

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Andrea Naranjo López

***OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
HETEROESTRUTURAS EPITÁXIAIS
MAGNETOELÉTRICAS DE
[KNbO₃]_{0,9}-[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-δ}]_{0,1} E [La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃]***

São Carlos - SP
Setembro/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Andrea Naranjo López

***OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
HETEROESTRUTURAS EPITÁXIAIS
MAGNETOELÉTRICAS DE
[KNbO₃]_{0,9}-[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-δ}]_{0,1} E [La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃]***

Dissertação apresentada ao programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso

Coorientador: Prof . Dr. Michel Venet Zambrano

São Carlos - SP
Setembro/2016

Naranjo López, Andrea

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS
EPITAXIAIS MAGNETOELÉTRICAS DE

[KNbO₃]_(0,9)-[BaNi_(1/2)Nb_(1/2)O_(3-d)]_(0,1) E

[La_(0,7)Sr_(0,3)MnO₃ / Andrea Naranjo López. -- 2016.

65 f. : 30 cm.

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

Orientador: Claudio Antonio Cardoso

Banca examinadora: Jean Claude MPEko, Paulo Sérgio da Silva Junior

Bibliografia

1. Heteroestruturas Epitaxiais. 2. Propriedades Magnetoelétricas . 3.
Niobatos de Potássio . I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos.
III. Título.

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

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

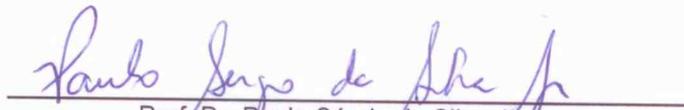
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Andrea Naranjo Lopez, realizada em 07/10/2016:



Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso
UFSCar



Prof. Dr. Jean Claude MPeko
USP



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior
UFSCar

*A Minha mãe das estrelas
Ao meu Pai das constelações
E ao meu Irmão do asteroide B 612*

Agradecimentos

A meus pais e meu irmão, Marina López, Jaime Naranjo e Jaime Naranjo Jr. Pelos ensinamentos, apoio, colaboração e sobre tudo a confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. Cláudio Antônio Cardoso, pela orientação e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano pela coorientação, recebimento no grupo de Materiais Funcionais Avançados e ajuda nas discussões dos resultados.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. por me receber no grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica, disponibilizando a sua infraestrutura e sua experiência na fabricação dos alvos.

Ao Dr. Leonélio Cichetto Junior pela ajuda na obtenção dos filmes finos e na discussões sobre o carácter dos mesmos.

Aos colegas dos laboratórios nos que foi desenvolvido este trabalho, Júlio César Camilo Albornoz, Ricky Burgos e Yonny Romanguerra pela ajuda oferecida na obtenção e caracterização das amostras, pelas conversas, discussões, ensinamentos e sobre tudo pela amizade.

À Natalia Zanardi pela ajuda nas medidas de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura e também pela amizade.

Ao Professor Fabio Zabotto pela ajuda e colaboração com as medidas e análise do acoplamento magnetoelétrico.

Ao Professor Marcio Daldin pela colaboração com as medidas de fotoluminescência.

Ao Professor Jean Claude M'Peko por possibilitar medidas de MEV no IFSC.

Aos amigos que viraram família, pelo apoio, incentivos e momentos de descontração, Juan Camilo Barona, Erika Menaca, Christian Carmona, Felipe Rodriguez, Yina Onofre e colaboradores.

Ao DF-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Os materiais magnetoelétricos têm sido extensivamente estudados na última década, devido principalmente à aplicabilidade em sensores, atenuadores, transformadores, etc. Portanto, foi proposto como objetivo neste trabalho um estudo sobre a obtenção e caracterização de materiais que possam vir a ser utilizados como magnetoelétricos extrínsecos, constituídos por filmes finos de uma fase ferroelétrica $[\text{KNbO}_3]_{0,9}\text{-}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1}$ (KBNNO), crescidos sobre filmes finos magnéticos de $[\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3]$ (LSMO). Focando nosso interesse no KBNNO, já que, pelo fato de ser um material relativamente novo, ainda não há suficiente informação sobre suas possíveis aplicações como magnetoelétrico, assim como há para aplicação fotovoltaica.

Inicialmente, foi realizado um estudo detalhado sobre a dependência da densificação com a temperatura de sinterização e a obtenção da fase ferroelétrica de KBNNO, para determinar os parâmetros adequados na fabricação do alvo cerâmico, que foi utilizado na obtenção dos filmes finos mediante deposição por laser pulsado. Os alvos cerâmicos de KBNNO e LSMO foram obtidos pelo método de reação de estado sólido e pelo método de síntese de Pechini, respectivamente. Foi possível obter alvos cerâmicos com densidades relativas maiores que 94%.

As propriedades estruturais e morfológicas tanto dos alvos cerâmicos, quanto dos filmes finos foram estudadas mediante as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. Dos perfis de difração de raios-X confirmaram-se as fases e as estruturas cristalinas das amostras. Particularmente nos filmes finos confirmou-se o crescimento orientado (epitaxial) com formação de nanopilares de diferentes diâmetros e alturas dependendo dos parâmetros de deposição para cada filme. As propriedades elétricas foram determinadas, mediante histerese ferroelétrica e espectroscopia de impedância elétrica. As propriedades magnetoelétricas e ópticas foram estudadas mediante medidas de acoplamento magnetoelétrico e de fotoluminescência, respectivamente. Nas amostras cerâmicas foi possível comprovar o comportamento ferroelétrico e dielétrico.

Nos filmes foi encontrado o acoplamento magnetoelétrico entre as fases ferroelétrica e magnetostrictiva propostas. Finalmente, foi determinado o valor do gap para o KBNNO (1,248 eV), resultado que é condizente com o reportado na literatura para este material.

Palavras-chaves: Filmes Finos Magnetoelétricos, Ferroeletricidade, Niobatos de Potássio, Manganitas.

Abstract

Magnetoelectric materials have been extensively studied in the last decade, particularly due to the applicability for sensors, attenuators, transformers and others. Hence as an objective for this work we propose a study on the fabrication and characterization of materials that may be used as extrinsic magnetoelectrics. Our proposal consists in producing by pulsed laser deposition bilayers of ferroelectric thin films $[\text{KNbO}_3]_{0,9}$ - $[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1}$ (KBNNO), grown on magnetic thin films $[\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3]$ (LSMO). Focusing our interest on the KBNNO, because it is a relatively new material, and there is not enough information about its possible applications as magnetoelectric, just as there are for photovoltaic application.

Initially, we made a detailed study on the dependence of the ceramic target densification of the ferroelectric phase KBNNO with the sintering temperature, with the aim to determine the appropriate parameters in the fabrication of the ceramic target, obtained by solid state reaction method. It was possible to achieve ceramics targets with relative densities greater than 94 %. The structural and morphological properties of the ceramic targets and thin films were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques, respectively. The X-ray diffraction profile confirmed the phases and crystal structures of the samples. Particularly, the thin films showed an oriented growth (epitaxial) with formation of nanopillars with different diameters and heights depending on the deposition parameters. The electrical properties were determined by ferroelectric hysteresis and electric impedance spectroscopy. The magnetoelectric and optical properties were determined by magnetoelectric coupling and photoluminescence measurements, respectively.

For the ceramic samples the ferroelectric and dielectric behaviors were confirmed, and for the thin films a magnetoelectric coupling between the ferroelectric and magnetostrictive phases was found. Finally, the value of the gap for ceramic KBNNO was found to be around 1.248eV , this result is consistent with values reported in the literature for this material.

Key-words: Magnetoelectric Thin Films, Ferroelectricity, Postassium Niobate, Manganites.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Ilustrações esquemáticas de compósitos ideais tipo 0-3, multicamadas multiferrosas tipo 2-2 e nanoestruturas verticais tipo 1-3	20
Figura 1.2 – Curva características de sistemas ferroelétricos	23
Figura 1.3 – Estrutura perovskita ABX_3 mostrando os diferentes sites cristalográficos A e B	25
Figura 2.1 – Rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização para o alvo cerâmico de KBNNO	31
Figura 2.2 – Rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização para o alvo cerâmico de LSMO	33
Figura 2.3 – Configuração típica de um PLD	34
Figura 2.4 – Esquema das interações mais comuns na Microscopia Eletrônica de Varredura	38
Figura 2.5 – Esquema do circuito Sawyer-Tower para a caracterização ferroelétrica	39
Figura 2.6 – Montagem experimental para determinação do coeficiente magnetoelétrico α_{33}	40
Figura 3.1 – Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização das amostras cerâmicas de KBNNO	42
Figura 3.2 – Perfis de difração de raios X das amostras 1140, 1150, 1155 e 1160 de KBNNO	44
Figura 3.3 – Imagens da superfície das amostras 1140, 1150, 1155 e 1160 de KBNNO visualizadas no microscópio óptico com aumento de 4X	44
Figura 3.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de KBNNO 1140, 1150, 1155 e 1160	45
Figura 3.5 – Perfis de raios X do segundo lote de amostras fabricadas 1140 (4h), 1140 (2h) e 1150 (2h)	47
Figura 3.6 – Perfil de raios X do alvo de LSMO e da ficha cristalográfica # 01-089-4466	48
Figura 3.7 – Polarização em função do campo elétrico para o KBNNO cerâmico	49
Figura 3.8 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica do KBNNO	50
Figura 3.9 – Dependência da condutividade do KBNNO em função da temperatura para baixas frequências	50
Figura 3.10–Perfis de raios-X dos filmes de LSMO	51
Figura 3.11–Perfis de raios-X dos filmes de KBNNO	52
Figura 3.12–Perfis de raios-X das heteroestrutura de KBNNO/LSMO	53
Figura 3.13–Micrografias no modo SEI dos filmes de KBNNO	55
Figura 3.14–Micrografias laterais no modo SEI dos filmes de KBNNO	56

Figura 3.15–Micrografias no modo SEI dos filmes de LSMO	57
Figura 3.16–Micrografias no modo SEI das heteroestruturas de KBNNNO/LSMO . . .	58
Figura 3.17–Micrografias laterais no modo SEI das heteroestruturas LSMO	59
Figura 3.18–Coeficiente magnetoelétrico em função do campo magnético para o alvo e a heteroestrutura de KBNNNO/LSMO	60
Figura 3.19–Eespectro de fotoluminescência obtido para a heteroestrutura KBNNNO/LSMO (1)	61

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Precursores utilizados na preparação dos alvos cerâmicos de KBNNO e LSMO	29
Tabela 2.2 – Quantidades utilizadas de cada precursor para preparar 30 gr da amostra de KBNNO	30
Tabela 2.3 – Condições de calcinação, moagem e sinterização na preparação dos alvos cerâmicos de KBNNO	31
Tabela 2.4 – Quantidades utilizadas de cada precursor para preparar 30 g da amostra de LSMO	32
Tabela 2.5 – Condições de calcinação, moagem e sinterização na preparação do alvo cerâmico de LSMO	33
Tabela 2.6 – Parâmetros típicos para deposição de óxidos com PLD	34
Tabela 2.7 – Parâmetros de deposição com PLD para os filmes de LSMO	35
Tabela 2.8 – Parâmetros de deposição com PLD para os filmes de KBNNO	35
Tabela 2.9 – Parâmetros de deposição com PLD para as Heteroestruturas	36
Tabela 3.1 – Valores de densidade aparente e relativa para diferentes temperaturas de sinterização das amostras cerâmicas de KBNNO	42
Tabela 3.2 – Valores de densidade aparente e relativa na determinação das melhores condições de sinterização da cerâmica KBNNO	46

Sumário

Introdução	14
1 Fundamentos Teóricos	17
1.1 Efeito Magnetoelétrico	17
1.2 Materiais Magnetoelétricos Monofásicos	18
1.3 Materiais Compósitos Magnetoelétricos	19
1.4 Mecanismos físicos que dão lugar à magnetoeletricidade em compósitos	21
1.4.1 Ferroeletricidade	22
1.4.2 Magnetostricção	23
1.5 Materiais a serem estudados	25
1.5.1 Estrutura Perovskita	25
1.5.2 KBNNO	26
1.5.3 LSMO	27
2 Materiais e Métodos	29
2.1 Preparação de amostras	29
2.1.1 Alvos cerâmicos de KBNNO e LSMO	29
2.1.1.1 Método de reação de estado sólido	29
2.1.1.2 Método de síntese de Pechini	31
2.1.2 Deposição dos filmes finos por PLD	33
2.2 Técnicas de Caracterização	36
2.2.1 Caracterização estrutural: Raios-X	36
2.2.2 Caracterização morfológica: microscopia eletrônica de varredura MEV	37
2.2.3 Caracterizações elétricas	38
2.2.3.1 Propriedades dielétricas: Espectroscopia de Impedância Elétrica	38
2.2.3.2 Histerese Ferroelétrica	39
2.2.4 Medidas de Coeficiente Magnetoelétrico	40
2.2.5 Fotoluminescência	41
3 Resultados e Discussão	42
3.1 Estudo Estrutural e Morfológico do alvo de KBNNO	42
3.2 Estudo estrutural do alvo de LSMO	47
3.3 Caracterizações Elétricas da fase de KBNNO	48
3.3.1 Comportamento Ferroelétrico	48
3.3.2 Propriedades Dielétricas	49
3.4 Filmes finos de KBNNO, LSMO e KBNNO/LSMO	51
3.4.1 Caracterização Estrutural	51
3.4.2 Caracterização Morfológica	54

3.4.3	Acoplamento Magnetoelétrico	59
3.4.4	Fotoluminescência	61
4	Conclusões	62
5	Sugestões	63
	Referências	64

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais que apresentem acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas, ou mais especificamente entre a propriedade da ferroeletricidade e do ferromagnetismo tem sido de grande interesse na última década [1,2]. No entanto, os mecanismos usuais que dão lugar à ferroeletricidade e ao ferromagnetismo são incompatíveis ao nível atômico, de forma que eles raramente ocorrem juntos [3]. Para que um material seja classificado como ferrítico deve apresentar ao menos uma das propriedades ferríticas: ferromagnetismo, ou seja, presença de magnetização espontânea, que pode ser orientada através da aplicação de um campo magnético externo, ou ferroeletricidade, ou seja, polarização espontânea que pode ser orientada através da aplicação de um campo elétrico externo, ou ferroelasticidade, que consiste na deformação espontânea que pode ser orientada através da aplicação de uma tensão mecânica externa. Existem materiais que apresentam coexistência de pelo menos duas destas propriedades ferríticas, os quais são denominados de materiais multiferríticos; a possibilidade do acoplamento do estado de polarização e de magnetização espontânea, particularmente, é denominado de efeito magnetoelétrico [2,4].

A ideia fundamental de existirem materiais que apresentem fases ferroelétrica e ferromagnética simultaneamente foi gerada originalmente por Pierre Curie no século XIX [5]. Em 1957 Landau e Lifshitz provaram teoricamente a possibilidade de existir o efeito magnetoelétrico propondo que para determinadas simetrias e estruturas magnéticas o coeficiente magnetoelétrico seria não nulo [6]. Em 1959 Dzyaloshinskii baseado nesses trabalhos demonstrou a existência desse fenômeno no sistema antiferromagnético Cr_2O_3 [5] e no ano seguinte Astrov confirmou essa previsão ao medir experimentalmente a magnetização do material Cr_2O_3 aplicando um campo elétrico externo na faixa de temperaturas entre 80 e 330K [7].

Numerosos estudos na busca do efeito surgiram desde então. Inicialmente com o Cr_2O_3 encontrou-se o controle da polarização elétrica ao aplicar um campo magnético externo. Porém o coeficiente magnetoelétrico para o Cr_2O_3 foi consideravelmente fraco, $\alpha = 20mV/cmOe$, e o número de materiais que apresentaram o efeito foi mínimo. Isto causou a decadência nas pesquisas direcionadas ao efeito. Apenas a partir do ano 2000 [8] as investigações teóricas e experimentais na área de magnetoelétricos surgiram nova e significativamente, devido ao desenvolvimento de novos conceitos teóricos para o entendimento do comportamento magnetoelétrico, e de novas técnicas experimentais de obtenção e caracterização. Por outro lado, a possibilidade de se obter o efeito magnetoelétrico em compósitos, integrando fases ferroelétricas e ferromagnéticas tem aberto um novo e amplo campo de aplicações tecnológicas [1–5,8].

A estrutura do cristal é determinante na aparição do efeito magnetoelétrico. Nesse sentido, a estrutura cristalina de tipo perovskita tem se mostrado a mais versátil e promissora. Por exemplo, óxidos de metais de transição com estrutura perovskita têm sido extensivamente estudados devido a suas propriedades físicas, tais como ferroeletricidade, supercondutividade em altas temperaturas, comportamento magnético e atividade catalítica. Neste campo, cristais ferromagnéticos como as perovskitas de manganês (manganitas), particularmente LaMnO_3 ($\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$) e compostos derivados da substituição catiônica parcial, têm sido amplamente utilizados por apresentar consideráveis respostas elétricas e magnéticas a diferentes temperaturas [9].

Por outro lado, entre os materiais ferroelétricos mais usados como fase piezoelétrica na obtenção de compósitos magnetoelétricos, destacam-se, também materiais com estrutura de tipo perovskita, especialmente aqueles baseados em $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ou PZT e em $\text{Pb}(\text{NbTa})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ou PMN-PT, devido às excelentes propriedades ferroelétricas que apresentam. [8, 10]. Porém a presença de chumbo não faz destes sistemas os mais indicados, pois representam um grande problema ambiental, liberando tóxicos no meio ambiente durante o processo de obtenção, gerando poluição, contaminando organismos vivos e causando danos à saúde. Portanto, a substituição destes materiais por outros que sejam ecologicamente “limpos” e que apresentem propriedades similares tem-se tornado uma preocupação constante na atualidade e tem aberto o caminho para pesquisa de novos materiais livres de chumbo [11]. Nesse sentido os niobatos alcalinos, como o (KNbO_3), o ($\text{K}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{NbO}_3$) têm sido estudados com interesse porque representam uma alternativa limpa para substituir as cerâmicas piezoelétricas a base de chumbo, e apresentam propriedades ferroelétricas promissoras, além da estrutura cristalina de tipo perovskita.

Levando-se em consideração o descrito anteriormente, neste projeto realizou-se um estudo de materiais multifuncionais que podem vir a ser utilizados no futuro em dispositivos magneto-eletrônicos livres de chumbo. Para isto foi proposto formar um sistema magnetoelétrico extrínseco, isto é, um compósito constituído de filmes finos ferroelétricos de $[\text{KNbO}_3]_{(1-x)}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$ (KBNNO) crescidos sobre filmes finos magnéticos de $[\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3]$ (LSMO). Já que a maior parte dos estudos relacionados com o KBNNO esta direcionado à aplicação fotovoltaica, especialmente pelo baixo valor do gap que apresenta, um estudo completo e experimental sobre as propriedades elétricas e magnéticas também é altamente desejável e que pelo fato de ser um material relativamente novo (descoberto em 2013), ainda não há muitos estudos investigando a sua potencialidade para aplicações multiferróicas. Assim avaliou-se a influência dos substratos e do LSMO no crescimento e propriedades físicas dos filmes finos de KBNNO.

Dessa forma são apresentadas no capítulo 1 desta dissertação uma breve revisão dos fenômenos físicos envolvidos no efeito magnetoelétrico, bem como as principais carac-

terísticas que fazem do KBNNNO o material alvo de nosso estudo; algumas características do LSMO também são tratadas. Posteriormente, no capítulo 2, são abordadas detalhadamente as técnicas de caracterização e os processos de preparação das amostras objeto de estudo neste projeto. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho. No capítulo 4 estão as conclusões obtidas a partir destes resultados, para seguir no capítulo 5 com as perspectivas futuras, e por fim, apresentamos as principais referências bibliográficas utilizadas.

1 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo é apresentada uma rápida descrição do efeito magnetoelétrico, os materiais que apresentam esta propriedade, os fenômenos físicos que dão lugar à magnetoelétricidade, uma breve descrição do subgrupo dos ferroelétricos e dos magnetostitivos, as principais características dos materiais com estrutura cristalina de tipo perovskita, e por último são resumidas algumas informações disponíveis dos sistemas KBNNO e LSMO.

1.1 Efeito Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico (ME), na definição mais geral, consiste no acoplamento das propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas de um material, isto é, que se tem uma relação linear e recíproca entre o campo magnético \mathbf{H} e a polarização \mathbf{P} , e, entre o campo elétrico \mathbf{E} e a magnetização \mathbf{M} [6]. Especificamente, a magnetização espontânea pode ser orientada através da aplicação de um campo elétrico externo, ou a polarização espontânea pode ser orientada através da aplicação de um campo magnético externo [1]. Uma descrição fenomenológica das principais contribuições para o efeito pode ser obtida a partir da expansão da energia livre de Gibbs (\mathbf{F}) para um magnetoelétrico (de uma única fase), a temperatura constante e até a ordem quadrática nos campos elétricos ou magnéticos:

$$F(E_0, H_0) = F_0 - P_i^s E_0 - M_s H_0 - \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_e E_{0i} E_{0j} - \frac{\mu_0}{2} \chi_m H_{0i} H_{0j} - \alpha_{ij} E_{0i} H_{0j} - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_{0i} H_{0j} H_{0k} - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_{0i} E_{0j} E_{0k} \quad (1.1)$$

onde, E e H são os campos elétricos e magnéticos respectivamente, P_s e M_s indicam a polarização e magnetização espontânea, χ_e e χ_m são as susceptibilidades elétrica e magnética respectivamente, o tensor α o coeficiente magnetoelétrico linear, o qual é complementado por efeitos ME de ordem superior geralmente parametrizados por β e γ . A maioria de investigações sobre o efeito ME é dedicado ao efeito ME linear e fazem referência à manifestação linear como o "efeito ME". No presente trabalho esta convenção irá ser utilizada também. Diferenciando a equação 1.1 com respeito ao campo elétrico e magnético, se obtêm a magnetização e polarização respectivamente:

$$P_i(E_0, H_0) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0 \chi_{eij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots \quad (1.2)$$

$$M_i(E_0, H_0) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \chi_{mij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \dots \quad (1.3)$$

As equações 1.2 e 1.3 descrevem o efeito comentado anteriormente. Para o efeito magnetoelétrico o coeficiente pode ser descrito como [12]:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial H_j} \right)_{E_0=H_0=0} = \mu_0 \left(\frac{\partial M_i}{\partial E_j} \right)_{E_0=H_0=0} \quad (1.4)$$

Para um material isotrópico, a expressão acima implica que:

$$\alpha^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \chi_e \chi_m \quad (1.5)$$

Contudo, o número de materiais que apresentam este efeito magnetoelétrico linear (magnetoelétricos monofásicos) é relativamente pequeno, além disso o efeito é muito fraco devido a que os mecanismos usuais que produzem a ferroeletricidade e o ferromagnetismo são incompatíveis ao nível atômico, sendo preciso um determinado padrão de magnetismo em escala atômica [7]. Isto verifica-se na divergência entre as propriedades elétricas e magnéticas quando são realizadas transformações espaço-temporais nas equações de Maxwell, onde ao realizar uma inversão temporal (substituindo t por $-t$) o campo elétrico \mathbf{E} e a polarização \mathbf{P} permanecem inalterados, porém a magnetização \mathbf{M} e o campo magnético \mathbf{H} mudam de sentido. Por outro lado ao realizar uma inversão espacial (substituindo r por $-r$), \mathbf{E} e \mathbf{P} sofrem uma mudança de sentido enquanto que \mathbf{H} e \mathbf{M} permanecem inalterados. Com base nisto, e sabendo que α é nulo em sistemas sem estrutura magnética, sabe-se que só algumas classes de simetria magnética, que possuam a estrutura cristalina e estrutura magnética adequada, irão apresentar acoplamento magnetoelétrico [12, 13].

1.2 Materiais Magnetoelétricos Monofásicos

Materiais magnetoelétricos monofásicos ou com magnetoelasticidade intrínseca têm sido descobertos até os dias de hoje [1, 2, 5, 7, 8, 14], mas na maioria dos casos o efeito magnetoelétrico é muito pequeno e fraco demais para qualquer aplicação prática. Entre os materiais magnetoelétricos monofásicos destacam-se as perovskitas BiFeO_3 e BiMnO_3 , as manganitas hexagonais RMnO_3 (Onde R é uma terra rara) e as ferritas de espinélio inverso Fe_3O_4 , todas as quais desenvolvem ordem elétrica e magnética simultânea abaixo das respectivas temperaturas críticas [12]. Estes óxidos complexos são objeto de estudo devido à alta sensibilidade a deformações, variações estequiométricas, estados de oxidação, desordem, etc, que possuem e podem levar a modificações drásticas em suas propriedades eletrônicas, magnéticas e elétricas [2, 5, 12, 14]. Mesmo assim, o acoplamento magnetoelétrico apresentado por estes materiais é relativamente fraco quando comparado com sistemas de magnetoelasticidade extrínseca [15]. Estabelecendo o limite físico para a magnitude do efeito magnetoelétrico linear em sistemas monofásicos e com base na

expressão 1.5, obtém-se que:

$$\alpha_{ij} \leq (\varepsilon_0 \mu_0 \chi_e \chi_m)^{1/2} \quad (1.6)$$

Este resultado também sugere que o maior acoplamento magnetoelétrico pode ser encontrado em materiais com grandes susceptibilidades magnéticas e elétricas, isto é, em sistemas com propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas extrínsecas (compósitos).

1.3 Materiais Compósitos Magnetoelétricos

Uma forma de contornar as limitações observadas nos materiais magnetoelétricos intrínsecos tem sido a preparação de compósitos formados de uma fase ferroelétrica e outra ferromagnética. Assim, acoplando mecanicamente essas fases encontraram-se sistemas multifásicos que apresentaram melhor desempenho magnetoelétrico, formando os denominados multiferróicos extrínsecos [1–3, 6, 8, 10, 16–19].

Muitos dos compósitos magnetoelétricos estudados até a atualidade são constituídos por um componente magnético na forma de ferrita e um óxido piezoelétrico do tipo perovskita. Em 1972, Suchtelen fabricou os primeiros compósitos cerâmicos a partir de ferroelétricos como o BaTiO_3 , e $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ e de ferromagnéticos do tipo CoFe_2O_4 demonstrando que a combinação de materiais com altos coeficientes piezoelétricos e magnetostrictivos dá lugar a novos materiais com acoplamento magnetoelétrico elevado, até duas ordens de grandeza maior que nos materiais monofásicos, e que pode manifestar-se à temperatura ambiente [3, 19].

A interação entre as propriedades elétricas e magnéticas depende do grau de acoplamento mecânico entre as fases constituintes e da capacidade de transmissão de stress via deformação mecânica [6]. Da mesma maneira, o acoplamento mecânico depende das características intrínsecas de cada uma das fases, ou seja, da magnetostrictão da fase magnetostrictiva e da piezoeletricidade da fase ferroelétrica, e de características microestruturais como dispersão das fases, área interfacial, morfologia, tamanho e distribuição de tamanhos de grãos, porosidade e presença de fases secundárias. Tais características podem ser melhoradas através do método de obtenção [1]. O acoplamento também pode ser mediado de outras formas além da tensão, como por exemplo, através de acumulação de cargas na interface, exchange bias, ou através de junções túnel ferroelétrica com eletrodos ferromagnéticos [3].

Há diferentes formas de fabricar um material com magnetoelétricidade extrínseca, sendo sempre escolhido de forma a aproveitar as propriedades elétricas ou magnéticas de cada fase e assim maximizar o efeito ME. Isto despertou o interesse nos materiais magnetoelétricos compósitos, já que a possibilidade de obter diferentes interfaces entre as fases constituintes, mostrou uma alta resposta magnetoelétrica, especialmente em compósitos

laminares e nanocompósitos [4]. São configurações que consistem em materiais magnéticos e ferroelétricos, fabricados em heteroestruturas que geralmente são divididos em três tipos (figura 1.1): (a) compósito do tipo 0-3, ou seja, sistema de partículas magnetoelásticas (ferritas) incorporadas numa matriz cerâmica piezoelétrica, (b) compósito do tipo 2-2 ou camadas de óxidos piezoelétricos e materiais magnetostrictivos alternados, e (c) compósito do tipo 1-3, ou seja, filmes nanoestruturados verticalmente com fibras ou hastes magnéticos incorporados numa matriz piezoelétrica [3, 19].

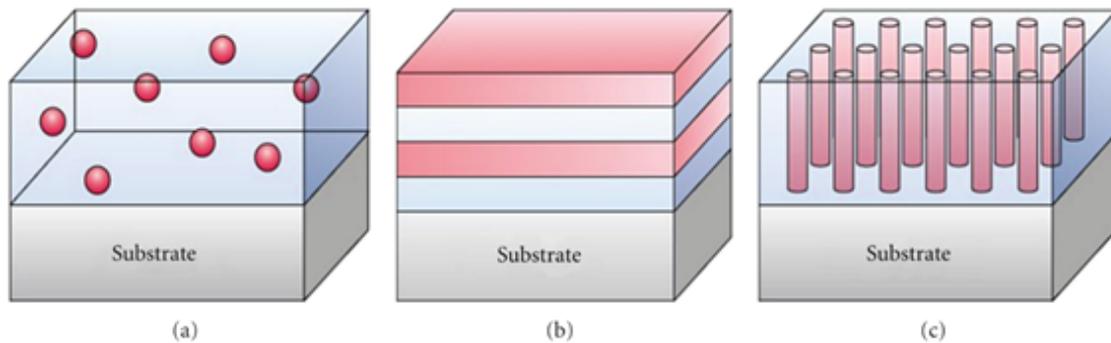


Figura 1.1 – Ilustrações esquemáticas de (a) compósito ideal do tipo 0-3 com fase magnetostrictiva dispersa numa matriz piezoelétrica; e (b) compósito do tipo 2-2 com alternância de camadas ferroelétricas e ferromagnéticas (c) compósito do tipo 1-3 com nanoestruturas verticais de hastes magnéticos incorporados numa matriz piezoelétrica[19].

Os compósitos magnetoelétricos do tipo 2-2 têm sido amplamente investigados devido principalmente à facilidade de fabricação e à eliminação de percolação da fase magnética, que pode ocorrer em compósitos de tipo 0-3 e 1-3. Geralmente, a fase magnética apresenta condutividade elétrica várias ordens de grandeza maior que a fase piezoelétrica, portanto a percolação desta dificulta ou impossibilita o processo de polarização do material piezoelétrico e, conseqüentemente, prejudica o acoplamento magnetoelétrico [3, 18].

Compósitos magnetoelétricos na forma de filmes finos tem certas vantagens quando comparados com compósitos magnetoelétricos na forma volumétrica. Já que, a possibilidade de combinar diferentes camadas, o controle preciso da correlação entre as estruturas, a obtenção de filmes finos epitaxiais ou superredes que facilitam a compreensão do acoplamento magnetoelétrico em escala atômica. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os filmes magnetoelétricos são candidatos promissores em dispositivos integrados elétrico/magnéticos, tais como sensores, sistemas microeletro-mecânicos, memórias de alta densidade e spintrônica [5, 8].

Mas para atingir estas aplicações, uma resposta magnetoelétrica direta grande é indispensável. A resposta magnetoelétrica direta não depende unicamente da estrutura do filme, ou seja, da espessura, nem da relação de espessuras entre as camadas ferroelétrica e magnética, nem da orientação de crescimento dos filmes, mas também depende

especialmente das interfaces e do ancoramento de deformação gerado pelo substrato [3].

Para relaxar o ancoramento pode ser utilizada uma camada de *buffer* entre o filme e o substrato. Filmes de LaNiO_3 , SrRuO_3 e LSMO, possuem constantes de rede próxima à dos filmes ferroelétricos de tipo perovskita, portanto, são adequados para serem utilizados como *buffer* para relaxar o ancoramento do substrato na camada magnética e, assim, melhorar as propriedades magnetoelétricas do compósito, além de servir como eletrodos inferiores pela alta condutividade elétrica que apresentam. Embora a diminuição do efeito de ancoramento seja importante para melhorar a resposta magnetoelétrica do filme, é também necessário fabricar filmes finos magnéticos e ferroelétricos bem orientados e com interfaces coerentes. Isto pode-se obter através da utilização de técnicas de crescimento de alta qualidade, tais como Deposição por Laser Pulsado (PLD), Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), pulverização catódica, *spin coating*, Deposição Química de Vapor Metal-Orgânico (MOCVD), etc. Especificamente técnicas de deposição de vapor, por exemplo, PLD, MBE, e pulverização catódica, têm a capacidade de produzir filmes finos com excelente crescimento epitaxial, com controle de espessura na escala atômica e com interfaces coerentes [3].

1.4 Mecanismo físicos que dão lugar à magnetoeletricidade em compósitos

As propriedades físicas de um material formado por duas ou mais fases são determinadas pelas propriedades individuais de cada fase, assim como pela interação entre elas. Para o caso de um compósito bifásico, três efeitos podem ser observados para a combinação de fases [1, 15]: o efeito soma, efeito combinação e efeito produto. Em especial o efeito produto ocorre quando a fase 1 exibe uma resposta Y com o estímulo X , e a fase 2 uma resposta Z com o estímulo Y . Pode-se esperar que para o compósito das duas fases se observe uma resposta Z para o estímulo X . Ou seja, uma nova função resulta da combinação de fases. Compósitos, portanto, podem ser utilizados para originar comportamento magnetoelétrico a partir de materiais que não apresentem o efeito ME.

Isto pode ocorrer, por exemplo, com a combinação adequada de compostos piezoelétricos e magnetostrictivos [1, 5]. Um campo magnético aplicado ao compósito pode induzir deformação do material de fase magnetostrictiva que, por sua vez, estimulará a fase piezoelétrica a induzir uma polarização elétrica [4]. De forma geral, o efeito ME apresentado neste tipo de compósitos pode ser descrito como:

$$ME_D = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad (1.7)$$

e

$$ME_I = \frac{\textit{eletrico}}{\textit{mecanico}} \times \frac{\textit{mecanico}}{\textit{magnetico}} \quad (1.8)$$

ME_D é o efeito **ME** direto e ME_I é o efeito **ME** indireto. Para o efeito indireto, o campo elétrico externo irá deformar a fase piezoelétrica que, por sua vez, transmitirá uma tensão para a fase magnetostrictiva induzindo uma magnetização [4]. A intensidade do acoplamento extrínseco não é limitada, podendo ser muitas ordens de grandeza superior à encontrada em sistemas monofásicos. Existindo uma grande variedade de ferroelétricos e ferromagnéticos à temperatura ambiente, se torna bastante interessante a confecção de materiais **ME** compósitos [1–6, 8, 10, 16–19].

Em materiais compósitos, o efeito **ME** é analisado pela aplicação de um campo magnético AC fraco (até aproximadamente 10 Oe), em frequências entre 100 Hz e 1 MHz, na presença de um alto campo magnético DC bias (até cerca de 10 kOe). A voltagem induzida é proporcional à amplitude do campo magnético ac. Assim um coeficiente ME do tipo $\frac{\delta E}{\delta H}$, que é geralmente descrito em termos da unidade $\text{mVcm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$, pode ser efetivamente definido para compósitos [1].

Para entender efetivamente o fenômeno da magnetoeletricidade em compósitos formados por uma fase ferroelétrica e outra fase magnetostrictiva é necessário entender, em primeiro lugar, os fenômenos da ferroeletricidade e da magnetostrictão. Por isso, nas subseções a seguir serão descritos brevemente estes fenômenos.

1.4.1 Ferroeletricidade

Materiais que apresentam polarização elétrica que varia linearmente com uma tensão mecânica aplicada são denominados de piezoelétricos. Entre os materiais piezoelétricos, os que apresentam polarização espontânea, em um determinado intervalo de temperatura, são chamados de piroelétricos [20]. Uma classe de piroelétricos pode ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico externo, onde os estados de polarização são idênticos, diferindo somente no sentido do vetor polarização [21]. Estes materiais são conhecidos como materiais ferroelétricos e se caracterizam por apresentar, a temperaturas inferiores a uma certa temperatura denominada temperatura de Curie T_c , uma estrutura distorcida devido a pequenos deslocamentos dos íons no interior da célula unitária, os quais são responsáveis pela geração de momentos de dipolos elétricos permanentes e reversíveis no interior do material [20, 21].

Na temperatura de Curie, os materiais ferroelétricos apresentam a transição de fase ferroelétrica a paraelétrica. A re-orientação da polarização nestes materiais pode ser verificada mediante a curva de histerese ferroelétrica [5, 8, 20–22].

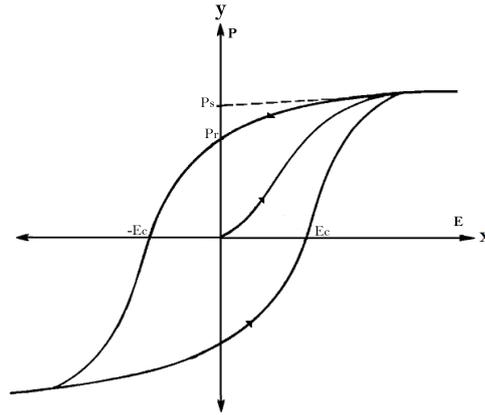


Figura 1.2 – Curva características de sistemas ferroelétricos, mostrando a relação não linear entre o campo elétrico aplicado e a polarização. Os pontos E_c , P_s e P_r correspondem ao campo coercitivo, a polarização de saturação e polarização remanescente (polarização de campo zero) respectivamente. Adaptado de [22].

Na figura 1.2 pode ser verificado que quando o campo elétrico é aplicado no sentido x a polarização se orienta nesse sentido, até atingir o estado de saturação. Com a retirada do campo elétrico ($E=0$) haverá ainda uma polarização remanescente no sentido x . Se o campo for aplicado no sentido contrário $-x$, após certo valor chamado de campo coercitivo (E_c), a polarização acompanhará o sentido do campo elétrico, até saturar no sentido $-x$. Se E for retirado ($E=0$) agora teremos também polarização remanescente mas orientada toda no sentido $-x$.

Os materiais ferroelétricos são então um subconjunto dos piezoelétricos, e irão apresentar uma deformação quando um campo elétrico externo é aplicado, ou o efeito inverso, que consiste em mudar a polarização do material com a aplicação de uma força externa. De forma geral, quando comparados com piezoelétricos não ferroelétricos, os materiais ferroelétricos apresentam altos coeficientes piezoelétricos d_{ij} [20–22], definidos como:

$$d_{ij} = \frac{dP}{ds} = \frac{dS}{dE} \quad (1.9)$$

onde P é a polarização, s o *stress*, S a deformação relativa ou *strain* e E o campo elétrico.

1.4.2 Magnetostricção

O comportamento magnético nos materiais é essencialmente originado dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos, geralmente nas camadas 3d e 4f (dependendo do elemento). Segundo a interação entre os momentos magnéticos, os materiais são classificados em ordenamentos magnéticos como os diamagnéticos, para-

magnéticos, ferromagnéticos ou antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Esta classificação geralmente é devida ao valor da susceptibilidade magnética típica de cada ordenamento, ou devida à capacidade de alinhamento dos momentos magnéticos do material com a aplicação de um campo magnético. No caso dos materiais diamagnéticos, observa-se uma oposição linear entre a magnetização induzida e o campo magnético aplicado, dando como resultado uma minimização do campo magnético interno do material, estes materiais possuem uma susceptibilidade pequena e negativa da ordem de $\chi_m \sim -10^{-5}$. Os materiais paramagnéticos também possuem uma susceptibilidade pequena da ordem de $\chi_m \sim 10^{-4}$, mas positiva, assim a magnetização induzida também será proporcionalmente linear ao campo magnético aplicado, mas positiva.

Já aos materiais antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos, possuem momentos magnéticos arranjados de uma maneira regular com ordenamento de longo alcance e estrutura de domínios. Mas, nos antiferromagnéticos os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente, dando como resultado uma magnetização nula. Enquanto aos ferromagnéticos devido à presença de dipolos magnéticos, sob aplicação de um campo magnético oscilante, irão apresentar um atraso na fase a uma dada temperatura, isto caracteriza a curva de histerese magnética (similar aos materiais ferroelétricos definidos na seção anterior). Finalmente, nos ferrimagnéticos como no caso dos ferromagnéticos apresentam um momento magnético não nulo, no entanto em menor magnitude, a diferença basicamente é a distribuição atômica na rede cristalina.

A maioria dos materiais ferromagnéticos quando submetidos a um campo magnético externo alteram ligeiramente a sua forma, se alongando ou se contraindo na direção do campo magnético, este efeito é conhecido como magnetostrição. Sendo assim, um material magnetostrictivo irá experimentar no mínimo uma variação no momento magnético (de *spin*) devido à interação magnética do *spin* e das forças que estabelecem o equilíbrio nas distâncias interatômicas, portanto o material também irá apresentar uma deformação mecânica que depende do sentido do campo magnético aplicado [8].

A magnetostrição é, portanto, uma propriedade dos materiais ferromagnéticos que os faz mudar suas dimensões na presença de um campo magnético externo. Pode-se distinguir entre magnetostrição de volume onde os campos magnéticos conduzem a uma mudança isotrópica da forma em todas as dimensões, e magnetostrição de Joule que leva a uma mudança de forma só na direção do campo magnético, mantendo um volume constante [23]. Também pode ocorrer o efeito inverso, ou seja, ante uma deformação do material, uma magnetização seja induzida, isto é conhecido como efeito Villari[10]. O fator de magnetostrição λ pode ser definido então, como a razão $\Delta L/L$ em função do campo magnético aplicado, onde L é o comprimento do material e ΔL a deformação induzida.

Dessa forma ao aplicar um campo magnético alternado num composto formado por uma fase ferroelétrica e outra magnetostrictiva, a fase magnetostrictiva irá apresentar

uma deformação dinâmica que será transferida ao material ferroelétrico, o qual experimentará uma variação na polarização devido ao efeito piezoelétrico[8,10].

1.5 Materiais a serem estudados

Os materiais propostos neste trabalho são compósitos de tipo 2-2 na forma de filmes finos constituídos por uma fase ferroelétrica $[\text{KNbO}_3]_{(1-x)}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_x$ (KBNNO) com $x=0,1$ e uma fase magnetostrictiva $[\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3]$ (LSMO), que irá ser utilizada tanto como camada magnética, como eletrodo inferior, além de servir como *buffer* entre o substrato de STO e o KBNNO, e assim, relaxar a ancoragem da deformação do compósito e contribuir para melhorar a resposta magnetoelétrica do material.

Todos os materiais que foram usados na obtenção dos compósitos apresentam estrutura perovskita. Por isso, antes de detalhar as características de cada um deles, serão apresentadas algumas características da estrutura perovskita.

1.5.1 Estrutura Perovskita

Perovskita é um tipo de estrutura cristalina com fórmula nominal ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos. O cátion maior, A, ocupa um sítio cristalográfico cubo-octaédrico compartilhado com doze ânions X, enquanto o cátion menor B um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions X, Figura 1.3. O ânion X pode ser um oxigênio ou um halogênio, A pode ser um elemento alcalino, alcalino-terroso ou um elemento da família das terras raras e B pode ser um metal de transição, ou qualquer outro elemento pois depende das características dos elementos ocupantes dos sítios A [24, 25].

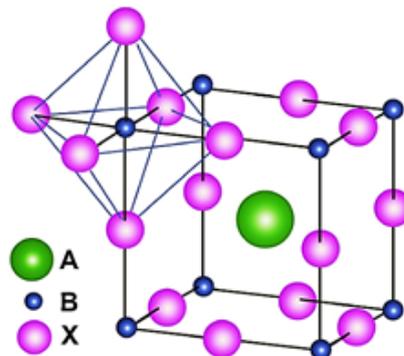


Figura 1.3 – Estrutura perovskita ABX_3 mostrando os diferentes sítios cristalográficos A e B.

Embora alguns óxidos com estrutura perovskita apresentem simetria cúbica simples à temperatura ambiente, muitos assumem esta estrutura em temperaturas mais elevadas [26], geralmente acima da temperatura de Curie, onde não apresentam momento

dipolar. Só em temperaturas abaixo da temperatura de Curie o cristal experimenta transição para uma fase de menor simetria que possui momento de dipolo permanente [27].

Devido à facilidade de síntese de óxidos de tipo perovskita com a substituição parcial de cátions na posição A e B, é possível a obtenção de compostos modificados com melhoras nas propriedades físicas ou mesmo com novas propriedades, como por exemplo, propriedades ferroelétricas, magnéticas, supercondutoras e catalíticas [26].

Quando metais de transição ocupam o sítio B da estrutura perovskita, esta pode apresentar ferroeletricidade. No entanto, devido à grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e os metais de transição, quer dizer, devido às ligações do metal-oxigênio A-O e B-O, o gap é bastante grande, entre 3 e 5 [eV] [24,28]. Para que ocorra uma excitação através da banda proibida essencialmente deve surgir uma transferência de carga no máximo da banda de valência dos estados 2p do oxigênio para o mínimo na banda de condução dos estados d do metal de transição. Vários estudos que demonstram que distorções dos octaedros de oxigênio têm um forte impacto sobre o gap das perovskita [24].

1.5.2 KBNNO

O KBNNO é uma solução sólida de dois óxidos $[\text{KNbO}_3]$ e $[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]$ que apresentam estrutura perovskita com simetrias ortorrômbica e tetragonal, respetivamente, a temperatura ambiente. O KNbO_3 (KNO) têm sido amplamente estudado devido a suas notórias propriedades ferroelétricas e piezoelétrica. Estruturalmente sabe-se que para temperaturas maiores a 700 K se encontra numa fase cúbica paraelétrica; à medida que a temperatura diminui abaixo de 691 K, passa primeiro por uma transição de fase para uma de simetria tetragonal (grupo cristalino $P 4 m m$), e, em seguida, para uma fase de simetria ortorrômbica (grupo cristalino $A m m 2$) a 498K. Finalmente forma uma fase romboédrica ($R 3 c$) ainda mais distorcida a 263 K Estas transições provocam distorções também no octaedro de NbO_6 afastando aos íons de Nb do centro dos hexágonos de O_6 [29].

A solução sólida destes dois óxidos provoca que alguns dos íons de Nb^{5+} sejam substituídos por íons de Ni^{2+} no sítio B e para compensar a carga são substituídos alguns íons de K^+ por íons de Ba^{2+} no sitio A assim como uma vacância de oxigênio. Geralmente, as vacâncias de O preferem ficar adjacente ao dopante de Ni^{2+} , já que a vacância positiva de O como um doador é atraído pelo aceitante Ni^{2+} . O efeito destas distorções na estrutura, vacâncias de oxigênio, arranjo catiônico, composição, entre outros tem sido modelados e reportados por I. Grinberg, A. M. Rappe, e colaboradores [28,29]. Utilizando cálculos de teoria funcional de densidade (DFT) encontraram que com o O_6 em torno do

Ni, pode-se reduzir o valor da banda de energia proibida (gap) para valores entre 1.1 [eV] e 2.0 [eV] correspondentes com o espectro solar. O que faz deste material um candidato promissor para conversão de energia solar [28,29], já que pode aumentar a eficiência em relação ao BiFeO₃ que possuía o menor gap entre os óxidos ferroelétricos (2.7 [eV]) [30], permitindo a conversão de fótons entre o verde e o infravermelho próximo assim como azul [31].

Ainda que o BiFeO₃ tenha sido objeto de uma série de investigações para aplicações magnetoelétricas e fotovoltaicas, este material somente consegue absorver ao redor do 20% do espectro solar, enquanto a capacidade do KBNNO para absorver a energia solar é de aproximadamente 55%. Aliás observou-se que a densidade da fotocorrente é cerca de 50 vezes maior do que no material ferroelétrico clássico PZT. Também foram calculados valores de polarização \mathbf{P} para composições entre $x=0,1$ e $x=0,33$ encontrando valores entre $P=0.18[\text{C}/\text{m}^2]$ e $P=0.20[\text{C}/\text{m}^2]$. Ou seja, ainda que a polarização seja menor do que o KNO $P=0.43[\text{C}/\text{m}^2]$ ainda é substancial. Finalmente, as amostras KBNNO não apresentaram propriedades condutoras, em contraste com KBNNO modelado sem vacâncias de oxigênio, onde os cálculos DFT prevem um estado metálico [28].

Pode-se dizer então, que este material tem tanto propriedades ferroelétricas como semicondutoras devido à grande variação do gap. Além disso, pode possuir ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM) [31]. Cabe ressaltar também que os elementos que compõem o KBNNO são de baixo custo, ambientalmente amigáveis ao ser livres de chumbo, portanto, sem consequências prejudiciais para a saúde e o meio ambiente [28].

1.5.3 LSMO

A Manganita de Lantânio (LaMnO₃) ou (LMO), também é um óxido com estrutura tipo perovskita de simetria ortorrômbica (grupo $Pbnm$) à temperatura ambiente, é um antiferromagnético do tipo A, ou seja, que o acoplamento intra-planar é ferromagnético enquanto o acoplamento inter-planar é antiferromagnético. No entanto, na configuração de filme fino, apresenta comportamento ferromagnético com uma temperatura de Curie de 200K [16]. O entendimento pleno da origem deste ferromagnetismo e das diversas propriedades magnéticas e eletrônicas do LMO são ainda motivo de estudo, sendo possíveis defeitos estruturais, como fronteiras de grão, vacâncias ou distorções da rede, defeitos induzidos durante dopagem e a espessura do filme entre as principais explicações sugeridas [9, 16, 32].

Quando dopado com estrôncio, isto é, realizando substituições parciais dos íons do sítio A por Sr o (La_(1-x)Sr_xMnO₃) exibe propriedades condutoras, magnéticas e catalíticas que têm recebido notória atenção da comunidade científica para aplicações em sensores de

campo, catalisadores, eletrodos em células combustíveis, entre outras [9, 33]. Para composições com $x \sim 0,3$ a substituição de La^{3+} por Sr^{2+} resulta em uma transição de fase de um estado isolante antiferromagnético para um estado metálico ferromagnético. Esta substituição induz a coexistência de Mn^{3+} e Mn^{4+} no material, formando compostos de valência mista responsáveis pelos portadores de carga [32, 34].

O LSMO é conhecido por ser a primeira manganita em apresentar magnetorresistência colossal (CMR), ou seja, na presença de um campo magnético externo a resistência do material apresenta significativas variações com a temperatura e com o campo magnético aplicado. De fato, observa-se aumento da condutividade elétrica em várias ordens de grandeza com a aplicação de um campo magnético na região condutora, assim como também alta polarização de spin, temperatura de Curie relativamente elevada de 370K e temperatura de Néel ao redor de 140K [16, 32–34]. Estes fenômenos tem alta aplicabilidade na área de armazenamento e leitura de informação assim como na fabricação de sensores de campo magnético [35].

2 Materiais e Métodos

Apresenta-se neste capítulo uma breve descrição dos métodos que foram utilizados na preparação das amostras, tanto dos cerâmicos como dos filmes finos, que são o método de reação de estado sólido, o método de síntese de Pechini o método de deposição por laser pulsado (PLD). Também são descritas as técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste trabalho: Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Impedância Elétrica, Histerese Ferroelétrica e de Acoplamento Magnetoelétrico.

2.1 Preparação de amostras

2.1.1 Alvos cerâmicos de KBNNO e LSMO

A partir dos precursores (materiais de partida da síntese) de alta pureza, apresentados na Tabela 2.1, foram produzidas pelo método de reação de estado sólido e pelo método de síntese de Pechini as amostras cerâmicas de $[\text{KNbO}_3]_{(1-x)}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_x$ (KBNNO) e $[\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3]$ (LSMO) respectivamente, para ser utilizadas como alvos na fabricação dos filmes finos utilizando a técnica de *Pulsed Laser Deposition* (PLD).

Tabela 2.1 – Precursores utilizados na preparação dos alvos cerâmicos.

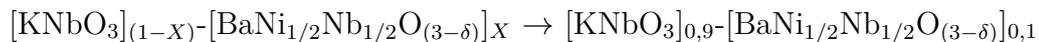
(a) KBNNO			(b) LSMO		
Precursor	Fabricante	Pureza	Precursor	Fabricante	Pureza
K_2CO_3	Acros Organics	99,9%	$La_2(CO_3)_3$	Sigma-Aldrich	99,9%
Nb_2O_5	Alfa Aesar	99,9%	$(CH_3CO_2)_2Sr$	Sigma-Aldrich	99,9%
$BaCO_3$	Alfa Aesar	99,8%	$MnCO_3$	Sigma-Aldrich	99,9%
NiO	Sigma-Aldrich	99,8%			

2.1.1.1 Método de reação de estado sólido

Conhecido também como mistura de óxidos, consiste na mistura mecânica dos óxidos e/ou carbonatos dos elementos de interesse na forma de pós, uma vez obtida a mistura dos pós, estes são submetidos aos tratamentos térmicos de secagem, calcinação e sinterização, onde, ocorre a reação, ou seja, a formação da fase desejada. O alvo de KBNNO foi obtido usando o método de reação de estado sólido, segundo as etapas descritas a seguir:

- **Secagem e Pesagem:** Após os cálculos das quantidades estequiométricas necessárias de cada precursor para produzir a amostra, os reagentes são secados numa estufa de secagem a aproximadamente 100°C para se eliminar a umidade e ser pesados numa balança de precisão.
- **Mistura:** A mistura dos precursores em pó nas quantidades estequiométricas desejadas é realizada inicialmente no almofariz durante uns minutos e depois no moinho de bolas por algumas horas, com o objetivo de obter uma mistura homogênea.
- **Calcinação:** O pó obtido é aquecido num forno até temperaturas que favoreçam a reação química e a formação da fase procurada. Dependendo do caso, pode ser necessário repetir a calcinação para ter um consumo total de todos os reagentes e/ou eliminar possíveis fases secundárias, formando unicamente a fase desejada. Isto é verificado fazendo análises de DRX no pó calcinado.
- **Compactação:** O material obtido até aqui é uma amostra policristalina em pó com a estequiometria desejada mas sem condições para ser estudada adequadamente e utilizada como alvo, portanto a compactação se faz necessária. Geralmente são utilizados dois tipos de prensagem, uniaxial e isostático.
- **Sinterização:** Colocando a energia térmica necessária (geralmente um pouco menor que a temperatura de fusão) pode-se conseguir que as pequenas partículas do material mantenham-se unidas por difusão em estado sólido. Assim, transformando um produto poroso e compacto em outro denso e coerente.

Para a obtenção do alvo de KBNNO calcularam-se as quantidades necessárias de cada precursor segundo suas proporções estequiométricas, a nomenclatura utilizada a partir deste ponto com o objetivo de obter a fase proposta, (isto é com $X=0,1$) será:



Segundo esta estequiometria, foram calculados os valores de peso molecular e peso estequiométrico necessários para preparar 30 g da amostra, estes valores são mostrados na tabela 2.2 :

Tabela 2.2 – Peso molecular, estequiométrico e quantidades utilizadas de cada precursor para preparar 30 g da amostra de KBNNO

Precursor	Peso Molecular	Peso Estequiométrico	Quantidade a Pesar
K_2CO_3	138,204 [g/mol]	66,192 [g]	8,8041 [g]
Nb_2O_5	265,807 [g/mol]	126,258[g]	2,7936 [g]
$BaCO_3$	197,337 [g/mol]	19,734 [g]	17,8736[g]
NiO	74,692 [g/mol]	3,735 [g]	0,5287 [g]
Total	676,04 [g/mol]	211,919 [g]	30 [g]

Os precursores foram secos a 100 °C numa estufa de secagem durante 24h, e posteriormente pesados nas quantidades estequiométricas calculadas segundo os valores mostrados na tabela 2.2, depois foram misturados em um moinho de bolas, usando um frasco de polipropileno contendo álcool isopropílico e cilindros de zircônia reforçada com ítria durante 48 h.

Os pós obtidos foram secos, macerados e calcinados. Como já foi mencionado este processo pode ser repetido para ter um consumo total de todos os reagentes. A seguir, os pós calcinados foram compactados uniaxialmente utilizando 3% em peso de polivinil butiral (PVB) como aglutinante para conformação das amostras nos diferentes formatos e depois prensados isostaticamente a 250 MPa para diminuir a fração de volume vazio entre as partículas do pó calcinado. Já como última etapa no processo de fabricação, a amostra foi sinterizada a temperaturas um pouco menores que as temperaturas de fusão de cada material, na tabela 2.3 são apresentados os valores de temperatura e o tempo utilizado em cada processo. Na Figura 2.1 são mostradas as rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização (incluído os patamares para permitir a evaporação do PVB) utilizadas na fabricação do alvo de KBNNO. No processo de sinterização é necessário manter constante uma temperatura ao redor dos 500 °C durante uma hora para conseguir total evaporação do PVB.

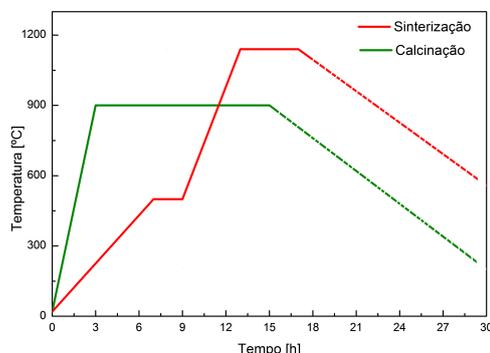


Figura 2.1 – Rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização.

Tabela 2.3 – Condições de calcinação, moagem e sinterização na preparação dos alvos cerâmicos de KBNNO.

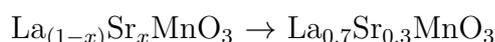
KBNNO	
Tempo Moagem	48h
T. Calcinado.	900°C
Tempo Calc.	12h
T. Sinterizado	1140 °C
Tempo Sinterizado	4 h

2.1.1.2 Método de síntese de Pechini

O alvo de LSMO foi obtido utilizando o método de síntese de Pechini ou método dos precursores poliméricos, que consiste na formação de uma solução polimérica na qual estão incorporados e distribuídos homogeneamente os cátions metálicos de interesse. A reação basicamente consiste na adição de um ácido e de um poliálcool a uma dissolução de um metal (metal de interesse) e o poliálcool, que com o aumento da temperatura permite obter a sal metálica. A solução resultante é secada numa estufa e depois calcinada

para total remoção da água, e como consequência da calcinação se obtêm uma espuma, conhecida como “puff” , formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂. Este método de síntese é de fácil implementação, não apresenta problemas de difusão, e permite obtenção de pós nanométricos já que faz a separação homogênea com reação a nível atômico.

Na obtenção do alvo de LSMO calcularam-se inicialmente as quantidades necessárias para cada elemento segundo suas proporções estequiométricas com o objetivo de obter a fase proposta com $x=0,3$. A nomenclatura utilizada a partir deste ponto será:



Segundo esta estequiometria foram calculados os valores de peso molecular e peso estequiométrico dos precursores, levado em conta que o peso molecular do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ é de 226,463 *g/mol* e para obter 30 *g* de amostra, a molaridade da solução polimérica deve ser aproximadamente de 0,135 *mol*. Os valores obtidos são mostradas na tabela 2.4 :

Tabela 2.4 – Quantidades utilizadas de cada precursor para preparar 30 gr da amostra de LSMO

Precursor	Peso Molecular	Peso Estequiométrico	Quantidade a Pesar
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	457,85 [g/mol]	34,335 [g]	24,03 [g]
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Sr}$	205,71 [g/mol]	30,85[g]	9,25 [g]
MnCO_3	114,95 [g/mol]	17,24 [g]	17,24[g]
Total	676,04 [g/mol]	211,919 [g]	

Para a formação da solução polimérica, a metodologia consistiu na dissolução dos precursores em água deionizada com agitação continua a uma temperatura de 80 °C. Em seguida, adicionou-se ácido cítrico para formar o citrato metálico, e finalmente, adicionou-se o etilenoglicol, para que no tratamento térmico mostrado na rampa amarela da figura 2.2 ocorra a reação e assim obter o "puff", que é moído para conseguir um pó. Da mesma forma que no método de reação de estado sólido, este pó é submetido aos tratamentos térmicos de **calcinação** e **sinterização** também a **compactação** para conformação do alvo. Sendo assim, o pó de LSMO obtido foi macerado e calcinado novamente para garantir o total consumo de todos os reagentes, eliminar possíveis fases secundárias e formar unicamente a fase desejada. A seguir, foi compactado uniaxialmente utilizando 3% PVB como aglutinante para conformação no formato desejado e depois prensado isostaticamente a 250 MPa para diminuir a fração de volume vazio entre as partículas. Finalmente a amostra foi sinterizada a temperaturas um pouco menores que as temperaturas de fusão de cada material. Na Figura 2.2 são mostradas as rampas de temperatura correspondentes

com os tratamentos térmicos de formação do puff, calcinação e sinterização (incluído os patamares de evaporação do PVB) utilizadas na fabricação dos do alvo.

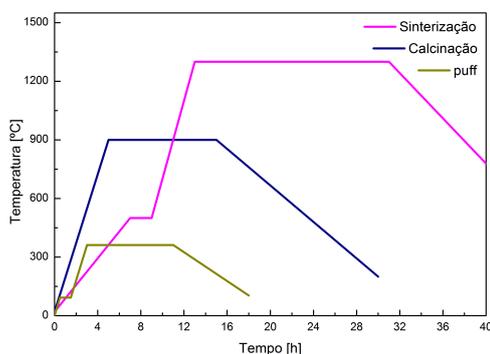


Figura 2.2 – Rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de puff, calcinação e sinterização na obtenção do alvo de LSMO.

Tabela 2.5 – Condições de calcinação, moagem, sinterização e puff na preparação do alvo cerâmico de LSMO.

LSMO	
T. Calcinação	900°C
Tempo Calc.	12h
Tempo Moagem	48h
T. Sinterização	1300 °C]
Tempo Sint.	12 h
T. Puff	1140 °C
Tempo Puff.	8 h

2.1.2 Deposição dos filmes finos por PLD

Existem diferentes métodos de preparação de filmes finos que podem ser amplamente classificadas em dois tipos: métodos físicos e métodos químicos. Entre os métodos químicos destacam-se aqueles de evaporação reactiva ou *Chemical Vapour Deposition (CVD)*, que podem ser ativados termicamente ou assistidos por plasma (*PACVD*), ou que funcionam com materiais metálicos em fase gasosa *Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)*. Nos métodos físicos destacam-se os métodos de deposição física em fase de vapor, *Physical Vapor Deposition (PVD)* como a pulverização catódica (*sputtering*) e a deposição por laser pulsado (*PLD*), estas técnicas são assistidas por partículas altamente energéticas ou íons ablacionados a partir de um alvo, e depositados sobre o substrato. Adicionalmente trabalham com sistemas de vácuo e sistemas aquecedores, isto oferece um elevado controle nos parâmetros de deposição, tais como taxas de crescimento, temperatura de substrato, pressões parciais dos gases, tratamentos térmicos, e portanto pode-se controlar com alta precisão a espessura, composição, estrutura cristalina, epitaxialidade, textura dos filmes, entre outros parâmetros no momento da deposição.

A configuração típica de um PLD consiste numa câmara de vácuo, ainda que este processo pode ocorrer em vácuo ultraelevado ou na presença de um gás de fundo, como o oxigênio que é comumente utilizado para depositar óxidos. Os alvos são atingidos a um ângulo de 45 ° pelo feixe de laser. Os átomos e íons ablacionados do alvo são depositados sobre o substrato. Na maior parte, os substratos são colados em um sistema aquecedor posicionado em frente à superfície do alvo a uma distância tipicamente entre 2 e 10 cm. Esta configuração é mostrada na figura 2.3 onde pode se observar que é bastante simples

em relação a muitas outras técnicas de deposição, mas os fenômenos físicos de interação alvo-laser e de crescimento do filme são bastante mais complexos [36].

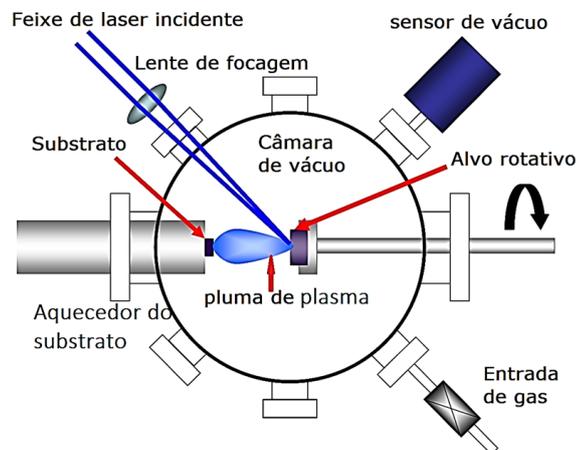


Figura 2.3 – Configuração típica de um PLD.

O fato de poder alterar muitos parâmetros experimentais no momento da deposição, faz desta uma técnica vantajosa já que permite preparar todos os tipos de óxidos, nitretos, carbonetos, mas também polímeros, fulerenos Buckminster ou sistemas metálicos, de alta qualidade [36]. Por exemplo, os parâmetros do laser como a fluência, o comprimento de onda, a duração de pulso e taxa de pulsação, assim como as condições de preparação, a distância alvo-substrato, temperatura de substrato, pressão de gás de fundo, etc, podem ser otimizadas para cada composição desejada. Em particular para óxidos complexos, a grande vantagem do PLD é a ótima transferência da estequiometria do alvo para o filme. Na tabela 2.6 se mostram os parâmetros típicos para deposição com PLD para diferentes materiais óxidos [36].

Tabela 2.6 – Parâmetros típicos para deposição de óxidos com PLD.

Parâmetros	Valores
Materiais	YBCO, BiSrCaCuO, BaTiO ₃ , ZnO, TiO ₂ ,..
Frequência do laser	1 - 10 Hz.
Fluência do Laser	0.5 – 5 J/cm^2 .
Pressão	... – 10^{-1} mbar.
Atmosfera (gás)	O_2 , NO_2 , H_2 , Ar , etc.
Pressão do gás	1 - 300 mtorr.
Temperatura do substrato	25 – 800°C

Neste trabalho, todos os filmes do sistema proposto foram preparados usando a técnica de deposição por laser pulsado (PLD), utilizando um laser de KrF com comprimento de onda de $248nm$, em atmosfera (gás) de O_2 e sobre substratos de Titanato de Estrôncio (STO). Foram crescidos três grupos de filmes. Inicialmente se depositaram os filmes de LSMO, e posteriormente, foram depositados os filmes de KBNNO. Estes dois grupos foram

depositados com o objetivo de determinar as melhores condições de deposição para cada fase por separado respectivamente. Finalizados estes testes, no terceiro grupo se depositaram as heteroestruturas ou bicamadas de $[\text{KNbO}_3]_{0,9}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1} / \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Inicialmente foram depositados 4 filmes de LSMO. Na tabela 2.7 são apresentados os parâmetros de deposição desses filmes.

Tabela 2.7 – Parâmetros de deposição com PLD para os filmes de LSMO.

Parâmetros	Filme 1	Filme 2	Filme 3	Filme 4
Temperatura do substrato (°C)	680	680	700	660
Pressão de deposição (mbar)	$2,1 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-1}$
Tempo de deposição (min)	20	20	20	18
Energia (mJ)	135	125	125	124
Potencia do laser (W)	0,515	0,990	0,996	0,980
Frequência do laser (Hz)	4	8	8	8
Número de Disparos	2400	4800	4800	3800

Na sequência foram depositados 4 filmes de KBNNO. Na tabela 2.8 são apresentados os parâmetros de deposição desses filmes:

Tabela 2.8 – Parâmetros de deposição com PLD para os filmes de KBNNO.

Parâmetros	Filme 1	Filme 2	Filme 3	Filme 4
Temperatura do substrato (°C)	660	660	620	700
Pressão de deposição (mbar)	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-1}$
Tempo de deposição (min)	30	30	40	40
Energia (mJ)	152	152	143	144
Potencia do laser (W)	0,611	0,306	0,290	0,301
Frequência do laser (Hz)	4	2	2	2
Número de Disparos	4800	2400	3600	3600

Estes dois grupos de filmes, além de serem utilizados para determinar as melhores condições de deposição da heteroestrutura proposta, também foram caracterizados individualmente para obter informação sobre a estrutura, morfologia e algumas respostas elétricas e magnéticas de cada um dos sistemas (fases) por separado. Na sequência foram depositadas as heteroestruturas de $[\text{KNbO}_3]_{0,9}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1} / \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Cujos parâmetros de deposição estão listados na tabela 2.9.

Após a deposição, todos os filmes foram oxigenados durante 1 hora a uma temperatura 20°C menor do que a temperatura de deposição e a uma pressão de aproximadamente 5×10^2 mbar para evitar deficiências ou vacâncias de oxigênio indesejadas.

Tabela 2.9 – Parâmetros de deposição com PLD para as heteroestruturas.

Parâmetros	Camada LSMO	Camada KBNNO
Temperatura do substrato (°C)	680	660
Pressão de deposição (mbar)	$2,1 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-1}$
Tempo de deposição (min)	30	30
Energia (mJ)	136	141
Potencia do laser (W)	0,548	0,561
Frequência do laser (Hz)	4	4
Número de Disparos	4800	4800

2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.1 Caracterização estrutural: Raios-X

A difração de raios-X é um método para a análise da estrutura da matéria que pode fornecer informação do tipo e as quantidades de fases presente na amostra, a estrutura cristalina da cela unitária, textura cristalográfica, tamanho do cristal, macro e micro stress, orientação preferencial de um cristal ou de um conjunto agregado policristalino e suas orientações, análise química, funções de distribuição radial de elétrons, etc [37].

A produção de raios-X se deve principalmente a transições de elétrons nos átomos, ou da desaceleração de partículas energéticas carregadas, produzidas num gerador de raios-X. [37]. A emissão dos raios-X que são utilizados nesta técnica, são gerados no ponto de impacto, quando os elétrons mais próximos ao núcleo do átomo são ejetados devido à elevada tensão aceleradora dos elétrons incidentes. Isto promove o preenchimento de estados desocupados dos níveis atômicos e dá origem à radiação emitida na região dos raios-X. Os elétrons mais internos poderiam ser dos níveis K, L ou M. Por exemplo, se elétrons de estados de energia superiores caem num estado desocupado do nível K se produzem uma série de linhas (características) denotadas como $K_{\alpha}, K_{\beta}, \dots$. Se foram do nível L resultam na série L e aqueles do nível M dão origem à série M, e assim por diante. Dado que os elétrons num orbital têm níveis de energia bem definidos, os fótons de raios-X emitidos também iram ter energias bem definidas. Portanto, o espectro de emissão terá linhas nítidas características do elemento (alvo) [37, 38].

Os raios-X devem ser refletidos de forma especular, isto é, o ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão. Dependendo do arranjo atômico, a interferência entre os raios dispersos pode ser construtivo quando a diferença de caminho entre dois raios difratados diferentes é um número inteiro de comprimentos de onda λ . Esta condição é descrita pela

equação de Bragg (equação 2.1), também chamada "*lei de Bragg*":

$$2d_H \sin \theta_H = n\lambda \quad (2.1)$$

onde, d é o espaçamento entre os planos do arranjo atômico (planos cristalográficos), θ_H o ângulo Bragg, que é a metade do ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe reflectido e H descreve o tripleto dos índices de Miller hkl [37].

Numa amostra policristalina a difração ocorre quando qualquer plano cristalográfico satisfiz a condição de difração, sendo assim, geralmente são observados vários picos no padrão de difração de raios X, a intensidade depende da absorção de radiação e do próprio material [37].

As análises estruturais de todas as amostras foram realizados empregando o difratômetro *Shimadzu* modelo *XRD-6100* na linha de emissão $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$), com a configuração $\theta - 2\theta$, na faixa $2\theta : 20 - 80^\circ$ de varredura contínua e velocidade de $1^\circ/\text{min}$ no caso dos pós e materiais em *bulk* e uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ no caso dos filmes finos.

2.2.2 Caracterização morfológica: microscopia eletrônica de varredura MEV

Analisar a microestrutura dos materiais é muito importante pois permite entender a correlação entre a microestrutura e a estrutura cristalina com possíveis defeitos e com as propriedades do material, e assim poder prever o comportamento do material quando estas correlações são estabelecidas.

A técnica da microscopia eletrônica consiste em irradiar com um feixe de elétrons a área ou o microvolume a ser analisado. Quando estes atingem à superfície da amostra interagem com seus átomos. Devido ao potencial atômico e nuclear da amostra, os elétrons do feixe sofrerão modificações na velocidade inicial e da natureza desta modificação de velocidade se criam uma série de radiações diferentes, como por exemplo elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger e fótons. Em seguida, diferentes detectores medem estas radiações resultantes. Ao fazer isto em um padrão quadrado sobre a área determinada, uma imagem é formada pixel por pixel. Quando estas radiações são captadas corretamente pode-se obter informação da topografia superficial do material, composição, etc [39].

Na Figura 2.4 mostra-se a representação das interações mais comuns na microscopia eletrônica de varredura, na parte superior da imagem encontra-se a coluna onde o feixe de elétrons ou também chamados de elétrons primários, é gerado e focado, quando estes elétrons primários impactam a superfície da amostra geram elétrons secundários, elétrons

retroespalhados, elétrons Auger, fótons de raios-X entre outras radiações, esquematizadas na parte inferior da figura.

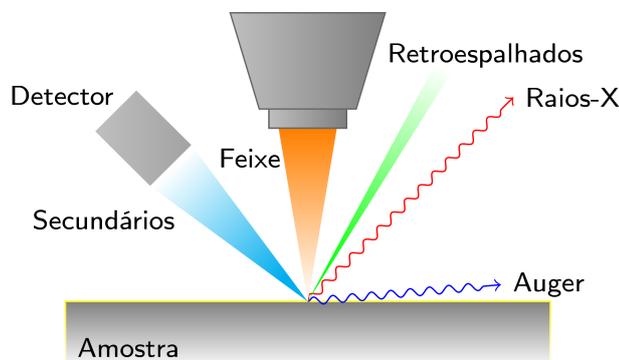


Figura 2.4 – Esquema das interações mais comuns entre os elétrons do feixe com a matéria.

As análises microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL modelo JSM5800 LV, no modo de elétrons secundários. Foram realizadas micrografias da superfície tanto das cerâmicas como dos filmes finos.

2.2.3 Caracterizações elétricas

2.2.3.1 Propriedades dielétricas: Espectroscopia de Impedância Elétrica

A permissividade dielétrica é a velocidade com que muda a polarização de um material (ou meio) quando uma variação de campo elétrico é aplicada [20,21].

A espectroscopia de impedância elétrica é uma técnica utilizada para caracterizar os materiais iônicos, semicondutores e ferroelétricos, estudando o comportamento da permissividade dielétrica em função da frequência. O método consiste em medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência, ou os valores de condutância G e susceptância B , que são as partes reais e imaginária da admitância, respectivamente. A medida é realizada utilizando um circuito equivalente com um capacitor de placas paralelas, o sistema eletrodo/amostra/eletrodo permite ter entre os eletrodos a amostra, sobre o qual é aplicado um estímulo elétrico alternado do tipo senoidal, levando em conta a condição de espessura da amostra muito menor que o diâmetro; as partes real e imaginária da permissividade dielétrica podem ser calculadas a partir da resposta resultante, segundo as expressões 2.2, 2.3 [21,23]:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad (2.3)$$

onde ε' e ε'' são a permissividade dielétrica real e imaginária respectivamente, A a área da amostra e ω a frequência.

Do espectro de frequências, pode-se calcular a permissividade dielétrica ou constante dielétrica, assim como, a condutividade, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas, entre outros parâmetros pertinentes ao material em si. Também pode-se calcular a capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, que são parâmetros pertinentes à interface entre o material e o eletrodo [21, 40].

2.2.3.2 Histerese Ferroelétrica

A forma típica de descobrir se um determinado material é ferroelétrico é através da curva de histerese ferroelétrica, que consiste na medida da orientação da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado na amostra. O sistema utilizado para estudar esta característica é baseado na utilização de um circuito de dois ramos do tipo *Sawyer-Tower* [20], que consiste basicamente é um ramo capacitivo e outro ramo resistivo, ligados em paralelo a uma fonte de alta tensão alternada, onde a amostra faz o papel de um capacitor (C_A) que está ligado através de eletrodos que estão em série com outro capacitor de referência (C_R) sobre o qual é realizada a medida de tensão de saída (V_y) no canal Y do osciloscópio. [21, 22, 22, 41].

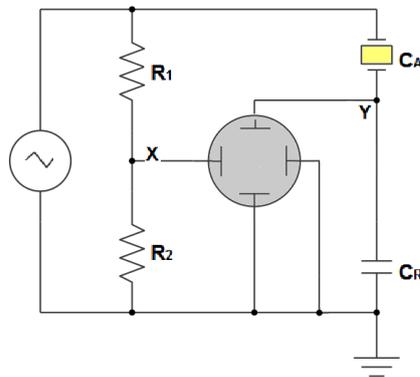


Figura 2.5 – Representação esquemática do circuito elétrico Sawyer-Tower utilizado para a caracterização da histerese ferroelétrica, adaptado de [20].

Devido a que o capacitor de referencia C_R e a amostra C_A estão em série, pode-se dizer que os dois armazenam a mesma carga, ou seja, $Q = C_R V_R = C_A V_y$, onde V_A e V_y são as tensões na amostra e no capacitor de referência, respectivamente. E como a tensão de saída V_y é proporcional à polarização do material, é possível calcular a polarização elétrica P e o campo elétrico seguindo as expressões 2.4 e 2.5 :

$$P = \frac{V_y C_R}{A} \quad (2.4)$$

$$E = \frac{R_1 V_x}{R_2 d} \quad (2.5)$$

onde A é a área da amostra, d a espessura da amostra e V_x a voltagem no resistor R_2 . Com isto os sinais de campo elétrico e polarização podem ser digitalizados utilizando um osciloscópio no modo XY obtendo assim o ciclo de histerese ferroelétrica.

Estas medidas foram realizadas usando uma fonte de alta tensão TREK, modelo 615-10-H-CE, um gerador de sinais Agilent 33210A e um osciloscópio Tektronix, modelo DPO2012B, equipamentos do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

2.2.4 Medidas de Coeficiente Magnetoelétrico

Com o objetivo de quantificar o acoplamento **ME**, é importante medir o coeficiente magnetoelétrico α_{ij} , que pode ser definido como a razão entre o campo elétrico induzido E pelo campo magnético aplicado \mathbf{H} , $(\frac{\delta E}{\delta H})$. A técnica é baseada no modelo do capacitor como mostrado na Figura 2.6. Neste modelo um campo magnético alternado \mathbf{h}_{AC} é aplicado ao capacitor de placas paralelas (material magnetoelétrico), que está sob um campo magnético DC (\mathbf{H}_{DC}) e mede-se a tensão resultante entre as placas do capacitor. Além disso, o coeficiente de acoplamento **ME** pode ser medido em duas geometrias: polarização elétrica paralela (α_{33}) ou polarização elétrica transversal (α_{31}) aos campos magnéticos aplicados [42].

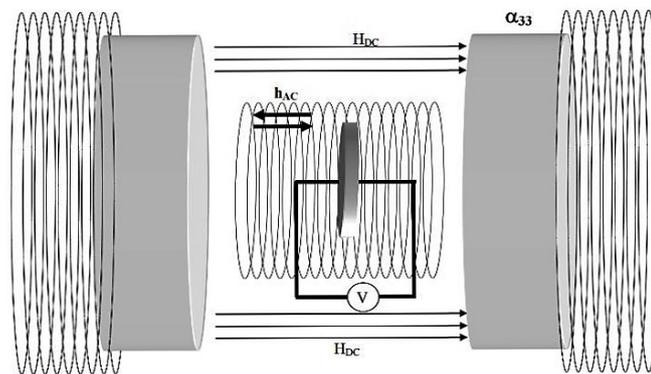


Figura 2.6 – Esquema da montagem experimental para determinação do coeficiente magnetoelétrico α_{33} (direção de polarização elétrica e campo magnético paralelos)

Devido à variação do campo magnético, num material magnetoelétrico gera polarização elétrica e, em consequência diferença de potencial, o coeficiente magnetoelétrico pode ser obtido através do monitoramento da voltagem induzida por meio do capacitor. Das equações 1.2 e 1.3 o coeficiente magnetoelétrico α_{ij} pode ser reescrito, para um

capacitor de placas paralelas sob influência de um campo magnético como:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial H_j} = \frac{\partial E}{\partial H_j} = \frac{1}{d} \frac{\partial V}{\partial H} = \frac{V_{out}}{h_0 d} \quad (2.6)$$

Onde, V é a voltagem induzida, d a separação das placas do capacitor, h_0 a amplitude do campo alternado e V_{out} a voltagem de saída.

2.2.5 Fotoluminescência

De acordo com os resultados obtidos nas caracterizações já mencionadas, decidiu-se realizar medidas de fotoluminescência nos filmes, já que o KBNNO apresenta propriedades semicondutoras, isto é, resposta à emissão de radiação nas faixas do infravermelho próximo e do visível.

A técnica de fotoluminescência consiste na medida dos canais de recombinação radiativos do par elétron-buraco gerado na excitação através de luz incidindo sobre a mostra. É uma técnica não-destrutiva que não requer uma preparação especial das amostras, e que permite o estudo das propriedades ópticas em função da temperatura, da intensidade de excitação e dos campos magnéticos e/ou elétricos externos. O espectro de emissão fornece informação que permite identificar impurezas, desordens na composição de ligas, gaps de energia, rugosidade de interfaces, investigar níveis discretos de energia entre outros.

A montagem experimental consistiu em um laser de diodo com emissão em 730 nm, guiado por fibra óptica, um detector do tipo diodo array de InGaAs ou câmera CCD que está acoplada ao espectrômetro com uma grade de difração de 150 linhas por mm, e um crióstato resfriado com hélio líquido.

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos por DRX, MEV, caracterização ferroelétrica e magnetoelétrica tanto dos alvos cerâmicos como dos filmes finos do sistema KBNNO/LSMO.

3.1 Estudo Estrutural e Morfológico do alvo de KBNNO

O estudo das propriedades físicas do KBNNO e do LSMO como base da heteroestrutura $[\text{KNbO}_3]_{0,9}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1} / \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (KBNNO/LSMO) se faz indispensável para a compreensão dos fenômenos envolvidos na obtenção dos filmes, portanto foi realizado um estudo preliminar de algumas propriedades como densidade, estrutura e morfologia dos alvos cerâmicos antes da deposição dos filmes.

Em particular, na obtenção do alvo de KBNNO, foi realizada uma análise minuciosa da dependência da temperatura de sinterização com a densificação e preservação da fase obtida, devido à falta de referências, na literatura, sobre a obtenção desta fase. Nesse sentido foram preparadas diferentes amostras cerâmicas de KBNNO nas mesmas condições estequiométricas, e escolheu-se inicialmente como parâmetro de controle a temperatura de sinterização. Isto é, foram estudadas temperaturas entre 1000 °C e 1160 °C com um tempo de duas horas para cada tratamento térmico.

Na tabela ?? podem ser observados os resultados de densidade aparente medidos utilizando o método de Arquimedes, e as densidades relativas para cada temperatura de sinterização utilizada, na Figura 3.1 esta ilustrada esta dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização das amostras cerâmicas de KBNNO.

Tabela 3.1 – Valores de densidade aparente e relativa para diferentes temperaturas de sinterização das amostras cerâmicas de KBNNO.

T [°C]	$\rho_{\text{aparente}} [g/cm^3]$	ρ_{relativa}
1000	3,78	78,7%
1050	3,97	82,5%
1100	4,05	84,3%
1130	4,15	86,6%
1140	4,37	90,9%
1150	4,51	93,7%
1155	4,50	93,6%
1160	4,22	87,8%
$\rho_{\text{teo}} = 4,812 [g/cm^3]$		

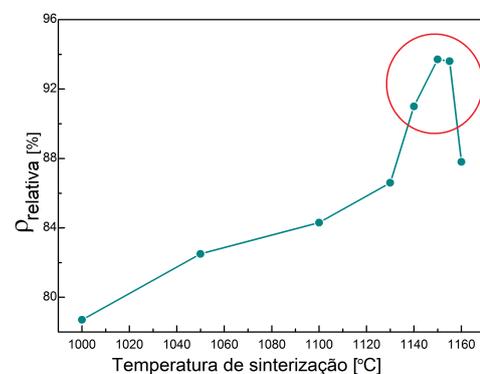


Figura 3.1 – Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização das amostras cerâmicas de KBNNO

As densidades relativas foram calculadas comparando os valores de densidade obtidos experimentalmente com o valor da densidade teórica, que foi calculada segundo a expressão 3.1. Para isto considerou-se as posições atômicas e as ocupações de cada átomo na cela unitária para a fase do $[\text{KNbO}_3]_{(1-X)}\text{-}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_X$ com $X = 0, 1$ tomando como referência a estrutura do KNbO_3 cuja densidade é conhecida, $\rho = 4,62[\text{g}/\text{cm}^3]$. Assim, incluindo as massas de Bário e Níquel, calculou-se o valor para a densidade teórica do KBNNO, encontrando que $\rho_{teo} \simeq 4,812[\text{g}/\text{cm}^3]$.

$$\rho_{teo} = \frac{\sum n_i A_i}{V_{c.u} N} \quad (3.1)$$

onde, n_i é o número de átomos do tipo i por cela unitária, A_i as respectivas massas atômicas, $V_{c.u}$ o volume da célula unitária e N o número de Avogadro.

Mediante este estudo foi possível verificar que temperaturas de sinterização entre 1140 e 1155 °C por duas horas, resultam em amostras com densidades relativas maiores do que 90%. Dessa forma, as cerâmicas sinterizadas à temperaturas entre 1140 °C e 1160 °C foram escolhidas para a caracterização estrutural por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A seguir será usada a nomenclatura 1140, 1150, 1155 e 1160 para as amostras sinterizadas a 1140 °C, 1150 °C, 1155 °C e 1160 °C, respectivamente.

A figura 3.2 ilustra os resultados obtidos para os perfis de difração de raios-X obtidos a temperatura ambiente na configuração de $\theta - 2\theta$, para as amostras 114, 1150, 1155 e 1160, os picos mais relevantes correspondem à fase de simetria ortorrômbica e grupo espacial (A m m 2) do KNbO_3 e foram indexados usando a ficha cristalográfica # 01-071-0946 da coleção ICSD.

É possível observar também outros pequenos picos dos quais alguns foram identificados como NiO (marcadas com estrelas cinzas), embora, a presença de NiO não é desejado na formação da fase proposta, a aparição destes picos, já foi reportada em trabalhos anteriores sobre a fase de KBNNO [28, 29]. Portanto não se tem evidência da possibilidade de obter esta fase pura sem a presença do NiO. Os outros picos foram identificados como uma fase secundária de Diniobato de tribário ($\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$) com estrutura hexagonal e grupo espacial (R -3 m), cuja aparição aparentemente se incrementa com o aumento da temperatura e embora se encontra também nas amostras 1140 e 1150 é desprezível quando comparado com as outras duas amostras.

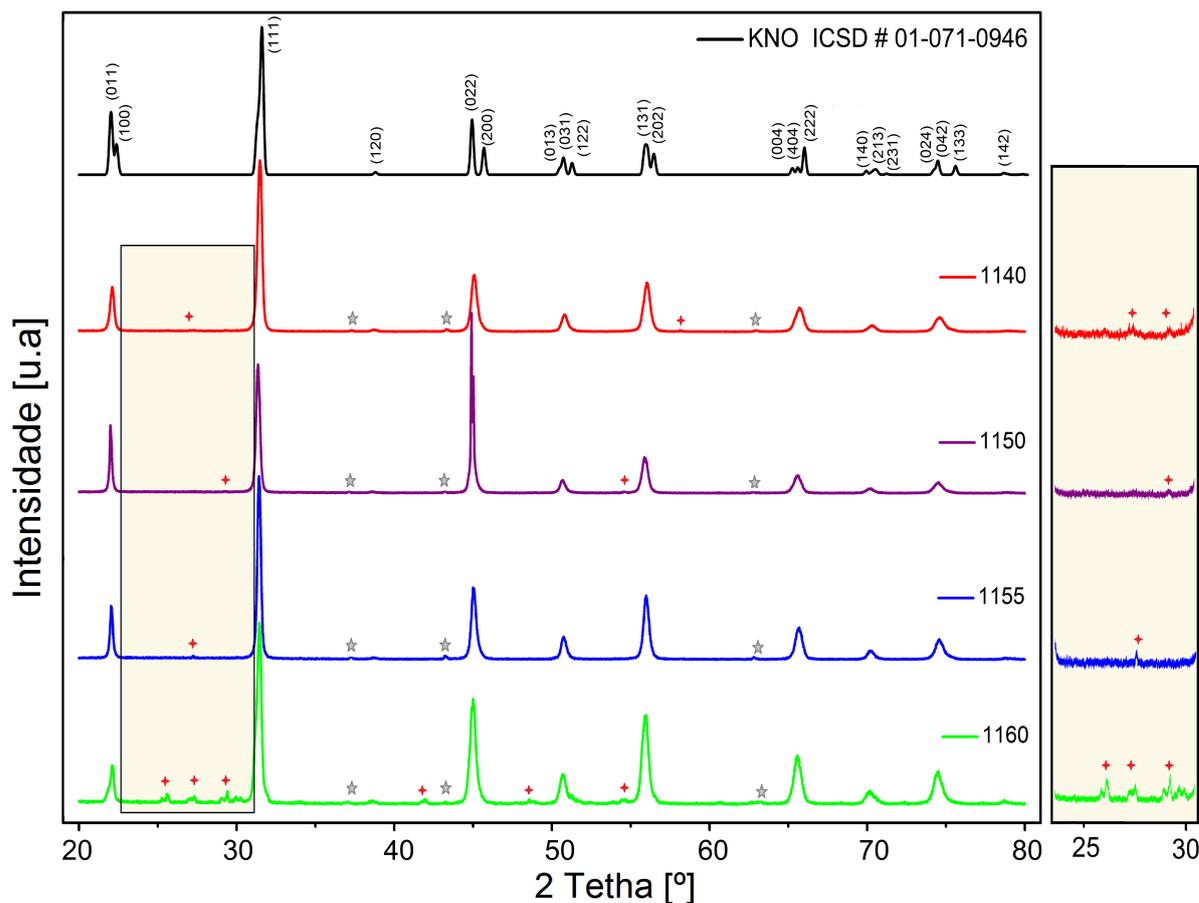


Figura 3.2 – Perfis de DRX das amostras 1140, 1150, 1155 e 1160 de KBNNO indexados segundo a ficha cristalográfica # 01-071-0946 do ICSD que representa a fase de simetria ortorrômbica e grupo espacial ($A m m 2$) do KNO. As estrelas cinzas correspondem à fase NiO, e as cruces vermelhas à fase de Diniobato de tribário.

Na Figura 3.3 mostra-se a superfície das amostras 1140, 1150, 1155 e 1160, visualizadas no microscópio óptico com aumento de $4\times$. Já nas imagens da Figura 3.4 são apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura MEV das amostras 1140, 1150, 1155 e 1160 obtidas no modo SEI (elétrons secundários) com aumento de $3000\times$.

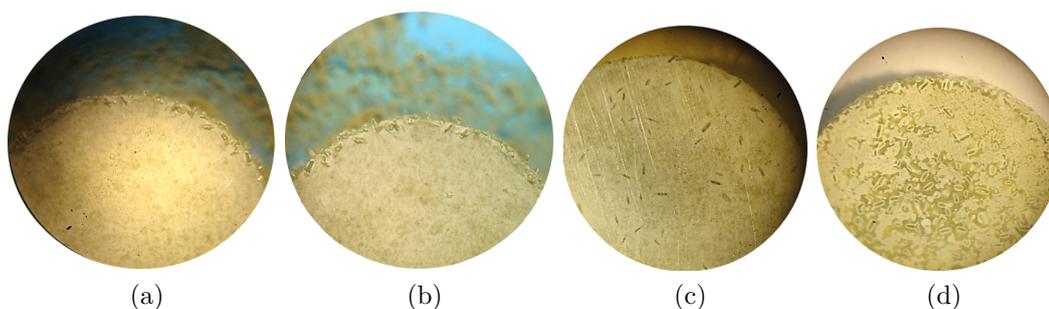


Figura 3.3 – Imagens da superfície no modo SEI das amostras de KBNNO (a) 1140, (b) 1150, (c) 1155 e (d) 1160 visualizadas no microscópio óptico com aumento de $4\times$.

Como pode ser observado nas imagens da Figura 3.3, na superfície das amostras notam-se pequenas marcas alongadas cuja densidade superficial é maior nas amostras sinterizadas a 1155 e 1160 °C. Observando a superfície das amostras com uma maior magnificação mediante a técnica de MEV (figura 3.4), é possível observar que houve "macrocrescimento" de alguns grãos em regiões localizadas das amostras 1155 e 1160 provavelmente devido a de formação de fase líquida durante o processo de sinterização. Estas marcas parecem cristais alongados que surgem especificamente na superfície das amostras como mostrado na figura 3.4 (c) e (d).

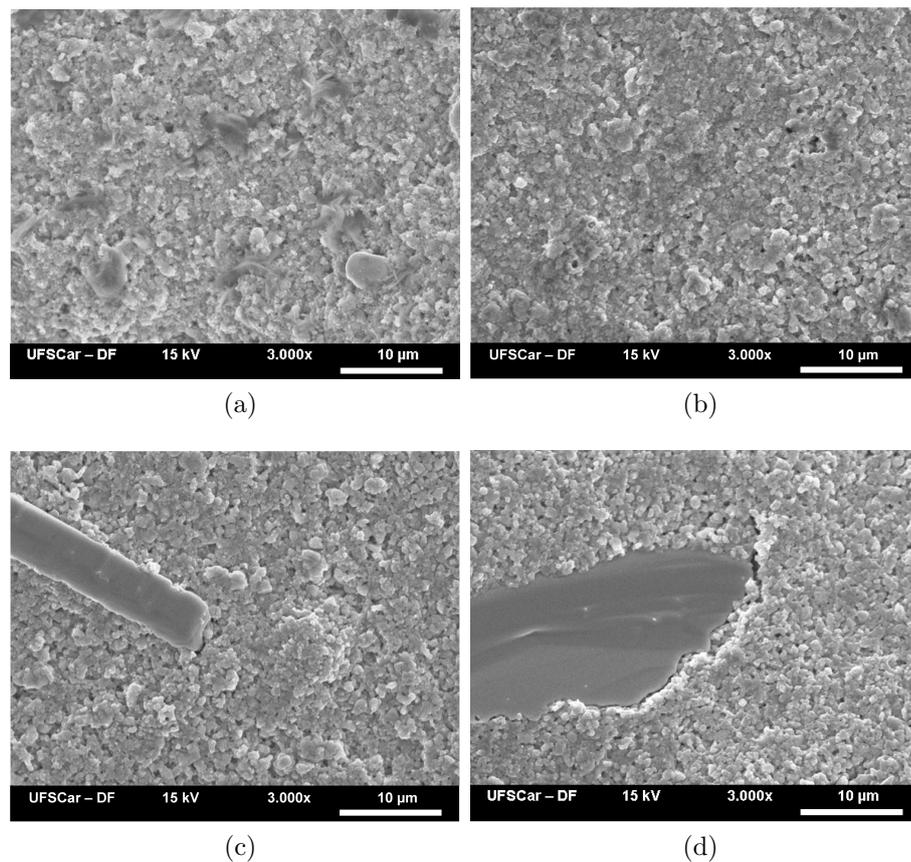


Figura 3.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de KBNNO (a) 1140, (b) 1150, (c) 1155 e (d) 1160.

É importante destacar que as amostras que apresentaram maior quantidade da fase diniobato de tribário foram as mesmas onde foi observado o "macrocrescimento" de grãos com possível formação de cristais ou de fase líquida. Na literatura, está bem estabelecido que materiais contendo potássio apresentam grandes problemas de densificação e de controle estequiométrico por causa da volatilização dos íons de potássio quando submetidos a temperaturas superiores a 1000 °C [43]. Nesse sentido as amostras sinterizadas com temperaturas maiores (1155 - 1160 °C) aparentemente apresentaram maior volatilização dos íons de potássio, o que favorece a formação da fase secundária diniobato de tribário.

Levando-se em consideração os resultados encontrados nesta primeira fase do estudo, decidiu-se preparar um segundo lote de amostras nas mesmas condições de moagem, prensagem e calcinação, sendo que escolheu-se aumentar em 2% em massa a quantidade do reagente K_2CO_3 , com o propósito de compensar as deficiências por evaporação de potássio. Foram escolhidas então as amostras 1140 e 1150 que apresentaram menor quantidade da fase secundária e de macrocrescimento dos grãos ou cristais. Estes novos ensaios foram realizados com duas e quatro horas de sinterização, com a finalidade de verificar possíveis mudanças na densificação dependentes do tempo de sinterização.

Do mesmo modo que com o primeiro lote de amostras, neste segundo lote foram realizadas medidas de densidade utilizando o método de Arquimedes. Na tabela 3.2 são apresentados os dados das densidades aparentes e relativas em função da temperatura e do tempo de sinterização das cerâmicas de KBNNO.

Tabela 3.2 – Valores de densidade aparente e relativa em função da temperatura e do tempo de sinterização do segundo lote de amostras cerâmicas de KBNNO.

T [°C]	Tempo [h]	$\rho_{aparente} [g/cm^3]$	$\rho_{relativa}$
1140	2	4,38	91,1%
1140	4	4,54	94,4%
1150	2	4,53	94,2%
1150	4	Fundiu-se	

A amostra tratada termicamente a 1150 °C no tempo de 4h fundiu-se durante o processo de sinterização. No entanto, as amostras 1140 e 1150 sinterizadas por quatro e duas horas, respectivamente, apresentaram um valor mais elevado de densidade relativa, ao redor 94%. Finalmente, as amostras deste segundo lote também foram avaliadas utilizando difração de raios-X à temperatura ambiente na configuração de $\theta - 2\theta$.

A Figura 3.5 mostra os perfis de difração obtidos referentes as amostras sinterizadas a 1140 °C durante duas e quatro horas e à 1150 °C durante duas horas. É possível observar que em todas as amostras encontram-se os picos correspondentes com a fase ortorrômbica de grupo espacial A m m 2 do KNO, (indexados usando a ficha cristalográfica # 01-071-0946 da coleção ICSD). Encontraram-se também os picos pertencentes à fase de NiO (estrelas cinzas), que já tinham sido observados nos difratogramas da figura 3.2. Porém, a adição do 2% em massa do reagente K_2CO_3 efetivamente evitou a formação da fase secundária de Diniobato de tribário. Levando em consideração que as amostras sinterizadas a 1140 °C e a 1150 °C durante 4h e 2h respectivamente, apresentaram valores densidade relativa muito semelhantes e que com a adição em excesso de 2% em massa do reagente K_2CO_3 evitou-se a formação da fase secundária. Escolheu-se que a melhor condição de fabricação para o alvo cerâmico de KBNNO (como mostrado na Figura 2.1) é

com uma temperatura sinterização de 1140 °C , durante 4 horas e com um excesso de potássio aproximado ao 2 % em massa. Entre as duas possíveis temperaturas de sinterização, foi escolhida a menor temperatura com maior tempo, para evitar possíveis deformações e garantir o tempo suficiente para a difusão dos grãos.

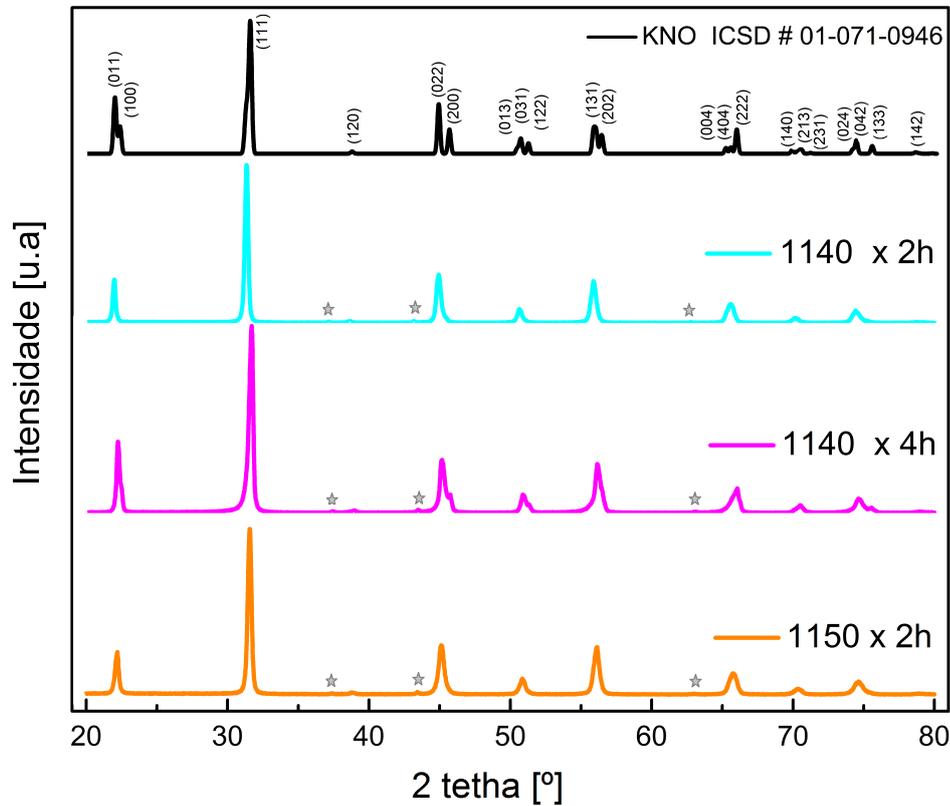


Figura 3.5 – Perfis de DRX das amostras de KBNNO sinterizadas (1140 x 4h), (1140 x 2h) e (1150 x 2h)

3.2 Estudo estrutural do alvo de LSMO

No caso do LSMO tem sido reportados numerosos trabalhos sobre fabricação, caracterização e inclusive otimização das propriedades físicas, para diferentes concentrações de estrôncio neste tipo de manganitas[9, 16, 32–34]. Na obtenção do alvo de LSMO foi seguida a rota de síntese de Pechinni descrita na seção 2.1.1.2.

Uma vez fabricado o alvo de LSMO segundo as processos já mencionados e utilizando os tratamentos térmicos como mostrado nas rampas da Figura 2.2, determinou-se a densidade aparente e relativa do alvo de LSMO, utilizando o método de Arquimedes e comparando-o com o valor da densidade teórica ($\rho = 6,34[g/cm^3]$). Encontrando que $\rho_{apar} = 6,19[g/cm^3]$, que representa um 97,6% da densidade teórica.

Também foram realizadas medidas de DRX na geometria de Bragg-Brentano (θ -

2 θ). A Figura 3.6 ilustra o perfil de DRX obtido e indexado com a ficha cristalográfica # 01-089-4466 da coleção da base de dados ICSD referente à fase com simetria hexagonal e grupo espacial (R -3 c) do material $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Como pode ser visto nesta figura, todos os picos correspondentes ao padrão da ficha encontram-se também no difratograma do alvo de LSMO, o que confirma que as condições utilizadas na obtenção do alvo de LSMO foram condições ótimas

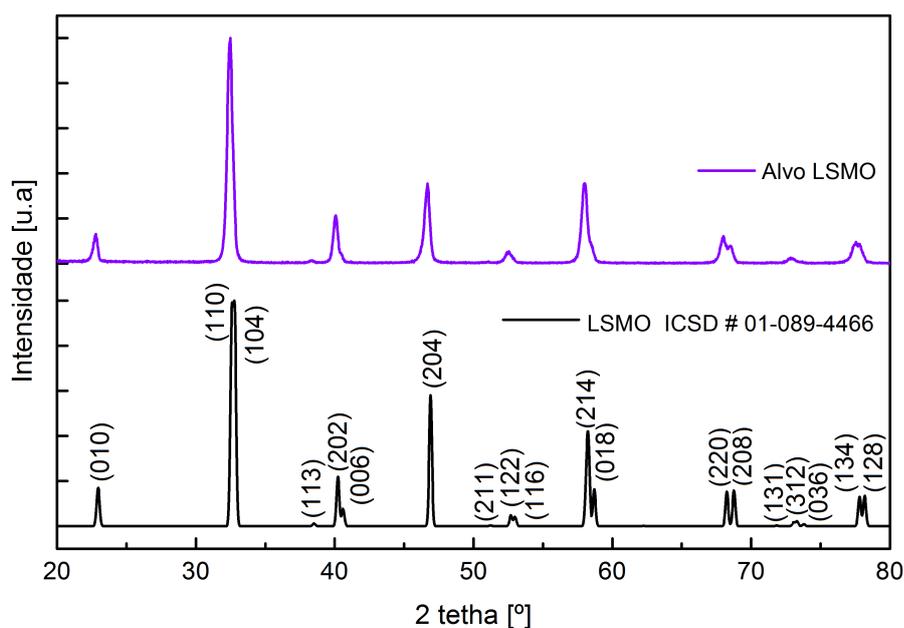


Figura 3.6 – Perfil de DRX do alvo de LSMO e da ficha cristalográfica # 01-089-4466

3.3 Caracterizações Elétricas da fase de KBNNO

3.3.1 Comportamento Ferroelétrico

A dependência entre a polarização elétrica e campo elétrico para uma amostra de KBNNO sinterizada (refente ao alvo), com formato de disco (9,75mm de diâmetro e 0,525mm de espessura), para a frequência de 50 HZ, é mostrada na figura 3.7. As medidas foram realizadas com eletrodos de prata na superfície da amostra a temperatura ambiente e com a amostra imersa em óleo de silicone para evitar quebra dielétrica do ar. O campo elétrico aplicado foi alternado na faixa de -1 a 1kV/cm com um amplificador de alta tensão de sinal triangular na frequência de 50Hz. Utilizando circuito *Sawyer-Tower* descrito na seção 2.2.3, foram obtidas as curvas de histerese ferroelétrica (P - E).

Pode-se observar que a resposta entre a polarização e campo elétrico é típica dos materiais ferroelétricos, isto é, com histerese entre polarização e campo aplicado. Do ciclo de histerese obtido foram determinados os valores de polarização remanescente (P_r),

polarização de saturação (P_s) e campo coercitivo (E_c), estes valores são $1,87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $3,97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $0,25\text{kV}/\text{cm}$ respectivamente.

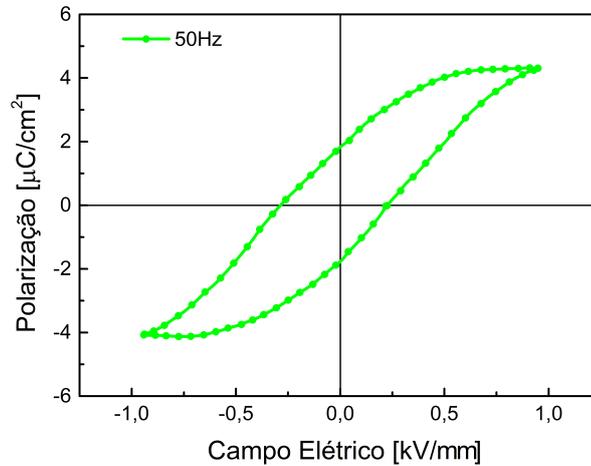


Figura 3.7 – Polarização em função do campo elétrico para o KBNNO cerâmico referente ao alvo.

3.3.2 Propriedades Dielétricas

As medidas de permissividade elétrica real e imaginária foram realizadas na amostra de KBNNO sinterizada (refente ao alvo), com formato de disco ($10,9\text{mm}$ de diâmetro e $0,75\text{mm}$ de espessura) e com eletrodos de prata na superfícies da amostra. As medidas foram realizadas em função da temperatura ente 25 e 520°C e para diferentes frequências (1kHz - 1MHz). As curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura foram medidas na amostra não polarizada e obtidas no resfriamento.

A Figura 3.8 ilustra o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica da cerâmica de KBNNO sinterizada em função da temperatura e para várias frequências . Da parte real das medidas, podem-se distinguir duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região apresenta um máximo em torno de 385°C a qual esta relacionada tanto com a transição de fase estrutural de cúbica para tetragonal (grupo espacial $P 4 m m$)quanto com a transição do estado paraelétrico ao ferroelétrico (P-F). A segunda região, em torno da temperatura de 225°C pode ser observado outro pico que apresenta deslocamento para temperaturas menores com o aumento da frequência e que pode-se relacionar com a transição da fase tetragonal para a fase ortorrômbica (grupo espacial $A m m 2$). Da parte imaginária nota-se que ϵ'' aumenta exponencialmente com a temperatura, especialmente em baixas frequências, este comportamento é típico de processos de condução elétrica σ . Devido a que esta técnica determina a dependência da permissividade elétrica com a temperatura, pode ser utilizada para estudar os processos de condução observados.

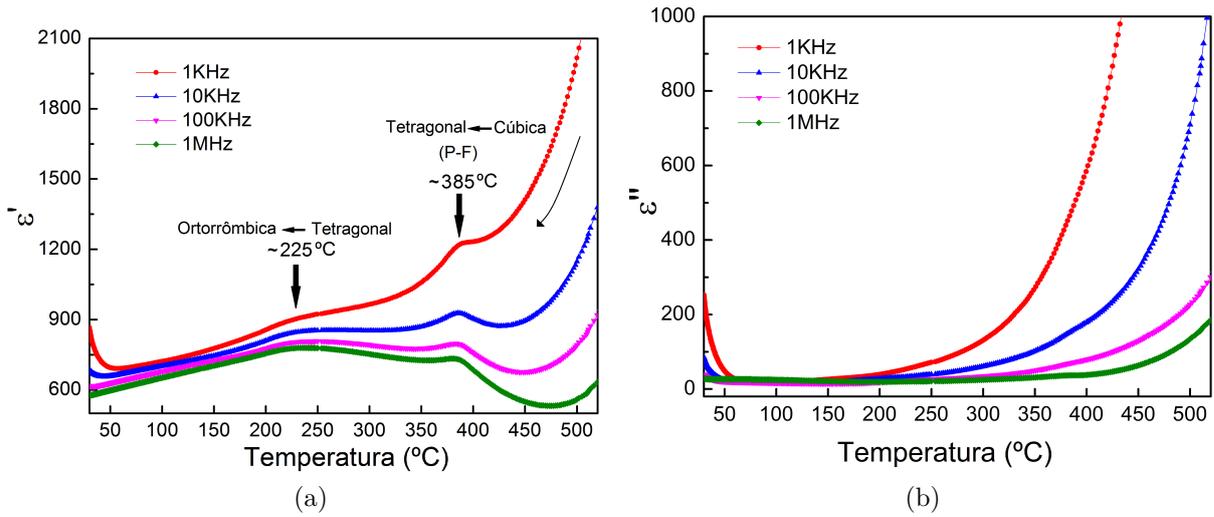


Figura 3.8 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica do KBNNO como função da temperatura e para diferentes frequências (a) Parte real, (b) Parte imaginária.

Levando em conta que a admitância para este tipo de sistemas é dada por $Y=G+iB$ e usando a expressão 2.2, a condutividade elétrica pode ser calculada como: $\sigma = (l/A)G$. Onde l é espessura da amostra e A a área. Assim, foi determinada a dependência da condutividade do KBNNO em função da temperatura para baixas frequências (100Hz e 1kHz), como mostrado a seguir:

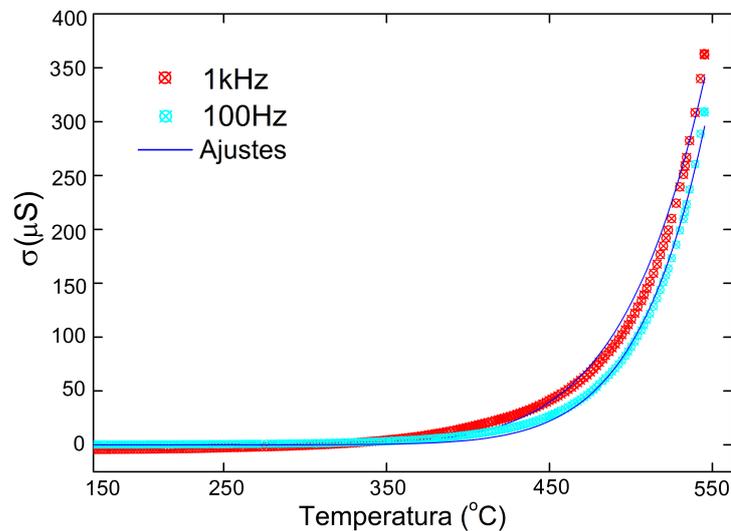


Figura 3.9 – Dependência da condutividade do alvo cerâmico de KBNNO em função da temperatura para as frequências de 100Hz e 1kHz.

Finalmente, usando a expressão de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 e^{(-E/k_B T)}$, onde σ_0 é uma constante independente da temperatura, E é a energia de ativação do processo condutivo, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura. Foi calculada a energia de ativação destes

processos condutivos, encontrando valores de E entre $1,31\text{eV}$ e $1,08\text{eV}$ para frequências de 100Hz e 1kHz respectivamente.

Nos materiais dielétricos podem existir processos condutivos como consequência de defeitos na rede cristalina, ou por outros fatores que permitam a aparição de bandas localizadas. Neste caso, o valor da energia de ativação calculada indica que o processo de condução observado provavelmente esta relacionado com transições eletrônicas da banda de valência para banda de condução, ou seja o gap de energia proibida.

3.4 Filmes finos de KBNNO, LSMO e KBNNO/LSMO

A continuação são apresentadas as caracterizações estruturais (DRX) e morfológicas dos filmes finos obtidos, segundo os parâmetros descritos na seção 2.2.2

3.4.1 Caracterização Estrutural

A fim de verificar a estrutura cristalina dos filmes, foram realizadas medidas de difração de raios-X (DRX) tanto dos filmes de LSMO, como dos filmes de KBNNO, do substrato de STO e das heteroestruturas de KBNNO/LSMO. Na Figura 3.10 mostram-se o perfis de DRX obtidos para os filmes de LSMO e o substrato.

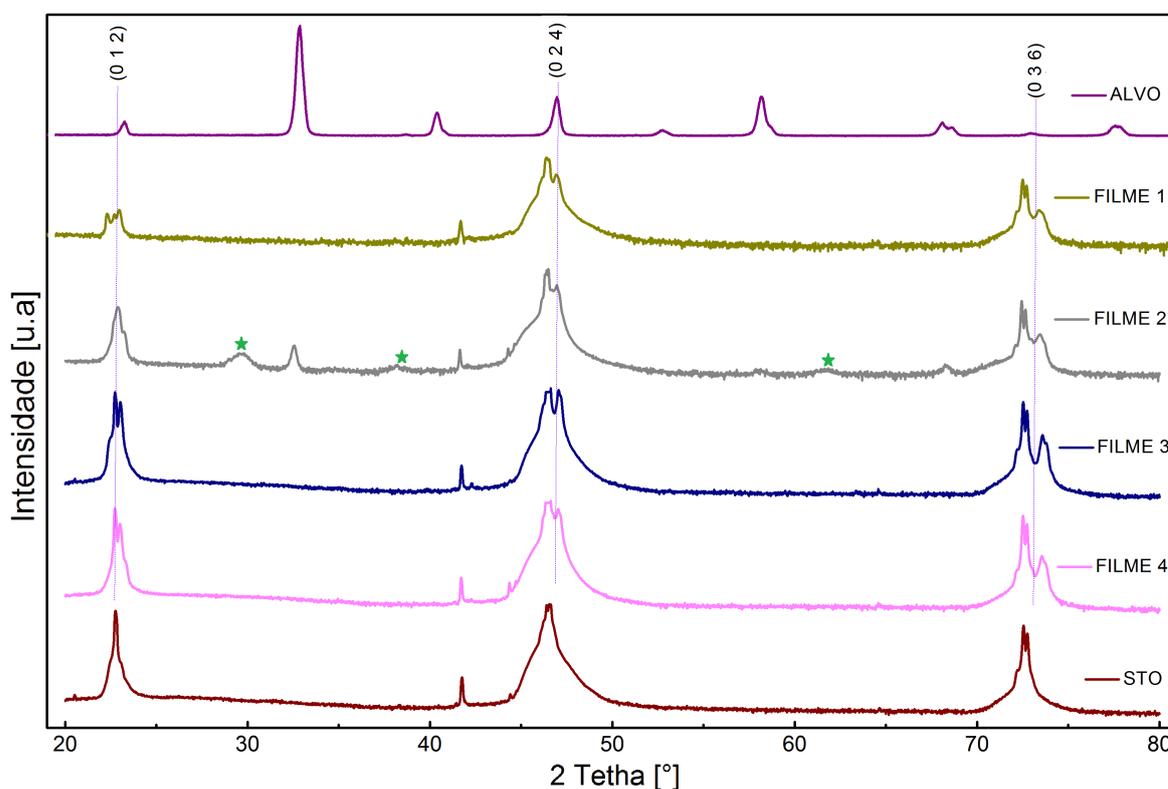


Figura 3.10 – Perfis de DRX dos filmes de LSMO indexados com os perfis de DRX obtidos para alvo e para o substrato de STO

Pode-se observar que todos os picos correspondentes ao substrato aparecem também nos difratogramas dos filmes, assim como os picos indexados com o alvo referente à fase com simetria hexagonal e grupo espacial (R -3 c) do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Pode-se dizer que estes filmes cresceram orientados já que apenas as reflexões da família de planos ($0\ k\ 2k$) foram observadas. A exceção do Filme 2, que apesar de apresentar alguns picos relacionados com reflexões do alvo também apresentou uns picos largos (marcados com estrelas verdes na figura 3.10) que não corresponde à fase nem ao substrato, este pico foi identificado como uma fase secundária de óxido de lantânio (La_2O_3 com simetria hexagonal e grupo espacial P -3 m 1. Nós acreditamos que esta fase foi formada no processo de deposição dos filmes devido à alta potencia utilizada.

Da mesma forma, realizaram-se medidas de difração de raios-x (DRX) dos filmes de KBNNO depositados. Na Figura 3.11 mostram-se o perfis de DRX obtidos para os quatro filmes de KBNNO, indexados tanto com a ficha cristalográfica #01-071-0948 da coleção da base de dados ICSD referente à fase tetragonal com grupo espacial (P 4 m m) do KNbO_3 , como com o alvo da fase de KBNNO referente à amostra 1140×4h (figura 3.5) e com o substrato de STO utilizado.

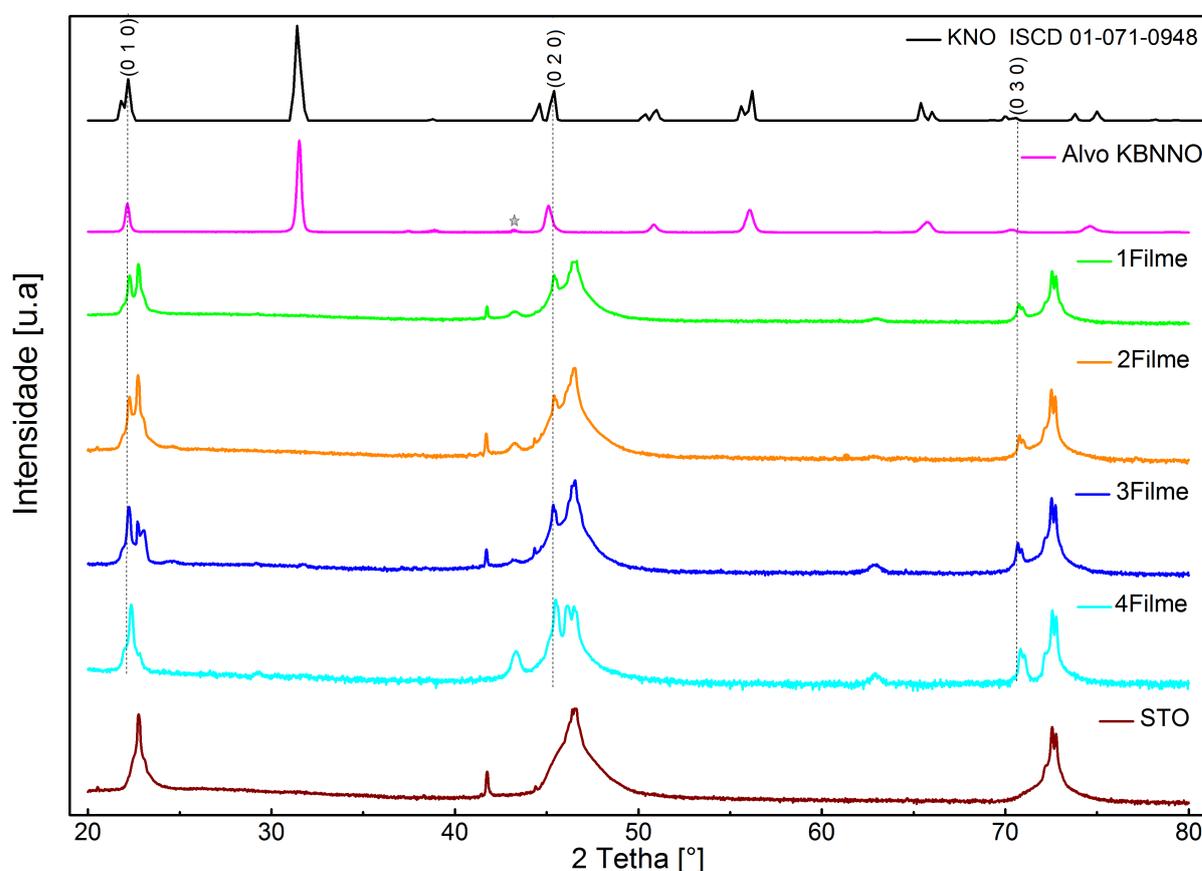


Figura 3.11 – Perfis de raios-X dos filmes de KBNNO indexados com a ficha cristalográfica #01-071-0948, o alvo e o substrato de STO

Nesta figura pode-se observar que todos os picos presentes no difratogramas do substrato aparecem também nos difratogramas dos filmes. Assim como pode-se observar que os picos indexados com a ficha cristalográfica correspondem à família de planos $(0\ h\ 0)$, o que pode indicar crescimento orientado ou epitaxial dos filmes, esta ficha é referente à fase de KNbO_3 na simetria tetragonal, o que indica que o crescimento orientado dos filmes, aprenemente favorece a formação da estrutura tetragonal de grupo espacial $P\ 4\ m\ m$ do KNO .

Os difratogramas dos filmes também são comparáveis com o difratograma correspondente ao alvo devido a que, encontraram-se outros picos pertencentes ao NiO (estrelas cinzas). Pode-se observar também, um pico estreito ao redor de 42° que aparece tanto nos difratogramas do substrato como nos difratogramas dos filmes de LSMO e de KBNNO e identificado com uma reflexão K_β do STO .

Finalmente foram realizadas as medidas de DRX sobre as heteroestruturas de $[\text{KNbO}_3]_{0,9}\text{-}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1}$ / $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositadas. Na figura 3.12 são apresentados os difratogramas obtidos, com suas respectivas indexações das fases presentes.

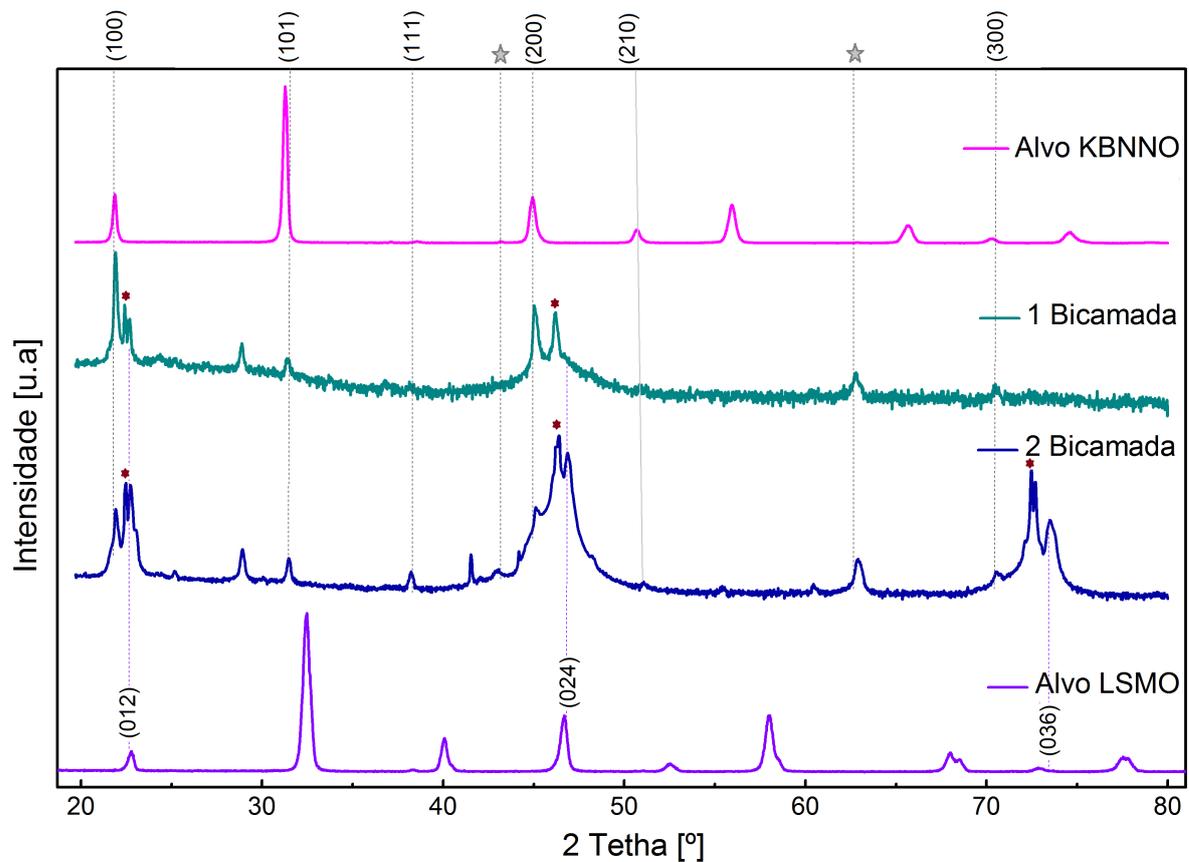


Figura 3.12 – Perfis de raios-X das heteroestrutura de $[\text{KNbO}_3]_{0,9}\text{-}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1}$ / $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ comparados com os perfis dos alvos de LSMO e KBNNO . Estrelas vermelhas fazem referencia aos picos do substrato de STO .

Na Figura 3.12 pode-se observar que nas duas bicamadas encontram-se os picos presentes correspondem às fases de KBNNO, LSMO e ao substrato. Embora que se observa uns picos não identificados, provavelmente que pertencem a uma fase secundária formada no processo de deposição da camada de KBNNO. Note-se que para ângulos baixos, a linha base da 1-Bicamada apresenta uma contagem um pouco superior quando comparada com o resto da medida (para ângulos acima de 35 °C) e com o difratograma da 2-Bicamada. Esse comportamento é observado principalmente em amostras amorfas, portanto, podemos dizer que a 1-Bicamada apresenta um pouco de amorficidade, provavelmente devido às mudanças nos parâmetros de rede que sofre o material desde o substrato até a última camada.

Por outro lado, no perfil da 2-Bicamada observa-se a aparição de diferentes picos a altos ângulos, estes picos também foram observados nos difratogramas dos filmes das fases por separado figura 3.11, assim sendo, pode-se indicar que a 2 bicamada também cresceu orientada.

Nas figuras 3.10, 3.11 e 3.12 os difratogramas correspondentes aos filmes são apresentados em escala logarítmica para destacar os picos representativos dos filmes, já que nestes casos o sinal do material crescido é muito mais fraco do que a sinal do substrato, enquanto os difratogramas correspondentes aos alvos e fichas cristalográficas se apresentam na escala linear para não adicionar ruído à imagem.

3.4.2 Caracterização Morfológica

A morfologia dos filmes foi estudada mediante imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na figura 3.13 são apresentadas as micrografias obtidas no modo SEI dos quatro filmes de KBNNO para uma magnificação de 40.000×.

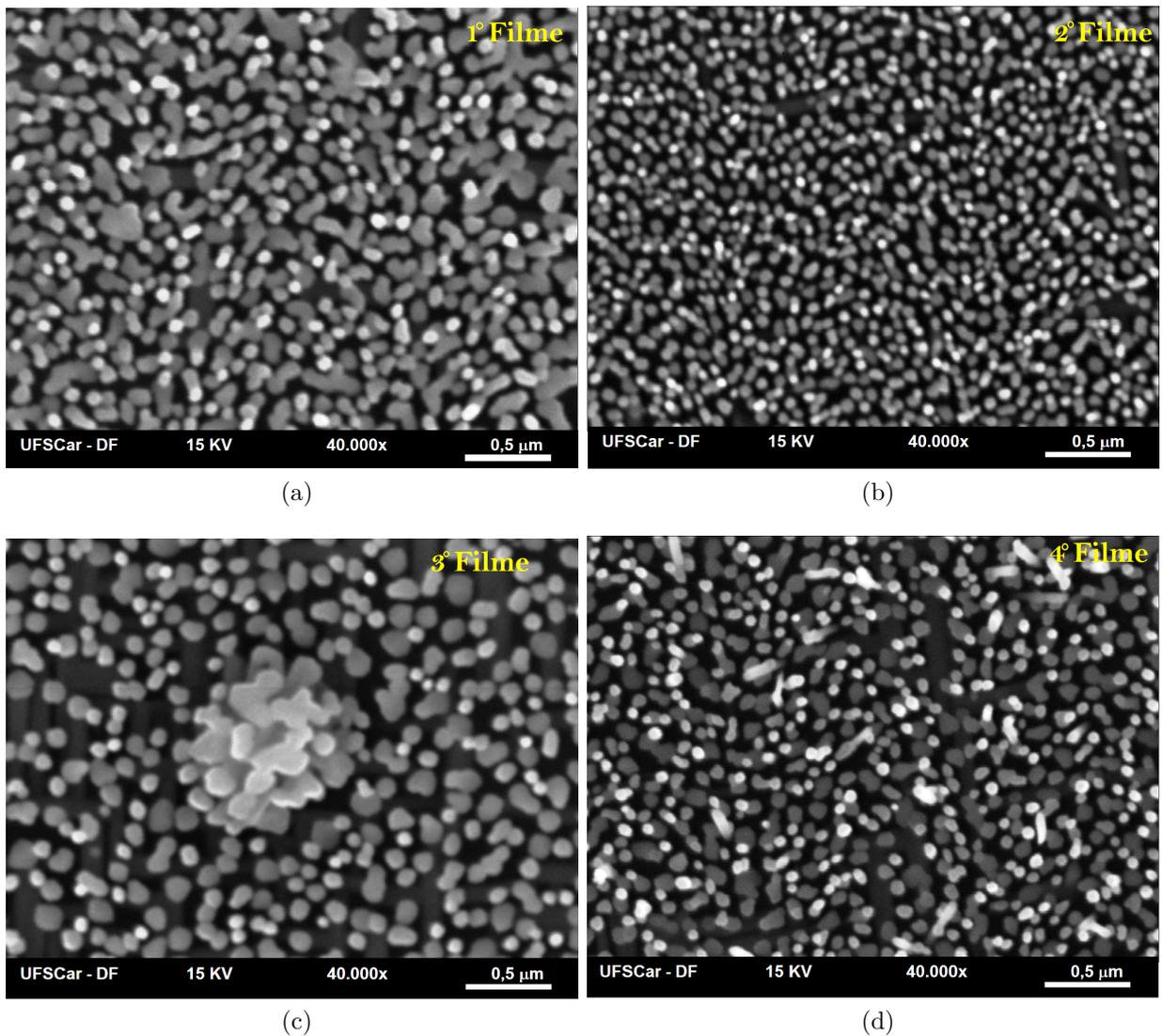


Figura 3.13 – Micrografias no modo SEI dos quatro filmes de KBNNO com magnificação de 40.000 \times .

Observa-se na superfície dos filmes que há uma distribuição granular de geometria regular aparentemente cilíndrica. O 2º Filme apresentou grãos com tamanho consideravelmente menor quando comparado com os outros filmes. No 3º Filme observou-se uma maior concentração de aglomerados, 3.13(c). Finalmente no 4º filme os grãos parecem ter crescido mais alongados e em diferentes direções 3.13(d).

Estas mudanças no tamanho, forma e orientação de crescimento dos grãos estão diretamente relacionadas com as variações nos parâmetros de deposição de cada um dos filmes.

Para obter uma melhor interpretação destas imagens foram realizadas micrografias laterais dos filmes.

Na figura 3.14(a) e (c) são mostradas as micrografias laterais dos filmes 1 e 4, onde se faz evidente que os grãos de aparente geometria cilíndrica, são nanopilares crescidos em direção perpendicular ao plano substrato. Por outro lado, estes nanopilares também foram observados nas micrografias superficiais dos filmes 1, 2 e 4. Por exemplo, no 1° Filme encontraram-se alguns aglomerados e buracos que permitem observar uma especie de "rede" formada pelos mesmos nanopilares no mesmo plano do substrato, 3.14(b). De igual maneira no 4° Filme encontram-se defeitos onde também podem se observar os nanopilares "deitados" formando a rede, 3.14(d).

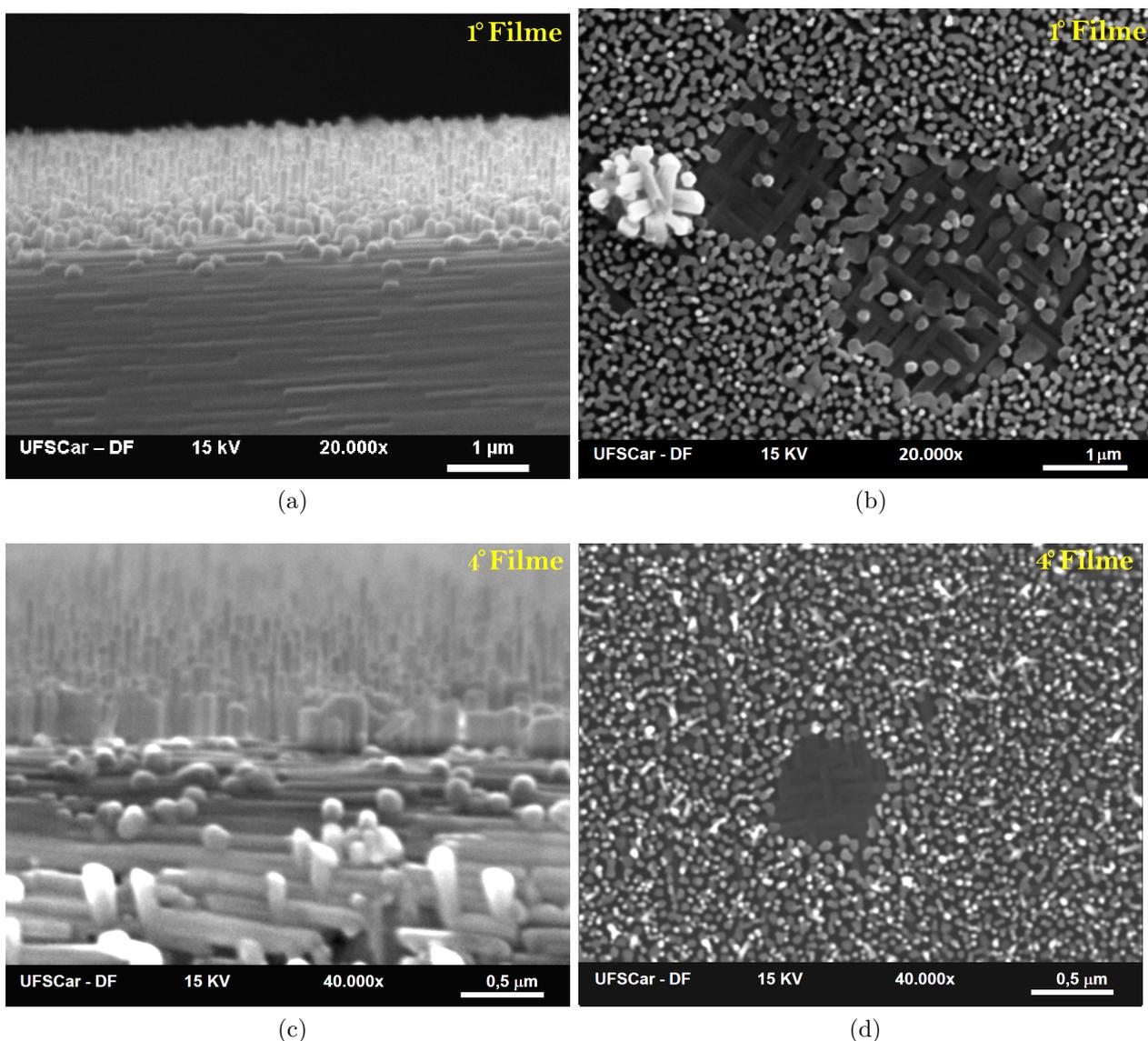


Figura 3.14 – Micrografias laterais e superficiais no modo SEI dos filmes 1 e 4 de KBNNO.

Tendo em consideração as micrografias obtidas e com base nos difratogramas (figura 3.11) deste lote de filmes, as condições de crescimento do 1° Filme foram as escolhidas para a deposição das heteroestruturas de KBNNO/LSMO.

Na sequência, na figura 3.15 são apresentadas as micrografias obtidas no modo SEI dos quatro filmes de LSMO para uma magnificação de $40.000\times$.

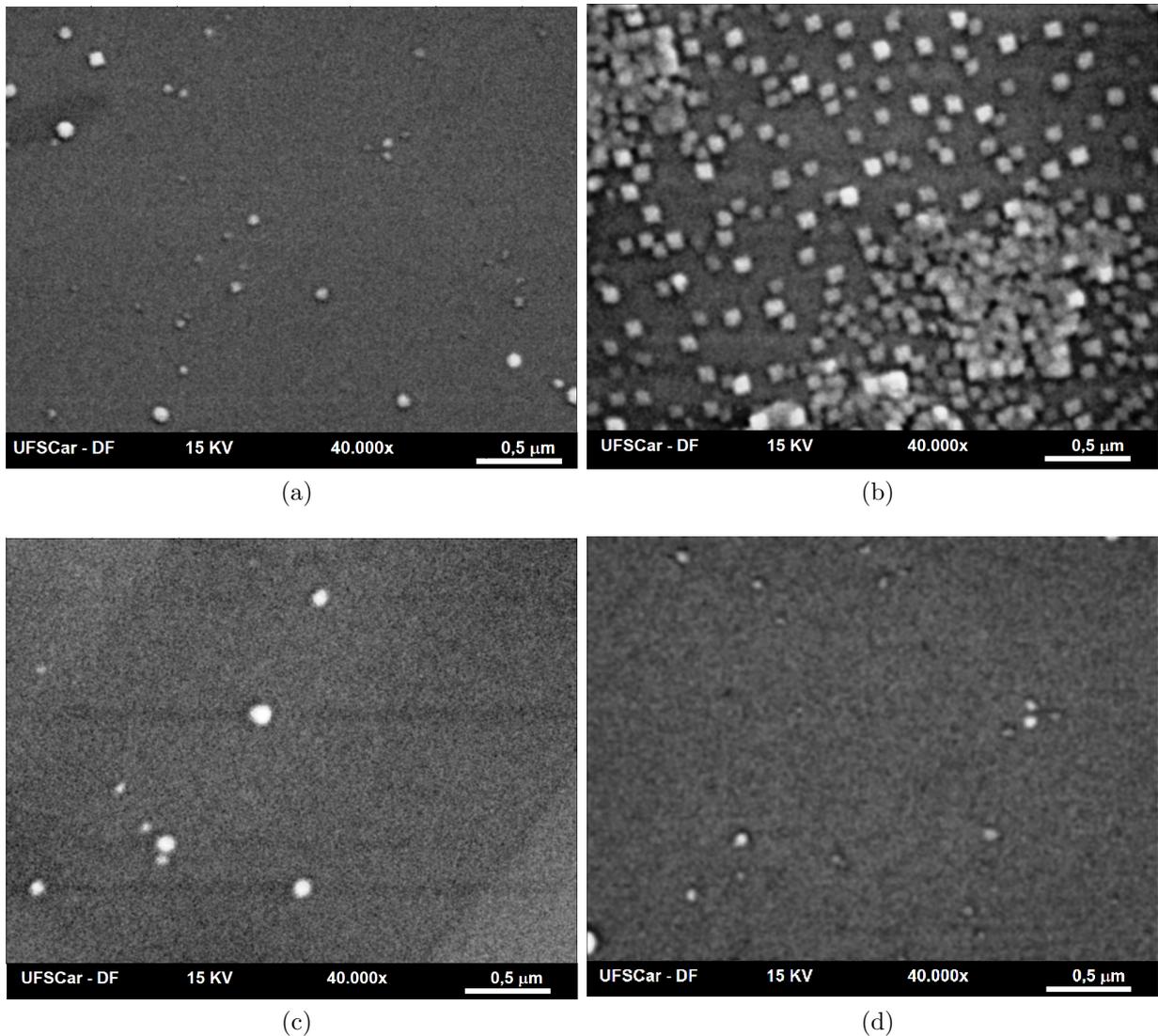


Figura 3.15 – Micrografias no modo SEI e para uma magnificação de $40.000\times$ dos filmes de LSMO (a) Filme 1, (b) Filme 2, (c) Filme 3 e (d) Filme 4.

Nas micrografias obtidas para os filmes de LSMO mostradas na figura 3.15 observam-se que os filmes de LSMO são bastantes regulares, de rugosidade aparentemente baixa e sem contornos de grão bem definidos, indicando um filme denso, a exceção do filme 2 onde se observa uma grande quantidade de grãos com formato de placas na superfície. Isto concorda com os resultados de DRX correspondentes a este filme (figura 3.10), que apresentou outras fases além da esperada. Claramente, foi uma deposição com parâmetros que não favoreceram a formação do sistema desejado.

Devido a isto, e com base nos difratogramas da figura 3.10 as condições de crescimento do Filme 1 foram as escolhidas para as deposições das bicamadas.

Finalmente foi estudada a morfologia das heteroestruturas de $[\text{KNbO}_3]_{0,9}-[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{(3-\delta)}]_{0,1} / \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositadas. Na figura 3.16 são apresentadas as micrografias obtidas para uma magnificação de $40.000\times$.

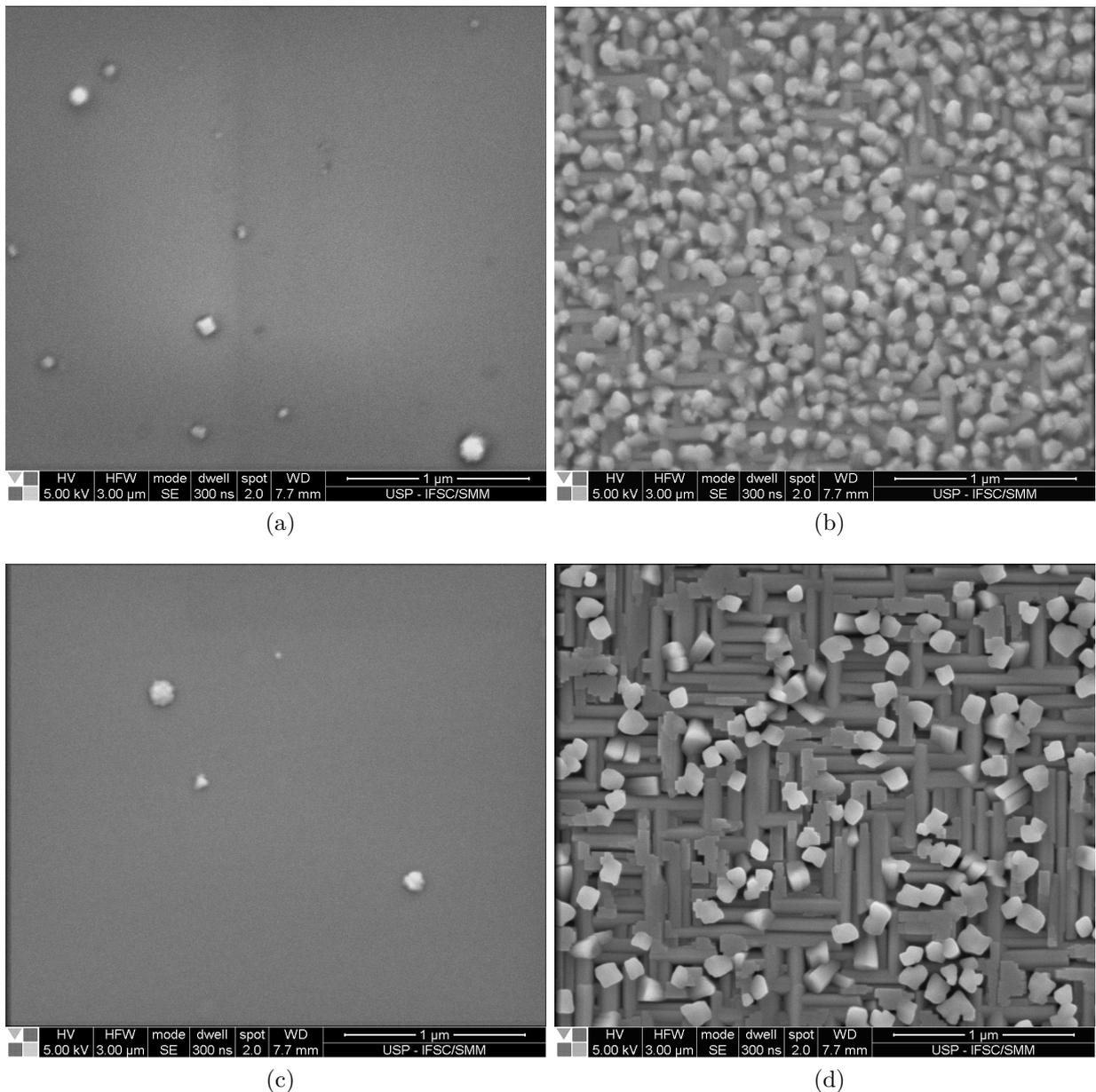


Figura 3.16 – Micrografias no modo SEI das heteroestruturas. (a) Lado LSMO da Bicamada-1. (b) Lado KBNNO da Bicamada-1. (c) Lado LSMO da Bicamada-2. (d) Lado KBNNO da Bicamada-2

Nas imagens da figura 3.16 observa-se que as camadas correspondentes à fase de LSMO das duas bicamadas são bastantes regulares e de rugosidade aparentemente baixa o que caracteriza um filme denso, como esperado. Já nas camadas correspondentes à fase

de KBNNO, notam-se grãos bem definidos, indicando filmes de alta rugosidade, e podem-se observar os nanopilares "deitados" formando a rede no plano do substrato que foram observados nos filmes desta fase na figura 3.14(b) e (d). Pode-se dizer então, que o padrão de crescimento da fase se manteve desde o substrato até a última camada, isto, confere com os resultados de DRX obtidos das duas bicamadas (figura 3.12).

A seguir são mostradas imagens laterais das duas heteroestruturas 3.17, nas quais pode-se observar o crescimento da camada de LSMO e sobre ela a camada de KBNNO, aparentemente as duas bicamadas cresceram de maneira orientada. Destas imagens pode-se determinar a espessura total das bicamadas. Sendo aproximadamente de 270nm , e 320nm para a Bicamada-1 e Bicamada-2 respectivamente.

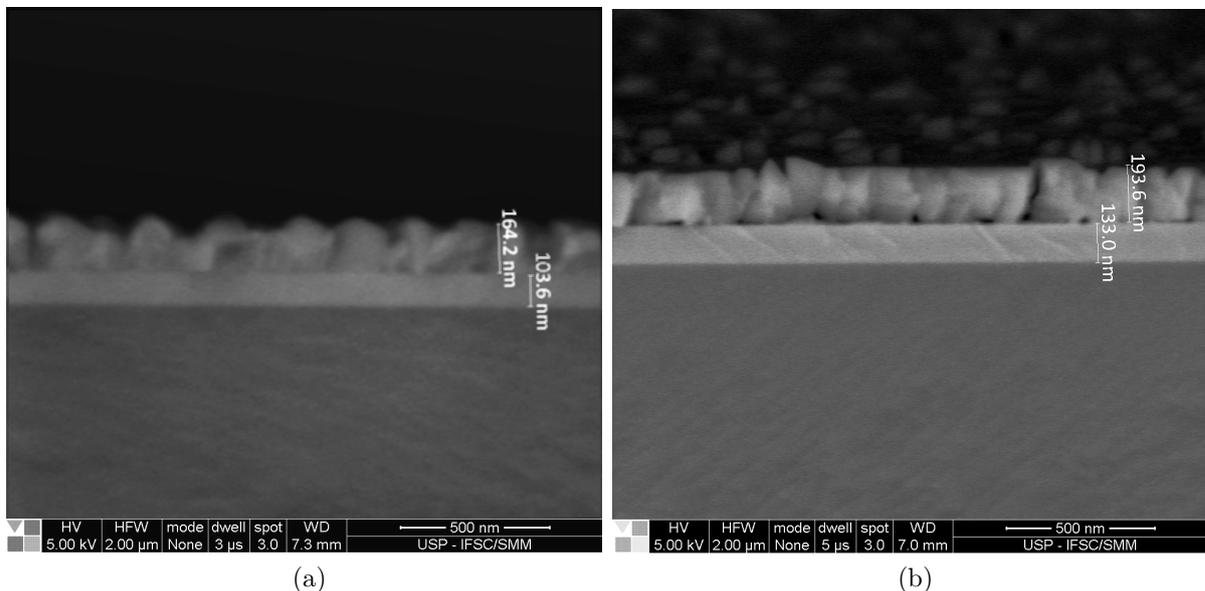


Figura 3.17 – Micrografias laterais no modo SEI das heteroestruturas. (a) Bicamada-1 (b) Bicamada-2

3.4.3 Acoplamento Magnetoelétrico

Nesta sessão é apresentado o estudo realizado para investigar o acoplamento entre a polarização elétrica da fase de KBNNO com a resposta magnetostrictiva da fase de LSMO, ou seja, o acoplamento magnetoelétrico da heteroestrutura proposta. Por este motivo, também foi estudada a resposta magnetoelétrica da cerâmica de KBNNO no formato de alvo, com o objetivo de descobrir se esta fase pode ser um magnetoelétrico intrínseco.

Para estes fins, considerou-se um acoplamento ME de baixa frequência, que em compósitos de bicamadas tem sido bastante propostos [44], e aqui seguimos. Consiste em um sistema formado por um eletroímã e uma bobina helmholtz, que fornece de forma independente um campo magnético estático H de até 10 kOe para magnetizar o material,

por outro lado, a modo de estímulo foi usado um campo magnético alternado (AC) δH de 30 Oe a 1 KHz. Já para determinar o coeficiente ME o campo magnético δH é sobreposto ao campo de magnetização H, conduzindo a resposta de tensão magnetoelétrica (AC) δE na fase piezoelétrica, a qual foi monitorada com um amplificador de bloqueio. Uma geometria 3-1 foi escolhida para obter o coeficiente magnetoelétrico transversal $\alpha_{\varepsilon_{31}}$ em função do campo magnético de polarização H, definido como $\alpha_{\varepsilon_{31}} = \delta E / \delta H$.

Nas figuras 3.18 (a) e (b), mostra-se o coeficiente ME transversal α_{ME}^{31} de voltagem em função do campo magnético DC tanto para a heteroestrutura nomeada Bicamada-2 como para a amostra cerâmica no formato de alvo, respetivamente.

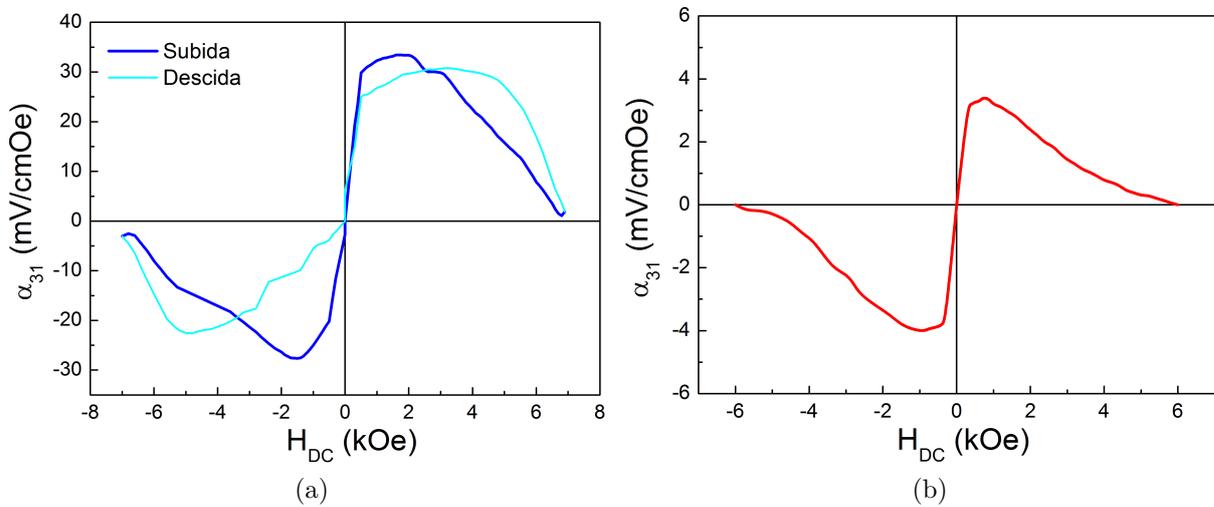


Figura 3.18 – Coeficiente magnetoelétrico α_{ME}^{31} de voltagem em função do campo magnético para (a) Bicamada (b) Alvo

A primeira observação a evidenciar é o fato de que tanto o alvo, como a heteroestrutura apresentam acoplamento magnetoelétrico, porém sem corresponder com uma curva simétrica, os valores de máximo acoplamento se dão em regiões de campo de 1 e 3 kOe respectivamente. Além disso, podem-se estimar os valores máximo do coeficiente magnetoelétrico, sendo aproximadamente de $3,3 \text{ mV/cmOe}$ e de 33 mV/cmOe para o alvo e a heteroestrutura respectivamente. Isto nos mostra que efetivamente há uma contribuição relevante ao acoplamento atribuída à fase ferromagnética de LSMO na formação do composto, independentemente que este pode se dar sem as duas fases presentes, ou seja, o KBNNO pode-se considerar um magnetoelétrico intrínseco, o valor do acoplamento é uma ordem de grandeza menor quando comparado com o valor encontrado para a heteroestrutura.

Com tudo este é um resultado satisfatório, já que, quando comparando com os valores reportados na literatura para filmes finos, com LSMO como fase magnetostric-tiva, encontram-se por exemplo, valores na ordem de 65 mV/cmOe em filme finos de

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3/\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ [45], como também em filmes de $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ com valores em torno de 25 mV/cmOe [46].

3.4.4 Fotoluminescência

A Figura 3.19 ilustra o resultado da medida de fotoluminescência característica que foi observada na heteroestrutura. As medidas foi realizada a temperatura ambiente, sendo que foi excitada por um laser de diodo com emissão em 730 nm , guiado por fibra óptica e focalizado em uma área de diâmetro de $50 \mu\text{m}$ com uma potencia de 5 mW . A luminescência também foi guiada por fibra óptica até o detector do tipo diodo array de InGaAs que está acoplado ao espectrômetro de 50 cm de caminho óptico e com uma grade de difração de 150 linhas por mm .

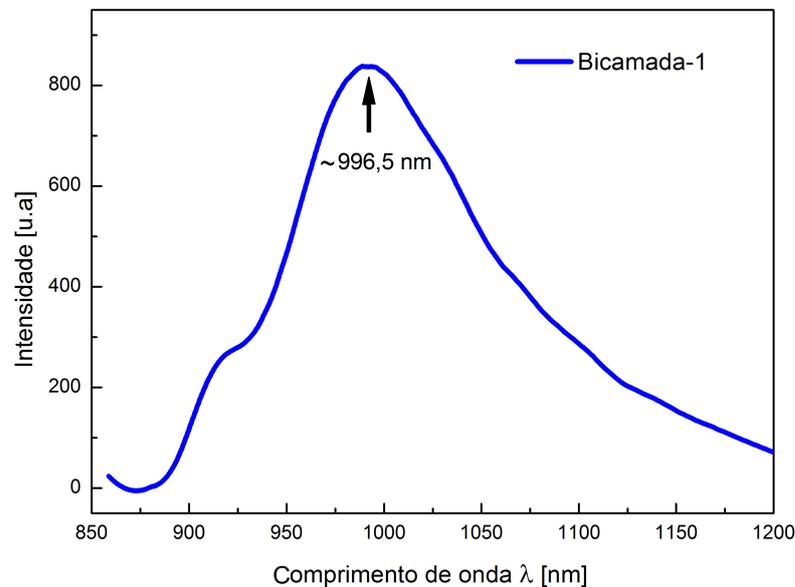


Figura 3.19 – espectro de fotoluminescência obtido para a heteroestrutura de KBNNNO/LSMO

O espectro de fotoluminescência foi observado na região do infravermelho próximo com um valor de comprimento de onda (no máximo do pico), ao redor de $996,5 \text{ nm}$. Levando em conta este valor e sabendo que $\lambda = c/\nu$ e que $E = h\nu$, calculou-se o valor da energia deste processo, encontrando que é de $1,24 \text{ eV}$, esta energia esta diretamente relacionada com o gap do material. Este resultado está na ordem dos valores de energia de ativação calculados a partir do espectro de impedâncias que foram entre $1,31 \text{ eV}$ e $1,08 \text{ eV}$ para frequências de 100 Hz e 1 kHz respectivamente. Sendo assim, podemos dizer que o material efetivamente apresenta propriedades semicondutoras com um valor do gap aproximado de $1,24 \text{ eV}$. E que o processo de condutividade elétrica observado é devido a passagem de elétrons da banda de valência para banda de condução.

4 Conclusões

Foi obtida a cerâmica de KBNNO, e foram determinadas as condições ótimas para sua obtenção sem presença de fases impuras, graças a adição em 2% em massa de potássio, e com densidades relativas $\sim 94\%$ respeito à densidade teórica. Encontrou-se que microestrutura apresenta uma distribuição granular de geometria irregular com aparição de cristais alongados para cerâmicas sinterizadas a temperaturas a partir de $1155\text{ }^\circ\text{C}$.

O carácter ferroelétrico foi confirmado, encontrando valores de polarização de saturação ao redor de $3,97\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, de polarização remanescente ao redor de $1,87\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e de campo coercitivo de $0,25\text{kV}/\text{cm}$. Mediante a técnica de espectroscopia de impedâncias elétrica foi foram observados máximos que estão relacionados com as transições da fase cúbica para a tetragonal ferroelétrica (grupo espacial $P\ 4\ m\ m$) e com a transição da fase tetragonal para a fase ortorrômbica (grupo espacial $A\ m\ m\ 2$).

Determinou-se a dependência da condutividade elétrica com a temperatura, e calculou-se a energia de ativação desse processo, encontrando-se valores $1,01$ e $1,31\ eV$, valores de energia semelhantes a energia do gap encontrado nas medidas de fotoluminescência $1,248\ eV$, indicando que o processo de condutividade elétrica pode estar associado com a ativação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. É importante destacar que esse valor do gap observado é bastante aproximado ao valor reportado na literatura para esta material em composições similares, o que é um indicativo de que os parâmetros e métodos utilizados neste trabalho foram bem sucedidos.

Se obtiveram com sucesso filmes finos de KBNNO/LSMO utilizando PLD. Obtendo nanopilares de diferentes diâmetros e alturas na fase do KBNNO diferentes diâmetros e alturas (dependendo dos parâmetros de deposição).

Finalmente foi encontrado o acoplamento magnetoelétrico entre as fases ferroelétrica e magnetostrictiva propostas, obtendo que o valor máximo do coeficiente magnetoelétrico é aproximadamente de $19\ mV/cmOe$, sendo altamente satisfatório quando comparado com outros filmes finos magnetoelétricos.

5 Sugestões

Com a finalidade de complementar os resultados obtidos e de dar sequencia a este trabalho, se propõe o seguinte:

- Fabricar mais heteroestruturas de KBNNO/LSMO com diferentes parâmetros de deposição, tentando aprimorar o crescimento dos nanopilares.
- Realizar medidas de acoplamento magnetoelétrico tanto no alvo como nas outras heteroestruturas, para revelar se o KBNNO é um magnetoelétrico intrínseco. E verificar se o acoplamento entre a fase de LSMO e KBNNO dependem da morfologia dos nanopilares.
- Realizar medidas de histerese ferroelétrico e de espectroscopia de impedâncias nas heteroestruturas para comprovar o comportamento ferroelétrico na forma de filmes finos e as transições de fase observadas no alvo, e assim, determinar possíveis dependências destas propriedades com o formato do material.
- Realizar um estudo detalhado das propriedades, estruturais, morfológicas, elétricas e também mecânicas do KBNNO na forma de cerâmicas, dependentes da temperatura de sinterização.

Referências

- 1 FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 38, n. 8, p. R123, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 14, 17, 18, 19, 21 e 22.
- 2 RIVERA, J.-P. A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 71, n. 3, p. 299–313, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 14, 18, 19 e 22.
- 3 MA, J. et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 9, p. 1062–1087, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 14, 19, 21 e 22.
- 4 WANG, Y. et al. Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 2, p. 61–68, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 14, 20, 21 e 22.
- 5 EERENSTEIN, W.; MATHUR, N.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *nature*, Nature Publishing Group, v. 442, n. 7104, p. 759–765, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 14, 18, 20, 21 e 22.
- 6 O'DELL, T. The electrodynamics of magneto-electric media. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 7, n. 82, p. 1653–1669, 1962. Citado 4 vezes nas páginas 14, 17, 19 e 22.
- 7 ASTROV, D. Magnetoelectric effect in chromium oxide. *Sov. Phys. JETP*, v. 13, n. 4, p. 729–733, 1961. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.
- 8 HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000. Citado 8 vezes nas páginas 14, 15, 18, 19, 20, 22, 24 e 25.
- 9 JIANG, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 43, n. 21, p. 6799–6833, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 15, 27, 28 e 47.
- 10 SRINIVASAN, G. et al. Magnetoelectric effects in ferromagnetic and piezoelectric multilayer composites. In: *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*. [S.l.]: Springer, 2004. p. 35–55. Citado 5 vezes nas páginas 15, 19, 22, 24 e 25.
- 11 RÖDEL, J. et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009. Citado na página 15.
- 12 VAZ, C. A. et al. Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 26-27, p. 2900–2918, 2010. Citado na página 18.
- 13 FOX, A. M. *Optical properties of solids*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2001. v. 3. Citado na página 18.

- 14 BERNARDO, M. Síntesis, microestructura y propiedades de materiales multiferroicos basados en bifeo₃: una revisión. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 53, n. 1, p. 1–14, 2014. Citado na página 18.
- 15 WANG, K.; LIU, J.-M.; REN, Z. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 58, n. 4, p. 321–448, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 21.
- 16 GIBERT, M. et al. Exchange bias in LaNiO₃–LaMnO₃ superlattices. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 3, p. 195–198, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 19, 22, 27, 28 e 47.
- 17 DONG, S. et al. A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite. AIP Publishing, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- 18 LIU, C.-Q.; FEI, W.-D.; LI, W.-L. Theory of magnetoelectric coupling in 2-2 type magnetostrictive/piezoelectric composite film with texture. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 41, n. 12, p. 125404, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 22.
- 19 KAMBALE, R. C.; JEONG, D.-Y.; RYU, J. Current status of magnetoelectric composite thin/thick films. *Advances in Condensed Matter Physics*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2012, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 22.
- 20 JAFFE, B. *Piezoelectric ceramics*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 3. Citado 4 vezes nas páginas 22, 23, 38 e 39.
- 21 HIPPEL, A. v. et al. Dielectric materials and applications. *London: Artech House*, 1954. Citado 4 vezes nas páginas 22, 23, 38 e 39.
- 22 XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. [S.l.]: Elsevier, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 39.
- 23 ZABOTTO, F. L. Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de co e ni e ferroelétricos no cfm. *São Carlos*, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 38.
- 24 WANG, F.; GRINBERG, I.; RAPPE, A. M. Band gap engineering strategy via polarization rotation in perovskite ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 104, n. 15, p. 152903, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 25 PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 65–72, 2015. Citado na página 25.
- 26 SOARES, A. B. et al. Estudo da oxidacao total do etanol usando oxidos tipo perovskita labo³ (b= mn, ni, fe). *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 5, p. 1061, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 27 ARNAU, A.; SOARES, D. Fundamentals of piezoelectricity. In: *Piezoelectric Transducers and Applications*. [S.l.]: Springer, 2009. p. 1–38. Citado na página 26.

- 28 GRINBERG, I. et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 503, n. 7477, p. 509–512, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 43.
- 29 WANG, F.; RAPPE, A. M. First-principles calculation of the bulk photovoltaic effect in knbo_3 and $(\text{k}, \text{ba})(\text{ni}, \text{nb})_{1-\delta}$. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 16, p. 165124, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 43.
- 30 SUNG, J. H. et al. Single ferroelectric-domain photovoltaic switch based on lateral bifeo_3 cells. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 2, p. e38, 2013. Citado na página 27.
- 31 ZHOU, W. et al. Structural phase transition, narrow band gap, and room-temperature ferromagnetism in $[\text{knbo}_3]_{1-x} [\text{bani}_{1/2}\text{nb}_{1/2}\text{o}_3-\delta]_x$ ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 105, n. 11, p. 111904, 2014. Citado na página 27.
- 32 O'SHEA, K. J. et al. Nanoscale mapping of the magnetic properties of (111)-oriented $\text{la}_{0.67}\text{sr}_{0.33}\text{mno}_3$. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 5868–5874, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 47.
- 33 CESARIA, M. et al. Lsmo-growing opportunities by pld and applications in spintronics. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2011. v. 292, n. 1, p. 012003. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 47.
- 34 KWON, C. et al. Stress-induced effects in epitaxial $(\text{la}_{0.7}\text{sr}_{0.3})\text{mno}_3$ films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 172, n. 3, p. 229–236, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 47.
- 35 YANCHEVSKII, O. et al. Structure and properties of nonstoichiometric $\text{la}_{1-x}\text{na}_x\text{mno}_{3\pm\gamma}$ solid solutions. *Inorganic materials*, Springer, v. 40, n. 7, p. 744–750, 2004. Citado na página 28.
- 36 KREBS, H.-U. et al. Pulsed laser deposition (pld)—a versatile thin film technique. In: *Advances in Solid State Physics*. [S.l.]: Springer, 2003. p. 505–518. Citado na página 34.
- 37 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.: s.n.], 1956. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- 38 GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. 1979. Citado na página 36.
- 39 MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. *Santa Catarina: UFSC*, 2004. Citado na página 37.
- 40 GIACOMETTI, J. A. et al. Electric measurements with constant current: A practical method for characterizing dielectric films. *Review of scientific instruments*, AIP Publishing, v. 72, n. 11, p. 4223–4227, 2001. Citado na página 39.
- 41 DIAS, C.; DAS-GUPTA, D. Hysteresis measurements on ferroelectric composites. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 74, n. 10, p. 6317–6321, 1993. Citado na página 39.

- 42 VOPSAROIU, M. et al. Experimental determination of the magnetoelectric coupling coefficient via piezoelectric measurements. *Measurement Science and Technology*, IOP Publishing, v. 19, n. 4, p. 045106, 2008. Citado na página 40.
- 43 ZHEN, Y.; LI, J.-F. Normal sintering of (k, na) nbo₃-based ceramics: Influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 89, n. 12, p. 3669–3675, 2006. Citado na página 45.
- 44 FU, J. et al. Magnetoelectric coupling in lead-free piezoelectric li_x(k_{0.5}na_{0.5})_{1-x}nb_{1-y}ta_yo₃ and magnetostrictive cofe₂o₄ laminated composites. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 380, n. 20, p. 1788–1792, 2016. Citado na página 59.
- 45 LV, X. et al. Magnetoelectric pb(zr_{0.52}ti_{0.48})o₃-la_{0.65}sr_{0.35}mno₃ composite thin films derived by the pulse laser deposition method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 100, p. 7–10, 2013. Citado na página 61.
- 46 KUMAR, V. et al. In-plane strain modulated magnetization and magnetoelectric effect in la_{0.7}sr_{0.3}mno₃-batio₃ and la_{0.7}sr_{0.3}mno₃-batio₃-bifeo₃ multilayer's. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 98, p. 54–61, 2016. Citado na página 61.