

**Universidade Federal de São Carlos**  
**Centro de Ciências Exatas de Tecnologia**  
**Departamento de Física**  
**Programa de Pós-graduação**

**Influência de Interface sobre as propriedades  
Ferroicas e Multiferroicas de Nanoestruturas de  
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Crescidas via RF-  
Sputtering**

**Ricardo Pereira Bonini**  
**Orientador: Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto**

São Carlos, São Paulo, Brasil

2023

Ricardo Pereira Bonini

**Influência de Interface sobre as propriedades  
Ferroicas e Multiferroicas de Nanoestruturas de  
Pb(Zr<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>)O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Crescidas via RF-  
Sputtering**

Tese de doutorado apresentado ao  
Programa de Pós-graduação em Física da  
Universidade Federal de São Carlos como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
doutor em física.

São Carlos, São Paulo, Brasil

2023

Bonini, Ricardo Pereira

Influência de interface sobre as propriedades ferroicas e multiferroicas de nanoestruturas de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  crescidas via RF-Sputtering / Ricardo Pereira Bonini -- 2023. 133f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Fabio Luis Zabotto

Banca Examinadora: Fabio Luis Zabotto, Alexandre José Gualdi, Flávia Regina Estrada, Ivair Aparecido dos Santos, Andrea Gauzzi

Bibliografia

1. Filme fino. 2. Heteroestruturas multiferroicas. 3. Acoplamento magnetoelétrico. I. Bonini, Ricardo Pereira. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ricardo Pereira Bonini, realizada em 11/08/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto (UFSCar)

Prof. Dr. Alexandre José Gualdi (UFSCar)

Profa. Dra. Flávia Regina Estrada (CNPEM)

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos (UEM)

Prof. Dr. Andrea Gauzzi (UPMC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto que me orientou durante todo esse trabalho e ao Prof. Dr. Andrea Gauzzi que me orientou como doutorando sanduiche na Sorbonne Université, Paris/França.

Agradeço aos professores Dr. José Antônio Eiras e Dra. Ducinei Garcia, que juntamente ao Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto compõe o quadro docente do Grupo de Materiais Ferroicos (GMF), por me acolherem como aluno de doutorado do grupo. Ao Dr. Antonino Marco Saitta, diretor do laboratório IMPMC por ter me acolhido como aluno de doutorado sanduiche.

Agradeço a Lais Conservan Nogueira técnica do GMF e a Natalia Aparecida Zanardi Neves técnica do laboratório de DRX pelo apoio técnico.

Agradeço ao Dr. Yunlin Zheng, INSP Sorbonne Université, pelo apoio técnico nas medidas de DRX. Ao Dr. Yannick Klein, IMPMC, e Dr. David Hrabovsky, MPBT Sorbonne Université, pelas medidas magnéticas.

Agradeço a agência de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) processo nº 88882.426441/2019-01 e Capes/COFECUB projeto n. Ph 878-17 "*Matériaux magnétoélectriques pour l'alimentation de dispositifs électroniques*", pelo aporte financeiro.

Eu dedico este trabalho a minha esposa Barbara, por todo o apoio e parceria ao longo dos anos. Também dedico este trabalho a minha mãe Regina, meu pai Edgar e meu irmão Rodrigo e sua esposa Camila, por todo amor e suporte que me deram e me dão. Aos meus amigos Joshua, sua esposa Bruna e sua mãe Maura, pelo companheirismo. Agradeço aos amigos da UFSCar que fiz ao longo desses 6 anos.

*The oldest and strongest emotion of mankind is fear, and the oldest and strongest  
kind of fear is fear of the unknown.*

*H. P. Lovecraft*

# Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sistematizado das propriedades estruturais, microestruturais, ferroicas e de acoplamento multiferroico em filmes finos bicamadas do sistema composto pelo sistema ferroelétrico Titanato Zirconato de Chumbo e a Ferrita de Cobalto (ou PZT/CFO), com as fases constituintes variando a espessura de 20 até 300 nanômetros de espessura. Essas heteroestruturas foram fabricadas utilizando a técnica de deposição física por pulverização catódica por rádio frequência (RF-Sputtering). Através do estudo estrutural, foi possível determinar os parâmetros de rede de cada fase constituinte das heteroestruturas e, desta forma, determinar quantitativamente o “*strain*” remanescente em cada camada dos filmes e avaliar sua evolução em função da espessura das camadas. Nesse trabalho, também foi possível estudar as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas e correlacionar estas propriedades com a espessura e o “*strain*” e determinar sua influência sobre essas propriedades. Desta forma foi possível determinar como as propriedades ferroicas podem influenciar o acoplamento multiferroico entre as fases constituintes da heteroestrutura, bem como, o papel que a interface possui sobre esse acoplamento.

**Palavras-Chave:** Filme fino. Heteroestruturas multiferroicas. Acoplamento magnetoelétrico. Acoplamento magnetodielétrico. Strain.

# Abstract

This work shows a systematic study of the structural, microstructural, ferroic and multiferroic coupling properties of bilayer thin films of the PZT/CFO system, with the constituent phases varying in thickness from 20 to 300 nanometers. These heterostructures were fabricated by physical deposition using the radio frequency sputtering technique (RF-Sputtering). Through the structural study, it was possible to determine the lattice parameters of each constituent phase of the heterostructures and, in this way, quantitatively determine the strain remaining in each layer of the films and evaluate its evolution as a function of the thickness of the layers. In this work it was also possible to study the ferroelectric and ferromagnetic properties and to correlate these properties with the thickness and the strain and determine their influence on these properties. In this regard, it was possible to determine how the ferroic properties can influence the multiferroic coupling between the constituent phases of the heterostructure, as well as the role that the interface has on this coupling.

**Keywords:** Thin films. Multiferroic heterostructures. Magnetoelectric coupling. Magnetodielectric coupling. Strain.



# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE DE ALGUNS MATERIAIS PEROVSKITAS FERROELÉTRICAS COM PARÂMETROS DE ALGUNS SUBSTRATOS, TAMBÉM PEROVSKITAS ENCONTRADOS COMERCIALMENTE. IMAGEM RETIRADA DA REFERÊNCIA [11]. .....	3
FIGURA 2 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS DOMÍNIOS A) ALEATORIAMENTE ORIENTADO SEM A PRESENÇA DE UM CAMPO DE FORÇA E B) ORIENTADOS NA DIREÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇA. MODIFICADO DA REFERÊNCIA[18].	5
FIGURA 3 - GRUPO DE MATERIAIS ELETRICAMENTE E MAGNETICAMENTE POLARIZÁVEIS E AS SUAS INTERAÇÕES. MODIFICADO DA REFERÊNCIA[22].	7
FIGURA 4 - ESQUEMATIZAÇÃO DE UM FILME EPITAXIAL SOBRE INFLUÊNCIA DE "STRAIN", COMPRESSIVO COMO INDICADO PELAS SETAS, INTERFACIAL AO LONGO DO SUBSTRATO, AO QUAL, AMBOS, SUBSTRATO E FILMES, SÃO PEROVSKITAS DO TIPO $ABO_3$ , SENDO OS OCTAEDROS DOURADOS E ROSAS FORMADOS POR OXIGENIO, OS IONS B CENTRADOS DENTRO DOS OCTAEDROS DE OXIGÊNIO E OS IONS A, REPRESENTADOS EM VERMELHO E VERDE, SERCADOS PELOS OCTAEDROS. IMAGEM RETIRADA DA REFERENCIA [11].	9
FIGURA 5 - CORTE DA SECÇÃO TRANSVERSAL DO SISTEMA PROPOSTOS, SENDO, $E_f$ A PERMISSIVIDADE DA ESFERA, $E_d$ A PERMISSIVIDADE DA CAMADA QUE REVESTE A ESFERA, $E_m$ A PERMISSIVIDADE DO MEIO, $G$ O TAMANHO DE GRÃO, $D$ O TAMANHO DO CONTORNO DE GRÃO E $E_0$ O CAMPO ELÉTRICO QUE O SISTEMA ESTÁ SUJEITO. IMAGEM RETIRADA DA REFERÊNCIA [24].	11
FIGURA 6 - EFEITO DO CAMPO DE TENSÃO MECÂNICA SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE BAIXO CAMPO DO COBALTO. RETIRADO DA REFERÊNCIA[26].	12
FIGURA 7 - HISTERESE FERROMAGNÉTICA PARA O SISTEMA CFO EPITAXIAL CRESCIDO NA DIREÇÃO (4 0 0) SOBRE SUBSTRATO DE A) STO E B) MGO MEDIDO A TEMPERATURA DE 300 K. IMAGEM RETIRADA E MODIFICADA DA REFERÊNCIA[25].	14
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DOS DOMÍNIOS FERROMAGNÉTICOS DE FILMES FINOS DE CFO FEITO POR SIMULAÇÃO. MODIFICADA DA REFERÊNCIA[27].	15
FIGURA 9 - DIAGRAMA DE FASE DO TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO. IMAGEM RETIRADO DA REFERÊNCIA[31].	20

FIGURA 10 - A) SUBSTRATO DE MGO (1 0 0) FABRICADO PELA MTI CORPORATION COM DIMENSÕES DE 10X10X0,5 MM UTILIZADO NESSE TRABALHO E B) SUBSTRATO DE PLATINA (1 1 1) DA MESMA FABRICANTE COM DIMENSÃO DE 4" (101,5 MM) E 0,5 MM DE ESPESSURA NESCESSITANDO SER CORTANDO PARA USO. IMAGEM RETIRADA DA REFERÊNCIA[36].	21
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA REPRESENTANDO A METODOLOGIA ADOTADA PARA A FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.	22
FIGURA 12 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE UM FILME FINO VIA TECNICA DE RF-SPUTTERING. IMAGEM ADAPTADA DA REFERÊNCIA[39].	24
FIGURA 13 - A) MODULO DE CONTROLE DE DEPOSIÇÃO HAMMER MK XII E B) O INTERIOR DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO COM OS DOIS CANHÕES MAK 2" COM UM ALVO MONTADO.	25
FIGURA 14 - ESQUEMATIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA DAS CAMADAS QUE FORMAM AS HETEROESTRUTURAS E A DEFINIÇÃO DA DIREÇÃO FORA DO PLANO E NO PLANO EM RELAÇÃO A PRÓPRIA GEOMETRIA DO FILME.	26
FIGURA 15 - ESQUEMATIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA. IMAGEM RETIRADA DA REFERÊNCIA[40].	27
FIGURA 16 - ESQUEMATIZAÇÃO DO FEIXE DE RAIOS-X INTERAGINDO COM OS ÁTOMOS DA REDE CRISTALOGRÁFICA DE DETERMINADO MATERIAL. IMAGEM MODIFICADA DA REFERÊNCIA[41].	28
FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO DE UMA MEDIDA POR DRX FEITA EM ÂNGULO RASANTE. IMAGEM RETIRADA DA REFERÊNCIA[42].	30
FIGURA 18 - PADRÃO DE PROJEÇÕES DE UM CRISTAL CÚBICO NA DIREÇÃO [1 1 1]. IMAGEM RETIRADA DA REFERÊNCIA[41].	31
FIGURA 19 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FUNCIONAMENTO DE UM SPM. IMAGEM ADAPTADA DA REFERÊNCIA[44].	32
FIGURA 20 – IMAGEM A) DO EQUIPAMENTO SPM-9600 SHIMADZU E DA CÂMARA DE CONTROLE ATMOSFÉRICO E B) EM DESTAQUE O CANTILÉVER HOLDER.	32
FIGURA 21 - ESTAÇÃO DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, DIELÉTRICA E FERROELÉTRICA OTIMIZADA PARA FILMES FINOS UTILIZANDO AS PONTAS DE PROVA S-725 DA SIGNAT ONE.	34

FIGURA 22 - ELETROÍMÃ LAKE SHORE PARA APLICAÇÃO E CONTROLE DE CAMPO MAGNÉTICO DC E AS BOBINAS PARA APLICAÇÃO SIMULTÂNEA DE CAMPO AC. ....	35
FIGURA 23 - A) PORTA AMOSTRA DESENVOLVIDO PARA O ESTUDO DO ACOPLAMENTO MAGNETODIELÉTRICO E MAGNETOELÉTRICO, E; B) O SUPORTE DE AMOSTRA, FABRICADO EM IMPRESSORA 3D, ONDE É FEITO O CONTATO ELÉTRICO COM O FILME. ....	36
FIGURA 24 - IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA SUPERFÍCIE DE UMA AMOSTRA COM CONTATO ELÉTRICO COLADO NO ELETRODO SUPERIOR. ....	36
FIGURA 25 - CURVA DE MAGNETIZAÇÃO VS CAMPO H CARACTERÍSTICA DE MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS, DENOMINADA CURVA HISTERESE FERROMAGNÉTICA. MODIFICADA DA REFERÊNCIA[46]. ....	38
FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS ENVOLVENDO CAMPO MAGNÉTICO. IMAGEM MODIFICADA DA REFERÊNCIA [47]. ....	39
FIGURA 27 – PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS DE A) CFO(250NM)/PZT(20NM), B) CFO(250NM)/PZT(50NM), C) CFO(250NM)/PZT(100NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). AS INSERÇÕES NOS GRÁFICOS SÃO AS MEDIDAS DE “ROCKING CURVE” PARA OS PICOS E) CFO (1 1 1) DA AMOSTRA CFO(250NM)/PZT(20NM), F) PZT (1 1 1) DA AMOSTRA CFO(250NM)/PZT(50NM), G) PZT (1 1 1) DA AMOSTRA CFO(250NM)/PZT(100NM) E F) PZT (1 1 1) DA AMOSTRA CFO(250NM)/PZT(300NM). ....	43
FIGURA 28 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE CFO(250NM)/PZT(300NM) MEDIDO POR ÂNGULO RASANTE. ....	46
FIGURA 29 - IMAGENS DE TOPOGRAFIA FEITAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AS AMOSTRAS A) CFO(250NM)/PZT(20NM), B) CFO(250NM)/PZT(50NM), C) CFO(250NM)/PZT(100NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). ....	49
FIGURA 30 - A) PARTE REAL DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DA TENSÃO DE TESTE APLICADA E B) TANGENTE DA PERDA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA. ....	51
FIGURA 31 - HISTERESE FERROELÉTRICA DA POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO APLICADO PARA AS AMOSTRAS A) CFO(250NM)/PZT(20NM), B) CFO(250NM)/PZT(50NM), C) CFO(250NM)/PZT(100NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). ....	54

FIGURA 32 - IMAGENS DE MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA UTILIZANDO O MODO DE VARREDURA DE PIEZO-RESPOSTA DAS CAMADAS DE PZT DE A) 20 NM, B) 50 NM, C) 100 NM E D) 300 NM.....	57
FIGURA 33 - MEDIDA DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO APLICADO PARA OS FILMES A) CFO(250NM)/PZT(20NM), B) CFO(250NM)/PZT(50NM), C) CFO(250NM)/PZT(100NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). .....	60
FIGURA 34 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DO “ <i>STRAIN</i> ” E DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT. A) MS VS “ <i>STRAIN</i> ”, B) MR VS “ <i>STRAIN</i> ”, C) HC VS “ <i>STRAIN</i> ”, D) KU VS “ <i>STRAIN</i> ”, E) MS VS ESPESSURA, F) MR VS ESPESSURA, G) HC VS ESPESSURA E H) KU VS ESPESSURA.....	62
FIGURA 35 - PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS DE A) CFO(20NM)/PZT(300NM), B) CFO(50NM)/PZT(300NM), C) CFO(100NM)/PZT(300NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). AS INSERÇÕES NOS GRÁFICOS SÃO AS MEDIDAS DE “ <i>ROCKING CURVE</i> ” PARA OS PICOS DA FASE PZT (1 1 1). .....	65
FIGURA 36 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE CFO(20NM)/PZT(300NM) MEDIDO POR ÂNGULO RASANTE.....	67
FIGURA 37 - IMAGENS DE TOPOGRAFIA FEITAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AS AMOSTRAS DA SUPERFÍCIE DA CAMADA DE CFO DAS AMOSTRAS A) CFO(20NM)/PZT(300NM), B) CFO(50NM)/PZT(300NM), C) CFO(100NM)/PZT(300NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM).....	69
FIGURA 38 - HISTERESE FERROELÉTRICA MEDIDAS PARA O PZT COM 300 NM CRESCIDO SOBRE CAMADA DE CFO COM ESPESSURA DE A) 20 NM, B) 50 NM, C) 100 NM E D) 250 NM.	71
FIGURA 39 - A) CAMPO ELÉTRICO COERCITIVO E B) POLARIZAÇÃO ELÉTRICA DO PZT DE 300 NM EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE CFO. C) CAMPO ELÉTRICO COERCITIVO E D) POLARIZAÇÃO ELÉTRICA DO PZT DE 300 NM EM FUNÇÃO DO “ <i>STRAIN</i> ” NO EIXO C.....	72
FIGURA 40 - MEDIDA DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO APLICADO PARA OS FILMES A) CFO(20NM)/PZT(300NM), B) CFO(50NM)/PZT(300NM), C) CFO(100NM)/PZT(300NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). .....	74
FIGURA 41 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DO “ <i>STRAIN</i> ” E DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT. A) MS VS “ <i>STRAIN</i> ”, B) MR VS “ <i>STRAIN</i> ”, C) HC VS “ <i>STRAIN</i> ”, D) KU VS	

“STRAIN”, E) MS VS ESPESSURA, F) MR VS ESPESSURA, G) HC VS ESPESSURA E H) KU VS ESPESSURA.....	76
FIGURA 42 - PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS HETEROESTRUTURAS DE A) CFO(20NM)/PZT(20NM), B) CFO(50NM)/PZT(300NM), C) CFO(100NM)/PZT(300NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM) CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATO DE MGO. ....	78
FIGURA 43 - ROCKING CURVE DOS PICOS DE DIFRAÇÃO A) MGO (0 0 2), B) CFO (0 0 4) E C) PZT (0 0 1).....	79
FIGURA 44 - PEFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X MEDIDO POR GEOMETRIA DE ÂNGULO RASANTE PARA AS AMOSTRAS A) CFO(20NM)/PZT(20NM) E B) CFO(100NM)/PZT(300NM). C) MEDIDA DE VARREDURA EM TORNO DO ÂNGULO PHI DO PICO DE PZT (0 1 1) DA AMOSTRA CFO(100NM)/PZT(300NM).....	80
FIGURA 45 - FIGURA DE POLO DO PLANO (2 2 0) PARA A CAMADA DE CFO COM A) 20 NM, B) 50NM, C) 100NM E D) 250 NM. ....	83
FIGURA 46 - MEDIDA DO ANGULO B DAS FIGURAS DE POLO DA CAMADA DE CFO COM A) 20 NM, B) 50 NM C) 100 NM E D) 250 NM DE ESPESSURA. ....	84
FIGURA 47 - IMAGENS DE TOPOGRAFIA FEITAS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA AS AMOSTRAS DA SUPERFÍCIE DA CAMADA DE CFO DE ESPESSURA A) CFO(20NM), B) CFO(50NM), C) CFO(100NM) E D) CFO(250NM) E DA SUPERFÍCIE DA CAMADA DE PZT DAS AMOSTRAS E) CFO(20NM)/PZT(300NM), F) CFO(50NM)/PZT(300NM) E G) CFO(100NM)/PZT(300NM) E H) CFO(250NM)/PZT(300NM). ....	85
FIGURA 48 - MEDIDA DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO APLICADO PARA OS FILMES A) CFO(20NM)/PZT(20NM), B) CFO(50NM)/PZT(300NM), C) CFO(100NM)/PZT(300NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM). ....	87
FIGURA 49 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS. ....	89
FIGURA 50 – IMAGENS DE MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA UTILIZANDO O MODO DE VARREDURA DE PIEZO-RESPOSTA DAS CAMADAS DE PZT DAS AMOSTRAS A) CFO(50NM)/PZT(300NM), B) CFO(100NM)/PZT(300NM) E C) CFO(250NM)/PZT(300NM). LITOGRAFIA FERROELÉTRICA DAS AMOSTRAS D) CFO(50NM)/PZT(300NM), E) CFO(100NM)/PZT(300NM) E F) CFO(250NM)/PZT(300NM). ....	91

FIGURA 51 - RESPOSTA DO ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO PARA AS AMOSTRAS A) CFO(250NM)/PZT(100NM) E B) CFO(250NM)/PZT(300NM). .....	93
FIGURA 52 – MEDIDA MAGNETODIELÉTRICA DA CURVA DA PARTE REAL DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DAS AMOSTRAS A) CFO(250NM)/PZT(20NM), B) CFO(250NM)/PZT(50NM), C) CFO(250NM)/PZT(100NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM).....	94
FIGURA 53 – RESPOSTA DO ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO PARA AS AMOSTRAS A) CFO(100NM)/PZT(300NM) E B) CFO(250NM)/PZT(300NM). .....	95
FIGURA 54 – MEDIDA MAGNETODIELÉTRICA DA CURVA DA PARTE REAL DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DAS AMOSTRAS A) CFO(20NM)/PZT(300NM), B) CFO(50NM)/PZT(300NM), C) CFO(100NM)/PZT(300NM) E D) CFO(250NM)/PZT(300NM).....	96
FIGURA 55 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO MÁXIMA POR CAMPO MAGNÉTICO E A HISTERESE FERROMAGNÉTICA DA AMOSTRA. AS SETAS INDICAM AS REGIÕES DE MÁXIMA VARIAÇÃO DA POLARIZAÇÃO MÁXIMA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO. ....	98
FIGURA 56 - PARÂMETROS OBTIDOS PELO “FITTING” DAS CURVAS DE HISTERESE EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO: A) CAMPO COERCITIVO; E B) ÁREA DA CURVA DE HISTERESE FERROELÉTRICA. ....	100

# ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - ESPESSURA DAS HETEROESTRUTURAS FABRICADAS.....	26
TABELA 2 – PARÂMETRO DE REDE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (FORA DO PLANO) PARA AS HETEROESTRUTURAS DE PZT COM 20, 50, 100 E 300 NANÔMETROS CRESCIDOS SOBRE CAMADA DE 250 NANÔMETROS DE CFO.....	44
TABELA 3 - PARÂMETROS DE REDE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS CALCULADOS A PARTIR DO RESULTADO DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (NO PLANO) PARA A HETEROESTRUTURA PZT(300NM)/CFO(250NM).....	47
TABELA 4 - PARÂMETROS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DA PARTE REAL DA PERMISSIVIDADE PARA AS DIFERENTES ESPESSURAS DAS CAMADAS DE PZT.....	51
TABELA 5 - PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT CALCULADAS A PARTIR DAS CURVAS DE HISTERESE.....	54
TABELA 6 - PROPRIEDADE FERROMAGNÉTICAS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE HISTERESE FERROMAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DO CRESCIMENTO DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT.....	61
TABELA 7 - PARÂMETROS DE REDE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS CALCULADOS A PARTIR DO RESULTADO DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (FORA DO PLANO) PARA A HETEROESTRUTURA CFO(20, 50, 100 E 250)/PZT(300NM).....	66
TABELA 8 - PARÂMETROS DE REDE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS CALCULADOS A PARTIR DO RESULTADO DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (NO PLANO) PARA A HETEROESTRUTURA CFO(20, 50, 100 E 250)/PZT(300NM).....	67
TABELA 9 - PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT CALCULADAS A PARTIR DAS CURVAS DE HISTERESE.....	70
TABELA 10 - PROPRIEDADE FERROMAGNÉTICAS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE HISTERESE FERROMAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DO CRESCIMENTO DA ESPESSURA DA CAMADA DE CFO.....	75
TABELA 11 - PARÂMETRO DE REDE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (FORA DO PLANO) PARA AS	

HETEROESTRUTURAS DE CFO(20NM)/PZT(20NM), CFO(50NM)/PZT(300NM), CFO(100NM)/PZT(300NM) E CFO(250NM)/PZT(300NM).....	79
TABELA 12 - PARÂMETRO DE REDE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (NO PLANO) PARA AS HETEROESTRUTURAS DE CFO(20NM)/PZT(20NM), CFO(50NM)/PZT(300NM), CFO(100NM)/PZT(300NM) E CFO(250NM)/PZT(300NM).....	82
TABELA 13 - PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS CALCULADOS ATRAVES DAS IMAGENS DE AFM DAS AMOSTRA CRESCIDAS SOBRE SUBSTRATO DE MGO.....	86
TABELA 14 - PROPRIEDADE FERROMAGNÉTICAS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE HISTERESE FERROMAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DO CRESCIMENTO DA ESPESSURA DA CAMADA DE CFO.....	88



# Sumario

<b><u>INTRODUÇÃO .....</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>DESENVOLVIMENTO TEÓRICO .....</u></b>	<b><u>5</u></b>
2.1 ORDENAMENTO FERROICO .....	5
2.2 EFEITO DO TAMANHO SOBRE A FERROELETRICIDADE .....	9
2.3 EFEITO DO TAMANHO SOBRE O FERROMAGNETISMO.....	11
2.4 INFLUÊNCIA DO TAMANHO E DA INTERFACE SOBRE O ACOPLAMENTO MULTIFERROICO EM HETEROESTRUTURAS.....	16
2.5 OBJETIVOS.....	17
<b><u>MATERIAIS E MÉTODO.....</u></b>	<b><u>19</u></b>
<b>3.1 MATERIAIS .....</b>	<b>19</b>
3.1.1 TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT).....	19
3.1.2 FERRITA DE COBALTO (CFO) .....	20
3.1.3 SUBSTRATOS .....	21
<b>3.2 MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
3.2.1 CORTE E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS .....	23
3.2.2 FABRICAÇÃO DAS HETEROESTRUTURAS UTILIZADAS NO TRABALHO .....	24
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA .....	26
3.2.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	27
3.2.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA .....	31
3.2.6 CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA E MAGNETODIELÉTRICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....	33
3.2.7 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	37

3.2.8	CARACTERIZAÇÃO MAGNETOELÉTRICA .....	38
<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</u></b>		<b><u>40</u></b>
4.1	DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES FERROICAS E DE ACOPLAMENTO MUTIFERROICO EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT .....	40
4.2	DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES FERROICAS E DE ACOPLAMENTO MUTIFERROICO EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE CFO NAS HETEROESTRUTURAS DE CFO/PZT .....	63
4.3	INFLUÊNCIA DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS E FERROICAS DE FILMES FINOS EPTAXIAIS DE CFO/PZT .....	77
4.4	ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO E MAGNETODIELÉTRICO DAS HETEROESTRUTURAS FABRICADAS .....	92
<b><u>CONCLUSÕES .....</u></b>		<b><u>101</u></b>
<b><u>REFERÊNCIAS .....</u></b>		<b><u>105</u></b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

---

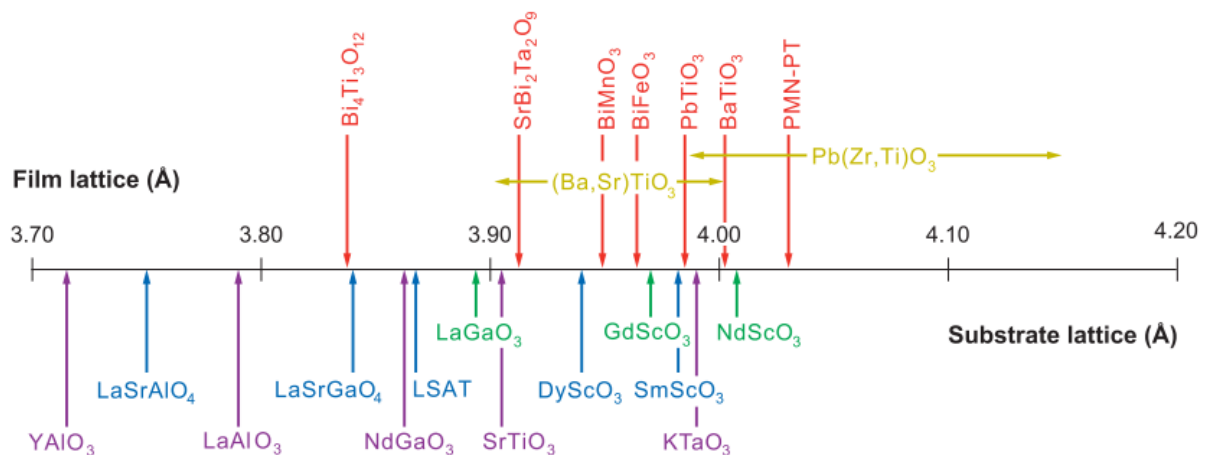
De maneira generalizada, pode-se definir o efeito magnetoelétrico (ME) como sendo o acoplamento entre a polarização elétrica e magnetização na matéria[1], [2]. Os primeiros estudos sistematizados sobre o acoplamento magnetoelétrico em materiais datam do início da década de 60 do século 20 e foi realizado em CrO[3], [4], gerando grande interesse da comunidade científica devido a necessidade de melhor compreensão do efeito ME vislumbrando distintas aplicações tecnológicas[2]. A partir de meados dos anos 70 surgem os materiais cerâmicos compósitos volumétricos, ou “*bulk*”, com alto coeficiente ME, em que, o acoplamento ME é mimetizado utilizando-se de uma combinação de propriedades do tipo produto, através do qual propriedades eletromecânicas e magneto-elásticas interagem por mediação de um acoplamento mecânico entre elas, resultando em manipulação de polarização(magnetização) pela aplicação de campos de prova magnéticos/elétricos[1], [2].

Desta forma, houve um crescente interesse nestes materiais para a criação de novos aparatos tecnológicos, por exemplo, sensores de corrente, ressonadores, filtros, mas principalmente sensores de campo magnético e conversão de energia[2]. Todos esses dispositivos têm o desafio de operar em todas as escalas de demandas tecnológicas, de nanométrica a centimétrica, com a eficiência estabelecida e controlada.

Com a necessidade de miniaturização dos dispositivos tecnológicos, surge na primeira década do século 21 os primeiros estudos do efeito ME em materiais nanoestruturados em forma de filmes finos, principalmente no sistema BTO/CFO (titanato de bário/ferrita de cobalto)[5]–[7]. Devido ao avanço das técnicas de crescimento de materiais nanoestruturados e ao surgimento de novos modelos teóricos que podem descrever certos comportamentos dos materiais, foi possível propor a utilização do acoplamento ME em nanoescala para o desenvolvimento de tecnologias avançadas e disruptivas, como no armazenamento de dados, memórias voláteis e não voláteis (MERAM) e conversores de energia solar[8], [9].

O primeiro fato a se considerar quando se trabalha com materiais em escala nanométrica, como os filmes finos, é a necessidade do uso de um substrato para dar o suporte mecânico para o material a ser estudado. A presença do substrato pode influenciar outros importantes fatores de crescimento das nanoestruturas, como a morfologia dos grãos, orientação cristalográfica e/ou a presença de “*strain/stress*” residual[10]. Esses fatores predominantemente diferenciam os materiais nanoestruturados, ou filmes finos, dos materiais “*bulk*”. Assim, a escolha adequada do substrato com base na finalidade do estudo é uma das características mais importantes a ser considerada durante a fabricação de sistemas nanoestruturados ME. Controle dos parâmetros de rede, tanto do material do filme a ser estudado quanto

do substrato ou “*mismatch*”, entre esses parâmetros para a ser primordial para o controle do processo de fabricação destes sistemas. Na Figura 1 é apresentado um diagrama das possíveis variações entre parâmetros de rede de materiais com estrutura perovskita e substratos óxidos comumente utilizados para crescimento desses materiais.



**Figura 1 - Comparação entre os parâmetros de rede de alguns materiais perovskitas ferroelétricas com parâmetros de alguns substratos, também perovskitas encontrados comercialmente. Imagem retirada da referência [11].**

O “*mismatch*” entre a interface substrato/filme pode causar a deformação dos parâmetros de rede do filme, e desta forma, gerar “*strain*” residual que pode afetar suas propriedades físicas, como exemplo, as ferroicas, protagonistas neste estudo, e também de elevado interesse para aplicação tecnológica [11]. As mudanças das propriedades, dependendo do tipo de material e da orientação da tensão (compressiva ou tensional)[12], pode ser maximizada ou minimizada devendo ser consideradas no estudo de desenvolvimento de novos materiais. Outra importante influência sobre as ordens ferroicas em sistemas nanoestruturados está no tamanho de grãos, no qual, vários trabalhos mostram um limite de existência para propriedades ferroelétricas[13] ou ferromagnéticas[14], que está relacionado aos tamanhos

mínimos de domínios ferroicos. Além desses efeitos, para os chamados filmes ultrafino (tipicamente filmes finos com espessuras abaixo de 10 parâmetros de rede), observa-se eletro-resistência túnel[15], ou mesmo, na existência de uma espessura limite mínima, chamada de espessura crítica, para que fenômenos cooperativos como o ordenamento ferroico possam se manifestar[16], [17]. Com base na riqueza de novas possibilidades de interação físicas associada ao grande interesse tecnológico no desenvolvimento de filmes finos multiferroicos, esta tese de doutorado foi desenvolvida. Para melhor entendimento e discussão sobre o desenvolvimento do trabalho, efeitos de interface e tamanho sobre as ordens ferroicas serão mais bem explicados nas próximas seções. Esse documento está organizado da seguinte forma: Nas seções 2.2 e 2.3 serão apresentados os mecanismos físicos que podem ser gerados em materiais nanoestruturados ferroelétricos e ferromagnéticos, respectivamente, quando comparados com materiais volumétricos e o estado da arte para esses materiais, na seção 2.4 será discutido a influência de escala do sistema e da interface sobre o acoplamento magnetoelétrico, na seção 2.5 serão apresentados os objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho. No capítulo 3 serão apresentados os materiais e os principais métodos e técnicas utilizadas, e, por fim, no capítulo 4 será discutido os resultados obtidos ao longo deste trabalho para alçar ao título de doutor em Física.

# Capítulo 2

## DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

---

---

### 2.1 Ordenamento Ferroico

Alguns materiais podem apresentar dois ou mais estados de orientação coletiva regido por interações de longo alcance. Para estes estados dá-se o nome de domínios, sendo que estes domínios são reorientados na presença de um determinado campo de força, por meio da movimentação das paredes de domínio. Esse efeito de reorientação na direção do campo de força é chamado de chaveamento e para esse tipo de material é classificado como tendo ordenamento ferroico[18], [19]. Na figura 2 é apresentado esquematicamente esse fenômeno, para um exemplo de um sistema ferroelétrico, cujo parâmetro de ordem é a polarização elétrica do meio.

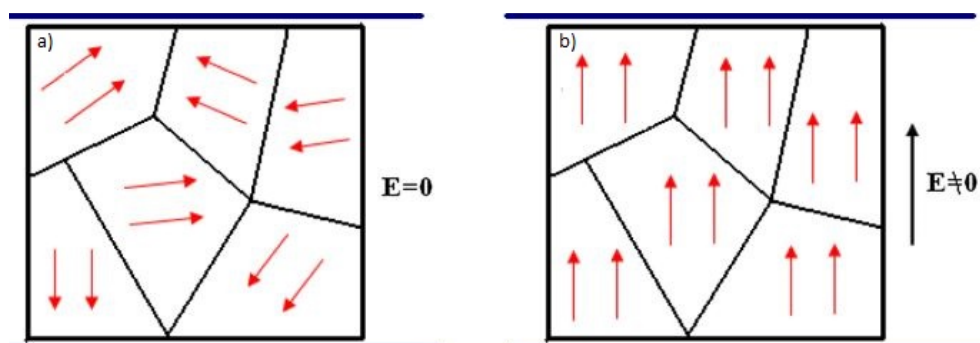


Figura 2 - Esquematização dos domínios a) aleatoriamente orientado sem a presença de um campo de força e b) orientados na direção de um campo de força. Modificado da referência[18].

Podem existir vários tipos de ordenamento ferroico, sendo os mais conhecidos, o ferromagnetismo, a ferroeletricidade e a ferroelasticidade [18], [19]. Desta forma pode-se definir um material ferroelétrico pertencente a uma classe de materiais que podem apresentar polarização elétrica espontânea reversível na presença de um campo elétrico externo. Sendo a origem da ferroeletricidade no material devido a assimetria espacial da cela unitária, que forma a rede cristalina do material, de modo a formar um momento de dipolo elétrico[20]. De modo análogo, podemos classificar os materiais ferromagnéticos, porém, sua origem é diferente, sendo a origem do ferromagnetismo devido a assimetria temporal que da origem ao momento magnético de spin e a energia de interação de troca entre esses momentos magnéticos[21].

Caso o material apresente mais de um ordenamento ferroico, este material é classificado como multiferroico[2]. Este trabalho se concentra no estudo de materiais multiferroicos, mais especificamente, materiais com ordenamento ferroelétrico e ferromagnético. Neste grupo de materiais, existe um subgrupo de interesse onde pode existir o acoplamento entre as duas ordens ferroicas, chamado de acoplamento magnetoelétrico (ME).



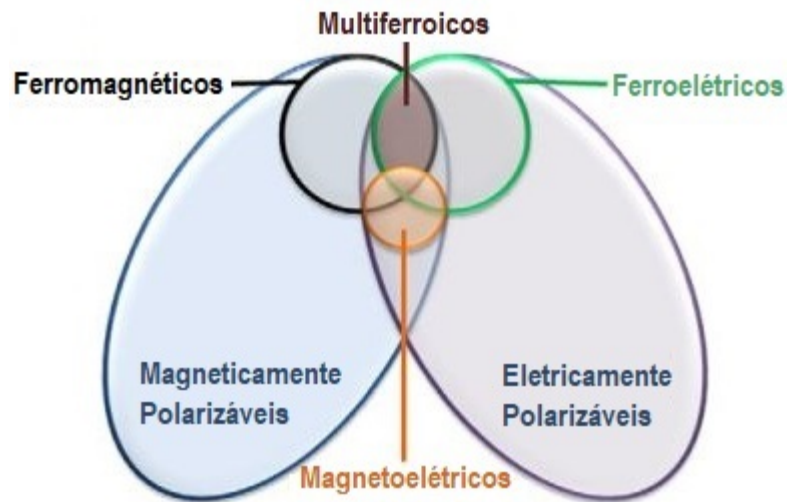


Figura 3 - Grupo de materiais eletricamente e magneticamente polarizáveis e as suas interações. Modificado da referência[22].

Com o acoplamento magnetoelétrico é possível alterar o estado de polarização de um material usando não somente o campo elétrico, mas também aplicando um campo magnético, da mesma forma, é possível alterar a orientação dos domínios ferromagnéticos aplicando um campo elétrico. Em termos da energia livre, um sistema magnetoelétrico pode ser descrito por[19], [23]:

$$G = P_{0i}E_i + M_{0i}H_i + \frac{1}{2}\epsilon_0 \epsilon_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\mu_0 \mu_{ij}H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_iH_jH_k + \dots \quad (2.1)$$

Em que  $G$  é a energia livre,  $P_{0i}$  é a polarização espontânea,  $E_i$  é o campo elétrico,  $M_{0i}$  é a magnetização espontânea,  $H_i$  é o campo magnético,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\epsilon_{ij}$  é a permissividade elétrica do material,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\mu_{ij}$  é a permeabilidade magnética do material,

$\alpha_{ij}$  é o coeficiente magnetoelétrico linear e  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijk}$  são coeficientes magnetoelétricos de ordem superior.

A polarização elétrica, descartando os termos de ordem superior, pode ser definida como:

$$P_i = \frac{\partial G}{\partial E_i} = P_{0i} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \quad (2.2)$$

E a magnetização é dada por:

$$M_i = \frac{\partial G}{\partial H_i} = M_{0i} + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j \quad (2.3)$$

Considerando um material multiferroico ME imerso em uma região que possui um campo magnético  $H(H_i, H_j, \dots, H_n, \dots)$ , em termos da energia livre, pode-se definir o acoplamento ME sendo a variação do estado de polarização em função do campo  $H$ [23]:

$$\frac{\partial P_i}{\partial H_j} = \alpha_{ij} = \frac{1}{t} \frac{\partial V_{ME}}{\partial H_j} \quad (2.4)$$

Sendo  $t$  a espessura e  $V_{ME}$  a tensão induzida pelo campo  $H$ .

## 2.2 Efeito do Tamanho Sobre a Ferroeletricidade

Para materiais ferroelétricos nanoestruturados, a efeitos de escala pode ter influência substancial sobre certas características, como o “*strain*” residual presente na interface substrato/filme, que modifica a fase ferroelétrica do material, como relatado no trabalho de Schlom et al.[11]. Neste trabalho, os pesquisadores descrevem os efeitos intrínsecos do “*strain*” causado pelo “*mismatch*” entre substrato e filme, como mostrado na Figura 4, sobre as propriedades ferroelétricas através da revisão literária de experimentos envolvendo filme epitaxiais de BTO e PTO[11].

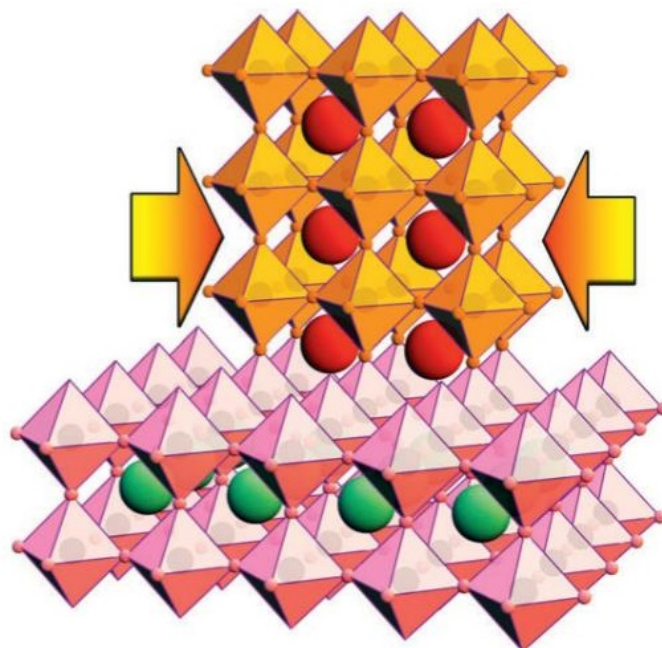


Figura 4 - Esquematização de um filme epitaxial sobre influência de “*strain*”, compressivo como indicado pelas setas, interfacial ao longo do substrato, ao qual, ambos, substrato e filmes, são perovskitas do tipo ABO<sub>3</sub>, sendo os octaedros dourados e rosas formados por oxigênio, os íons B centrados dentro dos octaedros de oxigênio e os íons A, representados em vermelho e verde, cercados pelos octaedros. Imagem retirada da referência [11].

Os autores, através de uma abordagem teórica, simularam propriedades ferroelétricas de filmes finos, como, o diagrama de transição de fase ferroelétrico-

paraelétrico em função do “*strain*”, estudando as estruturas eletrônicas do sistema resolvendo a equação de Schroedinger para o estado fundamental, parametrizando e utilizando o Hamiltoniano efetivo para calcular sistemas em temperaturas finitas. Para o estudo da transição de fase induzido por “*strain*”, os mesmos autores utilizam também modelos fenomenológicos que se baseiam na teoria de Ginzburg-Landau, para descrever a energia livre termodinâmica do sistema utilizando um conjunto de condições de contorno como função de variáveis internas e externas e/ou outros modelos como o de elementos finitos[11]. Com esses estudos os pesquisadores concluíram que a presença de “*strain*” pode modificar drasticamente as propriedades ferroelétrica de filmes finos. Podendo aumentar em centenas de graus a temperatura de transição de fase e simultaneamente aumentar a polarização.

Outro fator importante sobre as propriedades do sistema está relacionado ao tamanho médio de grãos na escala nanométrica, já que ele pode influenciar as propriedades dielétricas e ferroelétricas, inclusive podendo induzir a transição de um sistema paraelétrico para um sistema ferroelétrico[13], similarmente ao efeito de “*strain*”. No trabalho de Emelyanov et al.[24], os autores apresentam um estudo teórico sobre a influência do tamanho médio de grãos na temperatura de transição de fase ferroelétrica/paraelétrica (denominada temperatura de Curie) para cerâmicas e filmes finos policristalinos. Para determinar essa dependência, os autores utilizam a média efetiva da polarização ( $\langle P_g \rangle$ ) considerando um sistema idealizado constituído por uma esfera feita de material dielétrico revestida por uma camada de outro material com constante dielétrica diferente, mergulhados em um meio dielétrico homogêneo e infinito. A Figura 5 ilustra a secção transversal deste sistema[24].

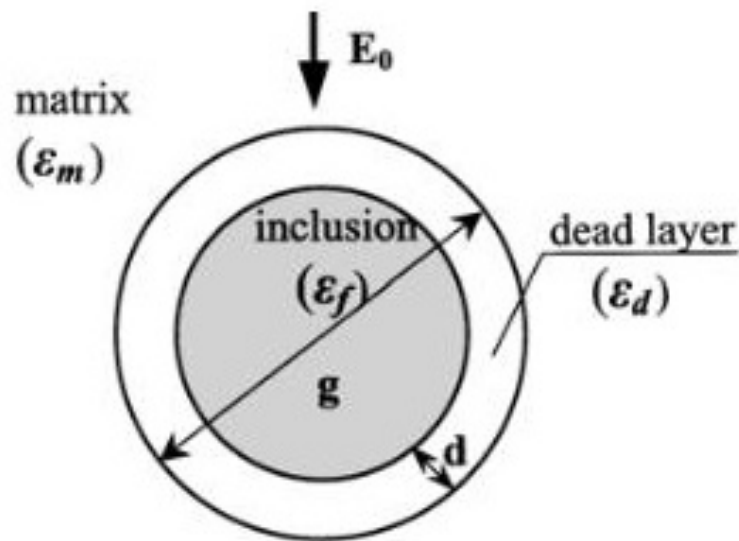


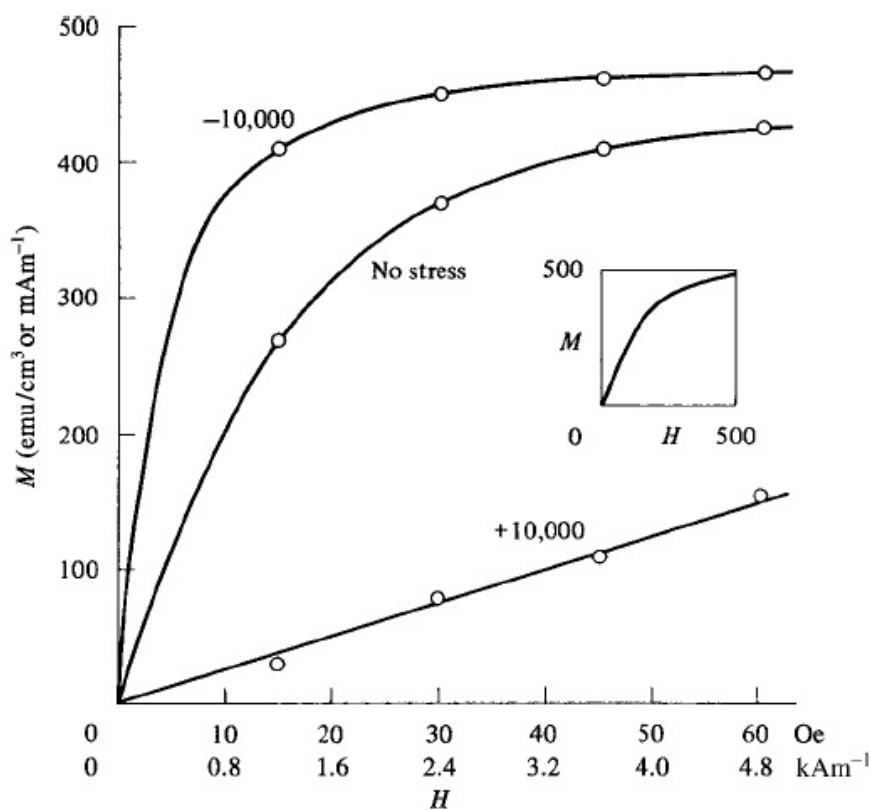
Figura 5 - Corte da secção transversal do sistema propostos, sendo,  $\epsilon_f$  a permissividade da esfera,  $\epsilon_d$  a permissividade da camada que reveste a esfera,  $\epsilon_m$  a permissividade do meio,  $g$  o tamanho de grão,  $d$  o tamanho do contorno de grão e  $E_0$  o campo elétrico que o sistema está sujeito. Imagem retirada da referência [24]

Nessa aproximação, as constantes físicas referentes a cerâmica policristalina devem ser iguais a média efetiva das constantes de um grão individual, de modo que, o valor médio da permissividade elétrica do grão ( $\langle \epsilon_g \rangle$ ) é igual a permissividade elétrica do meio. Como resultado os autores concluíram que quanto menor o tamanho médio de grão, menor será a temperatura de transição de fase ferroelétrica/paraelétrico. Esse fator é muito importante tendo em vista o estudo/aplicação de materiais ferroelétricos em temperatura ambiente e que, para grãos com tamanho médio em escala nanométrica, podem existir a supressão da ferroeletricidade.

### 2.3 Efeito do Tamanho Sobre o Ferromagnetismo

Materiais na fase ferromagnética, assim como os materiais ferroelétricos, tendem a sofrer forte influência de “*strain/stress*”, tanto residual da rede quanto

externo, criando mecanismos que podem gerar anisotropia magnética[25]. Segundo B. Cullity e C. Graham[26], materiais magnetostritivos na presença de um campo de tensão mecânica externa tendem a sofrer alterações em sua estrutura de domínios magnéticos gerando novos mecanismos de anisotropia, que, por sua vez, podem alterar drasticamente propriedades magnéticas de baixo campo, por exemplo, a permeabilidade e magnetização remanescente[26].



**Figura 6 - Efeito do campo de tensão mecânica sobre as propriedades magnéticas de baixo campo do cobalto. Retirado da referência[26].**

Para exemplificar esse efeito os autores apresentam a influência do “*stress*” externo (compressivo e expansivo) sobre a magnetização de um material policristalino com coeficiente magnetostritivo negativo, por exemplo, ferritas de cobalto e de níquel[26]. Para a curva de magnetização em baixo campo com “*stress*” compressivo,

a resposta magnética do material foi maximizada quando comparada ao sistema livre de “*stress*”. Por outro lado, na presença de “*stress*” expansivo a resposta magnética foi drasticamente desfavorecida, apresentando um comportamento linear[26]. Considerando que a incompatibilidade entre os parâmetros de rede entre substrato/filme podem ser mecanismos geradores de “*strain/stress*” em nanoestruturas, desta forma, materiais magnetostritivos que apresentem ferromagnetismo são suscetíveis a apresentarem alta anisotropia magnética por “*stress*” somado a outros mecanismos de anisotropia típicos de filmes finos, como exemplo, a anisotropia cristalina. No trabalho de Dhakal et al.[25], os autores relatam que o “*stress*” pode modificar substancialmente o comportamento magnético de filmes finos de CFO epitaxial. Neste trabalho, os pesquisadores consideraram que o “*stress*” causado pela incompatibilidade entre substrato/filme foi majoritariamente na direção da interface, ou seja, no plano, gerando alta anisotropia magnética no sistema. Enquanto o filme de CFO crescido sobre substrato de STO experimentou um “*stress*” compressivo, apresentou maior movimentação dos domínios magnéticos na direção do plano, tendo a curva de magnetização maximizada nessa direção. Por outro lado, o filme crescido sobre substrato de MgO experimentou um “*stress*” expansivo, apresentando melhor chaveamento dos domínios magnéticos na direção fora do plano[25], como apresentado na Figura 7.

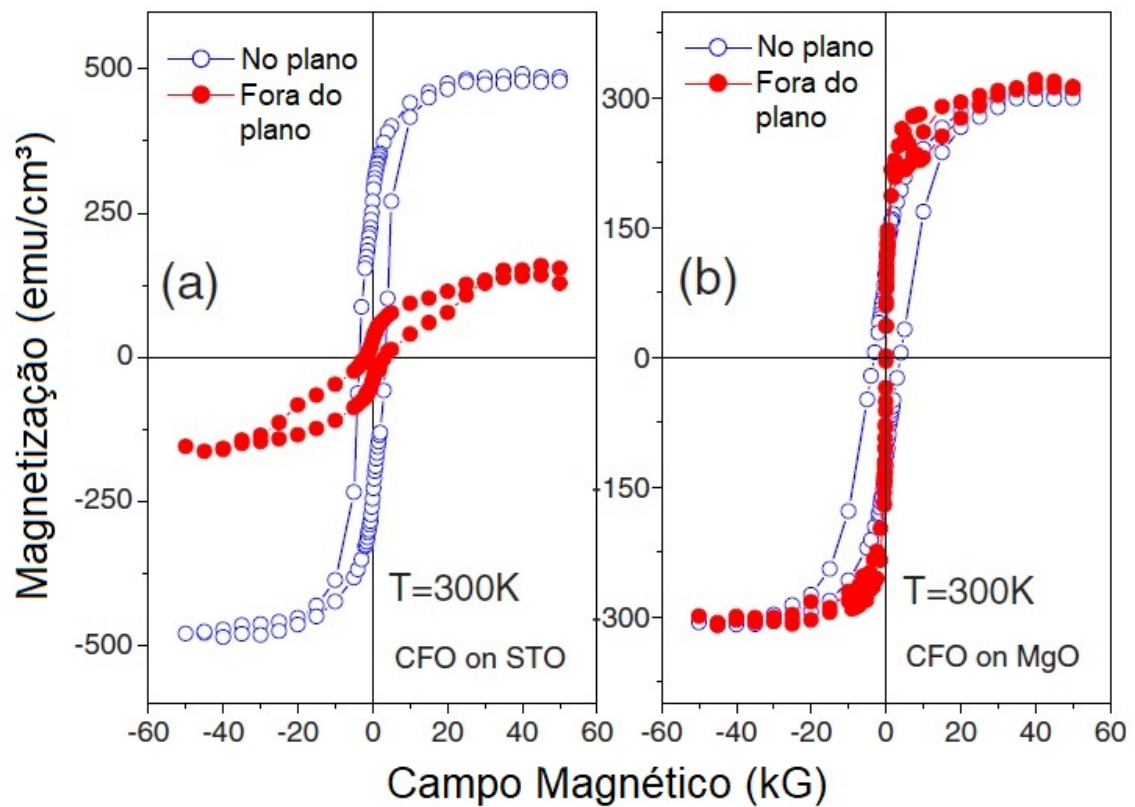
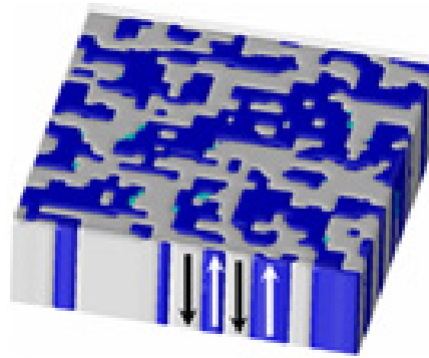


Figura 7 - Histerese ferromagnética para o sistema CFO epitaxial crescido na direção (4 0 0) sobre substrato de a) STO e b) MgO medido a temperatura de 300 K. Imagem retirada e modificada da referência[25].

O tamanho dos grãos e de cristalitos também exerce forte influência sobre o ferromagnetismo e outras propriedades magnéticas[21], [26]. Cullity relata que geralmente o tamanho médio dos grãos nos filmes é menor, cerca de 1/100, quando comparado com o material “*bulk*”. Neste caso, grãos pequenos se comportam como se fossem um único dipolo magnético e, assim, a energia magnetostática seria muito elevada, resultando em domínios magnéticos para filmes finos que podem compreender vários grãos.





**Figura 8 - Representação dos domínios ferromagnéticos de filmes finos de CFO feito por simulação. Modificada da referência[27].**

Como consequência, as paredes de domínio perdem a orientação cristalográfica advinda dos grãos, e desta forma, podem modificar a anisotropia magnética devido a orientação cristalográfica[26]. Se as partículas forem pequenas o suficiente (algumas dezenas de angstroms), elas poderão se comportar como monodomínios de forma que a anisotropia magnética resultante seja tão pequena que as flutuações de energia térmica superem a energia de anisotropia. Desta forma, pode ocorrer reversão espontânea da direção de magnetização, gerando momento magnético resultante muitas ordens de grandeza superior ao de um sistema paramagnético normal, sendo esse fenômeno conhecido como superparamagnetismo[26]. Outro efeito criado pela diminuição do tamanho dos grãos é que um número maior de grãos vai se formar no filme o que, por sua vez, aumenta o “*strain/stress*” residual na rede cristalina do filme[24] que, como já discutido, pode alterar drasticamente as propriedades magnéticas do material.

## 2.4 Influência do tamanho e da Interface Sobre o Acoplamento Multiferroico em Heteroestruturas

As ordens ferroicas em escala nanométrica apresentam novos mecanismos físicos que podem alterar suas propriedades. Desta forma, heteroestruturas multiferroicas podem ter o acoplamento entre as ordens ferroicas sendo influenciado por esses mesmos mecanismos. Em um trabalho realizado por M. Feng et al.[28], os pesquisadores relatam a influência do “stress” residual e da espessura da fase ferromagnética sobre o acoplamento magnetoelétrico de heteroestruturas filme fino de PMN-PT/CFO fabricados sobre substrato de Si/Pt utilizando a técnica de Spin-Coating[28]. Utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX) por ângulo rasante e variando o ângulo  $\psi$  (ângulo formado entre o feixe de raios-X e a normal do plano da amostra), os pesquisadores foram capazes de determinar “stress” residual presente na camada de CFO relatando que para os filmes estudados, o CFO estava sob influência de um “stress” tensional na direção da interface, tendo decrescido com o aumento da espessura da camada de CFO, até a espessura de aproximadamente 300 nm. Neste ponto os autores descrevem um aumento significativo no valor de “stress”, e após essa espessura, o “stress” tende a diminuir novamente[28], caracterizando um valor máximo de “stress” sobre o CFO, para espessuras de aproximadamente 300nm. Os pesquisadores puderam, analisando o acoplamento magnetoelétrico entre as fases, concluir que o sinal ME é fortemente dependente do “stress” residual da camada CFO, sendo que, para esse sistema, o coeficiente de acoplamento ME tende a diminuir com o aumento do “stress” residual. Este resultado indica que, para sistemas filme fino bicamadas, os mecanismos de acoplamento magnetoelétrico são dependentes do “stress”[28].

Diferentemente dos sistemas ferroelétricos, ferromagnéticos ou multiferroicos monofásicos, as heteroestruturas possuem uma interface de junção entre as fases constituintes do filme, de modo que, a presença desta interface pode influenciar tanto nas propriedades elétricas, magnéticas e ferroicas quanto no próprio acoplamento magnetoelétrico. Essa influência pode ser significativamente relevante em compósitos nanoestruturados, já que nesses casos a interface é da mesma ordem de espessura das fases constituintes. Tais fatos, diferenciam sistemas nanoestruturados dos materiais volumétricos, onde é conhecido que o acoplamento magnetoelétrico entre as fases acontece devido a interação elástica (“*strain/stress*”) entre as fases piezoelétrica e magnetoestrictiva[29]. Para Ortega et al.[30] a interface criada entre as camadas de PZT e CFO gera uma barreira capacitiva que os autores atribuem a presença de carga espacial na interface. Neste caso, eles relatam que as propriedades elétricas e dielétricas do sistema estão sendo alteradas devido à presença dessa barreira capacitiva, de modo que a influência sobre as propriedades dielétricas do sistema aumenta conforme o número de camadas constituintes[30]. Desta forma, é possível que a interface possa ter influência também sobre o acoplamento magnetoelétrico entre as fases.

## 2.5 Objetivos

Esta tese tem como objetivo principal uma melhor compreensão da influência da espessura/tamanhos e da interface sobre as propriedades multiferroicas, bem como dos mecanismos físicos que permeiam essa influência para o sistema multiferroico  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoestruturado. Para isso será realizado um

estudo sistemático, principalmente sobre a evolução do estado ferroelétrico e sua dependência com parâmetros como variação da espessura e campo magnético. Para que estes objetivos sejam alcançados, esta tese foi desenvolvida segundo as seguintes metas: Fabricação de heteroestruturas nanométricas (espessura podendo variar de 20 a 300 nm por camada) com conectividade 2–2 crescidas via deposição física por magnetron de rádio frequência. Caracterização sistematizada das propriedades ferroelétricas, dielétricas e de acoplamento multiferroico das heteroestruturas na presença de campo magnético. Caracterização sistematizada das propriedades estruturais, dielétricas e de acoplamento multiferroico das heteroestruturas na tensão mecânica. Correlação entre diferentes propriedades para compreensão da influência da interface sobre o acoplamento entre as fases ferroicas do sistema.

# Capítulo 3

## MATERIAIS E MÉTODO

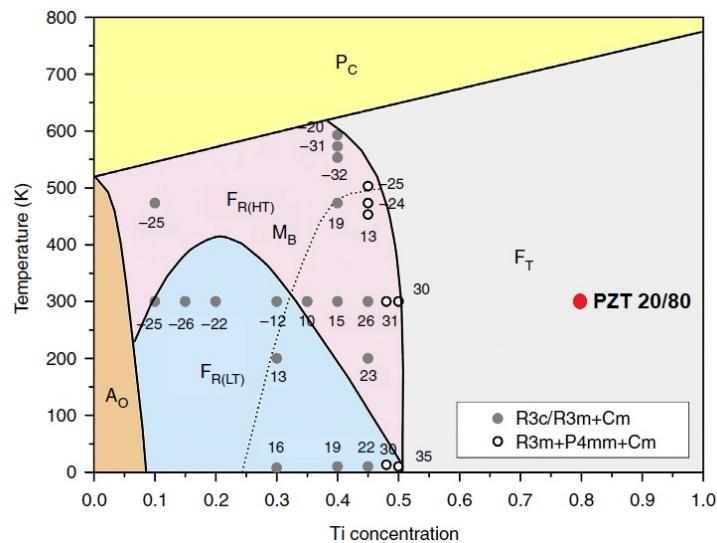
---

---

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

O material escolhido para compor a fase ferroelétrica na fabricação das heroestruturas foi o titanato zirconato de chumbo na proporção de 80% de titânio e 20% de zircônio representado pela formula química  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$  (PZT). Nessa concentração, o PZT apresenta somente as fases tetragonal e cúbica, tendo a temperatura de transição de fase acima dos 600 K, como apresentado na figura 9[31], [32].



**Figura 9 - Diagrama de fase do titanato zirconato de chumbo. Imagem retirado da referência[31].**

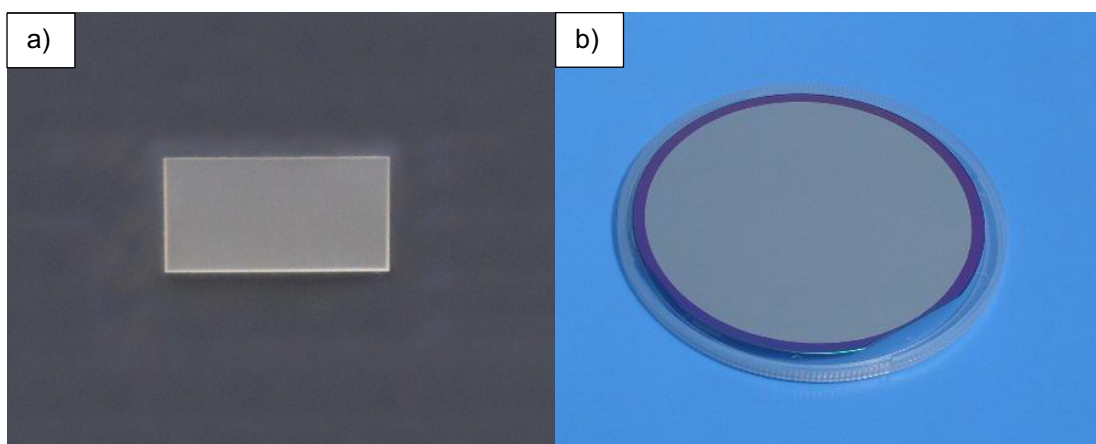
Outra importante qualidade para a escolha desse material foi que ele é e foi amplamente estudado e tendo suas principais propriedades físicas e químicas facilmente descritas na literatura[32], assim como suas características ferroelétrica em sistemas monofásicos ou em conjunto em um sistema compósito[2,3].

### 3.1.2 Ferrita de Cobalto (CFO)

Para compor a fase ferromagnética foi escolhido a ferrita de cobalto, um material ferrimagnético com fator de anisotropia magnética considerado médio dentre as ferritas[26], além apresentar boa estabilidade térmica, tendo a temperatura de transição de fase ferrimagnético para fase paramagnético acima de 600 K[35] e que, assim como o PZT, também foi amplamente estudado e descrito na literatura[2,3,5].

### 3.1.3 Substratos

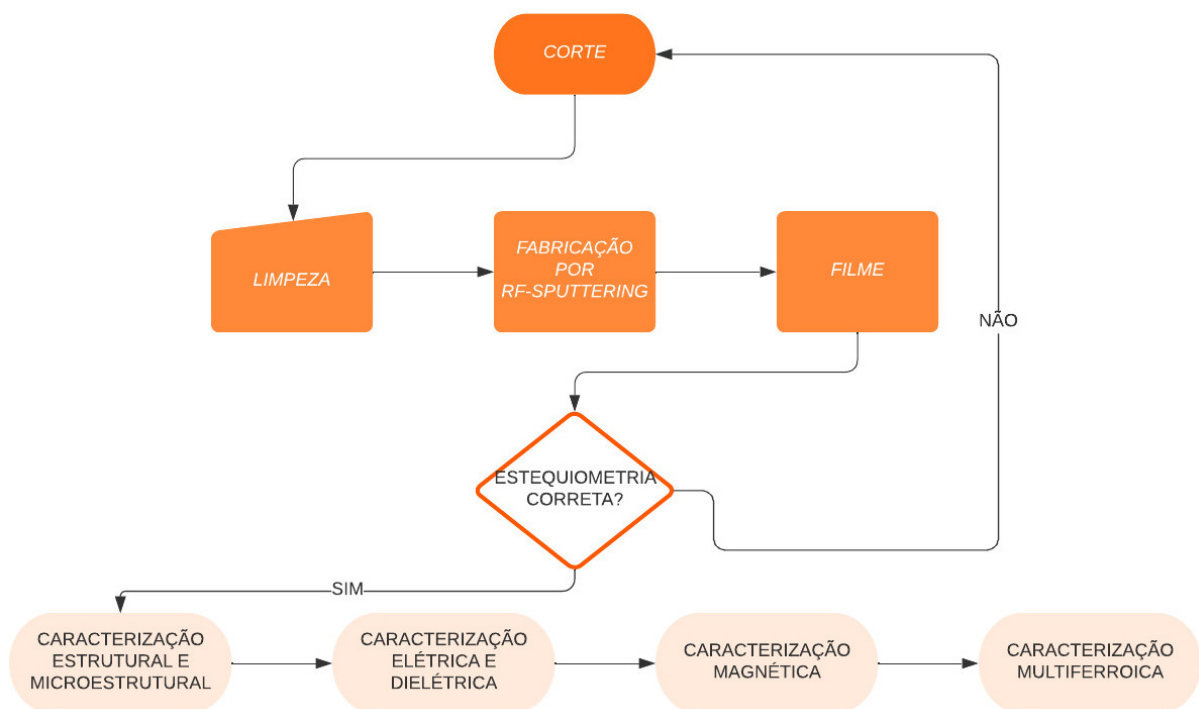
Neste trabalho, para o crescimento dos filmes foram utilizados como substrato o silício (1 0 0) com 300 nm de oxido de silício, 10 nm de Titânio e 150 nm de Platina (1 1 1) (Si/OSi/Ti/Pt) da fabricante MTI Corporation, segundo a fabricante este substrato possui rugosidade de aproximadamente 2 nm e resistividade entre 1 e 20 ohm.cm[36]. A escolha deste substrato é devido a platina apresentar boa condutividade elétrica para ser usado como eletrodo inferior e seu parâmetro de rede ser aproximadamente a metade do parâmetro de rede do CFO, proporcionando um bom acoplamento mecânico entre as interfaces[37]. O outro substrato utilizado foi o oxido de magnésio (MgO) monocristalino orientado na direção [1 0 0], também da fabricante MTI Corporation. Este substrato apresenta rugosidade de aproximadamente 1 nm[36] e, apesar de o MgO não ser considerado um bom condutor elétrico, ele apresenta os parâmetros de rede ideais para um bom acoplamento com os parâmetros de rede do CFO maximizando as qualidades estruturais do filme[38].



**Figura 10 - a) Substrato de MgO (1 0 0) fabricado pela MTI Corporation com dimensões de 10x10x0,5 mm utilizado nesse trabalho e b) substrato de platina (1 1 1) da mesma fabricante com dimensão de 4" (101,5 mm) e 0,5 mm de espessura necessitando ser cortando para uso. Imagem retirada da referência[36].**

## 3.2 Métodos

A metodologia empregada neste estudo está representada pelo diagrama apresentado na figura 11.



**Figura 11 - Fluxograma representando a metodologia adotada para a fabricação e caracterização dos filmes finos.**

O primeiro procedimento realizado é o corte e limpeza dos substratos, após os substratos estarem livres de impurezas eles são postos na câmara de deposição para a fabricação dos filmes. A primeira caracterização realizada é a estequiométrica, sendo que filmes não apresentem a estequiometria correta são descartados e novos filmes devem ser fabricados, caso a estequiométrica correta seja atestada as demais caracterizações são realizadas.



### 3.2.1 Corte e Limpeza dos substratos

Os substratos de MgO possuem as dimensões apropriadas para o crescimento dos filmes (10x10x0,5 mm), desta forma não à necessidade de corte. Já os substratos de platina precisam ser cortados com dimensão de 10x10 milímetros, aproximadamente.

O processo de limpeza foi realizado para ambos os substratos seguindo as etapas descritas abaixo:

1. Separar um substrato em um Becker de 50 ml;
2. Adicionar detergente neutro até cobrir o substrato;
3. Adicionar água deionizada até aproximadamente a marca de 40 ml;
4. Aquecer a solução até 90 °C e manter essa temperatura por 15 minutos, cuidando para evitar a formação de bolhas de vapor entre o substrato e o fundo do Becker;
5. Remover a solução e enxaguar o substrato, com água deionizada, até que todo o resíduo da solução seja removido;
6. Repetir os passos 3, 4 e 5 até que todo o resíduo remanescente seja removido (não há formação de espuma);
7. Enxaguar o substrato com álcool isopropílico, até que não aja resíduos de água deionizada;
8. Adicionar álcool isopropílico até aproximadamente a marca de 40 ml;
9. Lavar em banho ultrassônico por 30 minutos;
10. Repetir o passo 7;
11. Adicionar álcool isopropílico até aproximadamente a marca de 10 ml;
12. Selar e reservar em local apropriado até o uso.

### 3.2.2 Fabricação das Heteroestruturas Utilizadas no Trabalho

As Heteroestruturas do tipo filme fino foram fabricadas utilizando a técnica de deposição física por magnetron de rádio frequência, conhecida em inglês como RF-Sputtering. Esta técnica consiste na ionização de átomos de argônio para serem bombardeados (atraídos por força eletrostática) contra um alvo catodo em rádio frequência (tipicamente  $\sim 13$  MHz). As partículas do alvo serão pulverizadas na atmosfera de deposição e colidem contra a superfície de um substrato previamente escolhido, se fixando e formando uma camada de filme, com a espessura controlada pelo tempo de deposição, ou ainda por sistemas de controle como, sistemas ressonadores de quartzo[39]. A Figura 12 exemplifica esquematicamente o processo de deposição de um material.

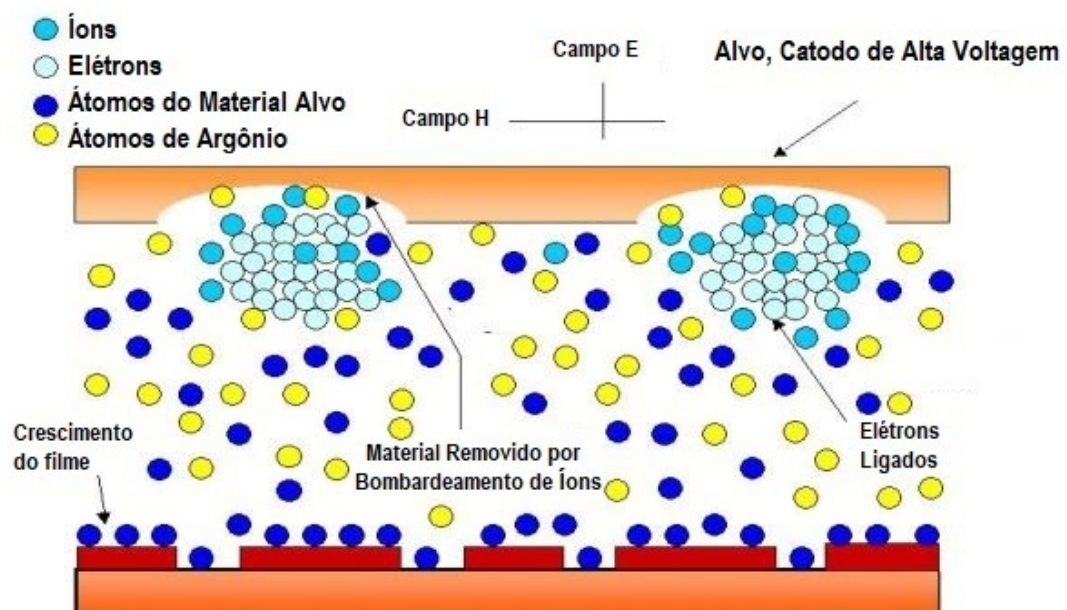
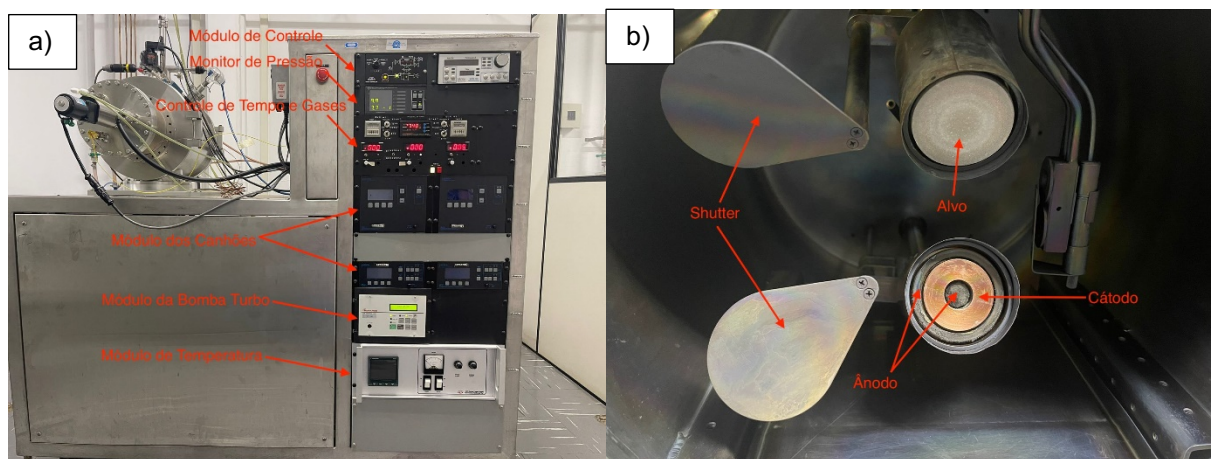


Figura 12 - Esquematização do processo de deposição de um filme fino via técnica de RF-Sputtering. Imagem adaptada da referência[39].

O equipamento utilizado nesse trabalho para a fabricação dos filmes finos foi o módulo HAMMER® Mk XII e com canhões MAK® 2" (50,8 mm) da fabricante US Inc. Na figura 9 estão ilustrados os equipamentos que compõe o modulo HAMMER bem como o interior da câmara de deposição para evidenciar os canhões.



**Figura 13 - a) Módulo de controle de deposição HAMMER Mk XII e b) o interior da câmara de deposição com os dois canhões MAK 2" com um alvo montado.**

As heteroestruturas fabricadas são bicamada com conectividade 2-2, ou seja, laminado. Na figura 14 está esquematizado a sequência de fabricação das camadas da heteroestrutura. Na tabela 1 é apresentado as heteroestruturas em função da espessura das camadas e o tempo de deposição que foram fabricadas.

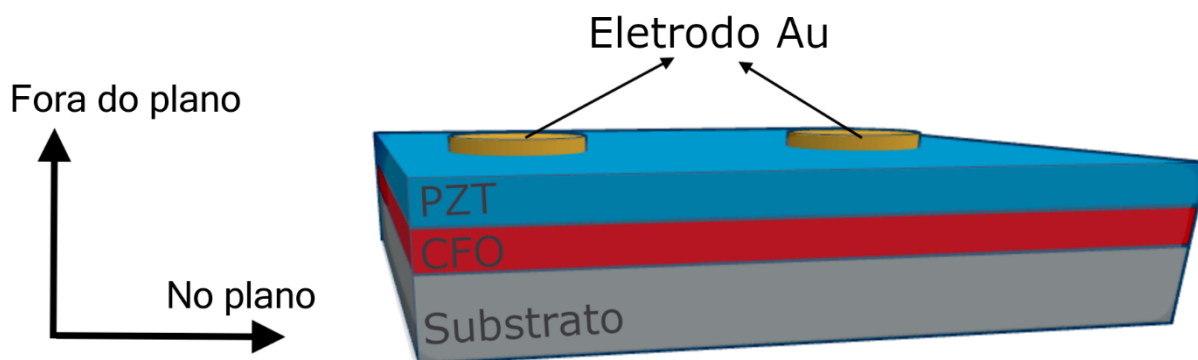


Figura 14 - Esquemática da sequência das camadas que formam as heteroestruturas e a definição da direção fora do plano e no plano em relação a própria geometria do filme.

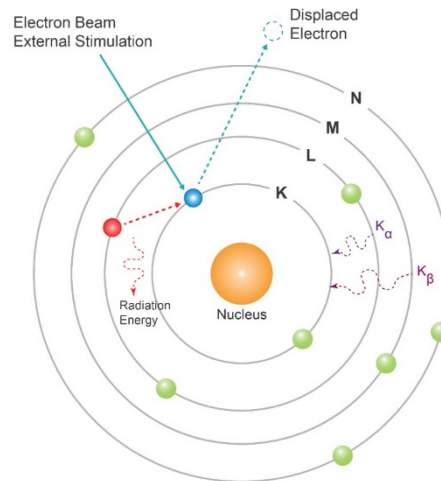
Tabela 1 - Espessura das heteroestruturas fabricadas.

CFO 250 nm	PZT (nm)	Tempo de deposição (min.)	PZT 300 nm	CFO (nm)	Tempo de deposição (min.)
	20	8		20	25
50	20	63	50	125	
100	40	125	100	300	
300	120	300	250		

### 3.2.3 Caracterização Estequiométrica

Após a etapa de fabricação dos filmes finos, sua estequiometria foi contestada utilizando a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (sigla em inglês EDX). A técnica consiste em atingir o material com um feixe de raios X e um

analisador determina os elementos químicos que constituem o material a partir da energia dispersa por ele, conforme a figura 15.



**Figura 15 - Esquematização da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. Imagem retirada da referência[40].**

### 3.2.4 Caracterização Estrutural por Difração de raios-X

O estudo das propriedades estruturais (parâmetros de rede, volume da cela unitária, “*strain*” uniaxial entre outros) dos materiais utilizados neste trabalho foi feito utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX). Esta técnica consiste em incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra de modo que a simetria da rede cristalina do material formara uma rede de difração formando um padrão de difração, desta forma, utilizando um detector é possível medir a intensidade do feixe difratado bem como o seu ângulo correspondente e por meio da lei de Bragg é possível calcular a distância entre os planos cristalográficos[41].

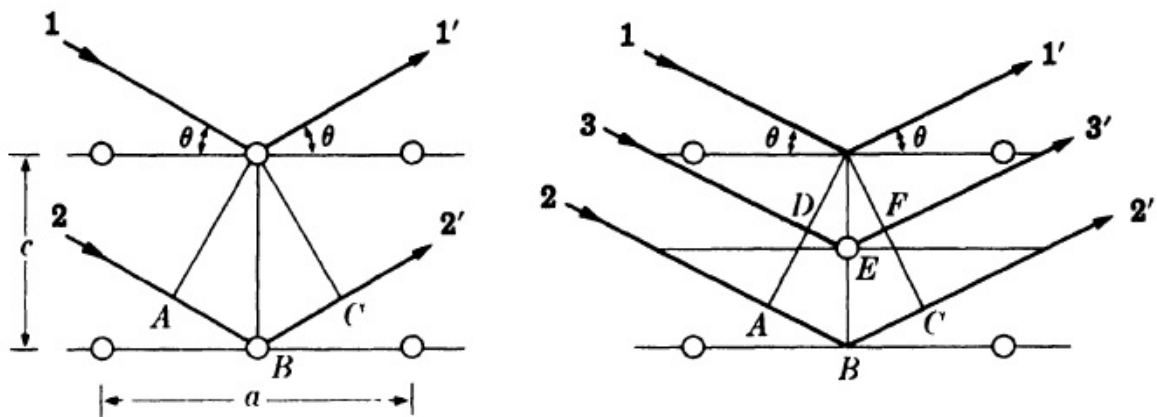


Figura 16 - Esquematização do feixe de raios-X interagindo com os átomos da rede cristalográfica de determinado material. Imagem modificada da referência[41].

Utilizando os resultados obtidos dessa técnica é possível indexar os picos de difração utilizando uma ficha catalográfica de cada material. Neste trabalho foram utilizadas as fichas catalográficas do banco de dados “*Inorganic Crystal Structure Database*” (ICSD) n° 90472 para o PZT e n° 160050 para o CFO. Desta forma, pode-se calcular os parâmetros de rede para um sistema cristalino cúbico utilizando a seguinte relação[41]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (3.1)$$

E para um sistema cristalino tetragonal[41]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (3.2)$$

Sendo  $\theta$  o ângulo do feixe difratado,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe,  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller e  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede. Esse cálculo pode ser

feito utilizando o software UnitCell distribuído gratuitamente pela universidade de Cambridge[42].

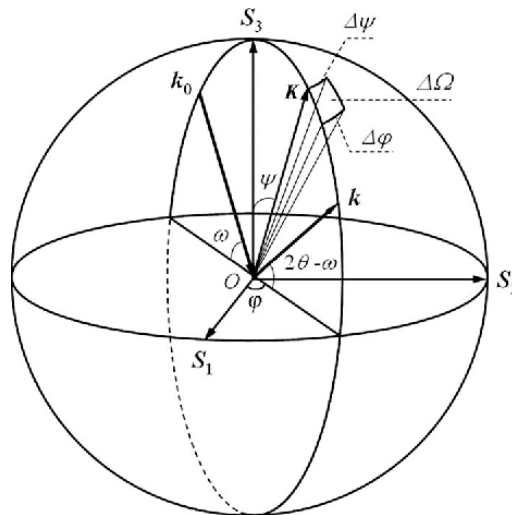
Para calcular o “*strain*” remanente nos filmes finos pode-se comparar os parâmetros de rede calculados com os parâmetros de rede do material volumétrico, tipicamente pó, que seja livre de “*strain/stress*”. Podendo utilizar a seguinte relação[25]:

$$s(a) = \frac{a_f - a_p}{a_p} 100\% \quad (3.3)$$

Sendo  $s(a)$  o “*strain*” remanente relacionado ao parâmetro de rede  $a$ ,  $a_f$  é o parâmetro de rede do filme e  $a_p$  é o parâmetro de rede do pó. Nesse trabalho os parâmetros de rede do pó utilizados foram retirados das fichas catalográficas (ICSD) n° 90472 para o PZT e n° 160050 para o CFO.

#### 3.2.4.1 Varredura por Ângulo Rasante e Figuras de Polo

Na varredura por ângulo rasante o ângulo de incidência do feixe é fixo, tipicamente entre  $5^\circ$  e  $0,5^\circ$ , diferente do DRX na geometria convencional que o detector varia o ângulo de varredura perpendicularmente ao plano da amostra, no modo de ângulo rasante o detector faz a varredura em torno do ângulo  $\psi$  determinado, como apresenta na figura 17[43].



**Figura 17 – Ilustração da esquematização da geometria de uma medida por DRX. Imagem retirada da referência[44].**

As figuras de polo são formas de representação dos planos cristalinos como sendo pontos projetados em um plano circular, como representado na figura 18. Esta forma de representar os planos é muito útil para a determinação da orientação de um cristal, de modo que, um monocristal orientado na direção  $[1\ 1\ 1]$ , por exemplo, representado por uma figura de polo terá somente a presença dos pontos referentes aos planos  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(-1\ 1\ 1)$ ,  $(-1\ -1\ 1)$  e  $(1\ -1\ 1)$ , diferentemente de um policristal que apresentaria todos os planos possíveis. Desta forma a técnica é muito utilizada para a determinação da orientação preferencial ou a textura de materiais[41], [43].



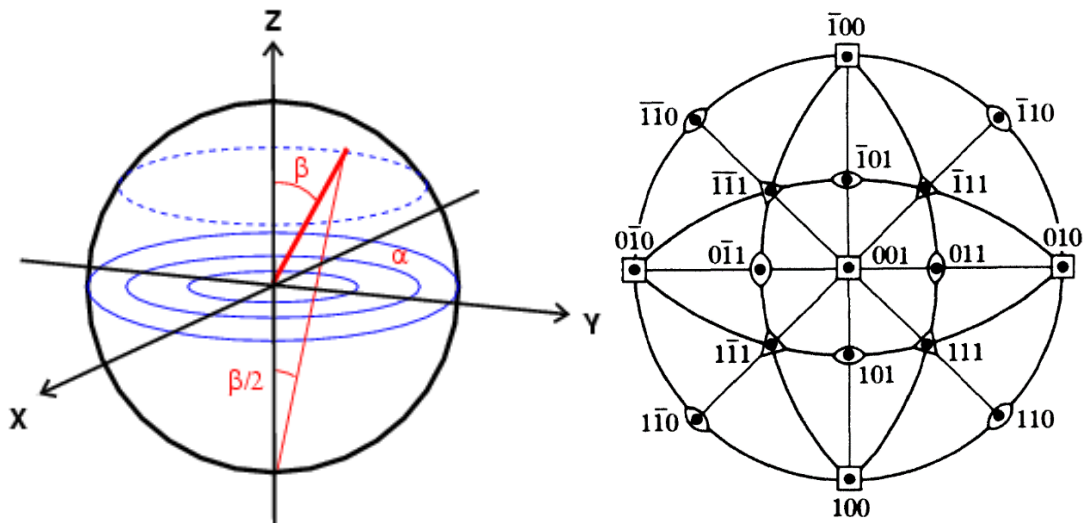


Figura 18 - Padrão de projeções de um cristal cúbico na direção  $[1\ 1\ 1]$ . Imagem retirada das referências [41], [45].

### 3.2.5 Microscopia de Varredura por Sonda

A técnica de microscopia de varredura por sonda consiste em varrer uma pequena área da superfície do material (essa área pode variar a largura de dezenas de micrometros até a dezenas de nanômetros) utilizando uma sonda de varredura chamada TIP. A interação do TIP com os átomos e moléculas da superfície do material, especialmente interação intermoleculares de Van der Waals, causa uma deflexão na haste de suporte do TIP que é detectada por um arranjo ótico e analisada por um software de computador, formando uma imagem da topografia do material, como esquematizado na Figura 19. Esta configuração da técnica é conhecida como microscopia de força atômica (AFM)[46].

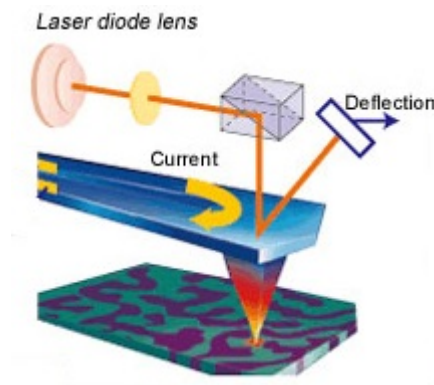


Figura 19 - Desenho esquemático do funcionamento de um SPM. Imagem adaptada da referência[47].

Além dessa configuração, é possível, com essa técnica, produzir imagens da resposta piezoelétrica ou ainda dos domínios magnéticos do material, sendo que essas imagens de interações podem ser utilizadas para descrever/entender a distribuição de domínios ferroelétricos e ferromagnéticos em materiais. Desta forma, as caracterizações de topografia, piezoresposta (PFM) e magnetoresposta (MFM) serão exploradas de forma sistemática neste trabalho.

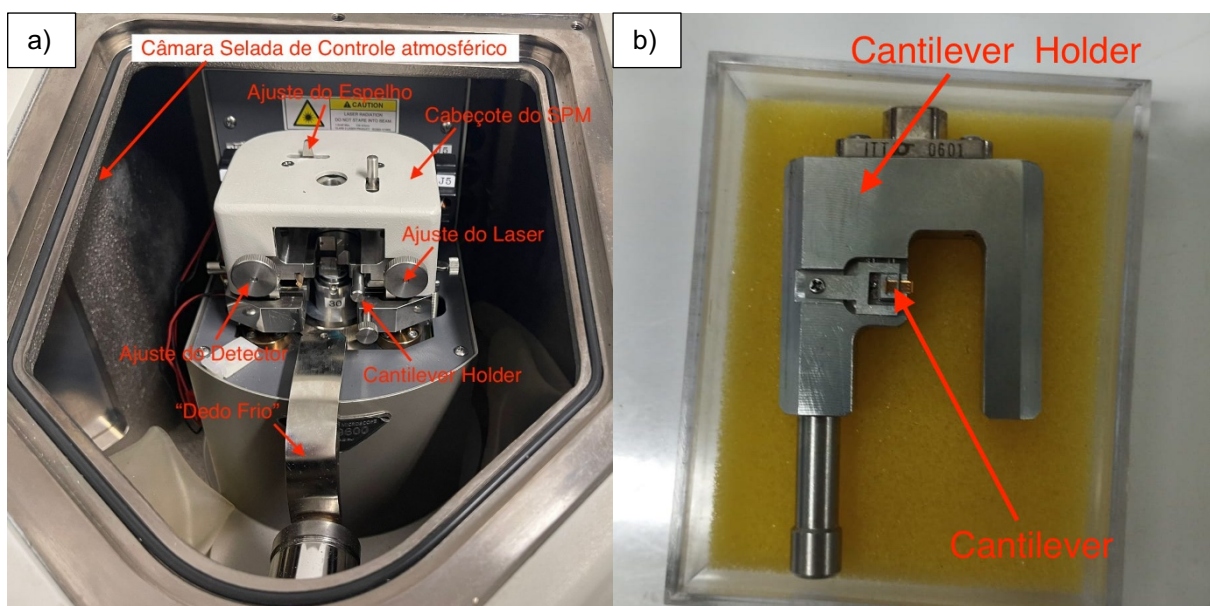


Figura 20 – Imagem a) do equipamento SPM-9600 Shimadzu e da câmara de controle atmosférico e b) em destaque o cantilêver holder.

### 3.2.6 Caracterização Dielétrica e Magnetodielétrica por 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 técnica utilizada consiste em aplicar tensão  $V_{ac}$  de prova e medir a impedância do sistema, varrendo no espectro de frequências entre 100 Hz e 1 MHz. A relação entre a permissividade elétrica, a impedância e o tempo, ou frequência, pode ser descrito, assumindo o sistema como um capacitor de placas paralelas, pela equação:

$$\epsilon' = \frac{Bt}{\omega A \epsilon_0} \quad (3.4)$$

$$\epsilon'' = \frac{Gt}{\omega A \epsilon_0} \quad (3.5)$$

em que  $\epsilon'$  é a parte real da permissividade,  $\epsilon''$  é a parte imaginária da permissividade, t é a espessura da fase ferroelétrica,  $\omega=2\pi f$  é frequência angular, A é a área do eletrodo.

A permissividade elétrica de um sistema bicamada pode ser modelado utilizando as equações de Cole-Cole[48]:

$$\epsilon' - \epsilon_{\infty} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \left[ 1 + (\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.6)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})(\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.7)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$$= \frac{(\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)}{\left(1 + 2(\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}\right) \left( \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \left[ 1 + (\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau_0)^{(1-\alpha)} \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \right)} \quad (3.8)$$

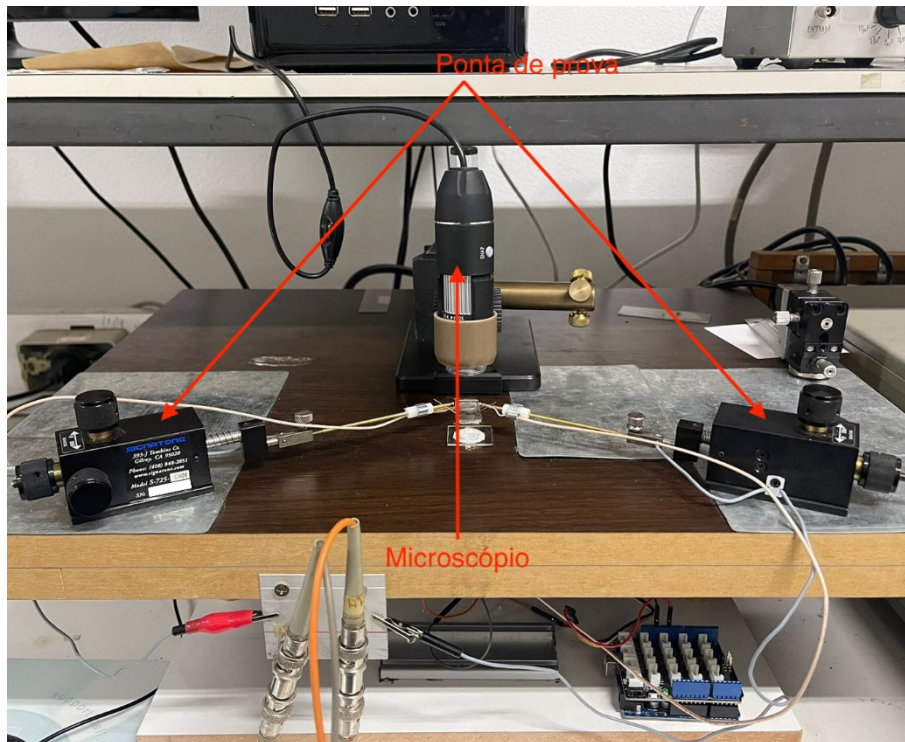
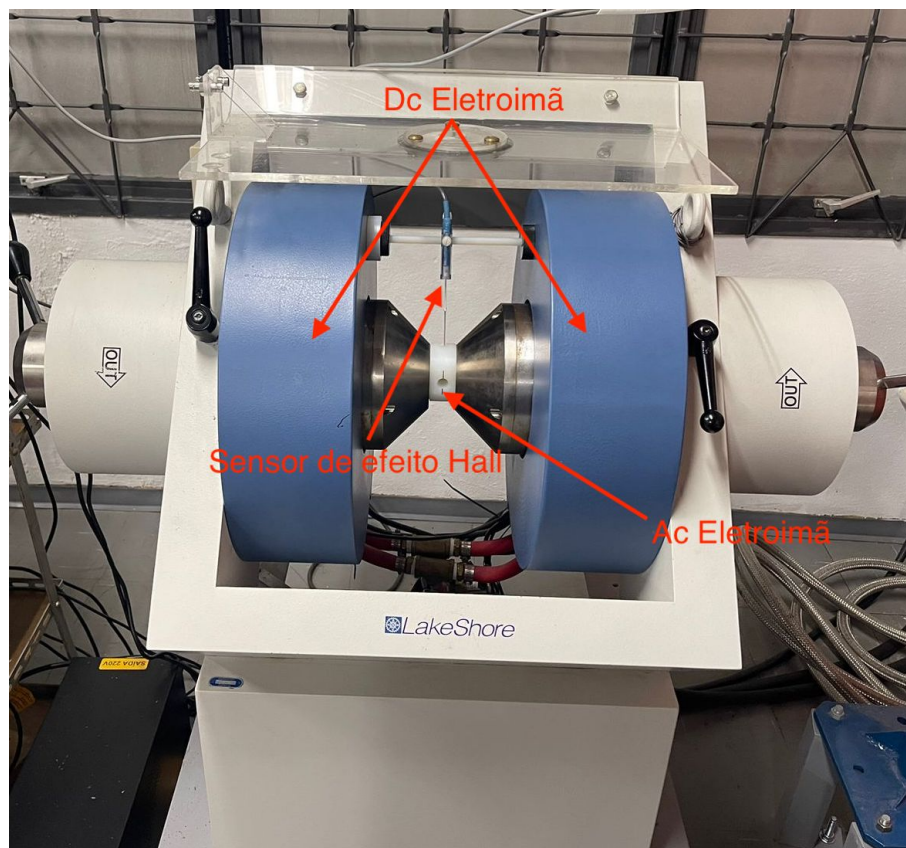


Figura 21 - Estação de caracterização elétrica, dielétrica e ferroelétrica otimizada para filmes finos utilizando as pontas de prova S-725 da Signat One.

### 3.2.6.1 Espectroscopia de Impedância Aplicando Campo Magnético

Para estudar as propriedades de acoplamento magnetodielétrico das amostras foi utilizado a técnica de espectroscopia de impedância, descrito acima, aplicando um campo magnético Dc entre + 15 kOe e – 15 kOe gerado por um eletroímã da Lake Shore, ilustrado na figura 22.



**Figura 22 - Eletroímã Lake Shore para aplicação e controle de campo magnético DC e as bobinas para aplicação simultânea de campo AC.**

Vale ressaltar que foi desenvolvido um porta amostras específico para as medidas aplicando campo magnético. O porta-amostras é mostrado na figura 15.

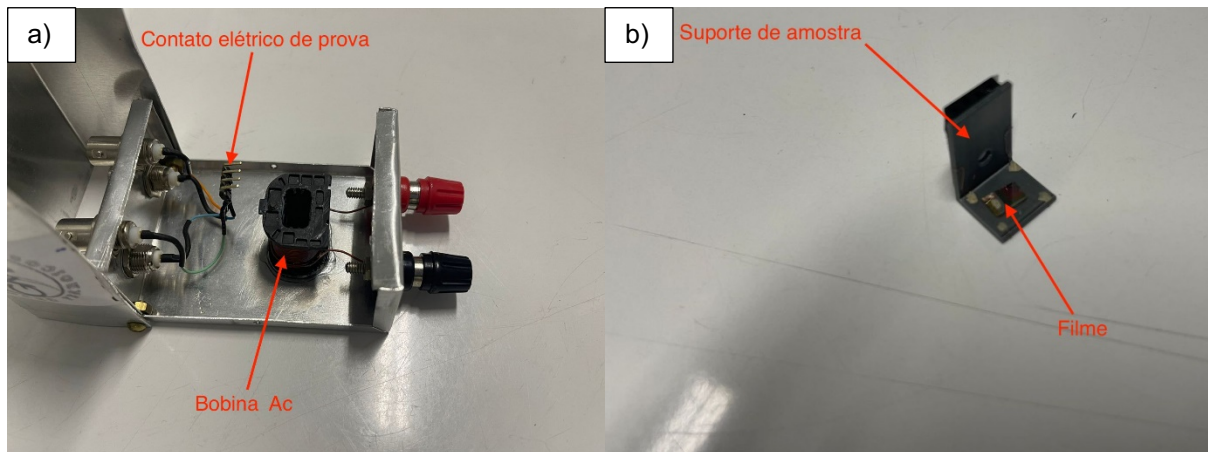


Figura 23 - a) Porta amostra desenvolvido para o estudo do acoplamento magnetodielétrico e magnetoelétrico, e; b) o suporte de amostra, fabricado em impressora 3D, onde é feito o contato elétrico com o filme.

O contato elétrico é feito utilizando fio de ouro de 25  $\mu\text{m}$  e colando com tinta prata sobre o eletrodo superior também de ouro.

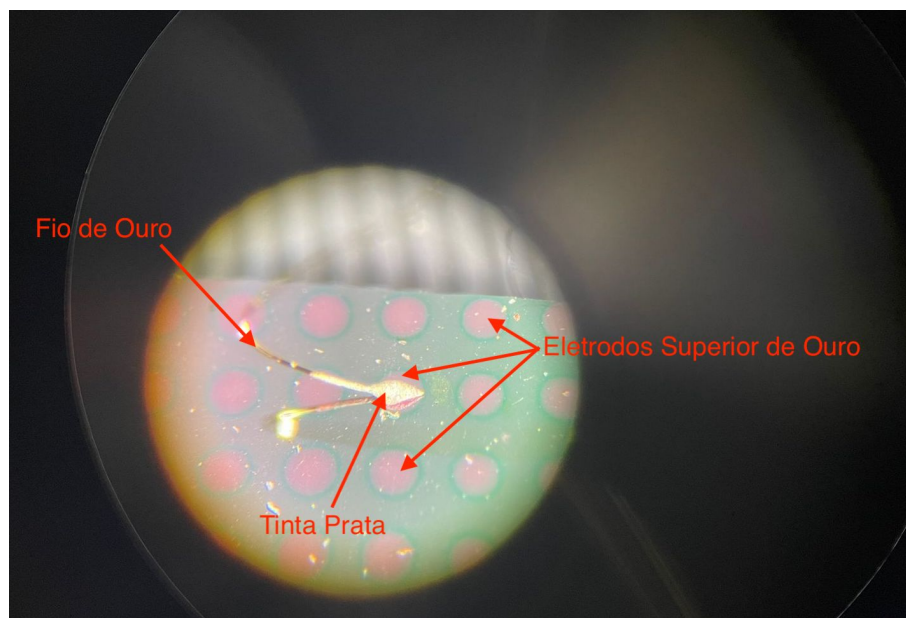


Figura 24 - Imagem de microscópio óptico da superfície de uma amostra com contato elétrico colado ao eletrodo superior.

### 3.2.7 Caracterização Magnética

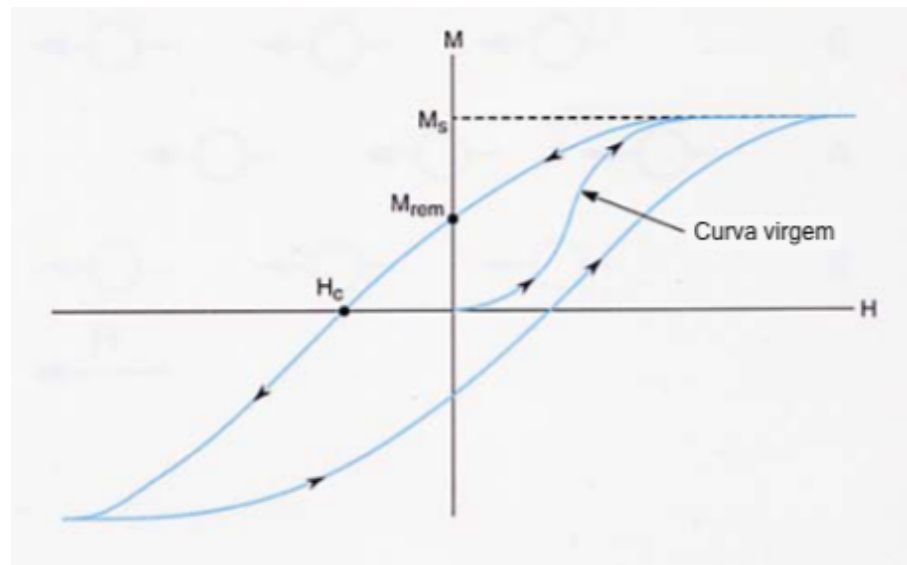
A caracterização das propriedades magnéticas dos filmes foi feita medindo a variação resposta da magnetização devido a aplicação de um campo magnético externo, que para um material ferroelétrico, resulta na típica curva de histerese magnética, como exemplificado na figura 25. Através desta curva é possível calcular o valor das propriedades magnéticas de interesse, como, o campo magnético coercitivo ( $H_c$ ), a magnetização remanescente ( $M_r$ ) e a magnetização de saturação ( $M_s$ ), esses pontos de interesse estão destacados na figura 25.

Quando o momento magnético de material apresenta uma tendência em uma determinada direção, eixo de fácil magnetização no plano ou fora do plano, então esse material possui uma anisotropia magnética uniaxial ( $k_u$ )[26]. Esse tipo de anisotropia pode ser calculado utilizando a expressão[25]:

$$k_u = \int_0^{M_s} (H_{eff}^{out} - H_{eff}^{in}) dM \quad (3.9)$$

$$H_{eff} = H_{ex} - NM \quad (3.10)$$

Sendo  $k_u$  a anisotropia magnética uniaxial,  $H_{eff}^{out}$  o campo magnético efetivo na direção fora do plano,  $H_{eff}^{in}$  o campo magnético efetivo na direção no plano,  $H_{ex}$  campo magnético externo,  $N$  é o fator de desmagnetização e  $M$  é a magnetização.



**Figura 25 - Curva de magnetização vs campo H característica de materiais ferromagnéticos, denominada curva histerese ferromagnética. Modificada da referência[49].**

Essas medidas de magnetização foram feitas em colaboração com a Sorbonne Université em Paris, França. O equipamento utilizado foi o PPMS® VSM da Quantum Design.

### 3.2.8 Caracterização Magnetoelétrica

Para as medidas de acoplamento magnetoelétrico é utilizado o método dinâmico, sendo que a técnica constitui em submeter uma amostra que deseja ser estudada a um campo magnético externo contínuo ( $H_{dc}$ ) que pode atingir alta amplitude (1,5 kOe), simultaneamente à aplicação de outro campo magnético externo, mas agora alternado ( $h_{ac}(t)=h_0 \cdot \sin \omega t$ ) e de baixa amplitude (tipicamente entre 2 a 4 Oe). Utilizando um amplificador Lock-in é possível medir o sinal ME ( $V_{ME}$ ) induzido na amostra devido ao campo  $H_{dc} + h_{ac}$ . Desta forma, é possível calcular o coeficiente linear de acoplamento magnetoelétrico através da relação[50]:



$$\alpha_E = \frac{1}{t^p} \frac{\delta V_{ME}}{\delta h_{ac}} \quad (3.11)$$

A figura 26 apresenta o arranjo experimental utilizado nas medidas que necessitem da aplicação de campo magnético externo.

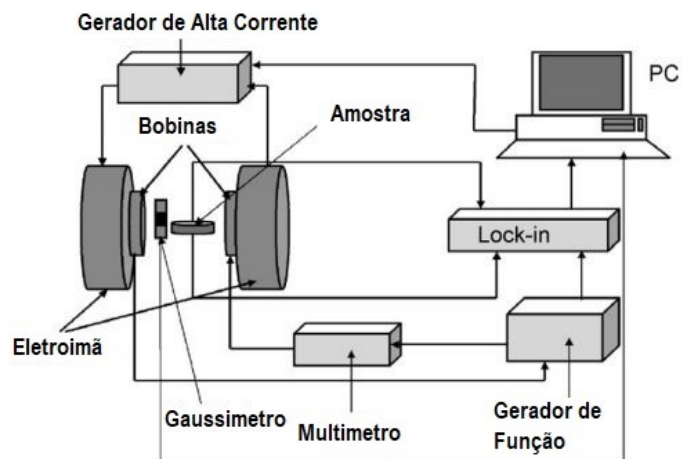


Figura 26 - Representação do arranjo experimental utilizado nos experimentos de caracterização magnetoelétrica envolvendo campo magnético. Imagem modificada da referência [50].

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

---

### 4.1 DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES FERROICAS E DE ACOPLAMENTO MUTIFERROICO EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE PZT

Nesta secção serão discutidos os resultados obtidos via estudo sistematizado das propriedades estruturais, microestruturais, ferroicas e de acoplamento multiferroico, e, como estas propriedades podem ser influenciadas pela variação da espessura da camada de PZT sobre o sistema Pt/CFO/PZT. Desta forma, foram fabricados 4 heteroestruturas bicamada crescidas sobre substrato de platina (1 1 1), sendo a camada inferior constituída de 250 nm de CFO e a camada superior tendo 20, 50, 100 e 300 nanômetros de PZT, conforme tabela 1.

Na figura 27 é apresentado os difratogramas das heteroestruturas de PZT com espessura de 20nm (figura 27 a)), 50nm (figura 27 b)), 100nm (figura 27 c)) e 300nm (figura 27 d)) crescidas sobre camada de CFO com 250 nm de espessura. Observa-se a presença de quatro picos predominantes nas quatro amostras, sendo referente aos planos cristalinos do CFO (1 1 1) ( $2\theta = 18,3^\circ$ ) e seus planos

subsequentes (2 2 2) ( $2\theta = 37,2^\circ$ ), (3 3 3) ( $2\theta = 57,1^\circ$ ) e (4 4 4) ( $2\theta = 79,1^\circ$ ). Vale notar que estes foram os únicos picos detectados para a sistema PZT/CFO de espessura 20nm/250nm, conforme explicito na figura 27 a). Este comportamento indica orientação cristalográfica preferencial na direção [1 1 1], seguindo a mesma orientação do substrato de platina utilizado. Porém, esta orientação foi sendo suprimida gradualmente com o aumento da espessura da camada de PZT, conforme evidenciado pelo surgimento de outros picos de difração de menor intensidade, referentes aos planos cristalinos (1 1 3) ( $2\theta = 35,2^\circ$ ), (4 0 0) ( $2\theta = 43,2^\circ$ ) e (4 4 0) ( $2\theta = 62,7^\circ$ ).

Esse resultado evidencia o crescimento da camada de CFO com uma orientação preferencial na direção [1 1 1] seguindo a mesma orientação do substrato de platina e uma segunda porção, em menor fração, policristalina aleatoriamente orientada.

As inserções da figura 27 apresentam as medidas de “*Rocking Curve*” feitas em  $2\theta = 18,3^\circ$  (pico (1 1 1)). Pela análise do fator de  $\text{FWHM} = 2,19 \pm 0,04$  que comparado com o  $\text{FWHM} = 1,144 \pm 0,003$  apresentado pelo pico (1 1 1) da platina, demonstra que de fato a camada de CFO apresenta textura na direção (1 1 1).

No trabalho realizado pelo autor, no âmbito do estudo conduzido para obtenção do título de mestre e publicado no artigo intitulado “*Strain-induced modulation of magnetodielectric and magnetoelectric coupling in pzt/cfo thin films grown by rf-sputtering*”, as amostras utilizadas também foram os filmes finos tipo heteroestrutura bicamada de PZT (300 nm) e CFO (250 nm) preparadas pela mesma rota de fabricação, onde as camadas de CFO foram tratadas termicamente em forno de alta taxa de subida (RTA). Este tratamento resultou em CFO sem evidências de crescimento preferencial[51]. Contudo, no atual trabalho, a fase CFO foi tratada

termicamente em forno convencional, apresentando melhores propriedades estruturais inclusive textura cristalográfica, o que é um parâmetro importante no desenvolvimento de nanoestruturas magnetoelétricas.

Na figura 27 a) não são observados picos de difração correspondente a fase PZT. Este fato pode ser devido à espessura da camada PZT, pois 20 nm de espessura representa cerca de 50 celas unitárias. Neste caso, o PZT representa pouca fração volumétrica no sistema e, conseqüentemente, os picos de difração possuem baixa intensidade sendo mascarado pela relação sinal-ruído inerente ao equipamento. Porém, para as demais heteroestruturas, representadas nas figuras 27 b), c) e d), ficam evidentes os picos de difração da fase PZT nos difratogramas, sendo eles: (1 0 0) em  $2\theta = 22,3^\circ$ , (1 1 0) em  $2\theta = 31,8^\circ$ , (1 1 1) em  $2\theta = 38,9^\circ$ , (2 0 0) em  $2\theta = 45,6^\circ$ , (2 0 1) em  $2\theta = 51,1^\circ$  e (2 1 1) em  $2\theta = 56,3^\circ$ . Vale notar que a presença de vários picos de difração, essa distribuição assemelha-se com a distribuição aleatória típica do perfil de DRX de pó de PZT[52], [53], ou seja, a fase PZT nesta heteroestrutura não apresenta textura cristalográfica.

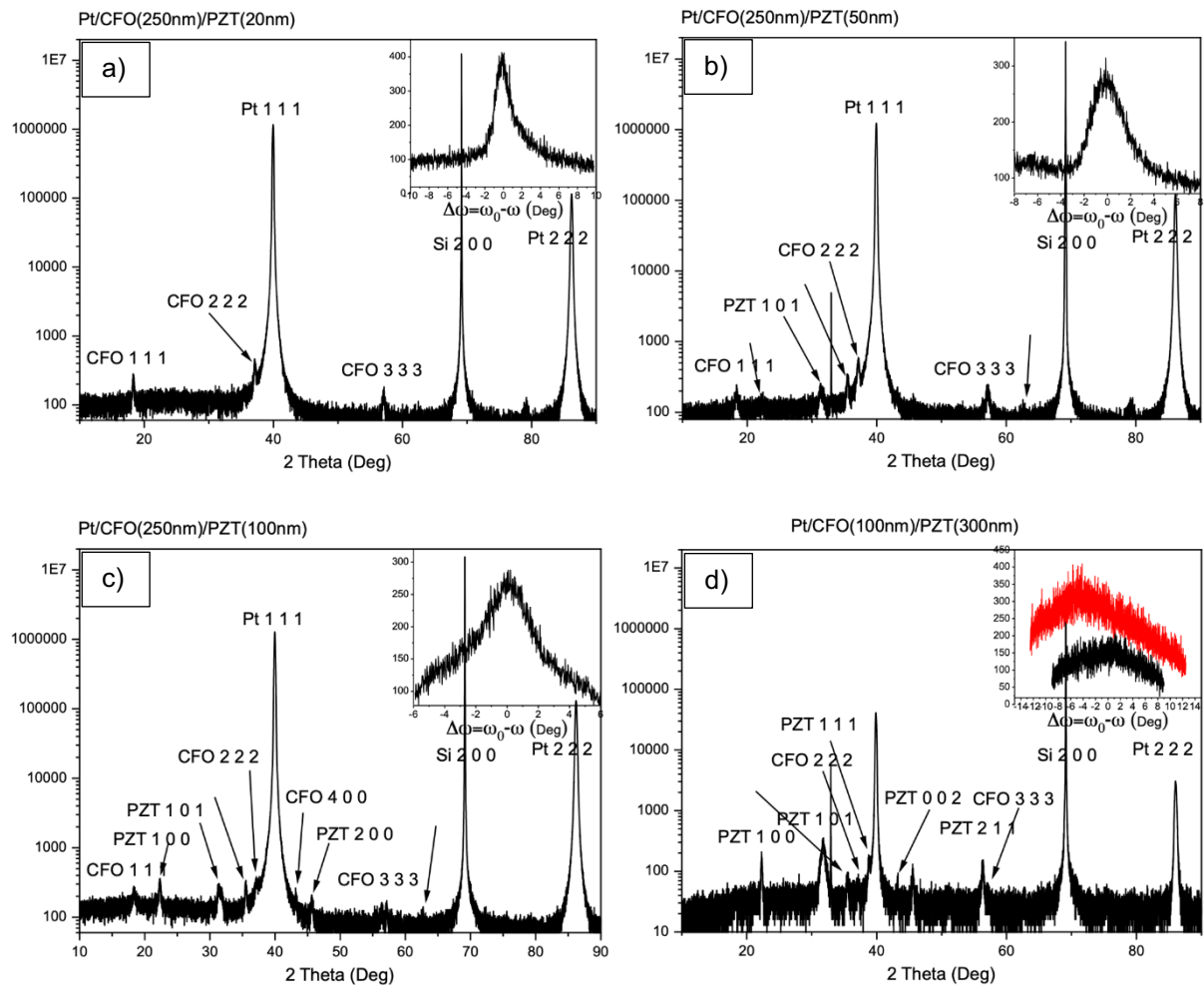


Figura 27 – Perfis de difração de raios-X para as amostras de a) CFO(250nm)/PZT(20nm), b) CFO(250nm)/PZT(50nm), c) CFO(250nm)/PZT(100nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm). As inserções nos gráficos são as medidas de “Rocking Curve” para os picos e) CFO (1 1 1) da amostra CFO(250nm)/PZT(20nm), f) PZT (1 1 1) da amostra CFO(250nm)/PZT(50nm), g) PZT (1 1 1) da amostra CFO(250nm)/PZT(100nm) e f) PZT (1 1 1) da amostra CFO(250nm)/PZT(300nm).

A partir dos perfis de DRX, foram calculados os parâmetros de rede e propriedades estruturais das camadas, sendo que os resultados estão apresentados na tabela 2.

**Tabela 2 – Parâmetro de rede e propriedades estruturais calculados a partir dos resultados das medidas de difração de raios-X (fora do plano) para as heteroestruturas de PZT com 20, 50, 100 e 300 nanômetros crescidos sobre camada de 250 nanômetros de CFO.**

PZT (nm)	PZT					CFO (250nm)	
	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$ft$	$s(a)$ (%)	$s(c)$ (%)	$a=b=c$ (Å)	$s$ (%)
20	-	-	-	-	-		
50							-
100					-		-
300					-		

Na tabela 2 observa-se que os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  (iguais para a simetria tetragonal) da camada de PZT aumenta gradualmente com o aumento da sua espessura do PZT, variando aproximadamente 0,4%. Analisando o parâmetro de rede  $c$ , observa-se uma diminuição aproximadamente 4% com o aumento da espessura do PZT. A variação dos parâmetros de rede reflete na mudança da condição de “*strain*” da fase PZT sobre CFO.

O resultado obtido indica aumento do “*strain*” tensional na direção dos eixos  $a$  e  $b$ , e “*strain*” compressivo para a direção do parâmetro de rede  $c$ . Já a camada de CFO apresenta uma diminuição dos parâmetros de rede com o aumento da espessura da camada de PZT crescida sobre ela, fazendo com que o “*strain*” presente na camada de CFO passe de um estado tensional para compressivo.

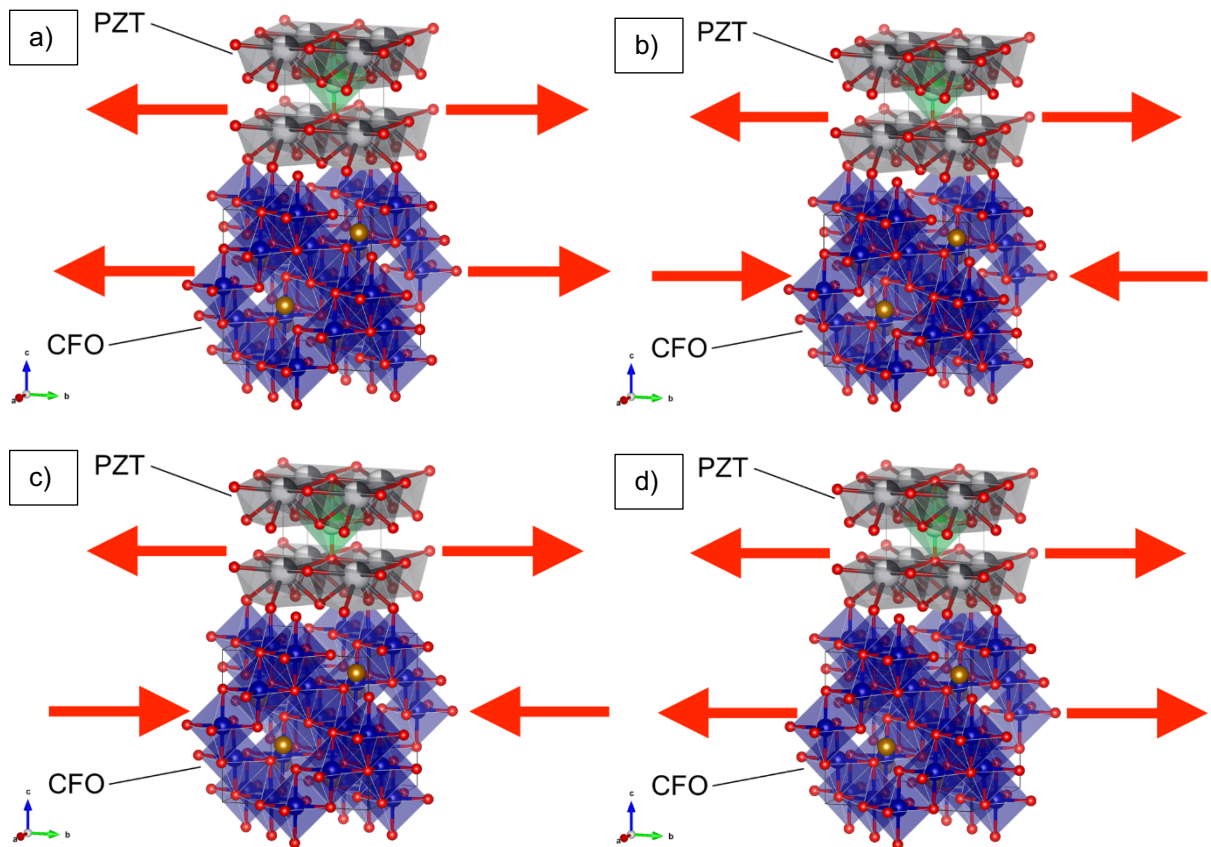


Figura 1 - Esquemática do estado de "strain" atuando sobre as fases a) CFO(250nm)/PZT(20nm), b) CFO(250nm)/PZT(50nm), c) CFO(250nm)/PZT(100nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).

Para o sistema CFO/PZT (250nm/300nm), este efeito não é observado, sendo que a fase CFO volta a apresentar um estado tensional. Apesar de uma evolução sistemática do "strain" sobre a fase CFO, sua variação é pequena, menor que 0,06%.

Na figura 29 é apresentado o difratograma da amostra de PZT(300nm)/CFO(250nm) feita pela técnica de DRX por ângulo rasante (ângulo de incidência =  $0,5^\circ$ ). Observa-se somente os picos de difração correspondentes a camada de PZT, já que o feixe de raios-X da medida de DRX feita utilizando a geometria de ângulo rasante não penetra profundamente na amostra, de modo que o feixe incidente não interage com as camadas inferiores de CFO e platina[43]. Os picos de difração relativos aos planos cristalinos da camada de PZT e suas respectivas posições são: (0 0 1) em  $2\theta = 21,6^\circ$ , (1 0 0) em  $2\theta = 22,3^\circ$ , (0 1 1) em  $2\theta$

=  $31,4^\circ$ , (1 1 0) em  $2\theta = 31,9^\circ$ , (1 1 1) em  $2\theta = 38,8^\circ$ , (0 0 2) em  $2\theta = 44,2^\circ$ , (2 0 0) em  $2\theta = 45,6^\circ$ , (1 0 2) em  $2\theta = 50,0^\circ$ , (2 0 1) em  $2\theta = 51,1^\circ$ , (1 1 2) em  $2\theta = 55,5^\circ$ , (2 1 1) em  $2\theta = 56,3^\circ$  e (2 0 2) em  $2\theta = 65,4^\circ$ . Com a indexação dos picos pode-se calcular as propriedades estruturais no plano. Comparando-as com as propriedades fora do plano, calculado a partir dos perfis de DRX apresentados anteriormente, fica evidenciado que o “strain” da camada de PZT está mais intenso na direção fora do plano do que no plano da interface.

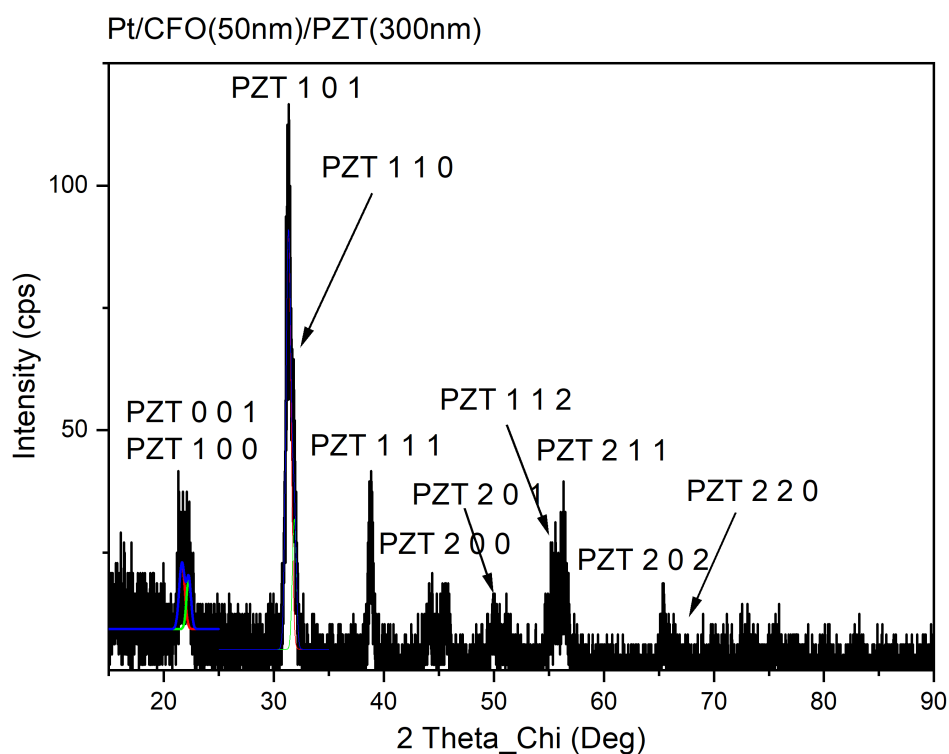


Figura 28 - Perfil de difração de raios-X da amostra de CFO(250nm)/PZT(300nm) medido por ângulo rasante.

Na tabela 3 são mostrados as propriedades estruturais do sistema PZT/CFO(250nm/250nm) na direção do plano.



**Tabela 3 - Parâmetros de rede e propriedades estruturais calculados a partir do resultado das medidas de difração de raios-X (no plano) para a heteroestrutura PZT(300nm)/CFO(250nm).**

PZT					
PZT (nm)	a=b(Å)	c(Å)	ft <sup>a</sup>	s(a)(%)	s(c)(%)
□□□□	□□□□□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□□□

Com os resultados obtidos do estudo estrutural das amostras, pode-se concluir que a espessura do PZT exerce forte influência sobre os parâmetros estruturais tanto da própria camada de PZT, mas também, em menor intensidade, sobre a camada de CFO. Comparando os parâmetros de rede na direção paralela e perpendicular ao do plano da amostra, para o sistema CFO(250nm)/PZT(300nm), conclui-se que as heteroestruturas experimentam um “*strain*” interfacial menor na direção do plano da interface do que na direção perpendicular à interface.

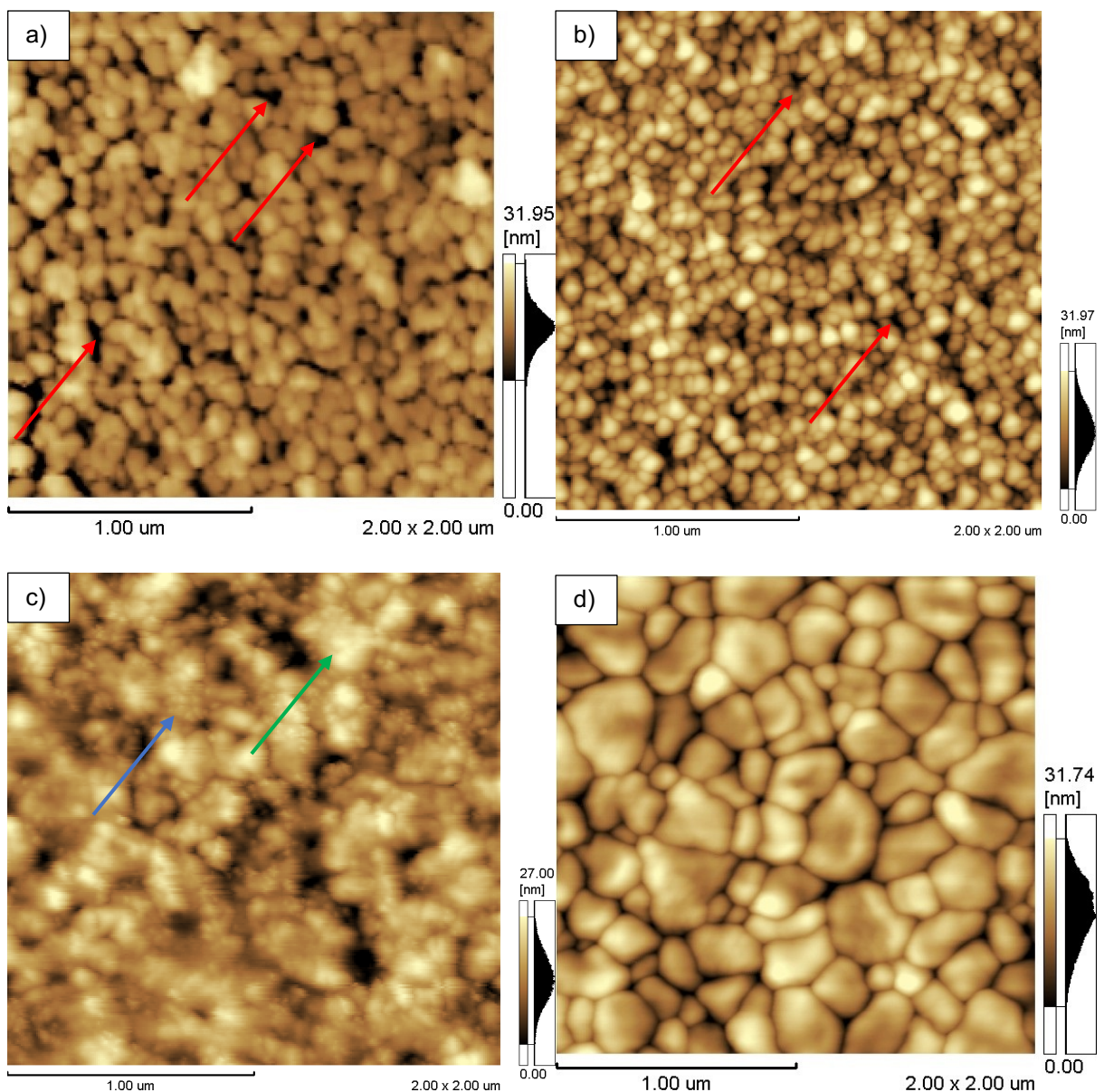
Na figura 30 são apresentadas as imagens de topografia da camada de PZT com espessura de 20 nm (figura 30 a)), 50 nm (figura 30 b)), 100 nm (figura 30 c)) e 300 nm (figura 30 d)) feitas pela técnica de microscopia de varredura por sonda, utilizando o modo de escaneamento AFM (secção 3.2.5). Com estas imagens foi possível calcular as rugosidades médias das camadas, tendo o CFO apresentado rugosidade média de 4,5 nm, aproximadamente 2 vezes maior que a rugosidade do substrato, segundo o fabricante[36]. Na figura 30 a) é apresentado a imagem de topografia da camada de PZT de 20 nm de espessura. Nesta imagem observa-se grãos com formato circulares e uniformes, sendo também observado a presença de defeitos microestruturais com largura variada entre 10 e 30 nm e com comprimento não ultrapassando os 500 nm. O tamanho médio de grãos calculado foi de 32 ± 10 nm e a rugosidade dessa camada foi de 5 nm, se mostrando semelhante à rugosidade da camada de CFO.

A figura 30 b) mostra a imagem de topografia da superfície da camada de 50 nm de PZT. Nela observa-se grãos de tamanho e formatos variados, tendo o tamanho médio de grãos de  $78 \pm 14$  nm e rugosidade média de 4,3 nm, também seguindo a mesma rugosidade da camada de CFO. Esta amostra possui menor quantidade de defeitos microestruturais quando comparado com a amostra PZT/CFO (20nm/250nm), porém a presença de poros entre grãos é verificada, conforme indicado pelas setas em vermelho.

Na figura 30 c) é apresentado a imagem da superfície da camada de 100 nm de PZT. Nota-se a presença de dois tipos de estruturas, sendo uma estrutura que apresenta grãos maiores, de aproximadamente 300 nm (indicado pela seta verde) e outra de grãos menores, com diâmetro de aproximadamente 25 nm (indicado pela seta azul). A formação de uma distribuição bimodal desta camada pode indicar que os grãos se formaram através da aglomeração de pontos de nucleação diferentes, formado pela estrutura menor e evoluem com a processo de cristalização para o crescimento de grãos em algumas regiões. O tamanho médio de grãos medido calculado é de  $220 \pm 20$  nm e a rugosidade é de aproximadamente 5,3 nm. Tal resultado já foi observado anteriormente, como no trabalho de P. Thongrit et al. em que os pesquisados estudam as propriedades microestruturais de filmes finos de PZT fabricados por RF-Sputtering sobre substrato de Pt/SiO/Si[54]. Nesse artigo os pesquisadores reportam uma distribuição de grãos com diâmetro entre 20 e 600 nanômetros de modo que os grãos maiores apresentam vários pontos de nucleação[54].

Na figura 30 d) figura é apresentado a topografia da camada de 300 nm de PZT. Esta camada apresentou rugosidade média de 6 nanômetros e por meio das imagens observa-se que a camada do PZT apresenta grãos de tamanhos e formatos

variados, estando homogeneamente distribuídos ao longo de todo o filme. Diferente das amostras com camadas de PZT de espessura menores, para a espessura de 300 nm não ficou evidente a verificação de pontos de nucleação para formação dos grãos, de modo que, os contornos de grãos estão bem definidos sem apresentar poros e defeitos estruturais. O tamanho médio de grãos calculados foi de  $300 \pm 10$  nm.



**Figura 29 -** Imagens de topografia feitas por microscopia de força atômica para as amostras a) CFO(250nm)/PZT(20nm), b) CFO(250nm)/PZT(50nm), c) CFO(250nm)/PZT(100nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).

Desta forma, através das propriedades microestruturais, verifica-se que os grãos nos filmes finos de PZT sobre CFO têm nucleação heterogênea e os tamanhos médio de grãos estão em escala nanométrica (menor que 500 nm), de forma que, o tamanho aumenta proporcionalmente com o crescimento da espessura da camada de PZT. Esse efeito também foi reportado na literatura, como no trabalho de Sim et al.[55]. Os pesquisadores fabricaram heteroestruturas bicamadas de CFO/PZT, sendo, a camada de CFO fabricado utilizando a técnica de “RF-Sputtering” com espessura de aproximadamente 150 nm e a camada de PZT fabricada via “Sol-gel” com espessuras variando entre 150 e 550 nm. Eles reportaram que o tamanho médio de grão aumenta conforme o aumento da espessura da camada de PZT, partindo de aproximadamente 100 nm para a camada de 150 nm até aproximadamente 500 nm para a camada mais espessa. Em adição o mesmo trabalho reportou a existência de dois tamanhos de grãos distintos e que, com o aumento da espessura, os grãos maiores se tornaram dominantes[55]. No trabalho de Schwartz et al.[56], os pesquisadores fazem um estudo sistematizados da nucleação dos grãos em filmes de PZT 40/60 crescidos sobre substrato de platina sobre silício. Nesse trabalho os pesquisadores concluem que os grãos menores (entre 100 e 200 nm) são heterogeneamente nucleados, enquanto, grãos maiores (acima de 1  $\mu\text{m}$ ) são homogeneamente nucleados[56], corroborando os achados deste trabalho.

Na figura 31 são apresentados os resultados obtidos do estudo das propriedades dielétricas em função da frequência utilizando a técnica espectroscopia de impedância (secção 3.2.6). A figura 31 a) apresenta a curva de dispersão dielétrica da parte real da permissividade em função da frequência. Observa-se uma dispersão entre 1 e 10 kHz típico de sistemas heteroestruturados com fases constituintes tendo capacitância distintas[48].

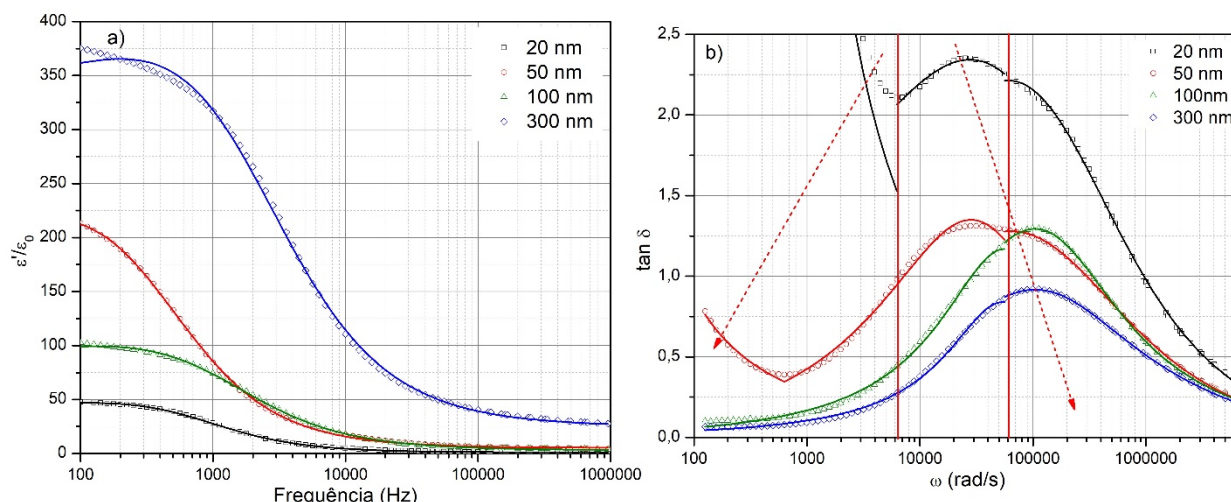


Figura 30 - a) Parte real da permissividade elétrica das amostras em função da frequência da tensão de teste aplicada e b) tangente da perda em função da frequência.

Para um sistema bicamada pode-se utilizar o modelo de Cole-Cole para modelar as curvas da parte real da permissividade elétrica e a tangente da perda, obtendo-se assim os parâmetros associado a eles[48]. Os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros calculados a partir das curvas da parte real da permissividade para as diferentes espessuras das camadas de PZT.

Espessura	20 nm	50 nm	100 nm	300 nm
$\epsilon'_0$	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□
$\epsilon'_\infty$	□□□□□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□	□□□□□
$\tau_0 (10^{-4} \text{ s})$	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□
$\alpha$	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□

Esses dados indicam que o tempo de relaxação ( $\tau_0$ ) decresce com o aumento da espessura do PZT, ou seja, a relaxação do sistema tende a deslocar-se para frequências mais altas. Também é possível observar que o parâmetro  $\alpha$  aumenta gradualmente com a espessura, evidenciando que outros mecanismos de relaxação,

como a presença de uma interface ativa ou grão/contorno de grão, atuam no sistema e não somente uma relaxação tipo Debye ( $\alpha=0$ )[48].

Na Figura 31 b) é apresentado a tangente da perda para as heteroestruturas em função espessura da fase PZT, sendo que os dados obtidos estão representados por pontos e as linhas solidas representam os ajustes pelo modelo de Cole-Cole. É possível observar que os picos são sobreposições de dois picos, evidenciado para as amostras de espessura menor da fase PZT (20 e 50 nm), onde os picos estão mais distantes entre si. Nota-se que é o primeiro pico se desloca para maiores frequências, conforme a espessura da camada de PZT aumenta, sendo os parâmetros apresentados na tabela 3. O segundo pico, em maior frequência, permanece na mesma posição para todas as curvas. Isto ocorre possivelmente porque cada pico esteja relacionado com os mecanismos físicos que geram a dispersão dielétrica, como a diferença entre a permissividade de grão e contorno de grão, a própria diferença entre a capacitância das camadas constituintes e a presença de uma interface ativa[30], [51], [57]. Dada a estabilidade do segundo pico, pode-se relacionar com a existência da fase CFO, com espessura constante em toda esta parte do estudo. Já o primeiro pico pode ser relacionado com a camada de PZT, já que as suas propriedades dielétricas variam em função de sua espessura.

Na figura 32 é apresentado as curvas de polarização em função do campo elétrico externo para as amostras de PZT/CFO com camadas de PZT com 20 nanômetros (figura 32 a)), 50 nanômetros (figura 32 b)), 100 nanômetros (figura 32 c)) e 300 nanômetros (figura 32 d)). Na figura 32 a) não é observado a curva de histerese típica de sistemas ferroelétricos, apresentando somente um comportamento linear. Esse tipo de curva é comum em sistemas capacitivo-resistivo que não são ferroelétricos, evidenciando a possibilidade de o filme em questão não apresentar a

ordenamento elétrico de longo alcance. Este efeito pode ser decorrente do tamanho de grão reduzido apresentado por esta camada, que segundo análise micrográfica foi de aproximadamente 30 nanômetros. No trabalho de Qiao e Bi, os autores reportaram a dependência da ferroeletricidade em função do tamanho médio dos grãos para o sistema BTO/LNO (200/200 nm). Os pesquisadores reportam que as amostras evoluem de um sistema paraelétrico (macroscopicamente) com grãos de ~ 14 nm para um sistema ferroelétrico com grãos maiores que 50 nm[13], o que corrobora com a observação neste trabalho. Já observando a inserção figura 32 b), é possível verificar um comportamento de histerese para a curva de polarização em função de campo elétrico. Porém, a curva ainda não apresenta as características típicas de uma histerese ferroelétrica, como exemplo, uma polarização de saturação bem definida. Este fato pode ser relacionado à associação de sistemas capacitivos-resistivos, ou ainda ao início da interação de longo alcance, esperada para sistemas ferroelétricos, contudo, sem chaveamento de domínios. Na figura 32 c) pode-se observar uma curva de histerese ferroelétrica bem definida evidenciando uma boa qualidade ferroelétrica para a camada de 100 nanômetros de espessura de PZT. Esse mesmo efeito também é observado na figura 32 d). A evolução dos parâmetros ferroelétricos, são apresentados na tabela 4, onde  $P_r$  é a polarização remanescente,  $P_s$  é a polarização de saturação e  $E_c$  é o campo coercitivo.

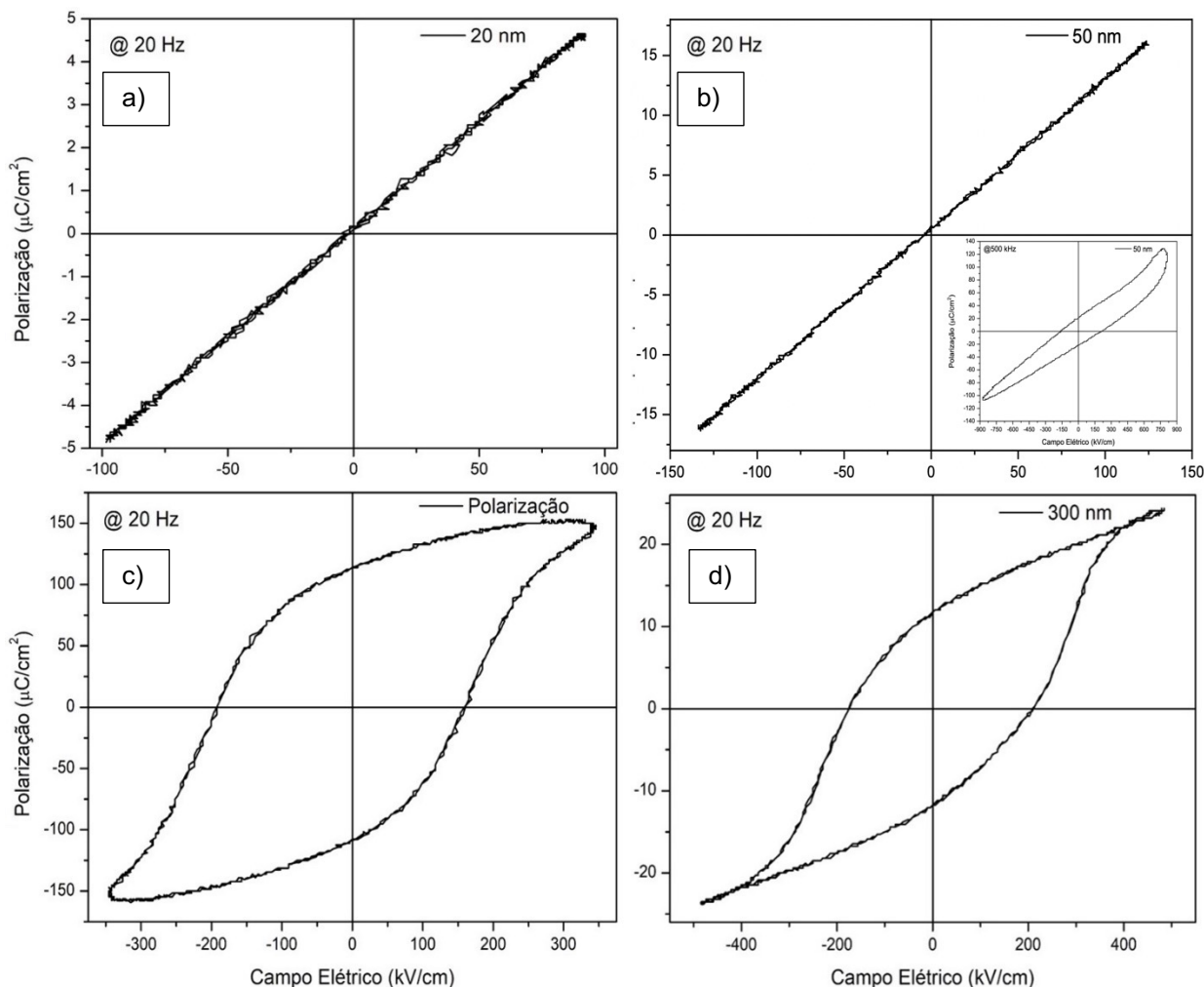


Figura 31 - Histerese ferroelétrica da polarização em função do campo elétrico aplicado para as amostras a) CFO(250nm)/PZT(20nm), b) CFO(250nm)/PZT(50nm), c) CFO(250nm)/PZT(100nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).

Tabela 5 - Propriedades ferroelétricas em função da espessura da camada de PZT calculadas a partir das curvas de histerese.

PZT (nm)	$P_r$	$P_s$	$E_c$
20	□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□
50	□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□

A partir do estudo das propriedades ferroelétrica, pode-se concluir que o sistema evolui partindo de um sistema paraelétrico, sem interação coletiva (amostras com camada de PZT de 20 nm e 50 nm) para um sistema com boa resposta

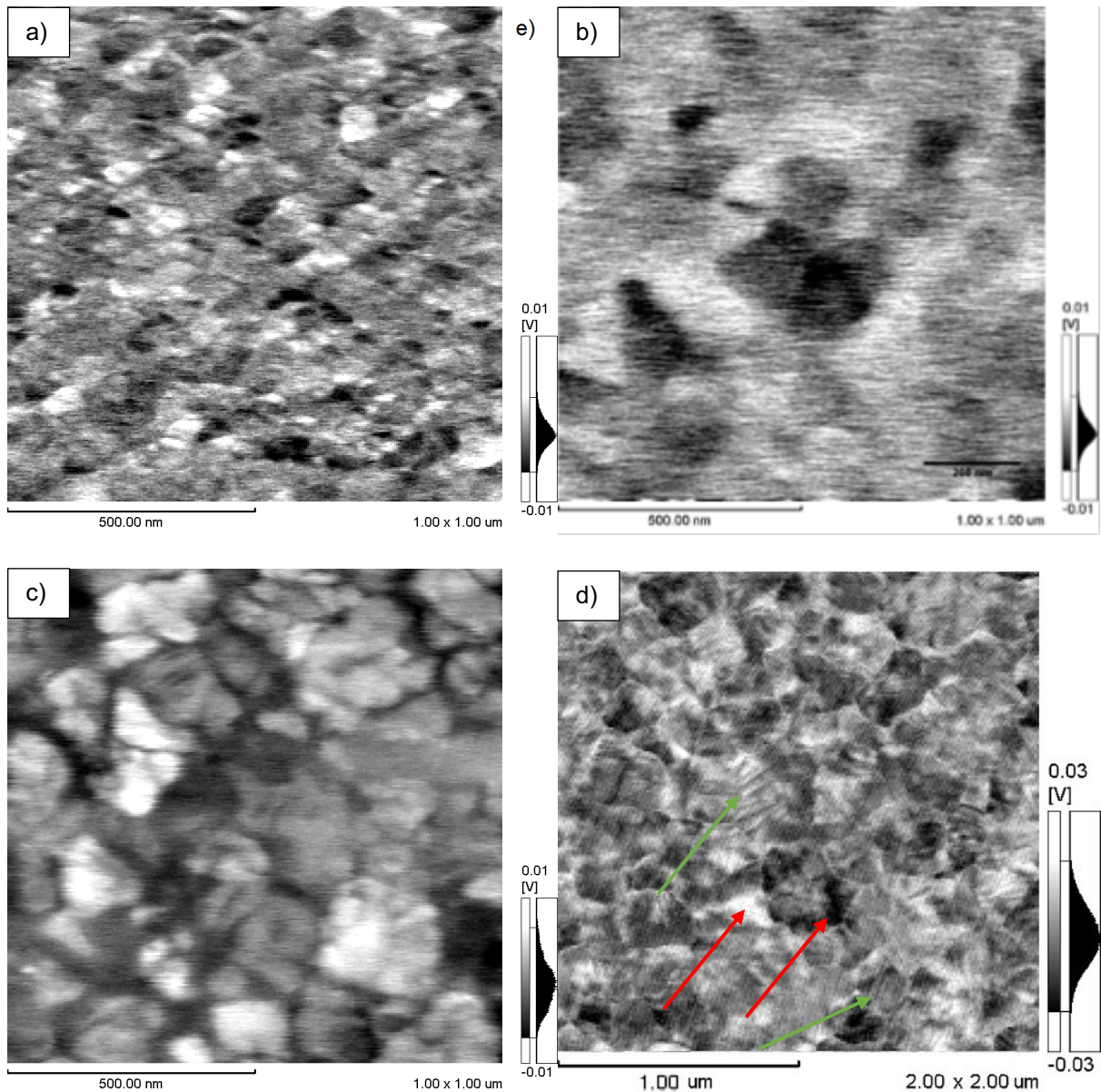


ferroelétrica. O PZT com espessura de 100 nm apresentou a melhor resposta, como mostrado na tabela 5. Este fato pode estar sendo correlacionado com o menor “*strain*” geral em que o sistema PZT experimenta, obtido a partir da análise por DRX, seção 2.2.4, quando comparado com a camada de 300 nm, resultando em domínios mais livres para se reorientarem na direção do campo.

A fim de se observar a formação e o chaveamento das estruturas de domínios ferroelétricos nas heteroestruturas de PZT/CFO, na figura 33 é apresentado as imagens de PFM das camadas de PZT. A figura 33 a) apresenta a imagem da piezoresposta da camada de 20 nanômetros de PZT. Pela análise das regiões claras e escuras, observa-se a formação de alguns poucos monodomínios com tamanho médio calculado de  $27 \pm 5$  nm. Vale notar que para esta heteroestrutura, observa-se que tamanhos de grãos e de domínios são similares, podendo-se concluir que os grãos ativos são monodomínios, de modo que, os domínios estão espaçados e não interagente. Assim, a ferroeletricidade não é observada, como mostrado na curva de polarização por campo elétrico. Na figura 33 b) é apresentado a imagem de PFM para o PZT com camada de 50 nm. O valor calculado do tamanho médio dos domínios foi de  $148 \pm 11$ , sendo este aproximadamente o dobro que o tamanho médio de grão (figura 30 b)). Neste caso, observa-se que os domínios ferroelétricos podem se estender para mais de um grão e é possível observar domínios vizinhos que podem interagir e dar origem a interação de longo alcance, contudo, ainda sem traço de histerese ferroelétrica como um fenômeno cooperativo. Já para o PZT/CFO com a camada de PZT de 100 nm as imagens de PFM são mostradas na figura 33 c). O tamanho médio dos domínios ferroelétricos foi calculado em  $130 \pm 10$  nm. Observa-se vários domínios ferroelétricos num mesmo grão, que tem tamanho médio de 220 nm, podendo concluir para este caso existe a predominância de grãos multidomínios.

Este efeito aliado com a grande quantidade de domínios, evidencia a boa resposta ferroelétrica apresentado pela camada de 100 nm como apresentado na figura 32 c). Na figura 33 d) observa-se a imagem de PFM da amostra com camada de 300 nm de PZT. Como na figura anterior, pode-se observar grande quantidade de domínios ferroelétricos em grãos multidomínios, sendo que o tamanho médio de domínios calculado foi de  $272 \pm 10$  nm, mostrando que em ambas as amostras, existe o regime de resposta ferroelétrica bem caracterizada e associada a movimentação de paredes e de domínios, sendo que os grãos do sistema ferroelétrico exibem multidomínios com paredes de domínios de  $180^\circ$  (setas em vermelho) e de  $90^\circ$  (setas em verde), conforme figura 33 d).

Desta forma, fica evidente que as heteroestruturas de PZT/CFO são ferroelétricas somente para espessuras acima de 100 nm, estando o estado ferroelétrico do sistema correlacionado ao tamanho de grão da fase PZT, que por sua vez está correlacionado ao nível de stress que o sistema está submetido devido ao seu crescimento em camada acima da fase CFO. Um resultado similar é relatado no trabalho de Liang Qiao et al. em que as propriedades ferroelétricas e de domínios são fortemente influenciados pela alta tensão mecânica na direção do plano de filmes finos de BTO [13], [58].



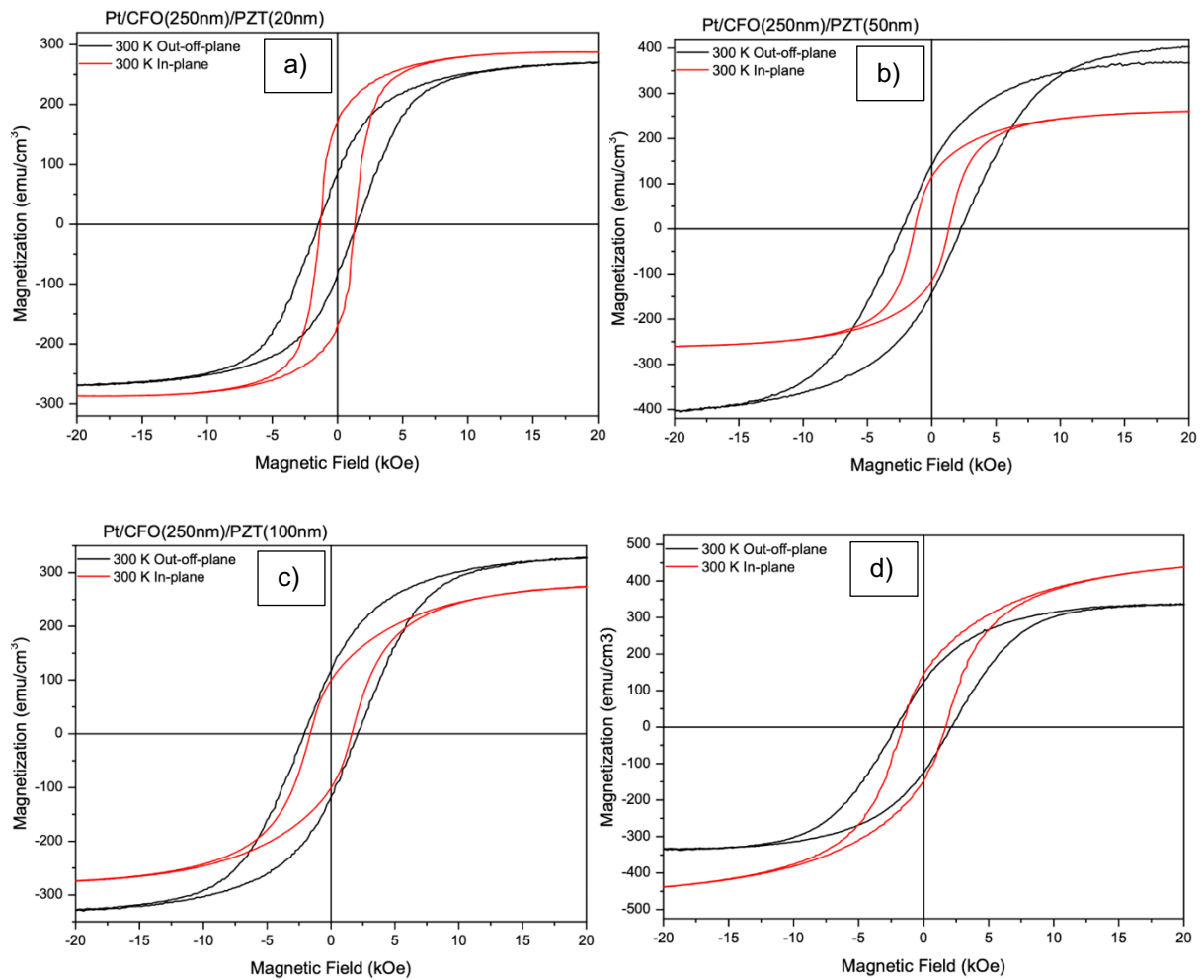
**Figura 32 -** Imagens de microscopia de varredura por sonda utilizando o modo de varredura de piezo-resposta das camadas de PZT de a) 20 nm, b) 50 nm, c) 100 nm e d) 300 nm.

A figura 34 apresenta as curvas de magnetização em função de campo magnético a temperatura ambiente para o sistema PZT/CFO em função da espessura da fase PZT. Pode-se observar curvas típicas de histerese ferromagnética para as amostras. Vale ressaltar que a fase magneticamente ativa, o CFO, apresentou espessura constante durante o estudo. Assim, mudanças de comportamento podem ser associadas ao stress sentido por esta fase devido a existência da fase PZT. Na

figura 34 a) está apresentado as curvas medidas na amostra CFO(250nm)/PZT(20nm), onde se observa que na direção do plano, a amostra, possui a magnetização de saturação maior do que a curva levantada na direção fora do plano, sendo as direções definidas na seção 3.2.2. Este efeito evidencia que a mobilidade de domínios ferromagnéticos que podem ser completamente chaveados é maior na direção da paralela ao plano do substrato do que o sistema medido para a direção fora do plano. Também, observa-se que a curva de histerese na direção do plano possui formato mais quadrado” em comparação a curva obtida na direção fora do plano, que está mais inclinada. Esta deformação na histerese ferromagnética se dá tipicamente pelo efeito do “*strain*”[21], [26]. Este efeito evidencia a existência de um “*strain*” maior na direção fora do plano em comparação a curva obtida na direção do plano, corroborando com o resultado observado para o “*strain*” calculado a partir dos dados estruturais para a fase PZT. A figura 34 b) apresenta as respostas de magnetização da amostra de CFO(250nm)/PZT(50nm) para ambas as direções de medida. Observa-se que esta amostra possui a magnetização de saturação na direção fora do plano maior que a magnetização no plano, efeito contrário ao observado na amostra com 20 nm de PZT. Isso demonstra que o sistema possui maior facilidade em chaveamento na direção fora do plano do que na direção do plano em comparação à caracterização da amostra de CFO/PZT (250/20 nm), já que a magnetização de saturação na direção do plano fica aproximadamente constante ( $\sim 270 \text{ emu/cm}^3$ ). A figura 34 c) apresenta a curva de histerese ferromagnética da amostra CFO(250nm)/PZT(100nm). Nela pode-se observar que esta heteroestrutura segue o mesmo comportamento da amostra CFO(250nm)/PZT(50nm), em que a magnetização de saturação é maior na direção fora do plano do que na direção do plano. Já para a amostra CFO(250nm)/PZT(300nm), apresentada na figura 34 d),

observa-se o retorno de uma curva de histerese ferromagnética com maiores valores de magnetização de saturação para a direção no plano em comparação a curva medida para a direção fora do plano. Este comportamento é similar ao apresentado para a amostra CFO(250nm)/PZT(20nm), com exceção dos valores observados, que são 35% superiores aos obtidos para a amostra CFO(250nm)/PZT(20nm). Também é possível determinar, observando o formato das curvas[21], [26], [59], que o “*strain*” tem forte influência sobre a resposta magnética nas duas direções.

Com base nestes resultados em adição aos estruturais, observa-se que as duas amostras apresentaram a magnetização de saturação no plano maior que na outra direção (amostra CFO(250nm)/PZT(20nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm)), experimentam um “*strain*” tensional fora do plano, enquanto que as amostras que apresentaram a magnetização de saturação fora do plano maior experimentam um “*strain*” compressivo fora do plano. Tais resultados podem ser corroborados com os trabalhos de Muslimov et al.[12]. Com isso pode-se concluir que o “*strain*” compressivo está favorecendo as propriedades magnéticas e o “*strain*” tensional desfavorece essas propriedades na direção fora do plano.



**Figura 33 - Medida da magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os filmes a) CFO(250nm)/PZT(20nm), b) CFO(250nm)/PZT(50nm), c) CFO(250nm)/PZT(100nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Através das curvas de magnetização em função do campo magnético, apresentado nas figuras 34, foi possível calcular os valores das propriedades ferromagnéticas, estes estão apresentados na tabela 5.

**Tabela 6 - Propriedade Ferromagnéticas calculados a partir das curvas de histerese ferromagnéticas em função do crescimento da espessura da camada de PZT.**

No Plano					
PZT (nm)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	M <sub>s</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	S	K <sub>u</sub> (10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )
□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	□□□□□□
□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	□□□□□□
□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	-□□□□□□
□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	-□□□□□□
Fora do Plano					
PZT (nm)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	M <sub>s</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	S	K <sub>u</sub> (dyn/cm <sup>2</sup> )
□□□	□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	□□□□□□
□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	□□□□□□
□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	-□□□□□□
□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□□□	-□□□□□□

Utilizando os resultados apresentados nas tabelas 2 e 6, foi possível correlacionar as propriedades ferromagnéticas e estruturais para determinar a influência da estrutura da ferrita sobre suas propriedades magnéticas. Esse estudo é apresentado na forma de gráficos na figura 35.

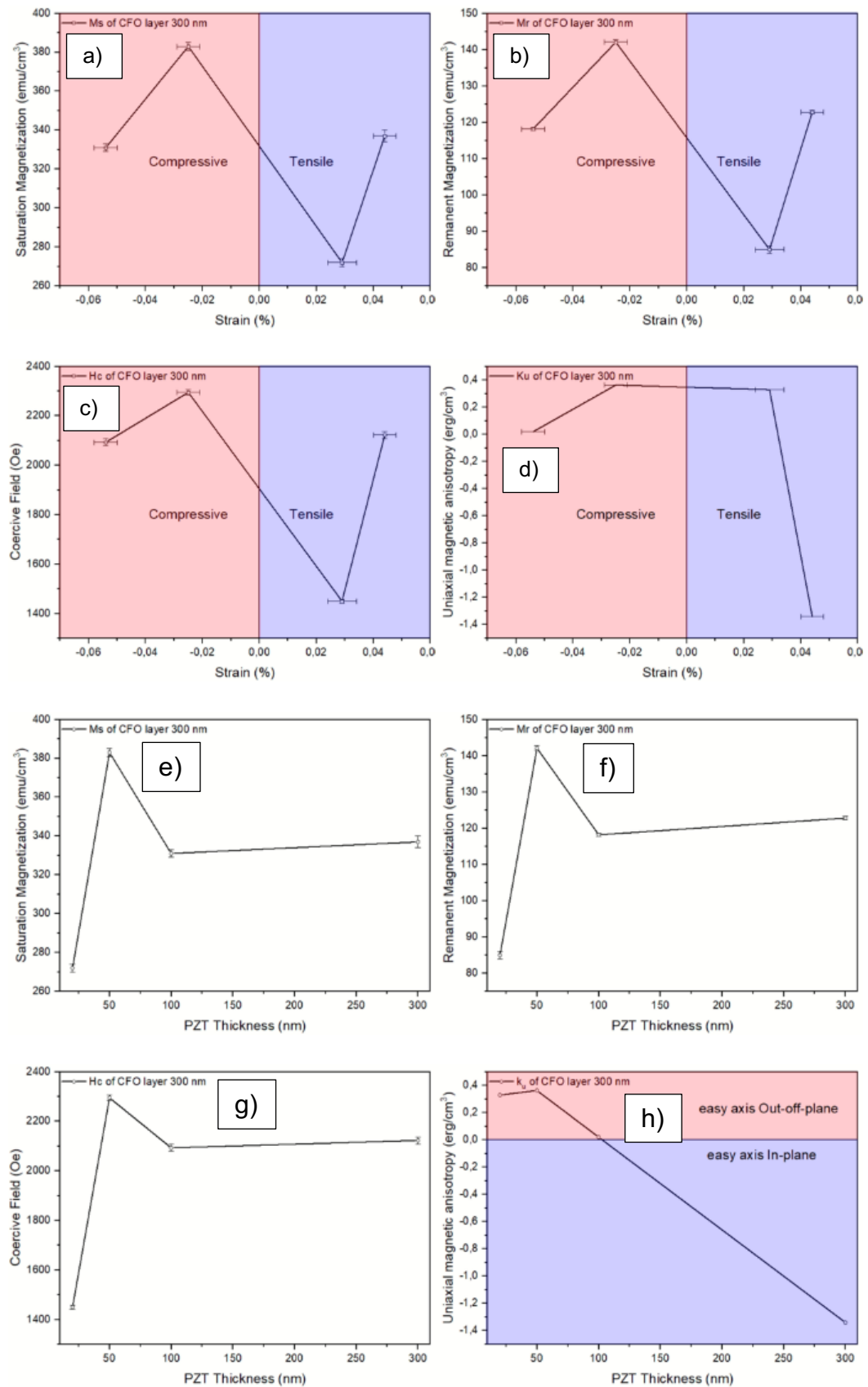


Figura 34 - Propriedades magnéticas em função do “strain” e da espessura da camada de PZT. a) Ms vs “strain”, b) Mr vs “strain”, c) Hc vs “strain”, d) Ku vs “strain”, e) Ms vs espessura, f) Mr vs espessura, g) Hc vs espessura e h) Ku vs espessura.



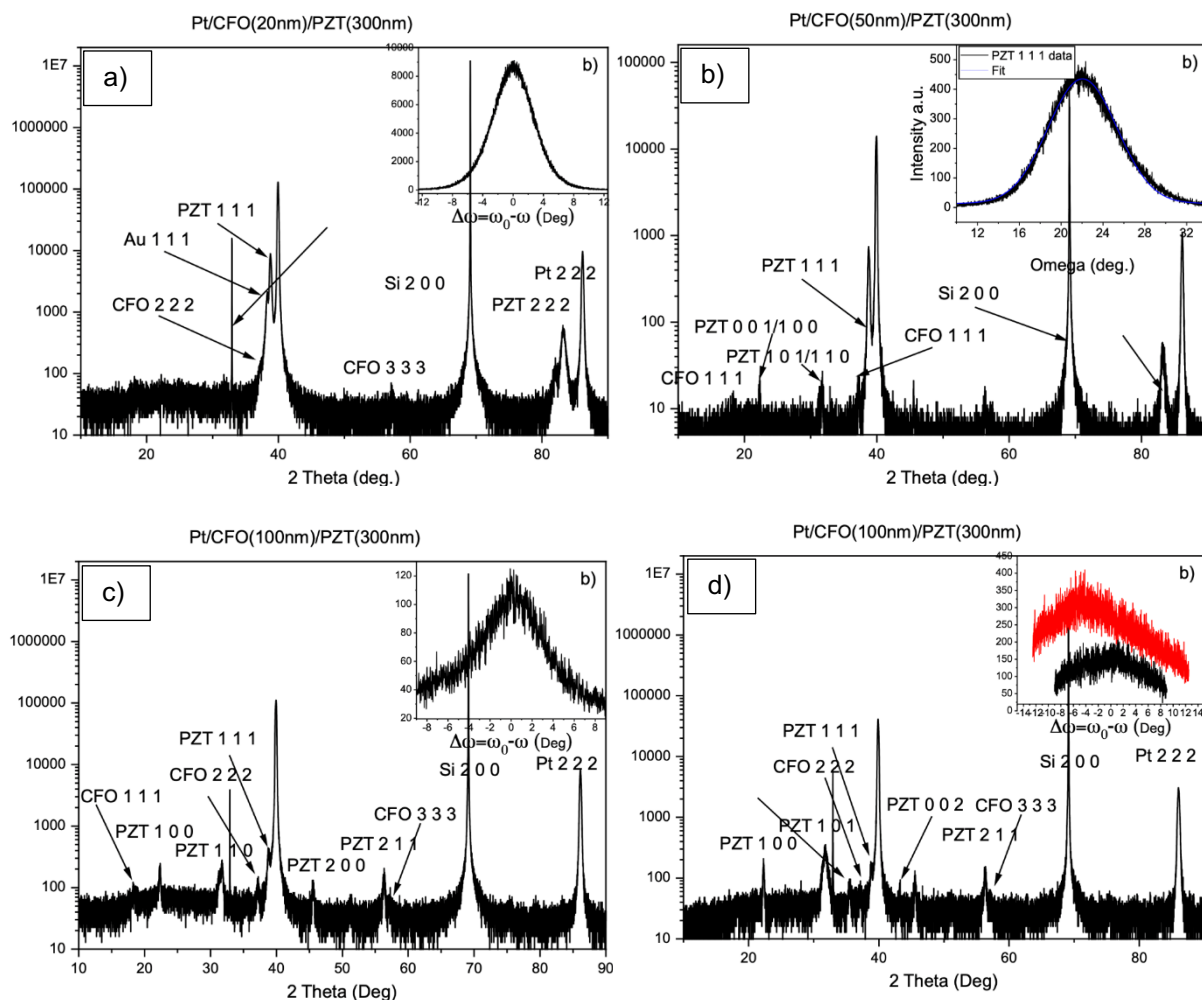
Observando os resultados apresentados na figura 35, pode-se concluir que as propriedades magnéticas são fortemente influenciadas pelas propriedades estruturais das heteroestruturas. Essa influência apresenta um padrão mais visível quando representado em função da espessura da camada de PZT. Neste caso, verifica-se que a mudança no estado de orientação da fase magnética ocasionada pela existência de uma fase ferroelétrica superior modifica parâmetros importantes quando se discute chaveamento ferromagnético, como energia de anisotropia magnética.

#### **4.2 DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES FERROICAS E DE ACOPLAMENTO MUTIFERROICO EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA DE CFO NAS HETEROESTRUTURAS DE CFO/PZT**

Na figura 36 são apresentados os difratogramas das heteroestruturas com camada de CFO de 20 nm (figura 36 a)), 50 nm (figura 36 b)), 100 nm (figura 36 c)) e 250 nm (figura 36 d)) nanômetros de espessura sob uma camada de 300 nm de PZT. Observa-se novamente que as camadas de CFO crescem com orientação cristalina na direção [1 1 1], evidenciado pela presença de 4 picos referentes aos planos cristalinos (1 1 1) ( $2\theta = 18,3^\circ$ ) e seus planos subsequentes (2 2 2) ( $2\theta = 37,2^\circ$ ), (3 3 3) ( $2\theta = 57,1^\circ$ ) e (4 4 4) ( $2\theta = 79,1^\circ$ ). Já a amostras com camada de 250 nm de CFO (figura 36 d)), observa-se também os picos referentes aos planos cristalinos (1 1 3) ( $2\theta = 35,2^\circ$ ), (4 0 0) ( $2\theta = 43,2^\circ$ ) e (4 4 0) ( $2\theta = 62,7^\circ$ ).

Desta forma, é possível de se inferir que a camada de CFO apresenta um alto nível de textura até para heteroestruturas crescidas de até 100 nm de espessura, perdendo gradualmente o nível de textura para camadas mais espessas.

Na figura 36 a) observa-se que a camada de PZT apresentou somente os picos (1 1 1) em  $2\theta = 31,8^\circ$  e (2 2 2) em  $2\theta = 83,2^\circ$ , indicando boa orientação também para a camada de PZT conforme. Nas figuras 36 b), c) e d) observa-se que a camada de PZT começa a perder a orientação preferencial, evidenciado pela presença de outros picos como: (1 0 0) em  $2\theta = 22,3^\circ$ , (1 1 0) em  $2\theta = 31,8^\circ$ , (1 1 1) em  $2\theta = 38,9^\circ$ , (2 0 0) em  $2\theta = 45,6^\circ$ , (2 0 1) em  $2\theta = 51,1^\circ$  e (2 1 1) em  $2\theta = 56,3^\circ$ . Assim, é visto que o PZT gradativamente também perde sua textura devido ao crescimento da espessura da fase CFO. Este comportamento pode ser associado às mudanças estruturais da própria fase CFO, já que o incremento de espessura modifica sua própria textura.



**Figura 35** - Perfis de difração de raios-X para as amostras de a) CFO(20nm)/PZT(300nm), b) CFO(50nm)/PZT(300nm), c) CFO(100nm)/PZT(300nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm). As inserções nos gráficos são as medidas de “Rocking Curve” para os picos da fase PZT (1 1 1).

Com base nos perfis de difração de raios x, foi calculado os parâmetros de rede e propriedades estruturais das camadas PZT e CFO, sendo que os resultados podem ser consultados na tabela 7. Com os resultados calculados é possível observar que o “strain” sobre a fase PZT aumenta, em módulo, nos dois eixos (a=b e c) com o crescimento da espessura da camada de CFO em que a fase PZT foi crescida. Para a fase CFO é observado que o “strain” diminui, também em módulo, passando de um “strain” compressivo nas amostras CFO(20, 50 e 100 nm)/PZT(300nm), para um estado de “strain” tensional, amostra CFO(250nm)/PZT(300nm).

**Tabela 7 - Parâmetros de rede e propriedades estruturais calculados a partir do resultado das medidas de difração de raios-X (fora do plano) para a heteroestrutura CFO(20, 50, 100 e 250)/PZT(300nm).**

PZT (300 nm)						CFO	
CFO (nm)	a=b <sup>⊥</sup> (Å)	c <sup>⊥</sup> (Å)	ft <sup>⊥</sup>	s(a) <sup>⊥</sup> (%)	s(c) <sup>⊥</sup> (%)	a=b=c <sup>⊥</sup> (Å)	s (%) <sup>⊥</sup>
20	—□	—□	—□	—□	—□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□□
50	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□□
100	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□□
250	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□□□ □□

Na figura 37 é apresentado o difratograma da amostra de PZT(300nm)/CFO(20nm) feito por ângulo rasante (ângulo de incidência = 0,5°). Na imagem é possível ver vários picos, diferentemente da medida feita na geometria comum. Este fato indica que as camadas possuem orientação preferencial somente na direção fora do plano, tendo uma distribuição aleatória no plano do filme crescido. Este efeito ocorre devido ao próprio substrato (a camada de platina) não ser epitaxial e sim altamente orientada na direção [1 1 1] fora do plano, de modo que as camadas subsequentes seguem esta mesma configuração. Os picos de difração relativos aos planos cristalinos da camada de PZT de até 100 nm e suas respectivas posições são: (0 1 1) em 2Theta = 31,2°, (1 1 0) em 2Theta = 31,8°, (1 1 2) em 2Theta = 55,34°, (2 1 1) em 2Theta = 56,3°, (2 0 2) em 2Theta = 65,2°, (2 2 0) em 2Theta = 66,6°, (0 0 3) em 2Theta = 67,3. Com a indexação dos picos pode-se calcular as propriedades estruturais no plano, conforme mostrado na tabela 8 utilizando DRX por ângulo rasante, para as 4 amostras estudadas.

Com estes resultados pode-se concluir que o parâmetro de rede a do PZT diminui com o crescimento da espessura de CFO, enquanto o parâmetro c sofre pouca

variação, aproximadamente 0,1%. Esse resultado não é observado para a amostra CFO(250nm)/PZT(300nm) que apresentou uma variação de aproximadamente 1,4%.

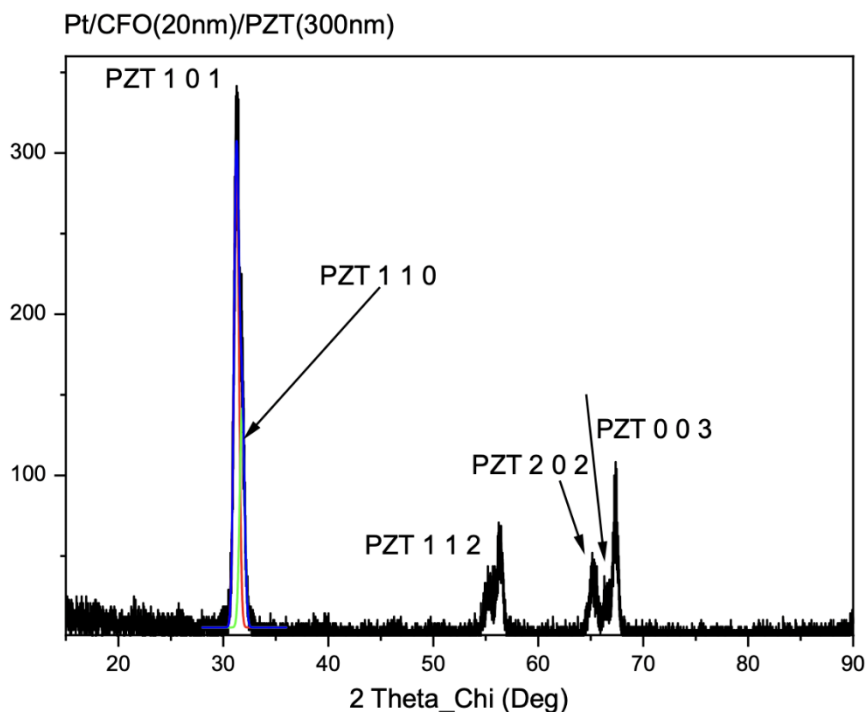


Figura 36 - Perfil de difração de raios-X da amostra de CFO(20nm)/PZT(300nm) medido por ângulo rasante.

Tabela 8 - Parâmetros de rede e propriedades estruturais calculados a partir do resultado das medidas de difração de raios-X (no plano) para a heteroestrutura CFO(20, 50, 100 e 250)/PZT(300nm).

CFO (nm)	PZT (300 nm)				
	a=b(Å)	c(Å)	ft <sup>a</sup>	s(a) (%)	s(c) (%)
20					
50					
100					
250					

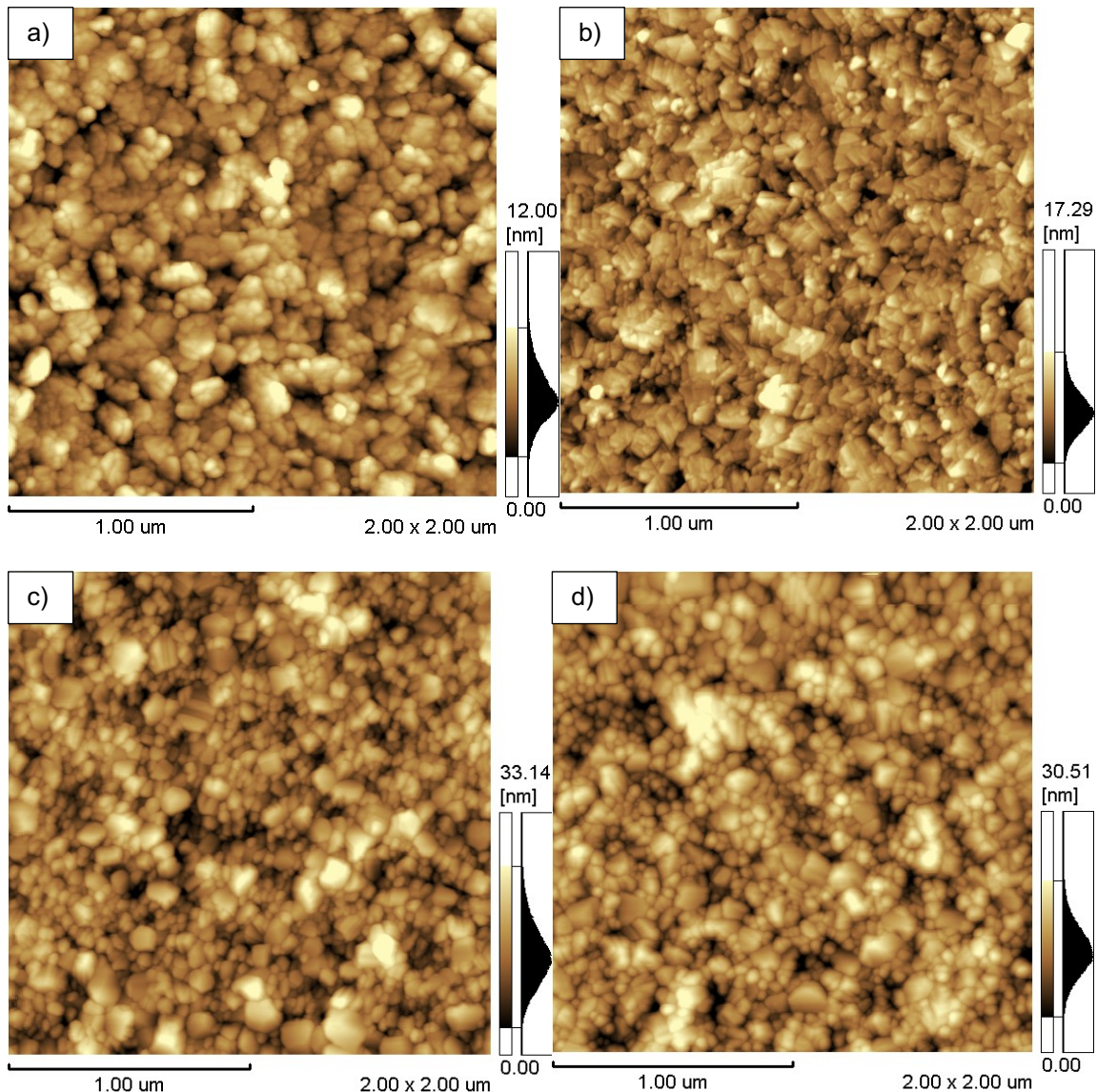
Na figura 38 são apresentadas as imagens de topografia obtidas por AFM da camada de CFO com espessura de 20 nm (figura 38 a)), 50 nm (figura 38 b)), 100 nm (figura 38 c)) e 250 nm (figura 38 d)). Na figura 38 a) observa-se grãos com formato

circulares e uniformemente distribuídos ao longo do filme, com tamanho médio de grãos calculado de  $60 \pm 10$  e rugosidade de 2,1 nm, apresentando rugosidade semelhante à da camada de platina.

A figura 38 b) mostra a imagem de topografia da superfície da camada de 50 nm de CFO. Nela observa-se grãos de formatos mais planos e contendo arestas homogeneamente distribuídos, tendo o tamanho médio de grãos de  $80 \pm 10$  nm e rugosidade média de 2,9 nm, também seguindo a mesma rugosidade da camada de platina. Esta amostra não possui defeitos microestruturais como rachaduras e poros.

Na figura 38 c) é apresentado a imagem da superfície da camada de 100 nm de CFO, pode-se observar dois tipos de grãos diferentes, um formado por grãos menores e de formato circular com diâmetro inferior a 50 nm e os grãos maiores com tamanho médio de  $111 \pm 9$  nm tendo formatos variados, sendo estes distribuídos heterogeneamente ao longo do filme, tendo uma rugosidade média de 5,0 nm.

Na figura 38 d) observa-se a superfície da camada de 250 nm de CFO apresentando uma distribuição de grãos assemelhando-se ao apresentado pela camada de 100 nm, indicando que para filmes mais espessos esse tipo de grãos se torna padrão. O tamanho médio de grãos calculado foi de  $107 \pm 10$  nm e a rugosidade de 4,5 nm.



**Figura 37 -** Imagens de topografia feitas por microscopia de força atômica para as amostras da superfície da camada de CFO das amostras a) CFO(20nm)/PZT(300nm), b) CFO(50nm)/PZT(300nm), c) CFO(100nm)/PZT(300nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).

Na figura 39 é apresentado as curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico externo aplicado das camadas de PZT com 300 nm crescido sobre camada de CFO de 20 nm (figura 39 a)), 50 nm (figura 39 b)), 100 nm (figura 39 c)) e 300 nm (figura 39 d)). Essa medida foi realizada aplicando uma tensão de 10 V e frequência de 30 Hz. É possível observar que todas as amostras apresentam a curva de histerese característica de sistemas ferroelétricos. Na figura 39 b), observa-se que

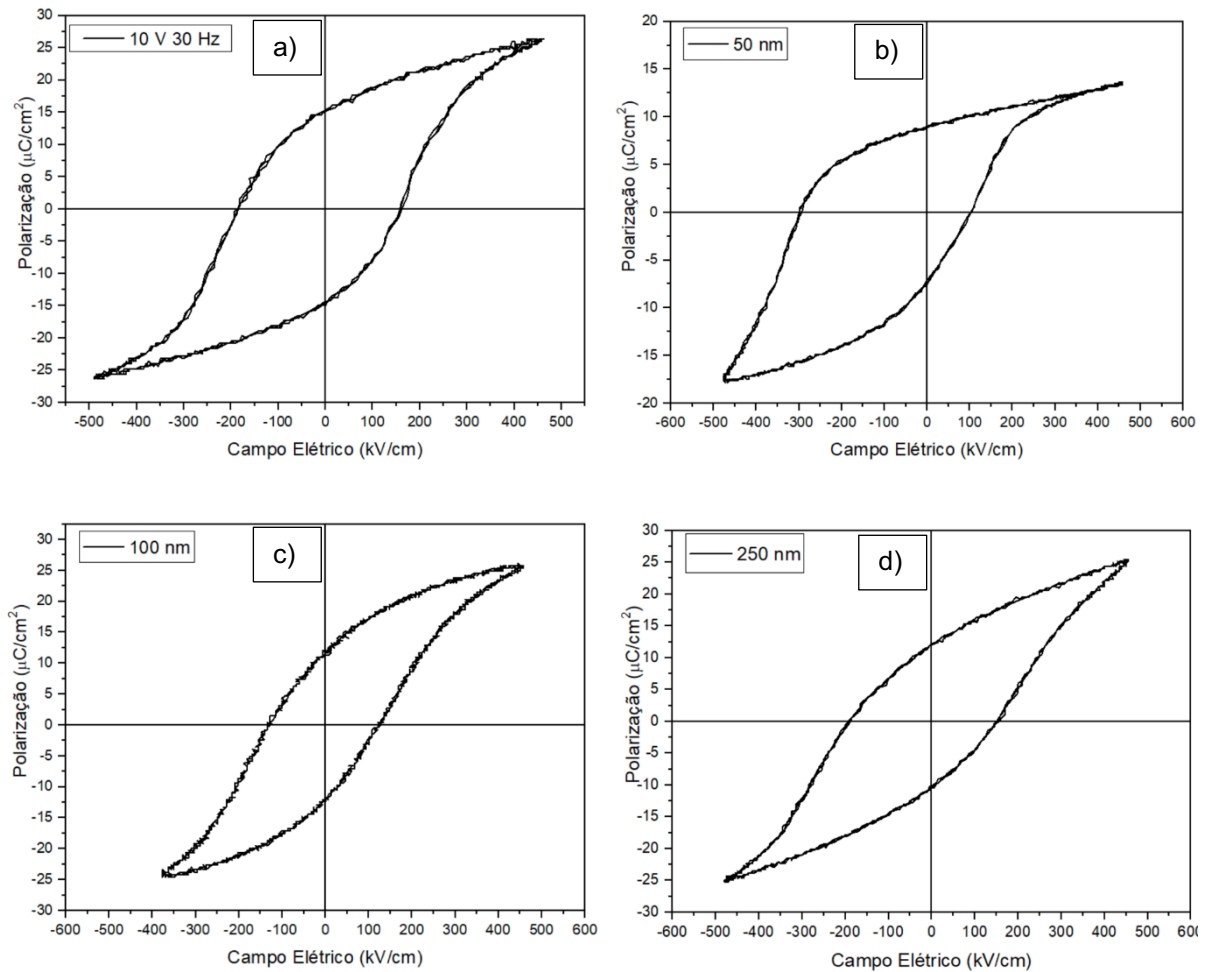
a curva está deslocada na direção do campo negativo, mostrando a possível presença de um campo elétrico positivo retido na amostra o que facilita o chaveamento dos domínios ferroelétricos no sentido positivo e dificultando o chaveamento no sentido oposto do campo. O campo elétrico retido calculado foi de  $-90,5$  kV/cm. Este comportamento foi reportado por R. Desfeux et al. e pode ser relacionado a diferença de material que constituem os eletrodos inferior e superior e o tratamento térmico que cada um foi submetido, como relatado pelos autores[60].

Os parâmetros de campo coercitivo ( $E_c$ ), polarização remanescente ( $P_r$ ) e polarização de saturação ( $P_s$ ) para as heteroestruturas de CFO/PZT em função da espessura da camada de CFO estão apresentadas na tabela 9.

**Tabela 9 - Propriedades ferroelétricas em função da espessura da camada de PZT calculadas a partir das curvas de histerese.**

CFO (nm)	$P_r$	$P_s$	$E_c$
□□□	□□□□□□□□	□□□□□	□□□□□□
□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□
□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□
□□□□	□□□□□□□□	□□□□□	□□□□□□

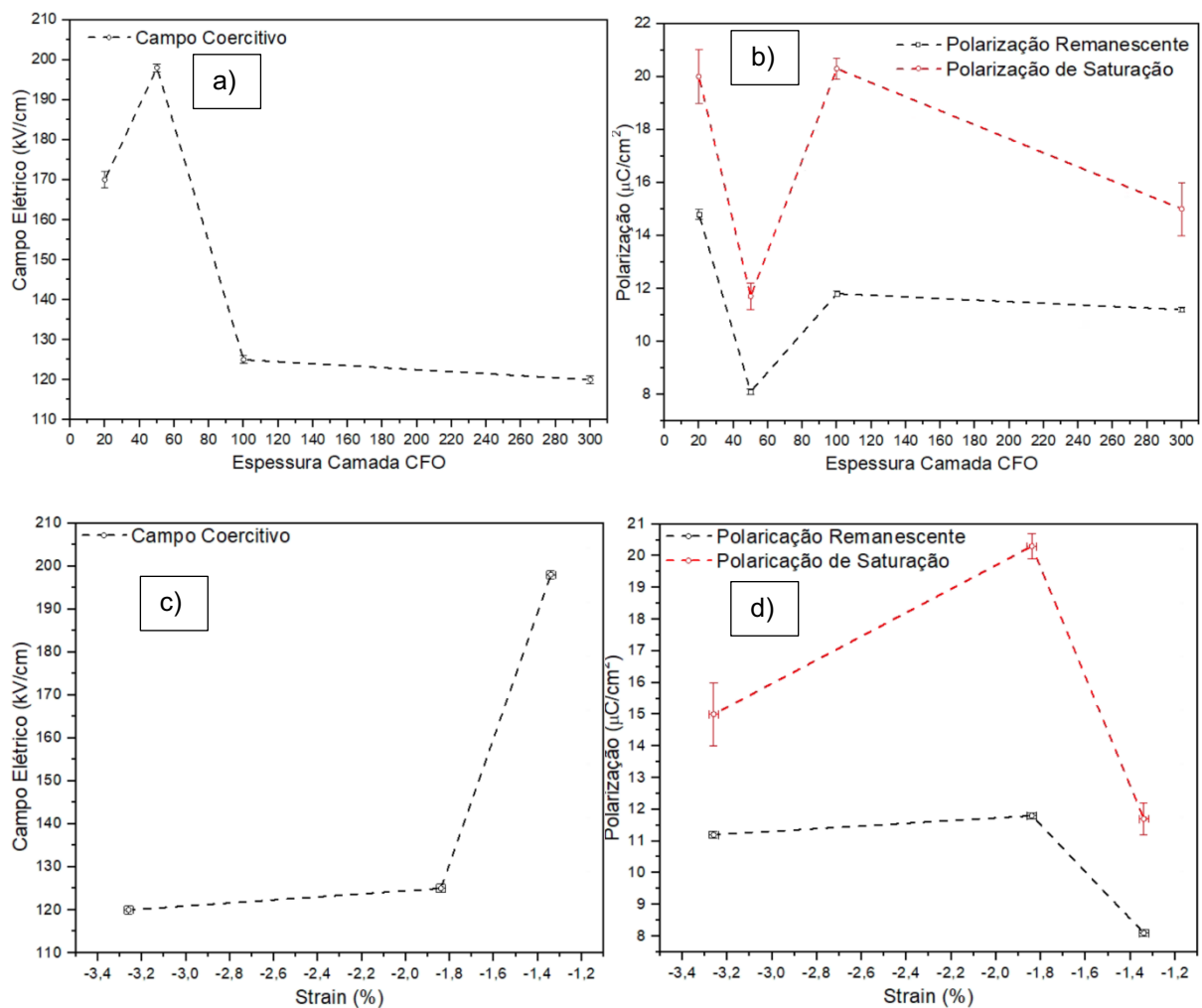




**Figura 38 - Histerese ferroelétrica medidas para o PZT com 300 nm crescendo sobre camada de CFO com espessura de a) 20 nm, b) 50 nm, c) 100 nm e d) 250 nm.**

Observa-se que o crescimento da espessura do CFO está desfavorece as propriedades de chaveamento ferroelétrico, sendo visto a diminuição gradual do campo coercitivo e das polarizações remanescente e de saturação com o crescimento da camada de CFO. Neste caso, dado que a fase PZT possui mesma espessura, efeitos de modificações na dinâmica de chaveamento ferroelétrico do sistema devem ser associado às mudanças no “*strain*” residual devido a mudanças estruturais da fase CFO. Na figura 39 c) e d), observa-se que a diminuição do estado de “*strain*” compressivo no eixo cristalográfico c, aumenta os valores de campo coercitivo, e diminuem os valores de polarização de saturação e remanescente. Este fato deve ser

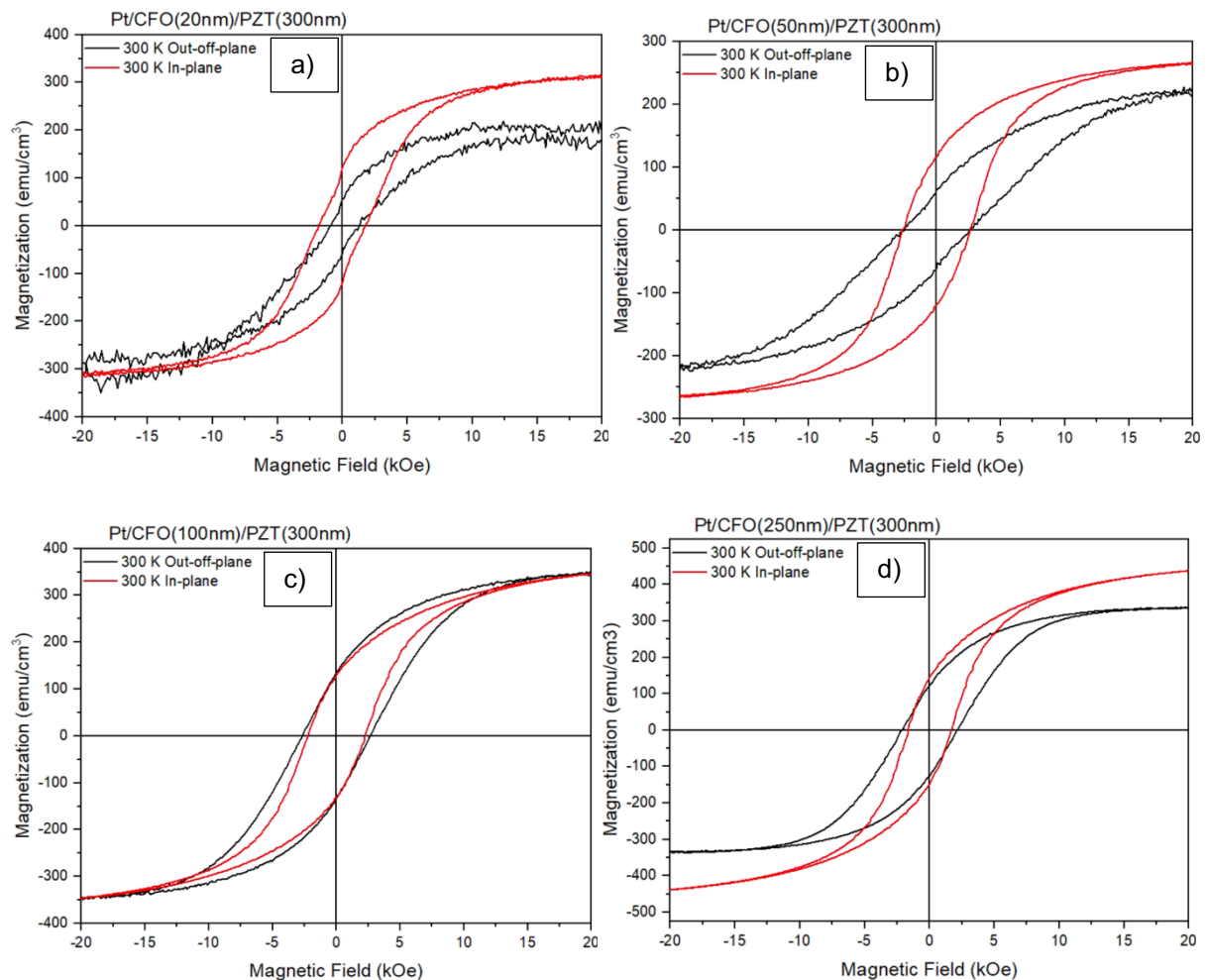
associado à presença de um estresse mecânico gerado pelo “*strain*”. No trabalho de D. Zhou et al. os pesquisadores reportam que com o aumento do pré-estresse compressivo, em cerâmicas de PZT, a polarização de saturação diminui, os pesquisadores associaram esse efeito devido ao estresse compressivo estar impedindo o alinhamento completo dos domínios ferroelétricos e a indução de uma despolarização mecânica na amostra[61], o que pode estar ocorrendo nos materiais investigados neste trabalho.



**Figura 39 - a) Campo elétrico coercitivo e b) polarização elétrica do PZT de 300 nm em função da espessura da camada de CFO. c) Campo elétrico coercitivo e d) polarização elétrica do PZT de 300 nm em função do “*strain*” no eixo c.**

Na figura 41 pode-se observar as curvas de magnetização em função do campo magnético das heteroestruturas de PZT/CFO, que evidencia a presença do ordenamento ferromagnético para as amostras. Na figura 41 a) está apresentado as curvas medidas na amostra CFO(20nm)/PZT(300nm). Observa-se que na direção paralela ao plano, a amostra possui magnetização de saturação maior que a curva levantada na direção fora do plano. Apesar de a curva de histerese medida na direção fora do plano apresentar sinal ruidoso, é possível observar que essa curva possui um formato mais “esticado”, evidenciando a influência do “*strain*”[21], [26], já que esta amostra apresentou o maior valor calculado do mesmo. A figura 41 b) apresenta as respostas de magnetização da amostra de CFO(50nm)/PZT(300nm). Observa-se este sistema apresenta maior magnetização de saturação na direção no plano que fora do plano. Essa amostra, assim como a anterior, também experimenta um valor elevado do “*strain*” compressivo, cerca de 0,26%, quando comparado com as outras amostras. Este efeito também fica evidente sua influência sobre a curva de magnetização fora do plano. A figura 41 c) apresenta a curva de histerese ferromagnética da amostra CFO(100nm)/PZT(300nm). Nesta amostra é observado que a saturação da magnetização ocorre no mesmo ponto para as duas direções de medida, indicando que a movimentação dos domínios ferromagnéticos possui a mesma liberdade de chaveamento em ambas as direções. Na figura 41 d) está apresentado a curva de histerese ferromagnética da amostra CFO(250nm)/PZT(300nm). Assim como as heteroestruturas de 20nm e 50nm da fase CFO, esta heteroestrutura também apresentou o retorno de influências de “*strain*” compressivo sobre a dinâmica de chaveamento ferromagnético. Vale ressaltar que estas características são condizentes com o que foi mensurado por meio de análise dos perfis de DRX. Neste caso, observou-se que para amostras com espessura inferior a 100 nm experimentam

uma diminuição, em módulo, “*strain*” compressivo e para espessura acima de 100 nm o “*strain*” passa a ser tensional (tabela 7).



**Figura 40 - Medida da magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os filmes a) CFO(20nm)/PZT(300nm), b) CFO(50nm)/PZT(300nm), c) CFO(100nm)/PZT(300nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Através do estudo das curvas de magnetização em função do campo magnético, apresentado nas figuras 41, foi possível calcular os valores das propriedades ferromagnéticas, estes estão apresentados na tabela 10.

**Tabela 10 - Propriedade Ferromagnéticas calculados a partir das curvas de histerese ferromagnéticas em função do crescimento da espessura da camada de CFO.**

No Plano					
CFO (nm)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	M <sub>S</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	S	K <sub>u</sub> (10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )
□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□ <sup>□</sup>
□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
Fora Do Plano					
CFO (nm)	H <sub>c</sub> (Oe)□	M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )□	M <sub>S</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )□	S□	K <sub>u</sub> (10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )
□□□	□□□□□□□	□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
□□□	□□□□□□□	□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□

Utilizando os resultados apresentados nas tabelas 7 e 10, foi possível correlacionar as propriedades ferromagnéticas e estruturais para determinar a influência da estrutura da ferrita sobre suas propriedades magnéticas. Esse estudo é apresentado na figura 42. Observa-se que as propriedades magnéticas sofrem forte influência da espessura da camada de CFO, tendo suas propriedades favorecidas com o aumento da espessura dessa camada, e o mesmo efeito ocorre quando comparado com o efeito do “*strain*” sobre essa camada. Nota-se ainda que para todas as amostras o eixo de fácil magnetização está na direção do plano do substrato.

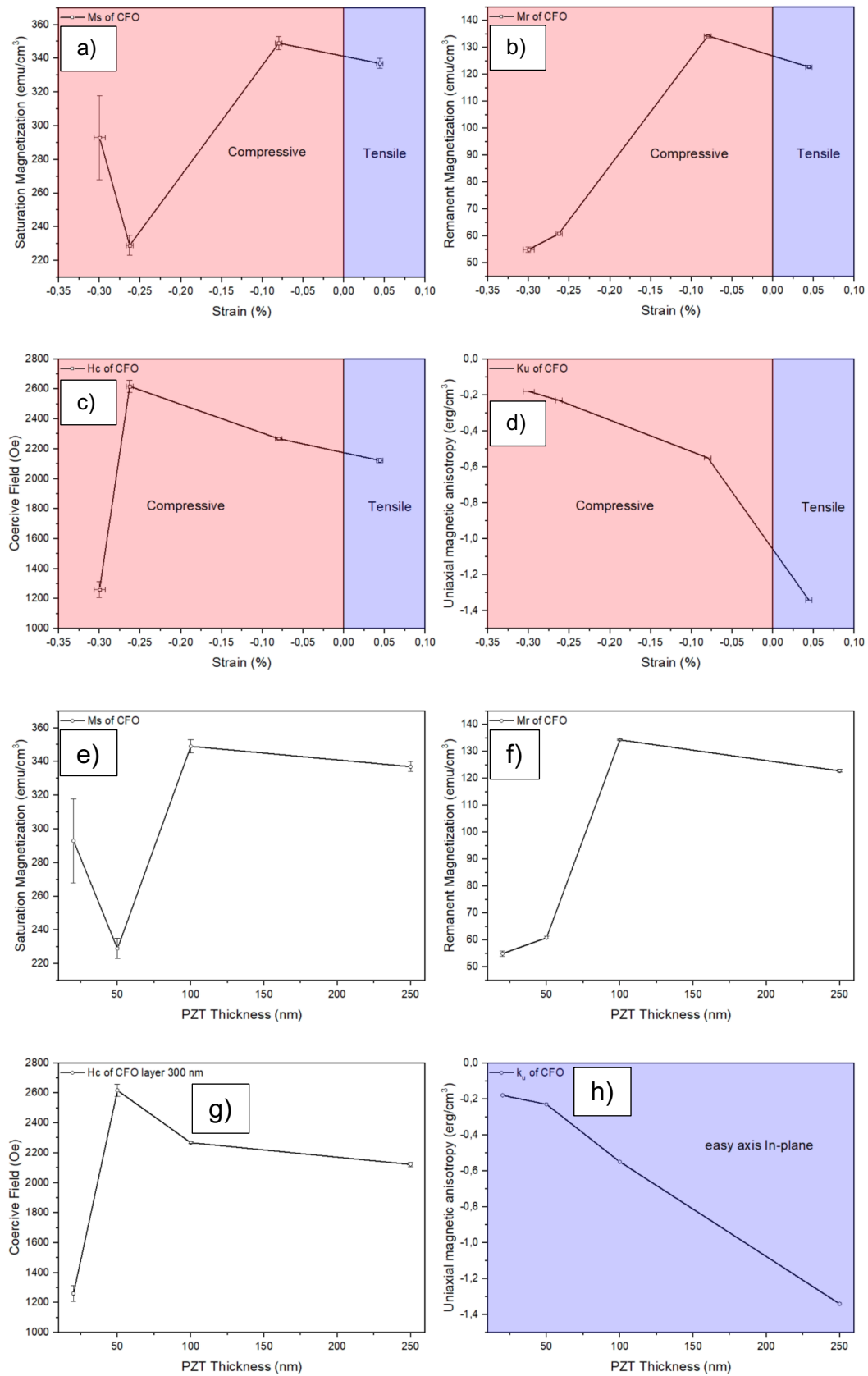
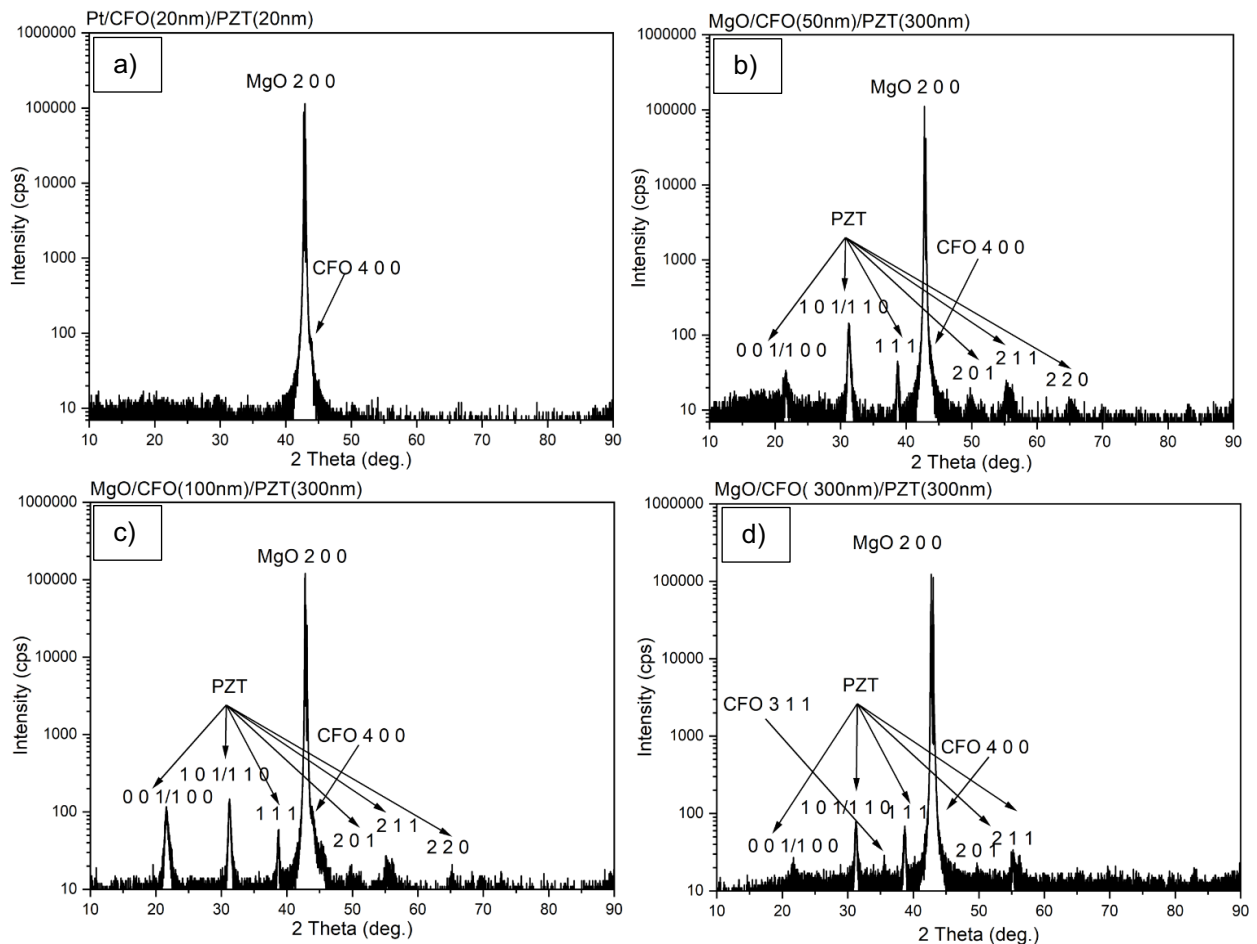


Figura 41 - Propriedades magnéticas em função do “strain” e da espessura da camada de PZT. a) Ms vs “strain”, b) Mr vs “strain”, c) Hc vs “strain”, d) Ku vs “strain”, e) Ms vs espessura, f) Mr vs espessura, g) Hc vs espessura e h) Ku vs espessura.

### 4.3 INFLUÊNCIA DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS E FERROICAS DE FILMES FINOS EPTAXIAIS DE CFO/PZT

A figura 43 mostra a medida de DRX do filme de PZT de 20 nm de espessura crescido sobre camada de CFO de 20 nm (figura 18 a)) e dos filmes de PZT de 300 nm de espessura crescido sobre camada de CFO de 50, 100 e 250 nm de espessura (figura 18 b), c) e d), respectivamente). Na figura 18 a), não é possível observar a presença de picos relacionados aos planos cristalográficos do PZT, isso pode ocorrer devido ao pequeno volume de material, aprox. 50 unidades de célula unitária, fazendo com que a intensidade do feixe difratado seja mascarada pelo ruído inerente ao equipamento. No entanto, é observado a presença de um ombro no pico principal referente ao MgO (2 0 0), este ombro é a convolução com o pico CFO (4 0 0), essa proximidade entre os picos acontece devido ao parâmetro de rede CFO ser aproximadamente o dobro do MgO[25], [38], [62]. Na figura 43 b), c) e d), onde a camada PZT é mais espessa (300 nm), a natureza policristalina da camada de PZT é evidenciado devido à presença de vários picos, enquanto a camada CFO tem uma orientação preferencial na direção [4 0 0], seguindo a mesma orientação do substrato, na figura 43 d) observou-se a presença do pico CFO (1 1 3), mostrando que para espessuras acima de 250 nm esta camada começa a perder a sua orientação preferencial. A camada PZT, mesmo sendo policristalina, pode apresentar algum nível de textura[63], para verificar essa hipótese, foram feitas “Rocking Curve” (RC) para as direções possíveis, os resultados estão apresentados na figura 43.



**Figura 42 - Perfis de difração de raios-X das heteroestruturas de a) CFO(20nm)/PZT(20nm), b) CFO(50nm)/PZT(300nm), c) CFO(100nm)/PZT(300nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm) crescidas sobre substrato de MgO.**

A figura 44 a) mostra o RC para o pico (2 0 0) do substrato de MgO, utilizado como referência para as medidas das camadas, com um valor de FWHM = 0,074 típico para materiais monocristalinos. Na figura 44 b) e apresentado uma figura de RC do pico (4 0 0) da camada CFO de 100 nm, onde observou-se que o FWHM é de aproximadamente 3,5. Este resultado foi similar independente da espessura da fase CFO. Este valor é cerca de 50 vezes maior que o RC de MgO, sendo que esta característica se deve ao sistema de filme fino apresentar picos mais amplos quando comparado ao sistema monocristalino[25]. Para se verificar possível crescimento epitaxial, foram feitas “Pole Figures”, sendo que os resultados estão apresentados na



figura 46. Para a camada PZT, foram feitos RC para os diferentes planos cristalográficos, com exceção da direção [0 0 1]. Neste caso, a intensidade medida manteve-se constante, demonstrando uma distribuição cristalográfica aleatória. No entanto, para a referida direção ([0 0 1]), a camada PZT apresentou um nível de textura com a FWHM  $\approx 5,5$ , independente da espessura da camada CFO onde a PZT foi crescida. A partir desses resultados, foi possível calcular os parâmetros estruturais das amostras, os valores são apresentados na tabela 11.

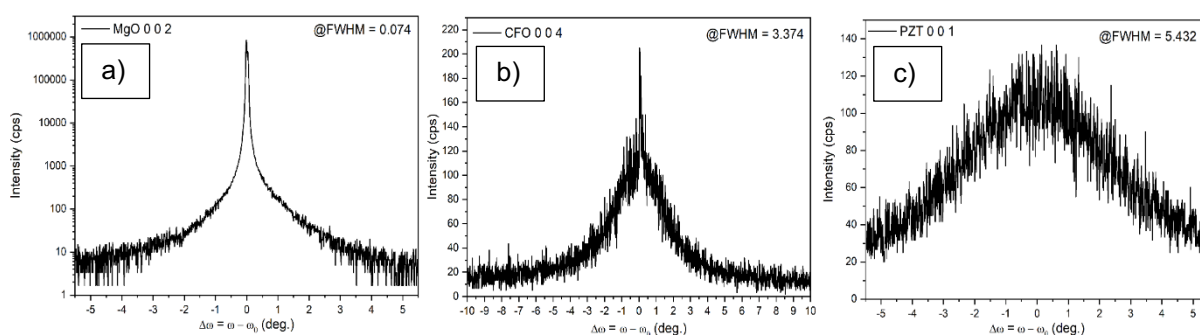
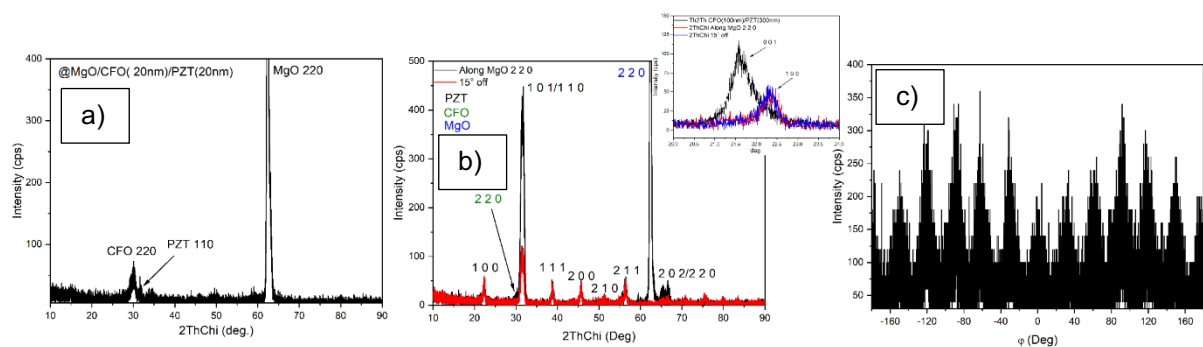


Figura 43 - Rocking Curve dos picos de difração a) MgO (0 0 2), b) CFO (0 0 4) e c) PZT (0 0 1).

Tabela 11 - Parâmetro de rede e propriedades estruturais calculados a partir dos resultados das medidas de difração de raios-X (fora do plano) para as heteroestruturas de CFO(20nm)/PZT(20nm), CFO(50nm)/PZT(300nm), CFO(100nm)/PZT(300nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm).

CFO (nm)	PZT (300nm)					CFO	
	a=b <sup>⊥</sup> (Å)	c <sup>⊥</sup> (Å)	ft <sup>⊥</sup>	s(a) <sup>⊥</sup> (%)	s(c) <sup>⊥</sup> (%)	a=b=c <sup>⊥</sup> (Å)	s (%) <sup>⊥</sup>
20	□	□	□	□	□	□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□ □□□
50	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□ □□	—□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□ □□□
100	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□ □□	—□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□ □□□
250	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	□□□□□□ □□	—□□□□□□□□ □□□	□□□□□□□□ □□□	—□□□□□□□□ □□□

Os resultados discutidos até o momento foram obtidos com medidas fora do plano (Th2Th). Para a melhor compreensão das propriedades estruturais dos filmes, também foram feitas medidas 2ThChi (no plano) em ângulo rasante (GID), sendo que os resultados são mostrados na figura 45.



**Figura 44 - Perfil de difração de raios-X medido por geometria de ângulo rasante para as amostras a) CFO(20nm)/PZT(20nm) e b) CFO(100nm)/PZT(300nm). c) Medida de varredura em torno do ângulo phi do pico de PZT (0 1 1) da amostra CFO(100nm)/PZT(300nm).**

Na figura 45 a) é apresentado o resultado obtido da medida 2ThChi ao longo da direção [2 2 0] usando como referência o MgO ( $2\theta=62,3^\circ$ ) para o filme de 20 nm de PZT sobre 20 nm de CFO. Nessa medida nota-se a presença do pico (1 1 0) do PZT, evidenciando a formação da fase ferroelétrica esperada, não observado na caracterização convencional (Th2Th). Além do PZT, também está evidente somente o pico do CFO (2 2 0), sendo que este resultado se mostrou reprodutivo para todas as espessuras do CFO (como evidência para a espessura de 100 nm de CFO na figura 20 b)). Este fato é um forte indício do crescimento epitaxial da fase CFO, esperado para o CFO crescido sobre substrato de MgO, conforme descrito na literatura nos trabalhos de Dhakal et al.[25], [64] e nos trabalhos de Ortega et al.[30], [57], [65].

Outro resultado de interesse está representado na figura 45 b) para o filme de 100 nm de CFO e 300 nm de PZT, sendo reprodutivo para os demais filmes. Esta medida também foi feita usando como referência a direção [2 2 0] do MgO e outra

medida em  $2\theta=77,3^\circ$  ( $15^\circ$  fora da referência). Pode-se observar que o PZT é policristalino devido a presença dos vários picos, evidenciando uma distribuição aleatória dos cristalitos[52], [53]. Porém, observando o pico (1 0 1/1 1 0) e comparando as duas curvas ( $[2\ 2\ 0]$  e  $15^\circ$  "off"), tem-se um decréscimo da intensidade do feixe refratado da medida  $15^\circ$  "off", o que indica uma preferência na orientação de crescimento do filme (textura), dado que, para uma distribuição aleatória da orientação dos cristalitos a intensidade de refração dos mesmos é constante para qualquer ângulo de referência[41]. Este efeito fica evidenciado na varredura do ângulo  $\varphi$  em torno do pico (1 0 1) ( $2\theta_{\text{Chi}}=31,555^\circ$ ). Observa-se periodicidade dos picos de máxima intensidade de refração. Comparando também as medidas no plano (figura 43) e fora do plano (figura 45), verifica-se que o pico (1 0 0) só está presente na medida feita no plano enquanto o pico (0 0 1) é detectado na medida fora do plano. Tal fato indica que o crescimento dos tetraedros (cela unitária do PZT) foi feita na direção do eixo c ("em pé"). Com isso conclui-se que o filme de PZT crescido sobre camada de até 250 nm de CFO apresentou textura, tendo uma fase com preferência de crescimento na direção  $[1\ 0\ 1]$  e outra fase com crescimento na direção do eixo c ( $[0\ 0\ 1]$ ) e aleatoriamente distribuído no plano. Com essas medidas também foi possível calcular os parâmetros de rede e propriedades estruturais no plano, os resultados estão apresentados na tabela 12.

**Tabela 12 - Parâmetro de rede e propriedades estruturais calculados a partir dos resultados das medidas de difração de raios-X (no plano) para as heteroestruturas de CFO(20nm)/PZT(20nm), CFO(50nm)/PZT(300nm), CFO(100nm)/PZT(300nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm).**

CFO (nm)	PZT					CFO	
	a=b(Å)	c(Å)	ft(°)	s(a)(%)	s(c)(%)	a=b=c(Å)	s(%)
20	□	□	□	□	□	□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□ □□□□
50	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□□
100	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□□
250	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□□	□□□□□□□□□□ □□	□□□□□□□□□□ □□□□

Para verificar se as camadas de CFO tiveram um crescimento epitaxial foram feitas para alguns planos cristalográficos do CFO sendo eles:

Plano (1 1 1), 2Theta=18,333°;

Plano (2 2 0), 2Theta=30,158°;

Plano (4 2 2), 2Theta=53,564°.

Esses planos foram deliberadamente escolhidos para não ter uma sobreposição com outros planos cristalográficos da camada de PZT nem do substrato.

Na figura 46 é apresentado as figuras de polo do plano (2 2 0) tendo o plano central sendo (1 0 0) da camada de CFO para as diferentes espessuras. Fica evidente o crescimento epitaxial com orientação na direção [1 0 0] para todas as amostras com espessuras de até 250 nm, já que é observado somente os pontos com intensidade de difração dos planos cristalográficos referentes a direção da geometria da medida (direção [2 2 0]). Observa-se também a perda de orientação para amostra de espessura de 250 nm, como ficou demonstrado na figura 43 d).

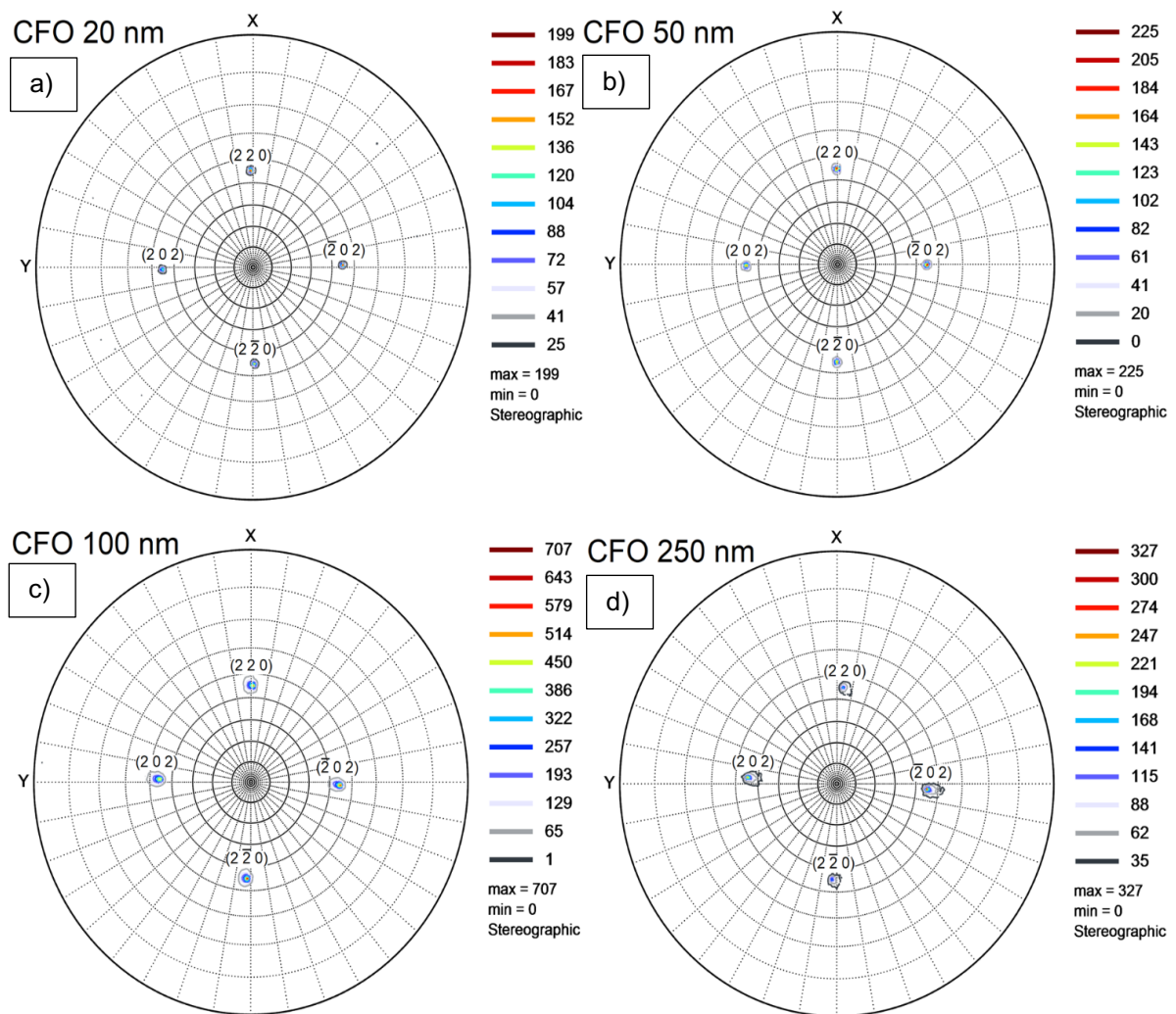
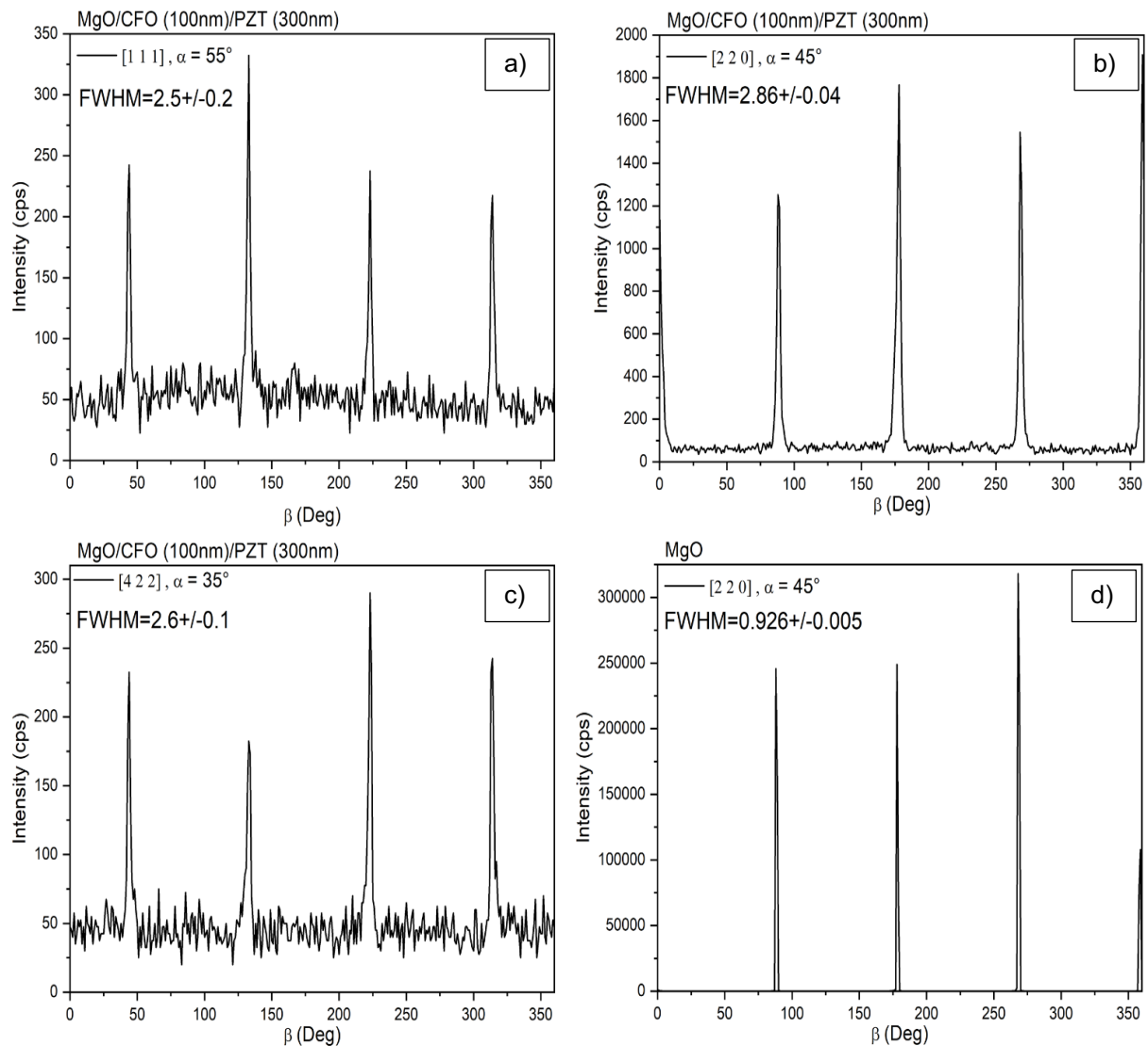


Figura 45 - Figura de polo do plano (2 2 0) para a camada de CFO com a) 20 nm, b) 50nm, c) 100nm e d) 250 nm.

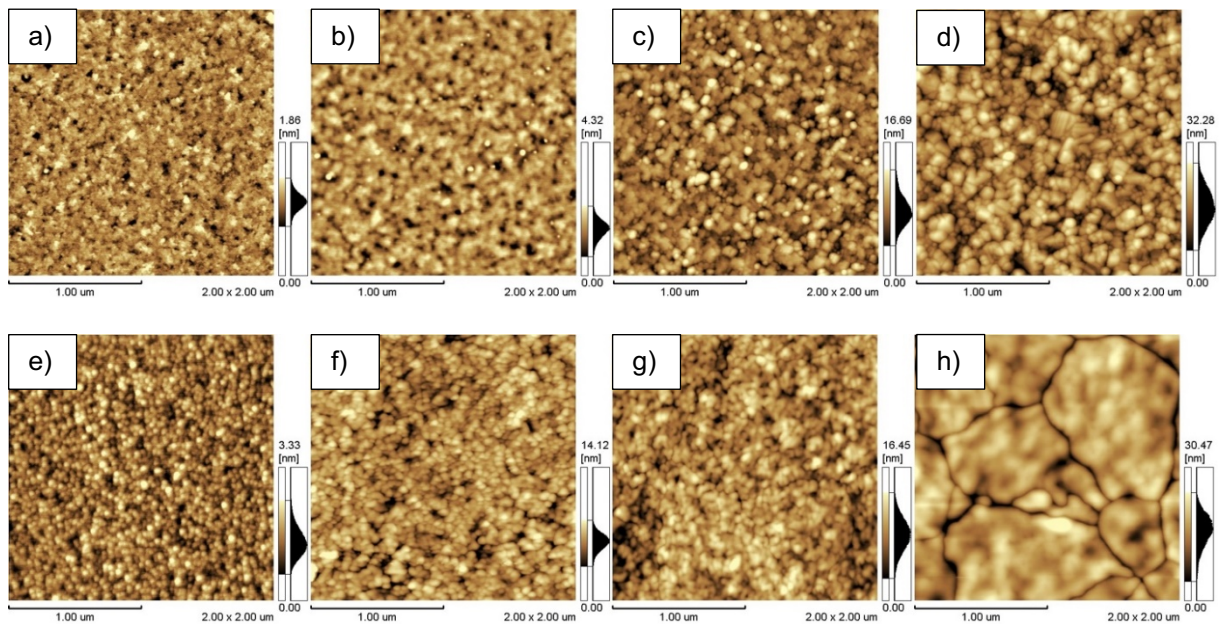
Na figura 47 é apresentado os picos de intensidade de difração em relação ao ângulo  $\beta$  da camada de 100 nm de CFO para as diferentes direções de medida ([1 1 1], [2 2 0] e [4 2 2]). Medindo a largura de meia altura (FWHM) dos picos de difração foi possível determinar que eles são cerca de 3 vezes o valor medido para o substrato MgO. Levando em conta o fator de forma dos filmes finos que alarga os picos de difração, quando comparados com monocristais, pode-se concluir, com esse resultado, que as camadas de CFO apresentam alto grau de epitaxia[25], [66].



**Figura 46 - Medida do angulo  $\beta$  das figuras de polo da camada de CFO com a) 20 nm, b) 50 nm c) 100 nm e d) 250 nm de espessura.**

Na figura 48 é apresentado as imagens da superfície das camadas de CFO e PZT obtidas utilizando a técnica de AFM. Observa-se na figura a) e b) (camada de CFO com 20 e 50 nm de espessura, respectivamente) a presença de poros com diâmetro médio de aproximadamente 20 nm, e nas camadas mais espessas (figura c) e d)) esses defeitos microestruturais não estão presentes. Nas figuras 48 e), f), g) e h) a camada de PZT apresentou boa qualidade microestrutural sem a presença de defeitos como poros. Nas figuras 48 f), g) e h) que apresentam a superfície da camada de 300 nm de PZT crescido sobre a camada de CFO de 50, 100 e 250 nm de

espessura, respectivamente, verifica-se a evolução da microestrutura partindo de uma microestrutura de grãos aglomerados (figura 48 f) e g)) para uma microestrutura com contorno de grão muito bem definidos (figura 48 h)). Com essas imagens também foi possível calcular parâmetros como, tamanho médio de grãos e rugosidade, sendo que os resultados estão apresentados na tabela 13.



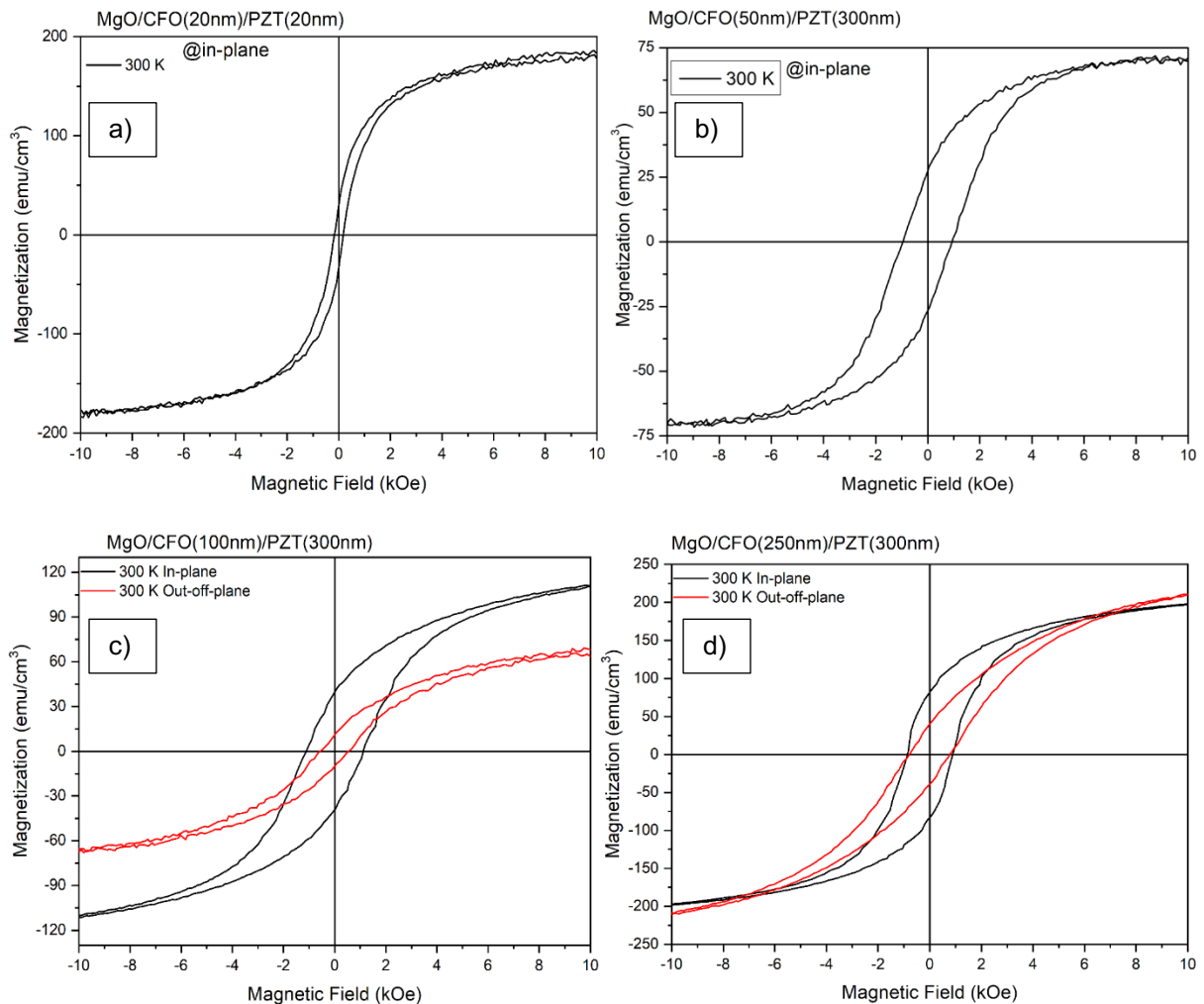
**Figura 47 -** Imagens de topografia feitas por microscopia de força atômica para as amostras da superfície da camada de CFO de espessura a) CFO(20nm), b) CFO(50nm), c) CFO(100nm) e d) CFO(250nm) e da superfície da camada de PZT das amostras e) CFO(20nm)/PZT(300nm), f) CFO(50nm)/PZT(300nm) e g) CFO(100nm)/PZT(300nm) e h) CFO(250nm)/PZT(300nm).

**Tabela 13 - Propriedades microestruturais calculados através das imagens de AFM das amostra crescidas sobre substrato de MgO.**

	CFO				PZT			
Espessura (nm)	□□□□	□□□□	□□□□□	□□□□□	□□□□	□□□□□	□□□□□	□□□□□
Rugosidade (nm)	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□
Tamanho médio de grãos (nm)	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□	□□□□□	—□	□□□□□□□□	□□□□□□□□

O estudo das propriedades ferromagnéticas dos filmes foi realizado pela análise das medidas de magnetização em função do campo magnético externo na direção do plano, para as amostras CFO(20nm)/PZT(20nm), CFO(50nm)/PZT(300nm), CFO(100nm)/PZT(300nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm) e na direção fora do plano para as amostras CFO(100nm)/PZT(300nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm), utilizando um PPMS-VSM da Quantum Design e estão apresentados na figura 49.





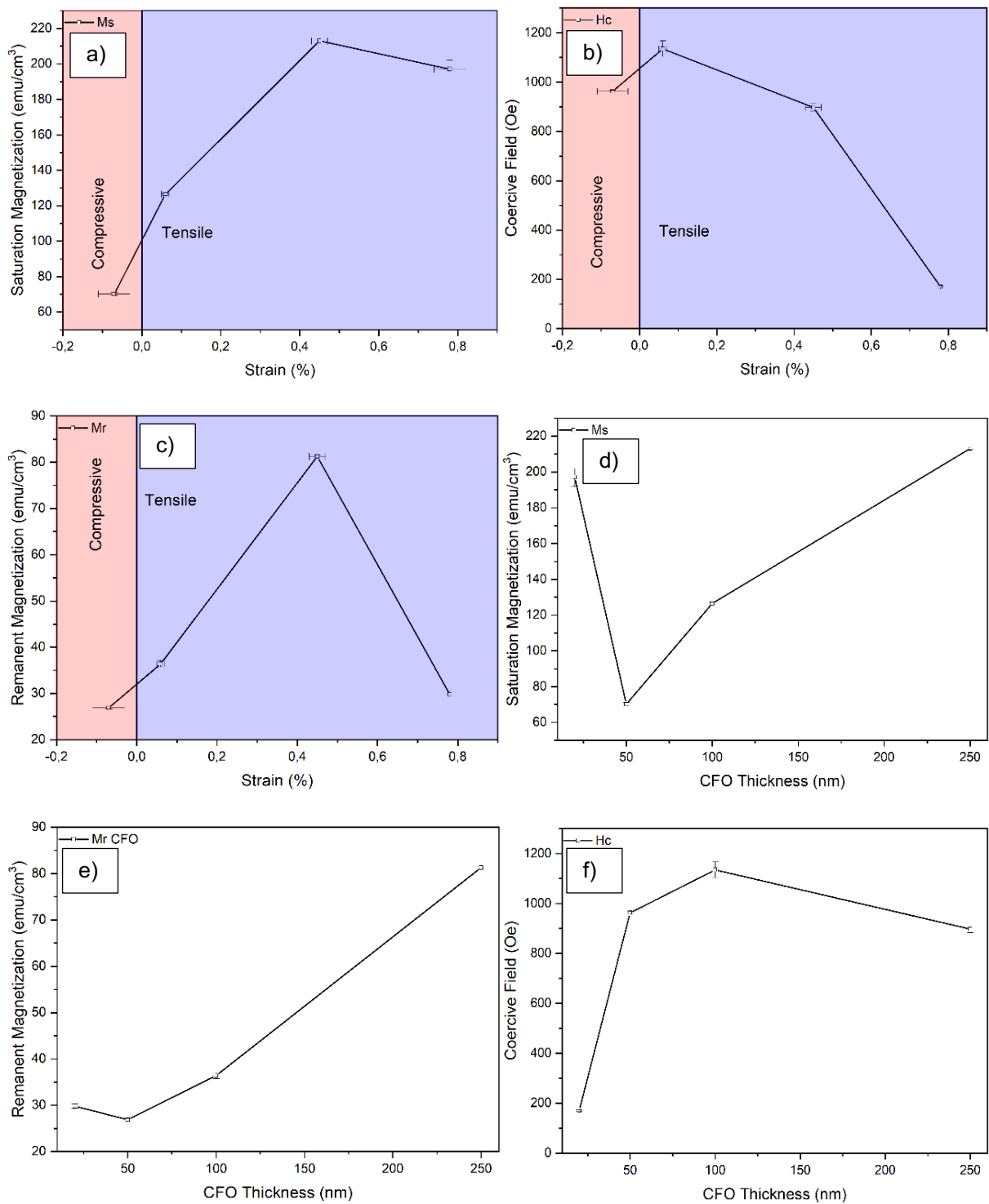
**Figura 48 - Medida da magnetização em função do campo magnético externo aplicado para os filmes a) CFO(20nm)/PZT(20nm), b) CFO(50nm)/PZT(300nm), c) CFO(100nm)/PZT(300nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Na figura 49 pode-se observar as curvas típicas de histerese ferromagnética comprovando que todos os filmes de fato formaram a fase esperada. Devido à falta de resolução do equipamento, nas figuras 49 a) e b), não foi possível detectar sinal de magnetização fora do plano, porém, ainda é possível comparar as curvas e verificar a evolução do campo coercitivo em função da espessura, que pode estar relacionado com o aumento da largura dos domínios ferromagnéticos[21]. Através dessas curvas foi possível calcular os valores das propriedades ferromagnéticas e estes estão apresentados na tabela 14.

**Tabela 14 - Propriedade Ferromagnéticas calculados a partir das curvas de histerese ferromagnéticas em função do crescimento da espessura da camada de CFO.**

No plano					
CFO (nm)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	M <sub>S</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	S	K <sub>u</sub> (10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )
□□□	□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	□
□□□	□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□□□	□
□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□□□
□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□□□□
Fora do plano					
CFO (nm)	H <sub>c</sub> (Oe)□	M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )□	M <sub>S</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )□	S□	K <sub>u</sub> (10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )
□□□□	□□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□	□□□□□□□□□□	-□□□□□
□□□□	□□□□□	□□□□□□□□	□□□□□	□□□□□□□□□□	□□□□□

Utilizando os resultados obtidos a partir do estudo das propriedades estruturais, foi possível correlacionar com as propriedades ferromagnéticas e determinar a influência da estrutura da ferrita com suas propriedades magnéticas. Na figura 50 observa-se que a magnetização de saturação está sendo favorecida com o aumento do “*strain*”. Contudo, a magnetização remanescente parece não descrever um padrão em função dessa grandeza, sofrendo uma influência maior em função do crescimento da espessura da fase ferromagnética como apresentado na figura 50 e).



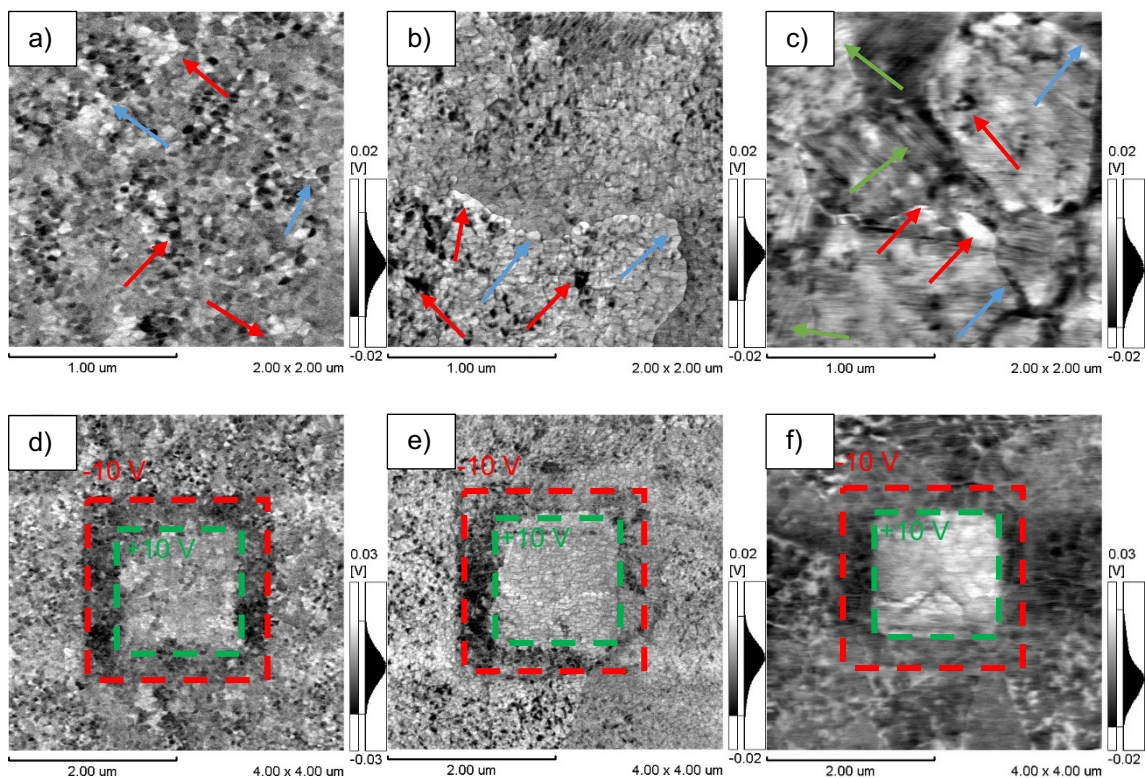
**Figura 49 - Propriedades magnéticas em função das propriedades estruturais.**

Para verificar se o PZT apresenta propriedades ferroelétricas foram feitas algumas imagens de PFM e os resultados estão apresentados na figura 51. Com as imagens de PFM é possível observar o contraste entre os contornos de grão,

indicados pelas setas em azul, desta forma observa-se que os grãos são as estruturas maiores que se formam através do aglomerado de estruturas menores. Na figura 51 a) é apresentado a imagem de PFM da amostra de CFO(50nm)/PZT(300nm), observa-se a presença de paredes de domínios de  $180^\circ$  (indicado pelas setas em vermelho) que ocupam toda a extensão das estruturas menores, de modo, que essas estruturas formam monodomínios, mas que devido à grande quantidade de domínios podem interagir de forma coletiva. Na figura 51 b) é apresentado a imagem de PFM da amostra de CFO(100nm)/PZT(300nm), essa amostra também apresenta domínios de  $180^\circ$  porém os domínios podem compreender mais de uma estrutura menor, como indicado pelas setas vermelhas. Na figura 51 c) é apresentado as imagens de PFM da amostra CFO(250nm)/PZT(300nm). Nessa imagem pode-se observar, além dos domínios de  $180^\circ$  (setas em vermelho), a formação de domínios ferroelétricos de  $90^\circ$ , como indicado pelas setas em verde. Relacionando esses resultados com a o estudo estrutural pode-se concluir que, nas amostras de CFO(50nm)/PZT(300nm) e CFO(100nm)/PZT(300nm), como os tetraedros de PZT crescem preferencialmente na direção fora do plano (figura 45 b)) são formados domínios-c (dipolos elétricos na direção cristalográfica do eixo-c), de modo que a interação entre os domínios ferroelétrico formarem preferencialmente paredes de domínios de  $180^\circ$ . Já a amostra CFO(250nm)/PZT(300nm), foi verificado que a camada de CFO começa a perder sua orientação de crescimento, conseqüentemente, a camada de PZT diminui seu grau de textura, de modo que mais tetraedros são formados na direção do plano, ou seja, dipolos elétricos na direção do plano formando domínios tipo a. Com a interação de domínios-c e domínios-a são gerados os domínios de  $90^\circ$ [67].

Para verificar se os domínios formados são de fato domínios ferroelétricos foram feitas imagens de PFM, em que, foi aplicado na região central uma tensão de -

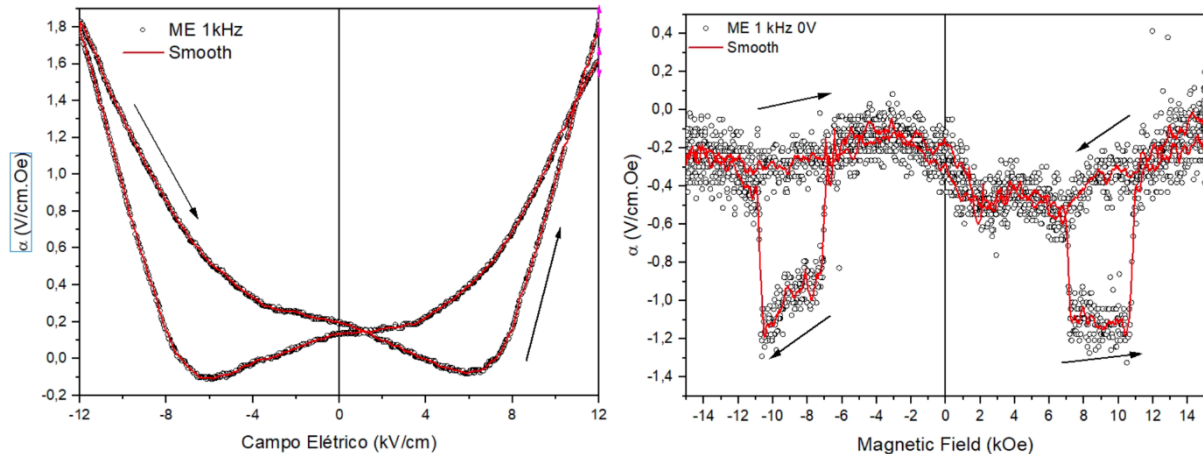
10 V (região destacada por linha tracejada vermelha) e em dentro dessa região em uma área menor foi aplicado tensão de +10 V (região destacada por linha tracejada verde), criando assim um padrão de litografia ferroelétrica. Esse resultado está apresentado na figura 51 d) para a amostra CFO(50nm)/PZT(300nm), figura 51 e) para a amostra CFO(100nm)/PZT(300nm) e figura 51 f) para a amostra CFO(250nm)/PZT(300nm). Com os resultados, é observado que a região destacada em vermelho é mais escura indicando que os domínios foram chaveados na direção do campo E de -10 V posteriormente aplicado tensão de + 10 V na região destacado em verde, essa região se torna mais clara. Isso indica que são de fato domínios ferroelétricos já que essas regiões estão sendo chaveadas com a aplicação de campo E.



**Figura 50 –** Imagens de microscopia de varredura por sonda utilizando o modo de varredura de piezo-resposta das camadas de PZT das amostras a) CFO(50nm)/PZT(300nm), b) CFO(100nm)/PZT(300nm) e c) CFO(250nm)/PZT(300nm). Litografia ferroelétrica das amostras d) CFO(50nm)/PZT(300nm), e) CFO(100nm)/PZT(300nm) e f) CFO(250nm)/PZT(300nm).

## **4.4 ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO E MAGNETODIELÉTRICO NAS HETEROESTRUTURAS FABRICADAS**

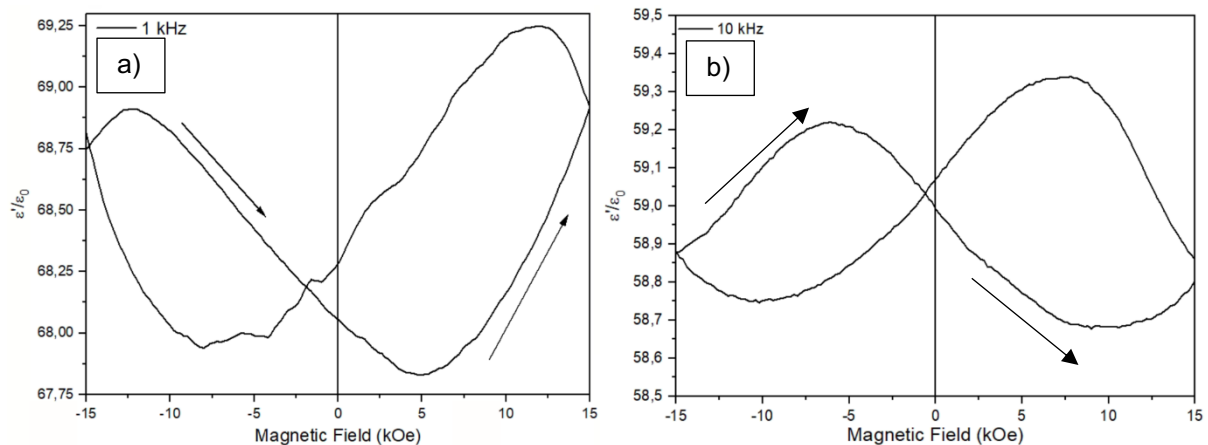
A resposta magnetoelétrica das heteroestruturas foi medida utilizando o método dinâmico (secção 3.2.8). Os resultados obtidos das amostras CFO(250nm)/PZT(100nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm), crescidos sobre substrato de Si/Pt, estão apresentados na figura 52. As amostras com camada de PZT de 20 e 50 nanômetros não apresentaram resposta ME. Isso ocorre devido a estas amostras não terem apresentado ordenamento ferroelétrico, de modo que, não exista o acoplamento multiferroico entre as fases. Na figura 52 a) é apresentado a resposta de acoplamento ME para a amostra de CFO(250nm)/PZT(100nm). Observa-se um comportamento de histerese compatível com a curva de magnetização dessa amostra. Seguindo o sentido do campo magnético partindo do campo negativo para o positivo, pode-se observar um mínimo local na região entre +4 e +8 kOe. Esta região é caracterizada pela maior quantidade de chaveamento dos domínios magnéticos (figura 34 c)), indicando a existência de acoplamento ME no sistema. Na figura 52 b) é apresentado a resposta de acoplamento ME para a amostra de CFO(250nm)/PZT(300nm). O comportamento de histerese não está tão evidente quanto na amostra anterior. Porém, é possível observar uma região de minimização entre 7 e 11 kOe, reproduzível em diversos eletrodos, sugerindo a evidência do acoplamento ME entre as fases.



**Figura 51 - Resposta do acoplamento magnetoelétrico para as amostras a) CFO(250nm)/PZT(100nm) e b) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Na figura 53 são apresentadas as caracterizações magnetodielétricas das heteroestruturas que apresentaram efeito ME, obtido através da técnica de espectroscopia de impedância aplicando campo magnético (seção 3.2.6) entre -15 kOe e +15 kOe. A frequência da tensão elétrica de teste foi escolhida de modo a maximizar a resposta magnetodielétrica das amostras, que tipicamente é a região de frequência de máxima dispersão dielétrica, conforme discutido pelo autor no artigo[51]. Na figura 53 a) é apresentada a resposta MD da amostra CFO(250nm)/PZT(100nm). Observa-se um comportamento de histerese semelhando-se ao apresentado por essa amostra na resposta ME, tendo o ponto de mínimo também entre 4 e 8 kOe, correspondendo a região de máximo chaveamento dos domínios magnéticos. Na figura 53 b) é apresentado a curva de MD da amostra CFO(250nm)/PZT(300nm). Observa-se também um comportamento histerético, porém, nessa amostra houve uma inversão no sentido da curva quando comparado com a amostra CFO(250nm)/PZT(100nm). Esse efeito pode estar relacionado ao estado de “strain” que cada amostra está experimentando, visto que, para amostra com 100 nm de PZT a fase CFO apresenta “strain” compressivo e a amostra com 300

nm de PZT a fase CFO apresenta “*strain*” tensional, como demonstrado na tabela 2. Neste caso, enquanto uma tende a diminuir suas propriedades dielétricas, ou permite aumento da permissividade elétrica. Este fato corrobora com estudos da influência da tensão mecânica sobre a materiais cerâmicos de PZT[61], [68].

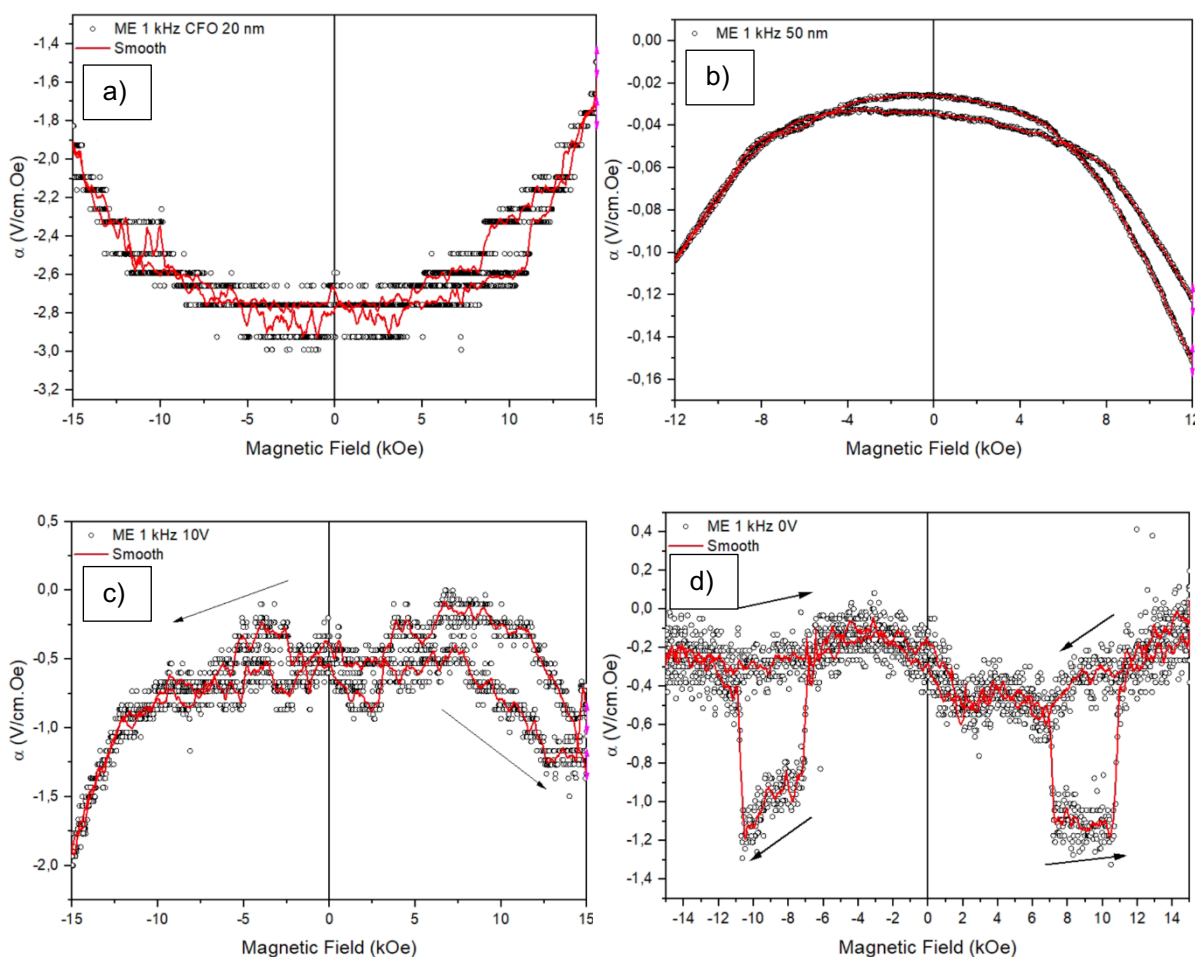


**Figura 52 – Medida magnetodielétrica da curva da parte real da permissividade elétrica em função do campo magnético externo das amostras a) CFO(250nm)/PZT(20nm), b) CFO(250nm)/PZT(50nm), c) CFO(250nm)/PZT(100nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Na figura 54 é apresentado as curvas de ME das amostras com fase CFO de 20, 50, 100 e 250 nm de espessura e fase PZT com 300 nm de espessura. A figura 54 a) está apresentando a resposta ME para a amostra CFO(20nm)/PZT(300nm). Observa-se que a resposta ME apresenta uma parabólica. Este mesmo tipo de resposta também foi obtido para as amostras CFO(50nm)/PZT(300nm) e CFO(100nm)/PZT(300nm) e estão apresentados nas figuras 54 b) e c), respectivamente. Apesar de ocorrer a variação da tensão induzida pelo campo magnético, este tipo de resposta não seria necessariamente causado por acoplamento magnetoelétrico, mas sim, possivelmente devido a relaxação dos dipolos ferroelétricos causado pela relaxação do “*strain*” sobre essa camada, como em uma região de sub-chaveamento quando aplicado tensão muito menor do que a do campo



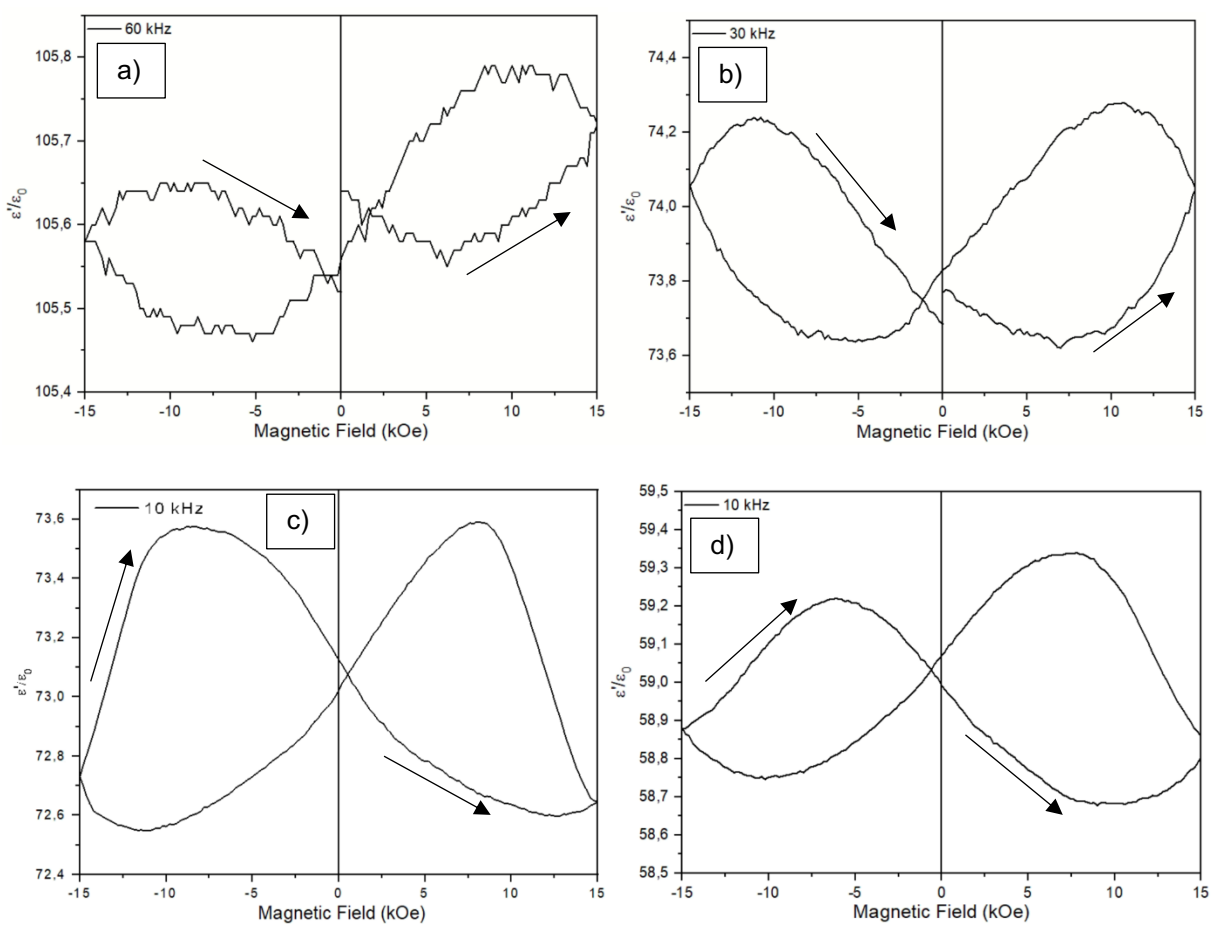
coercitivo da polarização elétrica. Já para a amostra CFO(250nm)/PZT(300nm), apresentado na figura 54 d), pode-se observar que a variação da tensão induzida pelo campo magnético somente uma região com campos magnéticos superiores aos de ordenamento ferromagnético. Neste caso, a tensão induzida pode ser devido ao movimento das paredes de domínios ferroelétrico influenciado pelo chaveamento dos domínios ferromagnético.



**Figura 53 – Resposta do acoplamento magnetoelétrico para as amostras a) CFO(100nm)/PZT(300nm) e b) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Na figura 55 é apresentado as curvas magnetodielétricas medida para as amostras CFO(20nm)/PZT(300nm), CFO(50nm)/PZT(300nm),

CFO(100nm)/PZT(300nm) e CFO(250nm)/PZT(300nm). Observa-se que do ponto de vista dielétrico, as respostas para todas as heteroestruturas são em forma de histerese, e refletem a possível modificação do estado de “*strain*” devido a presença de campo magnético. Vale ressaltar que na região entre 6 kOe e 12 kOe, a resposta dielétrica tende a mudar de comportamento, possivelmente em razão da mudança na dinâmica dos domínios ferroelétricos neste sistema.



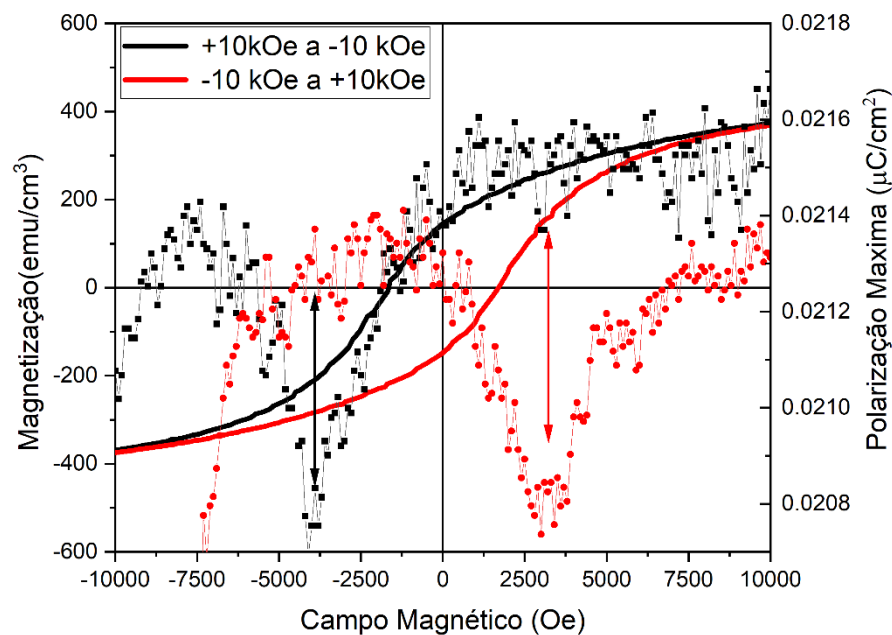
**Figura 54 – Medida magnetodielétrica da curva da parte real da permissividade elétrica em função do campo magnético externo das amostras a) CFO(20nm)/PZT(300nm), b) CFO(50nm)/PZT(300nm), c) CFO(100nm)/PZT(300nm) e d) CFO(250nm)/PZT(300nm).**

Dado que em última instância o acoplamento magnetoelétrico é gerado pela mudança do estado de polarização em função de campo magnético, foi escolhido o a amostra de Pt/CFO(250nm)/PZT(300nm) e, utilizando a técnica desenvolvida pelo

aluno Rodrigo Ambrosio Rodrigues de Carvalho durante sua iniciação científica, foi realizado em conjunto a caracterização da curva de histerese ferroelétrica em função do campo magnético.

Tanto o método dinâmico, quanto o método desenvolvido foram aplicados campo H na direção do plano. Vale notar que a medida de histerese ferroelétrica com campo magnético foi realizada três vezes para demonstrar a reprodutibilidade dos dados. Além disso cada ponto representado é resultado de 10 medidas individuais de valores de tensão induzida em 3 ciclos de histerese ferroelétrica em cada valor de campo magnético.

Na figura 56 é mostrado a variação da magnetização e da polarização máxima em função de campo magnético. Observa-se a clara correlação entre a região de chaveamento de domínios magnéticos e a anomalia observada nos valores de polarização elétrica máxima (indicada com a seta). Verifica-se que existe uma diminuição de  $P_{max}$  na região de campo magnético onde ocorre a reorientação dos domínios magnéticos. Esta região também é aquela em que o efeito de magnetoestricção apresenta as maiores variações[51], indicando possíveis mudanças no estado de stress da fase ferroelétrica devido a mudanças de deformação da fase CFO (imediatamente abaixo da fase PZT). Assim, a diminuição dos valores de polarização elétrica máxima nesta região de campo magnético (da ordem de 4,8%) pode estar atrelada ao travamento dos domínios ferroelétricos devido ao aumento do “stress” sobre a fase ferroelétrica pela existência da fase ferrita. O aumento da dificuldade no chaveamento de domínios ferroelétricos devido a existência de tensão mecânica é amplamente reportado em sistemas ferroelétricos, inclusive para sistemas nanoestruturados de PZT[69], [70]. Além deste, outros parâmetros também se mostraram sensível à aplicação do campo magnético, apresentados na figura 57.



**Figura 55 - Representação das curvas de polarização máxima por campo magnético e a histerese ferromagnética da amostra. As setas indicam as regiões de máxima variação da polarização máxima em função do campo magnético.**

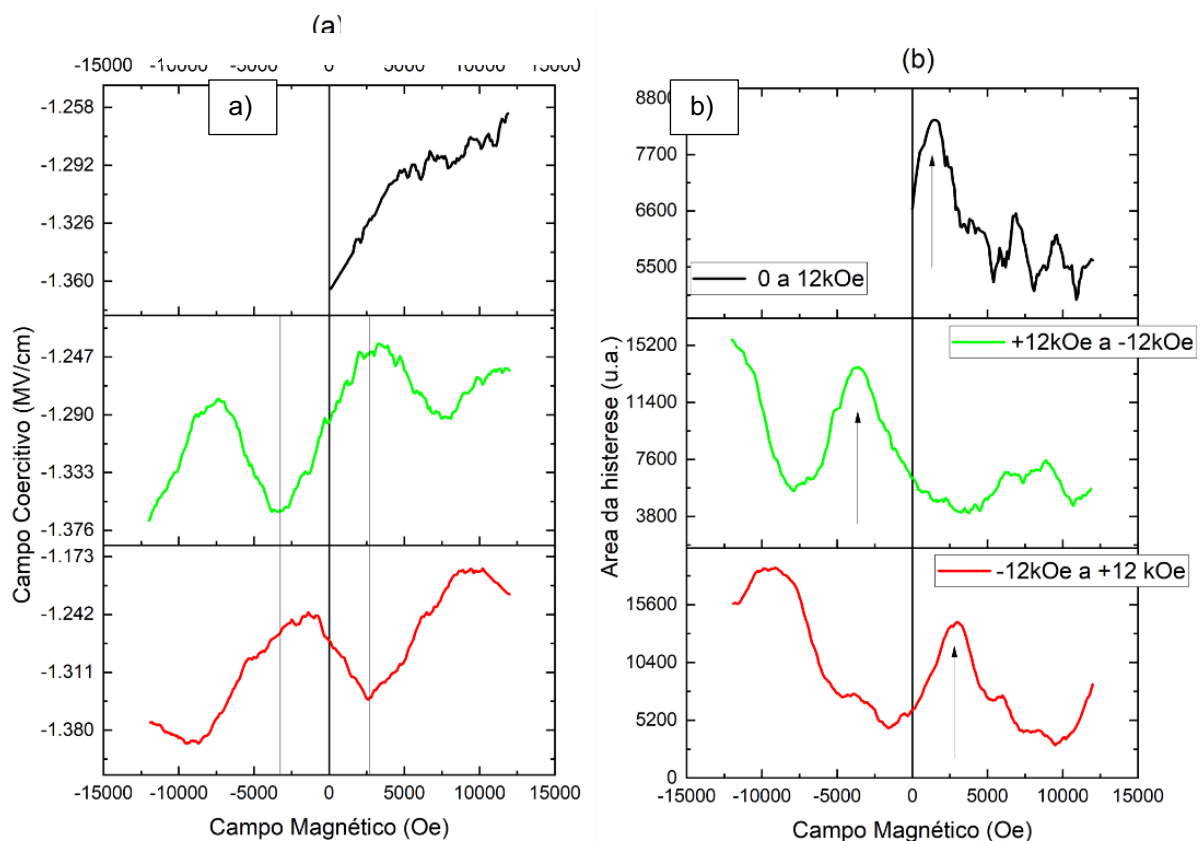
Na figura 57 observa-se a evolução do campo elétrico coercitivo e da área da histerese ferroelétrica em função do campo magnético. Inicialmente verifica-se um aumento do campo coercitivo com o aumento do campo (curva em preto), indicando que o sistema ferroelétrico encontra maior dificuldade para reorientação de domínios, possivelmente devido ao aumento do stress sobre a fase ferroelétrica. Com a diminuição do campo magnético de +12 kOe para -12 kOe, observa-se que o campo elétrico coercitivo apresenta variações indo de máximo para mínimo na região entre +5 kOe. Nesta região, a movimentação dos domínios magnéticos faz com que o sistema mecânico passe por regiões de mínimo de tensão, ocasionando a diminuição gradativa do campo coercitivo. O aumento da área da histerese ferroelétrica, que mensura a energia dissipada pelo processo de chaveamento ferroelétrico, nesta mesma região de campo magnético também corroboram com o fato de existir aumento

da tensão mecânica sobre a fase ferroelétrica. Desta forma, todos os parâmetros analisados mostram que nesta região o campo magnético interfere na dinâmica de chaveamento de domínio elétrico, e que esta interferência pode ser advinda de uma interação magneto-eleto-mecânica, caracterizando um acoplamento magnetoelétrico indireto, conforme observado em sistema compósitos volumétricos[71].

Além deste fenômeno relacionado à região de reorganização das regiões de domínios ferromagnéticos, observa-se que existe uma anomalia para campos magnéticos de aproximadamente 10 kOe. Devido a limitação do equipamento de medição, que não atinge campos magnéticos necessários para a saturação das propriedades magnéticas (campo magnético acima de 15kOe), efeitos decorrentes de retorno de orientação devido a não saturação das propriedades magnéticas torna complexa a análise da curva para esta região. Contudo, observa-se uma interdependência interessante entre os parâmetros de área da histerese ferroelétrica, campo elétrico coercivo e polarização máxima e sua dependência com o campo magnético nesta região. Este fato poderia indicar uma correlação entre rotação dos dipolos magnéticos da direção de fácil magnetização para a direção de aplicação do campo magnético com modificações nas propriedades ferroelétricas nestes sistemas. Vale ressaltar que este tipo de reorientação magnética não produz apreciável deformação mecânica[72]. Assim, existe uma indicação da existência de um acoplamento magnetoelétrico sem correlação mecânica direta para esta região, já que nesta região de campo também propriedades ferroelétricas estão sendo modificadas por campo magnético.

Entre sistemas nanoestruturados, existe outros tipos de interação magnetoelétrica via interface, onde o chaveamento ferromagnético poderia interferir nos íons responsáveis pelo ordenamento ferroelétrico via interação direta de interface

FM-FE[71]. Contudo, caracterizações suplementares como medição em diferentes ângulos de aplicação de campo magnético e para maiores valores de campo magnético precisariam ser realizadas para investigação do fenômeno observado nesta região de campo, já que esta anomalia foi observada em diferentes tomadas de dados. Este tópico será objeto de estudos futuros nestes sistemas nanoestruturados utilizando o protocolo desenvolvido em colaboração com o desenvolvimento desta tese.



**Figura 56 - Parâmetros obtidos pelo “fitting” das curvas de histerese em função do campo magnético: a) Campo coercitivo; e b) Área da curva de histerese ferroelétrica.**

## CONCLUSÕES

---

---

Através de uma abordagem de estudo sistematizado das propriedades estruturais foi possível determinar os parâmetros de rede e o “*strain*” remanente que cada camada das heteroestruturas de PZT/CFO crescidas sobre substrato de platina (1 1 1) e MgO (1 0 0) em função da espessura das mesmas. Desta forma foi possível correlacionar essas propriedades com as propriedades ferroelétricas e concluir que o estado de “*strain*” pode influenciar fortemente na evolução ferroelétrica do sistema, fazendo com que o PZT saia um estado puramente dielétrico evoluindo para um sistema ferroelétrico característico com o aumento da espessura. Por outro lado, também foi verificado que o aumento do “*strain*” sobre uma camada de 300 nm de PZT faz com que as propriedades ferroelétricas sejam desfavorecidas, como a diminuição das polarizações de saturação e remanescente devido a presença de estresse mecânico e, também causando o aumento do campo E coercitivo, ou seja, o sistema necessita de mais energia para que os domínios ferroelétricos sejam eletricamente livres chavear na direção de um campo E aplicado. Porém, para as propriedades ferromagnéticas foi verificado que a presença de “*strain*” compressivo atuando sobre a camada de CFO favoreceu estas propriedades. Também neste trabalho foi possível verificar a influência que o “*strain*” e a interface exercem sobre o acoplamento ME, de modo que o “*strain*” aparenta modificar os dipolos elétricos da camada de PZT crescido sobre CFO de até 100nm, induzindo uma tensão elétrica, porém sem energia suficiente movimentar as paredes de domínios e dar origem de fato a um acoplamento ME, mas que para a amostra de PZT crescido sobre 250 nm de CFO, o acoplamento ME está presente e se ocorre, possivelmente, devido ao

---

movimento das paredes de domínio ferroelétrico e, devido a região de campo M que ocorre, que essa movimentação é induzida pela rotação (chaveamento) dos domínios ferromagnéticos.



## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

---

---

### Artigos Publicados

Rossi, V. P., Bonini, R. P., Goncalves, A. M., Gualdi, A. J., Eiras, J. A., & Zabotto, F. L. (2020). Silicon substrate orientation influence on structural and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> thin films obtained by RF magnetron sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 504, 166705.

Bonini, R. P., Gualdi, A. J., Eiras, J. A., & Zabotto, F. L. (2022). Strain-induced modulation of magnetodielectric and magnetoelectric coupling in pzt/cfo thin films grown by rf-sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 552, 169196.

Carvalho, R. A. R., Bonini, R. P., Barbosa, V. M. F., Botero, E. R., Alkathy, M. S., Eiras, J. A., & Zabotto, F. L. (2023). A phenomenological model for the magnetodielectric effect in magnetoelectric composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 170896.

Além destes, outros trabalhos estão em fase final de escrita para posterior submissão.

## TRABALHOS FUTUROS

---

---

Para a realização de trabalhos futuros propõe-se os seguintes tópicos:

- ⇒ Investigar a relação da temperatura sobre as propriedades de acoplamento magnetoelétrico e magnetodielétrico.
  
- ⇒ Investigar as propriedades magnetostrictiva do sistema CFO/PZT filme fino por meio da investigação da relação do campo magnético sobre os parâmetros de rede.
  
- ⇒ Investigar as propriedades de acoplamento magnetoelétrico e magnetodielétrico do sistema com conectividade 0-3 e 1-3.

## REFERÊNCIAS

---

---

- [1] M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect," *J Phys D Appl Phys*, vol. 38, no. 8, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/8/R01.
- [2] J. Ma, J. Hu, Z. Li, and C. W. Nan, "Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 9, pp. 1062–1087, 2011, doi: 10.1002/adma.201003636.
- [3] I. E. Dzyaloshinskii, "On the magneto-electrical effects in antiferromagnets," *Soviet Physics JETP*, vol. 10, pp. 628–629, 1960.
- [4] D. N. Astrov, "The magnetoelectric effect in antiferromagnetics," *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, no. 3, pp. 708–709, 1960.
- [5] D. K. Pradhan, S. Kumari, and P. D. Rack, "Magnetoelectric composites: applications, coupling mechanisms, and future directions," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 10, p. 2072, 2020.
- [6] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh, "Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures," *Advanced materials*, vol. 22, no. 26-27, pp. 2900–2918, 2010.
- [7] J.-M. Hu, J. Ma, J. Wang, Z. Li, Y.-H. Lin, and C. W. Nan, "Magnetoelectric responses in multiferroic composite thin films," *J Adv Dielectr*, vol. 1, no. 01, pp. 1–16, 2011.
- [8] S. Pradhan, P. P. Deshmukh, S. N. Jha, S. Satapathy, and S. K. Majumder, "Solar energy harvesting in magnetoelectric coupled manganese ferrite nanoparticles incorporated nanocomposite polymer films," *arXiv preprint arXiv:2211.01007*, 2022.

- [9] M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar, A. Anshul, M. Jayasimhadri, and O. P. Thakur, "Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, pp. 19487–19510, 2020.
- [10] V. Pretti Rossi, R. Pereira Bonini, A. Marino Gonçalves, A. José Gualdi, J. Antônio Eiras, and F. Luis Zabotto, "Silicon substrate orientation influence on structural and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> thin films obtained by RF magnetron sputtering," *J Magn Magn Mater*, vol. 504, no. February, p. 166705, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166705.
- [11] 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, doi: 10.1146/annurev.matsci.37.061206.113016.
- [12] A. E. Muslimov, A. V. Butashin, and V. M. Kanevskii, "The Influence of Mechanical Stresses on the Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films," *Technical Physics Letters*, vol. 44, no. 8, pp. 730–734, 2018, doi: 10.1134/S1063785018080266.
- [13] L. Qiao and X. Bi, "Microstructure and grain size dependence of ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films on LaNiO<sub>3</sub> buffered Si," *J Eur Ceram Soc*, vol. 29, no. 10, pp. 1995–2001, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.017.
- [14] R. S. Yadav *et al.*, "Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, p. 045002, Aug. 2017, doi: 10.1088/2043-6254/aa853a.

- [15] V. Garcia *et al.*, “Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states,” *Nature*, vol. 460, no. 7251, pp. 81–84, Jul. 2009, doi: 10.1038/nature08128.
- [16] J. Junquera and P. Ghosez, “Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films,” *Nature*, vol. 422, no. 6931, pp. 506–509, 2003, doi: 10.1038/nature01501.
- [17] B. Kalisky *et al.*, “Critical thickness for ferromagnetism in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures,” *Nat Commun*, vol. 3, no. May, 2012, doi: 10.1038/ncomms1931.
- [18] 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, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.01.002.
- [19] R. Newnham, “Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure,” vol. 1, pp. 162–183, 2005.
- [20] A. K. Bain and P. Chand, *Ferroelectrics: Principles and applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [21] K. H. Stewart, *Ferromagnetic domains*. Cambridge University Press, 2016.
- [22] L. W. Martin *et al.*, “Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434220.
- [23] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [24] A. Y. Emelyanov, N. A. Pertsev, S. Hoffmann-Eifert, U. Böttger, and R. Waser, “Grain-boundary effect on the Curie-Weiss law of ferroelectric ceramics and

- polycrystalline thin films: Calculation by the method of effective medium,” *J Electroceram*, vol. 9, no. 1, pp. 5–16, 2002, doi: 10.1023/A:1021665300233.
- [25] 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, doi: 10.1063/1.3327424.
- [26] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. doi: 10.1002/9780470386323.
- [27] 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, doi: 10.1063/1.3567542.
- [28] M. Feng, W. Wang, Y. Zhou, H. Li, and D. Jia, “Influence of residual stress on magnetoelectric coupling of bilayered CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMN–PT thin films,” *J Mater Chem*, vol. 21, no. 29, p. 10738, 2011, doi: 10.1039/c1jm11271f.
- [29] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” *J Appl Phys*, vol. 103, no. 3, p. 031101, Feb. 2008, doi: 10.1063/1.2836410.
- [30] N. Ortega, A. Kumar, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, “Maxwell-Wagner space charge effects on the Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multilayers,” *Appl Phys Lett*, vol. 91, no. 10, p. 102902, 2007, doi: 10.1063/1.2779853.
- [31] N. Zhang *et al.*, “The missing boundary in the phase diagram of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>,” *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, p. 5231, 2014.
- [32] D. Damjanovic, “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 9, pp. 1267–1324, 1998, doi: 10.1088/0034-4885/61/9/002.

- [33] X. Gao *et al.*, “Microstructure and Properties of Well- Ordered Multiferroic Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites,” vol. 4, no. 2, pp. 1099–1107, 2010.
- [34] M. Khodaei *et al.*, “Enhancement of in-plane magnetic anisotropy in (111)- oriented Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub> thin film by deposition of PZT top layer,” *Applied Physics A*, vol. 117, no. 3, pp. 1153–1160, Nov. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8486-0.
- [35] C. Chirila *et al.*, “Structural, electric and magnetic properties of Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructures,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 2–7, 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.06.033.
- [36] MTI Corporation, “<https://www.mtixtl.com/crystalssubstratesa-z.aspx>.”
- [37] K. H. Hong, G. M. McNally, M. Coduri, and J. P. Attfield, “Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of MnFe<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,” *Z Anorg Allg Chem*, vol. 642, no. 23, pp. 1355–1358, 2016.
- [38] N. Dhananjaya, N. P. Ambujakshi, C. R. Ravikumar, and A. N. Kumar, “Comparative study on photocatalytic degradation and sensor properties of Chonemorpha fragrans leaf extract assisted Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0 ≤ x ≤ 1) nanoparticles,” *Inorg Chem Commun*, vol. 144, p. 109827, 2022.
- [39] MeiVac, “MAK OWNER ’ S OPERATION AND MAINTENANCE MANUAL OF THE MAK SPUTTERING SOURCES,” pp. 1–23, 2008.
- [40] “<https://particletechlabs.com/wp-content/uploads/2022/12/Energy-Dispersive-X-ray-Spectroscopy.jpg>.”
- [41] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. in Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. [Online]. Available: <https://books.google.com.br/books?id=WpxpAAAAMAAJ>

- [42] T. J. B. Holland and S. A. T. Redfern, "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics," *Mineral Mag*, vol. 61, no. 404, pp. 65–77, Feb. 1997, doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
- [43] Ruth Hinrichs, "Capítulo 11 Difração de Raios-X com incidência rasante (GIXRD)," in *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas em gemas do RS*, pp. 160–171.
- [44] W. D. Fei, C. Q. Liu, M. H. Ding, W. L. Li, and L. D. Wang, "Characterization of fiber texture by  $\omega$ -scan x-ray diffraction," *Review of Scientific Instruments*, vol. 80, no. 9, Sep. 2009, doi: 10.1063/1.3227212.
- [45] "http://merkel.texture.rocks/RDX/uploads/Maud/anglesSmall.gif."
- [46] F. Galembeck, C. A. R. Costa, T. A. L. Burgo, J. S. Bernardes, and R. F. Gouveia, "Microscopia de sondas: uma caixa de ferramentas da nanotecnologia," *Cienc Cult*, vol. 65, no. 3, pp. 37–43, Jul. 2013, doi: 10.21800/S0009-67252013000300013.
- [47] "https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/ckeditor/an/surface/qn50." [Online]. Available: <https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/ckeditor/an/surface/qn5042000001tris-img/qn5042000001trms.jpg>
- [48] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics," *J Chem Phys*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941, doi: 10.1063/1.1750906.
- [49] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, 1st ed. Quantum Design, 1994.



- [50] G. V. Duong, R. Groessinger, M. Schoenhart, 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, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.03.185.
- [51] R. P. Bonini, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, and F. L. Zabotto, "Strain-induced modulation of magnetodielectric and magnetoelectric coupling in pzt/cfo thin films grown by rf-sputtering," *J Magn Magn Mater*, vol. 552, p. 169196, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169196.
- [52] Z. Chen *et al.*, "Entropy Enhanced Perovskite Oxide Ceramic for Efficient Electrochemical Reduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, no. 21, May 2022, doi: 10.1002/anie.202200086.
- [53] J. F. Johannes 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. 9S, p. 5697, Sep. 2000, doi: 10.1143/JJAP.39.5697.
- [54] P. Thongrit *et al.*, "Improving the microstructure and properties of PZT thin films via annealing prepared by RF magnetron sputtering using  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  target," *Ceram Int*, vol. 49, no. 8, pp. 12912–12924, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.12.163.
- [55] C. H. Sim, A. Z. Z. Pan, and J. Wang, "Thickness and coupling effects in bilayered multiferroic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films," *J Appl Phys*, vol. 103, no. 12, p. 124109, Jun. 2008, doi: 10.1063/1.2940014.
- [56] R. W. Schwartz, J. A. Voigt, B. A. Tuttle, D. A. Payne, T. L. Reichert, and R. S. DaSalla, "Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films," *J Mater Res*, vol. 12, pp. 444–456, 1997.

- [57] 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, doi: 10.1007/s10853-009-3635-0.
- [58] L. Qiao and X. Bi, "Domain configuration and phase transition for BaTiO<sub>3</sub> thin films on tensile Si substrates," *J Cryst Growth*, vol. 310, no. 24, pp. 5327–5330, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2008.09.170.
- [59] R. M. Bozorth and J. G. Walker, "Magnetostriction of Single Crystals of Cobalt and Nickel Ferrites," *Physical Review*, vol. 88, no. 5, pp. 1209–1209, Dec. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.88.1209.
- [60] R. Desfeux, C. Legrand, A. Da Costa, D. Chateigner, R. Bouregba, and G. Poullain, "Correlation between local hysteresis and crystallite orientation in PZT thin films deposited on Si and MgO substrates," *Surf Sci*, vol. 600, no. 1, pp. 219–228, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.susc.2005.09.053.
- [61] D. Zhou, M. Kamlah, and D. Munz, "Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT," *J Eur Ceram Soc*, vol. 25, no. 4, pp. 425–432, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.016.
- [62] M. P. Dojcinovic *et al.*, "Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties," *J Alloys Compd*, vol. 855, p. 157429, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157429.
- [63] J. Sakali, J. Čyvien, B. Abakevičien, and J. Dudonis, "Investigation of Structural and Optical Properties of GDC Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering," 2011.
- [64] D. Mukherjee, T. Dhakal, R. Hyde, P. Mukherjee, H. Srikanth, and S. Witanachchi, "Role of epitaxy in controlling the magnetic and magnetostrictive

- properties of cobalt ferrite-PZT bilayers,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 43, no. 48, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/48/485001.
- [65] N. Ortega *et al.*, “Multiferroic properties of Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> Co Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> composite thin films,” *J Appl Phys*, vol. 100, no. 12, 2006, doi: 10.1063/1.2400795.
- [66] P. Mukherjee, S. Witanachchi, H. Srikanth, D. Mukherjee, M.-H. Phan, and T. Dhakal, “Role of crystal orientation on the magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films grown on Si (100) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates using pulsed laser deposition,” *Physica B Condens Matter*, vol. 406, no. 13, pp. 2663–2668, 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.03.080.
- [67] Wagner Benício Bastos, “Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Materiais Nanoestruturados: Investigação por Microscopia de Piezoresposta ,” Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [68] R. Yimnirun, Y. Laosiritaworn, and S. Wongsanmai, “Effect of uniaxial compressive pre-stress on ferroelectric properties of soft PZT ceramics,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 39, no. 4, pp. 759–764, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/4/025.
- [69] T. J. Garino and M. Harrington, “Residual stress in PZT thin films and its effect on ferroelectric properties,” *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 243, p. 341, 1991.
- [70] W. Lim, J. Ahn, Y. Kim, J. Lee, S. O. Park, and S. I. Lee, “The effect of stress on the electrical properties of PZT thin films,” *Ferroelectrics*, vol. 259, no. 1, pp. 251–257, 2001.
- [71] R. Gupta and R. K. Kotnala, “A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications,” *J Mater Sci*, vol. 57, no. 27, pp. 12710–12737, 2022.

- 
- [72] A. Aubert, V. Loyau, Y. Pascal, F. Mazaleyrat, and M. LoBue, "Dynamic magnetostriction of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and its role in magnetoelectric composites," *Phys Rev Appl*, vol. 9, no. 4, p. 044035, 2018.

