

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
HETEROESTRUTURAS MAGNETOELÉTRICAS DO
SISTEMA $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/CoFe_2O_4$ OBTIDAS POR
RF-SPUTTERING**

RICARDO PEREIRA BONINI

ORIENTADOR: PROF. DR. FABIO LUIS ZABOTTO

São Carlos - SP
2019

RICARDO PEREIRA BONINI

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
HETEROESTRUTURAS MAGNETOELÉTRICAS DO
SISTEMA $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/CoFe_2O_4$ OBTIDAS POR
RF-SPUTTERING

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.
Orientador: Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto.

São Carlos - SP
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ricardo Pereira Bonini, realizada em 14/03/2019:

Fabio Luis Zabotto

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto
UFSCar

Maycon Motta

Prof. Dr. Maycon Motta
UFSCar

Fabio Luis Zabotto

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
UFGD

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Fabio Luis Zabotto

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto

Pereira Bonini, Ricardo

Fabricação e Caracterização de Heteroestruturas Magnetoelétricas do Sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Obtidas por RF-Sputtering / Ricardo Pereira Bonini. – 2019.

91 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Fabio Luis Zabotto

Banca examinadora: Maycon Motta, Eriton Rodrigo Botero

Bibliografia

1. Filmes Finos Magnetoelétricos. 2. Heteroestruturas Obtidas por RF-Sputtering. 3. Acoplamento Magnetoelétrico do Sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a minha esposa Barbara por todo o apoio que me deu desde que entro na minha vida. Aos meus pais Edgar e Regina por serem o que são, a verdadeira definição de família, eu amo vocês e o sentimento de sempre poder contar com vocês me faz sempre querer ultrapassar meus limites sabendo que se eu cair vocês me levantarão. Ao meu irmão Rodrigo, você não é simplesmente um irmão você é meu pai, meu amigo, meu segurança, meu Norte, alguém que eu sempre vou querer ser quando crescer. A minha avó Maria por sempre achar que eu era capaz e ao meu avô Rosendo, que apesar de simples um homem sábio, o senhor vai viver eternamente em nossos corações. Ao Joshua, um amigo que eu considero como um irmão.

Ao Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto, meu orientador não só nesse trabalho, mas na vida, me ensinando a sempre almejar o melhor, não ter preguiça de ir atrás do perfeito. Apesar do pouco tempo de amizade tenho um enorme carinho pelo senhor. Aos professores Dr. José Antonio Eiras e Dra. Ducinei Garcia pelas frutíferas discussões.

Aos amigos Thalisson, Angel, Pedro, Marcelo, Tiago, Rodrigo, Birigui, Miguel e Allan.

Aos amigos de laboratório, e a família Ohana, Leonardo e Vini.

A Lais pelo apoio técnico e por sua amizade.

A Natalia pelo apoio técnico nas medidas de DRX e MEV.

Aos Profs. Dr. Adilson J. A. de Oliveira e Dr. Alexandre Gualdi e ao doutorando Leonardo José Dalla Costa pelas medidas magnéticas assim como o uso do: Squid-UFSCAR_QD_MPMS3 do projeto FAPESP 09/54082-2.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela bolsa de estudos e apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Se pudéssemos mudar a nós mesmos, as tendências do mundo também mudariam. À medida que um homem muda sua própria natureza, também a atitude do mundo em direção a ele muda.

Mahatma Gandhi

RESUMO

Esta dissertação teve como finalidade explorar a fabricação e a investigação sistemática das propriedades multiferroicas e do acoplamento magnetoelétrico em materiais nanoestruturados obtidos por deposição física. O acoplamento magnetoelétrico nestes sistemas tem despertado interesse já que é possível integrar propriedades de alta aplicabilidade tecnológica, como ferroeletricidade e ferromagnetismo, e ainda a possibilidade de manipulação destas ordens com a aplicação de campos magnéticos/elétricos externos. Neste sentido, através de uma abordagem experimental, foi investigado o processo de fabricação pela técnica de RF-Sputtering e a caracterização de materiais compósitos multiferroicos heteroestruturados do sistema $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/CoFe_2O_4$. Foi visto que a interface possui papel significativo para a existência do acoplamento entre as diferentes fases, onde variações das propriedades ferroelétricas e dielétricas das heteroestruturas foram correlacionadas ao strain e/ou stress na interface. Neste caso, um stress tensional surgiu na fase **CFO** devido à presença da fase **PZT**, resultando em melhoria das propriedades magnéticas para campos perpendiculares à superfície dos filmes. Também foi possível determinar a existência de acoplamento magnetoelétrico, já que foi visto modificações das propriedades ferroelétricas sob presença de campo magnético de aproximadamente 5 kOe. Por fim, foi visto que o acoplamento magnetodielétrico surge na região de dispersão dielétrica para as heteroestruturas, sendo este possivelmente devido a uma competição entre a tensão compressiva sobre a fase **PZT** devido à existência da fase **CFO** e a variação da polarização elétrica devido a existência de acoplamento **ME**.

Palavras-chave: Multiferroicos, Magnetoelétricos, Compósitos Nanoestruturados, **PZT**, **CFO**.

ABSTRACT

This dissertation aims to develop new nanostructured magnetoelectric composites systems based on magnetoelectric effect. The magnetoelectric coupling in nanostructured systems has attracted interests mainly due to possibility of integration between ferroelectricity and ferromagnetism through the handling of electric and magnetic order by cross coupling between electric and magnetic fields. Through an experimental approach (synthesis, processing and characterization) the fabrication process was investigated by the RF-Sputtering technique and the characterization of heterostructured multiferroic composite materials of $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/CoFe_2O_4$ were performed. The ferroic and multiferroic properties were investigated for both the separately constituted phases and the heterostructured systems. In this work, the interface between phases has a significant role for the existence of coupling between the different phases, which variations of the ferroelectric and dielectric properties in the heterostructured system were correlated to strain and/or stress at the interface between the phases. In this case, a tensional stress arose in the **CFO** phase due to the presence of the **PZT** phase, resulting in an improvement of magnetic properties in case of perpendicular fields to the film surface applied. It was also possible to determine the existence of magnetoelectric coupling, since an improvement in the ferroelectric properties was observed under the presence of a magnetic field of ~ 5 kOe. Finally, it was reported the magnetodielectric coupling is enhanced in the dielectric dispersion region due to competition between the compressive stress in the **PZT** phase generated by **CFO** phase and the changes of electric polarization due to the **ME** coupling.

Keywords: Multiferroic, Magnetoelectric, Nanostructured composites, **PZT**, **CFO**.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática de domínios ferroelétricos: a) aleatoriamente ordenados em uma região com campo externo E nulo; e, b) os domínios estão ordenados na direção de um campo externo E não nulo. Modificado da referência [1]. 17
- Figura 2 - Representação da curva de histerese ferroelétrica ou ferromagnética, sendo P a polarização elétrica, M a magnetização, H o campo magnético externo e E o campo elétrico externo. Imagem modificada da referência [2]. 18
- Figura 3 - Relação entre materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. Modificado da referência [6]. 19
- Figura 4 - Representação esquemática das possibilidades de acoplamento entre ordens ferroicas. Modificado da referência [6]...... 19
- Figura 5 - A aplicação de um campo elétrico externo induz uma mudança do estado de magnetização característico de uma curva de histerese[8]......22
- Figura 6 - Polarização elétrica induzida por um campo magnético externo em uma placa de ***NiSO₄·6H₂O*** monocristal de área a)0,07 cm² e b) 0,09 cm². O campo H forma um ângulo de 45° normal ao plano[9].23
- Figura 7 - Polarização elétrica induzida por um campo H em amostra de ***BaMnF₄*** monocristal[10].23
- Figura 8 - Circuito elétrico-magnético- mecânico equivalente para um sistema compósito magnetoelétrico com conectividade 2-2[12]......26
- Figura 9 - Resultado experimental comparado com a previsão do modelo proposto por Zheng-Liu[12].27
- Figura 10 - Parâmetro de rede do eixo cristalográfico a , em angstrom, de alguns óxidos ferroicos (parte superior da linha) e de alguns substratos monocristal comerciais (parte inferior). A imagem foi modificada da referência[18].29
- Figura 11 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do corte transversal do filme fino de 5 camadas depositado em substrato de MgO e com eletrodo inferior de LSCO[19]......29
- Figura 12 - a) Dependência da magnetização remanescente em função da temperatura para os filmes de 3, 5 e 9 camadas (L3, L5 e L9 respectivamente). b) Relação entre a parte real da permissividade e o quadrado da magnetização[19].30

Figura 13 - a) Imagem de MEV da superfície dos nanodots de PZT(20/80)/CFO e b) representação 3D feita por AFM da geometria dos nanodots[20].	31
Figura 14 - Estudo da variação da capacitância em função do campo magnético aplicado para o sistema PZT/CFO[20].	31
Figura 15 – Diagrama da Estrutura tetragonal do PZT 20/80.	34
Figura 16 – Diagrama da Estrutura cristalina do CFO.	35
Figura 18 - Representação esquemática do processo de deposição do material alvo por RF-Sputtering. Modificado da referência [25].	36
Figura 19 - Diagrama de blocos apresentando as etapas de limpeza, preparação, deposição e caracterização adotadas neste trabalho.	37
Figura 20 – Reflexão sofrida pelos raios X incidindo nos planos atômicos[28].	38
Figura 21 - Esquematização de um espectrômetro de difração de raios X[28].	39
Figura 22 - Diagrama de blocos representando os componentes básicos que constituem um AFM. Modificado da referência [31].	40
Figura 23 - Curva de M vs H característica de materiais ferromagnéticos denominada curva histerese magnética[32].	41
Figura 24 - a) Representação dos componentes do MPMS e b) a bobina coletora[32].	42
Figura 25 - Representação das direções a) Paralelo e b) Perpendicular utilizadas para as caracterizações magnéticas.	42
Figura 26 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada para os ensaios aplicando campo H.	44
Figura 27 - Estudo da dependência temporal na taxa de deposição de CFO nas condições de 12 mtorr de argônio e 60 W de potência.	46
Figura 28 – Microscopia de força atômica da superfície do filme de CFO depositado em camada de platina monocristalina.	47
Figura 29 - Histerese ferromagnética do filme de CFO.	49
Figura 30 – Microscopia de força atômica da superfície do filme de PZT.	51
Figura 31 – Perfil de Difração de raios X para o filme de PZT depositado em substrato de silício com camada de platina.	52
Figura 32 - Parte real e imaginária da permissividade do filme de PZT em relação a frequência da tensão de teste.	53
Figura 33 - Parte real da permissividade elétrica para: a) diferentes campos elétricos E; e, b) Diferentes frequências para um campo E fixo em 350 kV/cm.	54
Figura 34 – Medida da dependência da parte real da permissividade em função do campo E com frequência de teste de 10 kHz.	56

Figura 35 - Estudo da polarização em função do campo E	58
Figura 36 - Estudo da polarização elétrica em função da frequência do campo E: a) Curva histerese ferroelétrica do sistema PZT/Pt para diferentes frequência de campo E; b) Comportamento não linear da Polarização remanescente em função da frequência do campo elétrico.	59
Figura 37 - Modelo esquematizado demonstrado a conectividade a) direta b) com platina ente as fases para as heteroestruturas fabricadas.	60
Figura 38 - a) Superfície do PZT depositados sobre CFO e b) Imagem de MEV da seção transversal do filme compósito.	62
Figura 39 – a) Perfil de difração de raios X do filme compósito CFO/PZT e b) ampliação da região dos picos 101/110 do PZT sobre CFO (em preto) e sobre platina (em vermelho).....	63
Figura 40 - Parte real e imaginaria da permissividade em função da frequência para o compósito filmo PZT/CFO	64
Figura 41 - a) Parte real da permissividade em função da frequência e b) parte imaginária da permissividade em função da frequência.....	65
Figura 42 - Tangente da perda para a) o sistema com platina entre as fases e b) sistema com conexão direta.....	66
Figura 43 - Variação da parte real da permissividade elétrica em função do campo E: a) com frequência fixa e variando a amplitude máxima do campo E_{dc} ; e . b) mantendo amplitude máxima do campo E_{dc} e variando a frequência da tensão de teste.....	67
Figura 44 - Parte real da permissividade em função do campo E para frequência de 1 KHz.	69
Figura 45 - Estudo da a) polarização em função do campo E variando a amplitude da tensão; b) Polarização remanescente e campo elétrico coercitivo em função da amplitude máxima da tensão aplicada; c) Polarização em função do campo E variando a frequência e d) polarização de saturação em função da frequência do campo E aplicado para o filme de CFO/PZT.	70
Figura 46 - Polarização em função do campo E comparando o filme compósito com o filme PZT.....	72
Figura 47 - Imagem de microscopia de piezo-resposta do sistema CFO/PZT aplicando tensão de a) 0 V e b) +15 V.	73
Figura 48 - Histerese MxH do sistema CFO/PZT medido à temperatura de 300 K... 74	
Figura 49 - a) Dispersão dielétrica do sistema PZT/CFO/Pt na presença de campo H de diferentes amplitudes. Comportamento não linear da permissividade elétrica em função do campo magnético para frequência de tensão de	

teste de b) 100 Hz, c) 1,5 kHz, d) 1 MHz; e, e) o Comportamento não linear da permissividade elétrica em função do campo para o sistema PZT/Pt.	76
Figura 50 - Comparação das curvas de ϵ vs H entre as direção do campo H no sentido a) do máximo negativo para o máximo positivo e b) o sentido oposto.	78
Figura 51 - a) Magnetização e b) magnetostricção normalizada, em função do campo H para o sistema PMT-PT/CFO em 5 K[59]. Fator de conversão 1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m.	79
Figura 52 – Variação das propriedades ferroelétricas das heteroestruturas de PZT/CFO/Pt em função do campo magnético. a) Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico e polarização remanescente; b) Polarização de saturação; c) Campo E coercitivo em função do campo H.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de concentração de cobalto e ferro obtidos pela técnica de EDX e a comparação entre os valores medidos e os esperados para uma estrutura espinélio invertida da ferrita de cobalto.	46
Tabela 2 - Propriedades magnéticas do filmes de CFO à temperatura de 300K juntamente com os valores reportados pela literatura[39].	47
Tabela 3 - EDX de filme de PZT crescido em substrato de silício com camada de platina monocristal.	50
Tabela 4 - Parâmetros de rede de filme de PZT comparado com valores obtidos na literatura para o mesmo sistema na forma de cerâmica[44].	51
Tabela 5 - Parâmetros obtidos através da modelagem dos dados experimentais de ϵ vs E utilizando o modelo analítico de Placeres-Jimenez e comparando com valores da literatura.	57
Tabela 6 - Propriedades ferroelétricas do filme de PZT aplicando tensão de 12 V com frequência de 1 kHz e valores da literatura[50].	57
Tabela 7 – Concentração de cada elemento nos filmes finos de CFO/PZT obtidos por EDX.	61
Tabela 8 - Parâmetros de rede do PZT sobre camada de CFO.	62
Tabela 9 - Parâmetros do modelo de Placeres-Jimenez para ϵ vs E para o sistema CFO/PZT e a comparação cos os parâmetros encontrados para o PZT/Pt.	68
Tabela 10 - Propriedades elétricas para o sistema CFO/PZT.	71
Tabela 11 - Propriedades ferromagnéticas do sistema CFO/PZT à 300 K.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FE – *Ferroeletricidade*

FM – *Ferromagnetismo*

ME – *Efeito Magnetoelétrico*

H – *Campo Magnético Externo*

H_c – *Campo Magnético Coercitivo* **H_s** – *Campo Magnético de Saturação*

E – *Campo Elétrico Externo*

E_c – *Campo Elétrico Coercitivo*

PZT – *Titanato Zirconato de chumbo na concentração $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$*

CFO – *Ferrita de Cobalto*

X – *Tensão Mecânica*

P – *Polarização Elétrica*

P_r – *Polarização Elétrica Remanescente*

P_s – *Polarização Elétrica de Saturação*

M – *Magnetização*

M_r – *Magnetização Remanescente*

M_s – *Magnetização de Saturação*

σ – *Estresse Mecânico*

G – *Energia Livre de Gibbs*

G_{ME} – *Energia Livre de Gibbs Para Um Sistema Magnetoelétrico*

IC – *Iniciação Científica*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1.1 Ordenamentos Ferroicos e Multiferroicos em Materiais	16
1.2 O Acoplamento Magnetoelétrico	20
1.3 Objetivos	32
MATERIAIS E MÉTODOS	33
1.4 Materiais	33
1.4.1 Titanato Zirconato de Chumbo	33
1.4.2 Ferrita de Cobalto	34
1.5 Fabricação de Filmes Por Deposição Física Por Radiofrequência	35
1.6 Caracterização Química e Estrutural	37
1.6.1 Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Energia	37
1.6.2 Difração de Raios X	38
1.6.3 Microscopia de Força Atômica	39
1.7 Caracterização Magnética	40
1.7.1 Definindo direção do campo	42
1.8 Espectroscopia de Impedância	43
1.9 Medidas do Acoplamento Magnetoelétrico	43
RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
1.10 Fabricação e Caracterização de Filmes Das Fases Constituintes	45
1.10.1 A fase Ferrita de Cobalto (CFO)	45
1.10.2 O Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)	49
1.11 Fabricação de Heteroestruturas de CFO/PZT/Pt	60
1.11.1 Caracterização Estrutural e Microestrutural	60
1.11.2 Caracterização Dielétrica	63
1.11.3 Caracterização Magnética	73
1.12 Influência do Campo Magnético sobre as Propriedades Dielétricas e Ferroelétricas – O Acoplamento Magnetodielétrico e o Magnetoelétrico	75
CONCLUSÕES	82

TRABALHOS FUTUROS E PRODUÇÃO CIENTIFICA	83
REFERÊNCIAS.....	84

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico nas últimas décadas esteve, entre outras coisas, ligado a miniaturização e aumento da funcionalidade dos dispositivos. Assim, materiais na forma de filmes finos vêm desempenhando papel fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos[1]. Neste contexto, filmes finos multiferroicos têm ganhado grande importância já que apresentam ao menos duas ordens ferroicas distintas e simultâneas (ferroeletricidade e ferromagnetismo, por exemplo), podendo agregar também uma possível interação entre elas conferindo a esses materiais maior multifuncionalidade. No caso de materiais que apresentam ordenamento elétrico e magnético, o que quantifica a interação entre essas duas ordens ferroicas é o chamado acoplamento magnetoelétrico (**ME**). Dessa forma, o acoplamento magnetoelétrico pode ser entendido como sendo a variação do estado de polarização devido à aplicação de um campo magnético externo, ou a variação do estado de magnetização devido a aplicação de um campo elétrico externo, podendo ser descrito como[2]:

$$\Delta P = \alpha \Delta H \quad 0.1$$

$$\Delta M = \alpha \Delta E \quad 0.2$$

sendo ΔP a variação da polarização, ΔM a variação da magnetização e α o denominado coeficiente **ME**. Nesta aproximação, a multifuncionalidade gerada pelo acoplamento **ME** possui grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos como transdutores, memórias não voláteis e sensores multifuncionais. Um importante exemplo de aplicação desses sistemas está relacionado à possibilidade de medição precisa de campos magnéticos para materiais com

acoplamento **ME** forte, e se estiver na forma de filme fino, esses sistemas podem permitir a otimização de processos de escrita e leitura de informação. Em adição, vem sendo discutidos o desenvolvimento de tecnologias de escala de comprimento reduzida, baseado no controle do estado de spin por meio de campos elétricos utilizando o acoplamento **ME**[3]. Apesar de toda a versatilidade apresentada por esses materiais, o acoplamento **ME** somente começou a ser estudado em nanoestruturas a partir de 2004, com estudo feito em filmes finos multicamadas de $BaTiO_3/CoFe_2O_4$. Nesse trabalho ficou evidenciado que o acoplamento **ME** ocorre devido ao strain, ou seja, a deformação causada por um campo elétrico (**E**) na fase $BaTiO_3$, que apresenta ordens ferroicas de natureza elétrica e elástica, gerando a modificação na forma dos domínios magnéticos da fase $CoFe_2O_4$ ocasionando a alteração da sua magnetização[4].

Nesse contexto, o estudo dos mecanismos físicos atuantes no acoplamento **ME** tem ganhado importância para o desenvolvimento de novos dispositivos e, conseqüentemente, estudos sobre a fabricação e caracterização de sistemas magnetoelétricos nanoestruturados têm interessado cada vez mais grupos de pesquisas pelo mundo. Com base nestes interessantes apontamentos, este trabalho propôs-se a uma investigação sistematizada do processo de fabricação por deposição física via rádio frequência e das propriedades ferroicas e de acoplamento **ME** em heteroestruturas formadas por bicamadas de **PZT/CFO**, com o objetivo de se determinar a existência do acoplamento entre as fases, assim como possíveis influências das características magnéticas da fase ferromagnética na natureza do acoplamento entre as fases.

1.1 Ordenamentos Ferroicos e Multiferroicos em Materiais

Os materiais classificados como ferroicos são aqueles que apresentam dois ou mais estados de orientação (domínios) possíveis, que sob a ação de força externa são reorientados na direção do campo de força (chaveados) por meio da movimentação das paredes de domínio[1], [5]. O chaveamento entre os diferentes estados de orientação pode ser acompanhado por tensão mecânica **X**, campo **E**, campo **H** ou ainda uma combinação entre estas possibilidades. Os três principais

ordenamentos ferroicos primários conhecidos são: ferroeletricidade, ferroelasticidade e ferromagnetismo, sendo os estados de ordenamentos definidos pela presença de polarização, deformação e magnetização espontânea, respectivamente[5]. A estabilidade de um estado de orientação é regida pela energia livre de Gibbs, que representada na forma diferencial é escrita como[5]:

$$dG = SdT - \sigma_{ij}dX_{ij} - P_i dE_i - M_i dH_i \quad 0.3$$

em que S é a entropia, T é a temperatura, σ_{ij} é o estresse mecânico, P_i é a polarização e M_i é a magnetização.

Em materiais ferroelétricos, os dipolos de uma vizinhança que compartilham uma mesma orientação de polarização formam domínios ferroelétricos, sendo que esses domínios podem alinhar suas orientações de polarização devido a ação de um campo elétrico externo (Figura 1). Desta forma, pode-se distinguir os materiais ferroelétricos por duas características básicas: a presença de uma polarização espontânea e a reversibilidade da polarização devido a um campo \mathbf{E} . As propriedades ferroelétricas interagem fortemente com campos \mathbf{E} alinhando os domínios na direção do campo externo e a forma como essa interação acontece influencia diretamente a reversibilidade da polarização elétrica, dando origem a curva de histerese \mathbf{FE} [1], como esquematizada na Figura 2.

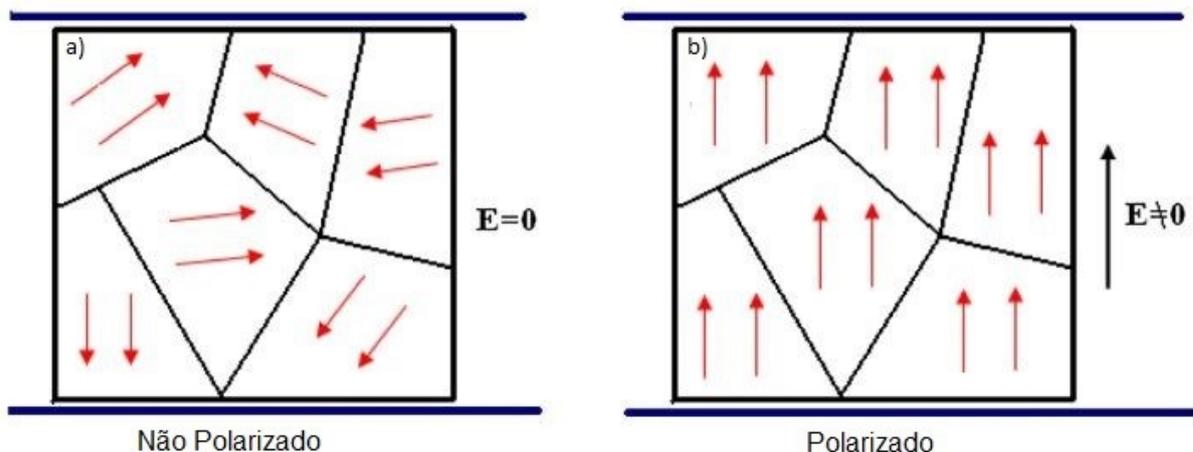


Figura 1 - Representação esquemática de domínios ferroelétricos: a) aleatoriamente ordenados em uma região com campo externo \mathbf{E} nulo; e, b) os domínios estão ordenados na direção de um campo externo \mathbf{E} não nulo. Modificado da referência [1].

Utilizando como base a discussão sobre ferroeletricidade, pode-se definir que materiais ferromagnéticos possuem regiões com uma determinada orientação magnética (domínios magnéticos), podendo apresentar magnetização espontânea e quando na presença de um campo magnético externo, as regiões de domínios magnéticos se alinham na direção do campo, magnetizando o material, essa reorientação dos domínios também é reversível pela aplicação de campo magnético dando origem a histerese ferromagnética[5] (Figura 2).

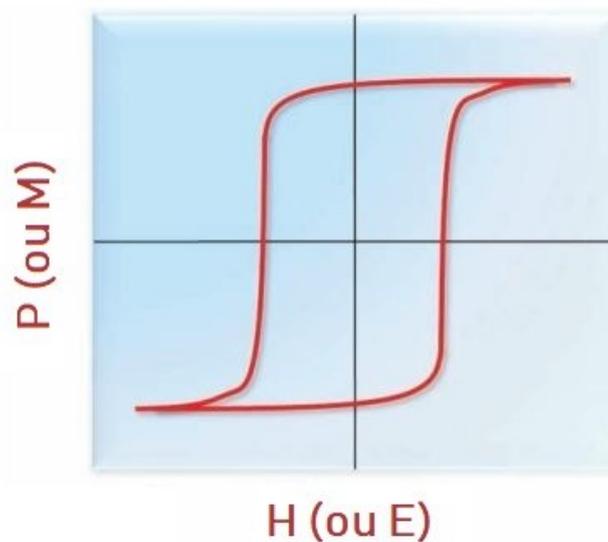


Figura 2 - Representação da curva de histerese ferroelétrica ou ferromagnética, sendo P a polarização elétrica, M a magnetização, H o campo magnético externo e E o campo elétrico externo. Imagem modificada da referência [2].

O termo multiferroico é usado para designar materiais que apresentam duas ou mais ordens ferroicas primárias (ferroeletricidade, ferromagnético ou ferroelasticidade) simultaneamente. Os efeitos gerados pela possível superposição das ordens ferromagnética e elétrica são exemplificados na Figura 3[6]. Nota-se que o efeito magnetoelétrico para sistemas multiferroicos é alcançado para uma gama relativamente pequena de sistemas, tornando-os atrativos e desafiadores.

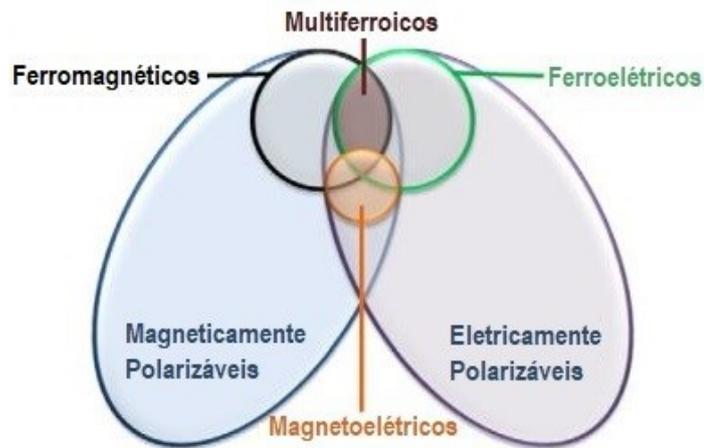


Figura 3 - Relação entre materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. Modificado da referência [6].

Nesses materiais existe a possibilidade de o campo E reorientar não somente a polarização elétrica, mas também, a magnetização do sistema. Da mesma forma, um campo H aplicado pode modificar a polarização do sistema, dando a esses materiais uma multifuncionalidade adicional, a magnetoeletrica, caracterizada como o acoplamento entre as ordens elétricas e magnéticas. Na Figura 4 é representado um diagrama que relaciona propriedades termodinâmicas extensivas e intensivas mostrando os possíveis ordenamentos multiferroicos, incluindo a magnetoeletricidade.

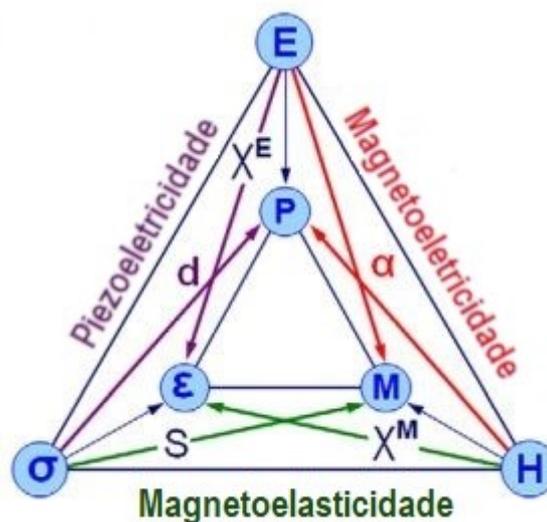


Figura 4 - Representação esquemática das possibilidades de acoplamento entre ordens ferroicas. Modificado da referência [6].

1.2 O Acoplamento Magnetoelétrico

O acoplamento magnetoelétrico é descrito na literatura como sendo a indução de polarização elétrica devido a aplicação de um campo magnético externo ou a indução de magnetização devido a aplicação de um campo elétrico externo. Esse efeito é representado usando a teoria de Landau para descrever a energia livre (G) de um sistema sujeito a um campo $E(E_1, E_2, \dots, E_i, \dots)$ e um campo $H(H_1, H_2, \dots, H_i, \dots)$. Considerando a Equação 1.3 pode-se escrever G_{ME} como sendo[7]:

$$G_{ME}(E, H) = P_{0i}E_i + M_{0i}H_i + \frac{1}{2}\epsilon_{ij}^*E_iE_j + \frac{1}{2}\mu_{ij}^*H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k + \frac{1}{2}\delta_{ijkl}E_iE_jH_kH_l + \dots \quad 0.4$$

Com $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_0\epsilon_{ij}$, sendo ϵ_0 e ϵ_{ij} a permissividade no vácuo e a permissividade do material, respectivamente; $\mu_{ij}^* = \mu_0\mu_{ij}$ sendo μ_0 a permeabilidade no vácuo e μ_{ij} é a permeabilidade do material α_{ij} é o coeficiente de acoplamento **ME** linear β_{ijk} é o coeficiente de acoplamento **ME** de segunda ordem e γ_{ijk} e δ_{ijkl} são coeficientes de acoplamento **ME** de ordens superiores. Tomando a polarização (P_i) como sendo a primeira derivada de G_{ME} em relação a E_i e desprezando os termos de polarização induzida pelo próprio campo E , tem-se que a polarização induzida pelo campo magnético externo é dado por:

$$P_i = P_{0i} + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k \quad 0.5$$

Fazendo uma operação análoga a anterior para determinar a magnetização induzida por campo elétrico externo, obtêm-se que:

$$M_i = M_{0i} + \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k \quad 0.6$$

No caso em que o segundo termo das Equações 1.5 e 1.6 é dominante sobre os demais termos, o acoplamento **ME** terá uma dependência linear em função dos campos **E** e **H**. Desta forma, desprezando os termos de polarização e magnetização espontâneas, a energia livre para um sistema magnetoelétricos se reduz a:

$$G_{ME}(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \frac{1}{2} \epsilon_{ij}^* \mathbf{E}_i \mathbf{E}_j + \frac{1}{2} \mu_{ij}^* \mathbf{H}_i \mathbf{H}_j + \alpha_{ij} \mathbf{E}_i \mathbf{H}_j \quad 0.7$$

O tensor G_{ME} pode ser representado por uma matriz de dimensões ixj , diagonalizando essa matriz e assumindo que $G_{ME} \geq 0$:

$$\frac{1}{2} \epsilon_{\zeta}^* E_{\zeta}^2 + \frac{1}{2} \mu_{\zeta}^* H_{\zeta}^2 + \alpha_{\zeta\eta} E_{\zeta} H_{\eta} \geq 0 \quad 0.8$$

Nota-se que a Equação 1.8 apresenta uma forma quadrática semelhante a uma expressão do tipo $(A + B)^2$, assim pode-se relacionar o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico de primeira ordem (α) com a permissividade elétrica e permeabilidade magnética, sendo que:

$$\alpha_{\zeta\eta} \leq (\epsilon_{\zeta} \mu_{\eta})^{\frac{1}{2}} \quad 0.9$$

A Equação 1.9 demonstra que materiais com baixos valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética necessariamente apresentarão um acoplamento magnetoelétrico baixo quando os termos de ordem superiores forem desprezíveis[7].

Esse tipo de acoplamento linear foi observado no trabalho de Hajo J. A. Molegraaf *et al.*[8], em que os autores investigam a mudança da magnetização através da aplicação de um campo **E** em nanoestruturas de **PZT/LSMO**. Neste trabalho foi demonstrado que o acoplamento **ME** acontece de maneira direta através dos portadores de cargas diretamente vinculadas com cargas ligadas da interface da matriz magnética, onde é formado a heteroestrutura magnetoelétrica. Na Figura 5 é mostrado a curva de histerese para a mudança na magnetização devido a aplicação de um campo elétrico, conforme reportado em [8].

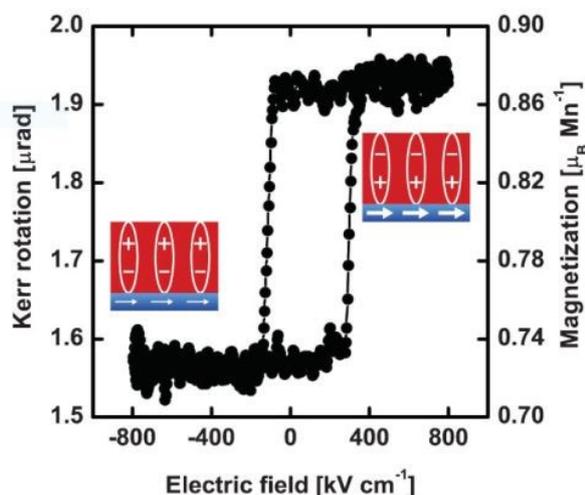


Figura 5 - A aplicação de um campo elétrico externo induz uma mudança do estado de magnetização característico de uma curva de histerese[8].

A origem do acoplamento **ME** no sistema **PZT/LSMO** foi mais sistematicamente estudado por C. A. F. Vaz *et al.* em que, por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raio-X, foi observado que o acoplamento **ME** surge devido à mudança do número de elétrons na camada de valência do Magnésio, alterando-se assim seu comportamento magnético dado o acúmulo de carga estática da matriz ferroelétrica[3].

Já para materiais que possuem baixos valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética, segundo a Equação 1.9, o acoplamento magnetoelétrico linear ficará limitado, porém essa limitação não é aplicada para os coeficientes β e γ , que relaciona efeitos magnetoelétricos não lineares. Nestes casos, os termos de ordens superiores são equivalentes ou até mesmo dominantes sobre o termo linear resultando em comportamento não linear para o acoplamento **ME** em relação aos campos externos. Esse comportamento não linear foi demonstrado por Kharkovsky *et al.* em amostras piezoelétricas e paramagnéticas de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Neste trabalho foi observado que para temperaturas entre 120 K e 20 K o acoplamento magnetoelétrico apresenta um comportamento majoritariamente quadrático em função do campo **H** para campos de até 140 kOe, mas esse comportamento passa a ser menos dominante conforme a temperatura foi reduzida para valores abaixo dos 20 K[9], conforme representado na Figura 6.

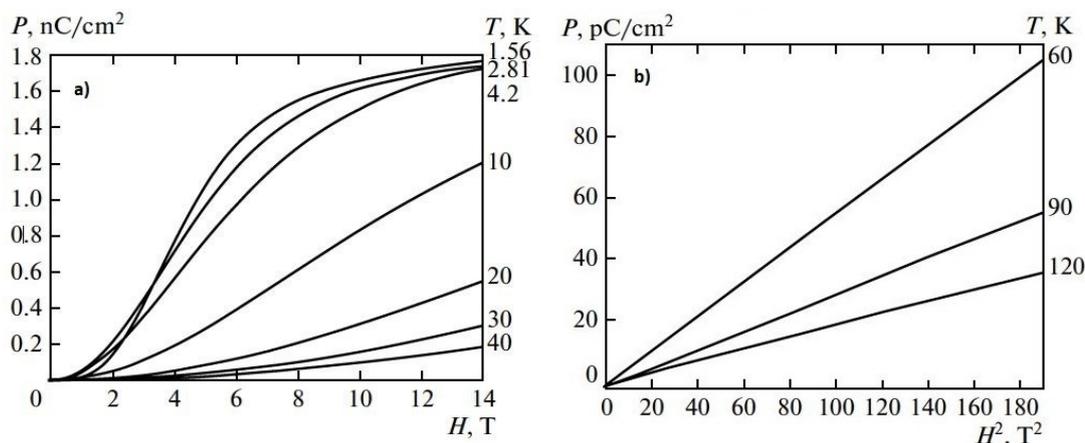


Figura 6 - Polarização elétrica induzida por um campo magnético externo em uma placa de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ monocristal de área a) $0,07 \text{ cm}^2$ e b) $0,09 \text{ cm}^2$. O campo H forma um ângulo de 45° normal ao plano[9].

Essa dependência quadrática também foi observada no trabalho de Zvezdin *et al.* em amostras de $BaMnF_4$, sendo condizente com a existência de uma simetria cristalina da fase ortorrômbica ($2mm$) e a simetria magnética do cristal. Nesse caso, a dependência linear do acoplamento ME pode ser desprezado, sendo a polarização induzida por campo H escrita como[10]:

$$P_i = P_{0i} + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k \tag{0.10}$$

Os resultados obtidos pelos autores desse trabalho estão representados na Figura 7.

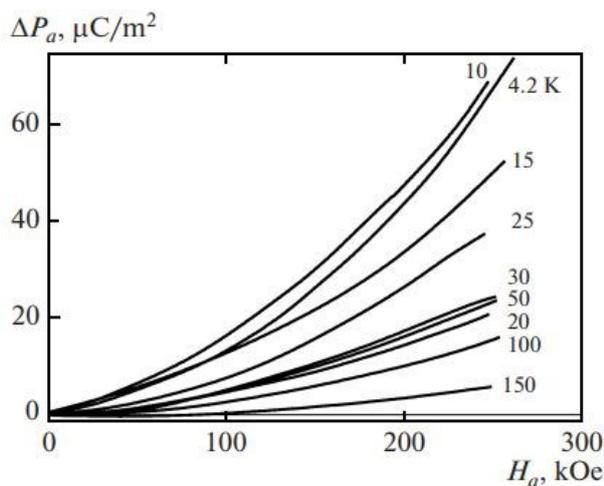


Figura 7 - Polarização elétrica induzida por um campo H em amostra de $BaMnF_4$ monocristal[10].

Alguns modelos teóricos têm surgido nos últimos anos para descrever o acoplamento magnetoelétrico, mas normalmente eles se restringem ao tipo de material ou as ordens ferroicas envolvidas no processo, o que limita muito o uso desses modelos para pequenos grupos de materiais magnetoelétricos[11]. H. Zhou *et al.* propôs um modelo teórico que descreve analiticamente o acoplamento magnetoelétrico não linear mediado indiretamente via deformação mecânica para o caso de compósitos laminados do tipo MPM (fase magnetostritiva/fase piezoelétrica/fase magnetostritiva) tendo por base um circuito equivalente RLC conforme representado na Figura 8.

Neste caso, o mediador do acoplamento entre as ordens ferroicas (elétrica e magnética) é o acoplamento mecânico entre os sistemas, onde a resposta magnetoelétrica será gerada pela interação \leftrightarrow mecânico \leftrightarrow elétrico. Assim, quando o compósito é submetido a um campo \mathbf{H} as camadas magnetostritivas tencionam a camada piezoelétrica que, por sua vez, converte essa diferença de tensão mecânica em diferença de potencial elétrico[4,12]. Neste processo, a transferência de tensão mecânica passada para a fase piezoelétrica é pequena e a indução de carga pelo efeito piezoelétrico é praticamente linear. Assim, a não linearidade do acoplamento magnetoelétrico em função do campo \mathbf{H} é devido a não linearidade do efeito piezomagnético da fase magnetostritiva. Para esses casos, a relação que descreve o efeito piezoelétrico linear pode ser descrito como[12]:

$$X_1^p = s_{11}^p \sigma_1^p + d_{31}^p E_3 \quad 0.11a$$

$$D_3 = d_{31}^p \sigma_1^p + \epsilon_{33} E_3 \quad 0.11b$$

Em que os sub índices 1, 2 e 3 representam as coordenadas cartesianas x, y e z, respectivamente, o índice p é usado para diferenciar as propriedades da fase piezoelétrica, o índice m para diferenciar as propriedades da fase, D_3 é o deslocamento elétrico, X_1^p é a tensão mecânica e σ_1^p é o estresse mecânico na camada piezoelétrica, s_{11}^p , d_{31}^p e ϵ_{33} são respectivamente, o coeficiente de conformidade elástica, o coeficiente piezoelétrico transversal e a constante de permissividade da fase piezoelétrica. Como referido anteriormente, o acoplamento magneto-mecânico da fase magnetostrictiva não é uma função linear, já que

depende do estado de magnetização da fase ferromagnética. Zheng-Liu expressa esse tipo de acoplamento não linear em materiais magnetostrictiva em seu modelo como sendo[11]:

$$X = \frac{\sigma}{E_s} + \begin{cases} \lambda_s + \tanh\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right) + \left[1 - \tanh\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)\right] \frac{\lambda_s}{M_s^2} M^2 & \text{para } \frac{\sigma}{\sigma_s} \geq 0 \\ \frac{\lambda_s}{2} + \tanh\left(\frac{2\sigma}{\sigma_s}\right) + \left[1 - \frac{1}{2}\tanh\left(\frac{2\sigma}{\sigma_s}\right)\right] \frac{\lambda_s}{M_s^2} M^2 & \text{para } \frac{\sigma}{\sigma_s} < 0 \end{cases} \quad 0.12$$

$$H = \frac{1}{\kappa} f^{-1}\left(\frac{M}{M_s}\right) - \begin{cases} 2 \left\{ \sigma - \sigma_s \ln \left[\cosh\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \right] \right\} \frac{\lambda_s}{\mu_0 M_s^2} M & \text{para } \frac{\sigma}{\sigma_s} \geq 0 \\ 2 \left\{ \sigma - \frac{\sigma_s}{4} \ln \left[\cosh\left(\frac{2\sigma}{\sigma_s}\right) \right] \right\} \frac{\lambda_s}{\mu_0 M_s^2} M & \text{para } \frac{\sigma}{\sigma_s} < 0 \end{cases} \quad 0.13$$

O sub índice s indica que a grandeza física está no regime de saturação, E_s é o módulo de Young de saturação e não deve ser confundido com o campo \mathbf{E} de saturação, λ_s é o coeficiente magnetostrictivo de saturação, $f(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ e $\kappa = 3 \frac{\chi^m}{M_s}$, em que χ^m é a susceptibilidade magnética e M_s é a magnetização de saturação.

É conveniente escrever as equações constitutivas lineares para descrever o efeito magnetostrictivo, similar as equações para a fase piezoelétrica[12]:

$$X_1^m = s_{11}^m(H_1, \sigma_1^m) \sigma_1^m + d_{11}^m(H_1, \sigma_1^m) H_1 \quad 0.14a$$

$$B_1 = d_{11}^m(H_1, \sigma_1^m) \sigma_1^m + \mu_{11}(H_1, \sigma_1^m) H_1 \quad 0.14b$$

O caráter não linear da Equação 1.14 fica implícito já que dependerá de grandezas expressas pelas Equações 1.12 e 1.13. Dessa forma, com o conjunto de as equações constitutivas 1.11 e 1.14, que descreve os efeitos piezoelétrico e magnetostrictivo, é possível propor um modelo de circuito equivalente conveniente que represente um material compósito do tipo MPM, conforme representado na Figura 8[12], e assim obter a resposta **ME** para estes tipos de materiais compósitos.

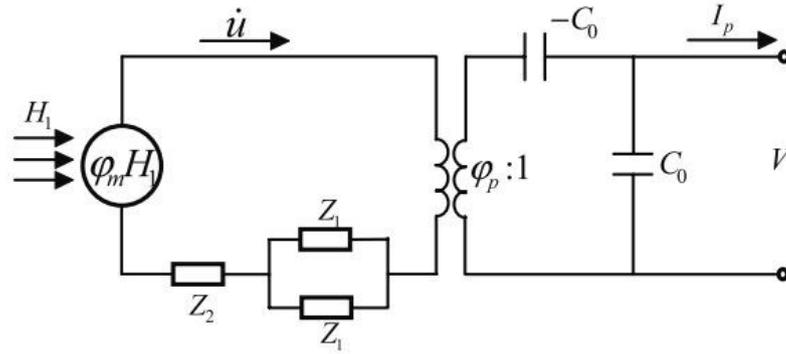


Figura 8 - Circuito elétrico-magnético- mecânico equivalente para um sistema compósito magnetoelétrico com conectividade 2-2[12].

Na Figura 8, V é a diferença de potencial devido a polarização induzida (V_{ME}), $Z_1 = j\rho vA \tan\left(\frac{\omega l}{2v}\right)$ e $Z_2 = \frac{\rho vA}{j \sin\left(\frac{\omega l}{v}\right)}$ são impedâncias mecânicas, em que l , A e ρ são respectivamente, a largura, a área transversal e densidade média do compósito, j é a unidade imaginária, v é a velocidade longitudinal da onda, ω é a frequência angular, $C_0 = \frac{lw\epsilon_{33}}{t^p}$ é a capacitância da camada piezoelétrica, com w e t representando a largura e a espessura respectivamente. O coeficiente eletromecânico é representado $\varphi^p = \frac{wd_{31}^p}{s_{11}^p}$ e o coeficiente magneto-estático é dado por $\varphi^m = \frac{2A^m d_{31}^m}{s_{11}^m}$. De modo que o acoplamento magnetoelétrico é expresso pela equação[12]:

$$\alpha_E = \frac{V_{ME}}{t^p H_3} = \frac{\varphi^m (\varphi^p)^2}{t^p Z(j\omega C_0)} = \frac{n(n-1)A(d_{31}^p)^2 d_{11}^m(H_1, \sigma_1^m)}{t^p \epsilon_{33} s_{11}^p \left[n s_{11}^p (1 - (k_{31}^p)^2) + (1-n) s_{11}^m(H_1, \sigma_1^m) \right]} \quad 0.15$$

e

$$d_{11}^m = \begin{cases} \frac{2\kappa\lambda_s M \left[1 - \tanh\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \right]}{\frac{M_s}{(-\operatorname{csch}^2(M_1) + M_1^{-2})} - \frac{2\kappa\lambda_s M}{\mu_0} \left[\sigma - \sigma_s \ln\left(\cosh\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)\right) \right]} & \text{para } \frac{\sigma}{\sigma_s} \geq 0 \\ \frac{\kappa\lambda_s M \left[2 - \tanh\left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \right]}{\frac{M_s}{(-\operatorname{csch}^2(M_2) + M_2^{-2})} - \frac{2\kappa\lambda_s M}{\mu_0} \left[\sigma - \frac{\sigma_s}{4} \ln\left(\cosh\left(\frac{2\sigma}{\sigma_s}\right)\right) \right]} & \text{para } \frac{\sigma}{\sigma_s} < 0 \end{cases} \quad 0.16$$

Para validar o modelo analítico, foi comparado o resultado previsto com resultados experimentais. A Figura 9 demonstra que o modelo está em conformidade com os resultados em laboratório[12].

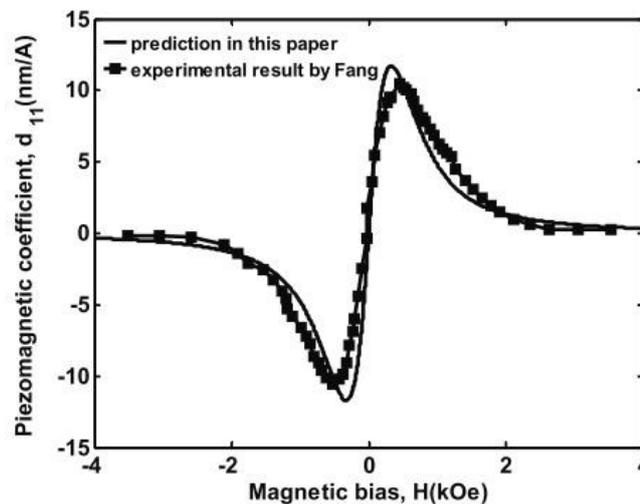


Figura 9 - Resultado experimental comparado com a previsão do modelo proposto por Zheng-Liu[12].

Assim, por meio da manipulação indireta das ordens elétricas e magnéticas utilizando um acoplamento mecânico, é possível mimetizar em sistemas compósitos propriedades de interesse tecnológico, como o efeito magnetoelétrico. Este efeito é resultado de uma propriedade tensorial de produto, ocasionada pela interação cruzada entre diferentes ordens ferroicas de duas fases diferentes. Nesse caso, nem a fase piezoelétrica, nem a magnetoelástica possuem propriedades magnetoelétricas, porém o compósito formado pode apresentar apreciável efeito magnetoelétrico. Tais sistemas compósitos vêm sendo desenvolvidos visando a otimização da conversão entre energia elétrica e magnética. Contudo, dado a natureza mecânica da interação magnetoelétrica via acoplamento piezoelétrico-piezomagnético, já proposto por Van Suchtelen[13] em 1972 e adotado no modelo de Zheng-Liu[11], o efeito magnetoelétrico em nanoestruturas poderia ser limitado, já que as propriedades piezoelétricas desaparecem após um limite de diminuição do tamanho de grão devido ao ancoramento das paredes de domínios ferroelétricos[14]. Em adição, a deformação mecânica, de caráter fundamental para o acoplamento magnetoelétrico indireto, pode ser inibida pelo “*mismatching*” entre substrato e o filme para as nanoestruturas. Por outro lado, dada a proximidade e

natureza da interface entre dois diferentes materiais, filmes finos multiferroicos, comparados com bulk, apresentam características únicas onde diferentes fases podem ser combinadas em nível atômico, o que pode facilitar a compreensão do acoplamento **ME** diretamente criado na interface[2]. Um exemplo do potencial desses sistemas são as investigações reportadas por C. A. F. Vaz *et al*[3]. e discutidas por meio da Figura 5, onde os autores mostraram que, apesar de ser constituído por um sistema compósito laminado, nanoestruturas de **PZT/LSMO** apresentaram mudanças associadas intrinsecamente a interface devido a indução de cargas. Além disso, efeitos magnetoelétricos de ordens superiores, como o comportamento quadrático do acoplamento **ME**, que em amostras bulk só são observados em regime de temperaturas criogênicas, podem ser observados em nanoestruturas para a temperatura ambiente, devido à liberdade de rotação dos domínios ferroicos estar restrito a duas dimensões[7]. Em outro trabalho com o material protótipo BaTiO_3/Fe se prevê teoricamente[15] a possibilidade do chaveamento completo da magnetização por meio da aplicação de um campo elétrico externo, onde os valores esperados para o coeficiente magnetoelétrico podem ser comparáveis aos obtidos via acoplamento elástico indireto em sistemas volumétricos. Tal predição foi confirmada em 2014[16], onde foi possível reverter completamente a magnetização por meio da aplicação de campos elétricos em nanoestruturas de Fe/BaTiO_3 . Tal efeito foi atribuído, segundo os autores, a hibridização eletrônica entre os elementos metálicos de transição na camada de interface cuja população da banda d está preenchida até a metade com aqueles cuja banda d está preenchida acima da metade[16]. Esse efeito de interação direta possibilita uma melhor mimetização dos materiais multiferroicos monofásicos em nanoestruturas magnetoelétricas.

Devido à dimensionalidade em escala nanométrica, filmes finos exigem uma sustentação mecânica, por isso são crescidos sobre substratos. Os substratos influenciam diretamente em propriedades estruturais, como morfologia, e na orientação cristalográfica do filme[17]. Em geral, filme e substrato são compostos de materiais diferentes que possuem parâmetros de rede diferentes entre si onde o ajuste dos parâmetros de rede na interface pode causar uma tensão mecânica remanescente no filme, podendo ser sintonizada pela escolha do tipo de substrato [2]. Tal fato torna-se um parâmetro de ajuste adicional para controle microestrutural e estrutural em heteroestruturas magnetoelétricas. Na Figura 10 está exemplificada

a variedade de valores para os parâmetros de redes que podem ser encontrados para alguns substratos monocristalinos e de óxidos ferroicos mais comuns.

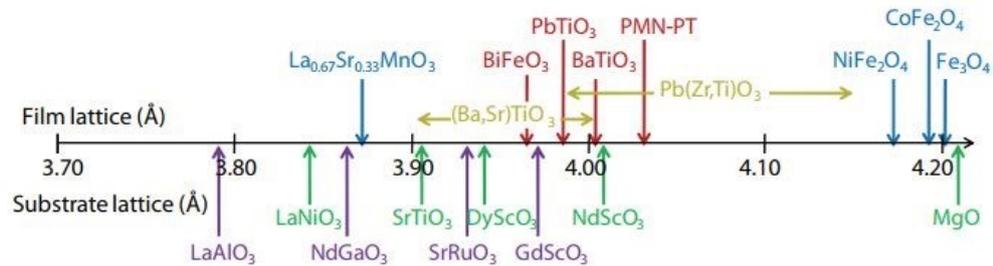


Figura 10 - Parâmetro de rede do eixo cristalográfico a , em angstrom, de alguns óxidos ferroicos (parte superior da linha) e de alguns substratos monocristal comerciais (parte inferior). A imagem foi modificada da referência[18].

Filmes finos compósitos magnetoelétricos do sistema **PZT/CFO** com diferentes configurações foram e ainda vem sendo relatados na literatura. Nos trabalhos de N. Ortega *et al.* foi discutido a dinâmica do acoplamento **ME** sobre a influência da temperatura, para o sistema **PZT/CFO** multicamadas epitaxiais nanoestruturadas com alta orientação cristalográfica fabricados via PLD (pulsed laser deposition). Na Figura 11 é apresentada a imagem do filme obtido pelos autores com 5 camadas [19].

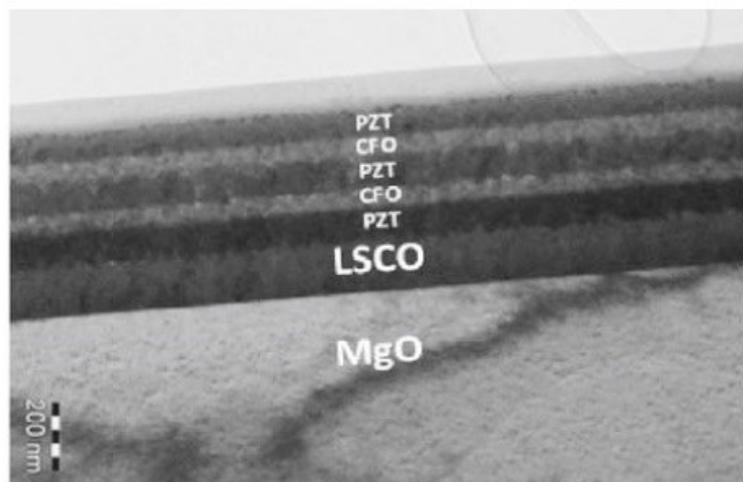


Figura 11 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do corte transversal do filme fino de 5 camadas depositado em substrato de MgO e com eletrodo inferior de LSCO[19].

Para estudar o comportamento do acoplamento **ME** em função da temperatura, os pesquisadores mediram as propriedades ferromagnéticas dos

sistemas variando a temperatura entre 4 e 400 K[19]. Foi verificado que a variação da magnetização remanescente aumentava consideravelmente com o decréscimo da temperatura de 400 para 100 K. Os pesquisadores atribuíram essa melhoria com a diminuição da ferroeletricidade abaixo dos 100 K, sugerindo que a dinâmica do acoplamento entre as fases em função da temperatura existia[19], apresentado na Figura 12.

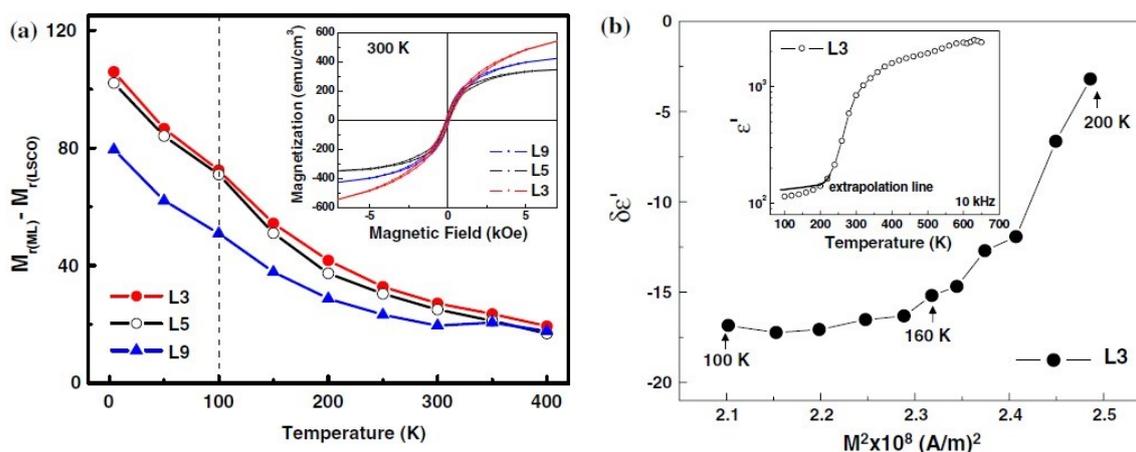


Figura 12 - a) Dependência da magnetização remanescente em função da temperatura para os filmes de 3, 5 e 9 camadas (L3, L5 e L9 respectivamente). b) Relação entre a parte real da permissividade e o quadrado da magnetização[19].

No trabalho de X. Gao *et al.*, os autores fizeram um estudo sobre as propriedades microestruturais, ferromagnéticas, ferroelétricas e magnetodielétrica de nanoestruturas de **PZT(20/80)/CFO** de heteroestruturas denominadas nanodots[20], conforme representado na Figura 13.

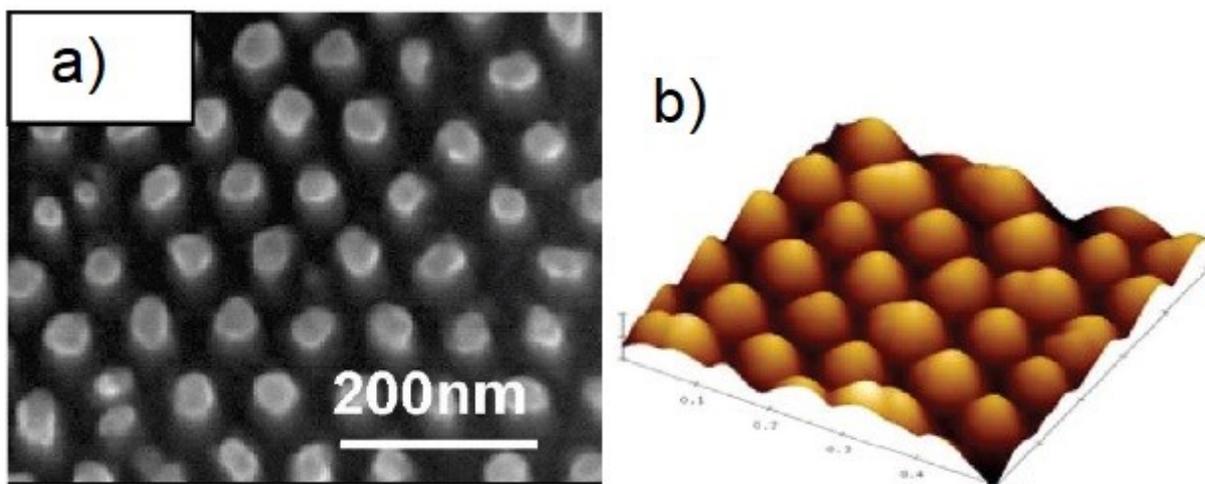


Figura 13 - a) Imagem de MEV da superfície dos nanodots de PZT(20/80)/CFO e b) representação 3D feita por AFM da geometria dos nanodots[20].

Nesse trabalho os pesquisadores investigaram o comportamento da variação da capacitância em função do campo H , como apresentado na Figura 14. Os autores relataram que o comportamento cíclico da capacitância é reprodutivo em vários ensaios experimentais realizados (eliminaram a possibilidade do comportamento ser causado devido a montagem experimental, repetindo os ensaios para filme fino de **PZT**, onde não foi verificado variação na capacitância). Apesar de não explicitarem a origem do acoplamento magnetodielétrico com esse trabalho, propuseram que a natureza desse efeito seja magnetoelástica \leftrightarrow piezoelétrica[20].

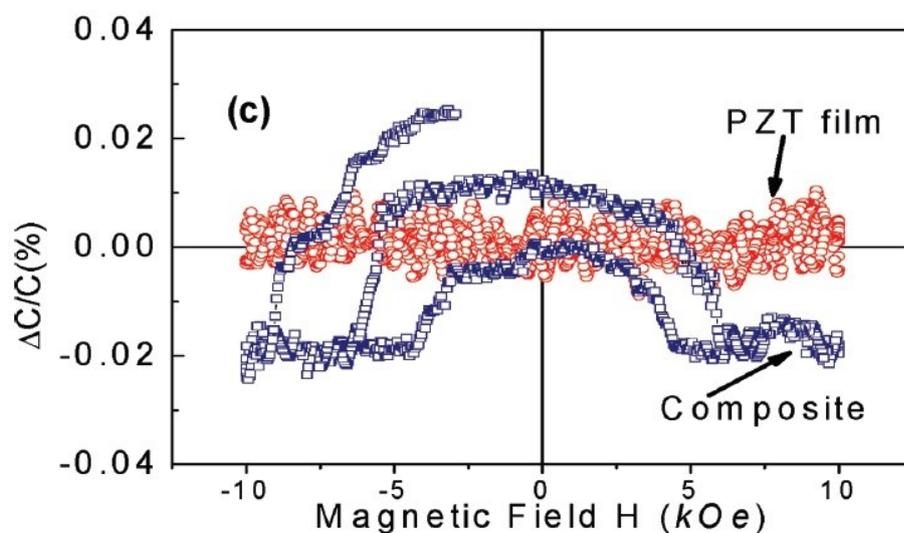


Figura 14 - Estudo da variação da capacitância em função do campo magnético aplicado para o sistema PZT/CFO[20].

Exemplificado por esse trabalho, fica evidente necessidade de investigações que discutam influência dos campos externos sobre as propriedades dielétricas, magnéticas e magnetoelétrica em sistema heteroestruturados de **PZT/CFO**. Tais investigações permitirá o aprimoramento e o controle sobre as multifuncionalidades do sistema **PZT/CFO**, contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias e também para o melhor entendimento sobre a natureza do acoplamento magnetoelétrico em filmes finos, assim como qual é o papel da interface nesta interação.

1.3 Objetivos

Com base no que foi discutido nas seções anteriores e tendo em vista o recente desenvolvimento dessa área, questões importantes sobre como entender/controlar o processo de crescimento dessas nanoestruturas, assim como determinar quais fatores predominam a resposta magnetoelétrica em nanoestruturas é primordial para o desenvolvimento de novos dispositivos multifuncionais nanoestruturados baseados no acoplamento magnetoelétrico. Desta forma, esta dissertação busca contribuir para o melhor entendimento sobre a natureza do acoplamento multiferroico em nanoestruturas magnetoelétricas do sistema $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/CoFe_2O_4$, sendo seus objetivos específicos:

- ❖ Fabricação de heteroestruturas bicamadas com conectividade tipo 2-2 de **PZT/CFO** por meio de deposição física por radiofrequência (RF-Sputtering);
- ❖ Caracterização das propriedades elétricas, dielétricas, ferroicas e de acoplamento magnetoelétrico nos filmes desenvolvidos;
- ❖ Análise da influência do acoplamento entre as diferentes ordens ferroicas nas propriedades dielétricas de heteroestruturas magnetoelétricas.

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais propostos para serem fabricados e estudados neste trabalho são compostos multiferroicos bicamadas com conectividade 2-2 na forma de filmes finos. Os compostos possuem como matriz ferroelétrica o $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (PZT-20/80) e como matriz ferromagnética o $CoFe_2O_4$ (CFO).

1.4 Materiais

1.4.1 Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

O Titanato Zirconato de Chumbo ($Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$, ou **PZT**), é um material piezoelétrico com estrutura cristalina do tipo perovskita mais conhecido e utilizado na fabricação de dispositivos ferroelétricos/eletromecânicos, pois apresenta ótimas propriedades piezoelétricas, ferroelétricas e boa estabilidade térmica, sendo a temperatura de transição de fase ferroelétrica/paraelétrica acima dos 600 K[21].

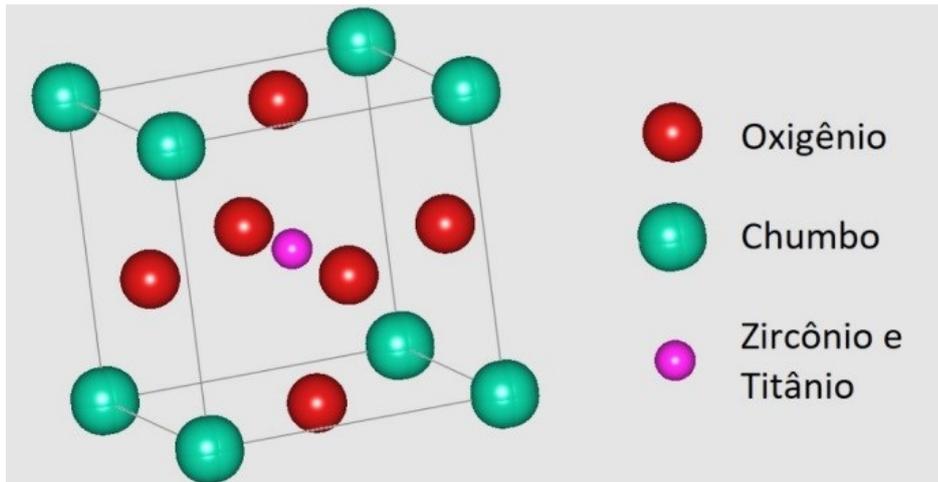


Figura 15 – Diagrama da Estrutura tetragonal do PZT 20/80.

Esse sistema apresenta um diagrama de fases com contorno morfotrópico de fases para razão Zr/Ti próximo à 53/47. Para a concentração utilizada neste trabalho, onde Zr/Ti próximo à 20/80, o **PZT** apresenta estrutura perovskita com simetria tetragonal, com parâmetros de rede $a = b = 3,952510 \text{ \AA}$ e $c = 4,14840 \text{ \AA}$, ângulos α , β e $\gamma = 90^\circ$ e o volume da cela unitária é $64,81 \text{ \AA}^3$, segundo Frantti, J. *et al.*, para amostra em pó a temperatura ambiente e pressão atmosférica[22].

1.4.2 Ferrita de Cobalto (CFO)

A ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$, ou **CFO**) possui estrutura cristalina da família espinélio invertida, com simetria cúbica, e parâmetros de rede próximos à, $a = b = c = 8,3221 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, o volume da cela unitária é $576,37 \text{ \AA}^3$ [23]. O **CFO** foi escolhido para compor a fase ferromagnética por apresentar boas propriedades magnéticas e magneto-mecânicas como, por exemplo, alto valor de coeficiente magnetostritivo, temperatura de transição de fase acima dos 800 K e valor de campo coercitivo mediano quando comparado com outros materiais óxidos ferromagnéticos[21].

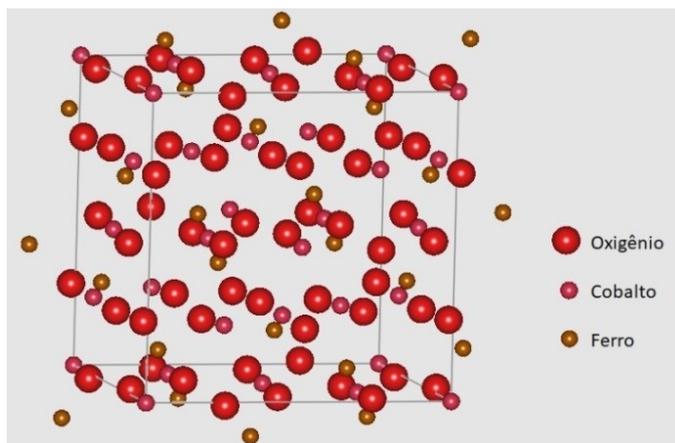


Figura 16 – Diagrama da Estrutura cristalina do CFO.

1.5 Fabricação de Filmes Por Deposição Física Por Radiofrequência

O processo de deposição por bombardeamento de íons em um alvo catódico começou a ser aperfeiçoado como técnica de deposição de revestimento e fabricação de filmes a partir dos anos de 1970[24], mas o fenômeno que é chamado de sputtering remonta a mais de um século em experimentos que introduziram eletricidade em atmosfera de pressão reduzida. L. Holland descreve esse início em seu livro *Vacuum Deposition of thin films*[25]. No processo, gás de argônio é ionizado e bombardeado no material alvo, as colisões das partículas ionizadas arrancam átomos do alvo que viajam até encontrar uma superfície, o substrato. A deposição de material alvo inicialmente cresce na estrutura do substrato[25]. Neste processo vários parâmetros como, por exemplo, atmosfera, pressão, potencia de deposição, tempo e temperatura de deposição, podem ser ajustados para que se obtenha filmes finos com estequiometria desejada, espessura, orientação, etc.

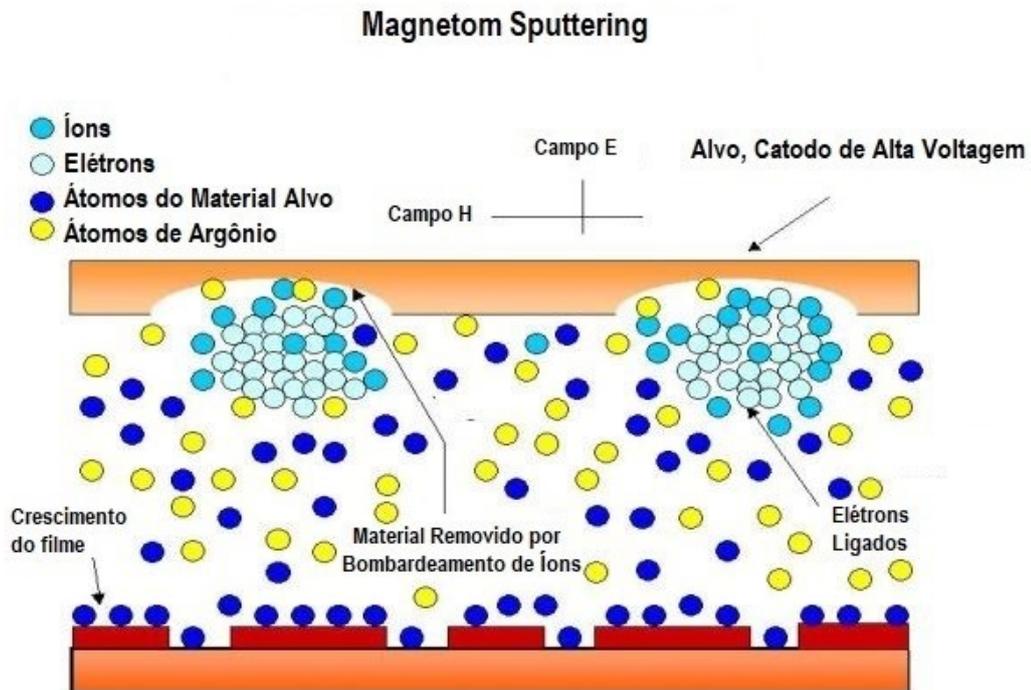


Figura 17 - Representação esquemática do processo de deposição do material alvo por RF-Sputtering. Modificado da referência [25].

Neste trabalho a fabricação dos filmes foram feitas utilizando o módulo HAMMER XII sendo criado um protocolo para a preparação do substrato afim de eliminar contaminantes, orgânicos ou não, e manter um padrão inicial para todas as fabricações de filmes. O fluxograma apresentado na Figura 19 representa os passos seguidos no processo, desde a limpeza do substrato até as caracterizações realizadas nos filmes finos.

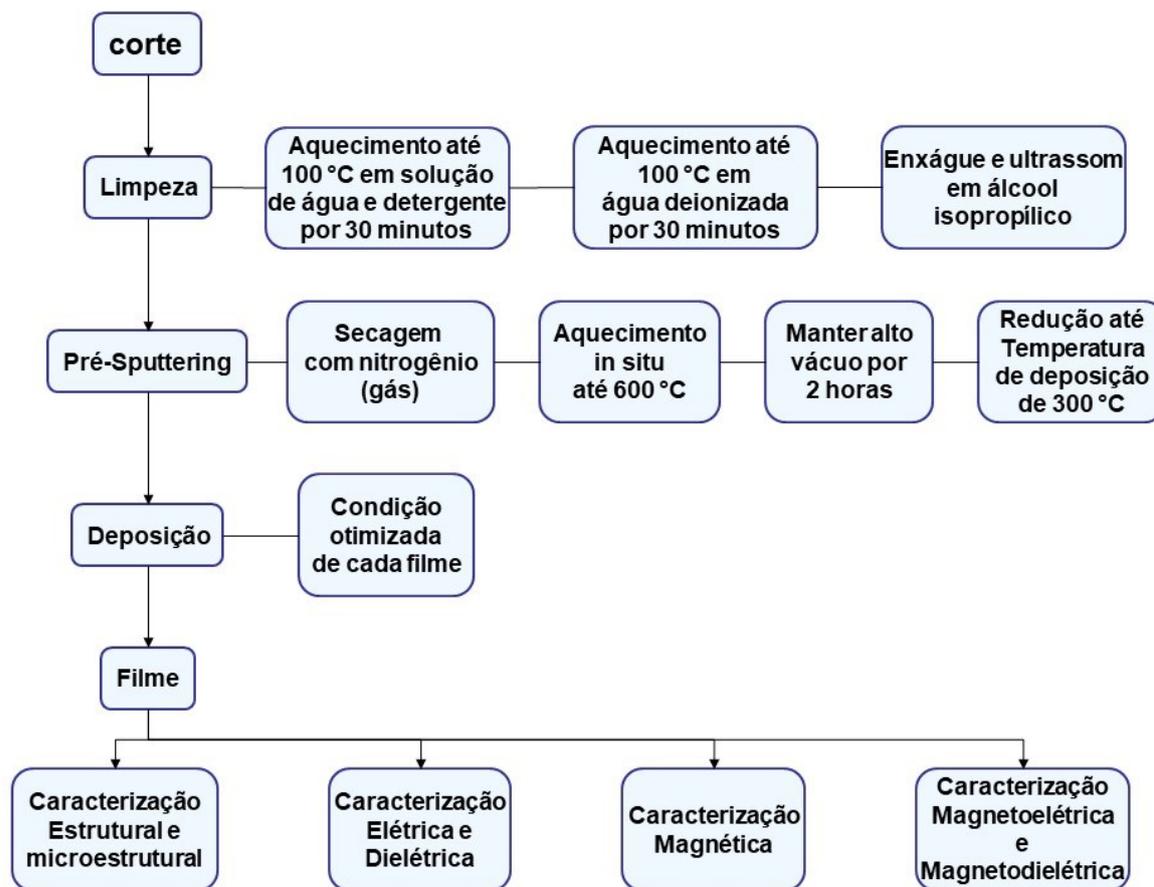


Figura 18 - Diagrama de blocos apresentando as etapas de limpeza, preparação, deposição e caracterização adotadas neste trabalho.

1.6 Caracterização Química e Estrutural

1.6.1 Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Energia

Para determinar a estequiometria correta dos materiais depositados, foi utilizado a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (**EDX**). A técnica consiste em medir a dispersão de energia sofrida pelo feixe de raios X, quanto interagem com os átomos de um determinado material, sendo determinado a energia dispersada específica de cada elemento[26].

Neste trabalho foi utilizado o equipamento da Shimadzu EDX-800HS para caracterizar a estequiometria em vácuo de todos os filmes fabricados.

1.6.2 Difração de Raios X

O uso de raios X para o estudo dos parâmetros de rede em cristais teve início em 1912 com os questionamentos Laue sobre o modelo proposto por Ewald em sua tese de doutorado[27]. Laue propôs estudar a interação dos raios X incidindo nos átomos de um cristal de forma análoga ao fenômeno de interferência ótica por uma fenda.[27]. W. L. Bragg introduziu a ideia de usar a intensidade da difração dos raios X ao atravessar os planos atômicos do cristal, apresentando um máximo na intensidade sempre que o comprimento de onda (λ) for $\lambda = 2d \sin \theta$, em que, d é a distância ente os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência dos raios X. Essa equação ficou conhecida como Lei de Bragg[28].

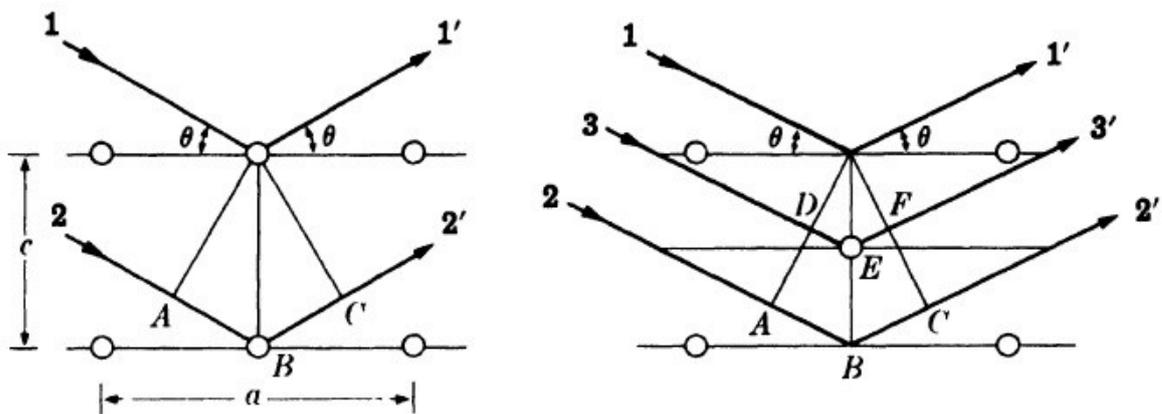


Figura 19 – Reflexão sofrida pelos raios X incidindo nos planos atômicos[28].

As características gerais de um espectrômetro de difração de raios X estão representadas na Figura 21. Simplificadamente a fonte de raios X (T) incide o feixe de raios X na superfície do cristal (C), o ângulo de incidência pode ser variado rotacionando-se T em torno do eixo O, o detector (D), que também tem liberdade de rotação em torno de O. Por meio da medição do comprimento de onda e da intensidade do feixe difratado e utilizando a Lei de Bragg é possível calcular a distância entre os planos atômicos[28].

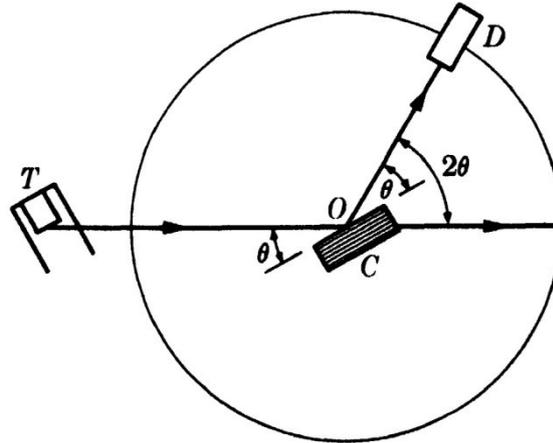


Figura 20 - Esquemática de um espectrômetro de difração de raios X[28].

A indexação dos perfis de difração e a determinação dos parâmetros de rede dos filmes finos fabricados neste trabalho foi realizada utilizando o software para computadores GSAS[29,30].

Por meio dessa técnica foi possível calcular a deformação específica dos filmes com base na equação[19]:

$$s_r = \frac{c(p) - c(f)}{c(p)} \quad 0.1$$

em que s_r é o strain relativo, $c(p)$ é o parâmetro c para a amostra em pó e $c(f)$ é o parâmetro c para a amostra filme.

1.6.3 Microscopia de Força Atômica

Para fazer a caracterização microestrutural dos filmes como, tamanho de grãos, contagem de grãos por área, rugosidade e morfologia dos grãos, além da resposta piezoelétrica, foi adotada a técnica de microscopia de força atômica. O equipamento utilizado para a caracterização da superfície da amostra e da piezoresposta do compósito foi o Shimadzu WET-SPM 9700.

A técnica consiste do TIP, demonstrado na Figura 22, varrendo a superfície da amostra movimentando-se progressivamente por ela, a força exercida no TIP varia devido à diferença de altura na topografia da amostra mudando a posição a sua posição, um feixe laser reflete constantemente na parte superior do TIP, com a

variação da posição do TIP devido a topografia a posição do reflexo do feixe também vai variar, essa variação é registrada constantemente por um fotodetector calculando a posição real do TIP e assim formando uma imagem tridimensional da topografia da superfície da amostra.

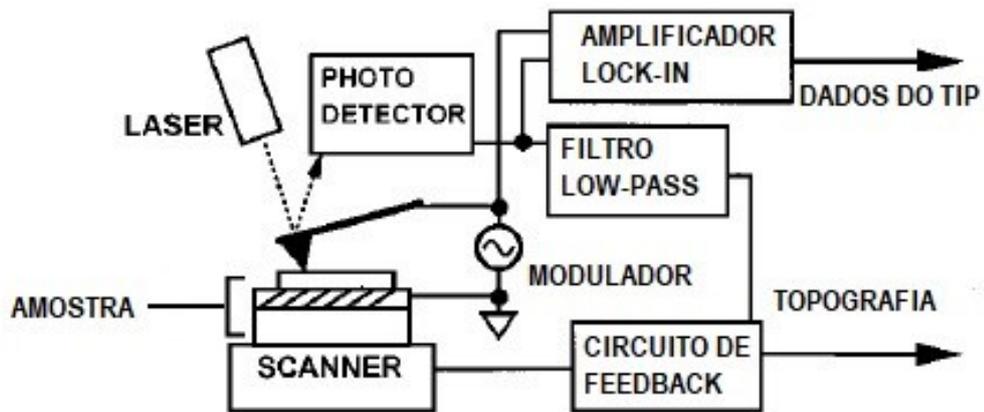


Figura 21 - Diagrama de blocos representando os componentes básicos que constituem um AFM. Modificado da referência [31].

1.7 Caracterização Magnética

A caracterização das propriedades magnéticas dos filmes foi feita medindo a variação magnetização em função do campo magnético externo, o que resulta em uma típica curva de histerese ferromagnética. Neste caso, conforme discutido na seção é possível extrair os valores de campo magnético coercitivo (H_c), a magnetização remanescente (M_r) e a magnetização de saturação (M_s), como demonstrado na Figura 23.

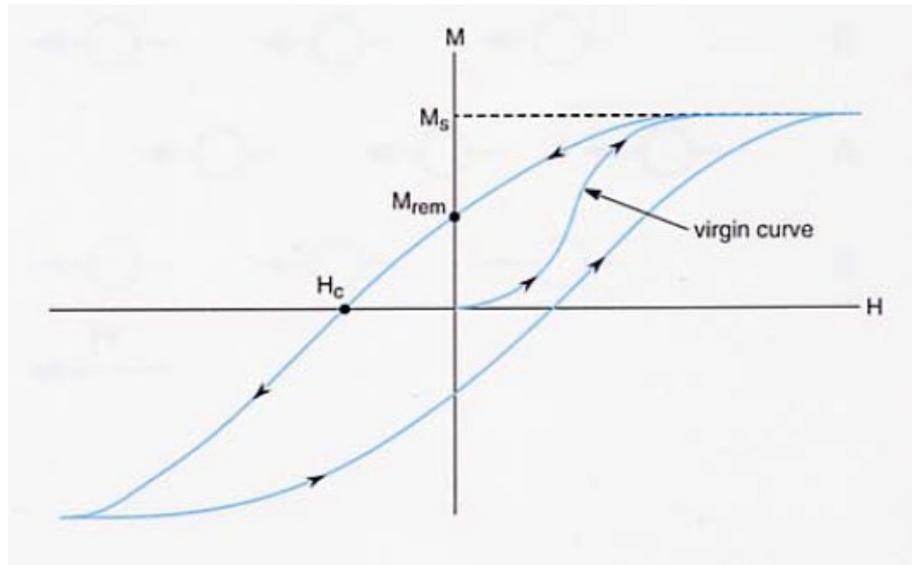


Figura 22 - Curva de M vs H característica de materiais ferromagnéticos denominada curva histerese magnética[32].

Além destes valores característicos de um sistema ferromagnético, é possível estimar a constante de anisotropia por meio da equação[33]:

$$K = H_s^{\parallel} M_s^{\parallel} - H_s^{\perp} M_s^{\perp} - \frac{1}{2} (M_s^{\parallel})^2 \quad 0.2$$

em que K permite mensurar quanta energia pode ser armazenada no filme devido a anisotropia na direção[33].

O equipamento utilizado para tal medida foi o MPMS[®]3 (Magnetic Property Measurement System) da Quantum Design. Esse equipamento usa um sensor rf SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) para amplificar o sinal elétrico induzido pelo movimento da amostra através das bobinas detectoras, conforme ilustra a Figura 24 b)[32]. Neste trabalho campos magnéticos de até 7 T foram utilizados para realizar a caracterização magnética dos filmes finos fabricados. As caracterizações magnéticas foram feitas em colaboração com o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Squid-UFSCAR_QD_MPMS3 adquirido com projeto FAPESP 09/54082-2[34].

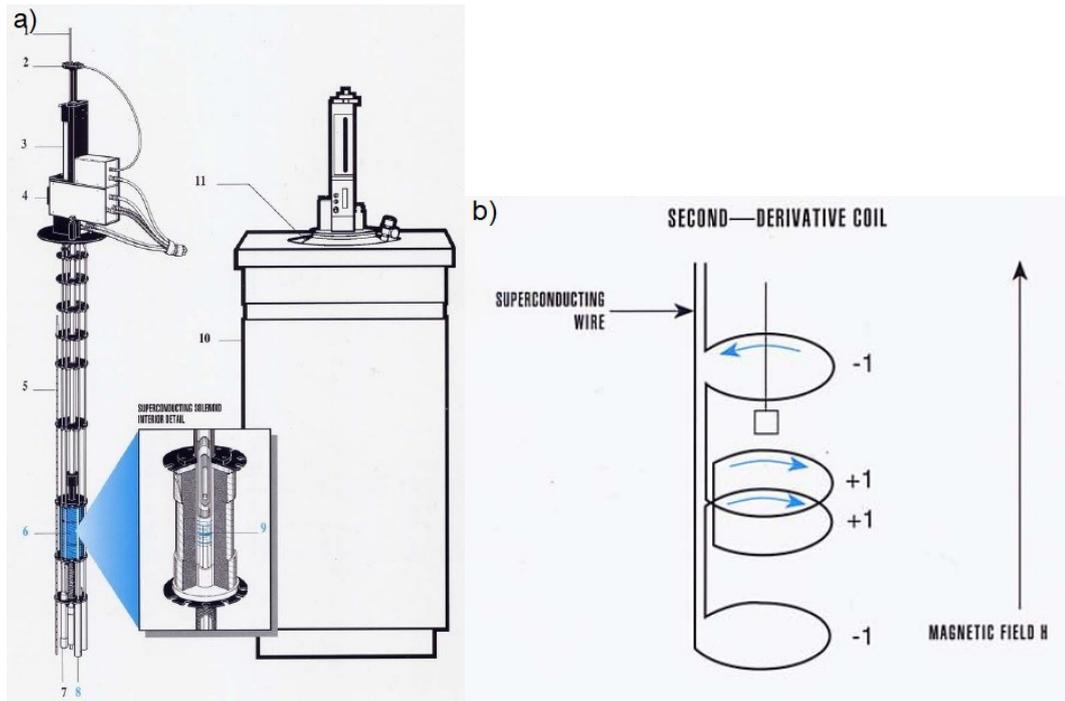


Figura 23 - a) Representação dos componentes do MPMS e b) a bobina coletora[32].

1.7.1 Definindo direção do campo

Neste trabalho a direção do campo magnético é definida usando como referencial o vetor normal (\vec{N}) ao plano do filme. Desta forma fica definido a nomenclatura paralelo para referir-se a condição em que o campo magnético é aplicado paralelamente a direção de \vec{N} e perpendicular para referir-se a condição que o campo magnético forma um ângulo de 90° com o vetor \vec{N} .

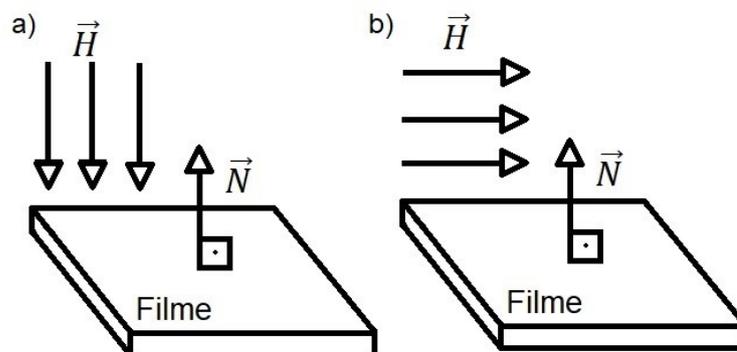


Figura 24 - Representação das direções a) Paralelo e b) Perpendicular utilizadas para as caracterizações magnéticas.

1.8 Espectroscopia de Impedância

A impedância é geralmente descrita na literatura como sendo a oposição que um sistema elétrico exerce ao fluxo de corrente alternada quando submetido a uma diferença de potencial V_{ac} e é representado pela grandeza complexa $Z = R + jX = \frac{1}{Y} = \frac{1}{G + jB}$, sendo, R e X são a resistência e reatância respectivamente, Y é a admitância, G e B são, respectivamente a condutância e susceptância. A relação entre a permissividade elétrica e a impedância é dado, assumindo capacitores de placas paralelas, pela equação[35]:

$$\epsilon' = \frac{Bt}{\omega A \epsilon_0} \quad 0.3a$$

$$\epsilon'' = \frac{Gt}{\omega A \epsilon_0} \quad 0.3b$$

em que ϵ' é a parte real da permissividade, ϵ'' é a parte imaginária da permissividade e A é a área do eletrodo. A técnica utilizada consiste em aplicar tensão V_{ac} de prova e medir a impedância do sistema para diferentes frequências e com diferentes campos \mathbf{H} e desta forma, caracterizar o comportamento dielétrico da amostra em função da frequência descrito pela Equação 2.1 ou ainda, para uma frequência específica, em função do campo \mathbf{H} , sendo possível caracteriza o acoplamento magnetodielétrico.

Neste trabalho está técnica foi utilizada para caracterizar as propriedades dielétricas dos filmes compósitos e também da fase ferroelétrica individual, estudando a permissividade dielétrica em função da frequência e campo \mathbf{E} , bem como a dependência da permissividade em função do campo \mathbf{H} .

1.9 Medidas do Acoplamento Magnetoelétrico

A técnica utilizada consiste em aplicar um campo \mathbf{H} alternado $h_{ac}(t) = h_0 \sin \omega t$ de baixa amplitude somado a um campo \mathbf{H} dc de alta amplitude

comparativamente, e desta forma a campo magnético total aplicado na amostra é: $H_T = h_{ac} + H$. Com um amplificador Lock-in é medido a tensão induzida V_{ME} na amostra devido ao campo H_T . Desta forma pode-se calcular o coeficiente linear de acoplamento magnetoelétrico usando a relação[36]:

$$\alpha_E = \frac{1}{t^p} \frac{\delta V_{ME}}{\delta h_{ac}} \quad 0.4$$

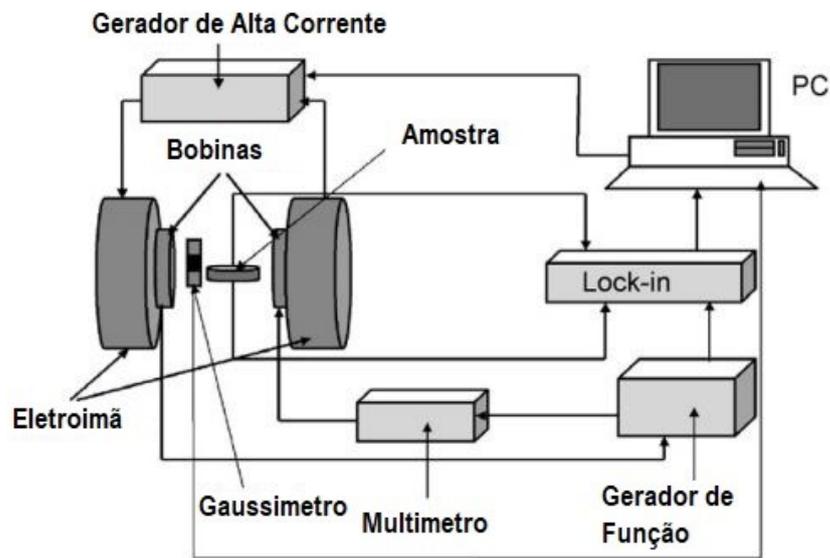


Figura 25 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada para os ensaios aplicando campo H.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.10 Fabricação e Caracterização de Filmes Das Fases Constituintes

1.10.1 A fase Ferrita de Cobalto (CFO)

A fabricação de nanoestruturas de ferrita de cobalto por deposição física via radiofrequência, foi realizada utilizando protocolos de deposição já otimizados durante estudos realizados previamente no grupo[37], sendo que já foi observado que a melhor estequiometria é obtida utilizando os parâmetros de potência a 60 W e pressão na câmara de deposição de 12 mtorr. A partir dessa condição, testes de deposição foram realizados para determinar a taxa de crescimento do **CFO**. Para isso foi realizado a variação do tempo de deposição entre 60 e 300 minutos.

Na figura 15 é apresentado o gráfico da evolução da espessura dos filmes de **CFO** em função do tempo de deposição. No intervalo de tempo estudado, verifica-se um comportamento linear entre a espessura e o tempo de deposição, indicando uma taxa de crescimento constante, cujo valor foi de $(0,80 \pm 0,01)$ nm/min. Neste trabalho estipulou-se uma espessura padrão para os filmes de **CFO** de 250nm, o que corresponde a um tempo de deposição de 300 min.

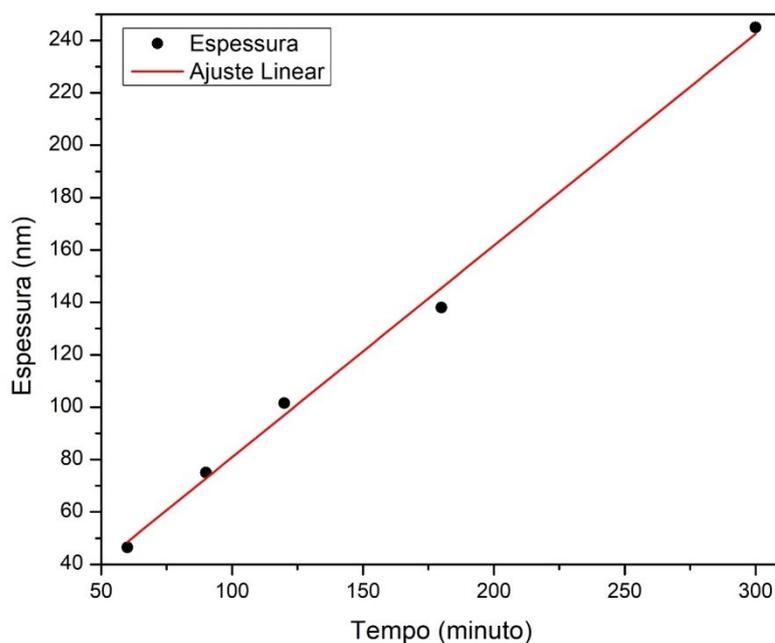


Figura 26 - Estudo da dependência temporal na taxa de deposição de CFO nas condições de 12 mtorr de agônio e 60 W de potência.

A informação sobre a composição dos filmes de **CFO** fabricados com espessura de 250 nm, obtidos pela técnica de EDX é mostrada na Tabela 1. Observa-se concordância entre os valores obtidos e os esperados, apresentando um desvio de apenas 5,38%, o que mostra a boa qualidade estequiométrica dos filmes obtidos.

Tabela 1 - Valores de concentração de cobalto e ferro obtidos pela técnica de EDX e a comparação entre os valores medidos e os esperados para uma estrutura espinélio invertida da ferrita de cobalto.

	CFO	<i>Esperado</i>
<i>Cobalto (% de átomos)</i>	38,7 ± 0,2	33,33
<i>Ferro (% de átomos)</i>	61,3 ± 0,2	66,67

Após a etapa de deposição os filmes de **CFO** em substratos de Si(1 1 1)/Pt(1 1 1), as amostras foram cristalizadas em forno **RTA** a 800 °C com taxa de 5 °C/s e patamar de 30 segundos. A Figura 16 mostra a morfologia dos grãos do **CFO** sobre o substrato. Observa-se grãos isotrópicos nanométricos e uniformemente distribuídos. Utilizando o software do fabricante do AFM foi possível determinar que o tamanho de grão é de ~20 nm com desvio de 2 nm e distribuição uniforme (o

sistema utiliza a técnica de intersecção de reta com contagem sobre 960 grãos para determinação dos parâmetros).

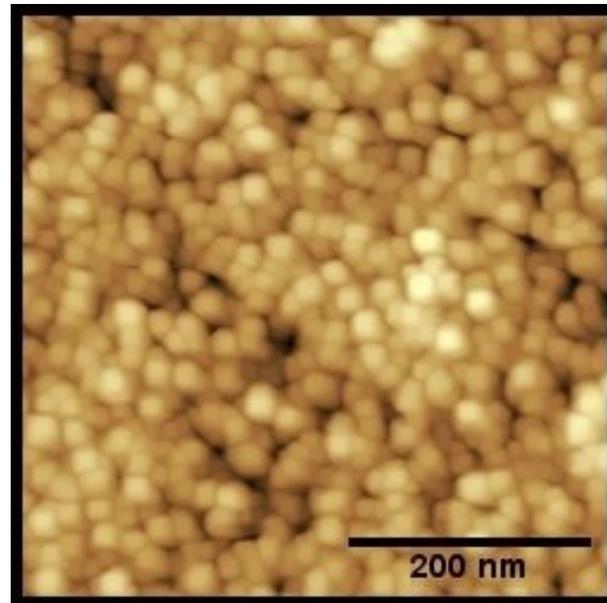


Figura 27 – Microscopia de força atômica da superfície do filme de CFO depositado em camada de platina monocristalina.

O comportamento microestrutural observado é similar e típico do sistema conforme reportado por Lee J.G. *et al.*[38] para filmes finos de espessura entre ~ 220 nm obtido pela mesma técnica de deposição e cristalizados à 700 °C por 3 horas em forno convencional.

A resposta da magnetização da fase **CFO**, em razão da aplicação de campo magnético externo, medida à temperatura de 300K, é apresentado na Figura 29. Observa-se um comportamento típico de um sistema ferromagnético, sendo que os valores das propriedades magnéticas desse filme de **CFO** estão mostrados na Tabela 2, para as duas direções de aplicação do campo magnético.

Tabela 2 - Propriedades magnéticas do filmes de CFO à temperatura de 300K juntamente com os valores reportados pela literatura[39].

	<i>Filme CFO</i>		<i>Literatura</i>	
	Paralelo	Perpendicular	Paralelo	Perpendicular
H_c (kOe)	2,15 ± 0,07	1,81 ± 0,08	1,5	2
H_s (kOe)	47,28	47,74	--	--
M_r (emu/cm ³)	17,13 ± 0,04	16,37 ± 0,01	25	50
M_s (emu/cm ³)	76,8 ± 0,9	73,8 ± 0,8	75	125

Observa-se que valores característicos como **Ms**, **Mr** e **Hs** apresentam-se semelhantes quando comparado diferentes direções de medição, mas valores de **Hc** e o formato da curva apresentam apreciável variação, conforme indicado na região compreendida pelas linhas tracejadas. Tais mudanças podem ser associadas ao stress causado pelo substrato e sua influência sobre a dinâmica na reorientação dos domínios ferromagnéticos da fase **CFO**. Segundo A.P. Guimarães, em cristais ferromagnéticos, a resposta da magnetização à um campo magnético externo dependerá da direção que o campo é aplicado[40]. Isto ocorre porque os domínios ferromagnéticos do cristal não apontam deliberadamente para qualquer direção em relação ao eixo cristalográfico, existindo, para cada cristal, uma direção preferencial, e essa direção é denominada de direção fácil de magnetização (**DFM**)[40]. Por outro lado, segundo T. Dhakal *et al.*, a ação de um stress modifica drasticamente o comportamento magnético do sistema **CFO** epitaxial crescido na direção (4 0 0) podendo maximizar ou minimizar o chaveamento da magnetização em uma dada direção[33]. Dessa forma, como na região tracejada da figura 29 (também com indicação das setas) está relacionada com a região de maior variação da magnetização e, em consequência, maior mudança de orientação de domínios ferromagnéticos, pode-se inferir que o **CFO** crescido apresenta **DFM** mais próximo a direção perpendicular (ou seja no plano do filme), já que o campo **H** aplicado na direção perpendicular pode facilitar a mobilidade dos domínios, necessitando de menor energia para orientação da magnetização nesse intervalo de campo. Por outro lado, a aplicação de campo **H** na direção paralela requer maior energia magnética para promover alinhamento da magnetização, já que nessa direção os domínios/paredes de domínios magnéticos não possuem a mesma liberdade de movimentação para se acomodar na direção ao campo **H**, criando uma anisotropia magnética adicional.

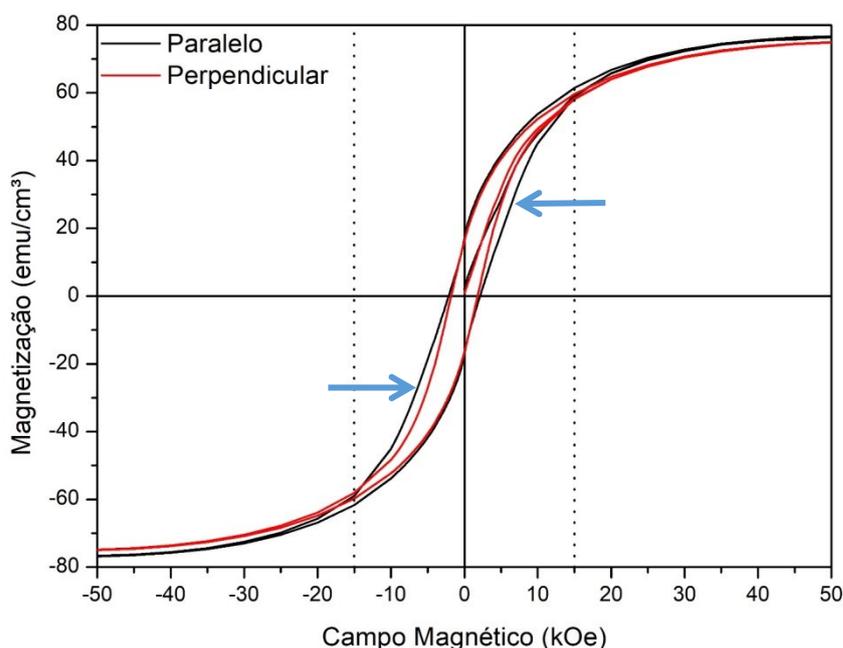


Figura 28 - Histerese ferromagnética do filme de CFO.

O cálculo da anisotropia magnética, utilizando a Equação 2.2, resulta em um valor de K para o filme de $1,05 \cdot 10^5$ erg/cm³. Esse valor demonstra a existência de uma anisotropia relativa à direção de aplicação do campo \mathbf{H} . Contudo quando comparado a outros trabalhos como, por exemplo, de T. Dhakal *et al.*, que possui valores de K 90 vezes maiores [33], fica evidente que a anisotropia para o sistema obtido é baixa. Vale ressaltar que no trabalho de Dhakal os filmes de **CFO** são epitaxiais e fabricados via PLD, possuindo alta orientação cristalográfica na direção (4 0 0), o que resulta em uma direção de preferencial de magnetização mais bem definida[33].

1.10.2 O Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

A escolha dos parâmetros ótimos de deposição da fase **PZT** (20/80) foi baseada no estudo detalhado para esse sistema já realizado no GMF sobre a fabricação e caracterização de filmes finos de $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ e $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$, durante o doutoramento de André Gonçalves[41]. Assim a escolha dos parâmetros otimizados para obtenção de **PZT** na estequiometria $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ foram: potência de 80 W e 10 mtorr de pressão na câmara de deposição com atmosfera composta

somente por argônio, que resulta em uma taxa de crescimento de ~ 2,5 nm/minuto. Para este trabalho a espessura da camada de **PZT** também foi fixada em aproximadamente ~250 nm (equivalente a duas horas de deposição). Os filmes foram cristalizados também em forno RTA a 700 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/s e patamar de 30 segundos.

A estequiometria dos filmes fabricados em substratos de silício com camada de platina monocristalina (1 1 1), segundo as condições apresentadas, está disposta na Tabela 3. Observa-se concordância de 96,3% para a concentração de chumbo, 99% para o zircônio e 94,68% de concordância na concentração de titânio entre os valores obtidos e os esperados para esse sistema, mostrando boa qualidade da fase **PZT** para esses parâmetros de deposição.

Tabela 3 - EDX de filme de PZT crescido em substrato de silício com camada de platina monocristal.

	<i>PZT</i>	<i>Ideal</i>
<i>Chumbo (% de átomos)</i>	53,7 ± 0,2	50,0
<i>Zircônio (% de átomos)</i>	11,0 ± 0,1	10,0
<i>Titânio (% de átomos)</i>	35,3 ± 0,2	40,0

Na figura 30 é mostrada a imagem obtida por **AFM** representativa da superfície do **PZT** depositado sobre platina. Observa-se formação de grãos maiores, destacados em vermelho, com tamanho médio entre 3 a 4 µm, medidos na seção meridiana dos grãos, como demonstrado pelo seguimento de reta verde representada na figura, e grãos menores, destacados em azul, com tamanho de grãos entre 1 e 1,5 µm. Os grãos apresentaram geometria irregular e contornos entre grãos visíveis. Outro fator interessante é a rugosidade medida de aproximadamente 2,7 nm seguindo a mesma rugosidade da camada de platina de 2 nm[42] e a existência de pontos de nucleação para o crescimento dos grãos, em concordância com o reportado por A. Gonçalves[41]. Já no trabalho de K. Chung *et al.*, filmes finos de mesma concentração, mas cristalizados em forno convencional com aquecimento lento, apresentaram tamanho médio de grão menor, na ordem de 190 nm e geometria circular uniformemente distribuídos[43].

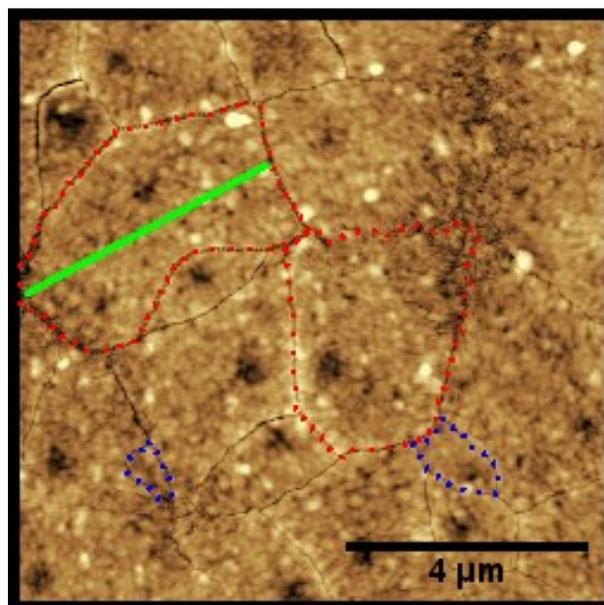


Figura 29 – Microscopia de força atômica da superfície do filme de PZT.

Utilizando a técnica de difração de raios X e o software GSAS foi possível estudar o perfil de difração desses filmes e estimar os valores dos parâmetros de rede, como apresentado na Tabela 4 e na Figura 31. Com base nos resultados apresentados, observa-se que esse sistema possui simetria tetragonal com parâmetros de redes compatíveis ao **PZT** 20/80, em concordância com o diagrama de fase desse sistema[44].

Tabela 4 - Parâmetros de rede de filme de PZT comparado com valores obtidos na literatura para o mesmo sistema na forma de cerâmica[44].

	<i>Pt/PZT</i>	<i>PZT</i> “bulk”
$a=b$ (Å)	$3,94 \pm 0,02$	3,93
c (Å)	$4,10 \pm 0,03$	4,13
Volume (Å ³)	$63,6 \pm 0,7$	63,7
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90

Com base na Equação 2.1 é possível determinar o strain relativo comparando os parâmetros de rede do filme de **PZT** com os parâmetros para uma amostra em pó. No filme apresentado, o strain relativo calculado do filme de **PZT** é menor que 0,01. Considerando possíveis desvios de estimação dos valores é possível concluir a baixa intensidade de tensões mecânicas provenientes de *mismatch* entre filme e

substrato. Tal fato pode ser relacionado, segundo T. Dhakal *et al.*, à similaridade entre os parâmetros de rede do filme e substrato[33].

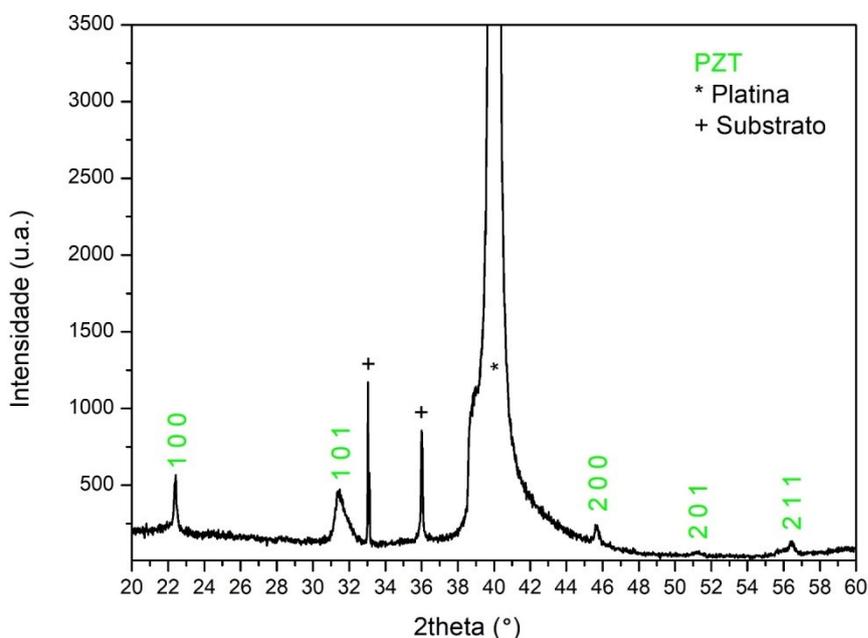


Figura 30 – Perfil de Difração de raios X para o filme de PZT depositado em substrato de silício com camada de platina.

Com base nas excelentes propriedades microestruturais e estruturais, foi realizada as caracterizações das propriedades dielétricas e ferroelétricas da fase **PZT** 20/80.

A Figura 32 apresenta o comportamento da parte real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência da tensão de teste aplicada para o filme de **PZT** 20/80. Observa-se baixos valores de dispersão dielétrica e de perdas dielétricas e valores de permissividade elétrica real de ~410. Esse resultado é compatível com valores reportados para o sistema **PZT** 20/80 fabricados por rota química por D.J. Kim *et al.*, onde valores de ~500 para a parte real da permissividade relativa foram obtidos[45].

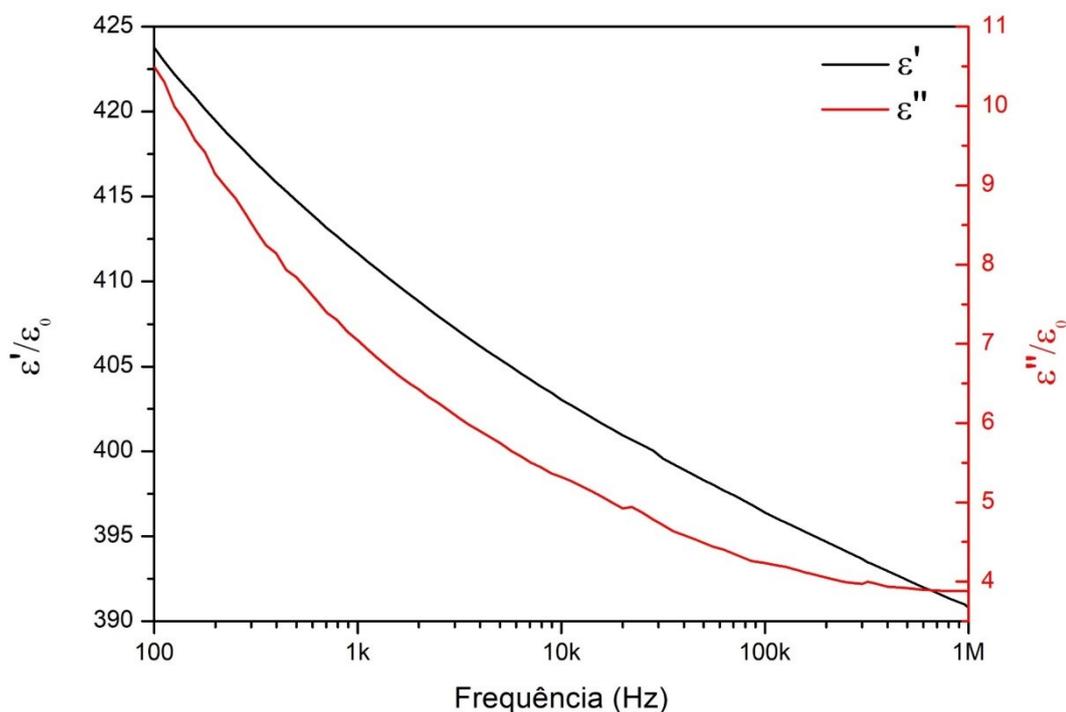


Figura 31 - Parte real e imaginária da permissividade do filme de PZT em relação a frequência da tensão de teste.

Um estudo das propriedades dielétricas não lineares pode ser visto nas Figuras 33 a) e b). Para esse estudo foram aplicados campos \mathbf{E} de diferentes intensidades máximas de forma crescente e com a frequência e tensão de teste fixa de 100 mV e 10 kHz. Após essa etapa, mostrada na Figura 33 a), foi escolhido o campo \mathbf{E} máximo de 330 kV/cm e feito as medidas com diferentes frequências de tensão de teste, mantendo fixo a tensão de teste em 100mV (Figura 33 b)).

Com base nestes resultados observa-se, que para valores de campo \mathbf{E}_{dc} de até 100 kV/cm, o **PZT** não apresenta variações significativas nos valores de permissividade elétrica relativa, permanecendo próximo aos valores encontrados para a medida de dispersão dielétrica, representada na Figura 32. Isso pode ser associado ao fato de que estes valores de campo \mathbf{E} não promove a reorientação dos domínios ferroelétricos, tendo como principal contribuintes efeitos lineares de movimentação de paredes de domínios ferroelétricos, ou mesmo contribuições condutivas (desconsideradas para obtenção da permissividade elétrica).

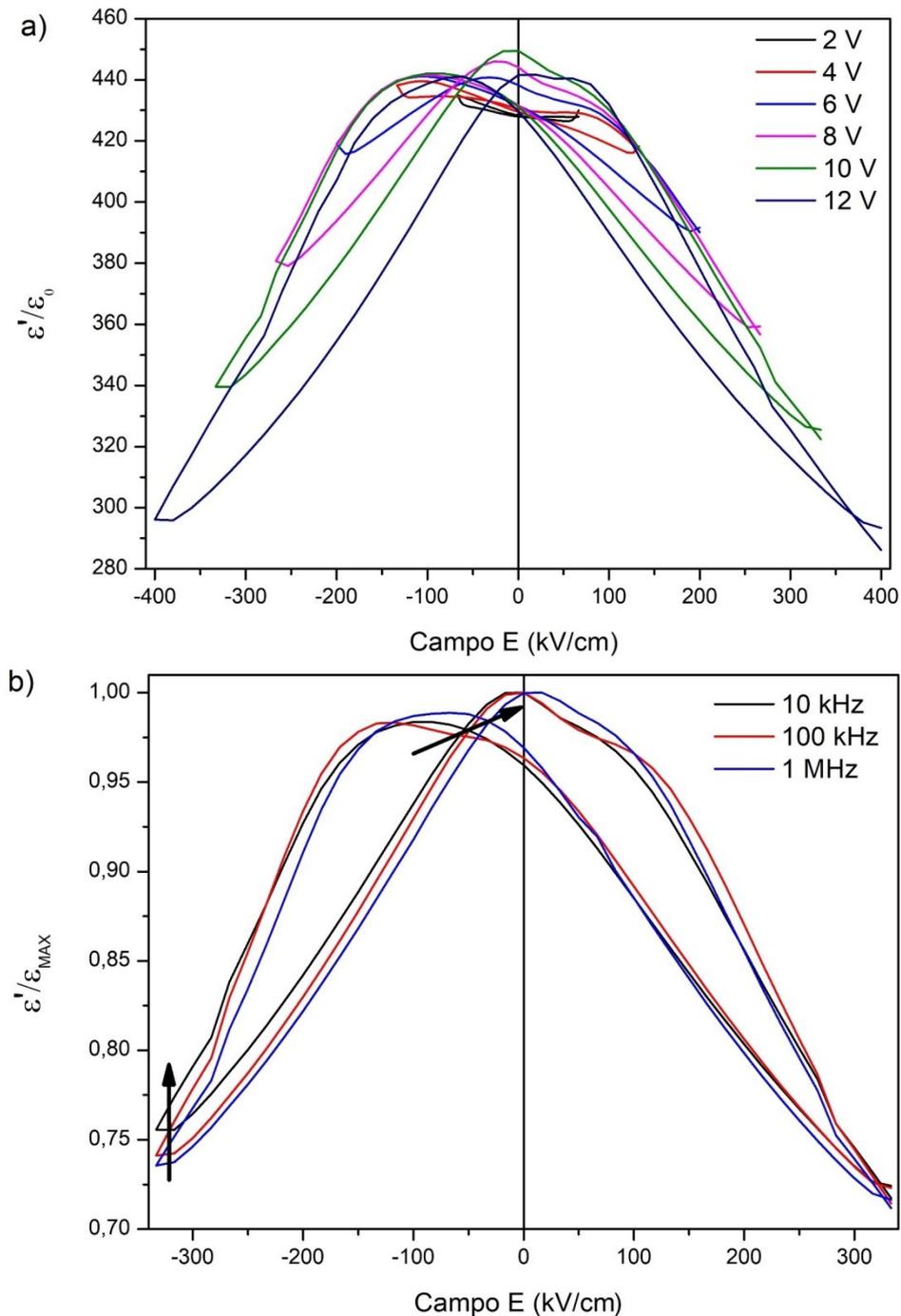


Figura 32 - Parte real da permissividade elétrica para: a) diferentes campos elétricos E; e, b) Diferentes frequências para um campo E fixo em 350 kV/cm.

Para valores de campo E acima de 200 kV/cm os domínios ferroelétricos começam a se reorientarem na direção do campo aplicado, de modo que, contribuições lineares são superadas, em ordem de grandeza, por contribuições não lineares e irreversíveis, dando origem a típica curva “asa de borboleta” que caracteriza a curva ϵ vs E para materiais ferroelétricos, como apresentado na Figura

33 b). A curva apresenta dois máximos, um na parte negativa que corresponde ao campo \mathbf{E} sendo aplicado do \mathbf{E}_{MAX} positivo para o \mathbf{E}_{MAX} negativo enquanto que o máximo na região positiva está relacionado ao sentido oposto. Esses máximos estão associados ao campo elétrico coercitivo do **PZT**, que para este sistema são $\mathbf{E}_{c+} = (-65,8 \pm 0,1)$ kV/cm e $\mathbf{E}_{c-} = (27,7 \pm 0,1)$ kV/cm, nessas regiões a polarização resultante é zero, e os domínios ferroelétricos estão eletricamente livres para interagirem mais facilmente com campos externos (\mathbf{E}_{ac} de teste) e a grandeza física que mensura essa interação é a permissividade elétrica, caracterizando uma região de máxima permissividade elétrica.

Na Figura 33 também é possível visualizar um deslocamento do centro de simetria da curva para o sentido negativo que causa a assimétrica entre os campos coercitivos, demonstrando que, para o sistema, é mais fácil chavear os domínios ferroelétricos aplicando campo \mathbf{E} no sentido positivo. Isso indica a existência de campos elétricos internos no sentido positivo que se somam ao campo \mathbf{E} , facilitando ou dificultando a rotação dos domínios ferroelétricos. Esse efeito é denominado imprint, como discutido por W.L. Warren *et al.*[46]. Nesse trabalho os autores associam o imprint presente em filmes de **PZT** com a movimentação iônica alinhando dipolos elétricos defeituosos, sendo esses defeito oriundo de vacâncias de oxigênio [43,44]. Outro efeito que também pode ser associado a presença de defeitos é a existência de um ombro mais proeminente na parte positiva da curva $\epsilon' vs E$ (Figuras 33), que é sugestivo de regiões de domínios que precisam de campo elétrico superior para se orientar.

Utilizando o modelo de Placeres-Eiras [45-46], que explica as variações na permissividade elétrica relativa em função do campo elétrico \mathbf{E} com base na deformação das paredes de domínios ferroelétricos gerada pela aplicação do campo elétrico \mathbf{E} , é possível modelar a curva de ϵ' vs campo \mathbf{E} e obter algumas propriedades intrínsecas e/ou extrínsecas para sistemas ferroelétricos segundo a equação:

$$\epsilon'(E) = \frac{\epsilon'_{00}}{\epsilon'_{MAX}} + \frac{1}{\alpha + \beta \left[E + \kappa P_s \tanh \left(\frac{E \pm E_c}{2\delta} \right) \right]^2} \quad 0.1a$$

$$\delta = E_c \left[\ln \left(\frac{1 + P_r/P_s}{1 - P_r/P_s} \right) \right]^{-1} \quad 0.1b$$

sendo ϵ'_{00} são contribuições de outros mecanismos de polarização (excluindo o de reorientação/movimentação de paredes de domínios), α , β e κ são parâmetros microscópicos que dependem da geometria e da estrutura dos domínios e as características de escala maior, como, textura, tamanho de grãos entre outros, respectivamente, E_c é o campo elétrico coercitivo e P_s é a polarização de saturação.

Na figura 34 é mostrada a curva ajustada pelo modelo representado na equação 3.1, assim como valores obtidos para os parâmetros ajustados para o filme de **PZT** aplicando uma tensão máxima de ± 12 V e frequência da tensão de teste de 10 kHz é mostrado na tabela 5. Os resultados corroboram com os valores obtidos por Jimenez *et al.*, para filmes finos de **PZT** na concentração 20/80 e 53/47 obtidos via deposição química[48]. Uma exceção ao reportado foi obtida para o parâmetro E_c , determinado através do ajuste da curva ($E_c=65,8$ kV/cm). Essa discrepância pode estar associada ao fato de que o parâmetro δ também depende tanto de E_c e de P_s , tornando possível a convergência dos 3 parâmetros simultaneamente para valores distintos dos reportados.

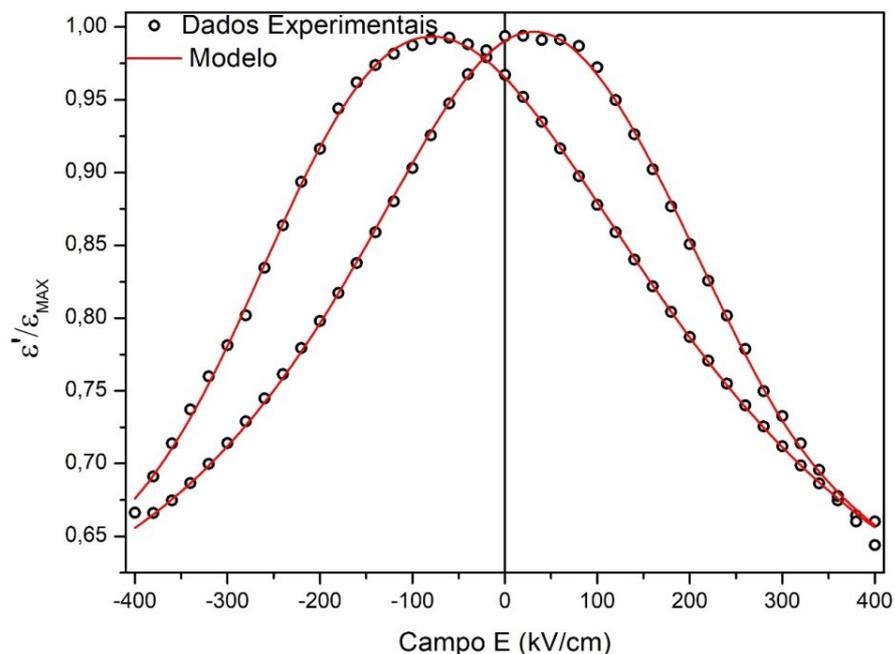


Figura 33 – Medida da dependência da parte real da permissividade em função do campo E com frequência de teste de 10 kHz.

Através do valor obtido para $\epsilon_{00}/\epsilon_{MAX}$ pode-se determinar o valor de $\epsilon_{00} = 229,3$. Esse resultado se mostra coerente com outros trabalhos que determinam o ϵ_{00} utilizando outras técnicas, como por exemplo, D.J. Kim que estima o valor de ϵ_{00}

entre 200 e 250 para o **PZT 20/80**[45]. O valor de δ calculado através da Equação 3.1b utilizando os valores apresentados na Tabela 6 (caracterização ferroelétrica) foi de 92,8. Tal discrepância corrobora com a divergência no valor de E_c , mostrando a correlação entre os parâmetros.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos através da modelagem dos dados experimentais de ϵ vs E utilizando o modelo analítico de Placeres-Jimenez e comparando com valores da literatura.

	<i>Literatura</i>		
	PZT 20/80	PZT 20/80	PZT 53/47
$\epsilon'_{00}/\epsilon'_{MAX}$	0,520 ± 0,008	0,337	0,179
α	2,10 ± 0,03	1,52	1,23
β (10^{-5} cm/kV)	2,8 ± 0,2	0,29	3,134
κP_s (kV/cm)	31 ± 1	388	54,8
E_c (kV/cm)	278 ± 6	104	54,8
δ (kV/cm)	46 ± 6	68	33,25

A variação do estado de polarização quando o sistema está imerso em uma região onde existe a presença de campo elétrico alternado externo foi realizado aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos da amostra aplicando campos E_{ac} com amplitudes máximas variando de 150 até 680 kV/cm com frequência fixada em 1 kHz. As típicas curvas de histerese ferroelétrica obtidas no estudo estão apresentadas na Figura 35. Através da análise da curva referente a amplitude máxima de 680 kV/cm, foi possível determinar algumas propriedades ferroelétricas, como, campo coercitivo, polarização remanescente e polarização de saturação, que estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades ferroelétricas do filme de PZT aplicando tensão de 12 V com frequência de 1 kHz e valores da literatura[50].

	PZT/Pt	<i>Literatura</i>
E_c (kV/cm)	116 ± 1	100
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	19,3 ± 0,1	18
P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	37,7 ± 0,7	32

Os valores obtidos são comparáveis aos valores apresentados na literatura, como no trabalho de T. Kiguchi *et al.*[50]. Os parâmetros E_c , P_r e P_s obtidos neste trabalho apresentam um desvio padrão de aproximadamente 16%, 7% e 18%, respectivamente aos reportados na literatura. Tal dispersão pode ser associada a diferentes métodos de preparação dos sistemas estudados e sua dependência com as características microestruturais dos filmes finos obtidos.

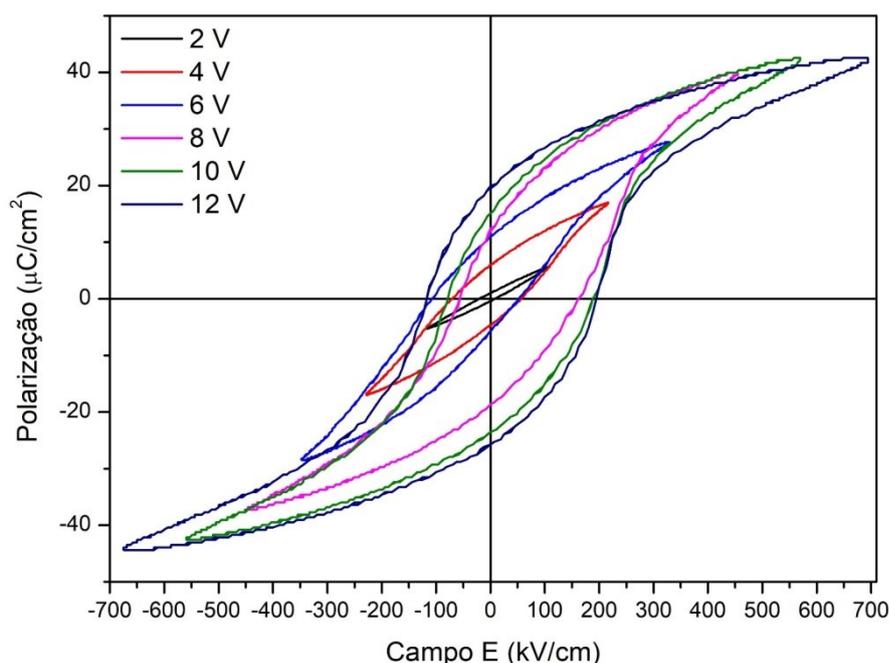


Figura 34 - Estudo da polarização em função do campo E .

Na Figura 35 é possível observar o efeito do campo E sobre a resposta de polarização no sistema **PZT**. Para regimes de campos inferiores a 200kV/cm é observado uma curva típica de sistemas condutivos-capacitivos sem contribuição de reorientação dipolar, em consonância com as propriedades dielétricas não lineares (Figura 32). Já o efeito de imprint ferroelétrico discutido anteriormente, está presente para campos **E** superiores a 200kV/cm. Neste caso, as curvas deslocam-se para a parte positiva de **E**, sendo esse efeito associado a presença de defeitos, conforme já discutido nas características dielétricas não lineares para esse sistema.

Também pode-se destacar a existência de um processo de envelhecimento das propriedades ferroelétricas com o aumento da frequência do campo elétrico, conforme apresentado na Figura 36. Observa-se que as propriedades E_c , P_r e P_s diminuem com o aumento a frequência do campo aplicado, sendo esse efeito

possivelmente devido à efeitos de ancoramento, ou mesmo ao acréscimo da temperatura interna do sistema devido ao elevado número de ciclos.

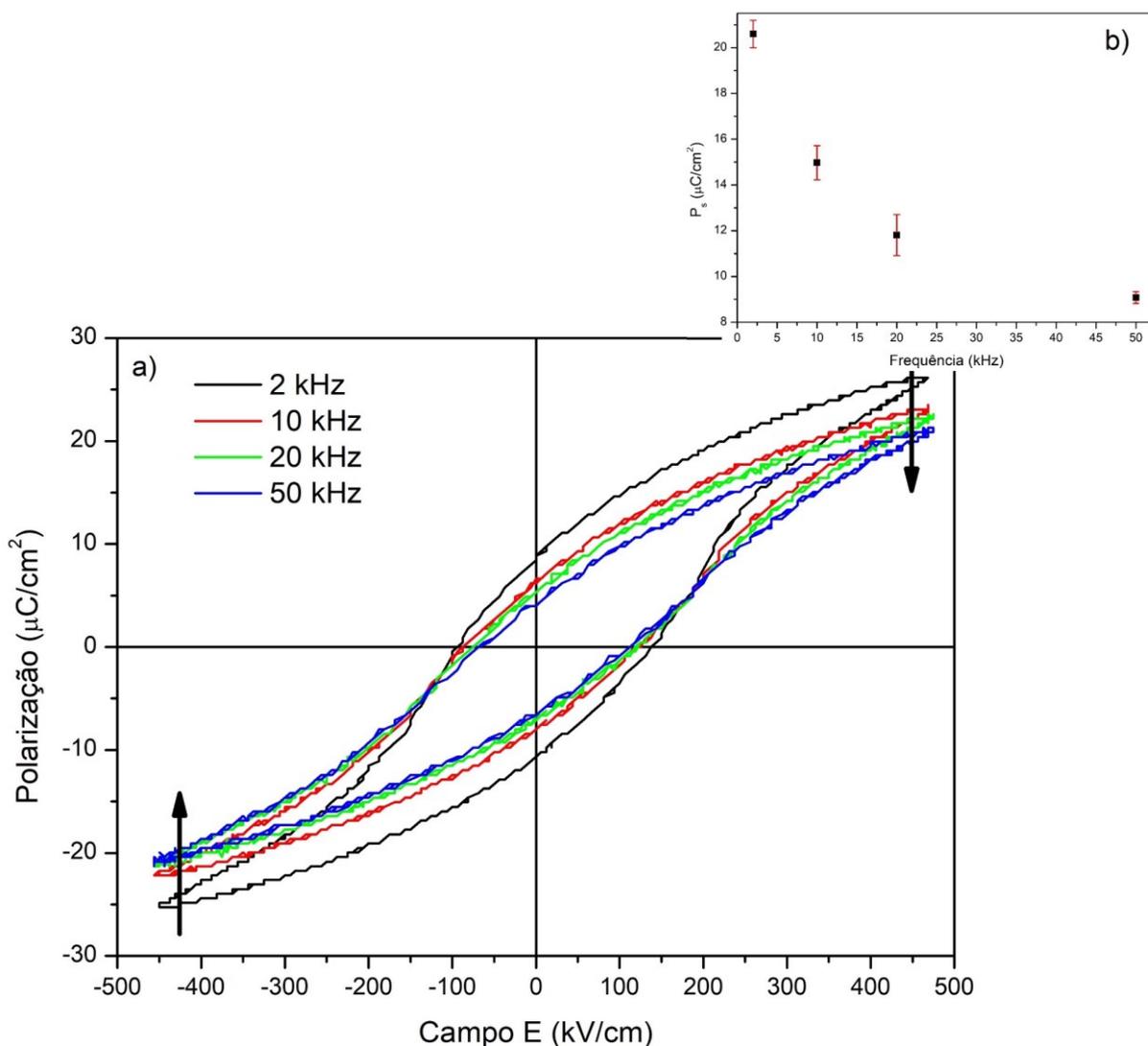


Figura 35 - Estudo da polarização elétrica em função da frequência do campo E: a) Curva histerese ferroelétrica do sistema PZT/Pt para diferentes frequência de campo E; b) Comportamento não linear da Polarização remanescente em função da frequência do campo elétrico.

Os resultados apresentados para as fases ferroicas separada mostram que cada um dos sistemas ferroicos escolhidos possuem isoladamente propriedades condizentes com os resultados reportados na literatura, formando um grupo de resultados importante para o entendimento de como as propriedades ferroicas de heteroestruturas de **PZT/CFO** podem ser modificadas devido ao acoplamento multiferroico.

1.11 Fabricação de Heteroestruturas de CFO/PZT/Pt

As fases constituintes dos filmes compósitos foram fabricados separadamente, sendo primeiramente depositada e cristalizada a camada de **CFO**, seguindo as condições discutidas na subseção 3.1.1. Em seguida o substrato com a camada de **CFO** foi novamente colocado na câmara de deposição e foi adicionado a este a camada de **PZT**, seguindo as mesmas condições discutidas na subseção 3.1.2. Após esse processo de fabricação das nanoestruturas, foi realizada a deposição dos eletrodos superiores também de platina por DC-Sputtering utilizando uma máscara de sombra com orifícios circulares de aproximadamente 225 μm . O contato elétrico entre a heteroestrutura e o suporte foi realizada por meio da técnica de solda de ultrassom, utilizando fio de ouro de 25 μm e o equipamento modelo HB05 da fabricante TPT.

Na figura 38 é mostrado um esquema de montagem das heteroestruturas utilizadas, assim como das conexões para realização das medidas elétricas nesse sistema multifuncional.

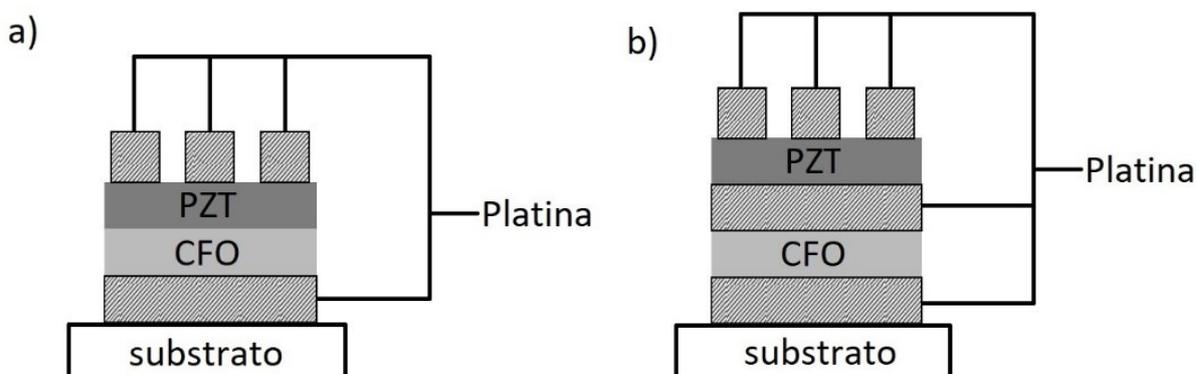


Figura 36 - Modelo esquematizado demonstrado a conectividade a) direta b) com platina ente as fases para as heteroestruturas fabricadas.

1.11.1 Caracterização Estrutural e Microestrutural

A estequiometria dos filmes finos do sistema **CFO/PZT/Pt** fabricados seguindo as condições discutidas está apresentada na Tabela 7. O sistema apresentou

concordância acima de 95% com relação às suas fases individuais, demonstrando equilíbrio e reprodutibilidade entre as quantidades dos elementos durante o processo de fabricação.

Tabela 7 – Concentração de cada elemento nos filmes finos de CFO/PZT obtidos por EDX.

	CFO/PZT	PZT	CFO	<i>Ideal</i>
<i>Cobalto (% de átomos)</i>	38,4 ± 0,4	--	38,7	33,33
<i>Ferro (% de átomos)</i>	61,6 ± 0,5	--	61,3	66,67
<i>Chumbo (% de átomos)</i>	53,1 ± 0,3	53,7	--	50,0
<i>Zircônio (% de átomos)</i>	10,2 ± 0,1	11	--	10,0
<i>Titânio (% de átomos)</i>	36,7 ± 0,3	35,3	--	40,0

A Figura 39 apresenta a imagem da superfície do **PZT** depositado sobre **CFO** obtida por meio de microscopia de força atômica. O **PZT** apresentou grãos de forma irregular com tamanho médio de $(0,21 \pm 0,08) \mu\text{m}$ e rugosidade média da superfície de 2,1 nm, seguindo a mesma rugosidade do substrato [42]. Comparado os resultados obtidos ao **PZT** crescido sobre platina, os grãos são 10 vezes menores. Esse efeito de diminuição do tamanho médio de grão pode ser associado a presença da fase **CFO**, já que trabalhos em que **PZT** é crescido sobre camada oxidada, o tamanho de grãos observado é desta mesma ordem de grandeza, como por exemplo, no trabalho de B.G. Chae *et al.*[51], em que o **PZT** foi depositado via RF-Sputtering sobre camada de LaNiO_3 .

A espessura das fases para esse sistema foi estimada analisando as imagens de **MEV**, apresentado na Figura 39, com o software ImageJ. Para a fase **PZT** a espessura é de aproximadamente 300 nm e para a fase **CFO** a espessura é de aproximadamente 250 nm, sendo homogênea para todo o comprimento do filme.

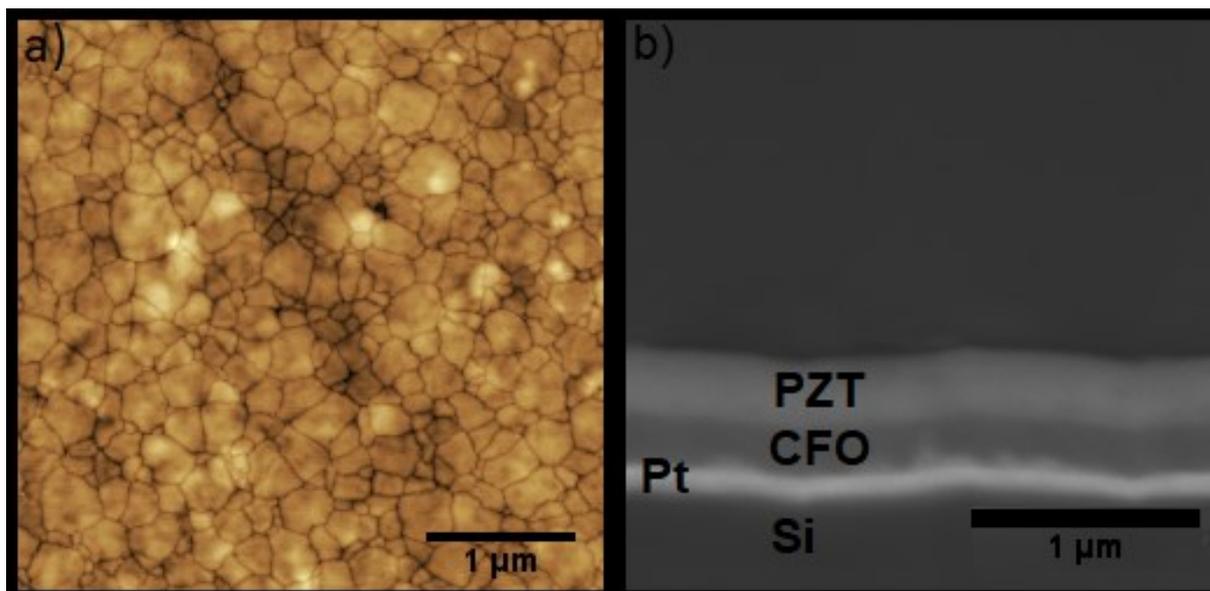


Figura 37 - a) Superfície do PZT depositados sobre CFO e b) Imagem de MEV da seção transversal do filme composto.

O difratograma para a heteroestrutura de **PZT/CFO/Pt** é mostrado na Figura 39 a). Observa-se picos pertencentes somente à estrutura espinélio cúbica do **CFO** e perovskita tetragonal do **PZT** 20/80. A comparação entre os difratogramas do **PZT** obtido diretamente sobre platina e o obtido sobre o **CFO** indica que ocorreu uma modificação estrutural na fase **PZT**, oriunda de uma tensão mecânica entre as fases, conforme mostra a Figura 39 b). É possível notar que houve significativo aumento de intensidade do pico (1 0 1) em relação ao pico (1 1 0), comparado ao **PZT** puro, podendo indicar que a direção cristalográfica foi deslocada para fora do plano. Com base nos parâmetros de rede da fase **PZT**, calculado a partir dos difratogramas, nota-se a modificação do parâmetro c juntamente com a diminuição do volume da célula unitária. A estimativa do strain relativo sobre o **PZT**, por meio da Equação 2.1 foi de $s_r \approx 0,6\%$, indicando um strain compressivo sobre a fase **PZT** devido a interface **CFO/PZT**.

Tabela 8 - Parâmetros de rede do PZT sobre camada de CFO.

	CFO/PZT
$a=b$ (Å)	$3,9303 \pm 0,0007$
c (Å)	$3,960 \pm 0,001$
Volume (Å ³)	$61,16 \pm 0,03$
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90

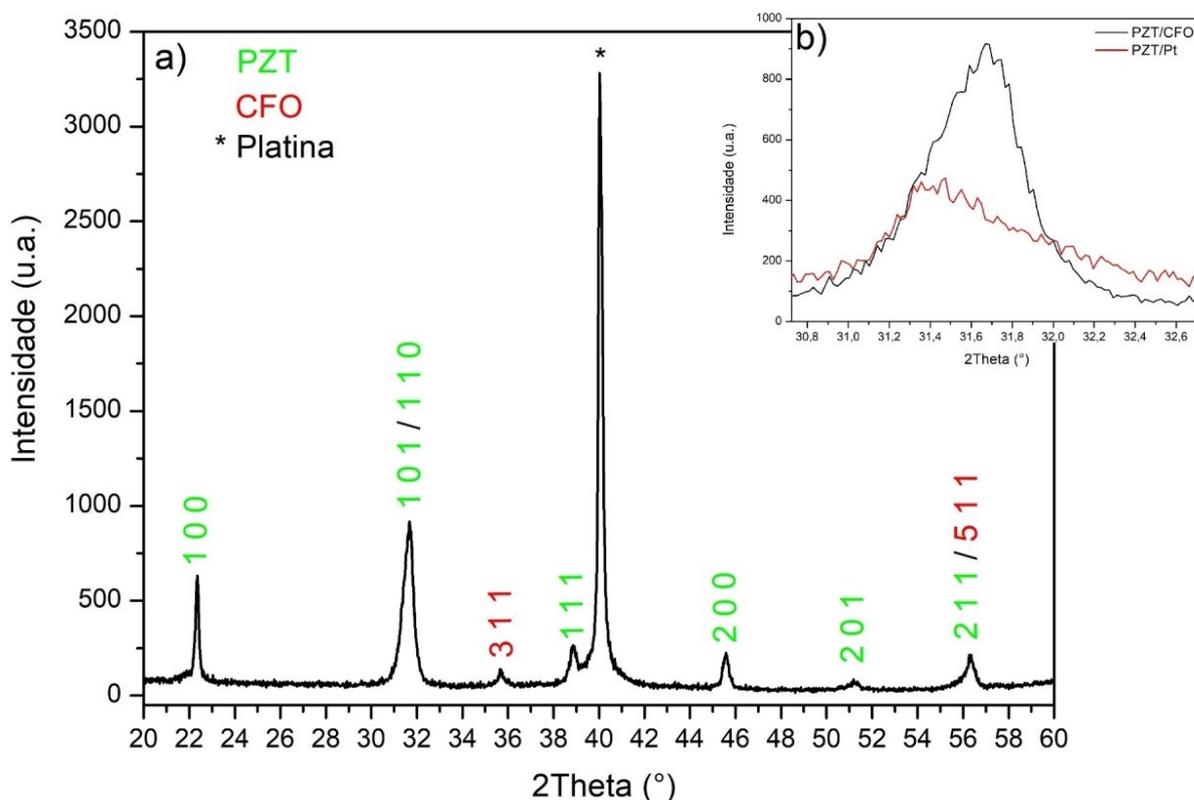


Figura 38 – a) Perfil de difração de raios X do filme composto CFO/PZT e b) ampliação da região dos picos 101/110 do PZT sobre CFO (em preto) e sobre platina (em vermelho).

1.11.2 Caracterização Dielétrica

Na Figura 40 é apresentado o comportamento da curva de ϵ vs f para o sistema **PZT/CFO/Pt** a temperatura ambiente. É interessante notar que existe um comportamento típico de relaxação entre 1 e 10 kHz para o sistema composto em comparação ao sistema **PZT** puro (Figura 32). Essa diferença está relacionada com o fato de que agora o **PZT** está crescendo sobre outra camada (**CFO**) que possui constante dielétrica e resistividade elétricas distintos do **PZT**. Outro fato a se discutir é que existe uma heterojunção entre as fases que pode estar acumulando cargas superficiais criando uma barreira capacitiva, conforme observado já no trabalho de N. Ortega *et al.*[52]. Neste trabalho os pesquisadores estudaram a influência de cargas espaciais na relaxação do tipo Maxwell-Wagner para um sistema multicamadas de **PZT/CFO**, concluindo que a densidade de carga espacial acumulada na interface entre as fases cria uma barreira capacitiva não sendo uma propriedade intrínseca do sistema [52]. O mesmo foi concluído por J.X. Zhang *et al.*,

em que o mesmo comportamento é observado no sistema **PZT/CFO**, contudo esse efeito diminui com o aumento do número de camadas[53].

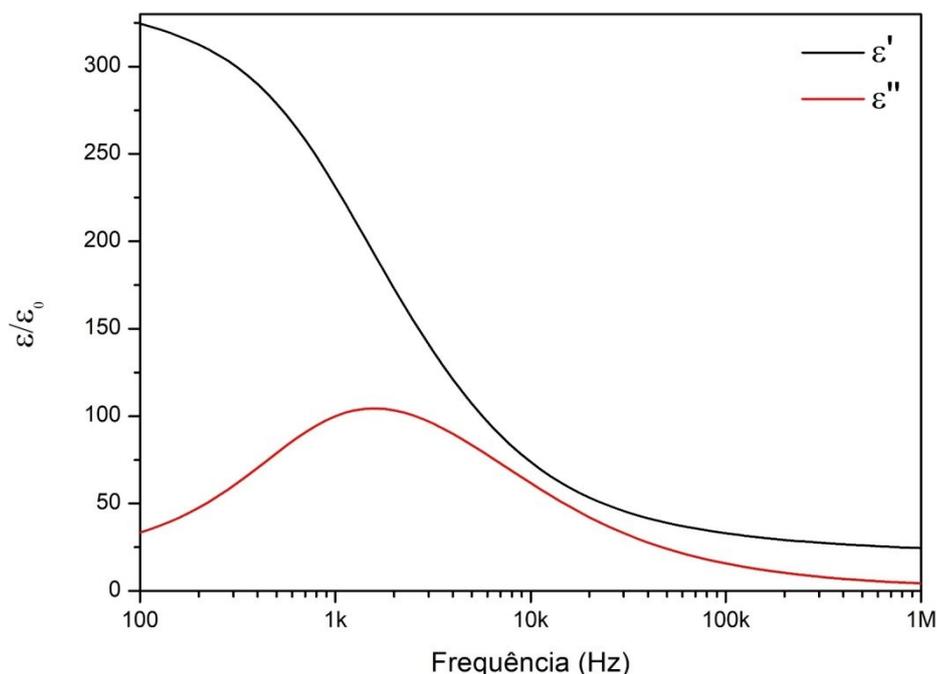


Figura 39 - Parte real e imaginária da permissividade em função da frequência para o composto filme PZT/CFO

Para ajudar a elucidar a influência da interface entre as fases no sistema **PZT/CFO** foi fabricado um filme depositando platina entre as fases como esquematizado na Figura 37 b). Para diferenciar a camada de platina comercial do substrato da camada de platina depositada entre as fases serão utilizados as representações **Pt** e **Pt***, respectivamente.

Na Figura 41 é apresentado o estudo de dispersão dielétrica em função da frequência comparando os sistemas **PZT/Pt**, **PZT/Pt*/CFO/Pt** e **PZT/CFO/Pt**. Observa-se que a relaxação dielétrica é intrínseca ao sistema de duas fases, contudo existe uma suavização do fenômeno por meio do aumento da região de dispersão para o sistema **PZT/CFO/Pt** em comparação com o sistema **PZT/Pt*/CFO/Pt**. Este fato corrobora com a proposição da existência de uma interface ativa entre as fases, possivelmente criando uma barreira capacitiva no sistema.

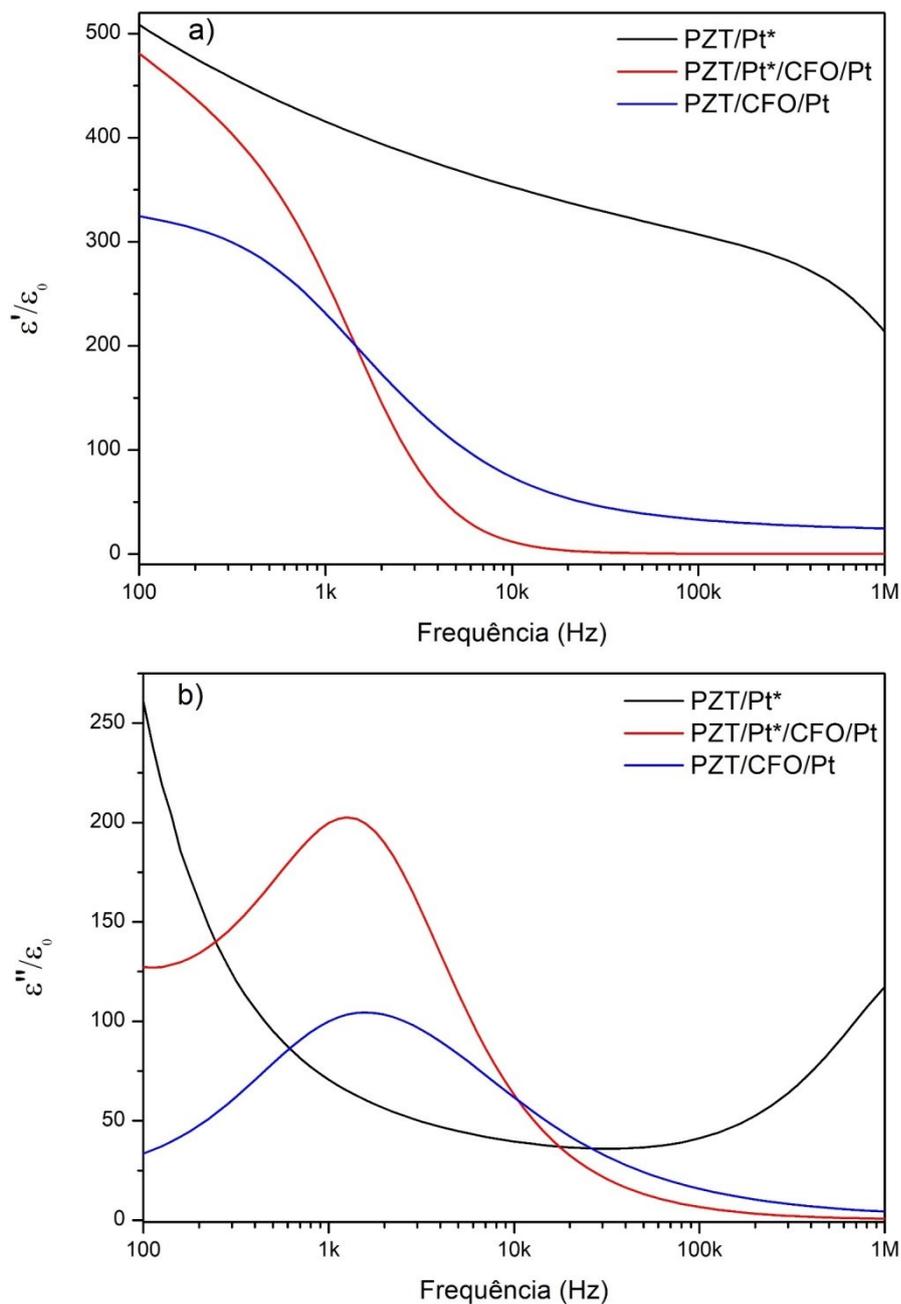


Figura 40 - a) Parte real da permissividade em função da frequência e b) parte imaginária da permissividade em função da frequência.

Utilizando o modelo de Maxwell-Wagner[54] para um sistema bicamada e representando a grandeza $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ para análise da resposta dielétrica das heteroestruturas (apresentado na figura 42), é possível observar que os resultados experimentais são satisfatoriamente descritos pelo modelo para heteroestruturas de **PZT/Pt*/CFO/Pt**. Já o sistema PZT/CFO/PT apresenta grande divergência entre modelo e resultado experimental. Este resultado reforça as indicativas de que para o

sistema **CFO/PZT** a relaxação não é somente resultado de efeitos puramente capacitivo-resistivo das camadas distintas, conforme é assumido no modelo de MW, mas que a junção entre as fases impõe ao sistema novos efeitos de natureza capacitiva com ampla distribuição de tempos de relaxação. Neste caso, o aumento no número de fases presentes para simulação a aumenta a concordância entre os resultados obtidos e os esperados.

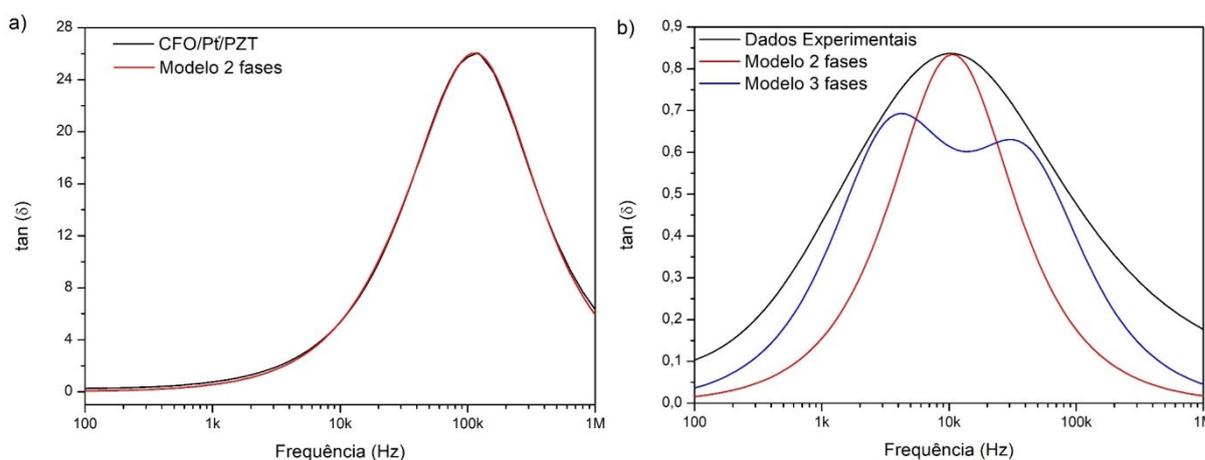


Figura 41 - Tangente da perda para a) o sistema com platina entre as fases e b) sistema com conexão direta.

Para o sistema **PZT/CFO/Pt** foi realizado o estudo das propriedades dielétricas não lineares, seguindo as mesmas condições de tensão de teste e amplitude máxima do campo E_{dc} discutidos na subseção 3.1.2, para o sistema **PZT/Pt**. Os resultados do estudo são mostrados na Figura 43 a) e b).

Observa-se na Figura 43 a) que para campos E_{dc} de até 130 kV/cm, a curva da parte real permissividade elétrica não apresenta abertura entre os ciclos de subida e descida do campo E_{dc} , indicando que contribuições lineares de movimentação de domínios e paredes de domínios ferroelétricos são dominantes. Para valores acima de 200 kV/cm (curva em verde na Figura 42 a)), os domínios ferroelétricos começam a se reorientarem na direção do campo E_{dc} realizando o chaveamento dos domínios resultando em diferentes valores de permissividade para campos E_{dc} similares, que são dependentes da história de variação do campo. É importante destacar que para o sistema **PZT/CFO/Pt** não existe a presença de um imprint, como o observado no **PZT/Pt**, sendo que as curvas estão centradas no campo $E_{dc} = 0$. Por outro lado, a deformação na região de máxima permissividade

elétrica é mais evidente podendo estar evidenciando uma região de acúmulo de carga.

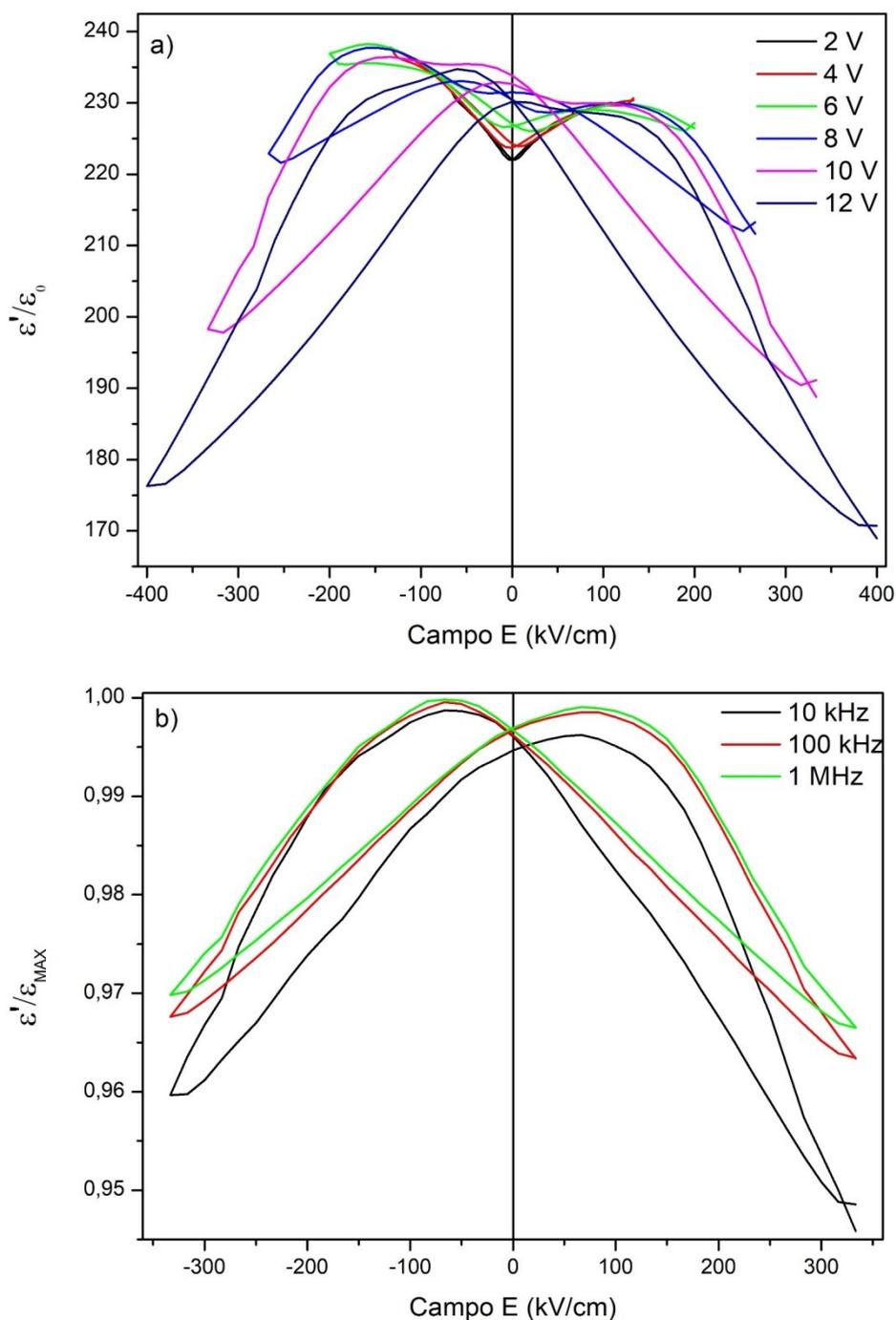


Figura 42 - Variação da parte real da permissividade elétrica em função do campo E : a) com frequência fixa e variando a amplitude máxima do campo E_{dc} ; e . b) mantendo amplitude máxima do campo E_{dc} e variando a frequência da tensão de teste.

Aplicando o modelo de Placeres-Eiras, apresentado na subseção 3.1.2 pela Equação 3.1, foi possível determinar os parâmetros para a fase **PZT** depositada sobre a fase **CFO** e comparar os resultados com os obtidos para o sistema **PZT/Pt**. Apesar da menor variação da permissividade elétrica com o campo **E**, indicada pelo parâmetro $\epsilon'_{00}/\epsilon'_{MAX}$, foi possível estimar o valor de $\epsilon'_{00} \approx 290$, sendo esse valor comparável ao valor obtido para a fase **PZT** puro. O valor de κP_s apresentou um significativo aumento em relação ao **PZT**, porém o valor de E_c previsto pelo modelo se mostrou muito próximo do valor experimental, apresentado um desvio de apenas 1%. O valor calculado para δ através da Equação 3.1b e utilizando os valores apresentado na Tabela 10 foi de $\delta = 98$, superior ao valor previsto no modelo, mas condizendo com o valor experimental obtido para a fase **PZT** puro. Desta forma os valores encontrados mostram que as características dielétricas não lineares da heteroestrutura são regidas pela fase **PZT**, conforme esperado.

Tabela 9 - Parâmetros do modelo de Placeres-Jimenez para ϵ vs E para o sistema CFO/PZT e a comparação cos os parâmetros encontrados para o PZT/Pt.

	PZT/CFO/Pt	PZT/Pt
$\epsilon'_{00}/\epsilon'_{MAX}$	$0,910 \pm 0,004$	$0,520 \pm 0,008$
α	$11,6 \pm 0,5$	$2,10 \pm 0,03$
β (10^{-5} cm/kV)	$4,1 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,2$
κP_s (kV/cm)	$111,6 \pm 0,8$	31 ± 1
E_c (kV/cm)	193 ± 2	278 ± 6
δ (kV/cm)	65 ± 2	46 ± 6

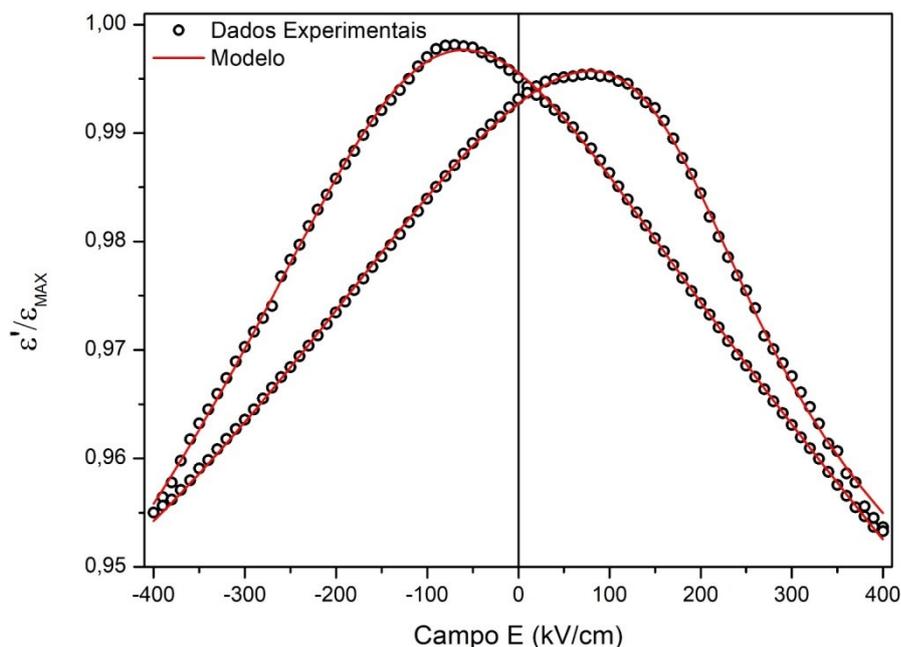


Figura 43 - Parte real da permissividade em função do campo E para frequência de 1 KHz.

O estudo da variação do estado de polarização em função da aplicação do campo elétrico externo do sistema **PZT/CFO/Pt** foi realizado aplicando campos elétricos alternado de frequência 200 Hz com amplitude máxima entre 50 até 680 kV/cm. Os resultados podem ser vistos na Figura 45 e as propriedades ferroelétricas, para a curva com campo **E** máximo de 680 kV/cm e frequência de 20 Hz, estão apresentadas na Tabela 10.

Observa-se na Figura 45 a) que o aumento do campo **E** máximo também aumenta **E_c** e **P_r**. Esse fato está associado ao aumento da contribuição da população de domínios ferroelétricos que estão sendo reorientados, criando a típica histerese ferroelétrica. Porém, a não observação de saturação de valores de **E_c** ou **P_s** indica a existência de contribuição de origem não ferroelétrica como, por exemplo, contribuições de capacitância linear adicional a uma contribuição resistiva (podendo ser característica da fase **CFO**). Outro fato importante de se destacar é que o centro simétrico das curvas está centralizado em 0, indicando que o efeito de imprint não está presente para esse sistema.

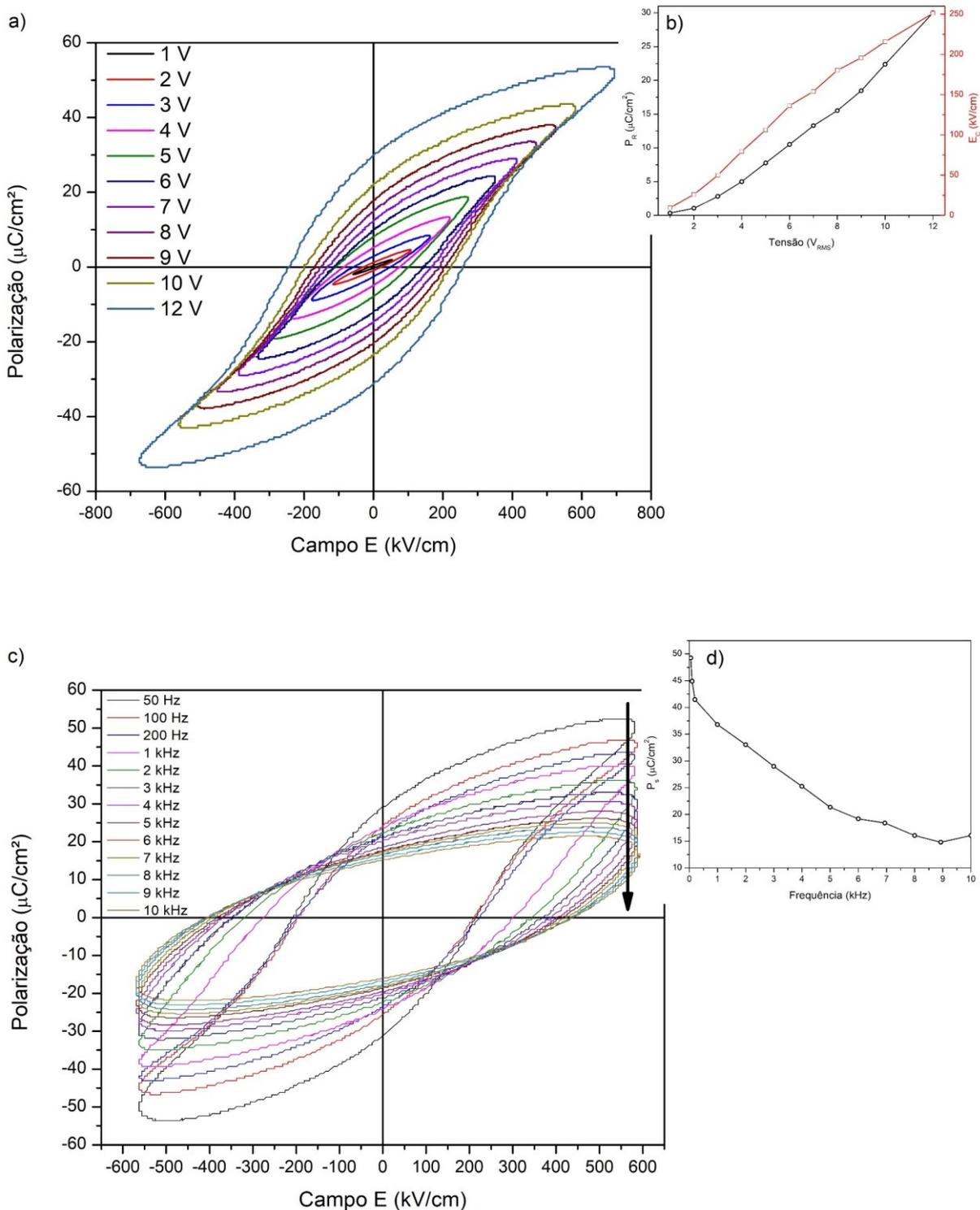


Figura 44 - Estudo da a) polarização em função do campo E variando a amplitude da tensão; b) Polarização remanescente e campo elétrico coercitivo em função da amplitude máxima da tensão aplicada; c) Polarização em função do campo E variando a frequência e d) polarização de saturação em função da frequência do campo E aplicado para o filme de CFO/PZT.

A Figura 45 b) apresenta o resultado do estudo da polarização em função da frequência do campo E de amplitude máxima fixa em 550 kV/cm . Assim como no

sistema **PZT/Pt**, a polarização de saturação diminui conforme a frequência aumenta, porém com o aumento da frequência a curva de histerese ferroelétrica se torna uma elipse. Segundo M. Stewart *et al.* esse tipo de curva é associado a materiais capacitivos mais condutivos[55], indicando que o filme **PZT/CFO/Pt** é mais condutivo próximo da frequência de 10 kHz. Esse fato é explicado observando a Figura 42, que apresenta o gráfico da tangente de perda, sendo possível verificar a existência de um máximo na região próximo de 10 kHz.

A comparação das propriedades ferroelétricas da heteroestruturas **PZT/CFO/Pt**, determinadas a partir da curva de melhor saturação ($E = 500$ kV/cm), e do **PZT/Pt** são apresentadas na Figura 46 e na Tabela 10. Observa-se uma diminuição dos valores de polarização remanente e de saturação, além do aumento do valor de E_c , quando comparada com o filme fino de **PZT/Pt**. Um comportamento semelhante também é reportado de e Hong-cai He *et al.*[56], onde foi investigado o sistema **PZT(52/48)/CFO** sendo que a diminuição nas propriedades ferroelétricas do filme compósito foi associado ao **CFO** apresentar uma resistividade menor que o **PZT**, o que aumenta a perda dielétrica do sistema[56]. Por outro lado, a diminuição das propriedades ferroelétricas na heteroestruturas de **PZT/CFO** pode estar associada a tensão mecânica criada pela fase **CFO**. Com base em trabalhos que exploram o efeito de stress sobre a curva de histerese ferroelétrica em filmes e também em sistemas cerâmicos[57], um stress compressivo similar ao que pode estar agindo no nosso sistema, conforme verificado pelas caracterizações estruturais, pode diminuir a polarização remanescente e aumentar o campo elétrico coercitivo. Tais evidencias estão em consonância com os resultados de histerese ferroelétrica e propriedades dielétricas não lineares encontradas neste trabalho que é sugestivo de que a fase **PZT** está sob stress compressivo devido a existência da fase CFO neste sistema.

Tabela 10 - Propriedades elétricas para o sistema CFO/PZT.

	PZT/CFO/Pt	PZT/Pt
E_c (kV/cm)	195 ± 1	116 ± 1
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$12,13 \pm 0,04$	$19,3 \pm 0,1$
P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$16,4 \pm 0,4$	$37,7 \pm 0,7$

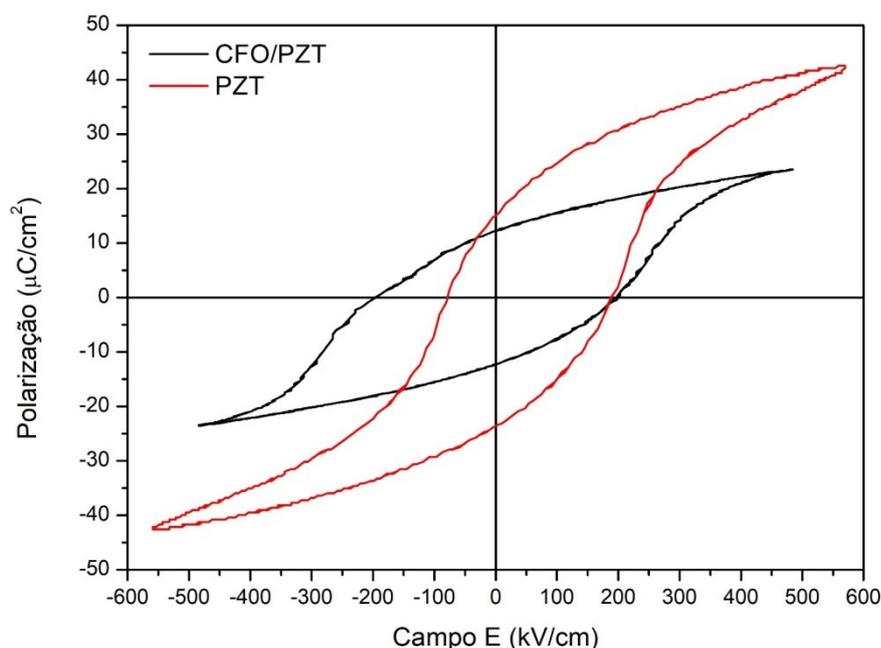


Figura 45 - Polarização em função do campo E comparando o filme compósito com o filme PZT.

Na Figura 47 é apresentado a resposta de microscopia de força de piezo-resposta (sigla em inglês, PFM) para o sistema **PZT/CFO/Pt**. As regiões mais escuras representam os domínios ferroelétricos que estão na direção definida neste trabalho como paralelo, as regiões claras são os domínios no sentido oposto. A presença dessas regiões na imagem de PFM indica que de fato o sistema possui domínios ferroelétricos bem definidos, como nas regiões 1 e 2, e também apresenta piezo-resposta. A Figura 47 a) ilustra a piezo-resposta da região virgem (sem aplicação de campo **E**), em b) é apresentado a piezo-resposta da mesma região depois ser aplicado uma tensão de +15 volts. Observa-se de maneira geral que o chaveamento ferroelétrico devido a modificação da tonalidade das regiões de grãos. Além desse fato, observa-se o surgimento de paredes de domínios de 90° (regiões indicadas por 1 e 2), típicos do sistema **PZT 20/80**, indicando que existe maior facilidade em chaveamento no plano do filme.

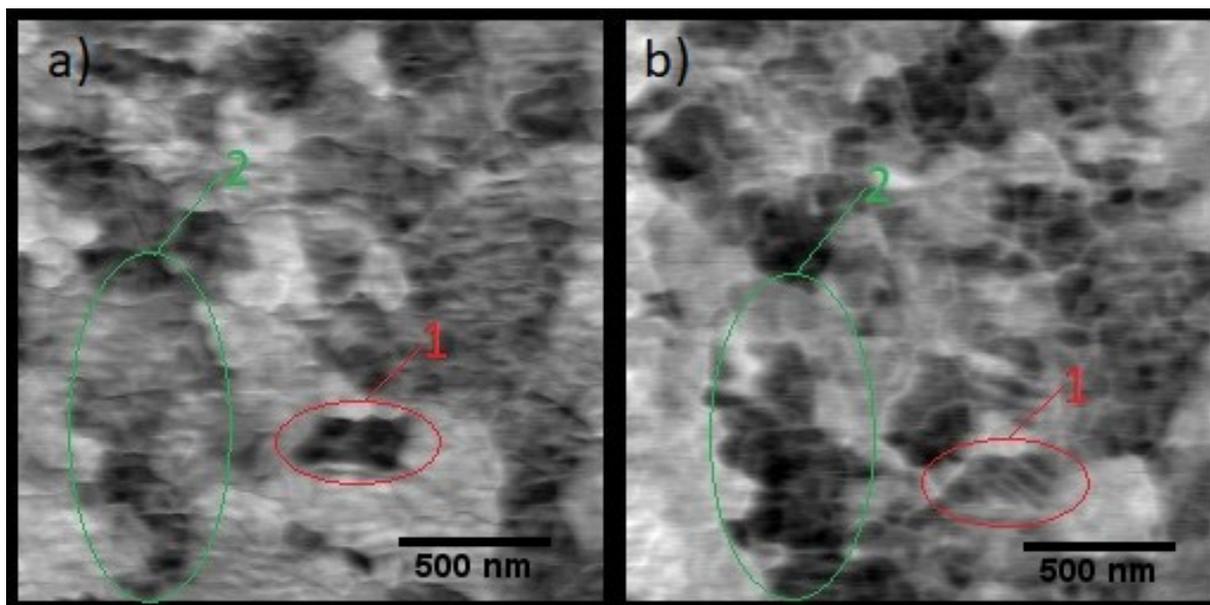


Figura 46 - Imagem de microscopia de piezo-resposta do sistema CFO/PZT aplicando tensão de a) 0 V e b) +15 V.

1.11.3 Caracterização Magnética

A Figura 48 apresenta a curva de histerese ferromagnética, a temperatura ambiente, para a heteroestrutura de **PZT/CFO/Pt**, comparando a variação do estado de magnetização quando o filme está submetido a um campo magnético externo na direção paralela e perpendicular, tendo como referência a o vetor normal a superfície do substrato.

Observa-se que para campos **H** na direção paralela o sistema apresenta valores de **M_s** superiores aos encontrados para a medida na direção perpendicular. Além desse efeito, observa-se outras consequências desse aumento, como incremento de **M_r** e leve diminuição de **E_c**. Essa diferença das curvas de **M** vs **H** pode estar indicando aumento do fator de anisotropia devido a variações do estado de tensão mecânica na heteroestrutura, em comparação com o sistema **CFO**. Outro fato interessante foi o valor superior de **M_s** para a medida na direção paralela, mesmo quando comparado com o **CFO** obtido neste trabalho, o que evidencia a existência de stress adicional ao obtido no **CFO/Pt** devido a existência de uma fase ferroelétrica acima dele, criando uma nova condição de interface. Segundo J.M. Hu para sistemas **CFO** crescidos em orientação (0 0 1), um stress tensional planar cria uma condição favorável à maximização das propriedades magnéticas fora do plano

do substrato, o que resulta em valores de M_s superiores nesta direção[58]. Com base na caracterização estrutural da fase **PZT** na heteroestrutura, estimou-se a existência de um stress compressivo sobre a fase **PZT**. Assim, o **PZT** deve estar criando sobre a rede do **CFO** um stress expansivo e favorecendo de incremento da magnetização na direção paralela.

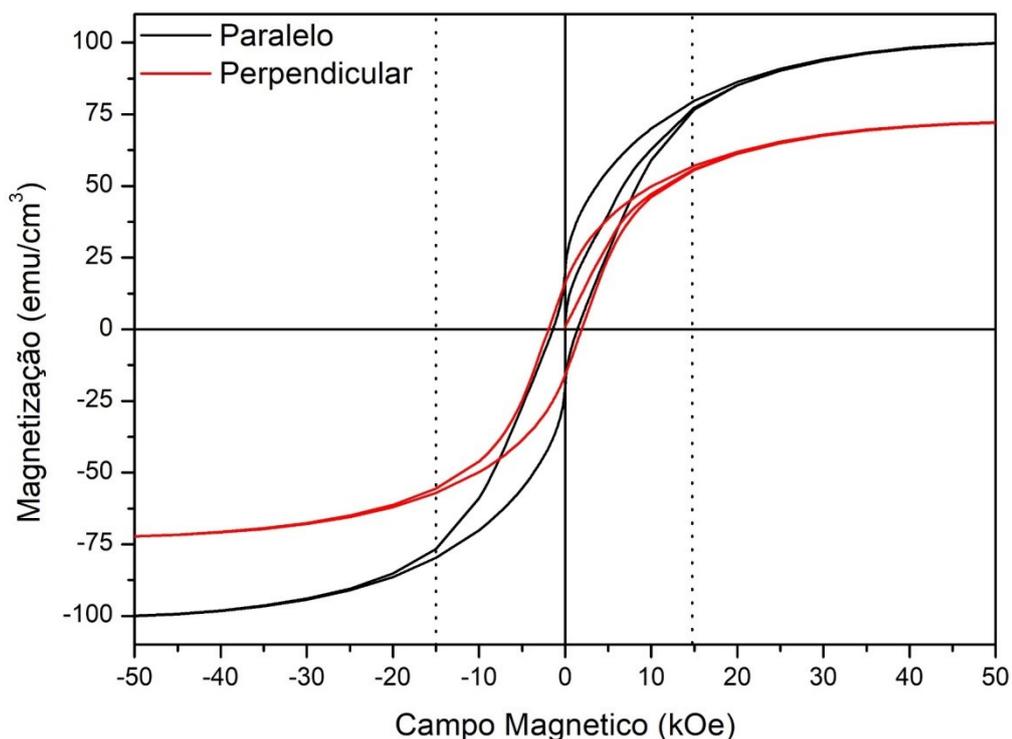


Figura 47 - Histerese $M \times H$ do sistema CFO/PZT medido à temperatura de 300 K.

Tabela 11 - Propriedades ferromagnéticas do sistema CFO/PZT à 300 K.

	PZT/CFO/Pt		CFO/Pt	
	Paralelo	Perpendicular	Paralelo	Perpendicular
H_c (kOe)	$1,42 \pm 0,07$	$1,92 \pm 0,08$	$2,15 \pm 0,07$	$1,81 \pm 0,08$
H_s (kOe)	51,70	52,60	47,28	47,74
M_r (emu/cm ³)	$20,1 \pm 0,6$	$16,02 \pm 0,01$	$17,13 \pm 0,04$	$16,37 \pm 0,01$
M_s (emu/cm ³)	100 ± 1	$72,33 \pm 0,08$	$76,8 \pm 0,9$	$73,8 \pm 0,8$

A anisotropia devido direção do campo **H** foi determinada segundo a Equação 2.2, onde o valor calculado para K foi de $\sim 1,36 \cdot 10^6$ erg/cm³. Esse valor mostra que a anisotropia magnética no sistema **PZT/CFO/Pt** é aproximadamente 13 vezes maior

que a do filme de **CFO** puro. Essa discrepância entre os valores pode ser causada devido a fase **PZT** que possivelmente está ancorando os domínios ferromagnéticos e restringindo ainda mais o grau de liberdade de movimentação desses domínios devido a presença de stress expansivo criado pela fase **PZT** sobre a fase **CFO**.

1.12 Influência do Campo Magnético sobre as Propriedades Dielétricas e Ferroelétricas – O Acoplamento Magnetodielétrico e o Magnetoelétrico

Com base nos resultados de dispersão dielétrica, apresentada na Figura 41 a) e b), observou-se a existência de um efeito inerente à existência de uma interface **PZT-CFO**. Partindo dessa evidência, foi investigado o efeito do campo magnético sobre a dispersão dielétrica nesta heteroestrutura, onde os resultados podem ser vistos na Figura 49 a). Nessa figura é destacada três regiões de frequência distintas: a região 1 representando baixas frequência: região 2 em que é caracterizada pela dispersão dielétrica e região 3 de mais alta frequência. Observa-se que existe na região 2 maior susceptibilidade a mudanças devido a presença de campo magnético externo. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figuras 49 b) c) e d) para as curvas de ϵ vs H aplicando o campo **H** na direção paralela com tensão elétrica de teste nas frequências de 100 Hz, 1,5 kHz e 1 MHz, respectivamente.

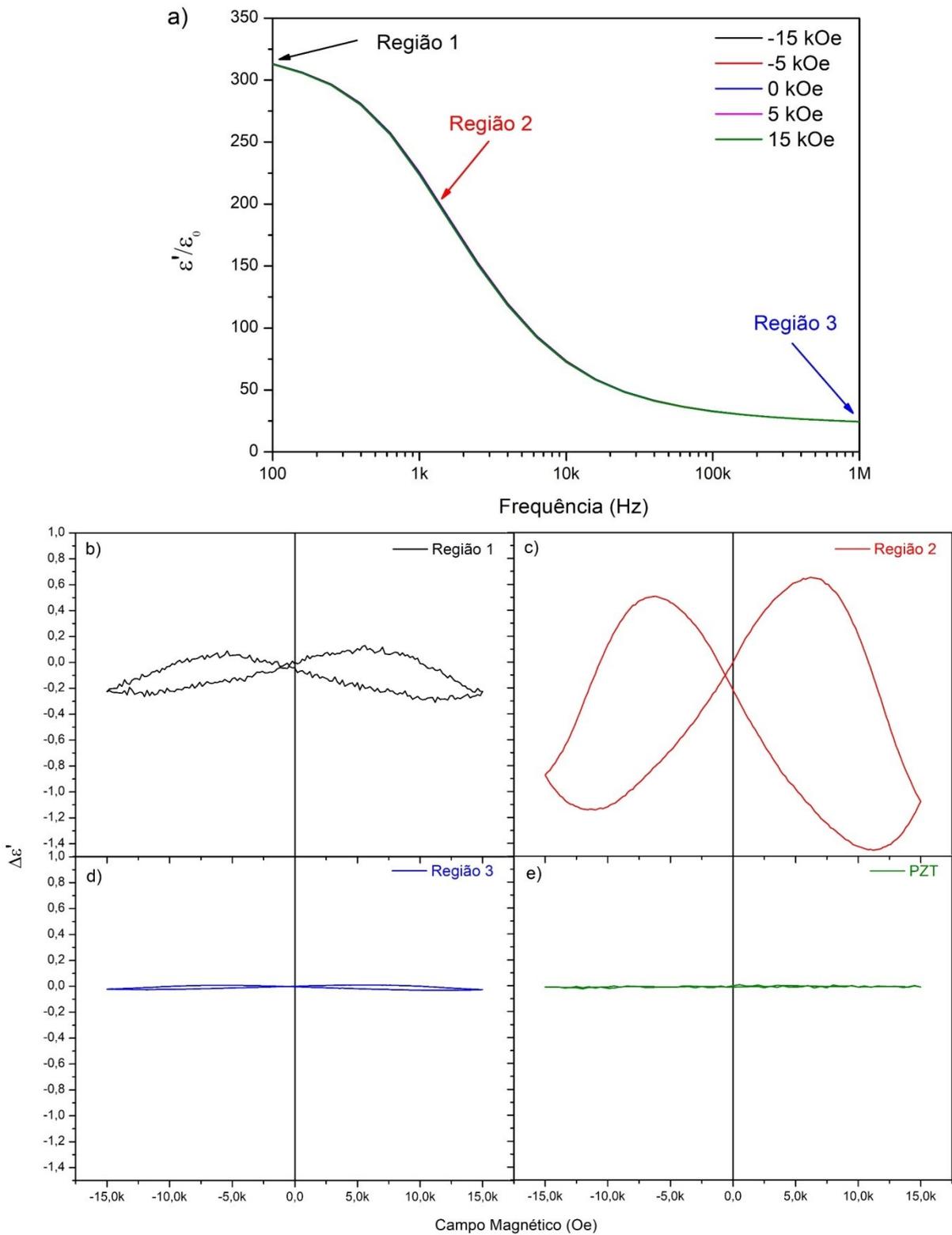


Figura 48 - a) Dispersão dielétrica do sistema PZT/CFO/Pt na presença de campo H de diferentes amplitudes. Comportamento não linear da permissividade elétrica em função do campo magnético para frequência de tensão de teste de b) 100 Hz, c) 1,5 kHz, d) 1 MHz; e, e) o Comportamento não linear da permissividade elétrica em função do campo para o sistema PZT/Pt.

O primeiro fato importante a ser discutido é descartar a possibilidade do comportamento de ϵ vs H estar relacionado ao processo de medição. Na figura Figura 49 e) é possível ver que o campo H não provoca variações da permissividade elétrica para o sistema **PZT** puro, sendo que a curva ϵ vs H se mantém constante para qualquer amplitude de campo H ao longo de um ciclo completo.

Na Figura 49 b), que representa regimes de frequências mais baixas, observa-se que a variação da permissividade é muito sutil, na ordem de 10^{-1} , indicando que não existe correlação entre variação de campos magnéticos com mudanças nos valores de permissividade elétrica do sistema. Vale destacar que por uma limitação experimental não foi possível inferir medições abaixo de 100 Hz, mas é plausível supor que para regiões de frequência menor a variação da permissividade com o campo magnético seria inexistente ou imperceptível.

Para a região de maior dispersão dielétrica, em frequência de 1,5 kHz, (Figura 49 c)) observa-se variações significativas nos valores de permissividade elétrica devido a aplicação de campo H , resultando em um acoplamento magnetodielétrico. Nota-se que a maior variação da permissividade acontece na região de campo H positivo e tem uma magnitude relativa de aproximadamente 2,5.

Por fim é possível identificar, a partir da Figura 49 d), que o comportamento novamente tende a diminuir após passar pela região de dispersão, sendo que para 1 MHz e comportamento é novamente imperceptível dada a resolução da técnica.

Para melhor elucidação da natureza do acoplamento **MD** observado neste trabalho é apresentado na figura 50 a curva de ϵ vs H para campos H na direção paralela e perpendicular, sendo do sentido negativo para positivo do campo H (Figura 50 a)) e positivo para o negativo do campo H (Figura 50 b)), para a tensão de teste de 100 mV e frequência de 1,5 kHz.

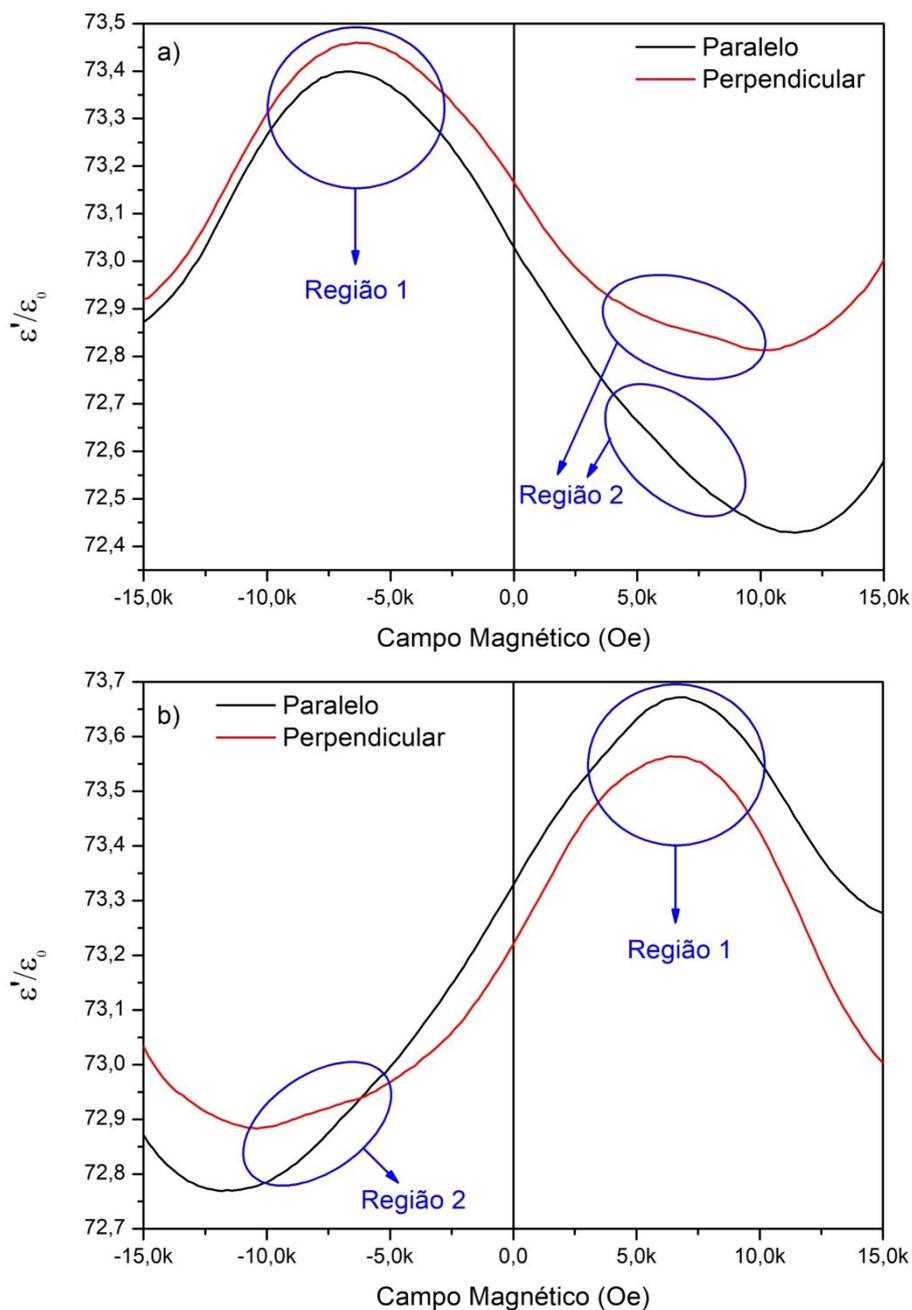


Figura 49 - Comparação das curvas de ϵ'' vs H entre as direção do campo H no sentido a) do máximo negativo para o máximo positivo e b) o sentido oposto.

Pode-se observar dois diferentes efeitos sendo induzidos na permissividade elétrica devido ao acoplamento com a fase **CFO**. Partindo do sentido do campo **H** indo de negativo para positivo, observa-se um máximo, destacado pela região 1 e uma anomalia na curva destacada na figura como região 2, seguido de um mínimo. O mesmo efeito acontece seguindo o sentido oposto conforme apresentado na Figura 50 b). Com a análise das curvas é possível afirmar que a anomalia sofre

maior influência do campo \mathbf{H} na direção perpendicular. Na comparação desses resultados com as curvas de magnetização do sistema (Figura 48), é possível notar correlação entre a região de maior variação da magnetização (e orientação dos domínios magnéticos) com a região onde ocorre a anomalia. Por outro lado, o máximo indicado por região 1 não pode ser relacionado com o chaveamento por estar em uma região de campo onde os domínios já estão orientados na direção do campo magnético.

Como o sistema **PZT/CFO/Pt** é, em sua essência, um composto constituído por uma fase piezoelétrica (**PZT**) e outra fase magnetoelástica (**CFO**), onde as caracterizações estruturais, ferroelétricas e magnéticas indicam um sistema sob stress devido a diferenças estruturais de cada uma das camadas, pode-se inferir que o stress é também um mediador importante no acoplamento **MD** entre as fases. No trabalho de A.J. Gualdi *et al.* é discutido a influência do stress sobre a magnetização da fase magnetostriativa em compostos particulados multiferroicos[59]. A Figura 51 apresenta o estudo realizado para o composto **PMN-PT/CFO**.

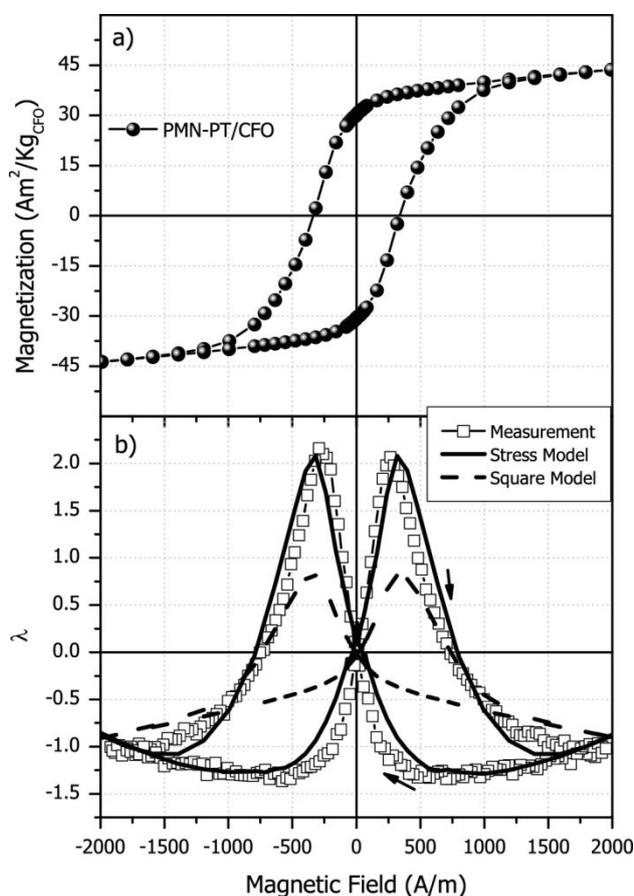


Figura 50 - a) Magnetização e b) magnetostricção normalizada, em função do campo H para o sistema PMN-PT/CFO em 5 K[59]. Fator de conversão $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$.

Com base neste trabalho verifica-se que a existência de stress sobre a fase magnética também modifica a deformação do **CFO** em função do campo magnético. Assumindo mesmo tipo de comportamento para as heteroestruturas de **PZT/CFO/Pt**, pode-se fazer uma associação das propriedades magnetodielétricas do sistema **PZT/CFO/Pt** com a Figura 51 b). Nesse caso, com a diminuição inicial do campo **H** partindo de -15 kOe a região 1 (Figura 50) pode ser associada a uma região de mínima deformação, similarmente à visualizada na Figura 51 como sendo em torno de 500 A/m. Este ponto indica uma região crítica para o stress na fase **PZT**, gerando um aumento da parte real da permissividade. Após essa região observa-se valores mínimos de permissividade elétrica 9 e 10 kOe. Neste caso, essa região pode ser associada a outro ponto crítico da curva representada na figura 51 b), onde ocorre a saturação dos valores de deformação (no caso para campos **H** de 1500 A/m), o que acarreta aumento no stress sobre o **PZT**, diminuindo assim a permissividade elétrica do sistema. Por outro lado, a anomalia observada, denominada de região 2, ocorre em posições típicas da região de máximos valores de deformação que se relaciona a região de chaveamento da magnetização do sistema. Nesta região de chaveamento de domínios magnético também ocorre a modificação da polarização elétrica por meio do acoplamento magnetoelétrico em sistemas compósitos. Portanto, através dessa análise pode-se propor que o máximo indicado na região 1 é gerado devido ao stress causado pela fase **CFO** sobre a fase **PZT**, ou seja, de natureza mecânica. Já a anomalia na curva (região 2), está relacionada a região de maior movimentação/reorientação de domínios magnético, podendo acarretar modificação da polarização elétrica do sistema via efeito magnetoelétrico e caracterizado pela indução de polarização elétrica pela aplicação de um campo magnético.

Uma maneira de se verificar a existência do efeito **ME** é estudar como curva de polarização elétrica é modificada pela aplicação de campo magnético. A Figura 52 apresenta os parâmetros **P_r**, **P_s** e **E_c** calculados através das curvas de histerese ferroelétricas do sistema aplicando simultaneamente um campo **H**.

Na Figura 52 a) é possível observar que a polarização remanescente possui um máximo de variação em função do campo **H** entre 5 e 10 kOe. Este efeito também pode ser observado nos valores de **E_c** (Figura 52 c)). Em adição, observa-se o efeito de stress compressivo sobre a fase **PZT** devido a existência da fase **CFO**, já que o aumento do campo **H** induz diminuição gradativa de **P_s** e também o

aumento de E_c , conforme já discutido na seção 3.2.2 e esperado para sistemas ferroelétricos sob ação de stress compressivo. Estes resultados evidenciam a existência de acoplamento **ME** para a região de campos **H** entre 5 e 8kOe. Dessa forma, pode-se concluir que a região 2 nas curvas de ϵ vs H possui natureza magnetoelétrica, sendo esse comportamento sobreposto a um efeito de stress, conforme indicado pela região 1.

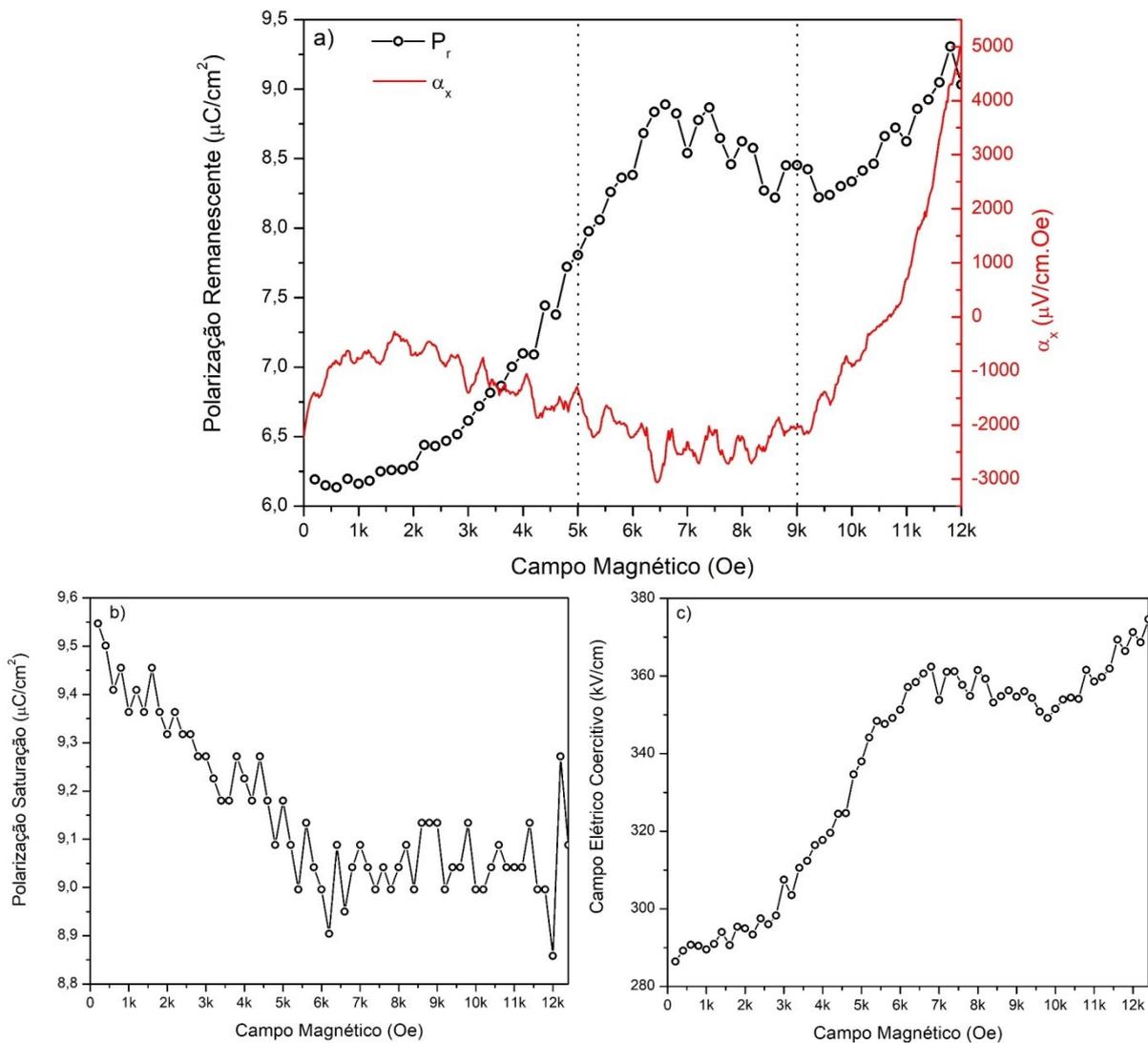


Figura 51 – Variação das propriedades ferroelétricas das heteroestruturas de PZT/CFO/Pt em função do campo magnético. a) Coeficiente de acoplamento magnetoelétrico e polarização remanescente; b) Polarização de saturação; c) Campo E coercitivo em função do campo H.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado o processo de fabricação e estudo sistemático das propriedades ferroicas e multiferroicas de heteroestruturas bicamadas do sistema magnetoelétrico de **PZT/CFO**, assim como o estudo das propriedades ferroicas das fases constituintes **PZT** e **CFO** crescidas por deposição física via rádio frequência. Foi visto que a interface **PZT-CFO** tem papel fundamental sobre as propriedades dielétricas, ferroelétricas e magnéticas já que a diferença de parâmetros de rede entre as fases gerou uma condição de stress compressivo sobre a fase **PZT** e, em consequência, expansivo sobre a fase **CFO**, quando comparadas com os sistemas crescidos sobre platina. Tal fato diminuiu as propriedades ferroelétricas, já que a energia necessária para chaveamento de domínios foi alterada, resultando em maior campo elétrico coercitivo no sistema **PZT/CFO**. Por outro lado, verificou-se que a condição de stress expansivo facilitou a movimentação de domínios magnéticos para a fase **CFO** na heteroestruturas, já que este pode ser associado a melhoria das propriedades magnéticas quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular ao plano do filme. Dada a natureza da interface ferroelétrico-ferromagnético foi visto que a região de máxima dispersão dielétrica é mais susceptível a presença de campo magnético resultando em um acoplamento magnetodielétrico. Neste caso, variações de stress devido ao processo de movimentação de domínios magnéticos são cruciais para as modificações observadas nos valores de permissividade elétrica em função do campo magnético de um sistema já tensionado devido ao stress sobre a fase **PZT**. Já a resposta de variação da polarização elétrica desses sistemas em função do campo magnético (acoplamento **ME**) é maximizada na região de chaveamento da magnetização, que resulta em modificações também as propriedades magnetodielétricas desses sistemas.

TRABALHOS FUTUROS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Para a realização de trabalhos futuros propõe-se:

- Melhoria do acoplamento por meio de crescimento epitaxial dos filmes;
- Investigação sobre a natureza do acoplamento para sistemas com diferentes espessuras, já que é esperado que a diminuição da espessura entre as camadas pode aumentar a condição de stress sobre a heteroestruturas;
- Desenvolver meios para determinação do efeito ME, pelo método dinâmico para sistemas com baixas voltagem ME induzidas por campo magnético; e,
- Estudar o efeito magnetodielétrico em regime de altos campos magnéticos verificando efeitos de saturação da magnetização nas propriedades elétricas.
- Produção de artigo científico para divulgação dos resultados obtidos em revista especializada.

Durante a realização deste trabalho os resultados parciais foram apresentados no 7º Congresso Internacional de Cerâmica e 62º Congresso Brasileiro de Cerâmica realizado e na 13ª SeFis (semana da física) realizado pelo Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

REFERÊNCIAS

- [1] X. Hao, J. Zhai, L. B. Kong, and Z. Xu, "A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 63, no. January, pp. 1–57, 2014.
- [2] J. Ma, J. Hu, Z. Li, and C. W. Nan, "Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 9, pp. 1062–1087, 2011.
- [3] C. A. F. Vaz *et al.*, "Origin of the magnetoelectric coupling effect in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ multiferroic heterostructures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 12, pp. 3–6, 2010.
- [4] H. Zheng *et al.*, "Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures," *Science (80-.)*, vol. 303, no. 5658, pp. 661–663, 2004.
- [5] R. Newnham, "Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure," vol. 1, pp. 162–183, 2005.
- [6] L. W. Martin *et al.*, "Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, 2008.
- [7] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [8] H. J. A. Molegraaf *et al.*, "Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground states," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 34, pp. 1–5, 2009.
- [9] A. I. Kharkovskiy, Y. V. Shaldin, and V. I. Nizhankovskii, "Magnetoelectric effect and magnetostriction in the paramagnetic piezoelectric $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 117, no. 6, pp. 1071–1077, 2013.
- [10] A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomsteva, Y. F. Popov, D. V. Belov, and A. P. Pyatakov, "Quadratic magnetoelectric effect and the role of the magnetocaloric effect in the magnetoelectric properties of multiferroic BaMnF_4 ," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 109, no. 2, pp. 221–226, 2009.
- [11] X. J. Zheng and X. E. Liu, "A nonlinear constitutive model for Terfenol-D rods," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 5, 2005.
- [12] H. M. Zhou, X. W. Ou, Y. Xiao, S. X. Qu, and H. P. Wu, "An analytical nonlinear magnetoelectric coupling model of laminated composites under combined pre-

- stress and magnetic bias loadings,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 3, 2013.
- [13] J. Van Suchtelen, “Product properties: a new application of composite materials,” *Philips Res. Rep.*, vol. 27, no. 1, pp. 28–37, 1972.
- [14] W. Jo, T.-H. Kim, D.-Y. Kim, and S. K. Pabi, “Effects of grain size on the dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -30 mol % PbTiO_3 ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, p. 74116, Oct. 2007.
- [15] C.-G. Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsybmal, “Predicted Magnetoelectric Effect in Fe/BaTiO_3 Multilayers: Ferroelectric Control of Magnetism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 4, p. 47201, Jul. 2006.
- [16] G. Radaelli, D. Petti, M. Cantoni, C. Rinaldi, and R. Bertacco, “Absence of strain-mediated magnetoelectric coupling at fully epitaxial Fe/BaTiO_3 interface (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 172604, Apr. 2014.
- [17] H. Zheng *et al.*, “Self-assembled growth of BiFeO_3 - CoFe_2O_4 nanostructures,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 2747–2752, 2006.
- [18] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J.-M. Triscone, “Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 589–626, 2007.
- [19] N. Ortega, A. Kumar, R. S. Katiyar, and C. Rinaldi, “Dynamic magneto-electric multiferroics PZT/CFO multilayered nanostructure,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 19, pp. 5127–5142, 2009.
- [20] X. Gao *et al.*, “Microstructure and Properties of Well- Ordered Multiferroic $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanocomposites,” vol. 4, no. 2, pp. 1099–1107, 2010.
- [21] C. Chirila *et al.*, “Structural, electric and magnetic properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - CoFe_2O_4 heterostructures,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 2–7, 2013.
- [22] J. Frantti *et al.*, “Neutron Diffraction Studies of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. Part 1, No. 9B, pp. 5697–5703, 2000.
- [23] M. A. Dar and D. Varshney, “Effect of d-block element Co^{2+} substitution on structural, Mössbauer and dielectric properties of spinel copper ferrites,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 436, pp. 101–112, 2017.
- [24] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” vol. 56, pp. 159–172, 2000.
- [25] MeiVac, “MAK OWNER ’ S OPERATION AND MAINTENANCE MANUAL OF THE MAK SPUTTERING SOURCES,” pp. 1–23, 2008.

- [26] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2018.
- [27] A. Authier, *Dynamical theory of x-ray diffraction*. Oxford [u.a.: Oxford Univ. Press, 2005.
- [28] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [29] B. H. Toby, "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, 2001.
- [30] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, "Gsas," *Rep. IAUR*, pp. 86–748, 1994.
- [31] T. Hidaka *et al.*, "Formation and observation of 50 nm polarized domains in PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin film using scanning probe microscope," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2358, no. June 1998, p. 2358, 1995.
- [32] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, 1st ed. Quantum Design, 1994.
- [33] T. Dhakal *et al.*, "Magnetic anisotropy and field switching in cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser ablation," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 53914, 2010.
- [34] E. C. P. de Souza, "EMU: projeto para aquisição de um magnetômetro de amostra vibrante que utiliza como sensor um dispositivo supercondutor de interferência quântica acoplado (Squid-VSM) com circuito fechado de criogenia," 2010. [Online]. Available: <https://bv.fapesp.br/47729>.
- [35] K. Okada and T. Sekino, *Impedance Measurement Handbook A guide to measurement technology and techniques*. 2003.
- [36] G. V. Duong, R. Groessinger, M. Schoenhardt, and D. Bueno-Basques, "The lock-in technique for studying magnetoelectric effect," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2 SPEC. ISS., pp. 390–393, 2007.
- [37] K. A. (Universidade F. de S. C. Teles, "Relatório de Iniciação Científica," 2018.
- [38] J. G. Lee, K. P. Chae, and J. C. Sur, "Surface morphology and magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films grown by a RF magnetron sputtering method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 267, no. 2, pp. 161–167, 2003.
- [39] J. P. Zhou, H. C. He, Y. Zhang, C. Y. Deng, Z. Shi, and C. W. Nan, "Electric and magnetic properties of CoFe₂O₄/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ bilayer thin films prepared by pulsed-laser deposition," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 89, no. 2, pp. 553–558, 2007.

- [40] A. P. Guimarães and I. S. Oliveira, "Magnetismo e ressonância magnética em sólidos," *São Paulo Ed. da Univ. São Paulo*, 2009.
- [41] A. M. Gonçalves, "Visualização, Caracterização e Manipulação de Paredes de Domínios em Filmes Finos Ferroelétricos," 2017.
- [42] MTI CRYSTALS, "Rugosidade Substrato Si(111)/Pt(111)." [Online]. Available: <https://www.mtixtl.com/SiO2TiO2Pt111thinfilmonSi-1.aspx>. [Accessed: 25-Feb-2019].
- [43] K.-H. Chung, D.-E. Kim, Y.-H. Lee, J. Yoo, S. Hong, and Y.-T. Kim, "Nanotribological characteristics of PZT thin film investigated by atomic force microscopy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 18, pp. 7983–7991, 2007.
- [44] J. Joseph, T. M. Vimala, V. Sivasubramanian, and V. R. K. Murthy, "Structural investigations on $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ solid solutions using the X-ray Rietveld method," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 1571–1575, 2000.
- [45] D.-J. Kim, J.-P. Maria, A. I. Kingon, and S. K. Streiffer, "Evaluation of intrinsic and extrinsic contributions to the piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{TX})\text{O}_3$ thin films as a function of composition," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5568–5575, 2003.
- [46] W. L. Warren, D. Dimos, and R. M. Waser, "Degradation mechanisms in ferroelectric and high-permittivity perovskites," *MRS Bull.*, vol. 21, no. 7, pp. 40–45, 1996.
- [47] W. L. Warren *et al.*, "Voltage shifts and imprint in ferroelectric capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 6, pp. 866–868, 2002.
- [48] R. P. Jiménez, J. P. Rino, B. Fraygola, and J. A. Eiras, "On the capacitance versus voltage response and tunability of ferroelectrics: A microscopic model," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 7, 2013.
- [49] R. Placeres-Jiménez, J. P. Rino, and J. A. Eiras, "Modeling ferroelectric permittivity dependence on electric field and estimation of the intrinsic and extrinsic contributions," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 3, 2015.
- [50] T. Kiguchi, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "HRTEM investigation of the 90° domain structure and ferroelectric properties of multi-layered PZT thin films," *Microelectron. Eng.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 708–712, 2003.
- [51] B. G. Chae *et al.*, "Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films deposited on metallic LaNiO_3 and Pt electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 410, no. 1–2, pp. 107–113, 2002.

- [52] N. Ortega, A. Kumar, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, "Maxwell-Wagner space charge effects on the $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ multilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 10, p. 102902, 2007.
- [53] J. X. Zhang, J. Y. Dai, and H. L. W. Chan, "Interfacial engineering and coupling of electric and magnetic properties in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroic epitaxial multilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 10, 2010.
- [54] K.-I. Kamiyoshi, T. Fujimura, and T. Yamakami, "Some characteristics of the Some Characteristics of the Maxwell-Wagner Type Dielectric Dispersion," vol. 2. pp. 325–334, 1967.
- [55] M. Stewart, M. G. Cain, and D. A. Hall, "Ferroelectric Hysteresis Measurement and Analysis," no. May, 1999.
- [56] H. C. He, J. Ma, Y. Lin, and C. W. Nan, "Influence of relative thickness on multiferroic properties of bilayered $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 11, 2008.
- [57] J. F. Shepard, "THE INVESTIGATION OF BIAXIAL STRESS EFFECTS AND THE TRANSVERSE PIEZOELECTRIC (d_{31}) CHARACTERIZATION OF LEAD ZIRCONATE TITANATE THIN FILMS," 1998.
- [58] J.-M. Hu, G. Sheng, J. X. Zhang, C. W. Nan, and L. Q. Chen, "Phase-field simulation of strain-induced domain switching in magnetic thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 11, p. 112505, Mar. 2011.
- [59] A. J. Gualdi, F. L. Zabotto, D. Garcia, and A. J. A. de Oliveira, "Stress magnetization model for magnetostriction in multiferroic composite," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 5, p. 53913, Aug. 2013.