto, a energia de descarga corresponde à quantidade efetivamente armazenada no eletrodo. Assim, é por meio das curvas de descarga que poderemos determinar a energia armazenada em cada um dos filmes de NiHCF. A Figura 4.17 ilustra as curvas de descarga correspondentes aos filmes de NiHCF com diferentes números de ciclos.

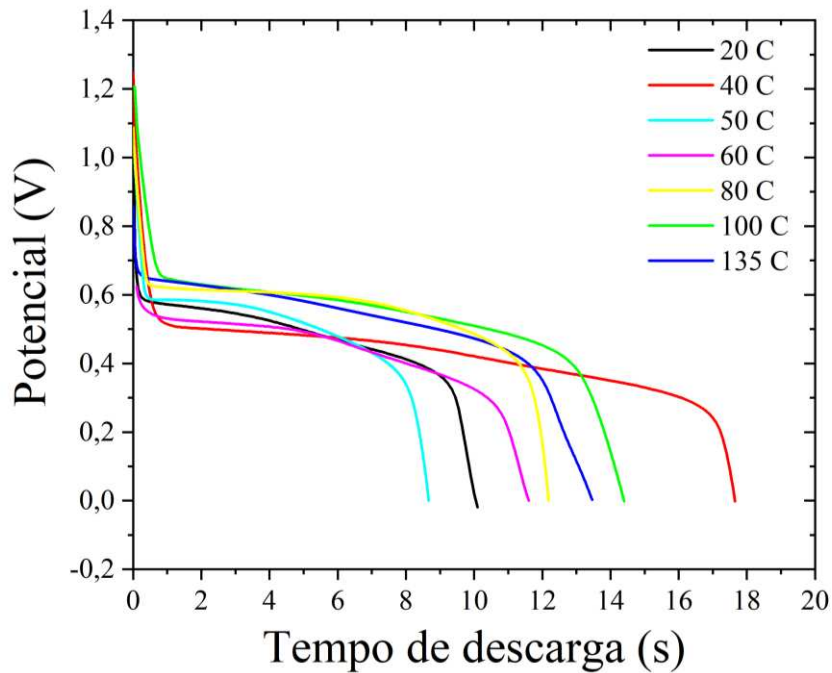


Figura 4.17: curva de descarga dos filmes de NiHCF com 20, 40, 50, 60, 80, 100 e 135 ciclos.

O valor da energia que cada filme de NiHCF pode armazenar pode ser determinado através da integral das curvas de descargas, dada pela expressão:

$$E = I \int V dt \quad (\text{eq. 4.6})$$

Uma vez determinada a energia armazenada em cada um dos filmes, podemos exibi-las em função do n° de ciclos. A Figura 4.18 mostra o resultado desta relação.

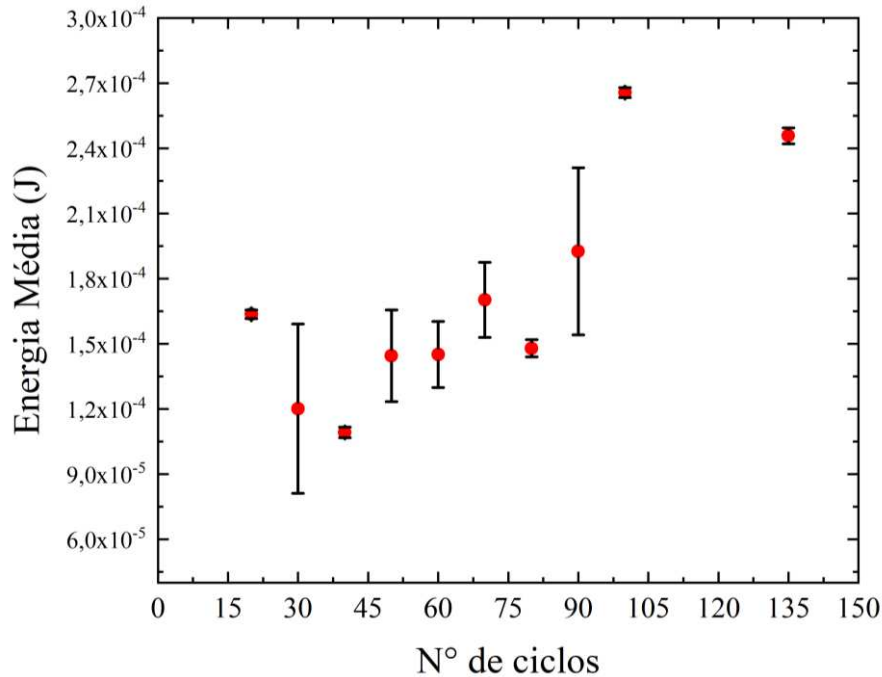


Figura 4.18: Gráfico de Energia Média em função do N° de ciclos para os filmes de NiHCF.

Assim, foi observado que o comportamento do gráfico de energia armazenada em função do número de ciclos possui uma semelhança ao gráfico de rugosidade em função do número de ciclos. Isto quer dizer que, na prática, a área superficial do filme e sua capacidade de armazenar energia são grandezas que estão intimamente relacionadas, ou seja, para uma maior área superficial maior a quantidade de sítios eletroativos à disposição para intercalação/desintercalação dos íons de K^+ . Deste modo, espera-se que filmes com maior rugosidade sejam capazes de armazenar maior quantidade de energia.

Fabricação e caracterização de Granada de Ferro e Ítrio para o desenvolvimento de nanoestruturas híbridas magnéticas

Nos últimas décadas, diferentes trabalhos de pesquisa têm mostrado que a granada de ferro e ítrio (do inglês, *Yttrium Iron Garnet- YIG*) é um material promissor nos estudos envolvendo nanomagnetismo e spintrônica.^{46,48} Estes materiais possuem características interessantes, como: são isolantes ferrimagnéticos, possuem baixo amortecimento magnético e podem ser crescidos como monocristais. Tais propriedades fazem com o YIG possa ser utilizado para o estudo de magnons, bem como na investigação de mecanismos relacionados a geração, transporte e detecção de spin.¹¹⁴ Ao ser comparado aos metais ferromagnéticos, os

dispositivos baseados no YIG podem permitir dinâmica mais rápida das paredes de domínios e a interação de magnetização com correntes puras de spin.⁴⁸

Parte deste do trabalho realizado consiste em realizar o crescimento de filmes finos de YIG monocristalino e com relevante qualidade magnética. Para isso, as camadas de YIG foram crescidas por *sputtering* sobre substratos de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) e sua estrutura cristalográfica e morfológica foi determinada através da microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM), difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados obtidos foram consistentes na fabricação reprodutível de filmes finos de YIG, possibilitando a elaboração de um artigo científico que foi submetido para publicação em um jornal científico especializado.

Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura

A composição química de uma área transversal à interface entre o substrato e o filme fino foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM). A Figura 4.19 mostra os resultados dessas análises.

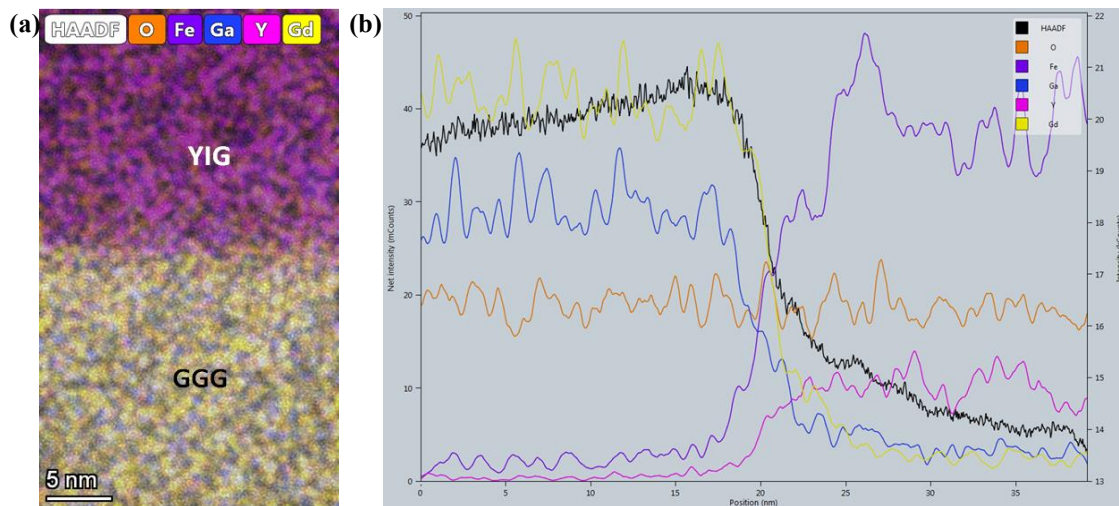


Figura 4.19: Imagens espectrais adquiridas com um espectrômetro de raios-X dispersivo de energia, utilizando um mapeamento de elementos, distinguindo o filme YIG e o substrato GGG. Perfis de intensidades integrando de baixo para cima e ao longo de toda a extensão da imagem à esquerda. A relação entre elemento químico e as cores é: Oxigênio (O) em laranja; Ferro (Fe) em roxo; Gálio (Ga) em azul; Ítrio (Y) em rosa; Gadolínio (Gd) em amarelo.

A Figura 4.18.a mostra as imagens espectrais onde são observadas nitidamente as duas regiões que definem o substrato GGG (região amarela) e o filme YIG (região roxa), assim como a interface de a separação entre eles. A Figura 4.18.b mostra os perfis de intensidade dos

diferentes elementos químicos e a imagem de campo escuro anular de alto ângulo (*High-Angle Annular Dark-Field-HAADF*), integrando de baixo para cima e ao longo de toda a extensão da amostra. Um sinal de raios X mais alto dos elementos químicos do substrato GGG (ou seja, Ga (azul), Gd (amarelo)) é observado na primeira metade da imagem (à esquerda) enquanto na segunda metade da imagem (à direita), o sinal de raio-X dos elementos químicos do filme YIG (ou seja, Fe (roxo), Y (rosa)) é maior. O oxigênio (O (laranja)) está presente em ambas as fases. Essa imagem mostra com nitidez que o crescimento dos filmes é composto unicamente do YIG.

Microscopia de força atômica

O AFM foi uma técnica utilizada tanto para determinar a morfologia superficial quanto para obter a espessura dos filmes de YIG. Os filmes de YIG foram crescidos utilizando diferentes tempos de deposição e para termos um controle deste crescimento, foi preciso realizar um processo de calibração. De maneira geral, este processo ocorre da seguinte forma: o material (YIG) é depositado sobre um substrato (SiO_2), formando um degrau, como exibido na Figura 4.20. Em seguida são realizadas varreduras ao longo desse degrau, pegando regiões que estão depositadas e não depositadas.

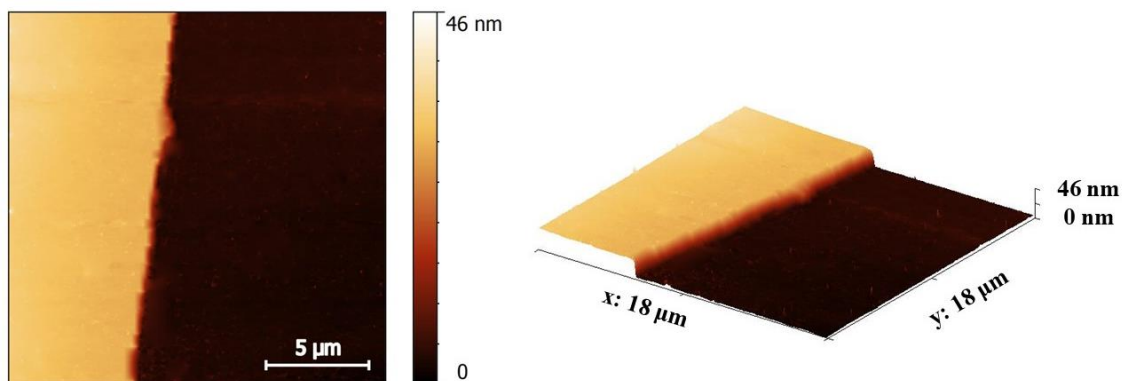


Figura 4.20: Imagem de AFM para um degrau de YIG (25,8 nm) sobre substrato de SiO_2 .

Assim, a partir das imagens topográficas obtidas pelo AFM e com a ajuda de um *software* específico para análises de imagens conhecido como *Gwyddion*, foi possível determinar a altura do degrau de cada um dos filmes crescidos. A Figura 4.21 exhibe como esta análise foi feita.

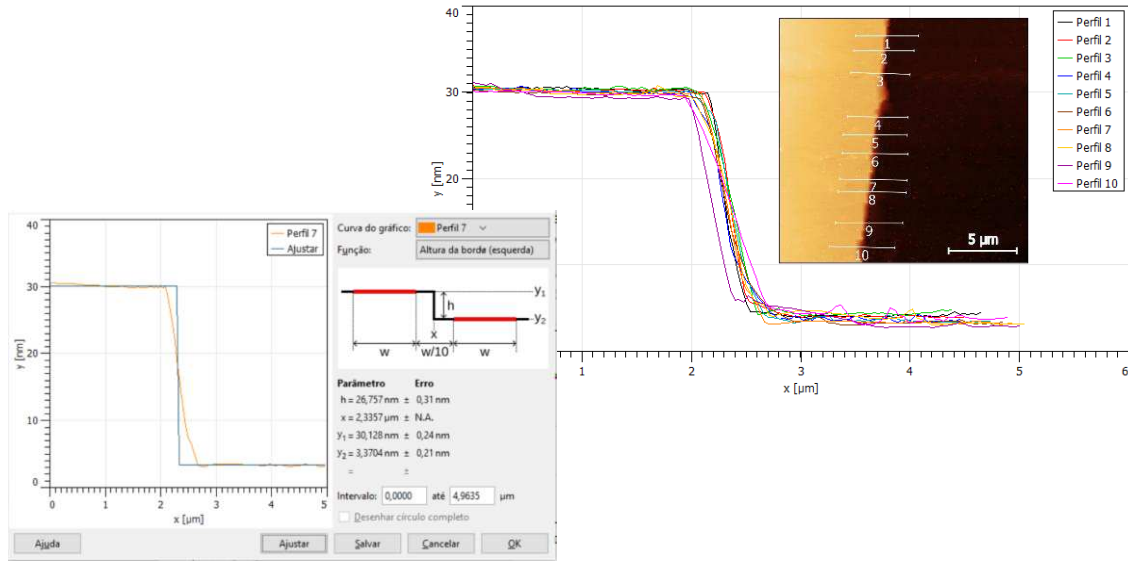


Figura 4.21: Imagem dos perfis do degrau feito em um filme de YIG com espessura de aproximadamente 25,8 nm e um exemplo de como foi determinado o valor do degrau.

Os valores médios determinados para a espessura de cada um dos filmes de YIG foi expresso em função do tempo de deposição, como mostrado na Figura 4.22.

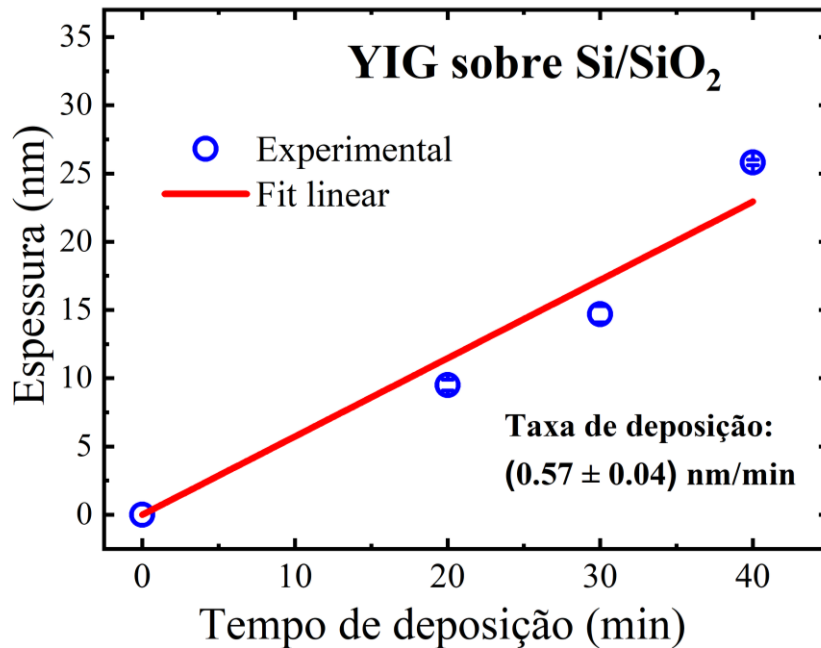


Figura 4.22: Taxa de crescimento para o YIG em função do tempo de deposição.

Sendo assim, a taxa de deposição do YIG pode ser determinada a partir da inclinação da reta tangente do gráfico da espessura em função do tempo de deposição. Utilizando este método de calibração, determinamos que a taxa de crescimento para o YIG foi de 0,57 nm/min.

Conforme pode ser observado na Figura 4.23, a superfície dos filmes de YIG crescidos são uniformes e com grãos relativamente do mesmo tamanho, com a configuração típica do crescimento realizado por *sputtering*. Além disso, também obtivemos a rugosidade dos filmes. Dessa vez, a rugosidade foi determinada traçando/limitando uma região da amostra e a partir dessa delimitação usando uma ferramenta do *Gwyddion* determinamos o valor da rugosidade. Essa demarcação foi feita em várias regiões da amostra e em pontos afastados uns dos outros. E a partir destes resultados certificamos que os filmes possuem rugosidade na ordem de $\sim 1,0$ nm. Comparando a rugosidade determinada neste trabalho com os valores obtidos em outros trabalhos na literatura, temos que a rugosidade determinado por nós, estão próximo aos valores já determinado em outros trabalhos.^{46,54,115}

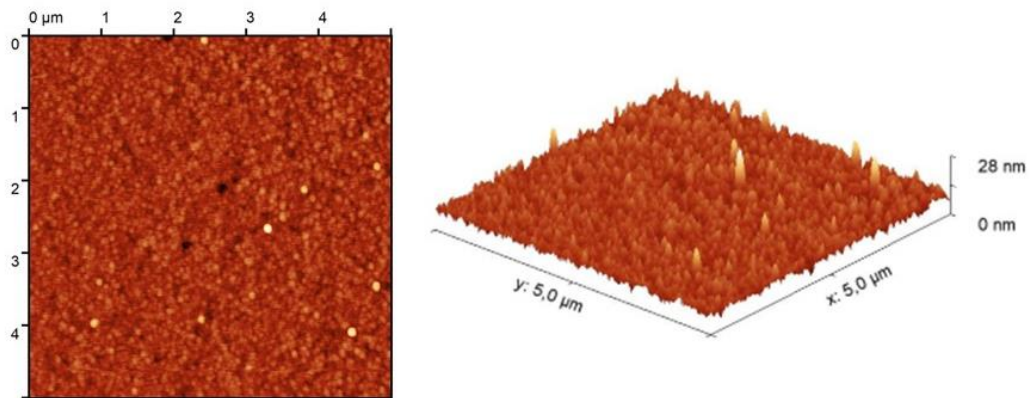


Figura 4.23: Imagens de AFM, em 2D e 3D, da superfície do filme de GGG/YIG de 100 nm de espessura da superfície de um filme típico de YIG crescidos por *sputtering*.

Difração de raios-X – DRX

A caracterização estrutural do YIG foi determinada por difração de raios-x (DRX) e reflectometria de raios-x. A difração de raios-x foi feita utilizando uma varredura ω - 2θ , onde que o padrão de difração para o substrato de GGG pode ser observado na Figura 4.24.a. Neste difratograma observamos somente o pico em $\sim 51^\circ$ que corresponde ao plano cristalográfico (444). A Figura 4.24.b exibe o difratograma de alta resolução do filme de YIG (com espessura de ~ 60 nm) crescido sobre o substrato de GGG. Nele observamos também o pico correspondente ao GGG (mais acentuado) e as franjas de interferência são associadas ao filme de YIG. Baseando nas posições dos picos, foi constatado que as camadas de YIG foram deformadas. Isto já era esperado, por razão da pequena dissimetria da rede que pode ocorrer ao longo do processo de crescimento. O pico do YIG em aproximadamente $51,25^\circ$ foi analisado

com mais cuidado através de uma curva de balanço (*rocking curve*), conforme exibido na Figura 4.24.c. A largura na metade do meio máximo (FWHM) forneceu um valor de $0,013^\circ$, indicando uma camada de YIG completamente pseudomórfica. A Figura 4.24.d mostra o resultado obtido a partir da medida de refletividade em um filme de YIG de 90 nm de espessura. Através desse resultado, é possível determinar a espessura do filme. O valor da espessura é determinado analisando uma das franjas e aplicando a Lei de Bragg. O valor da espessura obtida por este método foi de 90 nm e o valor da rugosidade interfacial de ~ 0.8 nm.

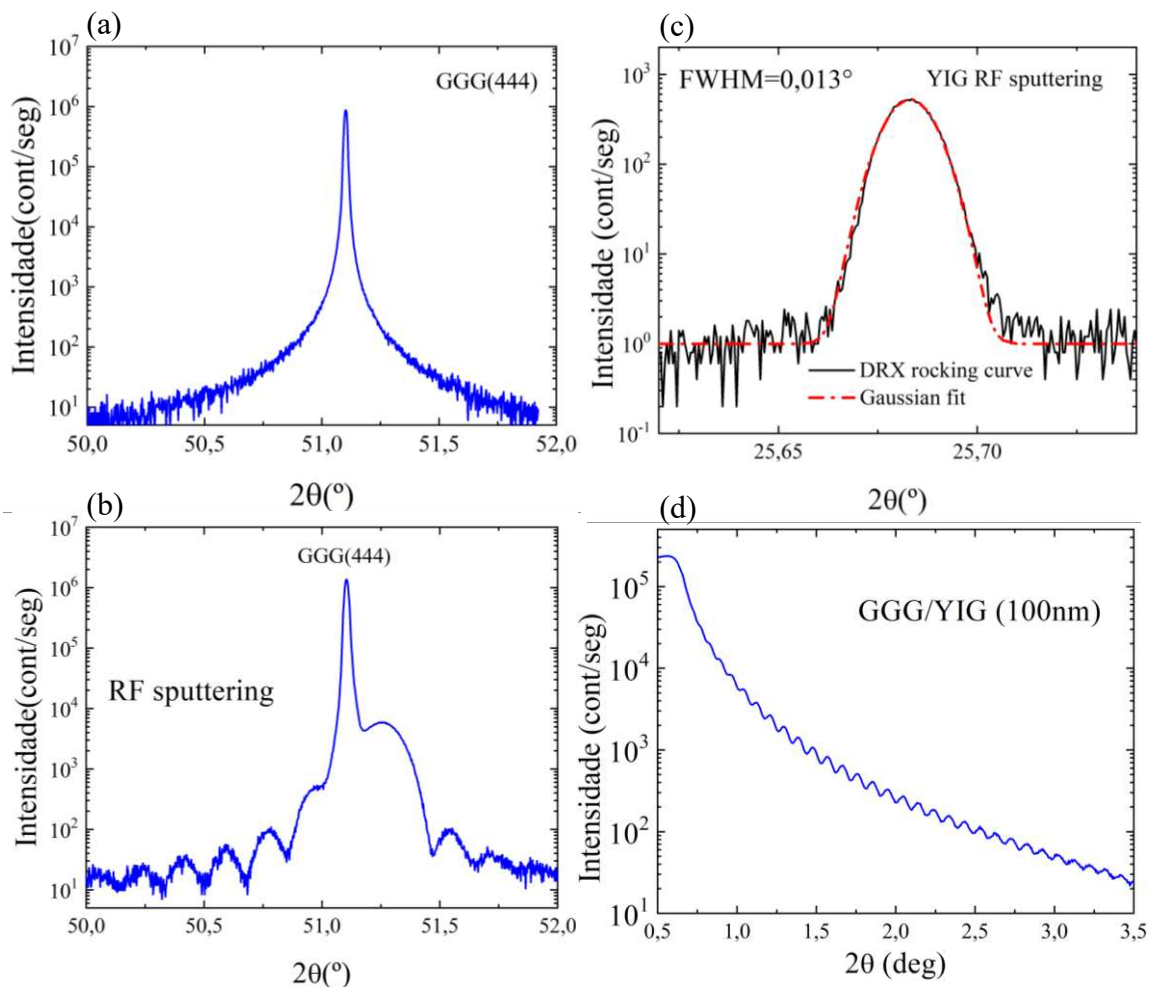


Figura 4.24: Espectro de DRX para o substrato de GGG (a) e para a bicamada GGG/YIG (b). (c) *Rocking curve* do pico de DRX do YIG. (d) Medida de refletividade em um filme de YIG de 90 nm de espessura.

A taxa de deposição determinada pelo método de calibração é segura para ser utilizada no processo de deposição do YIG. Sendo assim, os resultados obtidos através AFM e DRX mostraram que os nossos filmes finos de YIG possuem baixa rugosidade (podendo dizer que eles são predominantemente lisos) e seu crescimento ocorre praticamente na direção epitaxial (seguindo o substrato de GGG).

Medidas de FMR e tensão DC em bicamadas de NiHCF/Py

A geração de correntes de spin e a sua conversão em corrente de carga em filmes de NiHCF foram motivações imprescindíveis para as atividades desta tese. As correntes puras de spin podem ser geradas a partir de dois efeitos: *spin pumping* (bombeamento de spin) e efeito *spin Seebeck*. Entretanto, neste trabalho, investigamos apenas a geração de correntes de spin a partir do efeito de *spin pumping*. Deste modo, em uma bicamada formada por um material ferromagnético (FM) em contato com um material metálico não magnético (NM), a corrente de spin gerada pelo bombeamento de spin ocorre devido a precessão da magnetização e, segundo Tserkovnyak *et. al.*,¹¹⁶ é uma corrente que pode fluir da camada FM para a camada NM, conforme ilustrado na Figura 4.25.

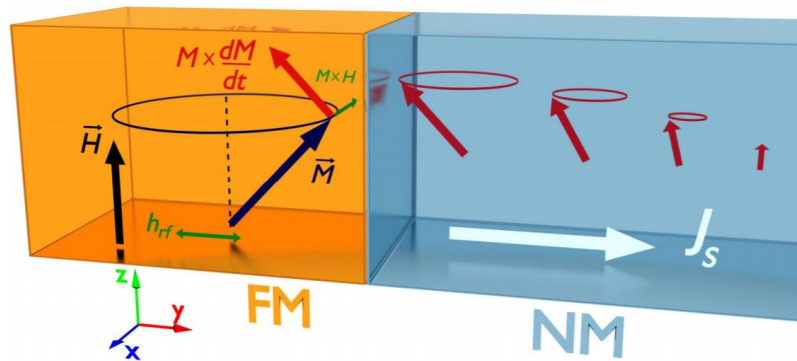


Figura 4.25: Representação do processo de spin pumping, injetando corrente de spin polarizada no metal não magnético adjacente. Figura retirada da Tese de Obed Alves Santos.¹¹⁵

O processo de bombeamento de spin pode ser descrito, resumidamente, da seguinte forma: um campo magnético externo é aplicado sobre o material ferromagnético, fazendo com que os domínios do material magnético se alinhem com a direção do campo aplicado. Sob essas circunstâncias, o spin dos elétrons começa a fazer um movimento de precessão entorno do seu eixo, que acaba gerando perturbação no sistema e produzindo um bombeamento de momento angular de spin que se propaga pelo material FM. A corrente de spin gerada pode ser direcionada para o material NM, se difundindo dentro do dele e pode se converter em corrente de carga. O processo de conversão de corrente de carga em corrente de spin e vice-versa, pode ser explicada através do efeito Hall de spin – SHE (*spin Hall effect*) e Hall de spin inverso - ISHE (*inverse spin Hall effect*), respectivamente.¹¹⁷ O SHE é um efeito em que a corrente de carga é transformada em corrente de spin, enquanto o ISHE é um efeito que ocorre subsequente

ao efeito de bombeamento de spin, em que a corrente de spin é convertida em corrente de carga. A Figura 4.26 ilustra de maneira simples como ocorre esses efeitos.

Neste contexto, foi possível verificar o efeito de conversão da corrente de spin em

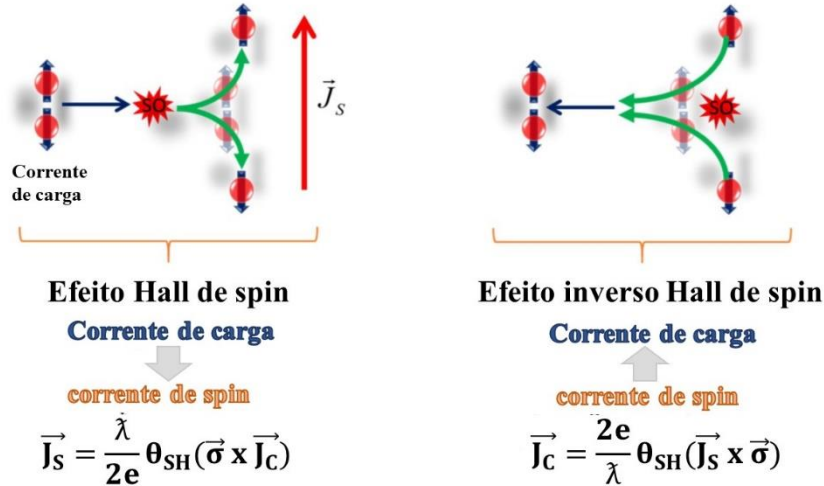


Figura 4.26: Representação simples do processo de conversão de corrente de carga em corrente de spin (SHE) e do processo de conversão de corrente de spin em corrente de carga (ISHE). Figura retirada e adaptada da tese de Obed Alves Santos.¹¹⁷

corrente de carga numa bicamada formada por NiHCF/Py, onde foram fabricados filmes de NiHCF com diferentes ciclos (30, 50, 100 e 125 ciclos) e com uma área superficial circular com 1,8 mm de diâmetro. Por sua vez, por meio de uma máscara litográfica e utilizando a técnica de *sputtering*, foram crescidos filmes de Py com 50 nm de espessura e com uma área retangular de 1,8 mm de comprimento por 1,0 mm de largura. A Figura 4.27 ilustra a disposição das camadas das amostras e a montagem estrutural utilizada para promover as medidas.

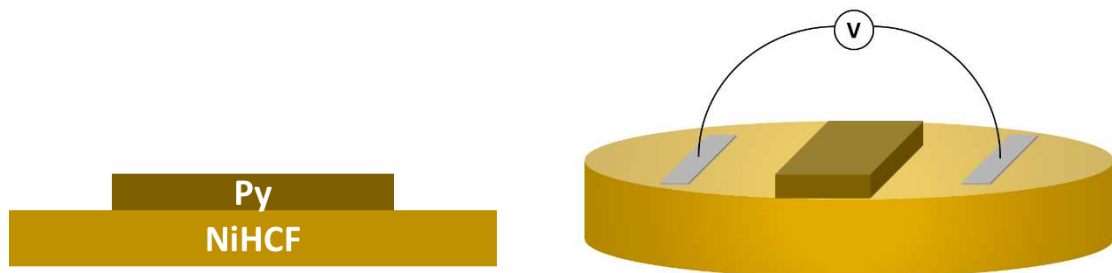


Figura 4.27: (à direita) esquema da heteroestrutura formada por NiHCF/Py. (à esquerda) montagem utilizada nos experimentos de bombeamento de spin. Figura produzida pela própria autora.

Inicialmente, foram realizadas as medidas de ressonância ferromagnéticas (FMR) nas nanoestruturas híbridas NiHCF/Py. Para realizar essas medidas, as amostras são inseridas no interior de uma cavidade (ressonador de microondas) onde ela é ajustada para a sua frequência de ressonância. As amostras são inseridas no interior dessa cavidade, posicionada entre os pólos de um eletroímã, no qual o campo magnético produzido por este pode ser variado. A frequência de ressonância é obtida quando a frequência de precessão for igual a frequência de ressonância

da cavidade. A Figura 2.28 exibe espectro das derivadas das curvas de absorção por FMR da heteroestrutura formada por NiHCF (100 ciclos)/Py(50 nm), medindo com uma potência de micro-ondas de 110 mW. Conforme pode ser observado, a linha FMR possui um formato de uma derivada de lotenziana com uma largura de linha de pico a pico de 45 Oe, equivalendo a uma largura de linha à meia altura de $\Delta H = 39$ Oe.

Contudo, o filme de Py depositado sobre um substrato de silício possui uma largura de linha à meia altura $\Delta H_{Py} = 23$ Oe (ver Figura 4.29). O aumento adicional que ocorreu na largura de linha é uma consequência natural do processo de bombeamento de spin.

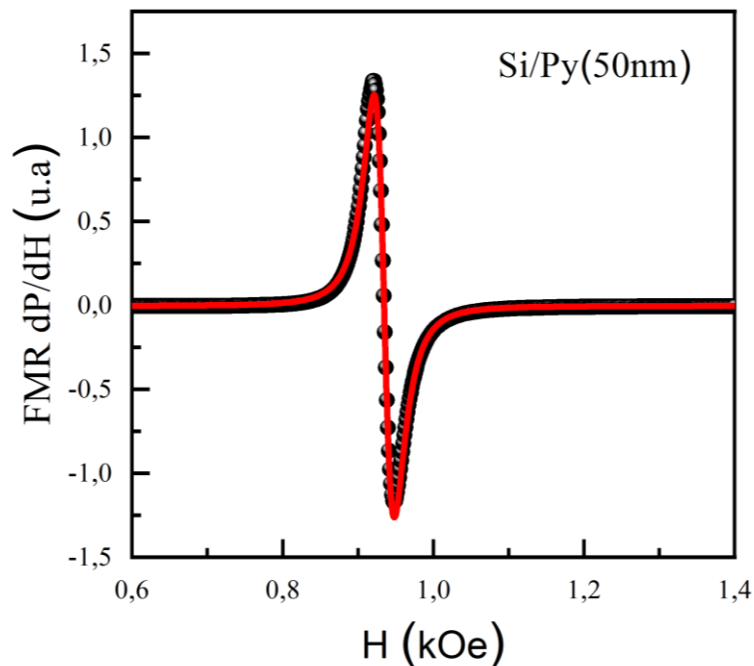


Figura 4.28: Curva da derivada de absorção por FMR em função do campo magnético H obtida para o Py (50 nm) depositado sobre um substrato de Si, com uma potência de micro-onda aplicada de 110 mW.

Os resultados das medidas de tensão DC em função do campo magnético aplicado foram determinadas utilizando de um nanovoltímetro. Primeiramente, foi medido a resistência elétrica dos filmes de NiHCF, que resultou no valor de 28 Ω . Posteriormente, foi usado uma potência de micro-ondas de 110 mW, variando o ângulo do campo aplicado no plano, em dois valores: $\varphi = 0^\circ$ e $\varphi = 180^\circ$. A tensão gerada em função do campo aplicado é apresentada na Figura 4.30. Esses resultados são inéditos na literatura, ou seja, foram obtidos exclusivamente por meio de nossos estudos.

Conforme pode ser observado, a forma da linha de tensão é uma sobreposição de parte simétrica e antissimétrica e, inverte de sinal quando mudamos o ângulo φ de 0° para 180° . Também, como esperado, que o pico de tensão ISHE e a frequência de ressonância ocorrem para mesmo o valor de campo magnético externo. Portanto, a partir deste resultado, é possível

certificar que a heteroestrutura formada por NiHCF/Py possui propriedades de conversão de correntes de spin em correntes de cargas, sendo assim, um forte candidato para aplicações em spintrônica.

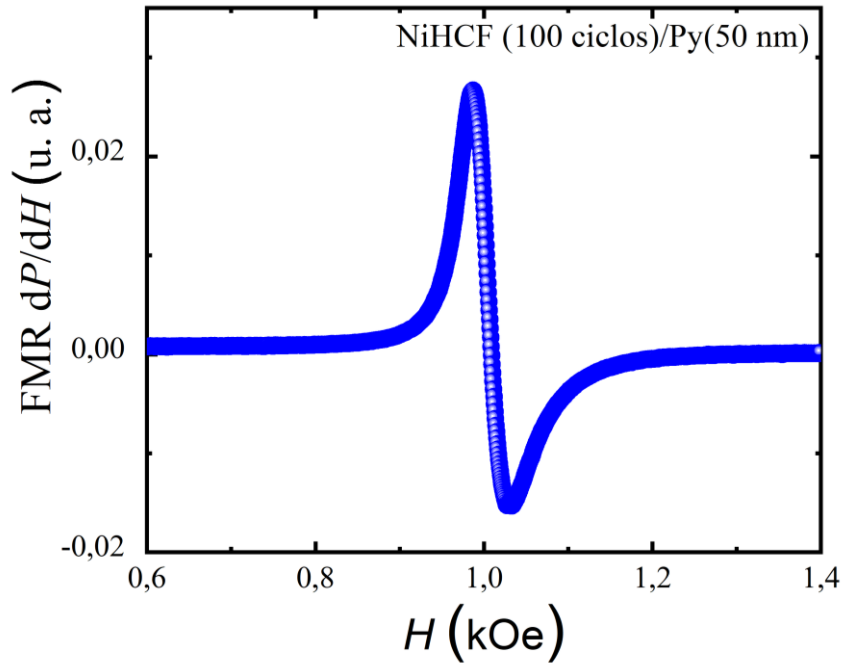


Figura 4.30: Curva da derivada de absorção por FMR em função do campo magnético H obtida para a bicamada de NiHCF (100 ciclos)/Py (50 nm), com uma potência de micro-onda aplicada de 110 mW.

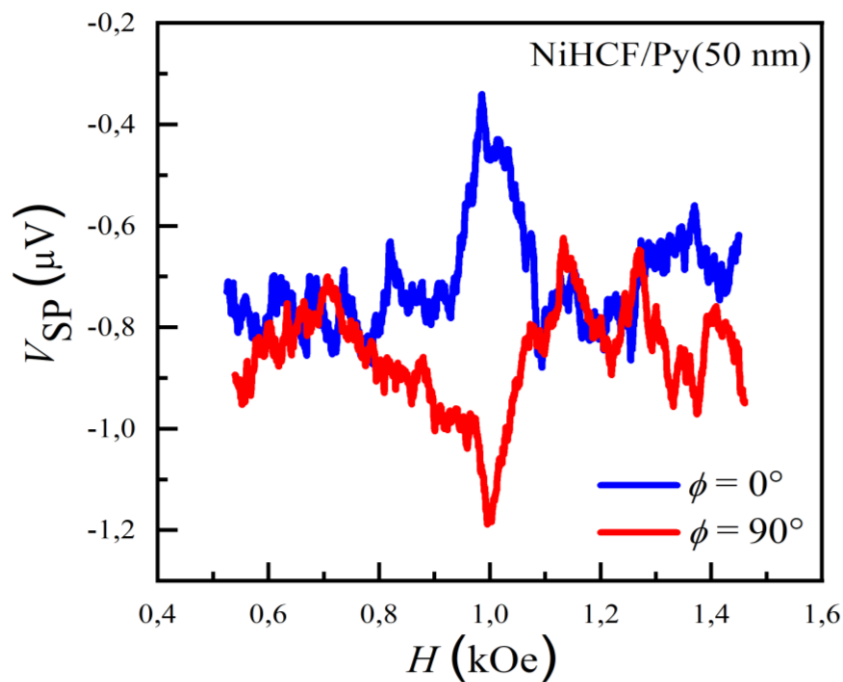


Figura 4.29: Resultado da medida de tensão DC em função do campo H , medido entre os eletrodos para 2 ângulos do campo no plano, com uma potência de micro-ondas de 110 mW.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Nesta tese, as conclusões serão apresentadas de acordo com cada etapa realizada. Primeiramente iremos expor as conclusões obtidas para o NiHCF, posteriormente as conclusões relacionadas a fabricação e cauterizações dos filmes magnéticos de YIG e Py, e por fim, iremos apresentar as conclusões relacionadas a fabricação da nanoestrutura híbrida magnética.

Filmes de NiHCF

Os filmes de hexacianoferrato de níquel com diferentes números de ciclos foram preparados por meio de duas técnicas eletroquímicas: a eletrodeposição potencioestática e a voltametria cíclica. Estudamos o mecanismo físico e químico envolvidos para cada uma das etapas e utilizamos diversas de técnicas experimentais para caracterizar estruturalmente, morfologicamente e magneticamente os filmes que foram produzidos. Concluimos, primeiramente, que os filmes podem ser produzidos de modo controlado e de maneira reprodutível. Este resultado é uma consequência de nossos estudos nos quais tinha como objetivo determinar os parâmetros adequados a serem aplicados ao nosso sistema. Assim, a sistematização do crescimento dos filmes de acordo com o número de ciclos mostra que o método utilizado é eficiente para a produção dos nossos filmes.

Dos resultados estruturais obtidos através da espectroscopia Raman e difração de raios-x constatamos a formação eficiente do NiHCF. Através da espectroscopia Raman conseguimos identificar e atribuir cada uma das bandas apresentadas no espectro referente a cada número de ciclo. E a partir dos nossos estudos, concluimos que a tensão superficial advinda do processo de crescimento é capaz de se tornar demasiadamente significativa, sendo capaz de gerar deformações nos nossos filmes a partir de 50 ciclos. Os difratogramas obtidos da difração de raios-x nos mostraram que a estrutura cristalina do NiHCF se modifica à medida que o número de ciclos é alterado. Este resultado foi obtido pela na mudança na posição dos picos de difração e pelo estudo realizado para a determinação do tamanho do cristalito. Concluimos que as deformações estão ocorrendo na rede cristalina dos filmes de NiHCF está relacionada pelas mudanças no tamanho do cristalito, que acaba levando um aumento das microtensões superficiais nos filmes.

Dos resultados adquiridos da microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica analisamos a morfologia superficial dos nossos filmes. As imagens morfológicas obtidas do MEV mostraram a presença de trincas ao longo da superfície, decorrente às tensões superficiais. Essas trincas são evidências das deformações existentes nos nossos filmes. E as imagens morfológicas apresentadas pelo AFM exibiram uma mudança morfológica entre os filmes. Essa mudança foi verificada com maior precisão pelo estudo da rugosidade dos filmes. Concluimos da análise da rugosidade, que ela vai aumentando à medida que o número de ciclos vai aumentando, mostrando que a estrutura dos filmes vai modificando a cada mudança no número de ciclos. Os filmes crescidos acima de 50 ciclos, a rugosidade sofre uma mudança pouco significativa, mostrando que a estrutura dos filmes está próxima a uma estabilização.

Quanto aos resultados magnéticos, concluimos que a direção preferencial de magnetização dos filmes é predominantemente do filme de níquel e a presença do NiHCF modifica sensivelmente a magnetização de saturação das amostras.

A respeito dos resultados de carga e descarga, concluimos que os filmes de NiHCF consegue armazenar diferentes quantidades de energia e que esta capacidade parece estar associada com a rugosidade superficial de cada filme. Portanto, mediante os nossos resultados, concluimos que os filmes crescidos entre 50 e 60 ciclos apresentaram a maior capacidade de armazenamento de energia e assim, consideramos eles sendo os melhores candidatos para aplicações de dispositivos envolvendo armazenamento de energia.

Filmes de YIG

Os filmes de YIG foram crescidos utilizando a técnica de pulverização catódica (*sputtering*) e foram utilizadas diferentes técnicas experimentais para promover a caracterização desses filmes. Concluimos, que a técnica utilizada promoveu filmes uniformes e com satisfatório controle de crescimento. Esta conclusão advém dos nossos estudos que foram focados na otimização dos parâmetros para o crescimento dos filmes. Quanto os resultados de DRX, concluimos que o filme de YIG é monocristalino e cresce de forma epitaxial, acompanhando a orientação do substrato de GGG. Este resultado é evidente quando analisamos os difratogramas para o GGG e o YIG, onde que o YIG apresentou um único pico e bem próximo ao pico do GGG. Este resultado também confirmado pelas análises microestruturais realizadas por microscopia eletrônica de transmissão. Com respeito aos resultados de microscopia de força atômica, concluimos que a superfície dos filmes são uniformes. Este

resultado é comprovado tanto pela análise de perfil, na qual apresentou mínimas variações ao longo das análises feitas em diferentes regiões da amostra, quanto nas análises da rugosidade, que apresentou um valor bem baixo (rugosidade medida de ~ 1 nm), característico de filmes “lisos”.

Heteroestrutura NiHCF/Py

A ideia inicial deste trabalho foi de produzir uma heteroestrutura formada por NiHCF em contato atômico direto com o YIG, e com isso explorar o possível potencial para aplicações em spintrônica. Entretanto, o caráter isolante do YIG e o seu alto custo dificultaram a fabricação da nanoestrutura formada por este material magnético e o pelo NiHCF eletrodepositado. Assim, como rota alternativa, foram produzidas bicamadas formadas por NiHCF e Py. Dessa forma, nossos resultados mostram que a heteroestrutura de NiHCF/Py é capaz de converter correntes de spin em correntes de carga elétrica. Este resultado é comprovado por meio do aparecimento do pico de tensão, conforme apresentado no capítulo 4. Portanto, a nossa heteroestrutura é considerada promissora para estudos de física básica e aplicações em spintrônica.

As perspectivas sobre para este trabalho são:

- ✓ Obter a heteroestrutura que realize de maneira mais eficiente a conversão de correntes de spin em correntes de carga.
- ✓ Viabilizar uma rota de fabricação para a heteroestrutura formada por NiHCF/YIG e analisar o seu potencial para aplicações em spintrônica.
- ✓ Estudar a possibilidade de produzir outras heteroestruturas formadas por NiHCF e materiais magnéticos (como por exemplo, NiHCF/Nb) e investigar o seu potencial para aplicações em spintrônica.

Referências

1. Paolella, A. *et al.* A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives. *J. Mater. Chem. A* **5**, 18919–18932 (2017).
2. Kraft, A. On the Discovery and History of Prussian Blue. *Bull. Hist. Chem.* **32**, 61–67 (2008).
3. Gervais, C. *et al.* Why does Prussian blue fade? Understanding the role(s) of the substrate. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 1600–1609 (2013).
4. Brown, J. Observations and Experiments upon the Foregoing Preparation. **33**, 17–24 (1725).
5. Bauer, A. *et al.* The Scale-up and Commercialization of Nonaqueous Na-Ion Battery Technologies. **1702869**, 1–13 (2018).
6. Wessells, C. D., Peddada, S. V., Huggins, R. A. & Cui, Y. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano Lett.* **11**, 5421–5425 (2011).
7. Wang, Z. *et al.* A string of nickel hexacyanoferrate nanocubes coaxially grown on a CNT@bipolar conducting polymer as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Nanoscale* **9**, 823–831 (2017).
8. Chae, M. S., Heo, J. W., Kwak, H. H., Lee, H. & Hong, S. T. Organic electrolyte-based rechargeable zinc-ion batteries using potassium nickel hexacyanoferrate as a cathode material. *J. Power Sources* **337**, 204–211 (2017).
9. Hirohata, A. & Takanashi, K. Future perspectives for spintronic devices. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**, (2014).
10. Odelola, H. A. & Koza, J. Spintronics: Fundamentals and applications. *Acta Virol.* **19**, 489–492 (1975).
11. Mendes, J. B. S. *et al.* Direct detection of induced magnetic moment and efficient spin-to-charge conversion in graphene/ferromagnetic structures. *Phys. Rev. B* **99**, 1–15 (2019).
12. Gomonay, E. V & Loktev, V. M. Spintronics of antiferromagnetic systems (Review Article). **17**, (2014).
13. Padrón-Hernández, E., Azevedo, A. & Rezende, S. M. Amplification of spin waves in yttrium iron garnet films through the spin Hall effect. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 2011–2014 (2011).

14. Mendes, J. B. S. *et al.* Unveiling the spin-to-charge current conversion signal in the topological insulator Bi₂Se₃ by means of spin pumping experiments. *Phys. Rev. Mater.* **5**, 24206 (2021).
15. Mendes, J. B. S., Guedes, R. C. O. & Cunha, R. O. Spin transport and spin-to-charge current conversion in polyaniline by means of spin Seebeck experiments. *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168635 (2022).
16. Hirohata, A. *et al.* Review on spintronics: Principles and device applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **509**, (2020).
17. Sierra, J. F., Fabian, J., Kawakami, R. K., Roche, S. & Valenzuela, S. O. Van der Waals heterostructures for spintronics and opto-spintronics. *Nat. Nanotechnol.* **16**, 856–868 (2021).
18. Kraft, A. What a chemistry student should know about the history of Prussian blue. *ChemTexts* **4**, 0 (2018).
19. Peng, J. *et al.* Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **34**, 1–20 (2022).
20. Keggin, J. F. & Miles, F. D. Structures and formulæ of the prussian blues and related compounds [4]. *Nature* **137**, 577–578 (1936).
21. Herren, F., Ludi, A., Fischer, P. & Halg, W. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. *Inorg. Chem.* **19**, 956–959 (1980).
22. Sabzi, R. E., Kant, K. & Losic, D. Electrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a porous alumina template. *Electrochim. Acta* **55**, 1829–1835 (2010).
23. Hoffman, H. A., Chakrabarti, L., Dumont, M. F., Sandler, A. D. & Fernandes, R. Prussian blue nanoparticles for laser-induced photothermal therapy of tumors. *RSC Adv.* **4**, 29729–29734 (2014).
24. June, I. & Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **200**, 886–887.
25. Neff, V. D. Some Performance Characteristics of a Prussian Blue Battery. 1382–1384 (1985).
26. Kraft, A. Electrochromism : a fascinating branch of electrochemistry. *ChemTexts* **5**, 1–18 (2019).
27. Wang, F., Chu, Y., Ai, Y., Chen, L. & Gao, F. Graphene oxide with in-situ grown

- Prussian Blue as an electrochemical probe for microRNA-122. **2**, 0–8 (2019).
28. Ohkoshi, S., Abe, Y., Fujishima, A. & Hashimoto, K. Design and Preparation of a Novel Magnet Exhibiting Two Compensation Temperatures Based on Molecular Field Theory. **2**, 1–4 (1999).
 29. Itaya, K., Uchida, I. & Neff, V. D. Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues. *Acc. Chem. Res.* **19**, 162–168 (1986).
 30. Matsuda, T. & Moritomo, Y. Two-Electron Reaction without Structural Phase Transition in Nanoporous Cathode Material. **2012**, 1–9 (2012).
 31. Hurlbutt, K., Wheeler, S., Capone, I. & Pasta, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule* 1–11 (2018) doi:10.1016/j.joule.2018.07.017.
 32. Scholz, F. The Formal Potentials of Solid. 22–24.
 33. Galleguillos, F., Cáceres, L., Maxwell, L. & Soliz, Á. Electrochemical ion pumping device for blue energy recovery: Mixing entropy battery. *Appl. Sci.* **10**, 4–10 (2020).
 34. Zamponi, S. *et al.* Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate film. *Electrochim. Acta* **48**, 4261–4269 (2003).
 35. Pandey, P. C. & Pandey, A. K. Size-dependence enhancement in electrocatalytic activity of NiHCF-gold nanocomposite: Potential application in electrochemical sensing. *Analyst* **137**, 3306–3313 (2012).
 36. Yang, M. *et al.* Functional histidine / nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications. **28**, 3408–3417 (2007).
 37. Rassat, S. D., Sukamto, J. H., Orth, R. J., Lilga, M. A. & Hallen, R. T. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations. *Sep. Purif. Technol.* **15**, 207–222 (1999).
 38. Yang, M. *et al.* Platinum nanowire nanoelectrode array for the fabrication of biosensors. *Biomaterials* **27**, 5944–5950 (2006).
 39. Hao, X. & Schwartz, D. T. Tuning intercalation sites in nickel hexacyanoferrate using lattice nonstoichiometry. *Chem. Mater.* **17**, 5831–5836 (2005).
 40. Pournaghi-Azar, M. H. & Razmi-Nerbin, H. Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel and nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition. *J. Electroanal. Chem.* **456**, 83–90 (1998).
 41. Munford, M. L. A. A. P. Electrodeposition. 821–832 (1805) doi:10.1081/E-ECHP-

- 120037171.
42. Lin, Y. & Cui, X. Electrosynthesis, characterization, and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **16**, 585–592 (2006).
 43. Devi, S. & Pandian, K. Synthesis of chitosan protected nickel hexacyanoferrate modified titanium oxide nanotube and study its application on simultaneous electrochemical detection of paracetamol and caffeine. *Adv. Mater. Res.* **938**, 192–198 (2014).
 44. Omarova, M. *et al.* Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles as a Low Cost Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **184**, 58–63 (2015).
 45. Kim, D. H. *et al.* The dynamics of a domain wall in ferrimagnets driven by spin-transfer torque. *J. Magn. Magn. Mater.* **514**, 167237 (2020).
 46. Chang, H. *et al.* Nanometer-Thick Yttrium Iron Garnet Films with Extremely Low Damping. *IEEE Magn. Lett.* **5**, 3–6 (2014).
 47. Liu, T. *et al.* Ferromagnetic resonance of sputtered yttrium iron garnet nanometer films. *J. Appl. Phys.* **115**, 87–90 (2014).
 48. Ding, J., Liu, T., Chang, H. & Wu, M. Sputtering Growth of Low-Damping Yttrium-Iron-Garnet Thin Films. *IEEE Magn. Lett.* **11**, 1–5 (2020).
 49. Mallmann, E. J. J., Sombra, A. S. B., Goes, J. C. & Fechine, P. B. A. Yttrium iron garnet: Properties and applications review. *Solid State Phenom.* **202**, 65–96 (2013).
 50. Aditya, L. *et al.* Development of indium doped calcium vanadium garnets for high power cw circulators at 505.8 mhz for indus-2. 2–5 (2018).
 51. Cermak, J., Abraham, A., Fabian, T., Kabos, P. & Hyben, P. YIG based LPE films for microwave devices. **83**, 427–429 (2020).
 52. Sposito, A., Stenning, G. B. G., Groot, P. A. J. De & Eason, R. W. Pulsed laser deposition of high-quality μ m-thick YIG films on YAG. **3**, 77–85 (2013).
 53. Imamura, M., Tashima, D. & Kitagawa, J. Spin-thermoelectric voltage in longitudinal SSE elements incorporating LPE YIG films and polycrystalline YIG slabs with an ultrathin Pt layer. 10–20 (2019) doi:10.1002/eej.23232.
 54. Syvorotka, I. M., Ubizskii, S. B. & Farle, M. Sub-micrometer yttrium iron garnet LPE films with low ferromagnetic resonance losses.
 55. Fopase, R., Saxena, V., Seal, P., Borah, J. P. & Pandey, L. M. Yttrium iron garnet for hyperthermia applications: Synthesis, characterization and in-vitro analysis. *Mater. Sci. Eng. C* **116**, 111163 (2020).

56. Figueiro, S. D. *et al.* New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and yttrium iron garnet. *Express Polym. Lett.* **4**, 790–797 (2010).
57. Ali, W. F. F. W., Othman, M., Ain, M. F., Abdullah, N. S. & Ahmad, Z. A. Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 1317–1324 (2013).
58. Barrón-López, J. F., Bolarín-Miró, A. M., Sánchez De-Jesús, F., Gómez-Vidales, V. & Montiel, H. Flexible YIG-poly(vinyl-alcohol) magnetic composite films for microwave applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 19396–19414 (2020).
59. Sharma, V., Saha, J., Patnaik, S. & Kuanr, B. K. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanoparticles - Microwave material. *AIP Adv.* **7**, (2017).
60. Brett, C. Electrochemistry. *Electrochem. Met. Semicond. Electrodes* 213–233 (1998) doi:10.1016/b978-044482806-4/50007-6.
61. Nilsson, A., Pettersson, L. G. M. & Nørskov, J. K. Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces. *Chem. Bond. Surfaces Interfaces* (2008) doi:10.1016/B978-0-444-52837-7.X5001-1.
62. L. Ferreira, D. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy: Basic Principles and Some Applications. *Rev. Virtual Química* 1–17 (2022) doi:10.21577/1984-6835.20220114.
63. Wijeratne, K. *Conducting Polymer Electrodes for Thermogalvanic Cells.* (2018).
64. Costa, J. G. dos R. da, Costa, J. M. & Almeida Neto, A. F. de. Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes. *Metals (Basel)*. **12**, (2022).
65. Vidotti, P. M. Métodos Eletroquímicos Cronométricos e Voltametria Cíclica. 1–22 (2011).
66. Abdullah, S., Tonello, S., Borghetti, M., Sardini, E. & Serpelloni, M. Potentiostats for protein biosensing: Design considerations and analysis on measurement characteristics. *Journal of Sensors* vol. 2019 (2019).
67. Assis, V. de. Obtenção e caracterização de filmes finos de hexacianoferrato de níquel. (2018).
68. Chen, W., Tang, J., Cheng, H. J. & Xia, X. H. A simple method for fabrication of sole composition nickel hexacyanoferrate modified electrode and its application. *Talanta* **80**, 539–543 (2009).
69. Grove, W. R. On the Electro-chemical polarity of gases. *Philos. Trans. R. Soc. London*

- 241**, 379–397 (1948).
70. Mendes, J. B. S. Investigaç o de relaxa o e anisotropias magn ticas em filmes obliquamente depositados. (2009).
 71. Mendes, J. B. S. *et al.* Large inverse spin Hall effect in the antiferromagnetic metal Ir₂₀Mn₈₀. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 1–5 (2014).
 72. Mendes, J. B. S. *et al.* Spin-Current to Charge-Current Conversion and Magnetoresistance in a Hybrid Structure of Graphene and Yttrium Iron Garnet. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 1–5 (2015).
 73. Mendes, J. B. S. *et al.* Inverse spin Hall effect in the semiconductor (Ga,Mn)As at room temperature. *Phys. Rev. B* **95**, 1–7 (2017).
 74. Mendes, J. B. S. *et al.* Efficient spin transport through polyaniline. *Phys. Rev. B* **95**, 1–8 (2017).
 75. Mendes, J. B. S., Aparecido-Ferreira, A., Holanda, J., Azevedo, A. & Rezende, S. M. Efficient spin to charge current conversion in the 2D semiconductor MoS₂ by spin pumping from yttrium iron garnet. *Appl. Phys. Lett.* **112**, (2018).
 76. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003).
 77. Jalili, N. & Laxminarayana, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: Application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics* **14**, 907–945 (2004).
 78. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Handb. Phys. Med. Biol.* **56**, 5-1-5–9 (2010).
 79. Pe,  . & Garc , R. *Dynamic atomic force microscopy methods*. vol. 47 (2002).
 80. Marcelo, A. P., F, R. B., Job, A. E., Colnago, L. A. & Frommer, J. E. Microscopia de Varredura por For a : uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Pol meros .
 81. Nguyen-Tri, P. *et al.* Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review. *Polymers (Basel)*. **12**, 1–28 (2020).
 82. Zeng, G., Duan, Y., Besenbacher, F. & Dong, M. Nanomechanics of Amyloid Materials Studied by Atomic Force Microscopy. *At. Force Microsc. Investig. into Biol. - From Cell to Protein* (2012) doi:10.5772/36342.
 83. Rostron, P., Gaber, S. & Gaber, D. Raman Spectroscopy , Review. (2016).
 84. Shipp, D. W., Sinjab, F. & Notingher, I. Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences. *Adv. Opt. Photonics* **9**, 315 (2017).

85. Raman, C. V. & Krishnan, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature* **121**, 501–502 (1928).
86. Yu, P. Y. & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors*. (2010).
87. Kudelski, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta* **76**, 1–8 (2008).
88. Minakshi, P. *et al.* *Single-cell metabolomics: Technology and applications. Single-Cell Omics: Volume 1: Technological Advances and Applications* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-814919-5.00015-4.
89. Lima, F. M., Martins, F. M., Maia Júnior, P. H. F., Almeida, A. F. L. & Freire, F. N. A. Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer's Equation. *Matéria (Rio Janeiro)* **23**, (2018).
90. Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela & Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **45**, 289–299 (2015).
91. Stanjek, H. H. W. 3-Basics of X-Ray Diffraction. 107–119 (2004).
92. Gregersen, E. Bragg law. 14–15 (2023).
93. Maniammal, K., Madhu, G. & Biju, V. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **85**, 214–222 (2017).
94. Smilgies, D. M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 1030–1034 (2009).
95. Bhcskai, J. Polynuclear nickel hexacyanoferrates : monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux / storage during redox reactions. **385**, 241–248 (1995).
96. Umapathy, S., McQuillan, A. J. & Hester, R. E. An in situ resonance Raman and infrared spectroscopic study of hexacyanoferrate (II) ion adsorbed to aqueous colloidal TiO₂. *Chem. Phys. Lett.* **170**, 128–132 (1990).
97. Grandjean, F., Samain, L. & Long, G. J. Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments. *Dalt. Trans.* **45**, 18018–18044 (2016).
98. Nossol, E. & Gorgatti Zarbin, A. J. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: Preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. *J. Mater. Chem.* **22**, 1824–1833 (2012).
99. Moretti, G. & Gervais, C. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue. *J. Raman Spectrosc.* **49**, 1198–1204 (2018).
100. Samain, L., Gilbert, B., Grandjean, F., Long, G. J. & Strivay, D. Redox reactions in

- Prussian blue containing paint layers as a result of light exposure. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 524–535 (2013).
101. Mažeikien, R., Niaura, G. & Malinauskas, A. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study. *J. Electroanal. Chem.* **660**, 140–146 (2011).
 102. Kunimatsu, K., Shigematsu, Y., Uosaki, K. & Kita, H. Study of the Fe(CN)₃-6/Fe(CN)₄-6 redox system on Pt by EMIRS. Part I. Infrared spectra of the intermediates in the charge transfer. *J. Electroanal. Chem.* **262**, 195–209 (1989).
 103. Loo, B. H., Lee, Y. G., Liang, E. J. & Kiefer, W. Surface-enhanced Raman scattering from ferrocyanide and ferricyanide ions adsorbed on silver and copper colloids. *Chem. Phys. Lett.* **297**, 83–89 (1998).
 104. Loo, B. H. Enhanced Raman scattering from hexacyanoferrate (II) and (III) ions adsorbed on silver electrode surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **213**, 479–484 (1993).
 105. Steen, W. A., Jeerage, K. M. & Schwartz, D. T. Raman spectroscopy of redox activity in cathodically electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films. *Appl. Spectrosc.* **56**, 1021–1029 (2002).
 106. Baggio, B. F. *et al.* Morphology and structure of electrodeposited Prussian Blue and Prussian white thin films. *Materials (Basel)*. **12**, 15–21 (2019).
 107. Wang, H., Kou, X., Zhang, J. & Li, J. Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reduction method. *Bull. Mater. Sci.* **31**, 97–100 (2008).
 108. Ma, X. *et al.* In situ unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte. *J. Alloys Compd.* **695**, 294–301 (2017).
 109. Zsigmondy, R. & Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchem. Ein Lehrb.* **277**, 387–409 (1912).
 110. Long, X. *et al.* Preparation, characterization and application in cobalt ion adsorption using nanoparticle films of hybrid copper-nickel hexacyanoferrate. *RSC Adv.* **9**, 7485–7494 (2019).
 111. Bloomfield, M. Roughness Concepts RMS, Correlation Lengths, and the Height-Height Correlation Function. (2006).
 112. TROFIMOV, V. I. Autocorrelation function and roughness spectrum of a growing film surface. **440**, 401–406.
 113. Chong, S., Wu, Y., Guo, S., Liu, Y. & Cao, G. Potassium nickel hexacyanoferrate as

- cathode for high voltage and ultralong life potassium-ion batteries. *Energy Storage Mater.* **22**, 120–127 (2019).
114. Barker, J. & Bauer, G. E. W. Thermal spin dynamics of yttrium iron garnet. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 1–5 (2016).
 115. Hauser, C. *et al.* Yttrium Iron Garnet Thin Films with Very Low Damping Obtained by Recrystallization of Amorphous Material. *Sci. Rep.* **6**, 1–8 (2016).
 116. Tserkovnyak, Y., Brataas, A. & Bauer, G. E. W. Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 4 (2002).
 117. Santos, O. A. Spintrônica em heteroestruturas magnéticas: conversão recíproca de corrente de spin e corrente de carga. *Energies* **6**, 1–8 (2018).