

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Heteroestruturas baseadas em CuO – um  
magnetoelétrico e multiferróico em altas  
temperaturas**

Jean Lui Salazar Cuaila

**Tese de Doutorado**  
Porto Alegre, maio de 2020

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física

# **Heteroestruturas baseadas em CuO – um magnetoelétrico e multiferróico em altas temperaturas**

Jean Lui Salazar Cuaila

Tese realizada sob a orientação do Dr. Julian Penkov Geshev e co-orientação do Dr. Antonio Marcos Helgueira de Andrade, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, maio de 2020

*“Losing what we have can only do us real harm when we feel we can’t create it again, and that ability resides squarely in our imagination.”*

*Nikola Tesla*

À minha família e aos que acreditaram em mim

## Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho muitas pessoas contribuíram para o seu desenvolvimento, direta ou indiretamente, por isso estarei eternamente agradecido a todos eles.

Agradeço primeiramente ao meu orientador Julian, por ter apostado por mim mesmo sem me conhecer; pela sua confiança depositada sobretudo nos momentos mais difíceis deste trabalho; pela sua constante motivação e sua alegria contagiante no dia a dia pois nunca conheci uma pessoa tão contente fazendo seu trabalho. Claro está, pelos ensinamentos dados nestes anos.

Forte agradecimento ao meu coorientador Antonio, pela sua amizade e sua perpétua disposição para discutir uma dúvida ou um resultado.

Ao Prof. Dr. Fabio Zabotto, a seu doutorando Ricardo e ao Grupo de Materiais Ferróicos da UFSCar, que permitiram e deram suporte na caracterização elétrica feita nesta tese.

Aos Professores do LAM: Prof. João, Prof. Alexandre, Prof. Sabrina, pelo suporte dado quando necessário.

Aos Professores da UFRGS: Prof. Paulo Pureur que permitiu parte do desenvolvimento da tese no seu laboratório. Prof. Daniel Baptista pelo apoio no CMM, Prof. Henry Boudinov, Prof. Milton Tumelero pelas ideias oportunas, e claro, ao técnico Júlio do LCN.

A minha família, minha esposa Maristela, que luta ao meu lado para conseguir os nossos objetivos, os meus amados pais Esther e Nicolás que sempre foram meus pilares e meu eterno amado irmão Josue (*in memoriam*).

Aos meus amigos do LAM, pela empatia, risadas e compartilhamento de ideias sem distinção de grau acadêmico, pois como grupo todos aprendemos de todos. Especial agradecimento a Jeaneth, Vinicius, Bárbara, Anselmo e Deomar, que me ajudaram a crescer profissionalmente.

A todas as pessoas maravilhosas que tive a oportunidade de conhecer e/ou compartilhar momentos agradáveis (além dos já mencionados), entre eles Fabiano, Rován, Lutiene, Eduardo, Sabrina, Mauricio, Nisar, Pascal, Julian, e a todos que de alguma forma contribuíram para esta grande realização de vida.

Enfim, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS pela qualificação acadêmica e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## Resumo

Materiais multiferróicos magnetoelétricos, nos quais as ordens magnéticas e ferroelétricas podem coexistir e interagir, são de fundamental interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias, como memórias de múltiplo estado que permitam a escritura elétrica e leitura magnética. Um grande desafio é criar esses materiais que operem a temperatura ambiente e que apresentem intensas mudanças magnéticas (elétricas) pela aplicação de campos elétricos (magnéticos). Até o momento, quatro mecanismos que permitem o acoplamento magnetoelétrico (ME) têm sido reportados, destacando os que envolvem deformações da rede cristalina e o efeito *exchange bias* (EB, ou viés de troca em português). Nesta tese, foram empregados estes dois mecanismos com o intuito de modificar as propriedades magnéticas por meios elétricos de um filme ferromagnético conectado ao multiferróico CuO por *exchange bias* e estender o efeito à temperatura ambiente através da engenharia do *strain* utilizando o piezoelétrico PMN-PT como substrato.

Inicialmente, foi feito o estudo do crescimento do filme CuO (sobre substrato de Si) para a obtenção de um filme texturizado e homogêneo que permita obter o efeito EB. Logo, foi estudado o efeito EB em filmes ferromagnéticos (Fe, Co e Ni) crescidos sobre o CuO, observando-se interação de troca interfacial no sistema CuO/Co próximo a 200 K. Garantido o EB, foi crescido o sistema CuO/Co sobre o substrato PMN-PT para o estudo do acoplamento ME, obtendo-se como resultado destacável a extensão do EB até a temperatura de transição  $T_{N1}$  (213 K) do CuO pela aplicação de campos elétricos *ex-situ* a temperatura ambiente. Foi sugerido que o mecanismo físico que permitiu a extensão foi a competição entre a frustração geométrica e interação magnética na rede comensurada colinear de *spins* da fase AF1 do CuO, sendo a fase AF2 mais estável.

Sumarizando, os resultados obtidos neste trabalho permitiram a obtenção do efeito EB em filmes baseados em CuO e sua extensão até 213 K por meios magnetoelétricos.

## Abstract

Magnetolectric multiferroic materials, which show coexistence and interaction between magnetic and ferroelectric orders, are of fundamental interest to develop new technologies, as multi-state memories with electric writing and magnetic reading. A great challenge is to produce such room-temperature functional materials with magnetic (electric) properties changing by the application of electric (magnetic) fields. Actually, four magnetolectric mechanisms have been reported, highlighting the deformation of crystal lattice and the exchange bias (EB) effect among them. The present thesis used the last two mechanisms aiming to change the magnetic properties of a ferromagnetic, film connected to the multiferroic CuO via interfacial exchange interactions, by the application of electric fields, and then extending the effect to room temperature by *strain* engineering using piezoelectric PMN-PT as substrate.

Initially, it was studied the growth of the CuO film (on Si substrate) to obtain a textured and homogeneous film which allows the observation of the EB effect. Then, the latter was studied in different ferromagnetic films (Fe, Co, Ni) deposited on CuO, observing interfacial exchange interaction in the CuO/Co system close to 200 K. Subsequently, this system was deposited on PMN-PT substrate for studying the magnetolectric coupling, obtaining as the main result the extension of the EB effect to the transition temperature  $T_{N1}$  (213 K) of CuO, applying electric field *ex-situ* at room temperature. It is suggested that the physics mechanism which allows the expansion is the geometrical and magnetic interaction frustrate competition occurring in the colinear commensurate spin ordering into AF1 phase of CuO, showing the AF2 phase to be more stable.

Summarizing, the results obtained in this thesis showed EB effect in heterostructures based on CuO, which was extended until 213 K through magnetolectric medium.

# Sumário

<b>Introdução</b>	1
<b>Considerações teóricas</b>	4
1.1 Multiferroicidade	4
1.2 Magnetoelasticidade e multiferróicos	11
1.3 O efeito <i>Exchange Bias</i>	21
1.4 Óxido de cobre (II)	24
<b>Estado da arte</b>	28
2.1 Magnetoelasticidade e o efeito <i>exchange bias</i>	28
2.2 Multiferroicidade no óxido de cobre (II)	34
<b>Métodos de análise e detalhes experimentais</b>	39
3.1 Caracterização morfológica e estrutural	39
3.2 Caracterização elétrica	44
3.3 Caracterização magnética	51
3.4 Caracterização magnetoelétrica	53
3.5 Crescimento dos filmes	55
<b>Resultados e discussões</b>	62
4.1 Filme Si/CuO	62
4.2 Filme Si/CuO/FM	67
4.3 Filme PMNPT/CuO/Co	77
4.4 Filme magnetoelétrico	88
<b>Conclusões</b>	99
<b>Propostas de trabalhos futuros</b>	101
<b>Referências</b>	103

# Introdução

Materiais magnéticos e elétricos são a base da nossa tecnologia moderna. Atualmente, é possível armazenar grande quantidade de dados digitais em regiões nanométricas com polarizações magnéticas opostas em materiais ferromagnéticos. Similarmente, materiais ferroelétricos e ferroelásticos possibilitaram o desenvolvimento de sensores, atuadores, memórias e dispositivos de armazenamento digital. Materiais que combinam duas ou mais dessas ordens ferróicas são chamados de multiferróicos (MFs). A tendência à miniaturização na tecnologia moderna tem levado ao crescimento da pesquisa em materiais multifuncionais; com esta abordagem, um mesmo componente poderia executar várias tarefas simultaneamente. Particularmente na área da informática, o controle da polarização magnética por campos elétricos reduziria a energia envolvida nos processos de leitura e escrita a valores entre 1 e 500  $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , se comparado com o processo que utiliza correntes elétricas, entre 0,2 e 10  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  [1, 2, 3]. Considerando o potencial tecnológico, o grande interesse nos MFs é devido ao fato que as ordens ferróicas podem interagir, exibindo novos fenômenos físicos e novas tecnologias. O efeito mais chamativo é o efeito magnetoelétrico (ME), o qual permitiria aos *spins* (cargas) terem o controle das propriedades elétricas (magnéticas), possibilitando aplicações tais como dispositivos lógicos de quatro estados, sensores MEs, transdutores de campos magnéticos e elétricos, atenuadores MEs, sondas de campo e dispositivos de armazenamento de maior densidade de dados, de baixo consumo de energia e alta velocidade de processamento de dados. No entanto, para que isto seja viável, devemos ser capazes de estender essas funcionalidades significativamente acima da temperatura ambiente e, além disso, obter um forte acoplamento ME.

Apesar de que o acoplamento entre o magnetismo e a eletricidade tenha sido estabelecido pelas leis de Maxwell no século XIX, é comum nos dias atuais tratar, em sólidos, os fenômenos elétricos separadamente dos magnéticos por uma justificada razão: as cargas elétricas de elétrons e íons são as responsáveis pelos efeitos elétricos, enquanto os *spins* dos elétrons governam o magnetismo. No mesmo contexto, o ferromagnetismo é dado pela presença de elétrons não

pareados ou elétrons nas camadas externas parcialmente preenchidas ( $d$  ou  $f$ ) de metais de transição e terras raras, enquanto a ferroeletricidade envolve íons com camadas  $d$  quase desocupadas ou ligadas covalentemente a íons de oxigênio. Ainda, a polarização elétrica precisa da quebra de centrossimetria da rede cristalina; porém, as estruturas magnéticas são centrossimétricas e, inclusive, todo FM natural é condutor enquanto os FEs são isolantes ou dielétricos. Portanto, precisa-se de fatores externos para a coexistência do ferromagnetismo e da ferroeletricidade.

Para tal finalidade, os materiais MFs têm sido propostos como os mais adequados para encontrar o efeito ME com acoplamentos intensos. Inicialmente foi pensado conseguir um material MF monofásico que seja ferromagnético (FM) e ferroelétrico (FE); não obstante, só a presença das ordens ferróicas não significa que exista um acoplamento entre elas. Infelizmente, este tipo de MF monofásico é raro, e mais escasso ainda que apresente acoplamento ME à temperatura ambiente. De tal modo, a pesquisa em MFs mudou seu foco a materiais monofásicos FEs acoplados ferro- ou anti-ferromagneticamente. Nesses MFs monofásicos o acoplamento ME é fraco, embora apresente temperaturas de Curie ( $T_C$ ) e de Néel ( $T_N$ ) das ordens ferróicas acima da temperatura ambiente (MFs tipo I). Entretanto, em alguns materiais foi possível obter a ordem FE induzida pela ordem magnética, reforçando em consequência o acoplamento ME, revivendo a pesquisa da ME em MFs. Este tipo de materiais conhece-se como o de MFs tipo II, onde o acoplamento ME é mais intenso que nos do tipo I, porém ainda em baixas temperaturas.

Dado que a ME linear em materiais monofásicos está limitada pela constante dielétrica e a susceptibilidade magnética das ordens ferróicas constituintes, atualmente a pesquisa da ME tem se estendido para heteroestruturas, onde esta limitação não existe, podendo-se conseguir acoplamentos MEs de maior magnitude e de maior ordem (não lineares). Assim, atualmente distinguem-se quatro mecanismos para obter acoplamento ME em heteroestruturas: por interação de troca, por cargas na interface, pela reorganização de íons e, por último, por mecanismos de tensão-deformação. No presente trabalho deseja-se aproveitar o acoplamento da ordem FE com a antiferromagnética (AF) e, desta última, com a ordem FM mediante o efeito EB. Escolhemos o óxido cúprico (CuO) como o material a ser estudado, por ser

atualmente o único que apresenta as ordens FE e AF acopladas perto da temperatura ambiente (230 K). Considerou-se como ponto de partida o estudo teórico de Rocquefelte *et al* [4] que mostrou que se o CuO é sujeito a alta pressão, este consegue manter sua estrutura de *spin* espiral MF em valores maiores que a temperatura ambiente; isto pretendia-se observar experimentalmente utilizando diferentes mecanismos.

Portanto, um dos objetivos desta pesquisa é conseguir observar a existência da ordem MF à temperatura ambiente no CuO; no entanto, também é analisado o acoplamento ME por EB num filme de CuO/FM. Para isto, é investigada a influência das propriedades das fases constituintes na ordem MF e no efeito ME por meio da análise de parâmetros físicos, entre eles microestruturais (i.e., parâmetro de rede, rugosidade superficial, ordenamento cristalino, deformação mecânica), elétricos (dieletricidade, capacitância, resistividade, polarização elétrica), magnéticos (magnetização, coercividade, anisotropia magnética) e magnetoelétricos (coeficiente ME, magneto-dieletricidade e magnetorresistência). Finalmente, o objetivo principal desta pesquisa foi, através do nosso sistema CuO/FM, obter o controle da magnetização, anisotropia magnética, fase magnética, magnetorresistência e/ou domínios magnéticos à temperatura ambiente por meios puramente elétricos.

A organização desta tese começa apresentando no primeiro capítulo uma breve revisão teórica do fenômeno ME e da ordem MF, como também uma descrição do efeito EB e do material em estudo, o CuO, do ponto de vista multiferróico. No capítulo dois encontra-se o estado de arte da pesquisa em MFs-MEs, que envolve o CuO e/ou o EB. No capítulo três encontra-se detalhado o procedimento utilizado na produção dos filmes estudados assim como as discussões sobre as técnicas de caracterização estrutural, elétrica, magnética e ME utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo quatro estão apresentados os resultados experimentais bem como as discussões e as devidas comparações com a literatura. Finalizando, encontram-se as conclusões, seguidas das perspectivas para trabalhos futuros e referências.

# Capítulo 1

## Considerações teóricas

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos fundamentais envolvidos neste trabalho. Inicialmente, apresenta-se a definição e classificação da multiferroicidade, o efeito magnetoelétrico e os princípios básicos que este envolve, assim como sua relação com o efeito *exchange bias*. Por fim, descreve-se o material em estudo, o óxido de cobre (II), e suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas.

### 1.1 Multiferroicidade

Um material MF é aquele que possui duas ou mais das propriedades chamadas de “ferróicas” na mesma fase; entre estas estão a ferroeletricidade, a ferroelasticidade e o ferromagnetismo. Estas ordens ferróicas primárias apresentam características comuns, tais como parâmetros de ordem definidos e susceptíveis a mudanças por campos externos e/ou temperaturas, podendo transitar de uma fase ferróica a uma não ferróica acima de certa temperatura crítica. Por exemplo, na ordem FM o parâmetro de ordem é a magnetização, enquanto na FE este é a polarização elétrica. O parâmetro de ordem ferróica é representado por regiões de longo alcance com orientação uniforme chamados de domínios delimitados por paredes de domínio. Estas regiões são estáveis no tempo, podendo ser revertidas por campos externos e ainda podendo manter uma “memória” do ordenamento ferróico mesmo após ser removido este campo (ou seja, num estado remanente), obtendo em consequência uma curva de histerese. Estas curvas são amplamente utilizadas para caracterizar experimentalmente a resposta ferróica de um material, cuja forma pode variar dependendo de fatores como a anisotropia, estrutura e forma do cristal, e de onde obtêm-se comumente parâmetros como campo remanente, coercividade (definida como o campo necessário para remover o campo remanente no material) e o campo de saturação da ordem ferróica (veja figura 1.1).

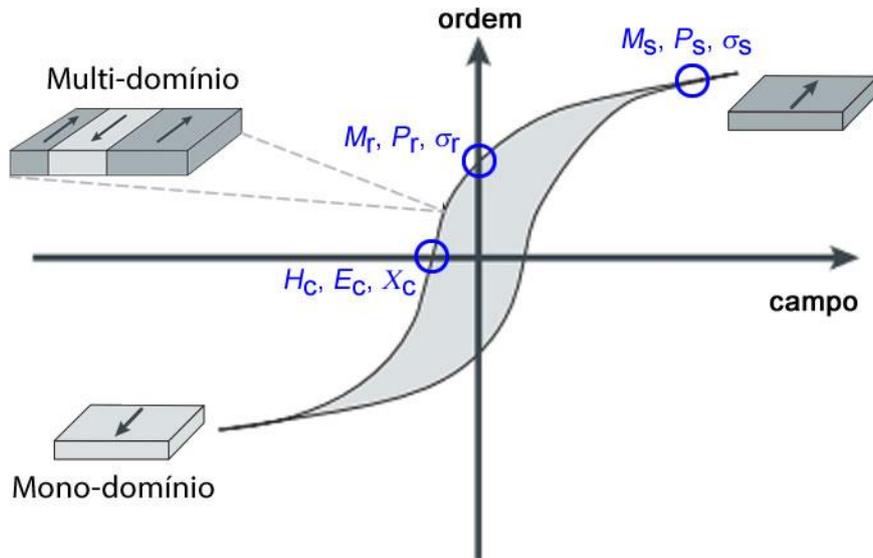


Figura 1.1. Curva de histerese representativa.  $M_s$ ,  $P_s$ ,  $\sigma_s$  são a magnetização, a polarização e o *strain* de saturação, respetivamente.  $M_r$ ,  $P_r$ ,  $\sigma_r$  são as remanências magnética, elétrica e elástica, respetivamente.  $H_c$ ,  $E_c$ ,  $X_c$  são o campo magnético, o campo elétrico e *stress* aplicado, respetivamente. Adaptado de [5].

Os MFs chamam a atenção da comunidade científica não somente pela presença simultânea das ordens ferríticas, mas também porque as interações entre estas ordens podem levar a novas funcionalidades, como a inter-relação de uma propriedade física macroscópica (magnetização, polarização, deformação) com um campo externo (magnético, elétrico, mecânico), como se mostra na figura 1.2.

### 1.1.1 Ferroeletricidade e piezoeletricidade

A FE é uma propriedade física que indica a aparição de uma polarização espontânea em cristais. Essa polarização ( $\mathbf{P}$ ) é definida como o momento dipolar elétrico total dividido pelo volume do cristal. Em geral, a  $\mathbf{P}$  é causada pelo deslocamento de íons o qual destrói a simetria de inversão espacial ao longo de um eixo da célula unitária. Portanto, é comum observar  $\mathbf{P}$  em cristais não centrossimétricos e não metálicos (por exemplo, isolantes e dielétricos).

Para polarizar um cristal é necessário a aplicação de um campo elétrico  $E > E_c$  (ver figura 1.1) paralelo ao deslocamento iônico. Ainda, ao aplicar o campo elétrico, as paredes de domínio elétrico começam a movimentar-se gerando uma forte anisotropia na direção do campo elétrico devido à interação coulombiana de longo alcance, causando nucleação de domínios FEs em forma de listras

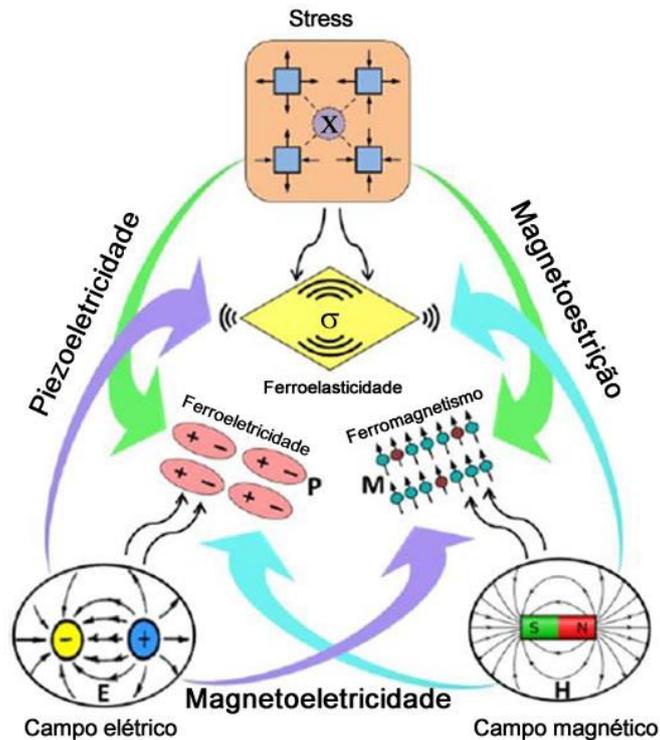


Figura 1.2. Esquema dos acoplamentos das ordens ferróicas em materiais multiferróicos [6].  $\mathbf{M}$  é a magnetização,  $\sigma$  o *strain* e  $\mathbf{P}$  a polarização elétrica.

(figura 1.3). Esta reversão dos domínios FEs pode ser limitada por processos de nucleação, onde se assume que cada domínio é independente, frequentemente observado em filmes finos, ou limitado por crescimento dos domínios, onde as paredes de domínios se movimentam a velocidades constantes, comumente presente em materiais *bulk* [7]. O surgimento de polarização espontânea induz o aparecimento de um campo de depolarização, o qual demanda um custo de energia no sistema que tende a ser minimizado obtendo-se, em consequência, um estado fundamental de multidomínios.

A FE pode ser do tipo próprio, quando é causada por meios puramente eletrônicos, ou imprópria, quando é induzida por deformação geométrica ou ainda por interação magnética [8, 9, 10]. A origem microscópica de  $\mathbf{P}$  envolve diferentes mecanismos físico-químicos; entre estes podemos mencionar a interação eletrônica, a interação iônica, a geometria e a redistribuição de cargas, os quais influenciarão na obtenção do efeito ME (discutida na seção 1.2.1). Cada uma dessas interações contribui à polarização resultante e pode ser observada de acordo com a frequência do sinal que gera o campo elétrico, sendo extremamente dependente da pureza e da perfeição do material [11]. Além de

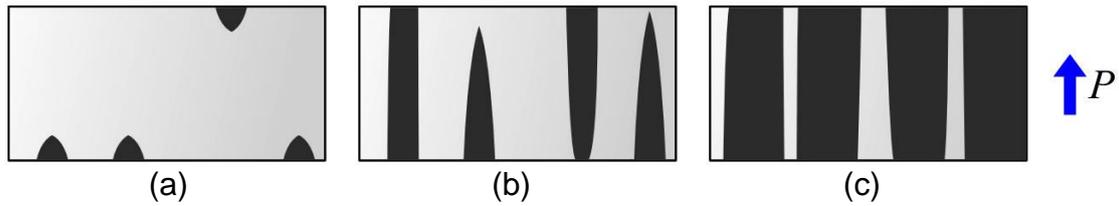


Figura 1.3. Processo de reversão de domínios ferroelétricos. Ao aplicar um campo elétrico, primeiro os domínios tendem a nuclear-se (a), para logo crescer ao longo da direção da polarização (b), seguido de um lento crescimento lateral na mesma direção (c). A cor preta representa os domínios revertidos na direção do campo elétrico, a cor cinza representa qualquer outra direção. Adaptado de [7].

**P**, existem outros parâmetros que definem o estado FE de um cristal, e.g., a susceptibilidade elétrica ligada à permissividade (também conhecida como constante dielétrica) que quantifica a facilidade do material de ser polarizado quando submetido a um campo elétrico externo, ou o fator de dissipação, que determina que a eficiência do dielétrico para se manter polarizado e a temperatura de Curie ( $T_C$ ) acima da qual a fase FE muda para um estado paraelétrico.

Como os materiais FEs são um subgrupo dos materiais piezoelétricos, todo ferroelétrico apresenta propriedades piezoelétricas [12]. A piezoelectricidade (PZ) é definida como a geração de carga ou polarização elétrica quando uma força mecânica (que será chamado de *stress*) é aplicada (efeito direto) ou como a deformação (que será chamado de *strain*) do sólido quando um campo elétrico é aplicado (efeito inverso). Se o *strain* gerado depende do quadrado do campo elétrico, a propriedade relevante é a eletroestrição. Quando o piezoelétrico é polar, ou seja, que apresenta um momento dipolar neto, este apresenta dois estados polarizados espontaneamente, os quais podem ser revertidos aplicando um campo elétrico suficientemente alto (e.g., BaTiO<sub>3</sub>, PZT [Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>], PMN-PT, i.e. (1-x)[Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]-x(PbTiO<sub>3</sub>). Esta histerese piezoelétrica é vista comumente na curva do tipo “borboleta” (figura 1.4), a qual mostra o *strain* em função do campo elétrico aplicado. Como o *strain* também pode ser obtido pela aplicação de campos magnéticos externos em materiais piezomagnéticos (ou magnetoestritivos, a sua ordem quadrática) tais como o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, terfenol-D, também é comum caracterizar esses materiais através desta curva. As propriedades piezoelétricas dos materiais são geralmente caracterizadas pelos coeficientes  $d_{ik}$  no caso de PZ inversa, dado em unidades m/V, ou  $d_{ki}$  para a PZ direta com unidades V/m. Experimentalmente tem sido

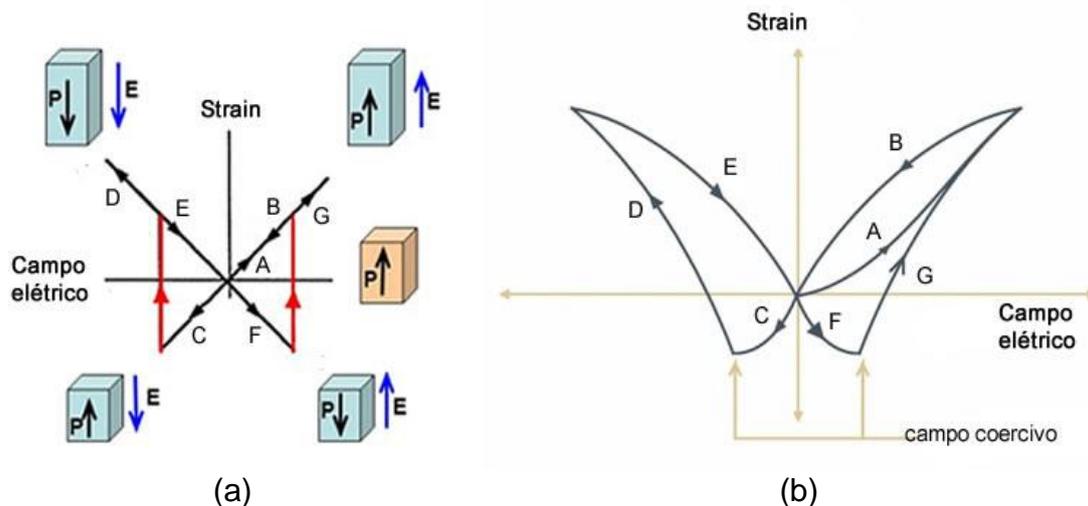


Figura 1.4. Curva de histerese em piezoelétricos. (a) Curva ideal, que considera movimento de paredes de domínios sempre em 180°. (b) Curva real, como consequência do movimento dos multidomínios de diferentes direções. A sequência do campo elétrico segue a ordem alfabética. Os cubos em (a) representam o estado do PZ nesse ponto. Adaptado de [13].

mostrado que ambas as unidades são equivalentes, ou seja, uma é a transposta da outra [14]. Os índices dos coeficientes  $d_{ik}$  e  $d_{ki}$  são utilizados para descrever a direção relativa da causa do efeito, por exemplo,  $d_{31}$  é a polarização dielétrica entre eletrodos perpendiculares à direção vertical (3) causado pela *stress* aplicada lateralmente na direção (1),  $d_{33}$  é a polarização na direção vertical (3) quando o *stress* é aplicado na mesma direção.

### 1.1.2 Ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo

Semelhante à polarização elétrica, a magnetização (**M**) é um vetor que corresponde à soma de todos os momentos dipolares magnéticos espontâneos distribuídos nos domínios magnéticos, dividido pelo volume do material. Microscopicamente, considerando somente um átomo, existem três mecanismos físicos que originam um momento dipolar magnético. O primeiro deles é devido à 'rotação' dos elétrons ao redor do núcleo\*, que causa um momento magnético perpendicular ao plano de rotação. As outras duas fontes são o momento

\* A rotação do núcleo atômico também gera um momento magnético; porém, este é três ordens de magnitude menor ao momento dos elétrons e, portanto, pode ser desconsiderado na análise macroscópica do magnetismo em sólidos.

magnético devido ao *spin* dos elétrons e a variação do momento orbital induzido pelo campo magnético aplicado [15].

Para descrever a natureza magnética de um material, é comum analisar diferentes parâmetros como a  $\mathbf{M}$  que surge no material quando submetido a um campo magnético externo, a susceptibilidade magnética ligada à permeabilidade que determina a resposta magnética (ou seja, se o material é diamagnético, paramagnético, FM, AF, etc). Entretanto, o magnetismo macroscópico depende de interações microscópicas, onde o parâmetro  $J$ , chamado de constante de interação de troca dado que este associa a energia com a qual interage um *spin* com seus vizinhos próximos, assume um papel importante como veremos mais adiante. Por outro lado, todos esses parâmetros são fortemente influenciados pela estrutura do cristal e pelo campo efetivo que atua sobre os *spins*, originando efeitos como de anisotropia (magnetocristalina, magnetoestrutiva ou de forma), que influenciam na forma da curva de histerese do material [16, 17].

No ferromagnetismo, o efeito dominante é a interação de troca que favorece o alinhamento entre *spins* paralelos a curtas distâncias. A longas distâncias, a energia de troca é vencida pela energia desmagnetizante que surge classicamente pela tendência dos dipolos magnéticos a se alinharem antiparalelamente. Estes *spins* estão agrupados em domínios magnéticos conhecidos como domínios de Weiss, delimitados por paredes de domínio que podem ser do tipo Bloch ou tipo Néel, dependendo se a rotação de  $\mathbf{M}$  é paralela ou perpendicular à interface do domínio, respectivamente. Nessas paredes de domínio origina-se a variação gradual da orientação dos *spins* até alcançar o seguinte domínio. Embora estes não tenham forma definida, existem larguras que podem estender-se até centenas de átomos (e.g., 300 íons no caso do Fe).



Figura 1.5. Orientação dos dipolos magnéticos em campo magnético nulo.

O antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (FI) são duas ordens derivadas do ferromagnetismo devido ao fato de que as três ordens magnéticas surgem de orbitais  $d$  ou  $f$  parcialmente preenchidos e apresentam quebra de simetria de reversão temporal ou rotação de *spin* descrita pela teoria macroscópica de Landau [18]. As diferenças entre elas se devem ao ordenamento a longas distancias dos *spins*, embora em ambas ordens os *spins* são antiparalelos, as populações de átomos com momentos magnéticos opostos são iguais no AF e desiguais no FI (figura 1.5). Todas estas ordens estão associadas a temperaturas críticas de Curie no caso do FM e FI, e de Néel no caso do AF nas quais, abaixo delas, se garante a ordem ferrítica; caso contrário, apresentam uma transição à fase paramagnética. Outra diferença se encontra na reversão dos domínios magnéticos, pois como não existe momento magnético neto na ordem AF, não é possível a reversão dos domínios por campos magnéticos externos. Ainda, embora esses domínios AF sejam maiores que os FM, as paredes de domínios são de menor tamanho na ordem AF que no FM. Mesma tendência dos domínios AF se cumpre nos domínios FE [20, 21]. Nas ordens AF e FI, em certas condições como baixa temperatura, cristais que possuem superredes ou redes incomensuradas\* e de baixa dimensionalidade, é possível encontrar modulações na periodicidade espacial dos *spins* ao longo de um eixo

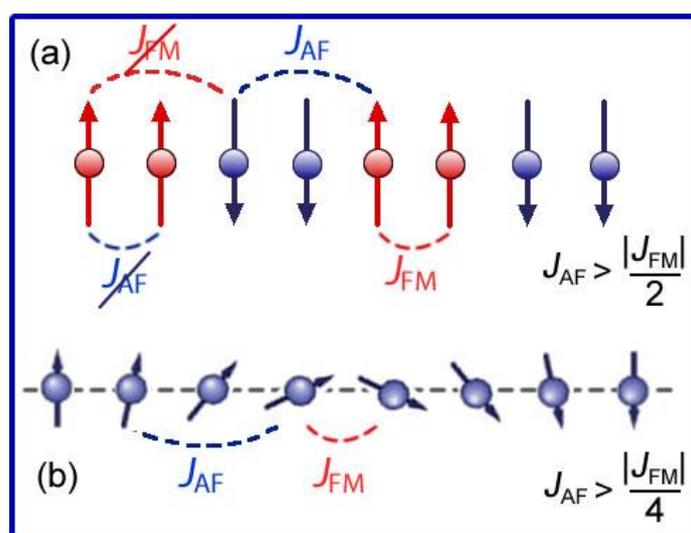


Figura 1.6. Frustração magnética no ordenamento AF. A competição energética entre *spins* FM vizinhos e os seguintes *spins* AF vizinhos frustra a rede AF devido que um caminho sempre será proibido, emergindo uma rede (a) colinear ou (b) espiral. Adaptado de [8,19].

\* Rede incomensurada é aquela cujos parâmetros de redes são números racionais não múltiplos; desse jeito, sua periodicidade pode abarcar várias células unitárias.

cristalino devido à frustração magnética na interação dos *spins* com seus vizinhos mais próximos e os seguintes próximos (figura 1.6). Como exemplo considera-se um arranjo colinear de *spins* unidimensional (figura 1.6a) onde a configuração energética mais favorável é dada por  $J_{AF} > |J_{FM}|/2$ , enquanto outros estados fundamentais de sistemas magnéticos mais complexos podem favorecer energeticamente  $J_{AF} > |J_{FM}|/4$  [19], causando um arranjo espiral de *spins* ao longo da propagação do vetor de onda (figura 1.6b). Assim, é possível obter configurações de *spin* espiral (figura 1.7). Em outras palavras, modulando a razão  $J_{AF}/J_{FM}$  é possível transformar uma estrutura espiral a uma colinear (e vice-versa), como foi feito no multiferróico  $TbMnO_3$  [22] e no  $CuO$  [4] através da aplicação de pressão.

## 1.2 Magnetoelasticidade e multiferróicos

Entende-se como efeito ME à influência de um campo magnético (elétrico) na ordem elétrica (magnética). Especificamente, a ME relaciona a ordem FE com alguma ordem magnética (podendo ser FM, FI ou AF). A ME não é exclusiva dos MFs, como por exemplo, o  $Cr_2O_3$ , que é AF mas não FE; porém, a razão principal pela qual a pesquisa da ME em MFs continua em alta é porque o efeito ME somente pode ser intenso em materiais que apresentam altos valores de

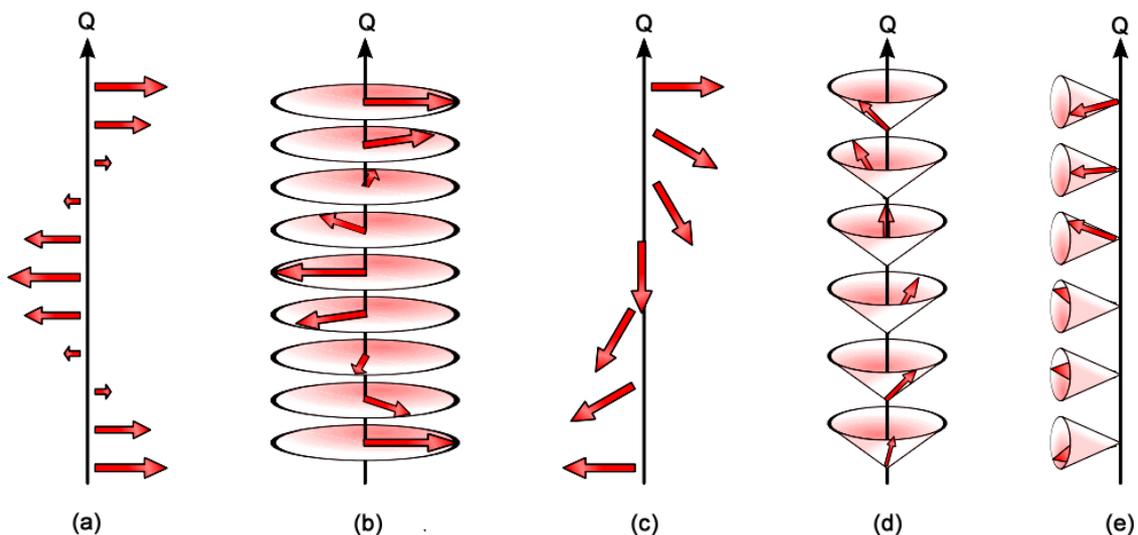


Figura 1.7. Tipos de onda de densidade de spin. Eles podem ser (a) senoidal, se os *spins* são paralelos e mudam de intensidade ao longo do vetor de onda  $\mathbf{Q}$ , (b) helicoidal, quando o eixo de rotação coincide com o de propagação, (c) cicloidal, quando são perpendiculares (ambos não mudam em magnitude). (d) cônico longitudinal, e (e) cônico transversal, onde seus *spins* não rotam num plano. Adaptado de [7].

constante dielétrica e susceptibilidade magnética [23, 24]. Na definição da ME está implícito que o efeito ME é um processo de duas etapas. A primeira destas começa pela aplicação do campo externo que modificará a ordem elétrica ou magnética conjugada; logo na segunda, se ambas as ordens estão acopladas, a mudança de uma modificará a outra também. Isto é conhecido como o acoplamento ME que é a base do efeito ME. A análise da mudança das ordens ferróicas num sistema é possível através da teoria de Landau [25], a qual formula a energia livre do sistema como um polinômio de parâmetros de ordem. Na sua forma diferencial, a variação da energia livre ( $F$ ), a qual determina a estabilidade de um estado de orientação num sistema multiferróico, está dada por [11]:

$$dF = SdT - \sigma_{ij} dX_{ij} - P_i dE_i - M_i dH_i, \quad (1.1)$$

onde  $S$  é a entropia,  $T$  a temperatura,  $\sigma_{ij}$  o *strain*,  $X_{ij}$  o *stress*,  $P_i$  a polarização elétrica,  $E_i$  o campo elétrico,  $M_i$  a magnetização, e  $H_i$  o campo magnético (os subíndices “ $i$ ” e “ $j$ ” referem-se às coordenadas cartesianas).

Se o sistema se encontra em temperatura constante e o acoplamento ME é governado pelas ordens elétricas e magnéticas, a variação de  $F$  entre dois estados consecutivos e com diferente orientação,  $F_1$  e  $F_2$ , pode ser obtida expandindo a equação (1.1) na forma [2]:

$$-F(E, H) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k + \dots \quad (1.2)$$

onde  $\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}$  é a resposta elétrica ao campo elétrico ( $E$ ),  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $\varepsilon_{ij}$  é o tensor de permissividade independente de  $E$  em materiais não ferróicos;  $\mu_0 \mu_{ij}$  é a resposta magnética ao campo magnético,  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo e  $\mu_{ij}$  é um tensor análogo a  $\varepsilon_{ij}$ ;  $\alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijk}$  são os coeficientes de primeira ordem e ordem superior do acoplamento ME;  $E_i, E_j, E_k$  são os componentes do campo elétrico;  $H_i, H_j, H_k$  são os componentes do campo magnético. Diferenciando a equação (1.2) é possível obter as expressões do acoplamento ME, ou seja, uma das componentes da polarização ( $P$ ) em função

das componentes do campo magnético, e uma das componentes da magnetização ( $M_i$ ) em função das componentes do campo elétrico:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \dots \quad (1.3)$$

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ji} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots \quad (1.4)$$

O controle ou indução da polarização por meio de um campo magnético (equação 1.3) é o efeito ME direto, e o controle ou indução da magnetização por campos elétricos ( $M_i$  na equação 1.4) é o efeito ME inverso. Para o acoplamento linear, as unidades de ambos os efeitos ME no S.I. são s/m e m/s, respetivamente, porém é comum utilizar o equivalente V/(cm.Oe) e seu inverso para evitar a confusão com a unidade de velocidade. A unidade s/m pode ser obtida da equação 1.3, considerando  $P$  em C/m<sup>2</sup> (com C equivalente a A.s) e  $H$  em A/m. A unidade V/cm.Oe não pertence ao sistema de unidades S.I. nem ao C.G.S., conhecendo-se como uma unidade técnica, que será chamada de  $\alpha^{\text{tec}}$ . Para a conversão de V/cm.Oe a s/m é necessário especificar o valor da permissividade relativa do dielétrico, através da relação  $\alpha^{\text{SI}} = \epsilon \epsilon_0 \alpha^{\text{tec}}$  [26]. Os tensores  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijk}$  são os coeficientes de maior ordem do acoplamento ME; algumas aplicações, como os sensores e transdutores ME, idealmente requerem o acoplamento linear para seu funcionamento e por este motivo a pesquisa nas últimas décadas tem se focalizado na obtenção de intensos acoplamentos lineares a temperatura ambiente. Por outro lado, aplicações que requerem o controle da reversão da ordem ferrítica precisam do estudo das ordens não lineares que são mais complexas já que exibem histerese. Em geral, considerando os elementos que constituem o sistema, os multiferríticos MEs podem ser divididos em monofásicos e compostos, detalhados a seguir.

### 1.2.1 Multiferríticos Magnetoelétricos monofásicos

Os MFs monofásicos que apresentam acoplamento ME têm sido classificados como do tipo I ou do tipo II (figura 1.8) [20]. Os do tipo I abrange as

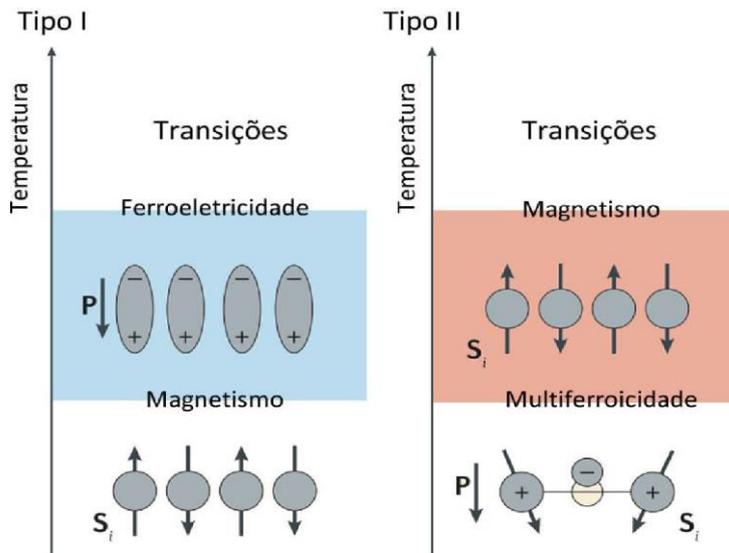


Figura 1.8. Tipos de multiferróicos monofásicos [5].

primeiras tentativas de acoplar a FE com alguma ordem magnética, inserindo íons magnéticos na rede FE. A ordem FE geralmente existe a elevadas temperaturas críticas comparada com a ordem magnética, com valores grandes da polarização espontânea (da ordem de  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ); em consequência, no tipo I, a FE e o FM são praticamente independentes. O tipo I se subdivide de acordo à origem microscópica da ordem FE, encontrando a FE por pares isolados, isto é, elétrons de valência não acoplados que criam um espaço assimétrico devido à sua distribuição anisotrópica ao redor do íon magnético. Um exemplo são as perovskitas, como o  $\text{BiFeO}_3$  (figura 1.9a), onde a ordem FE é originada por pares de elétrons isolados no orbital 6s do íon  $\text{Bi}^{+3}$  ( $T_C = 1103 \text{ K}$ ) perto dos octaedros  $\text{FeO}_6$ , enquanto os íons  $\text{Fe}^{+3}$  originam as propriedades magnéticas ( $T_N = 643 \text{ K}$ ) e, portanto, a multiferroicidade [27]. Por outro lado, a ordem FE também pode ser gerada por variações geométricas da rede cristalina devido a instabilidades causadas por efeitos de compactação e limites geométricos, resultando na formação de um estado polar [28]. Por exemplo, nas manganitas do tipo  $\text{h-RMnO}_5$  ( $R = \text{Sc, Y, In, Dy, Lu}$ ), a deformação das bipirâmides  $\text{MnO}_5$  causa um deslocamento do íon R, originando a polarização elétrica no mesmo eixo do deslocamento, com  $T_C \geq 1200 \text{ K}$  e ordenamento magnético a  $T_N \leq 120 \text{ K}$  [29]. Um terceiro mecanismo envolve reordenamento e desbalanço de cargas, onde elétrons de valência são distribuídos de maneira não uniformemente ao redor do íon magnético, como é o caso do  $\text{LuFe}_2\text{O}_3$  (figura 1.9c) onde os átomos de Fe

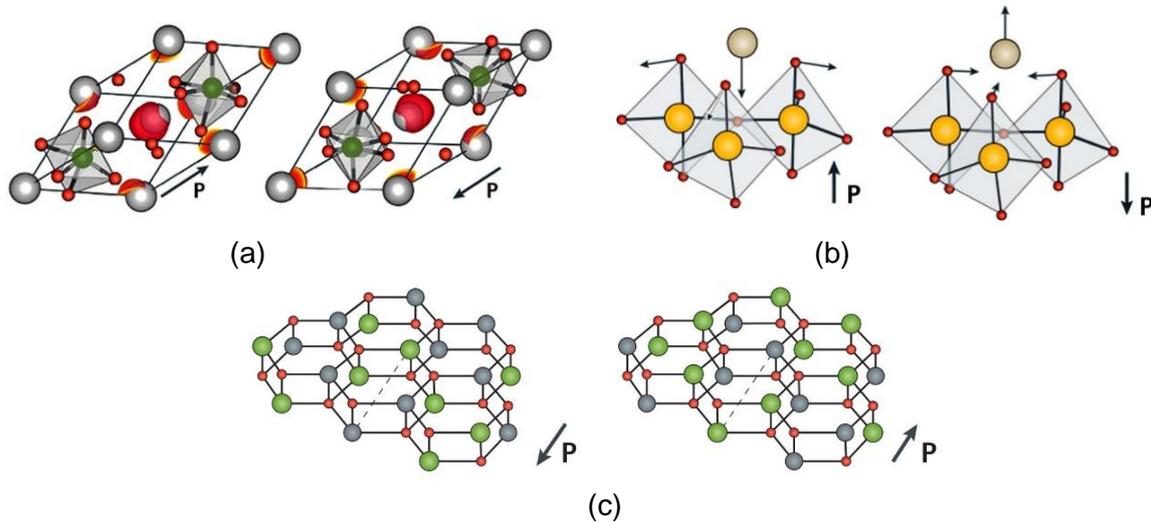


Figura 1.9. Multiferríticos do tipo I. (a) Pares isolados, (b) geométrica, (c) ordenamento de cargas. Adaptado de [5].

formam uma superrede sequencial intercalada de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na direção indicada pela seta [30]. O acoplamento ME no tipo I é fraco (na ordem de  $10^{-12}$  s/m [15]) e acontece a temperaturas menores que 100 K, envolvendo mecanismos de *clamping* de paredes de domínios ou de *strain*, ou seja, acoplamento indireto por matrizes piezoelétricas ou magnetoestrictivas.

Nos MFs tipo II monofásicos, a FE é induzida pela ordem magnética (principalmente AF). Essa indução FE é obtida por alguma modulação ou quebra de simetria de reversão temporal da ordem magnética, que acontece geralmente por mudança de fase. Assim, logo que se estabelece a ordem magnética, aparece a FE à mesma temperatura, porém ainda abaixo da temperatura ambiente. Dado que a FE depende da ordem magnética, existe um forte acoplamento ME intrínseco entre estas ordens; entretanto, é comum na literatura especificar os parâmetros da  $\mathbf{P}$  induzida, com magnitudes pouco intensas ( $\sim 10$  nC/cm<sup>2</sup>) comparados com os FEs próprios, e a temperatura de transição MF (que coincide com a  $T_N$  do AF) para comparar entre os diferentes MFs tipo II.

O mecanismo físico presente nas estruturas magnéticas dos MFs tipo II é a frustração magnética, a qual dá origem a ondas de densidade de *spin* (figura 1.7); porém, somente em alguns desses ordenamentos magnéticos foi observado FE. Tal é o caso da indução FE em ondas de densidade de *spin* tipo espiral, cuja origem microscópica é baseada na interação Dzyaloshinskii-Moriya inversa (DMI) [31]. Por exemplo, considerando uma rede zig-zag unidimensional

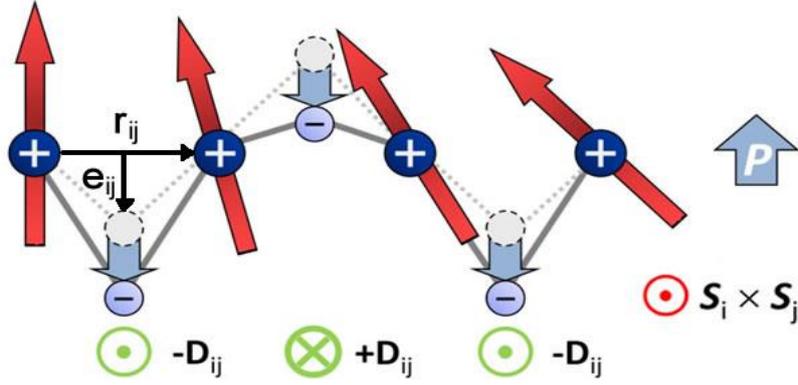


Figura 1.10. Mecanismo microscópico da interação Dzyaloshinskii-Moriya inversa. Os íons positivos são magnéticos enquanto os negativos geralmente são oxigênios. Adaptado de [7].

como o mostrado na figura 1.10, onde o vetor que une dois íons magnéticos que interagem por *superexchange*,  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$ , é  $\mathbf{r}_{ij}$  (paralelo ao vetor de propagação de onda), enquanto  $\mathbf{e}_{ij}$  é o vetor de deslocamento da carga negativa perpendicular a  $\mathbf{r}_{ij}$ , segundo a DMI, o ângulo formado entre os íons negativos com os positivos que determina o tipo de interação de troca entre os *spins*, vai mudar proporcionalmente a  $\mathbf{e}_{ij}$  para minimizar o termo de energia Dzyaloshinskii-Moriya no hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{\text{DMI}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j), \quad (1.5)$$

onde  $\mathbf{D}_{ij}$  é o vetor Moriya e  $\mathbf{D}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{r}_{ij}$ . O deslocamento do íon negativo gerará uma polarização macroscópica paralelo a  $\mathbf{e}_{ij}$  e perpendicular à helicidade  $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ , ou seja:

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad (1.6)$$

Este mecanismo DMI é o mais observado nos MFs tipo II, tais como  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  e  $\text{CuO}$ , o qual até o momento apresenta a maior temperatura abaixo da qual aparece a ordenamento *spin* espiral (230 K). Não obstante, o DMI não é o único mecanismo que induz  $\mathbf{P}$  neste tipo de ordenamento de *spin*; também foram observadas supercorrentes de *spin*, baseadas no virtual *hopping* de elétrons de íons fixos [32], ou ainda é possível

obter  $\mathbf{P}$  em estruturas de *spin* colineares tipo Ising tal como  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  [33] cujo mecanismo principal é a magnetostricção tipo Heisenberg entre pares de *spins*.

### 1.2.2 Multiferróicos Magnetoelétricos compostos

Como foi discutido, as ordens FE e FM são mutuamente exclusivas. Portanto, materiais monofásicos contendo estas ordens simultaneamente são raros, especialmente a temperatura ambiente, além de ter baixo acoplamento ME fazendo deles inadequados para a aplicação na tecnologia. Por isso a pesquisa atualmente foi focada na utilização de heteroestruturas, onde podem obter-se acoplamentos ME na ordem de  $10^{-7}$  s/m, o qual é muito maior que nos monofásicos. Além disso, existem diversos materiais FM e FE a temperatura ambiente. Estas heteroestruturas FMs podem ter diferentes conectividades; entre as mais utilizadas podemos encontrar o tipo 0-3 ou composto particulado (os números representam o confinamento quântico dimensional, e.g. o “0” significa que foi confinado nas três dimensões), ou seja, pontos quânticos dentro de uma matriz *bulk*, o tipo 2-2 ou composto laminado, conformado por multicamadas, e o tipo 1-3 ou composto tipo fibra, onde se encontram colunas dentro de um material *bulk* (figura 1.11). Cada um destes tipos tem vantagens e desvantagens; e.g., nos tipos 0-3 e 1-3 geralmente a matriz principal é o material FE e as colunas ou grãos são magnéticos, podendo ser fabricados por métodos simples como *sol-gel*. Entretanto, defeitos como aglomerações das partículas podem gerar regiões de alta condutividade e correntes de fuga, diminuindo o efeito do campo elétrico no composto. No tipo 2-2 é necessário garantir que o material seja monocristal ou que tenha crescimento epitaxial na direção que será aplicado o estímulo externo, assim como evitar defeitos nos filmes FE como

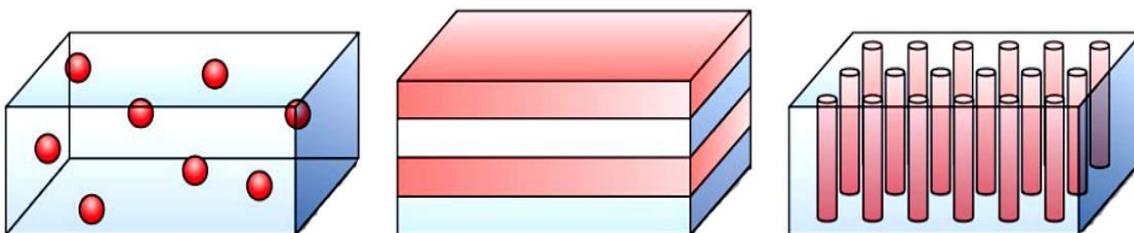


Figura 1.11. Tipos de magnetoelétricos multiferróicos compostos. De esquerda a direita se encontra os compostos particulado, laminado e tipo fibra [34].

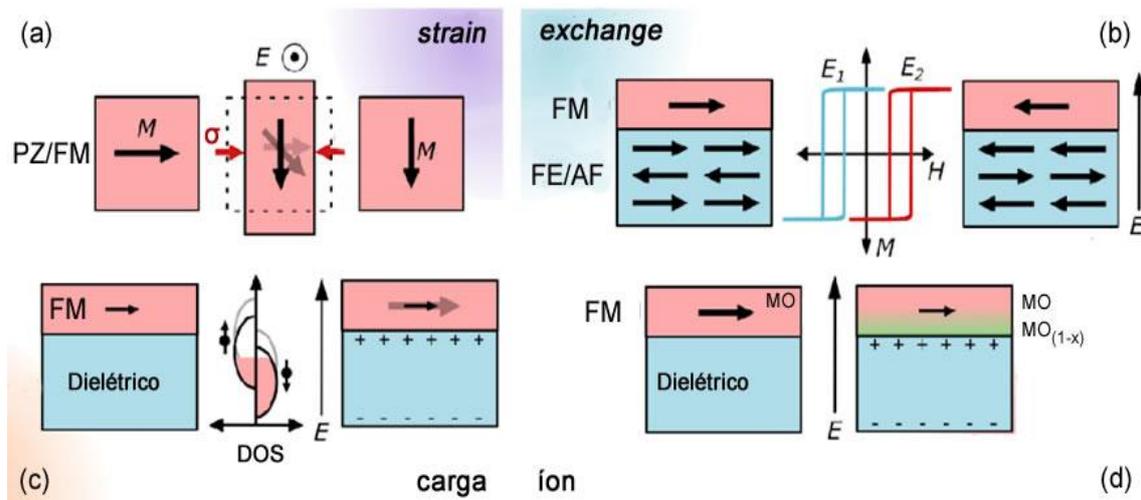


Figura 1.12. Mecanismos para a geração do acoplamento magnetoelétrico em heteroestruturas. Adaptado de [1].

descontinuidades. Estes podem afetar as propriedades elétricas e, portanto, acoplamento ME, e garantir um bom casamento entre as interfaces para evitar o efeito *clamping*\* que pode diminuir o *strain* quando se utiliza substratos piezoelétricos. Microscopicamente, até o momento tem se identificado alguns mecanismos físicos que podem permitir o acoplamento ME em heteroestruturas, especificamente para o controle da ordem magnética com campos elétricos, os quais são mencionados brevemente a seguir (figura 1.12) [1, 35].

#### a. Acoplamento ME mediado por *strain*

Baseado na interação *spin-lattice*, o acoplamento ME neste grupo é obtido da combinação das três ordens ferróicas primarias, ou seja, o MF é composto de materiais piezoelétricos e piezomagnéticos. O efeito ME é produzido como o produto da interação em cruz entre as fases magnetostritiva e piezoelétrica. Deste jeito, o acoplamento ME é um efeito extrínseco que é gerado pela combinação de materiais que não apresentam o fenômeno ME. Neste grupo existem os efeitos ME direto e o inverso, sendo de interesse nesta tese o acoplamento inverso via *strain* (figura 1.12a), onde através da aplicação de um campo elétrico ao composto, a fase piezoelétrica produz uma deformação da

\* Efeito *clamping* refere-se quando um sistema envolve outro, assegurando-o em todas suas interfaces.

rede a qual é transferida à fase magnética; assim, mudanças macroscópicas da ordem magnética são observadas. Esta interação elástica depende da microestrutura do composto e da interação de acoplamento nas interfaces das fases piezoelétrica e magnetostrictiva. Espera-se obter efeitos MEs de grande magnitude otimizando a microestrutura do composto MF, as interfaces entre as fases envolvidas e escolhendo materiais de alto coeficiente piezoelétrico y piezomagnético. Até o momento, o acoplamento por *strain* tem sido o mais pesquisado, atingindo acoplamentos ME maiores que 50 V/cmOe a temperatura ambiente no composto laminado *Metglass*/PVDF [36], podendo aumentar se opera-se na frequência de ressonância do piezoelétrico; porém, ainda precisa-se diminuir a energia envolvida no controle da ordem magnética por meios elétricos para sua aplicação na indústria.

b. Acoplamento ME mediado por acoplamento de troca

Baseado na interação *spin-orbita*, o acoplamento ME por interação de troca, o qual resulta em EB, envolve geralmente um material MF monofásico, quer dizer, FE e AF, em contato com um material FM. O EB é um efeito comumente observado nas interfaces FM/AF; detalhes deste efeito serão discutidos na Seção 1.3. Como as ordens FE e AF estão intrinsicamente acopladas no MF e a ordem AF acoplada ao FM por acoplamento de troca, aproveita-se esta interação para acoplar as FE e FM; desse jeito, espera-se obter mudanças do deslocamento da curva de histerese utilizando campos elétricos (figura 1.12b). Este acoplamento ME por acoplamento de troca tem a vantagem de permitir a reversão dos domínios magnéticos em até 180° em comparação com o acoplamento ME por *strain* que somente permite 90° [1]. Não obstante, para sua aplicação na tecnologia, precisa-se da aplicação de campos magnéticos para ativar o EB, o que demanda maior energia, embora o crescimento de um filme FM magneticamente duro poderia ajudar a superar esse problema. Além disso, o efeito de treinamento, comum em compostos que apresentam EB, poderia mascarar o acoplamento ME. Os primeiros trabalhos sobre este tipo de heteroestruturas foi observado em MFs monofásicos tipo I como BiFeO<sub>3</sub> e YMnO<sub>3</sub>, presente em compostos como CoFe/BiFeO<sub>3</sub> [37] à temperatura ambiente, e em NiFe/YMnO<sub>3</sub>/Pt [38] a baixa temperatura, mostrando

a influência de campos elétricos no campo de EB, o que foi atribuído à relação entre as paredes dos domínios FEs com *spins* não compensados na interface FM/MF.

c. Acoplamento ME mediado por cargas

Baseado na interação *spin*-carga, este tipo de acoplamento ME se caracteriza pela mudança da quantidade de portadores de carga. Geralmente o composto está conformado por um FE em contato com uma camada muito fina de material FM. Logo, a aplicação de  $\mathbf{E}$  resulta na acumulação das cargas em regiões do FE (figura 12.2c). Os *spins* das cargas presentes na interface FM/FE modificam a orientação dos momentos magnéticos da interface, provocando uma mudança da densidade de estados (DOS) afetando as propriedades magnéticas do FM, como a coercividade ou a anisotropia magnetocristalina [39]. Alguns autores têm reportado que essa mudança no FM é devido à mudança do número de elétrons da camada *d* não compensados após ter aplicado  $\mathbf{E}$ . Para que isto seja possível, o FM deve ter uma baixa concentração de portadores de carga (assim como os semicondutores ou isolantes), o que limita o número de FM possíveis para este tipo de compósito. Além disso, os valores reportados de acoplamento ME por carga são muito menores que os obtidos por *strain* ou EB [40], limitando sua aplicação tecnológica.

d. Acoplamento ME mediado por íons

Em heteroestruturas magneto-iônicas, o magnetismo da camada FM é manipulado através da modificação do estado de oxidação do mesmo. Utilizando geralmente como FM um material metal-óxido (MO) em contato com um FE, a aplicação de campos elétricos gera a migração de íons  $O^{2-}$  à interface FM/FE (figura 1.12d), oxidando a camada FM e, em consequência, modificando sua magnetização. Embora tenham se obtido mudanças grandes de  $\mathbf{M}$  (na ordem de  $2 \mu_B/\text{íon}$ ) [41], os tempos de reversão de domínios são muito longos ( $\sim 100$  s) [42], fazendo deste acoplamento pouco chamativo para sua aplicação em dispositivos MEs.

### 1.3 O efeito *Exchange Bias*

O fenômeno de viés de troca (*exchange bias* em inglês, EB), é um fenômeno que surge quando um material FM é colocado em contato atômico com um AF e os *spins* desses átomos interagem por interação de troca. Uma característica do EB é, quando esfriar o sistema sob aplicação de um campo magnético externo ( $H_{fc}$ ) partindo-se de uma temperatura maior que  $T_N$  (*field cooling*) e medindo ciclos de histerese magnética a temperaturas abaixo de  $T_N$ , observa-se um deslocamento da curva de histerese em relação ao valor zero do eixo de campo magnético (figura 1.13). Também é possível ativar o EB aplicando um campo magnético durante a produção da amostra, com irradiação iônica após ter depositado a amostra, ou ainda com campos magnéticos suficientemente intensos a uma determinada temperatura.

O EB está associado a uma anisotropia magnética ‘unissentidal’ criada na interface FM/AF; essa anisotropia está associada ao campo de anisotropia ou campo de EB,  $H_{EB}$ . Assim, a partir da curva de histerese pode-se definir o  $H_{EB}$  e o campo coercitivo ( $H_C$ ), utilizando as seguintes equações [44]:

$$H_{EB} = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2} \quad e \quad (1.7)$$

$$H_C = \frac{|H_{C1} - H_{C2}|}{2}, \quad (1.8)$$

onde  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  são o campo coercivo dos ramos de descida e de subida da curva de histerese, respectivamente.

O efeito EB foi descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean. Existem diferentes modelos sugeridos para explicar e reproduzir o efeito; entretanto, a complexidade e dificuldade em caracterizar as interfaces, assim como a diversidade de sistemas que têm apresentado EB, como filmes finos policristalinos, pequenas partículas, materiais não homogêneos, filmes FM crescidos sobre monocristais AF, entre outros, não têm permitido obter até o momento um modelo geral que explique o efeito EB de maneira eficaz. Não obstante, o avanço da tecnologia tem permitido o controle das camadas atômicas

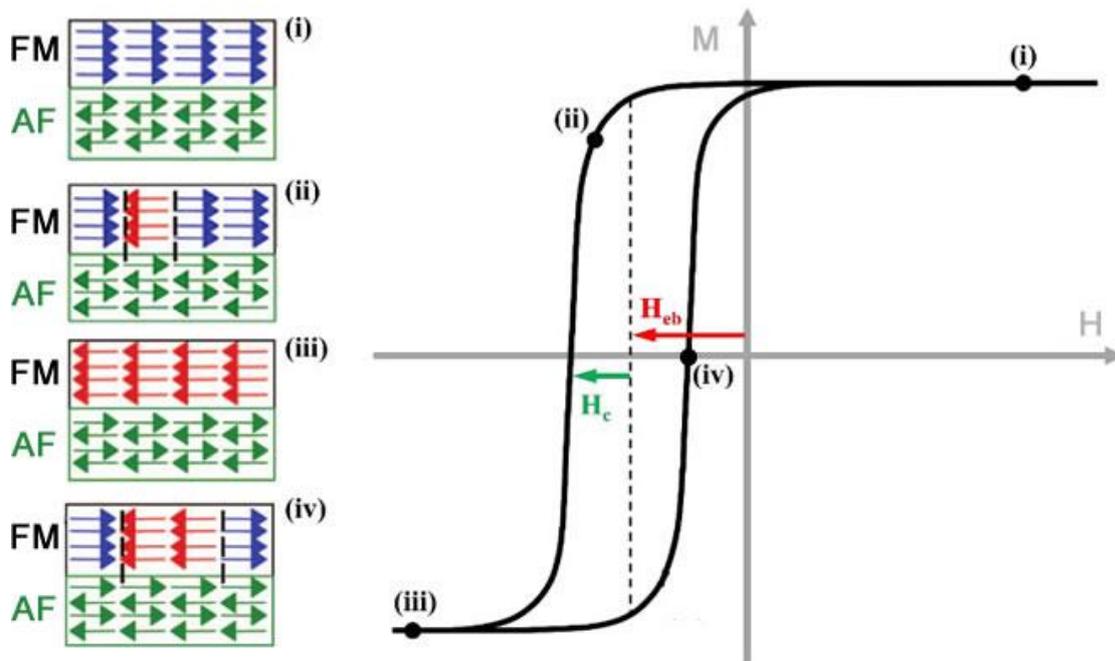


Figura 1.13. O efeito Exchange bias. (i), (ii), (iii) e (iv) são as configurações dos *spins* de acordo ao modelo intuitivo sugerido pelos seus descobridores. Adaptado de [43].

em filmes finos e, a partir de estudos neste tipo de sistema ao longo dos anos, se obtiveram importantes conclusões. Uma delas é que o EB é devido a *spins* não compensados (SNCs) que se relacionam via interação de troca com os *spins* FM mais próximos (figura 1.14), na interface FM/AF, originando uma direção preferencial nos *spins* FM, tal como foi revelado, através de imagens de Dicroísmo Linear (ou Circular) Magnético de raios X, XMLD (ou XMCD), que a estrutura do domínio AF na interface determina a orientação do domínio FM [45]. Entender como surge essa interação na interface é fundamental para a elaboração de um modelo completo. Os SNCs podem ser divididos em quatro

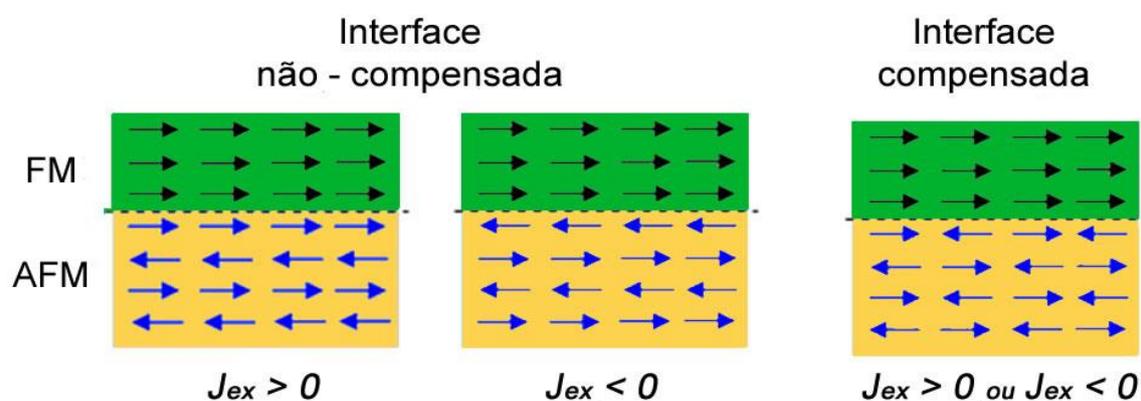


Figura 1.14. Esquema de uma interface não compensada e de uma compensada. Neste exemplo, os *spins* são colineares em interfaces de bicamadas FM/AF. Adaptado de [43].

categorias [46-49]: (1) SNCs superparamagnéticos, que são instáveis termicamente e não contribuem à  $H_{EB}$  nem à  $H_C$ . (2) SNCs parcialmente estáveis, que giram acompanhando os *spins* do FM, resultando num incremento de  $H_C$  e numa anisotropia rodável. No caso de SNCs estáveis, podemos dividir eles em duas subcategorias, os (3) orientados (com alinhamento preferencial) ao longo de  $\mathbf{H}$  que foi aplicado para ativar o efeito EB, e (4) não orientados, ou seja, SNCs que não podem ser revertidos com tratamentos térmicos. Foi demonstrado que não todos os SNCs na interface contribuem para o EB; através de estudos de espectroscopia de XMCD na interface de bicamadas com material AF baseado em Mn [50] observou-se que somente 60% de uma monocamada de Mn na interface está composto de SNCs e, dessa porcentagem, somente 4% têm interação de troca com FM, contribuindo para o EB. Ainda, se o material AF é um monocristal ou crescido epitaxialmente, um maior número de SNCs podem contribuir ao campo de anisotropia [51, 52].

Uma maneira simplificada de entender o fenômeno de EB é através de um modelo intuitivo, proposto pelos mesmos descobridores do efeito. Este modelo explica qualitativamente o fenômeno através da orientação preferencial de SNCs que existem na interface. Logo, segundo o modelo, os *spins* AF interfaciais permanecem fixos, devido a sua grande anisotropia, e estes tentam impedir que os *spins* FM se reorientassem ao mudar a direção de  $\mathbf{H}$  em sentido contrário a  $\mathbf{H}_{FC}$ , precisando de maior campo para poder vencer o torque exercido pelos *spins* AF sob os *spins* FM. Já quando  $\mathbf{H}$  volta na direção inicial, a anisotropia dos *spins* AF ajudará na reorientação dos *spins* FM, precisando de um campo mais baixo para isto. Como resultado, observa-se a curva deslocada da figura 1.13. Segundo os descobridores do efeito de EB, a energia de troca relacionada ao torque que se produz na interface FM/AF pode ser descrita como [53]:

$$H_{EB} = \frac{\Delta\sigma}{M_{FM} t_{FM}} = \frac{2J_{ex}(\mathbf{S}_{FM} \cdot \mathbf{S}_{AF})}{a^2 M_{FM} t_{FM}}, \quad (1.9)$$

onde  $\Delta\sigma$  é a densidade de energia de troca interfacial,  $J_{ex}$  é a energia de troca,  $\mathbf{S}_{AF}$ ,  $\mathbf{S}_{FM}$  são os *spins* dos átomos interfaciais do AF e FM, respectivamente,  $M_{FM}$  é a magnetização do FM,  $t_{FM}$  é sua espessura e  $a$  o parâmetro de rede.

Da equação (1.9), vemos que o  $H_{EB}$  é inversamente proporcional à espessura do FM, a qual tem valores mínimos limitados (geralmente, alguns poucos nanômetros) onde a camada FM torna-se descontínua (dependendo do tipo de FM em estudo) [52]. Por outro lado, o modelo intuitivo não considera a influência da camada AF, como se fosse uma interface perfeita, sendo na realidade fortemente dependente do tipo de AF, da configuração dos *spins* AF, da microestrutura como tamanho de grão e rugosidade interfacial, e outros fatores. Apesar da complexidade, atualmente é aceito que para a existência do acoplamento de troca a camada AF deve ter forte anisotropia magnética [52]:

$$t_{AF} K_{AF} \geq J_{ex}, \quad (1.10)$$

onde  $t_{AF}$  é a espessura do AF e  $K_{AF}$  é a respectiva constante de anisotropia. Experimentalmente,  $K_{AF}$  diminui quando se reduz  $t_{AF}$  e o efeito EB desaparece para  $K_{AF}$  menor de um certo valor específico para cada AF. Em geral,  $H_{EB}$  aumenta quando  $t_{AF}$  aumenta até atingir um valor máximo, acima do qual começa a diminuir. A temperatura também tem um papel importante no  $H_{EB}$  dado que pode afetar tanto  $J_{ex}$  na interface como  $K_{AF}$ ; este último diminui quando  $T$  aumenta, diminuindo o  $H_{EB}$ , até atingir uma temperatura crítica onde  $H_{EB}$  desaparece, conhecida como temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), geralmente menor do que  $T_N$ . Outra propriedade importante dos sistemas com EB é a existência do efeito de treinamento, o qual está relacionado com a redução do  $H_{EB}$  e do  $H_c$  com o número de ciclos de histerese magnética consecutivos, medidos a uma temperatura fixa. Comumente, sistemas com camadas AF muito finas ou pequenos grãos AFs exibem um maior efeito de treinamento [54]; além disso, a reconfiguração dos momentos AFs e movimentação de domínios magnéticos podem levar a aparição deste efeito [55].

#### 1.4 Óxido de cobre (II)

O óxido de cobre II (CuO) é um composto inorgânico que tem sido comumente aplicado em pigmentos, encontrando outras aplicações como em painéis solares, baterias de Li-íon, sensores de gás e supercondutores. O CuO,

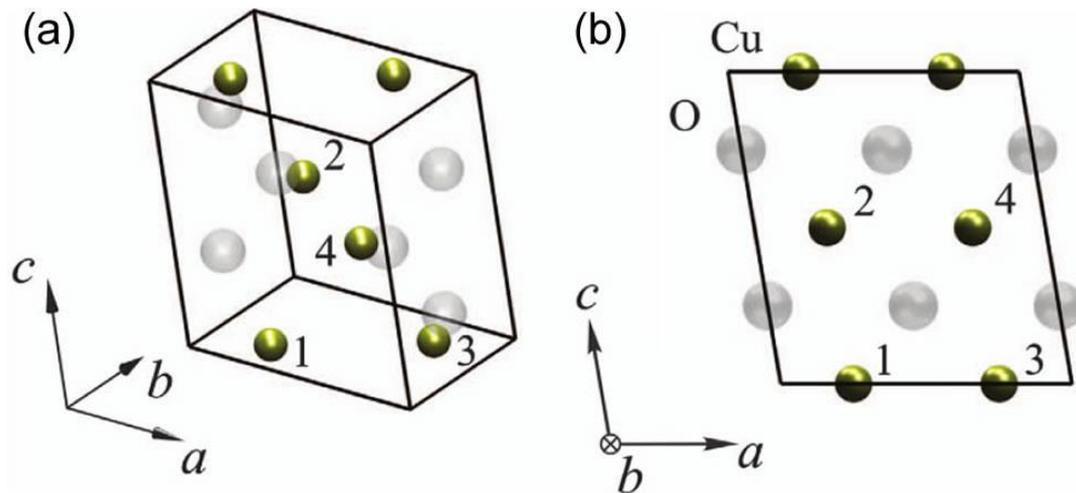


Figura 1.15. Estrutura cristalográfica do CuO a temperatura ambiente (a) em três dimensões, e (b) no plano (os números são guias para os olhos). Adaptado de [58].

também conhecido como tenorite, é um semicondutor tipo  $p$  com uma largura de banda estreita (1,2 – 1,85 eV); entretanto, alguns autores reportaram um comportamento isolante ( $\epsilon_r \sim 10^1$ ,  $\rho = 3,4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) acima de 230 K devido à diminuição de buracos internos  $\text{Cu}^{3+}$  ou à presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície dos grãos que conformam o CuO após tratamentos térmicos [56, 57]. Entre os metais monóxidos  $3d$  de transição, o CuO é o único que possui uma estrutura cristalina monoclinica e de grupo espacial centrossimétrico  $C2/c$ , cuja célula unitária está conformada por íons de  $\text{Cu}^{2+}$  com quatro íons de  $\text{O}^{2-}$  como vizinhos mais próximos (figura 1.15) com parâmetros de rede  $a = 4,69 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,42 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,13 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,54^\circ$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  [59]. O CuO é um sistema de baixa simetria, geralmente com tamanho de partícula maior a 30 nm; caso contrário, menores tamanhos de grão permitiriam uma melhor distribuição iônica dentro da estrutura resultando numa estrutura de alta simetria e, portanto, à formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [58].

Em 2008, Kimura *et al* propuseram o CuO como material MF [60], dado que o CuO apresenta um ordenamento de *spin* tipo espiral que induz uma  $\mathbf{P}$  de 15 nC/cm<sup>2</sup> ao longo do eixo  $b$  (observado experimentalmente por medidas de piroeletricidade), entre 210 e 230 K, temperatura considerada alta comparado com a maioria dos MFs tipo II que somente existem a  $T < 40 \text{ K}$ . Através de medidas de susceptibilidade magnética, calor específico, constante dielétrica e difração de nêutrons (com desvio padrão de 1 K) [60, 61, 62], foi possível obter o diagrama de fase do CuO (figura 1.16) onde, sem presença de um campo magnético externo, se observam duas transições de fase magnética de primeira

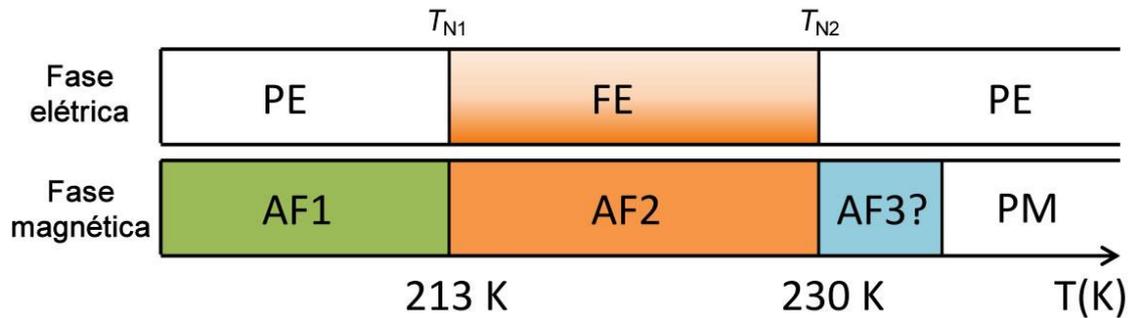


Figura 1.16. Diagrama de fase do CuO. PE é paraeletricidade, PM é paramagnetismo. Adaptado de [60].

ordem acompanhadas de duas transições de fase elétrica da mesma ordem [63], a 213 K ( $T_{N1}$ ) e 230 K ( $T_{N2}$ ), respetivamente. Abaixo de  $T_{N1}$  existe um ordenamento magnético AF que forma uma estrutura comensurada colinear não polar (chamada também de AF1), com vetor de propagação de onda  $\mathbf{Q}_{cm} = (0,5, 0, -0,5)$ , com *spins* alinhados paralelamente ao eixo  $b$  (figura 1.17). Entre  $T_{N1}$  e  $T_{N2}$ , a estrutura magnética ainda é AF, mas agora de forma espiral cicloidal não comensurada onde  $\mathbf{Q}_{icm} = (0,506, 0, -0,483)$ , que induz a polarização FE ao longo do eixo  $b$  (fase conhecida como AF2). Acima de  $T_{N2}$ , tanto o ordenamento magnético como a FE desaparecem. Alguns autores reportaram uma fase AF3 acima de  $T_{N2}$ , cujo intervalo de  $T$  tem largura de 0,7 K, com ordenamento magnético incomensurado não polar do tipo senoidal. Porém, ainda se encontra em discussão sua existência. Dentro da fase AF2, o mecanismo dominante é a

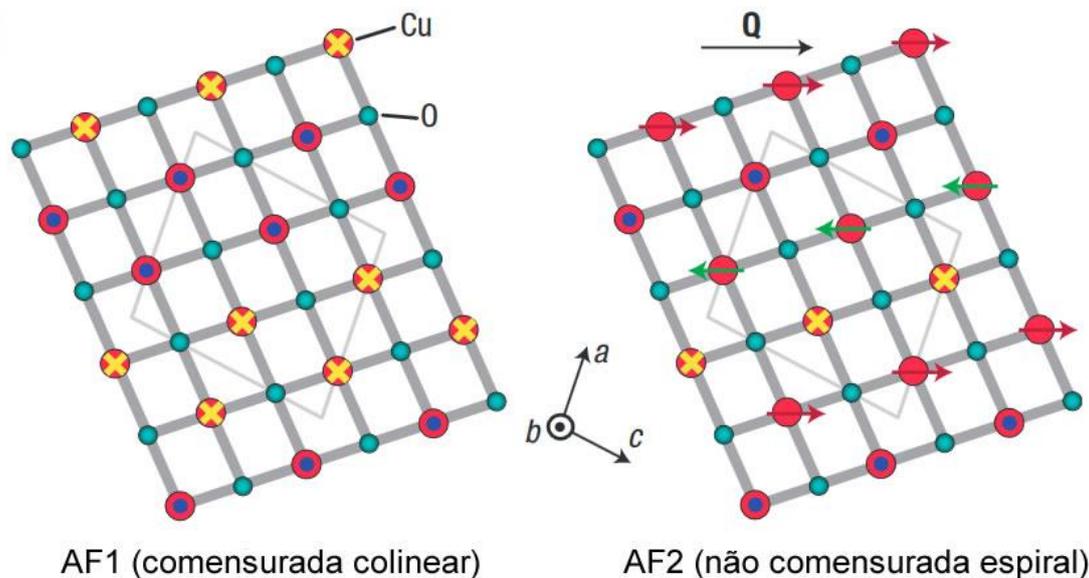


Figura 1.17. Estrutura magnética do CuO. Os pontos, cruzes e setas representam os *spins* do Cu. (a) AF1, estrutura colinear comensurada não polar. (b) AF2, ordenamento espiral cicloidal não comensurado ferroelétrica. Adaptado de [34].

interação de troca entre os *spins* na ligação Cu-O-Cu ao longo da direção  $[10\bar{1}]$ , com magnitudes de  $J$  entre 60-80 meV [2,64]. Este forte *superexchange* é o responsável da alta temperatura do ordenamento AF no CuO, fazendo dele um sistema quase unidimensional e estável ou seja, não apresenta mudanças na ordem magnética mesmo aplicando campos magnéticos intensos de até 12 T, embora tem sido reportado que campos magnéticos de ~50 T [61] ou a aplicação de pressão hidrostática (~20 GPa) [4] pode afetar o ordenamento *spin* espiral e portanto mudar o valor de  $\mathbf{P}$  como também elevar a  $T_N$  do CuO a valores maiores que a temperatura ambiente. Ainda, embora não tenha sido possível obter alguma  $\mathbf{M}$  macroscópica aplicando campos elétricos na fase AF2, foram reportadas mudanças na helicidade do *spin* espiral [66]. Este e outros efeitos obtidos até o momento no CuO serão discutidos no Capítulo 2.

# Capítulo 2

## Estado da arte

Neste capítulo, considerando os objetivos deste trabalho, estão apresentadas informações reportadas até o momento na literatura sobre heteroestruturas multiferróicas magnetoelétricas acopladas mediante EB, especificamente para sistemas do tipo laminado, assim como artigos relevantes sobre o efeito da magnetoeletricidade em filmes de CuO.

### 2.1 Magnetoeletricidade e o efeito *exchange bias*

O controle do EB através da tensão elétrica em filmes finos é um dos caminhos promissores para conseguir reversão energeticamente eficiente da magnetização. Pelo seu potencial tecnológico, o efeito ME controlado através de EB por meios elétricos tem sido a via mais explorada e; até o momento, foi possível observar mudanças do EB com até 1 V. Entretanto, se a reversão magnética fosse com ~100 mV, se conseguiria um consumo energético de ~1 aJ [67]. Diferentes sistemas têm sido propostos e analisados, destacando as heteroestruturas baseados no MF tipo I, o BiFeO<sub>3</sub>, e o não MF Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as quais apresentam propriedades MEs à temperatura ambiente. Por outro lado, de MFs tipo II foram estudadas heteroestruturas MEs que apresentam o efeito EB, porém, sem mudanças por campos elétricos, com temperaturas críticas menores que 100 K. Por terem semelhanças, ambos os grupos, assim como outras interessantes heteroestruturas, serão discutidos neste capítulo.

A primeira demonstração do efeito ME por viés de troca foi feita por Borisov *et al* [68] em heteroestruturas de [Co/Pt]/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111). Foi observado que a aplicação de um campo magnético, simultaneamente com um campo elétrico no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enquanto a estrutura é esfriada abaixo do  $T_N$  (307 K), gera uma magnetização resultante paralela ao eixo onde  $\mathbf{E}$  é aplicado, sendo a direção da  $\mathbf{M}$  resultante dependente da direção de  $\mathbf{E}$ . Esses autores argumentaram que a magnetização resultante foi devido à formação de um monodomínio na interface do FM/AF, onde o  $\mathbf{E}$  aplicado favorece a energia de troca ao neutralizar a energia

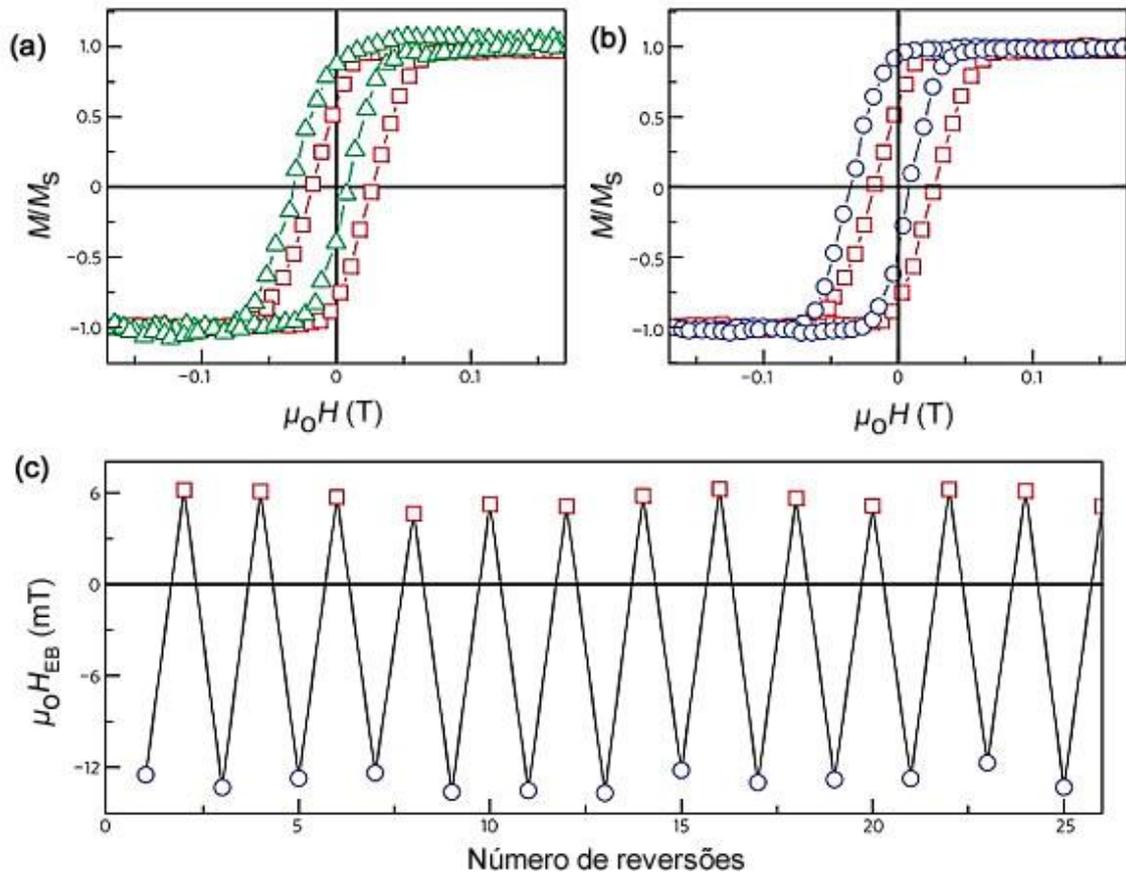


Figura 2.1. Reversão isotérmica do campo de *exchange bias* na heteroestrutura baseada em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . (a) Os quadrados vermelhos mostram a curva inicial com  $\mu_0 H_{EB} = +6$  mT; após aplicar  $E = -2,6$  kV/mm e  $\mu_0 H = +154$  mT obteve-se a curva em verde, que mostra um  $\mu_0 H_{EB} \approx -13$  mT. (b) Novamente partindo da curva inicial em vermelho e aplicando  $E = +2,6$  kV/mm e  $\mu_0 H = -154$  mT, obteve-se um  $\mu_0 H_{EB} = -13$  mT. (c) Reversão do campo  $\mu_0 H_{EB}$  mantendo constante  $\mu_0 H = -154$  mT e variando  $E = +2,6$  kV/mm (círculos azuis) e  $E = -2$  kV/mm (quadrados vermelhos). Adaptado de [69].

Zeeman devido ao  $\mathbf{H}$ . Assim, a  $\mathbf{M}$  resultante foi utilizada para manipular a magnetização da bicamada Co/Pt, observando-se o deslocamento da curva de histerese para campos positivos e negativos. Entretanto, cada reversão da direção de  $\mathbf{H}_{EB}$  requeria um novo processo térmico. Anos mais tarde, He *et al* [69] demonstraram a reversão isotérmica de  $\mathbf{H}_{EB}$  em heteroestruturas Co/Pd/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  através da reversão do sinal do campo elétrico para controlar o estado do monodomínio AF. Segundo os resultados, mantendo o produto  $EH$ , é possível mudar o  $H_{EB}$  inicial ( $+6$  mT) a um mesmo valor de  $H_{EB} = -13$  mT (ver figura 2.1). Essa mudança somente pode ser originada pelo campo elétrico dado que a corrente elétrica foi monitorada e mantida abaixo de  $0,01 \mu\text{A}$ , descartando efeitos por gradientes de temperatura ou correntes de fuga. Logo, com o intuito da utilização do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na *spintrônica*, Street *et al* [70] reportaram um incremento

da  $T_N$  do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de 307 K a  $\sim 400$  K, quando dopado com 3% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Atualmente, a pesquisa no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  continua, sendo o desafio encontrar a independência da aplicação simultânea de  $\mathbf{E}$  com  $\mathbf{H}$ , o qual, neste material ME, apresenta uma relação inversamente proporcional; portanto, se diminui o  $\mathbf{H}$  (necessário para diminuir o consumo energético), precisa-se de um aumento de  $\mathbf{E}$  para poder obter a magnetização resultante na fase AF do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Entretanto, o aumento de  $\mathbf{E}$  pode gerar a quebra da rigidez dielétrica [71].

O  $\text{BiFeO}_3$  é, até o momento, o único MF (com ordem FE à  $T_C = 1043$  K e AF à  $T_N = 643$  K) monofásico que apresenta propriedades MEs à temperatura ambiente. No  $\text{BiFeO}_3$ , os *spins* da fase AF apresentam uma inclinação devido à interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM) devido a interação de troca antissimétrica de um *spin* AF com seus vizinhos mais próximos e o acoplamento *spin*-órbita dos momentos Fe. Como resultado se obtém um momento FM fraco ( $\sim 0,01 \mu_B/\text{Fe}$ ) e um arranjo AF cicloidal de *spins* de longo alcance [72] que pode ser convertido a um ordenamento colinear mediante *strain* [73]. De acordo a Trassin *et al* [74], o vetor  $\mathbf{D}$  (ver equação 1.5) da interação DM é coaxial com o eixo polar do  $\text{BiFeO}_3$ ; desse jeito, através de imagens de reversão ferroelástica, foi observado que os *spins* AF inclinados acompanham as mudanças da polarização FE. Em consequência, obteve-se um forte acoplamento entre os domínios da fase AF com os da fase FE. Martin *et al* [75] revelaram que o valor do ângulo entre as paredes dos domínios AF que interagem com as paredes de domínios FM pode levar a diferentes propriedades: se este é igual a  $71^\circ$ , a interação contribui ao aumento da coercividade; porém, se for igual a  $109^\circ$ , obtém-se EB. Béa *et al* [76] mostraram a primeira observação do EB na heteroestrutura  $\text{CoFeO}/\text{BiFeO}_3$  à temperatura ambiente, a relação inversa do  $H_{EB}$  com o tamanho dos domínios multiferróicos e a presença de *spins* não compensados na superfície do  $\text{BiFeO}_3$  (a origem desses *spins* não compensados no  $\text{BiFeO}_3$  é ainda um tema de discussão) [80], permitindo o controle do magnetismo macroscópico utilizando somente meios elétricos. Considerado isto, diferentes filmes FM têm sido depositados sobre o  $\text{BiFeO}_3$  para amplificar o sinal FM fraco resultante da interação DM, assim como para controlar a magnetização deles utilizando somente campos elétricos. Wu *et al* [77] pesquisaram como a tensão controla o EB no sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3$  (LSMO/BFO). A  $5,5$  K, eles reverteram repetidamente a polarização ferroelétrica com tensão e assim

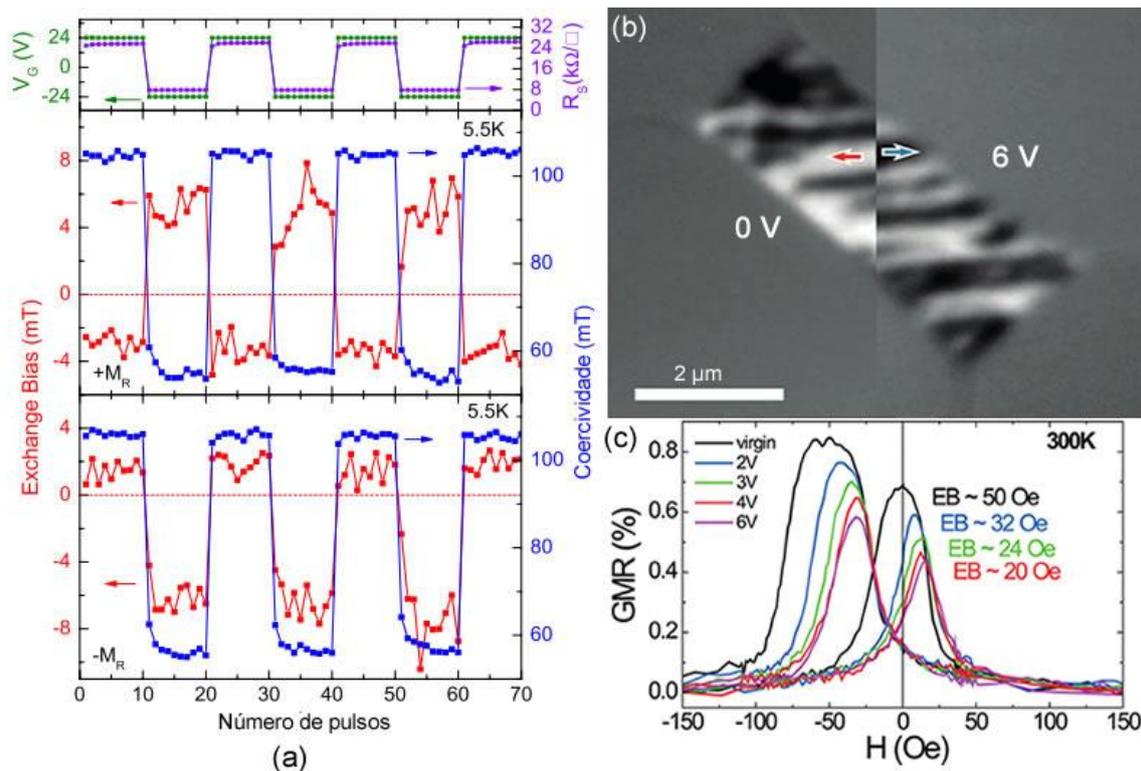


Figura 2.2. Reversão isotérmica do campo de EB em heteroestruturas baseadas em  $BiFeO_3$ . (a) Controle do  $H_{EB}$  e  $H_C$  através de pulsos elétricos aplicados no sentido positivo ( $+M_R$ ) e negativo ( $-M_R$ ) da magnetização remanente [77]. (b) Domínios magnéticos do  $Co_{0.9}Fe_{0.1}$  onde a magnetização resultante (seta vermelha) é revertida (seta verde) pela aplicação do campo elétrico [79]. (c) Curvas de magnetoresistência deslocadas pela aplicação de campo elétrico na bicamada BFO/BFO-Mn, modificando o  $H_{EB}$  na válvula de *spin* Co/Cu/CoFeB [78].

obtiveram dois estados de EB reversíveis (figura 2.2a), sem precisar de campo magnético para induzir o EB, mesmo durante o esfriamento. O EB observado foi atribuído a dois efeitos, sendo um deles devido à ligação Fe-Mn, onde o  $V_G$  negativo (positivo) puxa (empurra) os portadores de carga para a (fora da) interface, mudando as propriedades de magnetotransporte do LSMO, afetando a interação de troca na interface. O outro efeito é devido à propriedade magnetoestrutiva do LSMO, onde o *strain* tem um papel importante. Nos últimos anos, Heron *et al* [79] demonstraram a reversão de  $180^\circ$  induzida por campos elétricos no filme CoFe (figura 2.2b), confirmando o acoplamento entre o vetor DM e a polarização ferroelétrica; além disso, Allibe *et al* [78] propuseram um dispositivo do tipo válvula de *spin* ME conseguindo claramente mudanças do  $H_{EB}$  utilizando modestos campos elétricos (figura 2.2c) à temperatura ambiente, porém, não reversíveis.

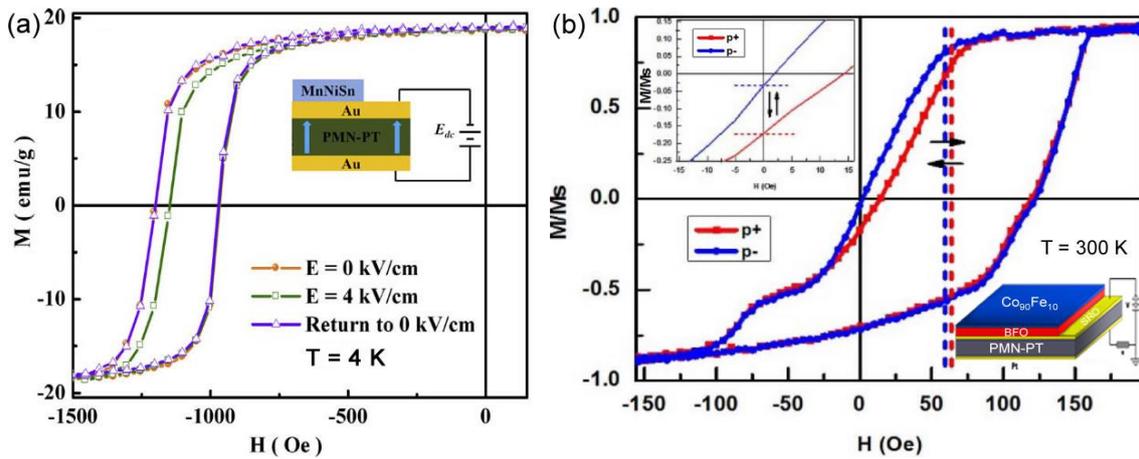


Figura 2.3. Controle do campo EB em heteroestruturas baseadas em PMN-PT. (a) Curvas  $M \times H$  mostram  $|H_{EB}| = 1059$  Oe no estado inicial (linha vermelha) que diminui a  $|H_{EB}| = 1086$  Oe pela aplicação  $4 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$  (linha verde) e, ao desligar o campo elétrico, o sistema volta a seu estado inicial (linha azul) [81]. (b) A curva de histerese (medida repetidas vezes) desloca para direita (esquerda) quando o campo elétrico é aplicado no sentido positivo (negativo) da polarização do PMN-PT (o quadro inserido é uma ampliação das curvas perto do campo zero) [83].

A engenharia do *strain* tem sido bastante utilizada para obter mudanças de  $H_{EB}$  somente por meios elétricos. Em 2015, Yang *et al* [81] reportaram que o *strain* do filme MnNiSn afeta a orientação da magnetização na interface FM/AF e portanto o  $H_{EB}$  (figura 2.3a); no mesmo contexto, Xie *et al* [82] controlaram a temperatura de transição AF para FM com campos elétricos através do acoplamento inverso via *strain* e a intensa magnetostricção do FeRh. Usando o sistema  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{BiFeO}_3$ , Wu *et al* [83] mostraram que é possível obter mudanças do  $H_{EB}$  à temperatura ambiente, controlando o *strain* no  $\text{BiFeO}_3$  aplicando campos elétricos no PMN-PT (figura 2.3b).

Outros trabalhos feitos em heteroestruturas FM magneticamente macias crescidas sobre  $\text{YMnO}_3$  [37, 84], um FE ( $T_C \sim 900$  °C) e AF ( $T_N \sim 70$  K), também apresentaram mudanças do  $H_{EB}$  por meio de campos elétricos, porém a  $T = 2$  K. No entanto, Skumryev *et al* [85] demonstraram, numa heteroestrutura de  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (permalloy, Py) crescida sobre o monocristal  $\text{LuMnO}_3$ , que é possível fazer com que a reversão do  $H_{EB}$  seja completa e ainda deixar o sistema no seu estado inicial dependendo da magnitude do pulso elétrico aplicado, sem precisar mudar a temperatura, associando este comportamento a um acoplamento entre as paredes de domínios do FM com as paredes de domínio do AF, já que o  $\text{LuMnO}_3$  não é ferroelástico e, portanto, não influenciam efeitos de estresse.

No grupo de MFs tipo II, são escassos os sistemas que tenham apresentado EB e, ao melhor do nosso entendimento, não se encontra na literatura nenhum relato de controle elétrico do efeito EB neste grupo. Entre os materiais pesquisados destaca-se o  $\text{TbMnO}_3$  com fase AF ( $T_N = 41$  K), que apresenta quebra de simetria de inversão espacial devido à formação da estrutura magnética espiral não colinear, quando é esfriado à 28 K, permitindo a formação da polarização FE na direção  $c$  via interação DMI. Tian *et al* [86] observaram EB nessa estrutura espiral, intensificando-se quando diminui a temperatura. Os autores sugeriram que origem do acoplamento de troca interfacial é devido à frustração dos *spins* dentro do filme  $\text{TbMnO}_3$  que afeta o acoplamento entre as subredes de Mn do  $\text{TbMnO}_3$  e  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Também sistemas compósitos mostraram EB junto a ordem FE devido à ordem magnética, tal como o *bulk*  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , com fase AF ( $T_N = 12,5$  K), apresenta uma polarização FE espontânea devido à mistura não-usual da presença simultânea de duas simetrias cristalinas abaixo de  $T_N$ . Esta mistura gera múltiplos domínios com vetores de onda de diferentes características, causando frustração no estado magnético e, em consequência, a ocorrência de EB nesta faixa de temperaturas [87].  $\text{NdCrO}_3$  [88] também demonstra a presença da ordem FE

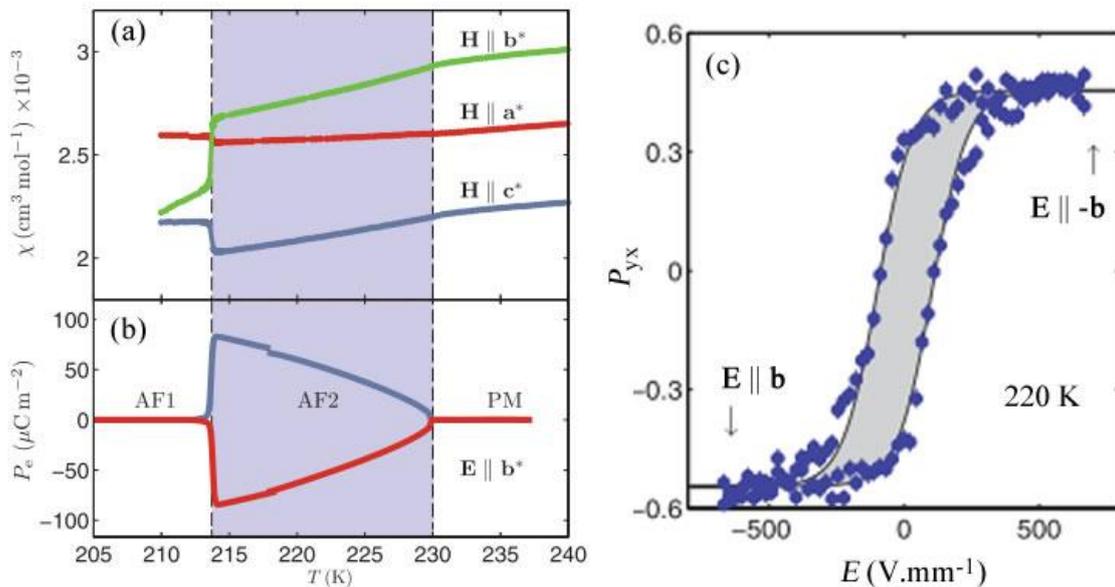


Figura 2.4: Propriedades elétricas e magnéticas do CuO. (a) Susceptibilidade magnética em  $H = 1$  kOe aplicado em paralelo aos vetores de rede recíprocos  $\{a^*, b^*, c^*\}$ . (b) Curva de polarização elétrica obtida da integração de correntes piroelétricas em função da temperatura, para campos elétricos de  $106 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$  em diferentes direções (curvas em azul e vermelho). (c) Histerese FE obtida a partir da população de domínios quirais magnéticos a 220 K. O campo elétrico de  $|670 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}|$  foi aplicado ao longo do eixo  $b$ . A saturação (igual a 1) não é atingida devido à quiralidade [66].

originada pela transformação do grupo espacial centrossimétrico para um não centrossimétrico abaixo de  $\sim 87$  K. Entretanto, o efeito EB aparece logo do abaixo da  $T_N = 230$  K, onde o ordenamento magnético é colinear, cuja origem pode ser a diferença de ligações químicas da subrede de Cr. Finalmente, neste grupo de FE impróprios com acoplamento de troca interfacial, a primeira observação de EB em filmes de CuO foi feita através desta tese de doutorado, cujos resultados serão mostrados e discutidos no capítulo IV.

## 2.2 Multiferroicidade no óxido de cobre (II)

Como foi mencionado no capítulo anterior, pesquisas mostraram que o CuO apresenta uma fase MF em AF2, onde o ordenamento da estrutura magnética é não comensurado do tipo espiral cicloidal, sendo a FE induzida pela ordem magnética. A origem da multiferroicidade no CuO é ainda um tema de pesquisa; tem sido proposto que esta surge de um mecanismo não convencional onde os *spins* inclinam-se para uma mútua estabilização da **P**, envolvendo interações DMI e acoplamento de *spin-lattice* [58].

Babkevich *et al* [66] estudaram as propriedades magnéticas e elétricas de um monocristal de CuO (figura 2.4). As curvas de susceptibilidade magnética obtidas apresentaram descontinuidades nas temperaturas de transição do CuO (figura 2.4a); somente foi possível obter dois estados polarizados na fase AF2 quando um campo elétrico é aplicado ao longo do eixo *b* (figura 2.4b). Ainda, através de difração de nêutrons polarizado foi possível determinar as proporções relativas das populações dos dois domínios quirais do CuO, assim como observar as mudanças dessas populações por campos elétricos, o que permitiu obter a curva de histerese FE do CuO (figura 2.4c). Por outro lado, as evidências de que o CuO pode exibir eletromagnons [92] e momentos toroidais [89] estimulou as pesquisas sobre este composto pois estes momentos somente tinham sido observados em compostos de terras raras ( $\text{RMnO}_3$  e  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ) e a baixa temperatura ( $< 70$  K) [90, 91]. A presença de eletromagnons é uma clara evidência de um acoplamento ME, já que são campos elétricos que produzem as flutuações dos magnons<sup>(\*)</sup>. Os eletromagnons são causados pelo forte

---

(\*) Um magnon é uma quase-partícula que representa a excitação do *spin* de um elétron.

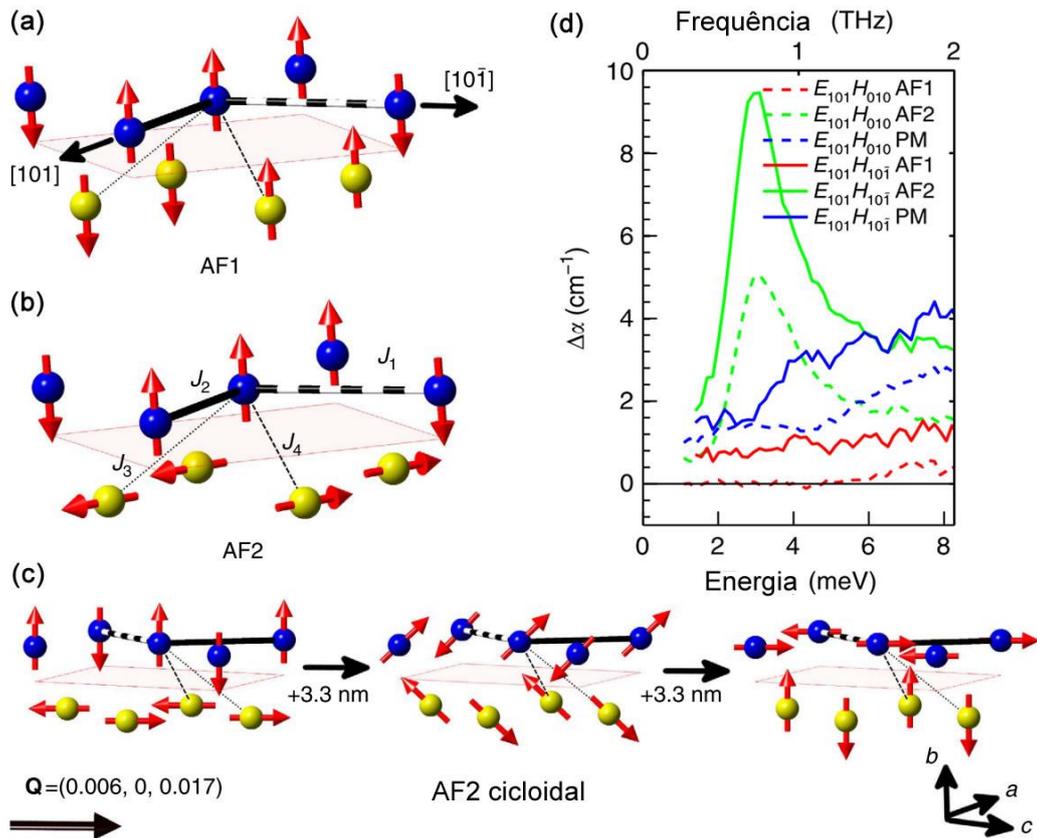


Figura 2.5. Espectro de absorção relativo em cada fase magnética do CuO. (a) Na fase AF1 os *spins* do Cu permanecem na direção  $\pm b$ . (b) Na fase AF2 os *spins* do Cu de uma subcamada se reorientam no plano  $ac$ . (c) Esquema da fase não comensurada AF2, em três células unitárias ao longo do vetor magnético modulado  $\mathbf{Q} = (0,006, 0, 0,017)$ . (d) Espectro do  $E(\omega) \parallel (101)$  mostra uma forte absorção a  $2.9 \text{ meV}$  ( $0.7 \text{ THz}$ ) somente na fase AF2. Os  $J_i$  são as constantes de troca de acordo com uma determinada direção cristalina. Adaptado de [92].

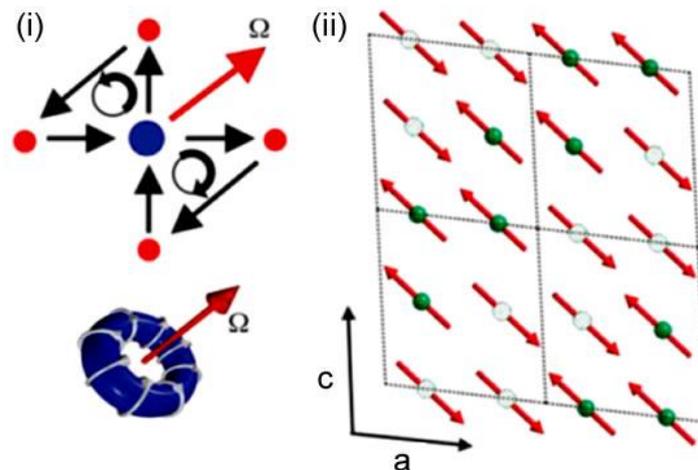


Figura 2.6. Diagrama do CuO e os momentos toroidais. (i) Representação simplificada entre as correntes orbitais (curvas em preto), que fluem entre átomos de Cu (em azul) e O (em vermelho), e o momento toroidal (seta vermelha). (ii) Ordenamento AF dos momentos toroidais. Os círculos cheios em verde representam momentos magnéticos do Cu paralelos ao eixo  $b$ , e os círculos vazios representam os momentos magnéticos do Cu antiparalelos e perpendiculares ao plano  $ac$ . Adaptado de [89].

acoplamento entre os momentos magnéticos e a rede cristalina, originando anomalias no comportamento dielétrico dos materiais e produzindo deslocamentos na frequência de ressonância. Embora seja comum estudar a dinâmica das interações dos *spins* e a rede cristalina nos materiais magnéticos analisando as frequências de oscilação dos fônons, somente é possível observar os eletromagnons em materiais MFs [91]. Desta maneira, o estudo dos eletromagnons ajuda a identificar os processos que dominam os mecanismos de troca que permitem a MF e a ME. Jones *et al* [92] utilizaram campos elétricos com frequências da ordem dos THz aplicados ao longo de diferentes eixos cristalográficos do CuO, analisando as diferentes ressonâncias dos magnons, e concluíram que no CuO somente é possível observar ressonância de magnons quando os campos elétrico e magnético são aplicados na direção [101] e na fase AF2 (ver figura 2.5), sendo esses magnons ativados por dipolos elétricos. Como foi mencionado, também foram observados momentos toroidais no CuO causados por correntes orbitais, cuja origem é dada dentro do núcleo atômico, mas se manifesta em interações MEs com os elétrons do mesmo átomo (figura 2.6). Modelos teóricos usados em supercondutores que utilizam cupratos têm reportado que correntes orbitais originam a quebra de simetria da reversão temporal e de inversão espacial [93]. Portanto, o estudo de momentos toroidais poderia ajudar ao entendimento da quebra de simetria, um dos principais

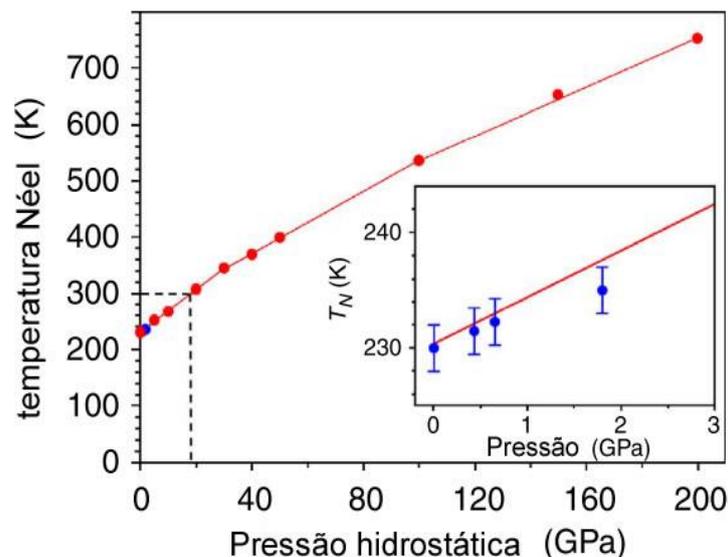


Figura 2.7. Dependência da pressão com a  $T_N$  do CuO. De cor azul são dados experimentais reportados até 1,8 GPa e em vermelho são dados calculados. O quadro inserido é uma ampliação dos primeiros pontos (experimentais) à esquerda, e as barras azuis o erro estimado. Adaptado de [4].

mecanismos dos MFs induzidos magneticamente. Scagnoli *et al* [89], utilizando ressonância de difração de raios X e difração de raios X magnética, observaram a presença de correntes orbitais na fase AF2 do CuO (figura 2.6). Ainda, estes autores propuseram que estas correntes orbitais são independentes do ordenamento atômico de momentos magnéticos, razão pela qual pode se esperar acoplamentos MEs pela aplicação de algum campo  $\mathbf{E}$  (ou  $\mathbf{H}$ ), induzindo uma  $\mathbf{P}$  (ou  $\mathbf{M}$ ) sem precisar ordenamentos magnéticos de longo alcance. Rocquefelte *et al* [4] reportaram que, submetendo o CuO a altas pressões, as interações de troca entre os *spins* podem ser mais intensas, o que resulta num incremento de  $T_N$ . Assim, via cálculos teóricos, estes autores demonstraram que é possível estender a fase AF2 do CuO até a temperatura ambiente utilizando altas pressões hidrostáticas de  $\sim 20$  GPa (figura 2.7), considerando que a fase monoclinica do CuO é estável até 70 GPa. Em outro trabalho feito por Hellsvik *et al.* [94], a fase MF do CuO foi estendida a uma temperatura maior que a temperatura ambiente por meio da dopagem de 5% de Zn. Na presença de uma impureza não-magnética, a inversão simétrica local é quebrada, assim, campos

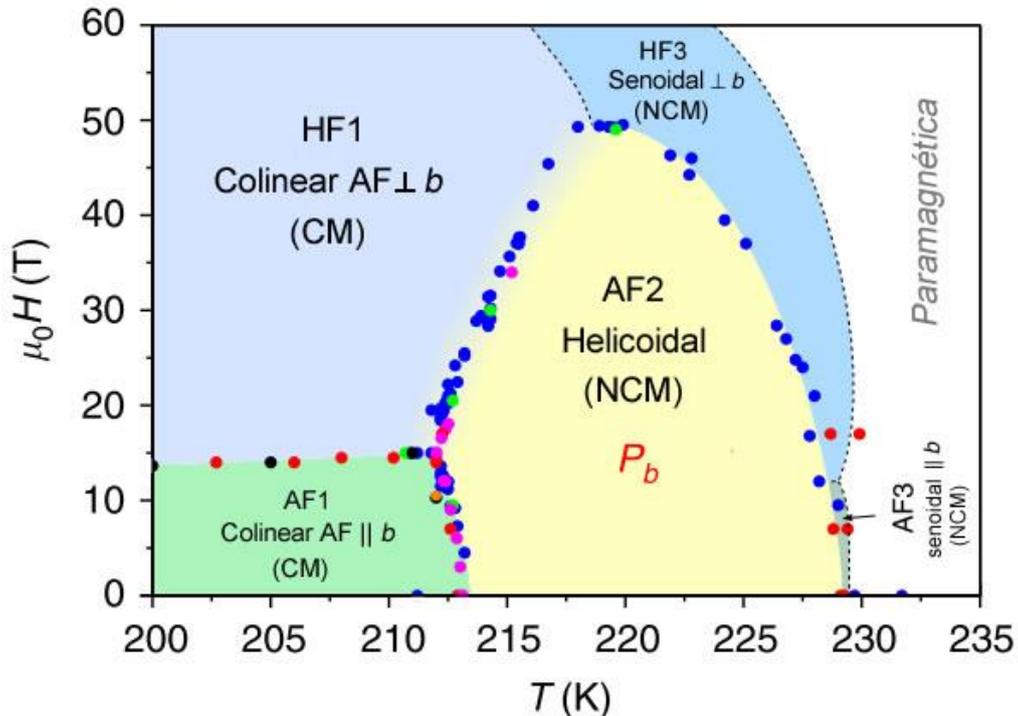


Figura 2.8. Diagrama de fases ME do CuO. Todos os círculos representam medidas experimentais, enquanto as linhas pontilhadas é o esperado teoricamente. Curvas de  $H$  vs  $T$  para  $\mathbf{H}$  aplicado ao longo do eixo  $b$ . CM e NCM significam comensurado e não comensurado, respectivamente. HF significa campo alto (*high field* do inglês).  $P_b$  é a polarização elétrica ao longo do eixo  $b$ . Adaptado de [61].

magnéticos aleatórios aparecem e atuam nos *spins* dos planos instáveis, estabelecendo finalmente a fase AF2. Por outro lado, também foram observadas mudanças da polarização elétrica pela aplicação de campos magnéticos intensos de  $\approx 50$  T no CuO [61]. Esse intenso campo suprime a modulação helicoidal dos *spins* na fase AF2, afetando **P**. Além disso, foi encontrado que, logo abaixo da transição de AF1 para AF2, um campo magnético não muito intenso pode induzir a transição para a fase AF2, efeito que poderia ser utilizado para induzir *P* com baixos valores de *H*. Por último, os autores observaram também uma nova fase do CuO (prevista teoricamente), logo antes da  $T_{N2}$ , que acontece no intervalo de 1 K, também caracterizada por um ordenamento magnético não comensurado com vetor de onda tipo senoidal, mas desta vez em direção ao longo do eixo *b* (o eixo da figura 2.8). Esta fase é denominada de AF3. Medidas de magnetização, de corrente piroelétrica, de magnetostricção, da velocidade de ultrassom, de magneto-capacitância e de difração de nêutrons e ajudaram a desenhar diagrama de fases ME do CuO (figura 2.8).

# Capítulo 3

## Métodos de análise e detalhes experimentais

Este capítulo apresenta as técnicas experimentais utilizadas nesta tese, começando com sua breve descrição e o motivo da sua utilização neste trabalho, finalizando com o detalhamento da preparação das amostras estudadas.

### 3.1 Caracterização morfológica e estrutural

#### 3.1.1 Difração de raios X

Ao incidir um feixe de raios X sobre um cristal, este é difratado nos planos atômicos e espalhado em todas as direções devido à distância interatômica ser da ordem do comprimento da onda dos raios X. Quando, em algumas dessas direções os feixes espalhados estão em fase, observa-se interferência construtiva, segundo a Lei de Bragg, dando como resultado um padrão de difração (chamado também difratograma). Essa lei descreve a condição de difração no espaço real; para transformá-la ao espaço recíproco é necessário utilizar a relação geométrica:

$$Q_x = K [\cos(\theta - \omega) - \cos(\theta + \omega)], \quad (3.1)$$

$$Q_z = K [\sin(\theta - \omega) - \sin(\theta + \omega)], \quad (3.2)$$

onde  $Q_x$  e  $Q_z$  são as componentes ortonormais do vetor recíproco  $\mathbf{Q}$  no plano de espalhamento,  $K = 2\pi/\lambda$  é o raio da esfera de Ewald e também representa o vetor incidente ( $K_0$ ) e o difratado ( $K$ ) no espaço real,  $\theta$  é o ângulo do vetor difratado com a superfície da amostra (este mesmo vetor faz um ângulo de  $2\theta$  com a projeção da trajetória do feixe incidente), e  $\omega$  é o ângulo que dá a orientação da superfície da amostra.

Assim, na experimentação, no escaneamento em altos ângulos ( $2\theta > 15^\circ$ ) no espaço real, cada mudança de  $\theta$  do feixe incidente é acompanhada pela

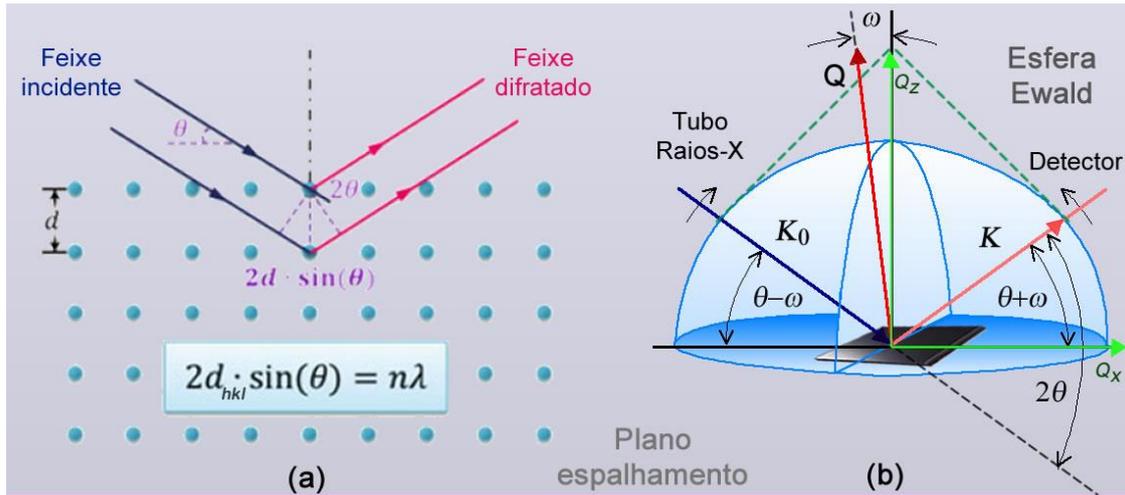


Figura 3.1. Espalhamento de raios X em cristais. (a) Espaço real, definido pela lei de Bragg, onde  $d$  é a distância interplanar,  $n$  é a ordem de difração, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe raios X. (b) Espaço recíproco, representado pela esfera de Ewald. Adaptado de [95].

mudança em  $2\theta$  do detector para garantir a Lei de Bragg. Isso equivale ao movimento de  $\mathbf{Q}$  no espaço recíproco ao longo do eixo  $Q_z$ , e assim a orientação cristalina detectada é sempre perpendicular à superfície da amostra. Neste trabalho a difração de raios X em alto ângulo (conhecido também como geometria Bragg-Bretano) foi utilizada para obter os planos cristalinos representativos de cada material, assim como o tamanho de grão ( $D$ ) dos filmes de CuO através da equação de Debye-Scherrer (equação 3.3), assim como para analisar a texturização dos filmes de CuO por meio do cálculo do fator de Lotgering (equação 3.4), onde o valor 1 indica perfeita texturização. Para a relação [95]

$$D = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (3.3)$$

foi considerado que o grão do CuO tem forma esférica; assim, como foi utilizado um feixe de raio X com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (passo  $0,01^\circ$ ),  $\beta$  foi obtido da largura a meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade. Logo, na relação [96]

$$LF = \frac{\frac{I_{HKL,filme}}{I_{hkl,filme}} - \frac{I_{HKL,pdf}}{I_{hkl,pdf}}}{1 - \frac{I_{HKL,pdf}}{I_{hkl,pdf}}}, \quad (3.4)$$

$I_{HKL}$  é a intensidade do pico principal do CuO, enquanto  $I_{hkl}$  é a somatória de todos os demais picos observados no difratograma. O subíndice “pdf” indica o valor da intensidade que está reportado no pdf de referência.

### 3.1.2 Incidência rasante de raios X

Ainda na difração de raios X, quando o ângulo de incidência é baixo ( $2\theta < 15^\circ$ ) próximo ao ângulo crítico (ângulo onde o feixe incidente é refletivo totalmente), a técnica XRD fica sensível à superfície da amostra. Isto permite analisar filmes ultrafinos, já que a contribuição do substrato é praticamente inexistente. Esta técnica é conhecida como GIXRD e na experimentação o ângulo de incidência ( $\alpha$ ) é mantido fixo enquanto o refletido ( $2\theta - \alpha$ ) é escaneado similarmente à configuração Bragg-Bretano. Isto equivale, no espaço recíproco, à movimentação do vetor  $\mathbf{Q}$  inicialmente perpendicular à superfície do filme até um ângulo próximo a  $\alpha$ , sendo a profundidade da análise dependente do valor de  $\alpha$ . Desse jeito, no caso de filmes, a informação cristalina obtida não é mais proveniente de planos cristalinos paralelos à superfície da amostra; entretanto, planos cristalinos serão evidenciados se são perpendiculares a  $\mathbf{Q}$ . Portanto, o GIXRD pode ser usado para analisar a estrutura cristalina do material, mas não é adequado para análise de texturização ou tamanho de grão. Neste trabalho a técnica GIXRD foi utilizado para identificar a estrutura do filme de Co, com um ângulo de incidência de  $0,2^\circ$  e passo de  $0,01^\circ$ .

### 3.1.3 Refletividade de raios X

Quando o ângulo do feixe incidente é muito próximo ao ângulo crítico ( $\theta_c$ ), efeitos de reflexão e refração são observados. Especificamente, a diferença do meio que o feixe percorre (do ar para dentro do filme), faz com que ele seja refratado. Essa refração, originada nas interfaces ar/filme e filme/substrato, permite obter outro tipo de informação, tal como espessura, rugosidade e densidade do filme. Na experimentação, o escaneamento é  $\theta/2\theta$  similar ao XRD, mas entre ângulos próximos a  $0,1^\circ - 0,4^\circ$  onde é esperado o  $\theta_c$  para radiação Cu-K $\alpha$ . Cada feixe incidente vai ser refletido nas interfaces da amostra, onde os

feixes que percorrem a amostra terão sua reflexão modulada pelo índice de refração do meio. Assim, para que haja interferência construtiva e formação de franjas de Kiessig, a variação do vetor de onda da radiação incidente deve ser igual ao vetor  $\mathbf{Q}$  [97], cujo módulo é dado pela equação 3.11. No XRR, alta densidade eletrônica dos átomos do material estudado podem mudar o  $\theta_c$ , assim como interfaces rugosas e espessuras maiores a  $\sim 100$  nm podem diminuir a intensidade recebida pelo detector [95]. Nesta tese, esta técnica foi usada para calibrar a taxa de deposição dos materiais estudados, cujo processo será explicado na seção 3.5. Todas as medidas de XRD, GIXRD e XRR foram realizadas no difratômetro D8 Advance da Brüker do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN), IF - UFRGS.

#### 3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

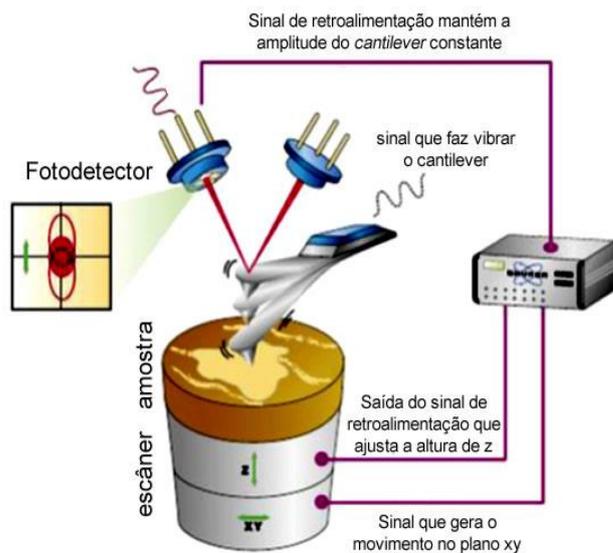
A microscopia eletrônica de varredura (SEM) permite obter características topológicas da superfície de amostras através da imagem formada pela interação de um feixe de elétrons (fornecido por um canhão de elétrons) com os átomos da amostra; esta interação resulta na desaceleração dos elétrons incidentes por meio de dissipação da energia. Em consequência, são obtidos diferentes sinais provenientes de elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ER), raios X, elétrons transmitidos, entre outros. Cada sinal tem um próprio detector posicionado adequadamente dentro do SEM; no caso do ES e ER, os sinais são separados de acordo com sua energia. Na experimentação, para a preparação da amostra, é comum cobri-la com uma fina camada de ouro (sobretudo para amostras não condutivas) para evitar a acumulação de carga estática durante o escaneamento.

Neste trabalho foram utilizados dois microscópios: i) o Auriga da Carl Zeiss, com fonte de elétrons FEG (*field emission gun*) e FIB (feixe de íons focalizados), localizado no Centro de Microscopia (CME) do IF - UFRGS, para obter a imagem da seção transversal das amostras por meio do contraste proporcionado pelos elétrons retroespalhados inicialmente acelerados com uma tensão de 30 kV. A observação do contraste é possível devido à diferença entre os números atômicos dos elementos presentes nas amostras; ii) o FIB modelo JIB4500 da

JEOL do LCN, IF - UFRGS, para a análise dos elementos presentes nas amostras por meio da utilização dos raios X (processo conhecido como análise da dispersão de energia de raios X, EDAX).

### 3.1.5 Microscopia de Força Atômica

Esta técnica utiliza a força de interação entre os átomos da superfície de uma amostra e os átomos de uma sonda para gerar uma imagem topográfica da superfície da amostra. A microscopia de força atômica (AFM) consiste no escaneamento da superfície da amostra utilizando uma sonda composta de um *cantilever* e uma ponta cerâmica ou semicondutora, de diâmetro ~10 nm, perpendicular ao *cantilever* e à superfície da amostra. Existem três diferentes modos de medição no AFM: modo contato, modo não contato e modo intermitente. Detalhes desses modos podem ser encontrados na referência [98]. Neste trabalho foi utilizado o modo intermitente (figura 3.2a). Neste modo, durante o escaneamento, a ponta vibra com uma determinada frequência (30 - 100 kHz) e interage com os átomos da amostra, sendo atraída e repelida por forças de Van der Waals e forças coulombianas, respectivamente, fazendo que o *cantilever* mude sua deflexão inicial. Um feixe de *laser*, focado na parte de trás do *cantilever*, é refletido para um fotodetector acompanhando as mudanças da deflexão do *cantilever*. Um escâner, composto de materiais piezoelétricos, e um sistema de retroalimentação, controlam o movimento da sonda sobre a superfície da amostra. A imagem comumente obtida no AFM *tapping* é da *janela height*, onde cada pixel da imagem relaciona a quantidade de tensão aplicada no escâner para corrigir as variações em altura (eixo z) que são proporcionais as variações em ângulo do *laser* refletido em consequência da mudança da deflexão da sonda. Assim, se obtém a imagem de altura (em nm) versus a distância recorrida pela ponta no plano XY (em  $\mu\text{m}$ ). Este modo do AFM permite obter imagens de alta resolução da topologia do material, assim como informações referentes à elasticidade, viscosidade e aderência da amostra. Neste trabalho foi utilizado o modo intermitente para avaliar a rugosidade da superfície dos substratos antes do crescimento dos filmes, bem como a morfologia da superfície dos filmes. O microscópio utilizado foi o *Multimode 8* da



(a)



(b)

Figura 3.2. (a) Esquematização do sistema utilizado para a detecção da deflexão do *cantilever* no AFM – modo intermitente. (b) *Scanning Probe Microscope* (SPM) utilizado para medidas de AFM. Adaptado de [99].

marca Brüker (figura 3.2b) LAM, IF – UFRGS. Foi utilizado uma sonda com frequência de ressonância de 70 kHz e constante elástica de 40 N/m.

### 3.2 Caracterização elétrica

#### 3.2.1 Polarização elétrica

A forma usual de caracterizar um ferroelétrico é através da curva de histerese elétrica, a qual oferece informação sobre o campo elétrico necessário para reverter e saturar os domínios FE. Para obtê-la, utiliza-se o circuito de Sawyer-Tower, plotando a polarização do material FE versus o campo elétrico ( $E$ ) aplicado a uma determinada frequência. Na figura 3.3 mostra-se o circuito de Sawyer-Tower, o qual utiliza um capacitor ligado em série com a amostra a ser estudada, sendo medida a tensão de cada elemento em diferentes canais do osciloscópio. Como a amostra também tem a configuração de capacitor (que chamaremos  $C_x$ ), para o qual foram crescidos filmes de Ta (100 nm) em ambas as faces, a carga  $Q_x$  da amostra vai ser igual à carga dentro do capacitor (de capacitância  $C_0$ ) de referência; assim,  $Q_x$  pode ser calculada [2]:

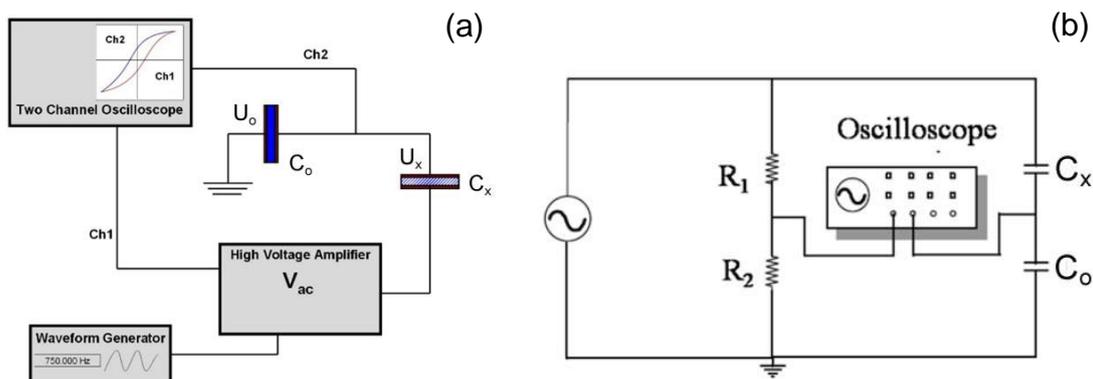


Figura 3.3: Circuito Sawyer-Tower. (a) Para filmes, (b) para *bulk*. Adaptado de [15, 100].

$$Q_x = Q_o = C_o \times U_o, \quad (3.5)$$

onde  $U_o$  é a tensão do capacitor de referência. Conhecida a carga, é possível calcular a magnitude da polarização elétrica da amostra, dada por

$$P_x = \frac{Q_x}{A}, \quad (3.6)$$

onde  $A$  é a área dos eletrodos. Por praticidade, escolhe-se um valor elevado para a capacitância de referência ( $C_o \gg C_x$ ); assim, o valor esperado da tensão na amostra é muito maior que a tensão no capacitor de referência ( $U_x \gg U_o$ ), ou seja,  $U_x$  iguala a tensão fornecida pelo gerador de funções (amplitude da onda). Portanto, o gráfico  $P \times E$  é plotado como  $U_o \times U_x$  no osciloscópio, sendo  $P$  obtido da equação 3.6 e  $E = U_x / d$ , onde  $d$  é a distância entre os eletrodos.

Foram utilizados dois sistemas montados no Grupo de Materiais Ferróicos (GMF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Paulo, um para filmes finos e outro para *bulk*. A diferença entre os dois sistemas é um ramo resistivo paralelo ao ramo capacitivo conformado por  $C_o$  e  $C_x$  em série (figura 3.3). O circuito com ramo resistivo é utilizado em materiais *bulk* e funciona como um divisor de tensão dado que altas tensões são comumente utilizadas para polarizar e caracterizar o *bulk*. A frequência do sinal aplicado foi de 1 Hz para todas as medidas, já que domínios FE tomam longo tempo para se estabelecer, se comparados com os domínios FM. A onda escolhida foi tipo triangular devido que esta permite distinguir as diferentes contribuições da permissividade elétrica, condutividade elétrica e rotação de domínios à curva de P-E, podendo modificar

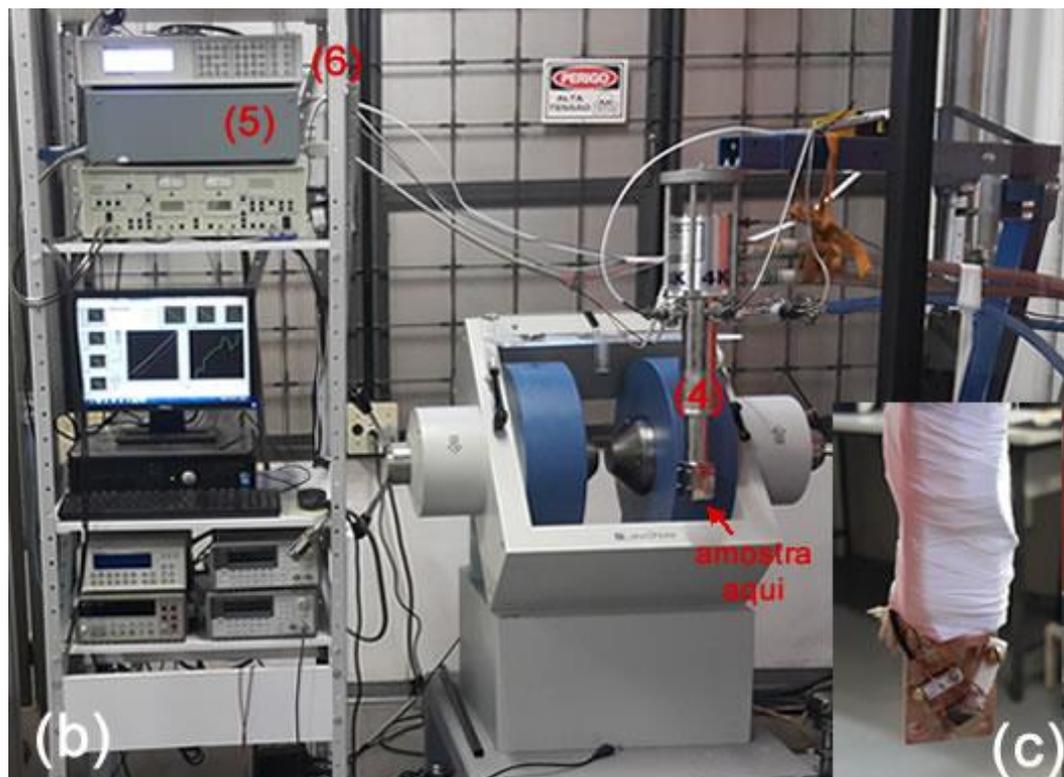


Figura 3.4. Sistema de caracterização elétrica do grupo GMF, UFSCar. (a) Configuração para medida  $P \times E$ , mostrando alguns componentes, sendo (1) circuito Sawyer-Tower, (2) osciloscópio, (3) fonte tensão AC, e (4) criostato. (b) Configuração para medida da constante dielétrica, onde (5) é medidor LCR e (6) é controlador de temperatura. (c) Interior do extremo inferior do criostato, onde é colocada a amostra. Este sistema também é utilizado para analisar o coeficiente ME direto, colocando a amostra em campo magnético e medindo a tensão induzida com um *lock-in* (método do *lock-in*, não utilizado neste trabalho).

sua forma [65]. Durante a medida foi utilizado um capacitor de referência de 11  $\mu\text{F}$  e resistência de 100  $\text{k}\Omega$ , um gerador de frequências da marca Agilent - modelo 33250A, um amplificador de tensão AC de 1 kV da marca TREK - modelo 610D, que inclui um limitador de corrente de até 200  $\mu\text{A}$ . As curvas dos capacitores são visualizadas no modo XY do osciloscópio da HP - modelo 54600A e para a medida em baixa temperatura se utiliza um controlador de temperatura LakeShore 340 acoplado a um criostato da marca ARS. Todos os componentes são interfaceados e controlados por um computador tal como mostrado na figura 3.4.

### 3.2.2 Permissividade elétrica

Outra característica usual de materiais FE é sua constante dielétrica ( $\epsilon$ ), chamada também de permissividade elétrica relativa, sendo  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ , onde  $\omega$  é a frequência. A parte real de  $\epsilon$  relaciona a quantidade de fluxo elétrico que pode fluir através do dielétrico, a qual depende da frequência, podendo-se obter informação da rigidez dielétrica do material, enquanto a parte imaginária envolve os efeitos que atenuam o fluxo elétrico, permitindo analisar a qualidade do dielétrico; baixos valores de  $\epsilon''$  indicam que é um bom dielétrico. A constante dielétrica pode ser obtida utilizando um analisador de impedância, conhecido como medidor LCR ( $L$  de indutância,  $C$  de capacitância e  $R$  de resistência). O LCR mede a tensão e a corrente que flui através da amostra em configuração de capacitor de placas paralelas e analisa a fase entre  $V$  e  $I$  combinado com a capacitância e resistência equivalente para obter a impedância ( $Z$ ). Analogamente, de  $Z$  é possível obter a admitância ( $Y$ ), definida como  $Y = Z^{-1}$ , o qual também é um número complexo, definido como  $Y = G + iB$ , onde  $G$  é condutância e  $B$  a susceptância, as quais estão relacionadas à permissividade elétrica real e imaginária respectivamente, de acordo com a eq. 3.7 [11],

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A}, \quad \epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A}. \quad (3.7)$$

As medidas foram realizadas no mesmo sistema do GMF da UFSCar (figura 3.4), analisando-se uma amostra igual à seção 3.2.1. É importante

mencionar que nesta pesquisa se manteve o mesmo padrão de eletrodos em todas as medidas, ou seja, os eletrodos foram depositados em toda a área das amostras, menos nas bordas; porém, o ideal para a medida de permissividade elétrica é um eletrodo negativo em toda a área da amostra e pequenos contatos na outra face da amostra, tudo isto para evitar regiões que possam ter descontinuidades e/ou alta condutância elétrica.

Durante as medidas foi utilizado o medidor LCR modelo 1920 da marca IET. Através de um gerador de funções da Agilent - modelo 33220A, foram aplicadas frequências de campo de excitação de 100 Hz a 1 MHz (amplitude de 1 V) entre 150 - 300 K, com taxa de resfriamento de 1 K/min, para o qual o LCR está acoplado ao criostato, sendo feito o contato elétrico na amostra com uma sonda de Au quando trata-se de um *bulk* ou por meio de fios colados com cola prata nas faces da amostra quando trata-se de filmes finos. Antes de iniciar a medida, sem ainda ter instalado a amostra, é feita uma calibração automatizada do LCR para descontar a impedância da fiação e do porta-amostra. Todo o sistema está conectado a uma PC para a aquisição de dados e o controle de  $T$ .

### 3.2.3 *Stress-strain*

Como todo ferroelétrico é também piezoelétrico, é possível caracterizá-lo mediante a curva *strain* versus campo elétrico aplicado. Comumente, a magnitude do *strain* num material FE é baixa, para a qual precisa-se instrumentos de medida sensíveis à deformação do material. *Strain gauges* são sensores amplamente utilizados na tecnologia para satisfazer esta demanda. Esses sensores baseiam-se no princípio físico da variação da resistência do sensor quando ele muda de dimensões geométricas. Na experimentação, o *strain gauge* é diretamente colado na superfície da amostra a ser analisada, seguindo a direção do *strain* a ser medido de acordo às linhas do sensor (figura 3.5). Ao aplicar  $\mathbf{E}$ , o *strain* da amostra é transmitido ao *strain gauge* mediante o efeito piezoelétrico inverso. Neste trabalho, foi utilizado um *strain gauge* bidirecional comercial modelo BHF350-3BB com o intuito de estudar a deformação do PMN-PT. Para isso, o sensor foi colado com *superbonder* da marca Loctite sob uma das faces do PMN-PT (figura 3.5); previamente foram depositadas camadas de Ta de 100 nm em ambas das faces do substrato. Foi

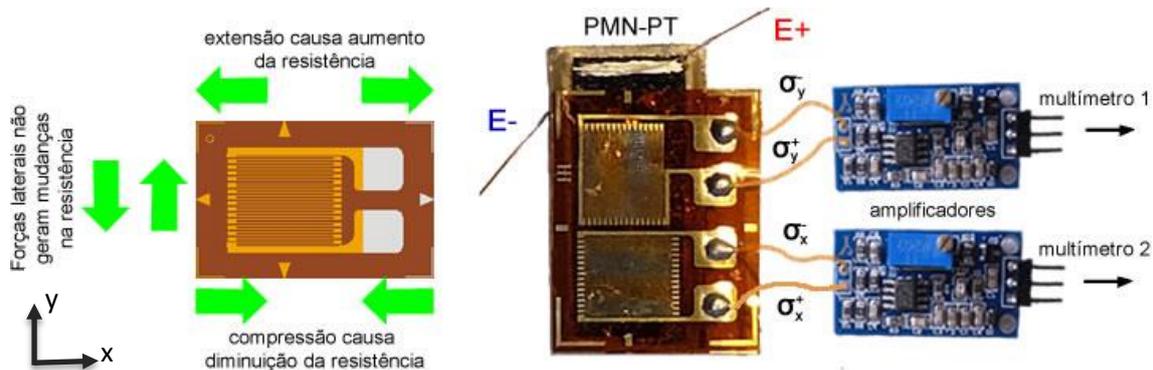


Figura 3.5. Esquema da medição de *strain*. À esquerda, o *strain gauge* unidirecional. Nessa posição, a deformação do material seria medida ao longo do eixo *x*. À direita, o *strain gauge* bidirecional sobre uma das faces da amostra (imagem não a escala).

feito um programa em VEE para a automação da obtenção da curva *strain* versus *E* para cada direção ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ , medidos em V) e em função da direção de *E*. Ainda, como a variação da resistência esperada é baixa, foi implementado um circuito comercializado para amplificar o sinal de saída, composto por um amplificador LM358 e um potenciômetro para zerar a resistência equivalente inicial. Como fonte de alta tensão DC foi utilizado o modelo Neutron da marca München, controlado com um amplificador *lock-in* SR530 da marca SRS (saída analógica X5 e entrada *FREM-U* da fonte), permitindo fazer uma varredura com aplicação de tensão até 500 V. Ainda, como um FE possui domínios cujos momentos dipolares apontam em diferentes direções num FE virgem (estado inicial), dando uma polarização resultante próxima a zero, é necessário fazer o processo de *poling*, ou seja, deixar o FE por um intervalo de tempo dentro de um campo elétrico DC para polarizá-lo. A magnitude do campo elétrico deve ser maior que a coercividade do FE para conseguir reorientar os seus domínios na direção do campo aplicado [15], sendo importante também considerar outros fatores durante o *poling* como temperatura, resistividade, espessura, dado que se pode danificar a amostra. Neste trabalho o *poling* foi feito no PMN-PT por 30 min a +500 V e -500 V; após cada *poling* foi feita a varredura começando desde 0 V, com passo de 0,01 V, até atingir a saturação positiva para logo diminuir e mudar a direção até a saturação negativa, finalizando no ponto de partida.

Para o cálculo do *strain* (em %) foi utilizada a relação

$$\sigma = \frac{4V_{\text{output}}}{GF \cdot V_{\text{input}}} \times 100, \quad (3.8)$$

onde  $GF$  é o *gauge factor*\* que caracteriza o sensor, de  $2,1 \pm 2\%$ ,  $V_{input}$  a tensão que alimenta o sensor para zerar a resistência equivalente inicial, de  $5\text{ V}$ ,  $V_{output}$  é a tensão de saída proporcional à deformação do material.

### 3.2.4 Resistividade

Medidas de resistividade foram feitas usando o sistema de magnetoimpedância (figura 3.6). Assim como nas outras medidas elétricas, foram utilizados fios de Cu esmaltados de  $0,5\text{ mm}$  de diâmetro, lixados e estanhados nas suas extremidades, sendo para este caso quatro contatos elétricos anexados à superfície dos filmes (método de quatro pontas) com cola prata (99% pureza, cura em 24 h). A amostra é montada num porta-amostra que logo é colocado numa câmara criogénica à baixa pressão ( $\sim 10^{-5}\text{ Torr}$ ). Usando um gerador de funções, foi aplicada uma tensão senoidal de amplitude constante de  $200\text{ mV}$  para uma frequência fixa de  $37\text{ Hz}$ , conectada em série com uma resistência de  $500\ \Omega$ , conseguindo uma corrente constante de  $0,1\text{ mA}$ . Esta baixa corrente assegura a integridade da amostra, enquanto, permite-nos obter, por meio de um amplificador *lock-in* (7265 *dual phase DSP* da Ametek), o

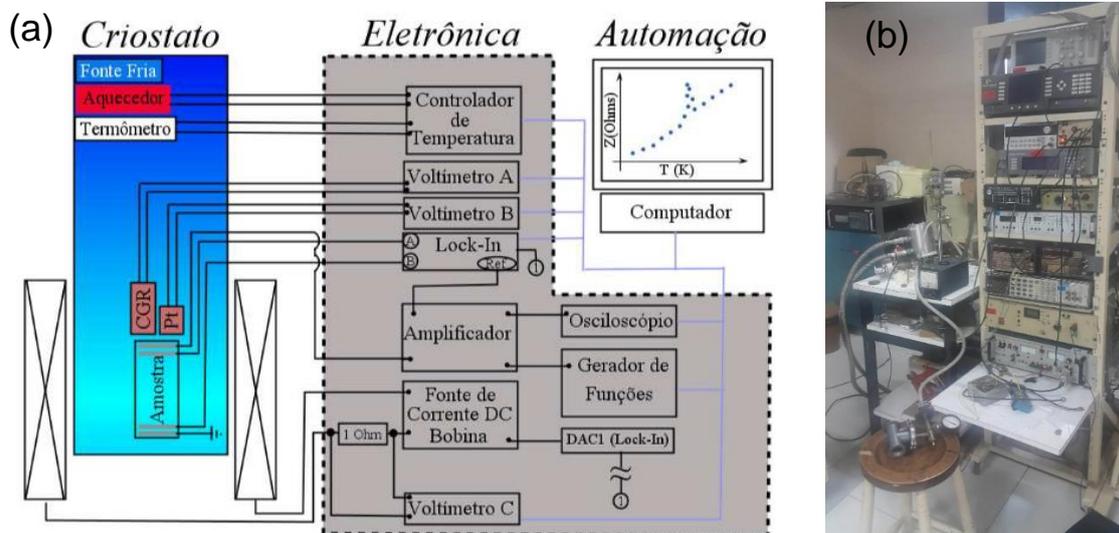


Figura 3.6. Sistema de magnetoimpedância. (a) Diagrama esquemático. (b) Sistema instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF - UFRGS. Adaptado de [101].

\**Gauge factor* é uma constante que relaciona a variação da resistência elétrica com a variação da resistência mecânica do material sensível, sendo neste caso constantan.

valor da impedância da amostra. O sinal da impedância está conformado por uma parte real, a qual é a resistividade, e uma parte complexa, que é a reatância. Neste trabalho, foi analisada a variação da resistividade em função da  $T$  sem aplicação de campo magnético, num ciclo de resfriamento de 300 a 20 K, a uma taxa de 1,5 K/min.

### 3.3 Caracterização magnética

#### 3.3.1 Magnetômetro de amostra vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM), desenvolvido por Foner em 1955 é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa de propriedades magnéticas de materiais, devido ao seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. O VSM mede a magnetização DC (ou seja, magnetização versus campos magnéticos que mudam lentamente, ou não mudam, com o tempo), permitindo o estudo de propriedades magnéticas, tais como histerese, saturação e campo coercivo, mediante a utilização da Lei de Indução de Faraday-Neumann-Lenz, a qual descreve a indução de uma tensão num circuito fechado devida à variação do fluxo magnético  $\Phi_B$ ,

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d}{dt} \Phi_B \quad . \quad (3.9)$$

Num VSM, a amostra está presa a uma haste de quartzo (de sinal diamagnético que pode ser removido posteriormente) e é colocada num campo magnético homogêneo, mantendo-a em vibração por um motor (figura 3.7a), em movimento senoidal e de frequência fixa, induzindo uma tensão num conjunto de pequenas bobinas sensorais colocadas a uma distância específica da amostra; esta tensão é proporcional à magnetização da amostra. O VSM utilizado neste trabalho é da marca *MicroSense*, modelo EZ9 (figura 3.7b) instalado no LAM, IF - UFRGS, o qual permite fazer medidas em função do campo magnético de até 22 kOe com uma sensibilidade de  $10^{-6}$  emu, assim como em função do ângulo e da temperatura, para o qual foi adaptado um sistema de resfriamento desenvolvido neste trabalho (para evitar o gasto econômico da compra de gás

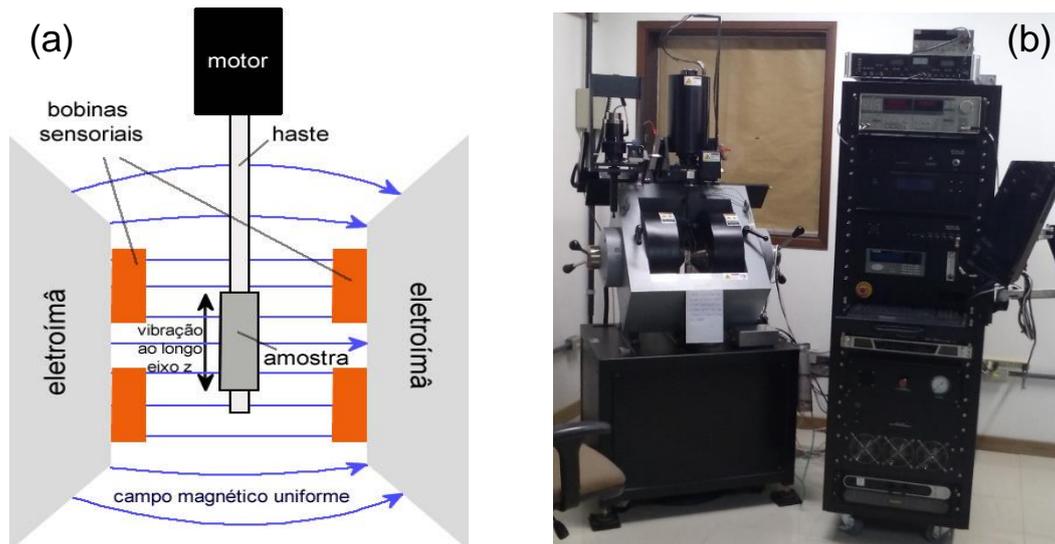


Figura 3.7. Magnetômetro de amostra vibrante. (a) Diagrama simplificado. (b) O VSM utilizado para a caracterização magnética.

N<sub>2</sub>), o qual consiste na evaporação de N<sub>2</sub> líquido contido num Dewar, através da aplicação de potência (controlada com uma fonte de tensão) a uma resistência mergulhada dentro do Dewar. No topo do Dewar está anexado um tubo com uma mangueira de silicone de 20 mm de diâmetro, coberto por um tubo isolante térmico de polietileno. No outro extremo, o tubo de silicone é reduzido a 3 mm para aumentar a pressão do gás, unindo a entrada do forno tubular original do VSM, permitindo atingir temperaturas de até 210 K. A imagem do sistema adaptado em funcionamento é mostrada na figura 3.10.

### 3.3.2 Magnetômetro SQUID

O SQUID (*Superconducting Quantum Interferometer Device*) é o dispositivo com maior sensibilidade ( $10^{-8}$  emu) que existe para medir momentos magnéticos de materiais. Especificamente, o SQUID é um sensor que faz parte do sistema MPMS (*Magnetic Properties Measurements System*) e consiste em dois supercondutores separados por finas camadas isolantes, formando duas junções paralelas tipo Josephson (figura 3.8a). Assim como o VSM, o SQUID mede magnetização DC e utiliza a Lei de indução, mas neste caso, dois sinais de tensão, diferentes em fase, são gerados nos supercondutores, cujas amplitudes dependem da mudança do fluxo magnético que envolve o SQUID. Uma descrição detalhada do sistema pode ser encontrada na referência [101].

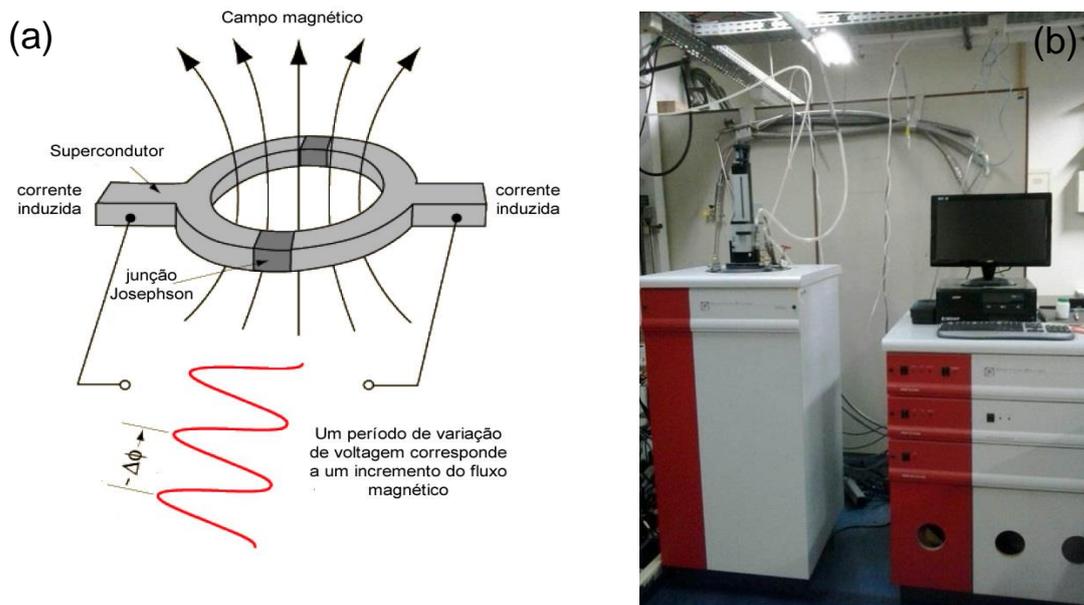


Figura 3.8. Sistema MPMS. (a) Diagrama do sensor SQUID. (b) MPMS utilizado para caracterização magnética instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF - UFRGS. Adaptado de [102].

Neste trabalho, foram realizadas medidas de magnetização em função de  $H$  e em função da temperatura. A direção de  $\mathbf{H}$  foi paralela à superfície dos filmes. Utilizou-se como porta-amostra um canudo sem sinal diamagnético expressivo, anexado à haste própria do equipamento. Essas medidas foram realizadas em dois magnetômetros SQUID fabricados pela empresa Quantum Design, os quais permitem a aplicação de campos magnéticos de até  $\pm 50$  kOe em intervalos de temperatura entre 1,8 a 400 K. Um deles está instalado no Departamento de Física da Universitat Autònoma de Barcelona, Espanha, e o outro no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF - UFRGS (figura 3.8b).

### 3.4 Caracterização magnetoelétrica

Com o intuito de observar variações das propriedades magnéticas (mudanças na curva de histerese) das amostras induzidas pela aplicação de campos elétricos *in-situ*, foi feita uma adaptação no VSM do LAM, IF - UFRGS. Especificamente, a adaptação foi feita na haste, produzindo réplicas dela em fibra de carbono, mantendo o extremo onde é fixada a amostra em quartzo (figura 3.9). Logo, seguindo o padrão das medidas elétricas, dois fios esmaltados foram colados com cola prata em ambas as faces da amostra, i.e., no topo da amostra e na face inferior do substrato. Para evitar o contato entre os fios e a

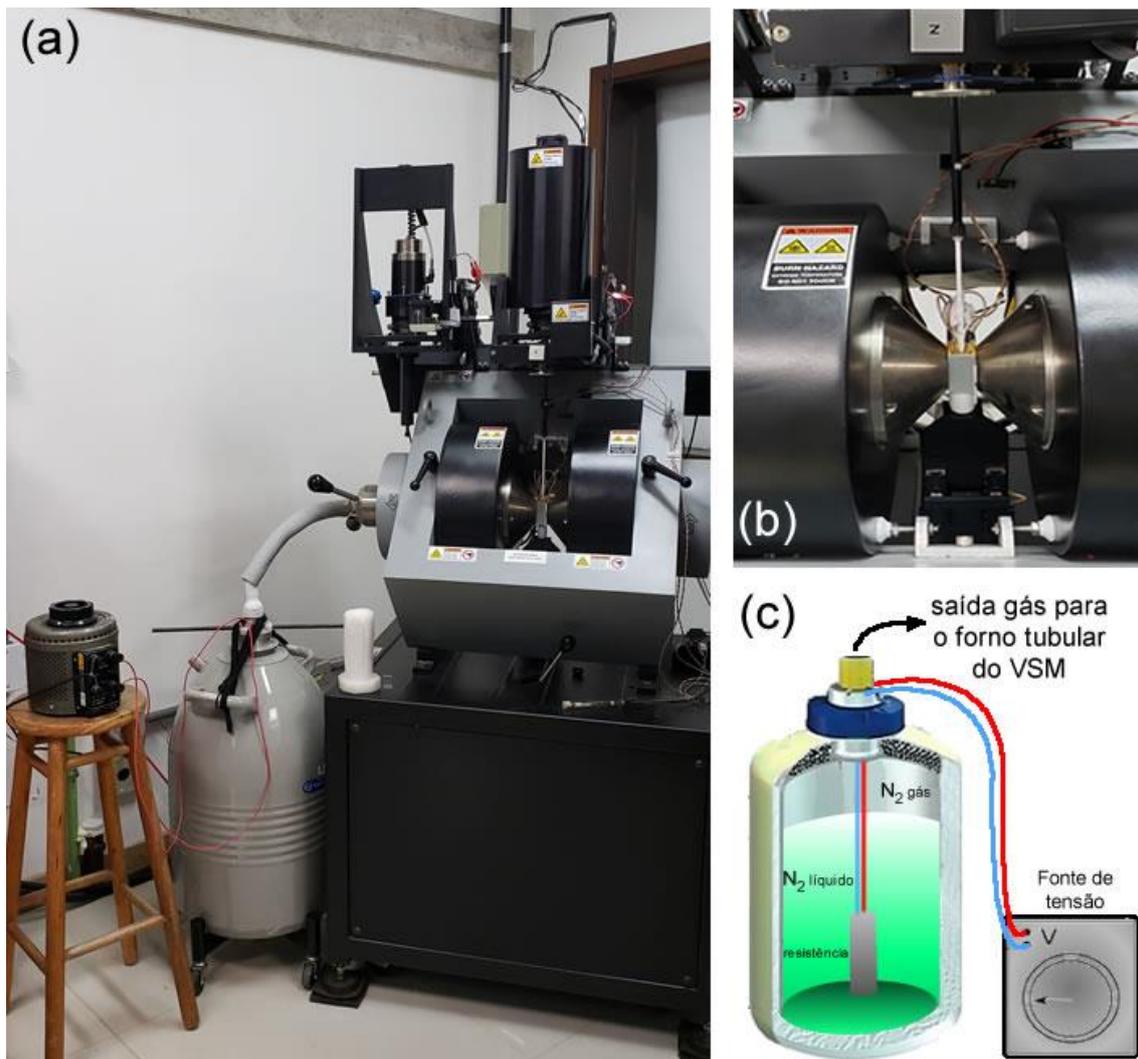


Figura 3.9. Sistema VSM adaptado. (a) O sistema de resfriamento modificado e em funcionamento, cujo esquema se mostra em (c). (b) Ampliação da haste modificada com campo elétrico sendo aplicado.

haste, foram envolvidas duas camadas de teflon (fita vedadora) entre cada interface, ou seja, haste - fio negativo, fio negativo - fio positivo, fio positivo - ar. No outro extremo da haste foi fixado um disco de teflon para evitar que forças laterais produzidas pela vibração da haste possam quebrar os fios. Além disso, foi fixado uma placa de circuito impresso nas paredes interiores do VSM que contém as duas linhas de campo elétrico proveniente da fonte de alta tensão (a mesma utilizada na seção 3.2.3); assim, os fios da haste eram soldados na placa de circuito impresso. A amostra foi fixada na haste com graxa de silicone e coberta com teflon.

Foram feitas medidas à temperatura ambiente e baixas temperaturas, aplicando tensões de até 500 V em função da direção do campo elétrico, porém,

mantendo o campo elétrico sempre perpendicular ao campo magnético, e este último sempre aplicado paralelamente à superfície da amostra. Além disso, para elucidar a origem do EB causado pela aplicação de campo elétrico, foi utilizado o método de gráficos  $\delta M_R$  introduzido por Geshev *et al.* [132] durante a execução deste trabalho de tese. Brevemente, o método permite obter informação sobre os mecanismos de reversão da magnetização ao longo de cada ramo do laço de histerese (simétricos e não simétricos), permitindo distinguir os efeitos interfaciais, que proveem das interações de troca e favorecem um estado ferromagnético, das interações dipolares. Para obter uma curva  $\delta M_R(H)$ , somente é necessário medir um laço de retorno (*recoil loop*) a partir de um estado saturado e conhecer as coordenadas do centro do laço de histerese completo (*major loop*), sem precisar desmagnetizar a amostra. Logo,

$$\delta M_R(H) = M_{asc}^+(H) + M_{asc}^-(-H) - M_{dsc}^+(H) - M_{dsc}^-(-H), \quad (3.10)$$

Onde  $M_{asc}^+(H)$  e  $M_{asc}^-(H)$  são as partes ascendentes do laço de retorno com valores positivos e negativos de  $H$ , respetivamente, e  $M_{dsc}^+(H)$  e  $M_{dsc}^-(H)$  são as respectivas partes descendentes com valores positivos e negativos de  $H$ . O sinal negativo em  $-H$  denota a operação de simetria realizada com respeito ao centro do eixo de coordenadas.

### 3.5 Crescimento dos filmes

#### 3.5.1 Deposição por pulverização catódica

Os filmes estudados nesta tese foram crescidos pela técnica de pulverização catódica (*sputtering*). Esta técnica consiste em ionizar um gás inerte (usualmente argônio) entre dois eletrodos, gerando um plasma. Os íons deste gás são acelerados e colidem com os átomos do alvo (material a ser depositado), pulverizando sua superfície. Os átomos ou aglomerados de átomos arrancados são direcionados para o substrato, formando o filme. O alvo com o substrato forma uma estrutura tipo capacitor de placas paralelas, onde o alvo é

ligado à fonte de potencial negativo (cátodo) e o suporte com o substrato é aterrado (anodo). Para alvos de boa condutividade elétrica, o campo elétrico aplicado entre os eletrodos pode ser de corrente DC; no entanto, para materiais isolantes e de baixa condutividade, é necessária uma corrente AC da ordem dos MHz, e para isto se aplica um sinal de radiofrequência (RF). Para aumentar a eficiência da ionização do gás inerte e assim aumentar a taxa de deposição, os elétrons podem ser confinados perto da superfície do alvo mediante a aplicação de um campo magnético, originado de um arranjo de ímãs permanentes, instalado ao redor do alvo. Neste caso, a técnica se denomina *magnetron sputtering*. Durante o processo de deposição, é possível utilizar vários alvos para a realização de uma co-deposição de diferentes materiais, bem como produzir filmes de óxidos e nitretos adicionando um desses gases reativos na atmosfera de Ar durante a deposição (*sputtering* reativo) e, ainda, aplicar campos magnéticos com outro arranjo de ímãs perto do substrato, no caso que deseje-se que o filme tenha anisotropia magnética. Maiores detalhes desta técnica podem ser encontrados nas referências [104,105].

Todos os filmes neste trabalho foram crescidos no sistema de *magnetron sputtering* da marca *AJA International*, instalado no LCN, IF - UFRGS. O controle da espessura dos filmes é um dos parâmetros mais importantes para que aconteça sua reprodutividade, o qual é obtido da taxa de deposição. Brevemente, o cálculo dessa taxa foi feito a partir de um filme simples de CuO crescido sobre Si(100) com um tempo necessário para garantir um filme contínuo. Logo, utilizando os refletogramas de XRR, é possível determinar a espessura dos filmes a partir da relação da formulação de Laue e da Lei de Bragg

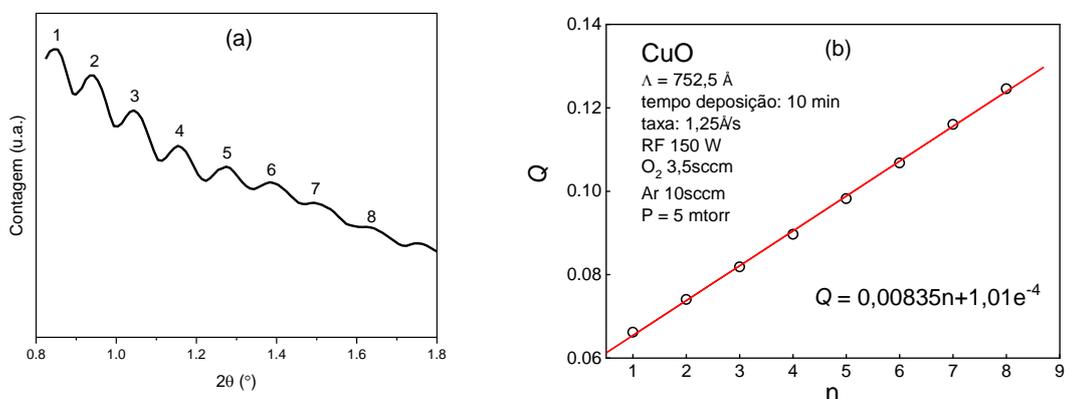


Figura 3.10. Cálculo da taxa de deposição de um filme de CuO. (a) Espectro de XRR. (b) Cálculo do coeficiente angular para obter a espessura.

Parâmetros	Pressão (mTorr)	Fluxo (sccm)		P (W)	Taxa (Å/s)	Tempo (s)
		Ar	O <sub>2</sub>			
Cu	5	10	4,5	250	1,25	1800
Ru	2	20	---	100	0,88	57
Co	2	20	---	300	2,37	30
Fe	2	20	---	300	1,76	40
Ni	2	20	---	300	2,94	24

Tabela 3.1. Parâmetros de deposição utilizados na preparação das amostras.

$$Q = \left( \frac{2\pi}{d} \right) n = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}, \quad (3.11)$$

onde  $Q$  é o módulo do vetor de espalhamento,  $d$  a distância interplanar,  $n$  a ordem de reflexão e  $\theta$  o ângulo de cada pico de Bragg [106]. A ordem de reflexão tem relação com cada franja de Kiessig obtido por XRR. Assim, atribui-se um índice  $n$  a cada franja de Kiessig (figura 3.10a) e se tomam os valores de  $Q$  para o máximo de cada franja para logo plotar  $Q$  vs  $n$  (figura 3.10b), e então é determinada a espessura do filme mediante a regressão linear ( $Q = aX + b$ ) do gráfico  $Q$  vs  $n$ , de onde se obtém o coeficiente angular  $a$ , cuja relação com a espessura ( $\Lambda$ ) do filme é [105]

$$\Lambda = \frac{2\pi}{a}. \quad (3.12)$$

Do mesmo jeito calculamos a taxa de deposição dos alvos de Ru, Co, Fe e Ni, antes de crescer as heteroestruturas finais por *sputtering*. Na tabela 3.1 estão apresentadas as taxas de deposição obtidas para cada elemento. Todos os filmes foram crescidos a temperatura ambiente.

### 3.5.2 Filmes de CuO

Para obter os parâmetros de deposição descritos na tabela 3.1 para o CuO, foi feito um estudo sistemático, dado que o crescimento de filmes de CuO não é trivial, já que diferentes fatores como temperatura do substrato, pressão de oxigênio, pressão na câmara, potência de ionização, entre outros, podem levar ao crescimento de diferentes fases do óxido de cobre (CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) [107-

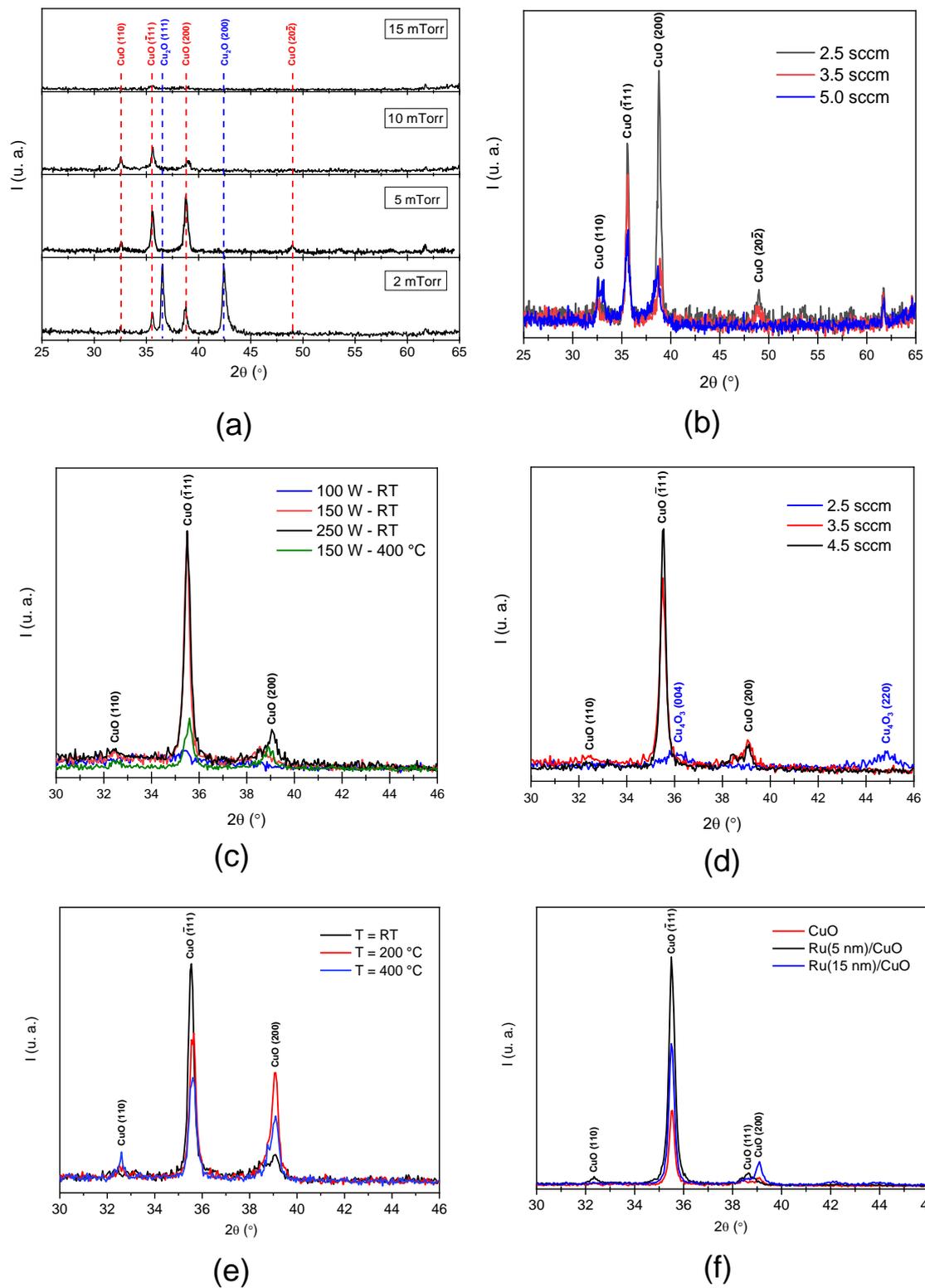


Figura 3.11. Difractogramas de CuO. A cada painel, apenas um parâmetro foi variado, sendo esse (a) pressão, (b) fluxo O<sub>2</sub> a 400 °C, (c) potência RF, (d) fluxo O<sub>2</sub> a RT, (e) temperatura e (f) camada semente.

109]. Assim, foram utilizadas três técnicas complementares: o XRR que permitiu fazer o cálculo da taxa de deposição (como descrito anteriormente), o XRD para analisar a estrutura cristalina da amostra, e o AFM *tapping* para analisar a qualidade da superfície dos filmes. Dos filmes depositados, foram considerados como resultados ótimos aqueles filmes que apresentassem um crescimento texturizado, com superfície homogênea e de baixa rugosidade, isto para prever quedas de potencial no momento de aplicar campos elétricos, bem como propiciar o crescimento de finas camadas homogêneas sobre esses filmes, além de aumentar a probabilidade da interação de troca na interface do CuO com o filme FM a ser depositado posteriormente para obter o efeito EB. Nas figuras 3.11 e 3.12 são apresentadas as características estruturais e morfológicas dos filmes de CuO, agrupados em seis grupos. Em cada grupo foi variado apenas um parâmetro, sendo estes parâmetros a pressão na câmara (em Torr), o fluxo de O<sub>2</sub> (em sccm), potência da fonte RF (em W), temperatura de deposição (em °C) e espessura da camada semente (em nm).

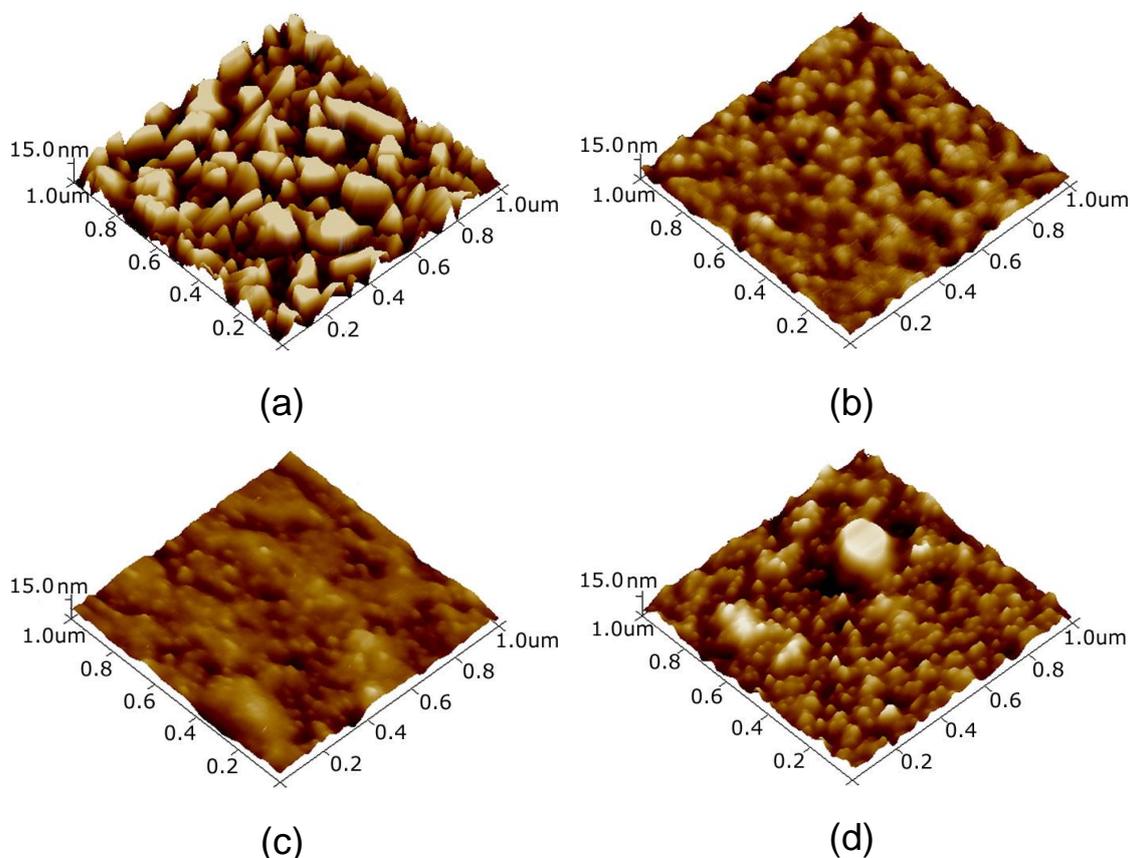


Figura 3.12. Imagens AFM da superfície dos filmes de CuO. Cada imagem representa o melhor resultado de cada difratograma da figura 3.12, sendo (a) 5 mTorr , (b) 3,5 sccm a 400 °C, (c) 250 W e (d) 4,5 sccm a RT.

O primeiro grupo, apresentado na figura 3.11a, refere-se ao crescimento de CuO a 400 °C, 2,5 sccm de O<sub>2</sub> e 150 W, para diferentes pressões, mostrando que baixas pressões permitem a presença de outras fases do CuO, enquanto altas pressões diminui a quantidade de moléculas Cu-O que chegam ao substrato, impedindo a formação de filmes CuO. Dado que os picos mais intensos que pertencem ao CuO foram obtidos a 5 mTorr, foi escolhida esta pressão para os próximos filmes a serem estudados. A figura 3.12a corresponde à superfície do filme a 5 mTorr, mostrando grãos tipo delta com rugosidade de 10,6 nm. No segundo grupo, figura 3.11b, os filmes foram crescidos a 5 mTorr, 400 °C, 150 W e com diferentes fluxos de O<sub>2</sub>, resultando na estrutura monofásica do CuO e, a 3,5 sccm, um aumento da intensidade do plano  $(\bar{1}11)$ , cuja superfície é mostrado na figura 3.12b, onde se observa uma mudança do tipo de grão, comparado com a figura 3.12a, acompanhado de uma diminuição da rugosidade para 3,05 nm. No terceiro grupo, figura 3.11c, os filmes foram crescidos a 5 mTorr, 3,5 sccm, RT e diferente potência RF, onde é feita uma comparação com o melhor filme obtido a 3,5 sccm, 150 W e 400 °C do anterior grupo. Nesta figura, claramente se observa um crescimento preferencial na direção  $[\bar{1}11]$  do filme de CuO a RT com potência maior igual a 150 W. Aumentando a energia cinética das ligações Cu-O através do aumento da potência, não se observam variações do pico  $(\bar{1}11)$  embora na imagem de AFM para 250 W (figura 3.12c) observa-se uma superfície mais homogênea, tal como demonstra a diminuição da rugosidade para 2,21 nm, entretanto regiões amorfas sempre estão presentes. Deste grupo, foi escolhido o filme de 250 W a RT, por apresentar menos regiões amorfas (ver Ref. [110]) e para compensar a diminuição de temperatura com o aumento da potência. O quarto grupo, crescido a 250 W, RT, 5 mTorr e diferentes fluxos de O<sub>2</sub>, apresenta uma melhora na texturização do filme CuO na direção  $[\bar{1}11]$  a 4,5 sccm (figura 3.11d) com a presença de algumas regiões amorfas na sua superfície (figura 3.12d). A figura 3.11e apresenta os difratogramas dos filmes crescidos a 4,5 sccm, 5 mTorr, 250 W e diferentes temperaturas com o intuito de melhorar a cristalinidade dos filmes. Claramente se observa que o filme CuO somente é texturizado em  $(\bar{1}11)$

à temperatura ambiente (a imagem da superfície é a mesma que a figura 3.12d). Finalmente, no sexto grupo foi feito um estudo da influência de um filme de Ru como camada semente, variando sua espessura, mantendo os parâmetros 5 mTorr, 250 W, 4,5 sccm e à temperatura ambiente. Os difratogramas da figura 3.11f mostram uma grande melhora na texturização ( $\bar{1}11$ ) do filme CuO quando é utilizado 5 nm de Ru. As características morfológicas e estruturais desse filme serão discutidas no próximo capítulo. Maiores detalhes do crescimento texturizado do CuO podem ser encontrados no artigo publicado na Ref. [110].

# Capítulo 4

## Resultados e discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho de tese. Em geral, são analisadas as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos filmes de CuO texturizados crescidos sobre Si. Logo, é feita uma comparação das propriedades magnéticas da bicamada CuO/FM (sendo FM: Fe, Ni, Co) para obter o efeito EB. Por último, é analisado o piezoelétrico PMN-PT e a sua influência nas propriedades magnetoelétricas do sistema PMN-PT/CuO/FM.

### 4.1 Filme Si/CuO

#### 4.1.1 Análise estrutural

A figura 4.1a apresenta o difratograma, na configuração  $\theta$ - $2\theta$ , para o filme de Si(100)/Ru(5 nm)/CuO(220 nm)/Ru(5 nm). No ângulo  $35,5^\circ$  se observa um pico mais intenso com respeito aos demais picos, o qual sugere que o CuO, quando crescido sobre uma fina camada de Ru, tem um crescimento preferencial na direção  $[\bar{1}11]$ , cujo fator de Lotgering é de 0,75. Isto demonstra que este filme tem maior grau de orientação que o crescido sem camada semente (LF = 0,58) ou com Ru de 15 nm (LF = 0,57) (ver figura 3.12f). Outros picos, correspondentes aos planos cristalográficos (110), (111) e (200) para os ângulos  $32,35^\circ$ ,  $38,65^\circ$  e  $39,1^\circ$ , respectivamente, também podem ser observados. De acordo à Ref. [134], estes pertencem à estrutura monoclinica do CuO, não sendo observada nenhuma outra fase do óxido de cobre. Da largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso correspondente ao plano  $(\bar{1}11)$  foi calculado o tamanho do grão, correspondendo para FWHM =  $0,12^\circ$  um tamanho médio de  $\sim 31$  nm. Através da imagem de MEV da seção transversal deste filme (figura 4.1b) é possível observar que o crescimento do filme CuO envolve um processo de empilhamento auto organizado, ou seja, camada por camada, tal como foi reportado na referência [111], dando como resultado um crescimento tipo colunar. A largura de cada coluna foi calculada com ajuda do software *ImageJ*,

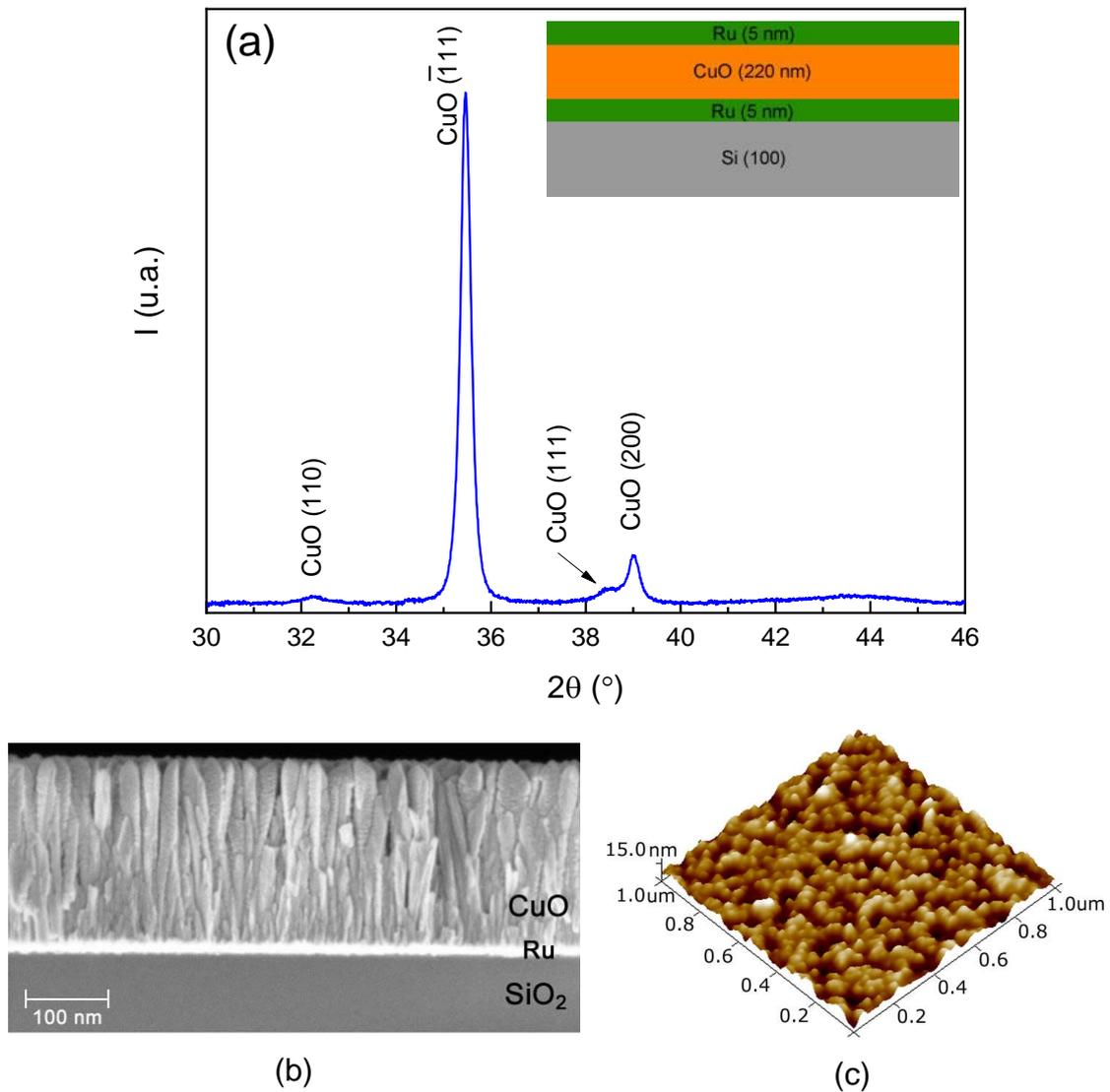


Figura 4.1. Propriedades estruturais do filme CuO. (a) Difratoograma do filme Si/Ru/CuO/Ru. (b) Imagem MEV *cross-section*. (c) Imagem AFM da superfície do filme.

dando um valor médio de  $\sim 51,1$  nm, o que significa que cada grão contém aproximadamente dois cristaltos. Também é possível observar pelo contraste de cores que a camada semente de Ru está totalmente completa; ainda, é possível confirmar as espessuras dos filmes calculados por XRR e pela taxa de deposição. A superfície deste filme, analisada por AFM (figura 4.1c), mostra uma superfície homogênea, com grãos em forma piramidal bem distribuídos, com rugosidade de  $\sim 4$  nm. Utilizando o *software* NanoScope Analysis do próprio fabricante (Brüker), foi analisado o perfil de 10 seções para obter a largura de cada grão, obtendo um tamanho de grão médio de  $\sim 70,69$  nm, valor próximo ao obtido por MEV. Este último valor é o mais provável devido que a

técnica AFM apresenta maior resolução espacial. As características do filme de CuO policristalino foram consideradas adequadas para avançar para a seguinte etapa, i.e., crescimento de filmes FM sobre o CuO.

#### 4.1.2 Análise elétrica

Como foi mencionado, é esperado que o CuO apresente duas transições de fases magnéticas abaixo da temperatura de Néel, a qual dá origem a uma FE espontânea devido à quebra da simetria de inversão espacial. Isto sugere um forte acoplamento entre os *spins* com a rede cristalina do CuO; portanto, é esperado que essas transições de fase também afetem as propriedades de transporte elétrico do CuO, como por exemplo a impedância. Neste sentido, para observar essas transições de fase, medidas de impedância em função da temperatura foram feitas. Da medida da parte real da impedância foi obtida a resistividade, a qual foi normalizada com o valor de  $\rho$  a 300 K, plotando a curva da figura 4.2. Foi feito um ajuste da curva experimental no intervalo de temperaturas onde se espera as transições de fase, utilizando um algoritmo polinomial de séries de Fourier por meio do *software TableCurve 2D*<sup>®</sup> (Systat *software Inc.*, 2002). Logo, a derivada de 1<sup>a</sup> ordem,  $d\rho/dT$ , foi aplicada ao ajuste e assim obteve-se um sinal de baixo ruído que permitiu observar dois mínimos que coincidem com as transições  $T_{N1}$  e  $T_{N2}$  do CuO. A observação dessas transições permitiria a adaptação do método utilizado para a modulação das temperaturas críticas das ordens magnéticas por meios elétricos, como será discutido mais adiante. Dado que o CuO foi crescido sobre a camada semente de Ru, é possível que a curva da figura 4.2 seja característica do Ru. Entretanto, considerando que a  $\rho_{Ru}(T)$  num filme fino policristalino de Ru tende a diminuir para baixas temperaturas seguindo a lei de potências [97], a curva observada apresenta contribuições tanto do Ru quanto do CuO, dado que fora do intervalo da fase FE do CuO, a resistividade diminui com a temperatura, tendência característica de um material metálico. Isto sugere que, apesar da espessura do filme CuO ser ~40 vezes maior do que o filme Ru, a resistividade da camada semente influencia fortemente nas propriedades elétricas, ou seja, existe a passagem de corrente pelo CuO mesmo na sua fase FE. Para comparação foi

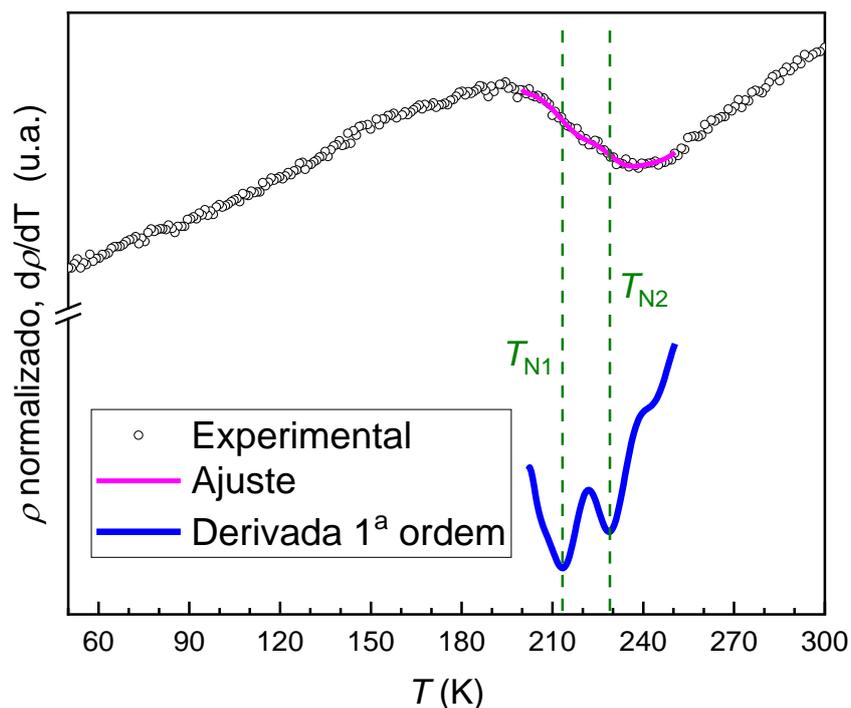


Figura 4.2. Medida de resistividade em função da temperatura sem campo magnético aplicado e os ajustes correspondentes.

medida a resistividade do filme de CuO a RT sem camada semente. Embora as características estruturais podem diferir, como por exemplo o grau de texturização e forma de grão (ver figura 3.12f e 3.13d), foi obtido  $\rho_{\text{CuO}} = 216,9 \Omega \cdot \text{cm}$ , o qual valor, comparado com  $\rho_{\text{Ru/CuO}} = 63,4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , sugere que o filme de Ru/CuO crescido deve apresentar defeitos que não podem ser detectados por MEV, os quais favorecem a condutividade elétrica através do CuO. Entretanto, o estudo desses defeitos não faz parte dos objetivos desta tese, ficando para estudos posteriores.

#### 4.1.3 Análise magnética

O comportamento magnético do filme de Si/Ru/CuO a temperatura ambiente (RT) foi analisado via VSM. Para isto, foi aplicado um campo magnético máximo de 20 kOe paralelo à superfície da amostra. Os sinais do substrato, com uma área aproximada ao do filme, e do porta-amostra também foram medidos usando o mesmo campo magnético. A figura 4.3 mostra, após ser removido o sinal diamagnético do Si e do porta-amostra, que o CuO é paramagnético a RT. Este resultado está de acordo com o diagrama de fase da

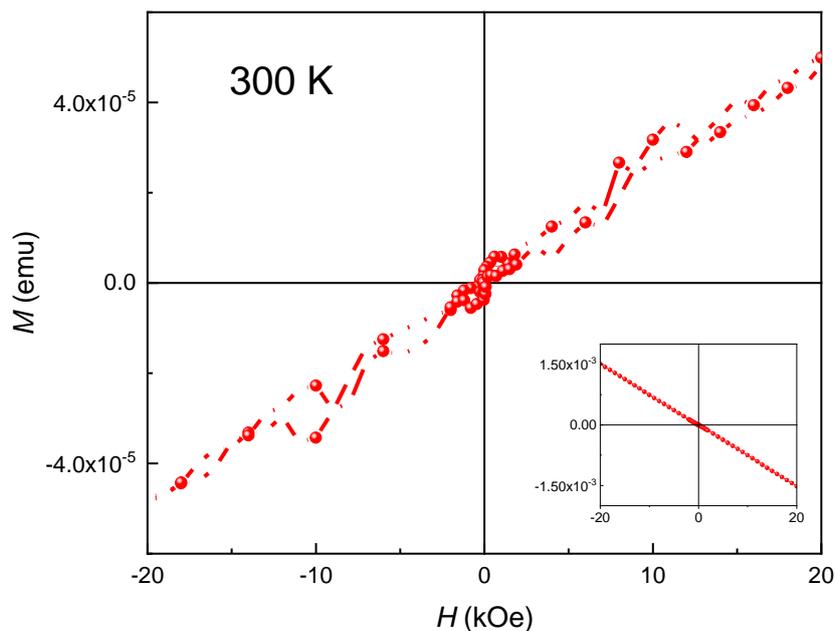


Figura 4.3. Curva de magnetização em função do campo magnético do sistema Si/Ru/CuO a temperatura ambiente. O *inset* é a medida original.

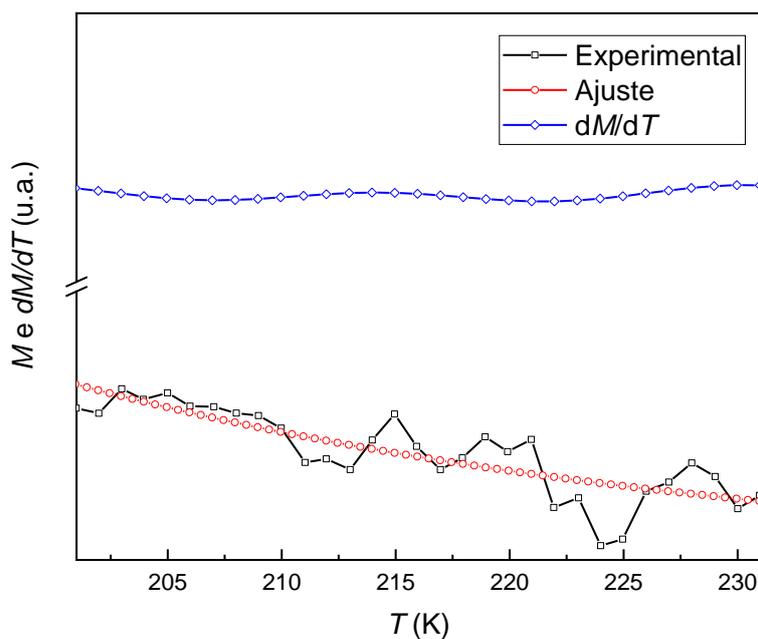


Figura 4.4. Curva de magnetização em função da temperatura em campo magnético constante, do sistema Si/Ru/CuO.

figura 2.8. Assim como na análise elétrica, foi feita a medida de magnetização em função da temperatura no VSM para poder observar as transições magnéticas do CuO, apresentada na figura 4.4. O resultado foi um aumento do momento magnético quando diminui  $T$ , devido ao paramagnetismo do Ru (dado que o sinal diamagnético do Si foi removido). O ruído da curva experimental não

permitiu observar nenhuma transição de fase no filme Ru/CuO, tanto no sinal medido quanto na sua derivada de 1ª ordem.

## 4.2 Filme Si/CuO/FM

Após caracterizar magneticamente o sistema Si/Ru/CuO, foi feito o estudo do efeito EB em diferentes sistemas Si/Ru/CuO/FM. Devido à facilidade de oxidação do material FM, foi crescida uma camada de Ru de 5 nm de espessura sobre o FM. Os resultados são apresentados a seguir.

### 4.2.1 Heteroestrutura Si/Ru/CuO/Co/Ru

#### 4.2.1.1 Análise estrutural

A figura 4.5 apresenta a medida de XRD na geometria Bragg-Brentano para o filme de Si(100)/Ru(5 nm)/CuO(220 nm)/Co(7 nm)/Ru(5 nm). A fina camada de Co e a grande intensidade do pico CuO( $\bar{1}11$ ) não permitiram detectar nenhum sinal

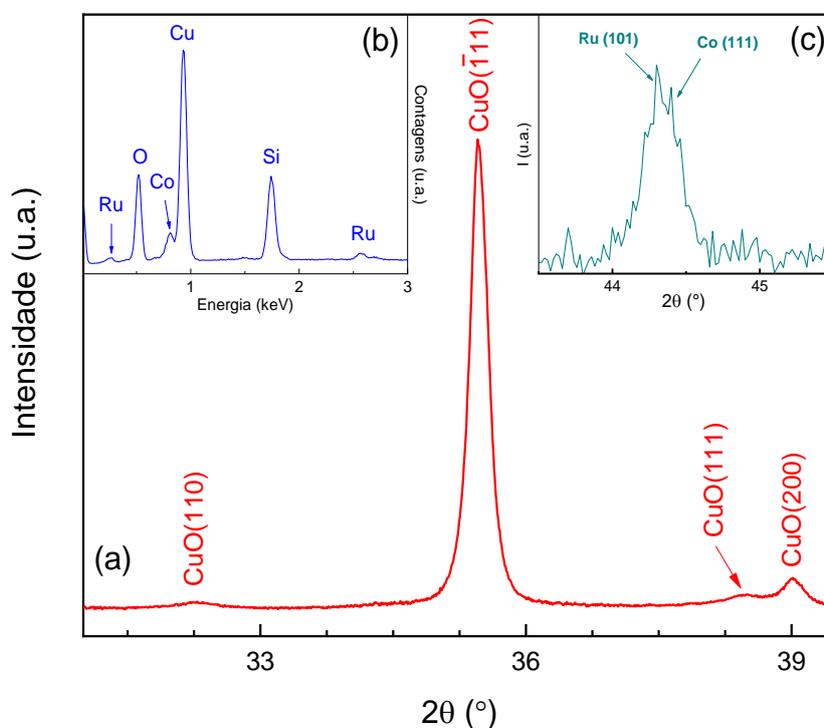


Figura 4.5. Propriedades estruturais do sistema CuO/Co. (a) Difratoograma do filme Si/Ru/CuO/Co/Ru. (b) Espectro de EDX do sistema. (c) GIXRD obtido com ângulo de incidência  $\omega = 0,2^\circ$ .

da estrutura de Co, observando-se exatamente os mesmos picos da figura 4.1a, pertencentes ao CuO. No entanto, o espectro de EDX (figura 4.5b) permitiu confirmar a presença de Co no sistema. É conhecido que a rede cristalina do Co em *bulk* é *hcp*; porém, filmes finos de Co podem ter rede cristalina tipo *fcc*. Para confirmar a cristalinidade do filme de Co depositado, foi obtido o espectro de difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD) mostrado na figura 4.5c, onde é possível observar picos pertencentes às primeiras camadas atômicas do CuO, assim como da camada protetora de Ru e do filme de Co, cujos picos representativos desses dois últimos em 44,3° e 44,35° ( Refs. [135] e [136], respectivamente) estão parcialmente superpostos, não sendo observado nenhum outro pico do Co. Portanto, esse resultado sugere que o filme de Co depositado tem estrutura *fcc*.

#### 4.2.1.2 Análise magnética

Com a finalidade de observar EB no filme Si/Ru/CuO/Co/Ru, foram feitas, no SQUID, medidas de magnetização em função da temperatura, de 240 a 5 K. Foi aplicado um campo magnético de 50 kOe, paralelo à superfície do filme, assegurando assim que, caso exista descolamento em campo da curva de

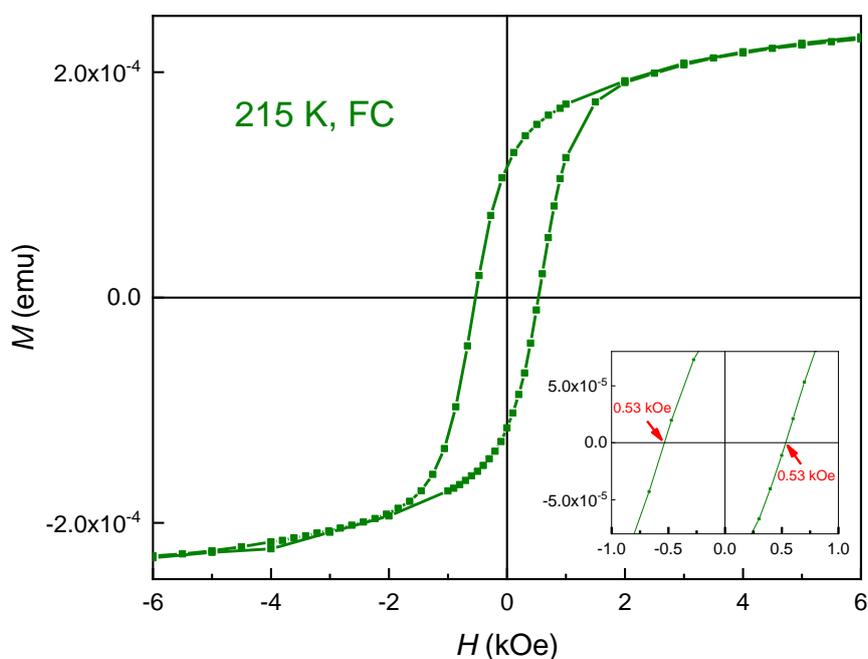


Figura 4.6. Medida de  $M \times H$  no filme Si/Ru/CuO/Co/Ru a 215 K. Um campo magnético de 50 kOe foi aplicado durante o esfriamento. O *inset* é uma ampliação na região do campo coercivo.

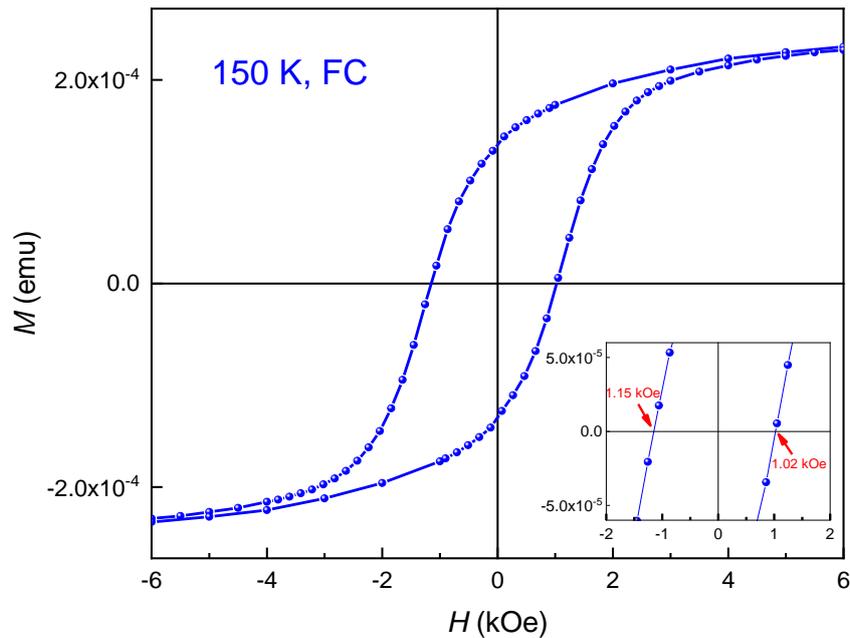


Figura 4.7. Medida de  $M \times H$  no filme Si/Ru/CuO/Co/Ru a 150 K. Um campo magnético de 50 kOe foi aplicado durante o esfriamento. O *inset* é uma ampliação na região do campo coercivo.

histerese magnética, este não seja devido a efeitos de *minor loops*. As medidas com campo magnético aplicado durante o esfriamento são denominadas FC (*field cooled*); caso contrário, quando o sistema esfria sem campo, será chamado de ZFC (*zero-field cooled*). Para evitar incertezas dos resultados devido ao efeito de treinamento, que é comum nos sistemas que apresentam EB, o procedimento FC foi repetido sempre antes da medida para uma determinada temperatura. Todas as curvas obtidas, após uma correção diamagnética, apresentaram a típica forma para os sistemas FM. Para uma melhor visualização, as curvas são apresentadas nas regiões de baixo campo.

Na figura 4.6 apresenta-se a curva obtida a 215 K, onde não se observa nenhum deslocamento ao longo do eixo do campo. Em geral, todas as curvas obtidas para o filme de CuO/Co a  $T \geq 200$  K após FC, são simétricas tanto ao longo do eixo  $H$  quanto do eixo  $M$ . Por outro lado, as curvas medidas a  $T < 200$  K após FC para a mesma amostra, apresentaram um deslocamento em campo característico de sistemas FM/AF com acoplamento de troca, ou seja, EB. Duas destas curvas são apresentadas nas figuras 4.7 e 4.8, para 150 K e 5 K, respectivamente. Observe que, para o sistema FC, a medida que se diminui a temperatura, o valor de  $H_c$  aumenta, sendo maior o acréscimo para  $H_{c1}$  (descida) que para  $H_{c2}$  (subida), nas diferentes temperaturas. Comparando a curva para

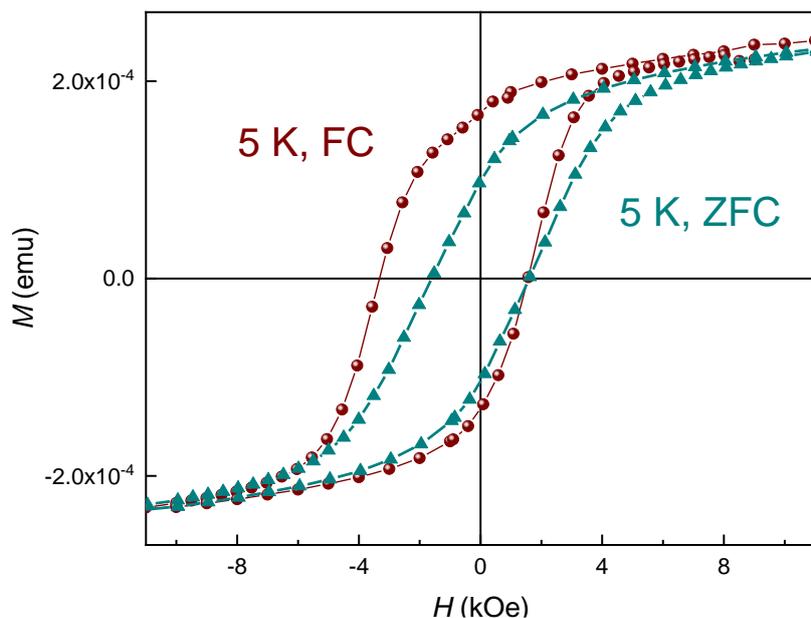


Figura 4.8. Medida de  $M \times H$  a 5 K com e sem campo (50 kOe) aplicado durante o esfriamento, do filme Si/Ru/CuO/Co/Ru.

5 K na figura 4.8 após FC, com outra curva obtida no sistema após ZFC, é possível observar que a aplicação do campo magnético enquanto o sistema é esfriado ativa o EB, pois não se observa nenhum deslocamento para a curva ZFC. Ainda nesta figura, é interessante observar que os ramos da descida são diferentes para FC e ZFC, enquanto os ramos de subida se encontram no mesmo ponto de  $H_{C2}$ . Isto pode sugerir que o EB envolve dois diferentes mecanismos micromagnéticos na interface AF/FM. Fazendo um estudo mais detalhado da relação do efeito de EB com a coercividade em função da temperatura, na configuração FC, foram calculados os valores de  $H_C$  e  $H_{EB}$ , usando as equações 1.7 e 1.8, das curvas obtidas da amostra CuO/Co para diferentes temperaturas. Estes resultados são apresentados na figura 4.9 onde observa-se que, quando aumenta a temperatura, tanto o  $H_{EB}$  como  $H_C$  diminuem, chegando a anular o  $H_{EB}$  para  $T \sim 200$  K (ou seja,  $T_B$  do CuO é  $\sim 200$  K). Esta temperatura é ligeiramente menor que  $T_{N1}$  do CuO, sugerindo que possa existir algum mecanismo que gera SNCs ou uma magnetização resultante na primeira camada atômica (que está em contato com o FM) do CuO na fase AF1. Com a aplicação de campos elétricos, espera-se que a faixa de  $T$  com  $H_{EB}$  não nulo se estenda até AF2, tal como será discutido mais adiante.

A figura 4.10 mostra  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , i.e., os valores do campo magnético para  $M = 0$  dos respectivos ramos de descida e subida das curvas de histerese em

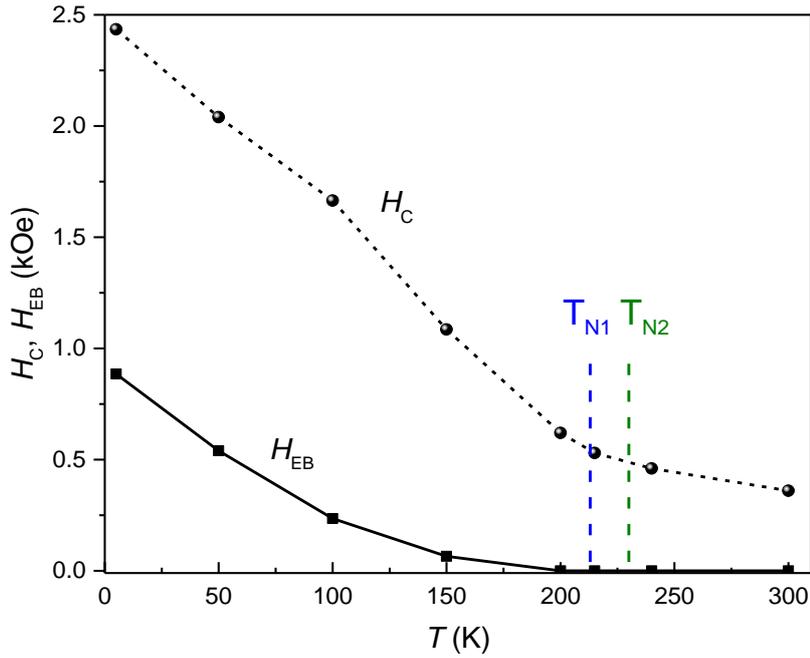


Figura 4.9.  $H_C$  e  $H_{EB}$  em função da temperatura para o filme Si/Ru/CuO/Co/Ru.

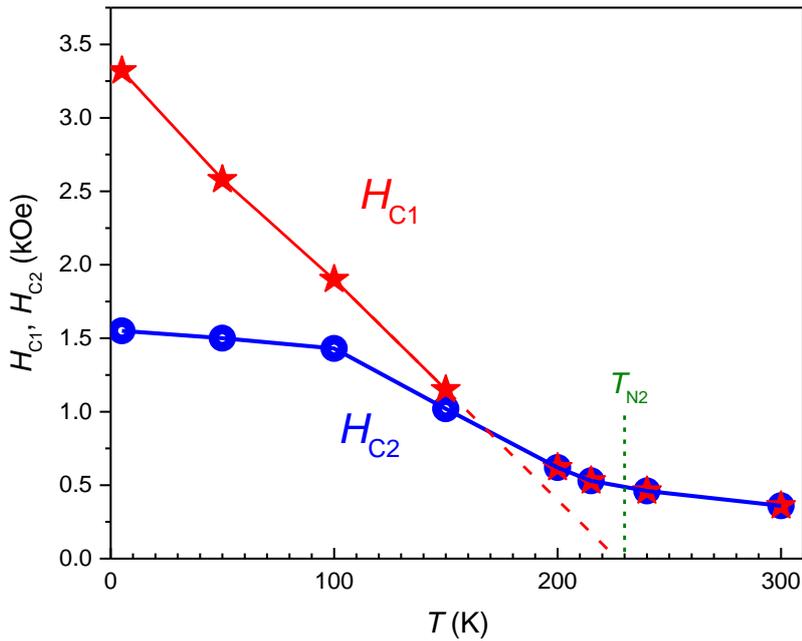


Figura 4.10.  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  em função da temperatura para o filme Si/Ru/CuO/Co/Ru.

função da temperatura. Observa-se que de 5 a 100 K,  $H_{C2}$  diminui lentamente; comparando com a figura 4.9, é possível concluir que, nesse intervalo de temperatura, as mudanças de  $H_C$  e  $H_{EB}$  são devidas ao mecanismo que envolve  $H_{C1}$ . Logo, no intervalo de 100 a 200 K, observa-se que ambas as  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  mudam significativamente, o qual sugere que neste intervalo de temperaturas, o

EB é governado pelos mecanismos que afetam  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ . Em seguida, para  $T > 200$  K,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  se tornam iguais resultando em  $H_{EB} = 0$ . Ainda na figura 4.10 é possível observar que a variação de  $H_{C1}$  com  $T$  obedece a uma tendência linear, a qual intercepta o eixo  $T$  em  $\approx T_{N2}$ . Este fato, junto com a variação de  $H_{C1}$  que predomina no  $H_{EB}$ , sugere que, no nosso sistema AF/FM, os mecanismos de reversão da magnetização responsáveis pelo efeito EB, são a nucleação e a propagação das paredes de domínio. Esta hipótese é baseada nos trabalhos de Portier *et al* [112] e Fitzsimmons *et al* [113], onde foi reportado que, ao menos em alguns sistemas com EB, a reversão da magnetização, partindo de um estado saturado para o estado saturado na direção oposta, depende da orientação do campo magnético aplicado durante o resfriamento do sistema para ativar o EB. Por outro lado, o mecanismo principal na subida é a rotação coerente da magnetização. Esta última hipótese é suportada pelo fato que o valor de  $H_{C2}$  é o mesmo para os sistemas após tanto FC quanto ZFC a 5 K na figura 4.8. Utilizando a equação 1.9 e a curva de histerese a 5 K após FC, foi estimado  $J_{CuO/Co} = 0,89$  erg/cm<sup>2</sup>.

Com o objetivo de detectar as transições de fase do CuO em  $T_{N1}$  e  $T_{N2}$  por meio de campos magnéticos, foram feitas medidas no SQUID na amostra CuO/Co com campo magnético de 50 kOe após FC, aplicado paralelo à superfície do filme; a curva obtida é apresentada na figura 4.11. Para observar as mencionadas transições, novamente foi obtida a derivada de 1ª ordem,

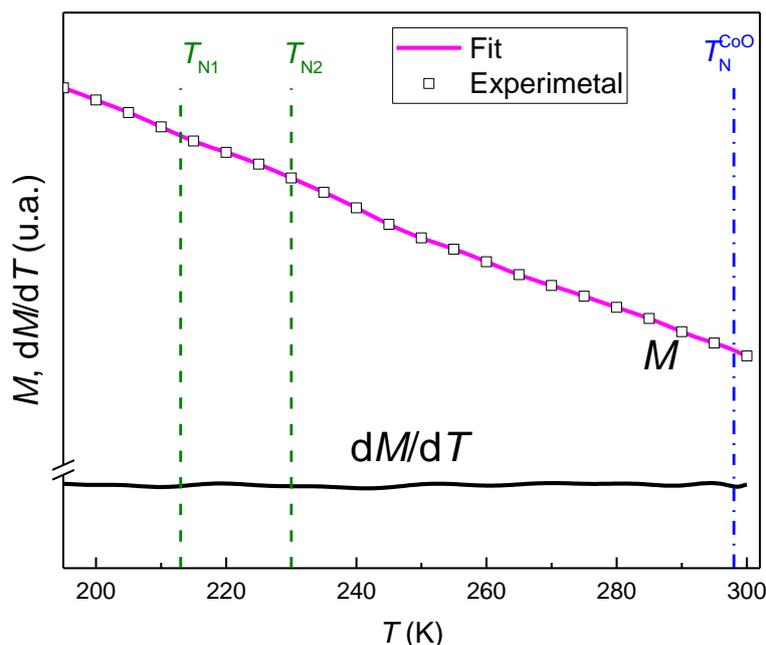


Figura 4.11. Curvas  $M \times T$  para o filme Si/Ru/CuO/Co/Ru.

$dM/dT$ , do ajuste numérico feito na curva experimental, seguindo o mesmo procedimento feito da figura 4.2. Neste caso não foi possível observar nenhuma variação significativa nesta derivada referente as transições do CuO, provavelmente devido ao forte sinal do filme de Co. Por outro lado, é sabido que partículas de Co oxidadas podem apresentar EB [114], ainda perto da temperatura ambiente, dado que a  $T_N$  do CoO é de 298 K. Para comprovar que o efeito de EB observado nos filmes de CuO/Co é devido ao CuO e não a uma oxidação do filme de Co (apesar de ter uma camada protetora de Ru), foram crescidos novos filmes sem camada protetora, neste caso de Si(100)/Co, com a mesma taxa de deposição utilizada para o Co.

Logo, foram feitas medidas de magnetização de 300 e 150 K, apresentadas na figura 4.12. Claramente observa-se nessa figura que as curvas são simétricas. Cabe destacar que medidas feitas uma semana depois das primeiras medidas (estas realizadas no mesmo dia da deposição de cada filme) deram os mesmos resultados. Com isto, podemos afirmar que o efeito EB observado se deve, efetivamente, ao CuO, pelas seguintes razões: (i) na figura 4.11 não foi observada nenhuma variação da  $M$  em torno de 300 K, o que poderia sugerir a presença de CoO; (ii) para que a  $T_B$  do CoO seja igual a, pelo menos, 200 K (perto da  $T_B$  do CuO), uma camada de pelo menos 4 nm de espessura [115] deveria estar presente sobre o filme de Co, mas, segundo o observado, mesmo deixando o filme de Si/Co exposto a oxidação natural, este não apresentou EB e, portanto, a oxidação do meio ambiente não consegue formar a espessura necessária para o CoO. Outros filmes FM crescidos sobre CuO também foram analisados; os resultados são apresentados a seguir.

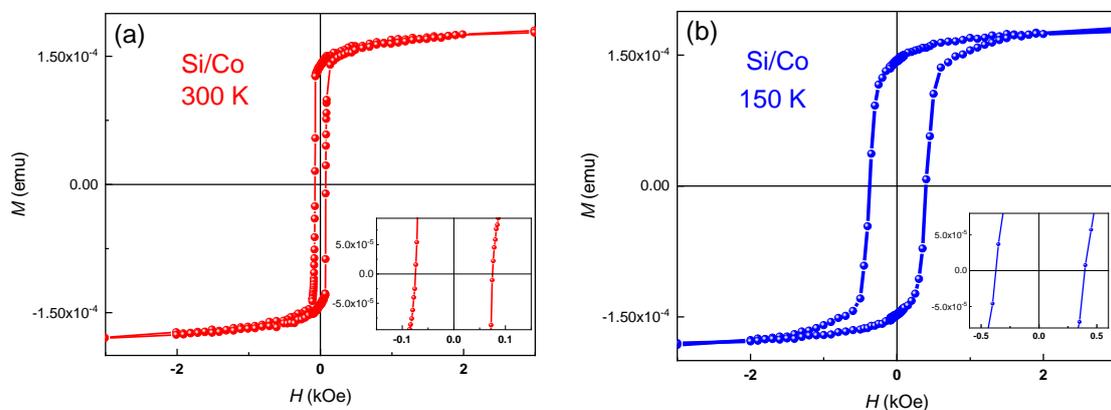


Figura 4.12. Curvas  $M \times H$  medidas para o filme Si/Co. (a) a temperatura ambiente e (b) a 150 K. O inset é uma ampliação da região de campos baixos.

## 4.2.2 Heteroestrutura Si/Ru/CuO/Ni/Ru

### 4.2.2.1 Análise magnética

Com a finalidade de observar EB no filme Si/Ru/CuO/Ni/Ru, foram feitas medidas de  $M \times H$  via SQUID em função de  $T$ , de 240 a 5 K. Foi aplicado um campo magnético de 50 kOe, paralelo à superfície do filme, para evitar efeitos de *minor loops*. Todos os cuidados e procedimentos na medida do filme de CuO/Co foram também tomados para estas medidas. Todas as curvas obtidas, após uma correção diamagnética, apresentaram a típica forma de sistemas FM. Para uma melhor visualização, as curvas são aqui apresentadas nas regiões de baixo campo.

Na figura 4.13 apresenta-se a curva obtida a 50 K. Apesar da baixa temperatura e medindo após FC, não há deslocamento ao longo do eixo  $H$ . Para estes novos filmes de CuO/Ni, somente foi observado o efeito de  $H_{EB}$  a 5 K quando a medida é feita após FC (figura 4.14). De maneira análoga à figura 4.8, a coercividade da curva a 5 K após ZFC é simétrica em ambos os ramos dos laços da histerese; porém, novamente se observa que ambos os ramos de descida das curvas FC e ZFC, para 5 K, são diferentes; entretanto, os ramos de subida das mesmas curvas à mesma temperatura praticamente se superpõem.

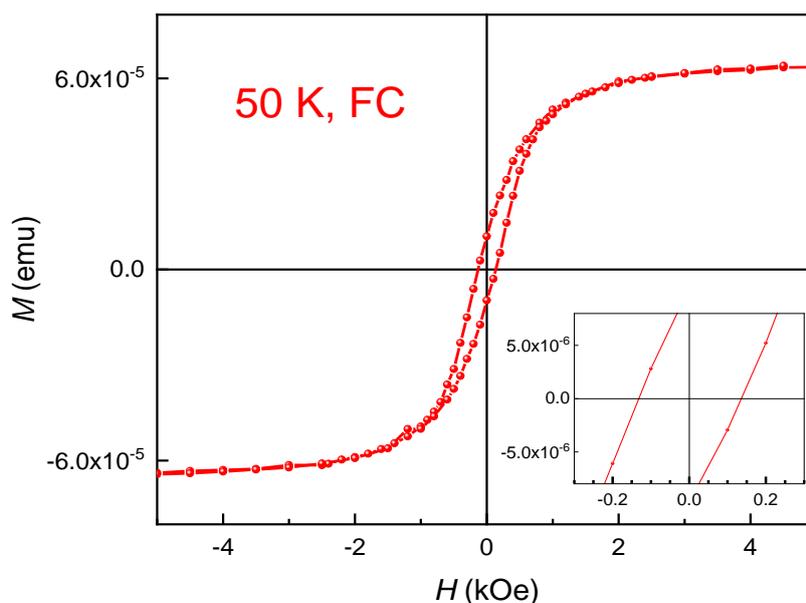


Figura 4.13. Medida de  $M \times H$  a 50 K com campo magnético aplicado durante o esfriamento, de 50 kOe, no filme Si/Ru/CuO/Ni/Ru. O *inset* é uma ampliação da região de campos baixos.

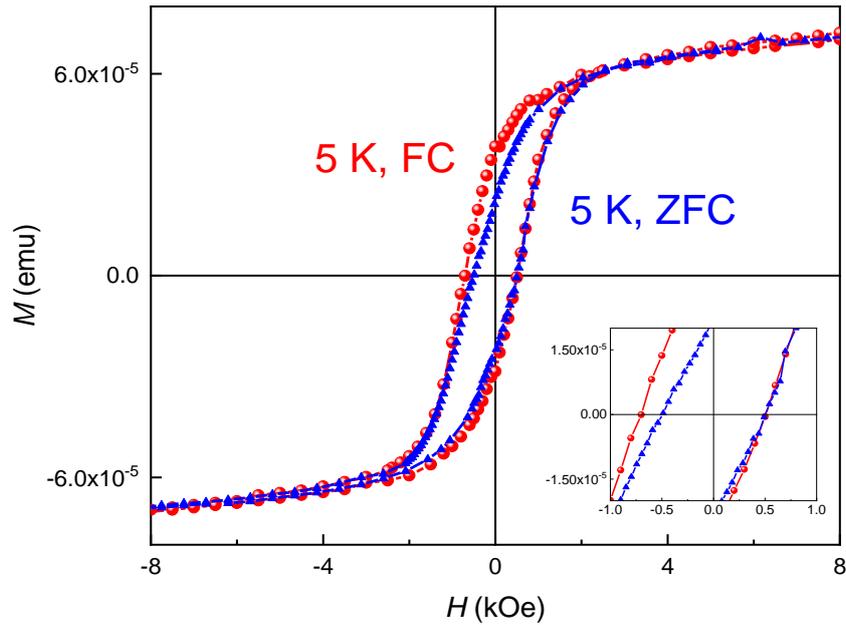


Figura 4.14. Medida de  $M \times H$  a 5 K do filme Si/Ru/CuO/Ni/Ru. O *inset* é uma ampliação na região de campos baixos.

Este resultado dá suporte a hipótese feita anteriormente para o filme CuO/Co, que, na descida, o EB envolve um mecanismo de nucleação e propagação das paredes de domínios FM, enquanto na subida prevalece a rotação coerente. Utilizando a equação 1.9 e a curva após FC para 5 K da figura 4.14, foi calculado um valor da energia de troca  $J_{\text{CuO/Ni}}$  de  $0,04 \text{ erg/cm}^2$ ; este valor baixo sugere que as interações de troca entre os *spins* interfaciais são mais fracas em comparação com as no filme CuO/Co. Por último, a manifestação do EB somente a 5 K sugere que o EB, em ambas as estruturas CuO/Co e CuO/Ni, é devido ao CuO e não à possível oxidação da camada FM (assim como o CoO, o NiO é AF em altas temperaturas) pois, se o EB fosse causado pelo CoO ou pelo NiO, cujas  $T_N^{\text{CoO}}$  e  $T_N^{\text{NiO}}$  (e, conseqüentemente, os respectivos  $T_B^{\text{CoO}}$  e  $T_B^{\text{NiO}}$ ) sejam maiores que o  $T_N^{\text{CuO}}$ , se esperaria que o filme de CuO/Ni apresentasse EB a temperaturas maiores que o CuO/Co; porém, os resultados mostram o contrário.

#### 4.2.3 Heteroestrutura Si/Ru/CuO/Fe/Ru

De maneira análoga aos filmes anteriores, com a finalidade de observar o efeito EB no filme Si/Ru/CuO/Fe/Ru, foram feitas medidas de  $M \times H$  via SQUID

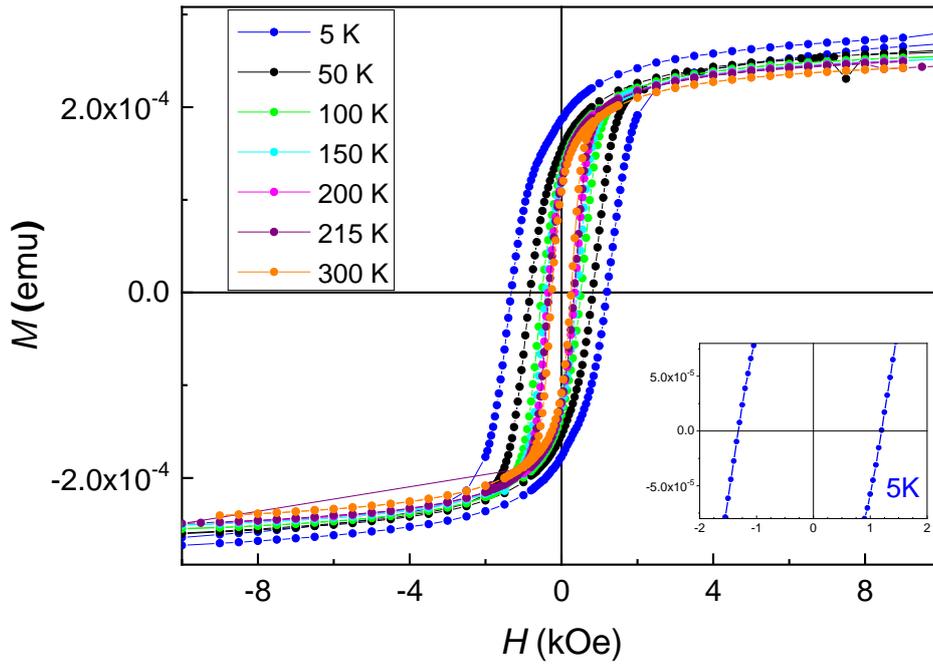


Figura 4.15. Medidas de  $M \times H$  para diferentes temperaturas, do filme de Si/Ru/CuO/Fe/Ru. O *inset* é uma ampliação da região de campos baixos a 5 K.

em função de  $T$ , de 215 a 5 K. Foi aplicado um campo magnético de 50 kOe após FC, paralelo à superfície do filme, para evitar efeitos de *minor loops*. Todos os cuidados e procedimentos na medida do filme de CuO/Co foram também tomados para estas medidas. Similarmente, todas as curvas obtidas, após uma correção diamagnética, apresentaram a típica forma de sistemas FM. Para uma melhor visualização, as curvas são apresentadas nas regiões de baixo campo.

A figura 4.15 apresenta as curvas obtidas para diferentes temperaturas. No

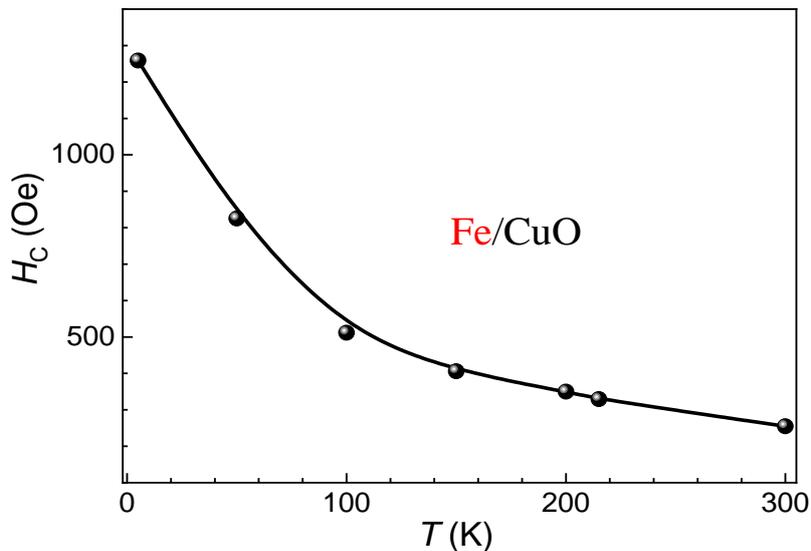


Figura 4.16.  $H_C \times T$  do filme Si/Ru/CuO/Fe/Ru.

*inset* da mesma figura, se observa uma ampliação da região de campos baixos para a curva a 5 K. Neste filme, não foi possível observar EB em nenhuma temperatura; porém, foi observado um incremento da coercividade à medida que a temperatura diminuía (figura 4.16) devido ao aumento da anisotropia magnética do Fe com a diminuição da temperatura.

Após análise dos diferentes filmes FM sobre o CuO, considera-se o filme CuO/Co como o sistema a ser utilizado no estudo do acoplamento ME, dado que foi o único sistema que apresentou EB perto de 200 K.

### 4.3 Filme PMNPT/CuO/Co

#### 4.3.1 Análise estrutural

No capítulo anterior foi mencionado que, para estudar o acoplamento ME, utilizaremos um novo sistema formado por um piezelétrico (PZ), PMN-PT, como substrato, um filme multiferróico, CuO, e um filme FM, o Co. Entretanto, primeiramente foi feito um estudo do crescimento do filme de CuO no PMN-PT, utilizando os mesmos parâmetros de deposição do filme Si/Ru/CuO/Ru por *sputtering*. Uma vez crescido o filme, para poder observar os planos do CuO, medidas de XRD foram feitas. Nas figuras 4.17 e 4.18 estão apresentados os

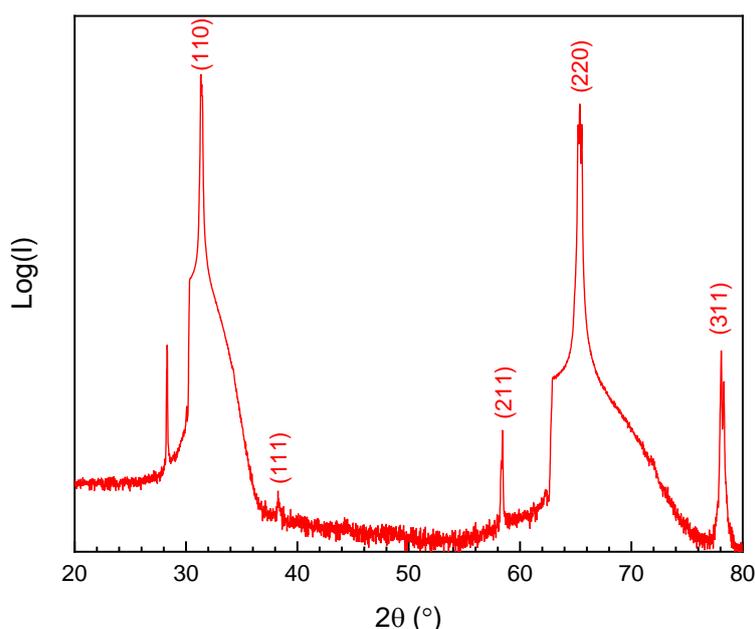


Figura 4.17. Difratograma do substrato monocristal PMN-PT.

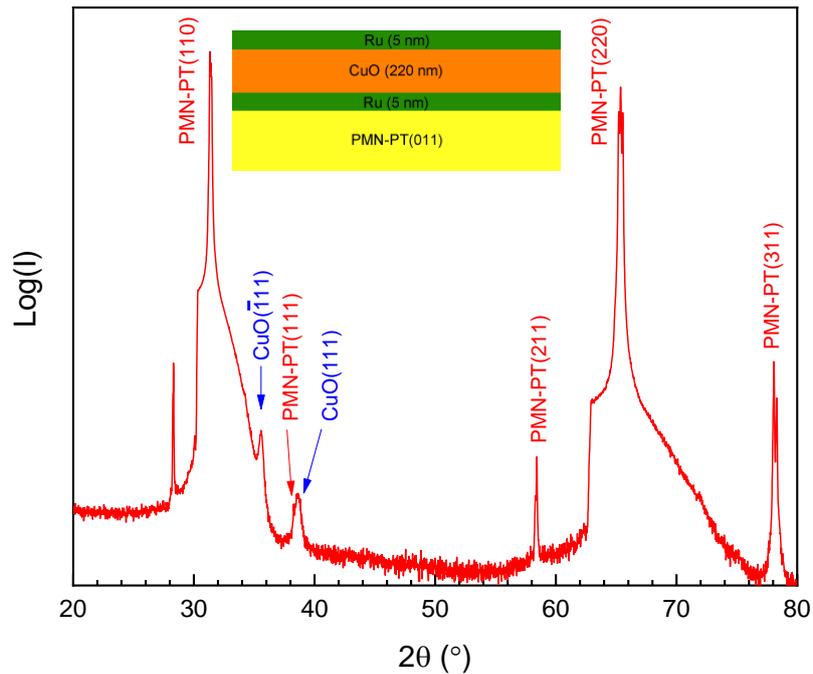


Figura 4.18. Difratoograma da heteroestrutura PMN-PT/Ru/CuO/Ru crescida à temperatura ambiente.

difratoogramas do PMN-PT antes e depois do crescimento dos filmes, respectivamente. O difratoograma da figura 4.17 mostra os picos pertencentes aos planos cristalográficos (110), (111), (220) e (311) nos ângulos 31,37°, 38,28°, 65,25° e 78,07°, respectivamente. De acordo ao reportado por Wu *et al* [116], esses picos pertencem à estrutura romboédrica do PMN-PT. É possível observar na figura 4.18 (com a intensidade em escala Log para melhorar a visualização) que o CuO cresceu preferencialmente nas direções perpendiculares aos planos  $(\bar{1}11)$  e (111), observados nos ângulos 35,60° e 38,69°, referentes à estrutura monoclinica. Com a finalidade de melhorar a cristalinidade do CuO, foi feito um tratamento térmico dentro da câmara do *sputtering* a 400 °C. As medidas de XRD da amostra tratada termicamente (figura 4.19), em comparação com o difratoograma da figura 4.18, mostra um leve deslocamento do pico do CuO  $(\bar{1}11)$  e um aumento da intensidade do pico (111) do PMN-PT, sem mudanças significativas nas intensidades dos picos do CuO (perceba que a escala Log da intensidade foi removida na figura 4.19). Segundo King *et al* [117], quando o valor de PT (Pb e Ti, ou simplesmente x na estequiometria do PMN-PT), está entre 0,30 e 0,35, a estrutura do PMN-PT se encontra perto do limite da fase morfotrópica, ou seja, há uma coexistência de fases cristalinas, entre elas a

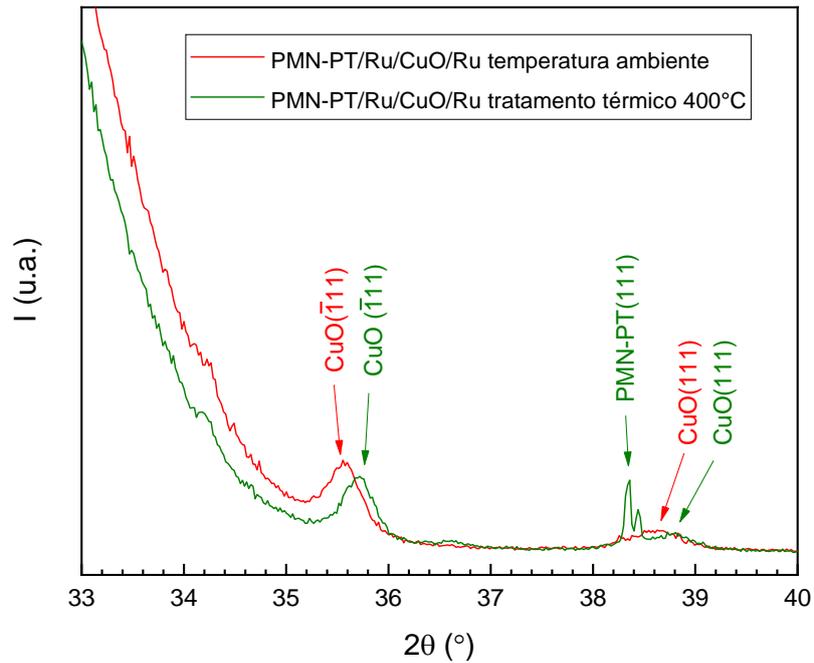


Figura 4.19. Difratogramas da amostra PMN-PT/Ru/CuO/Ru antes e depois do tratamento térmico.

tetragonal, ortorrômbica, monoclínica e romboédrica. Esta estrutura complexa e instável permite ao PMN-PT ter um elevado coeficiente piezoelétrico [116]. Desse jeito, mudanças de temperatura, pressão e aplicações de campos elétricos, fazem com que o PMN-PT tenha diferentes transições de fases cristalográficas. Essas transições se manifestam na forma dos picos dos

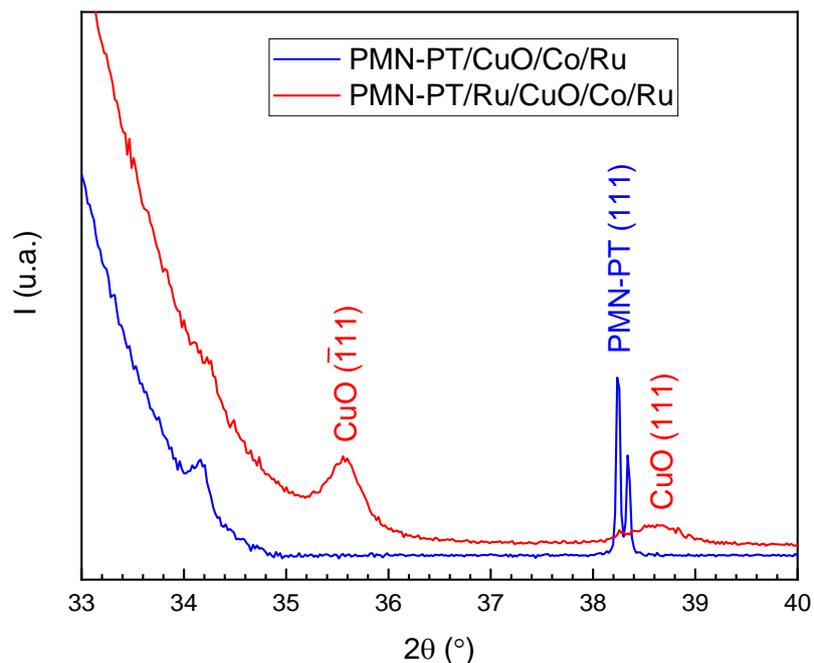


Figura 4.20. Difratogramas do sistema PMN-PT/CuO com e sem camada semente.

difratogramas obtidos por XRD, sendo a causa provável das mudanças observadas no sistema tratado termicamente. Portanto, dado que o crescimento do CuO sobre o Si foi à temperatura ambiente e considerando que mudanças de temperatura afetam a estrutura do PMN-PT, se optou pelo crescimento do filme PMN-PT/Ru/CuO/Ru a RT.

Dado que se deseja utilizar o acoplamento ME inverso via *strain* para deformar a rede cristalina do CuO, esse acoplamento poderia ser intenso se o CuO estiver em contato direto com o PZ. Para isso, foi depositado o filme PMN-PT/CuO, cujo difratograma é mostrado na figura 4.20 e comparado com o difratograma do filme com camada semente de Ru. Nessa figura, observa-se que o CuO crescido diretamente no PMN-PT não apresenta os seus picos característicos pertencentes aos planos  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$ , ou seja, não é possível crescer CuO em contato direto com o PMN-PT empregando os mesmos parâmetros de deposição utilizados ao longo desta tese, para o qual optou-se por manter a camada semente de Ru.

#### 4.3.2 Análise elétrica

Antes de utilizar o PMN-PT no estudo do acoplamento ME, é importante analisar suas propriedades dielétricas. Isto permitirá conhecer o valor da tensão elétrica necessária para reverter os domínios FE e atingir o máximo de *strain*, assim como entender o comportamento piezoelétrico em função da direção e magnitude do campo elétrico. Portanto, nesta seção, apresenta-se a análise elétrica do substrato PMN-PT. Para a aplicação de  $\mathbf{E}$  foram depositados filmes de Ta(100 nm) em ambas as faces do substrato, fazendo o papel de um capacitor de placas paralelas.

##### 4.3.2.1 Polarização elétrica

O ciclo de polarização em função do campo elétrico a RT do substrato PMN-PT é mostrado na figura 4.21. O valor máximo de tensão aplicado foi gradualmente aumentado no intervalo de  $\pm 50$  a  $\pm 400$  V, partindo desde o estado não polarizado. Observa-se que, até  $\pm 100$  V, a polarização elétrica

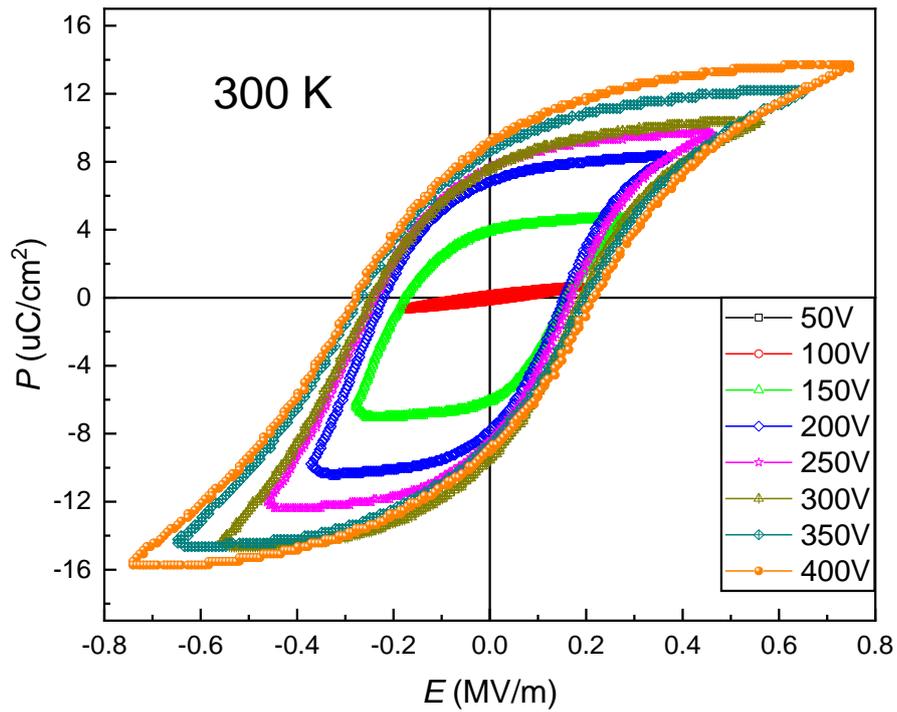


Figura 4.21. Ciclos de polarização elétrica em função do campo elétrico do PMN-PT medidos a RT.

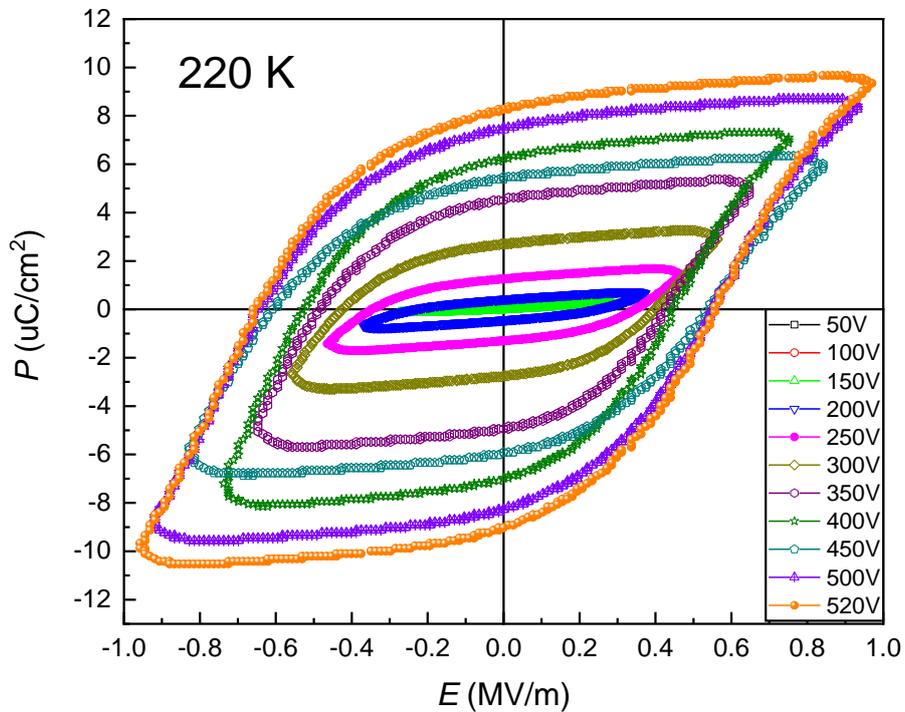


Figura 4.22. Ciclos de polarização elétrica em função do campo elétrico do PMN-PT medidos a 220 K.

apresenta um comportamento linear devido à rotação reversível dos dipolos elétricos com o campo elétrico externo. Para magnitudes maiores a 100 V, começa a formação de domínios FE, a qual chega a ser máxima quando  $E$  é 0.8 MV/m (400 V). Considerando esta última curva (em laranja), se obtiveram os valores de  $E_c = 0,25$  MV/m,  $P_r = 9,11$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $P_s = 14,7$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . O valor de  $E_c$  coincide com o reportado por Wu [116], não obstante, os valores de  $P_r$  e  $P_s$  são menores. Ainda, observa-se uma assimetria em cada uma das curvas para diferentes tensões. Uma das possíveis causas disso pode ser o acúmulo de carga na interface eletrodo/substrato, o qual atenua a força do campo elétrico diminuindo a polarização elétrica; como o acúmulo de cargas pode ser diferente nas interfaces do substrato/eletrodo, cada direção do campo elétrico pode dar valores diferentes de  $P$ .

Com o intuito de aplicar o campo elétrico *in-situ* para o estudo do acoplamento ME, foram obtidas as curvas de  $P \times E$  em baixa temperatura (220 K) num substrato virgem de PMN-PT, as quais são mostradas na figura 4.22. Observa-se que, para valores baixos de  $E$ , há novamente um comportamento linear; entretanto, o valor mínimo de tensão para a formação de domínios FE aumentou para 225 V (0,45 MV/m). Como a área dentro da curva de histerese está associada à energia necessária para orientar a polarização dos domínios FE na direção do campo elétrico, é esperado, que a baixas temperaturas, a mobilidade dos domínios FE seja menor, precisando-se de maior energia para sua reorientação, fato que é observado em todas as curvas da figura 4.22 comparadas com as da figura 4.21 para os mesmos valores de  $E$  (as histereses apresentam maiores áreas a baixa  $T$ ). No mesmo sentido, com um máximo de  $E$  de  $\sim 0,98$  MV/m, não foi possível saturar a amostra. Considerando esta última curva para  $E$  máximo, se obtiveram os valores de  $E_c = 0,6$  MV/m,  $P_r = 8,7$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $P_s = 9,9$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Esses valores são menores que os obtidos à temperatura ambiente; a causa disso pode estar relacionada à forma da curva quase quadrada a baixa  $T$  e elíptica à temperatura ambiente. Especificamente, tratando-se do mesmo PZ e eletrodos em ambas as curvas, as diferenças nas formas das curvas podem ser atribuídas a efeitos de *strain* nas interfaces, o qual influencia na qualidade estrutural do PMN-PT; assim, uma maior polarização é obtida para um alto *strain*. Além disso, o aumento da densidade de defeitos no PZ pode também mudar a forma da histerese pela

inibição da reversão dos domínios FE, diminuindo assim os valores de  $P_r$  e  $P_s$  [118]. Ainda, o tipo de material utilizado como eletrodo pode também influenciar na forma da histerese FE. Considerando o descrito, como perspectiva sugere-se fazer um estudo de capacitância em função de campo elétrico, para verificar a assimetria a diferentes temperaturas e observar se ela é devida aos eletrodos. Contudo, das curvas das figuras 4.21 e 4.22 se conclui que é necessária uma tensão mínima de  $\sim 150$  V para poder inverter os domínios FE e um tensão de  $\sim 500$  V para conseguir a maior inversão possível desses domínios (sem atingir o limite da rigidez dielétrica próxima a 600 V).

#### 4.3.2.2 Permissividade elétrica

As medidas da constante dielétrica do PMN-PT em função da temperatura e da frequência foram feitas no seu estado não polarizado (ao menos que se especifique o contrário). Na figura 4.23 apresentam-se as curvas da parte real e imaginária da permissividade do PMN-PT em função da temperatura. Da parte real (figura 4.23a) observa-se, para uma frequência fixa, um aumento da permissividade com  $T$ , desde  $\sim 1000$  a 150 K até um máximo de  $\sim 2500$  a RT, seguindo uma tendência polinomial de terceira ordem. Considerando que um material dielétrico é facilmente polarizável se sua constante elétrica é alta (o qual resulta numa máxima polarização elétrica) [119], a tendência observada na figura 4.23a pode ser originada pela mudança das moléculas dipolares como resposta à excitação da frequência (ou seja, mudando sua rotação, sua orientação ou sua posição) dentro da rede cristalina, favorecendo a polarização

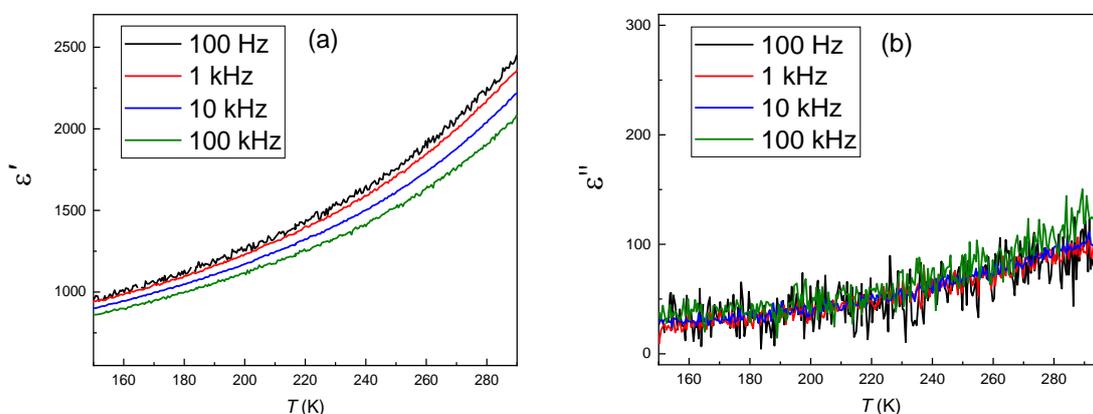


Figura 4.23. Permissividade em função da temperatura do PMN-PT. (a) parte real, (b) parte imaginária.

elétrica e, portanto, o aumento da constante dielétrica com  $T$ . Ainda nessa figura, para uma determinada temperatura, observa-se também a presença de dispersão dos valores da constante elétrica em função da frequência; essa dispersão muda também em função de  $T$ , sendo mais acentuada quando  $T$  aumenta. Essa dispersão é característica de materiais relaxores [120,121], a qual pode ser causada pela rede do PMN-PT [122], e acentuada a maiores temperaturas devido à instabilidade da rede romboédrica quando encontra-se próxima de uma temperatura de transição de fase [11], assim como pela presença simultânea das fases tetragonal e monoclinica (de acordo com o diagrama de fase das Refs. [119,121]) quando a fração molar de PT ( $x = 32\%$ ) que está perto do limite da fase morfotrópica ( $x = 40\%$ ), o qual gera comportamentos dielétricos anômalos.

A figura 4.23b corresponde à parte imaginária da permissividade do PMN-PT, que representa a perda de energia em termos de campo elétrico. Todas as curvas observadas nessa figura apresentam um aumento da perda dielétrica com o aumento de  $T$ , porém, em comparação com a parte real, a parte imaginária é independente da frequência. É possível que o comportamento das curvas observadas seja causado pelo distúrbio nos dipolos elétricos no PMN-PT, os quais são mais intensos à medida que  $T$  aumenta, gerando uma resistência ao fluxo de campo elétrico pertencente ao sinal da frequência.

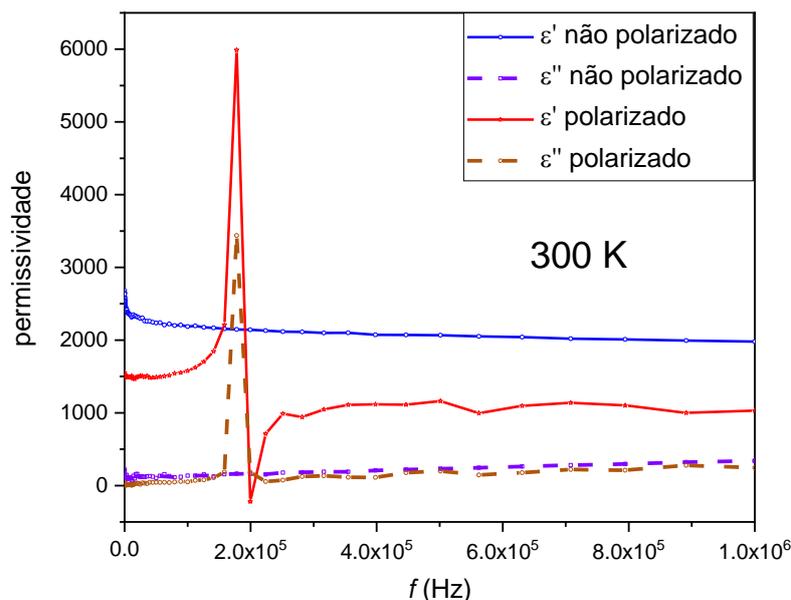


Figura 4.24. Permissividade em função da frequência do PMN-PT. As linhas sólidas representam a parte real e as linhas pontilhadas a parte imaginária da permissividade em estados não polarizado e polarizado.

Num PZ ideal, a parte imaginária não existe. Analogamente, quando um campo elétrico intenso é aplicado, os dipolos elétricos são menos susceptíveis as mudanças de  $T$ , fazendo com que a parte imaginária fique mais próxima de zero, tal como é observado na figura 4.24, onde o PMN-PT foi polarizado em 400 V por 30 min a RT. Nessa figura, onde é feita a comparação da permissividade do PMN-PT no estado polarizado com o não polarizado a RT, observa-se, na parte real do estado polarizado, um pico que atinge o valor de  $\sim 6000$  na frequência perto de 200 kHz. Esta é a frequência de ressonância. Igualmente, a parte imaginária também apresenta um incremento perto da frequência de ressonância e se mantém próxima a zero para todas as demais frequências, mostrando que o PMN-PT utilizado tem ótimas características de isolante e ferroelétrico. Utilizar um PZ na sua frequência de ressonância [123], assim como utilizar materiais FE e FM com altos coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos [124], pode gerar acoplamentos ME intensos.

#### 4.3.2.3 Piezoelectricidade

As propriedades piezoelétricas do PMN-PT foram analisadas em função do campo elétrico a RT. Com o objetivo de obter o maior *strain* possível, gerando uma grande deformação da rede do CuO posteriormente, foi analisado o *strain* em cada uma das componentes  $X$  e  $Y$  do plano superficial do substrato (as quais, segundo a Ref. [116], são paralelas as direções  $[100]$  e  $[01\bar{1}]$ , respetivamente), aplicando  $\mathbf{E}$  paralelo à direção  $[011]$  (eixo  $Z$ ).

Nas figuras 4.25 e 4.26 estão apresentadas as curvas do comportamento PZ do PMN-PT após ter sido feito o *pooling* com  $+E$  e  $-E$ , respectivamente, e nessa ordem. Para o *pooling* negativo, foi acrescentado o tempo de 60 min porque a amostra se encontrava num estado polarizado, ou seja, inicialmente foi polarizado positivamente por 30 min. Para cada direção de  $\mathbf{E}$ , foi medido o *strain* começando de 0 V com direção positiva e logo negativa (ciclo PN) até voltar ao ponto inicial. A seguir, a direção da medida foi invertida (ciclo NP). Nas figuras 4.25 e 4.26 é possível observar que o *strain* da componente  $X$ , polarizado positivamente ou negativamente, não apresenta mudanças significativas em função de  $E$ . Ainda, é possível observar dois picos de baixa intensidade perto do

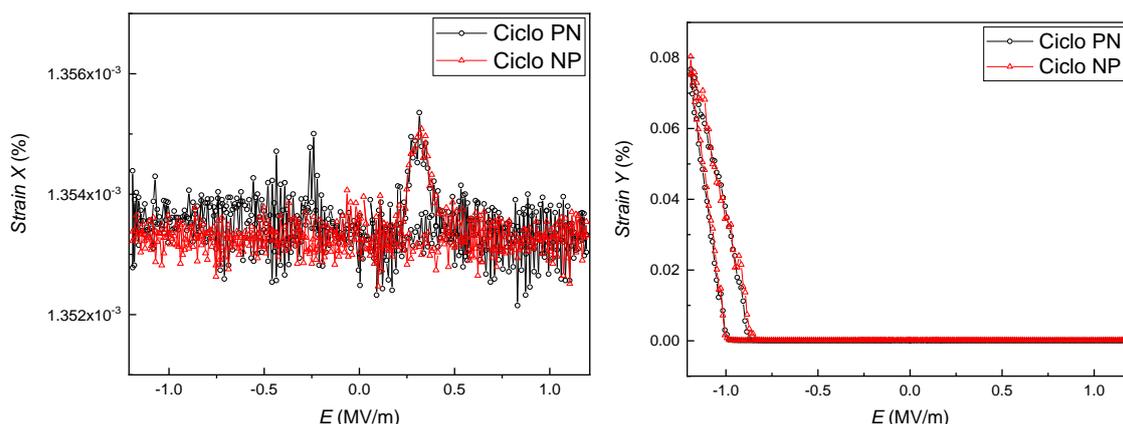


Figura 4.25. *Strain* x *E* do PMN-PT polarizado positivamente. À esquerda, *strain* na componente X; à direita, *strain* na componente Y.

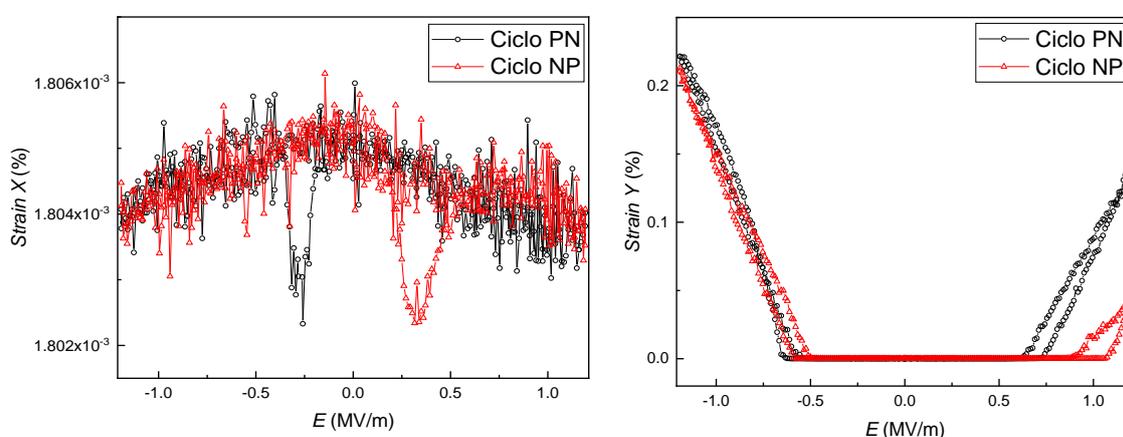


Figura 4.26. *Strain* x *E* do PMN-PT polarizado negativamente. À esquerda, *strain* na componente X; à direita, *strain* na componente Y.

valor da coercividade (ver figura 4.21), os quais são crescentes (decrecentes) quando polarizado positivamente (negativamente). Ambos os picos são assimétricos, apresentando a maior intensidade de acordo à direção do *pooling*; entretanto, também mostra uma dependência com a direção do ciclo de varredura (os picos são visualizados sempre na “ida”). Com respeito à componente Y, claramente observa-se um crescimento do *strain* perto do valor do campo elétrico de saturação, o qual é sempre positivo independentemente da direção do *pooling*. Ainda, existe uma diferença no valor máximo de *strain* atingido de acordo à direção do *pooling*, apresentando valores de ~0,08% e ~0,2% quando polarizado positivamente e negativamente, respetivamente. Valores similares foram reportados nas Refs. [2] e [125] para o PMN-PT. Explicar a origem do comportamento do *strain* observado demandaria uma análise cautelosa por XRD com aplicação de **E** *in-situ*, o qual vai além dos objetivos

deste trabalho. Entretanto, Wu *et al* [116] sugeriram que os picos observados podem ser causados pela rotação do vetor de polarização quando a rede predominante é a romboédrica. Segundo estes autores, após polarizar o PMN-PT na direção [011], **P** encontra-se fora do plano e com direção para um dos cantos da rede romboédrica. Quando **E** é aplicado na direção do *pooling* aumentando a polarização no eixo Z, **P** começa a rotacionar e sua projeção no plano XY determina o *strain* das suas componentes. Quando **E** é invertido, a rotação de **P** tende a deixar esse vetor no plano até atingir a saturação na direção invertida, onde **P** fica novamente fora do plano. Considerando o explícito, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que após *pooling* positivo, através do ciclo PN, a aplicação de **E** na direção positiva faz com que a rotação de **P** se aproxime primeiramente ao eixo X para logo ficar paralelo ao eixo Z. Quando **E** é invertido, **P** não volta pelo mesmo caminho pois não mostra nenhuma projeção em XY; aplicando **E** na direção negativa até atingir a saturação, **P** encontra-se próximo a Y, gerando um elevado *strain* nessa componente. O comportamento é similar para o ciclo NP (ou seja, primeiro aproxima-se a Y). Para o *pooling* negativo, o comportamento é diferente, dado que no ciclo PN na direção positiva, não se observa nenhuma projeção em X, sendo observada somente na direção contrária para ambos os ciclos PN e NP. Na componente Y, novamente é observado um alto *strain* perto da saturação, porém agora ambas as direções de **E** apresentam projeções em Y, sendo o *strain* na saturação negativa a mais estável. Esse comportamento observado no *pooling* negativo é similar ao comportamento esperado para o PMN-PT (veja figura 1.4b); a assimetria observada pode ser devida ao efeito *clamping* dos eletrodos de Ta crescidos no PMN-PT, assim como ao espalhamento não uniforme da cola utilizada para fixar o sensor, indicando que esta técnica não seja muito apropriada para estudar a origem da piezoelectricidade.

Contudo, dos resultados obtidos é possível dizer que um máximo *strain* pode ser obtido aplicando campos elétricos perto da polarização de saturação, e que a intensidade do *strain* depende da direção do *pooling* feito no PMN-PT. Finalmente, na medida do acoplamento ME, para obter alguma mudança observável das propriedades magnéticas por campos elétricos, é necessário garantir que o eixo Y do PMN-PT fique paralelo à direção de **H** e que o *pooling* no PMN-PT seja feito na direção negativa de **E**.

## 4.4 Filme magnetoelétrico

### 4.4.1 Análise estrutural

Caracterizadas as propriedades elétricas do PMN-PT, foi produzida a heteroestrutura Ta/PMN-PT/Ta/Ru/CuO/Co/Ru/Ta para o estudo do acoplamento ME (esta estrutura será chamada adiante de filme ME). Na figura 4.27 apresenta-se a medida de XRD da nova amostra, comparando-a com as amostras crescidas anteriormente (ver figuras 4.5 e 4.20). Também foi depositado um filme ME sobre Si para uma melhor visualização dos picos dos eletrodos.

Primeiramente, comparando o filme Ru/CuO/Co/Ru crescido sobre Si com o crescido sobre PMN-PT, observa-se um deslocamento à direita de  $\sim 0,1^\circ$  do plano texturizado do CuO ( $35,5^\circ$ ), o qual é comum de apresentar-se em filmes devido ao *strain* induzido durante a deposição, gerado pela diferença dos parâmetros de rede dos substratos com o filme depositado (fenômeno conhecido como *lattice mismatch*). Especificamente, o deslocamento à direita em ângulo  $2\theta$  envolve uma diminuição da distância interplanar (segundo a Lei de Bragg), o qual indica que o PMN-PT está comprimindo o Ru no plano XY e isto atinge o CuO, mostrando que o CuO acompanha as deformações da camada semente. Por

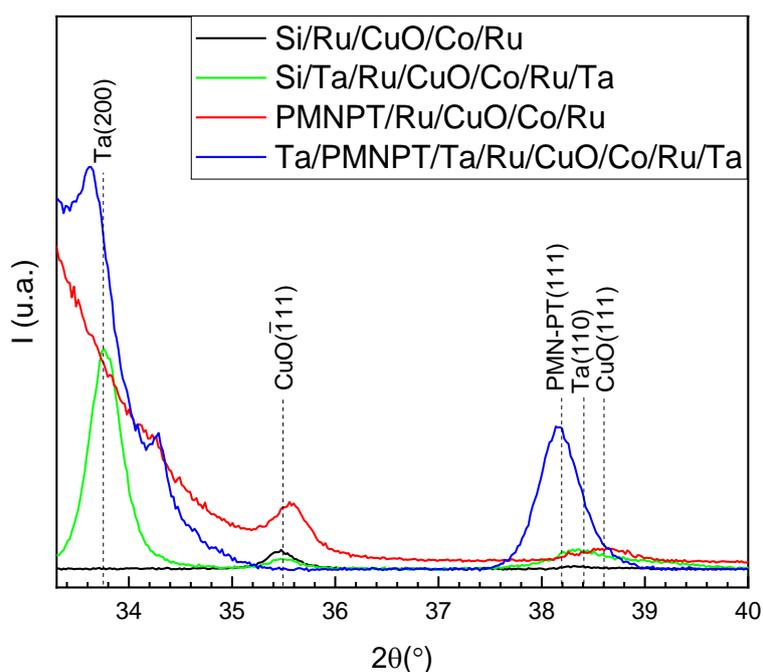


Figura 4.27. Difratograma do filme Ta/PMN-PT/Ta/Ru/CuO/Co/Ru/Ta. As linhas pontilhadas representam as posições dos planos cristalinos dos filmes envolvidos.

outro lado, os picos do CuO pertencentes aos planos (111) e (200) são menos visíveis que na figura 4.5 devido à superposição do pico (111) do PMN-PT, o que resulta num pico (em 38,6°) com maior largura (FWHM = 1,32°).

Quando o crescimento do filme Ru/CuO/Co/Ru é feito sobre PMN-PT/Ta, o pico do CuO em 35,5° desaparece, porém, o pico em 38,6° ganha intensidade. A comparação deste último pico do filme ME com o obtido no filme PMN-PT/Ru/CuO/Co/Ru sugere que o ganho em intensidade é devido ao Ta. Entretanto, ao observar os picos de Ta do filme ME crescido sobre Si, nos ângulos 33,6° e 38,4° pertencentes aos planos (200)- $\beta$  e (110)- $\alpha$  [126], respectivamente, se visualiza claramente que o Ta cresce predominantemente em (200), sendo o outro pico 92% menor em intensidade. Sendo assim, considerando que o PMN-PT somente influencia na largura do pico em 38,6° do CuO, e que o plano predominante do Ta é (200), é possível dizer que o CuO texturizou na direção [111]. Além disso, também é possível observar que pela aproximação dos picos do Ta(110), CuO(111) e PMN-PT(111) novamente se superpõem, aumentando a largura do pico 38,6° de 1,42°. Também se observa no filme ME um deslocamento à esquerda dos picos do Ta e do CuO, provavelmente pela influência do *strain* do PMN-PT sobre o Ta na deposição, dado que o pico do plano (111) do PMN-PT não está deslocado.

*A priori*, a nova texturização obtida do CuO em (111) parece contradizer a sequência seguida neste trabalho, dado que a deposição do CuO, discutida na seção 3.5, foi baseada em orientar o crescimento dele na direção  $[\bar{1}11]$ , resultando na obtenção de EB com  $T < 200$  K (veja seção 4.2.1.2). Entretanto, um dos requerimentos para obter EB é ter um filme AF texturizado [52]. Certamente, esforços foram feitos para manter a texturização inicial do CuO, mudando o material do eletrodo para Pt, o qual apresentou uma baixa texturização do plano CuO( $\bar{1}11$ ) (similar à amostra com Ru de 15 nm, figura 3.12f), não mostrado na tese, também foi usado Au como eletrodo, que apresentou problemas de aderência no substrato PMN-PT. Portanto, optou-se por manter a estrutura do filme ME para o estudo do acoplamento ME, considerando que, a observação do EB no filme ME, confirmaria a nova texturização do CuO.

#### 4.4.2 Análise magnético

A seguir foi analisado o comportamento magnético do filme ME. Previamente, foi medida a magnetização do substrato de PMN-PT, a qual exibiu um comportamento diamagnético (curva não mostrada). A figura 4.28 apresenta a curva de magnetização em função de  $H$  aplicado paralelo ao plano superficial do filme ME a RT, com o PMN-PT no seu estado não polarizado, após ter sido removida a contribuição diamagnética do substrato e normalizada pelo valor da magnetização de saturação. Nessa figura também é feita a comparação com o filme ME crescido sobre Si, já que as dimensões dos eletrodos (100 nm cada) poderiam influenciar nas propriedades magnéticas através de campos desmagnetizantes. Como observa-se nessa figura, o sinal obtido para o filme ME é o mesmo daquele crescido sobre PMN-PT assim como sobre Si, e ainda o mesmo para o filme sem Ta. Isto demonstra que o sinal magnético do filme de Co prevalece em todas as heteroestruturas, apesar da sua baixa espessura.

Este sinal tem forma quase retangular, o que significa que o Co apresenta anisotropia ao longo do eixo do campo magnético aplicado. Certamente, em comparação com a curva obtida na figura 4.12a, o valor do campo coercivo

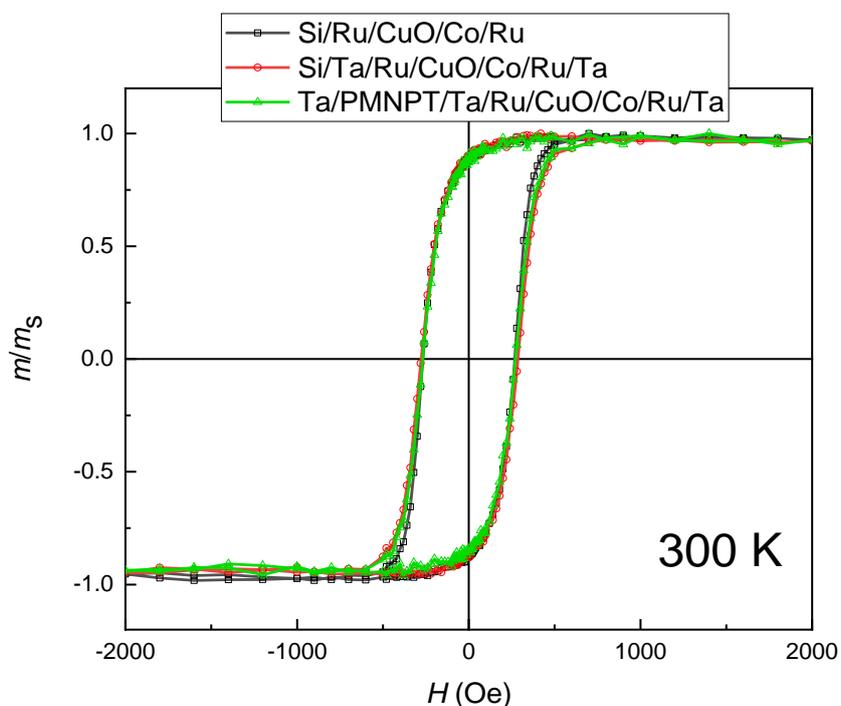


Figura 4.28. Curva de  $M \times H$  do CuO crescido no PMN-PT não polarizado é a comparação com o CuO crescido em Si.

aumenta, resultado esperado em multicamadas devido à contribuição dos filmes envolvidos, que inicialmente apresentam dipolos magnéticos orientados em direções aleatórias, demandando maior energia para orientá-los com  $\mathbf{H}$ . Entretanto, a semelhança em coercividade entre as curvas obtidas com e sem Ta é devida à natureza paramagnética do Ta. Com este resultado é possível garantir que qualquer mudança na histerese pela aplicação de campo elétrico e estará diretamente relacionada com o filme de Co e/ou suas interfaces.

#### 4.4.3 Análise magnetoelétrica

Finalmente, a análise ME foi realizada. Para isto, foi aplicado o campo elétrico diretamente no substrato do filme ME, na direção  $[011]$  do PMN-PT, *in-situ* e *ex-situ* ao sistema do VSM, com o plano superficial da amostra e com o eixo Y sempre paralelos ao campo magnético (este será o ângulo  $0^\circ$ ). Começando com as medidas *ex-situ*, primeiro foi feito o *pooling* por 30 min (com uma fonte DC) com  $E$  de 1 MV/m ( $\sim 500$  V) na direção de maior *strain* (como discutido na seção 4.3.2.3, esta seria a negativa, ou seja, começa no eletrodo

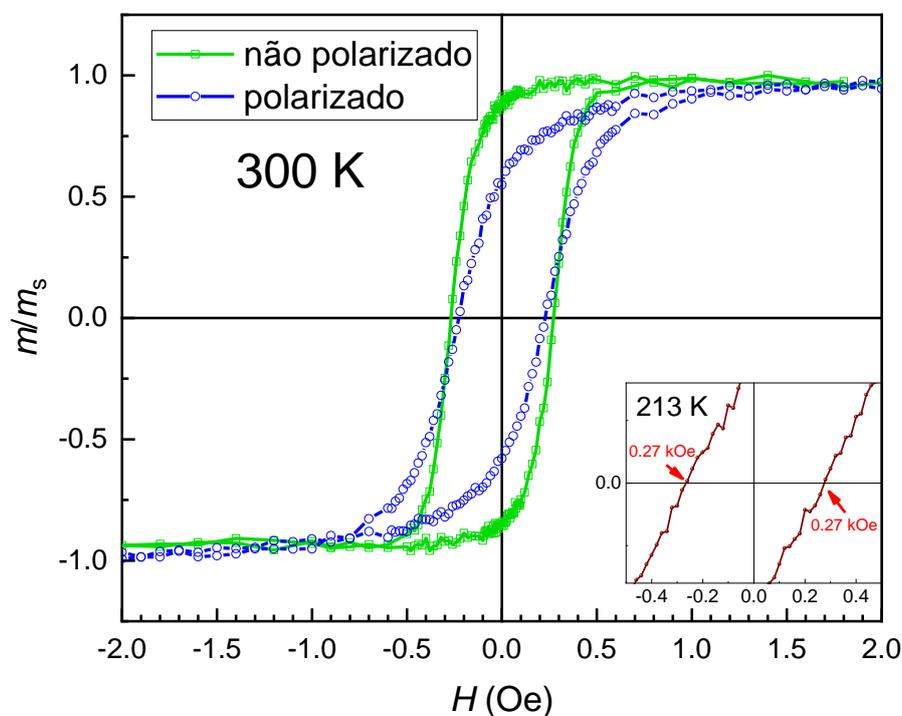


Figura 4.29. Curva de  $M \times H$  do filme ME com PMN-PT polarizado ( $\mathbf{H} \parallel$  à direção  $[011]$  do PMN-PT). Junto é feita a comparação com o filme ME antes do *pooling* a 300 e 213 K (esta última somente a ampliação da coercividade no *inset*).

entre o PMN-PT e o Ru, terminando no eletrodo embaixo do substrato). Após *pooling*, a amostra é colocada no VSM.

A figura 4.29 apresenta o comportamento magnético do filme ME no seu estado polarizado. Claramente, observa-se mudanças na curva de histerese, com valores de  $M_r$  e  $H_c$  menores que os obtidos no estado não polarizado. Também se observa a mudança na inclinação da curva, ficando mais deitada no estado polarizado. Essas mudanças sugerem que o *strain* do PMN-PT afastou a orientação de  $\mathbf{M}$  do Co para longe da direção  $[01\bar{1}]$  do PMN-PT, demonstrando o acoplamento ME via *strain* inverso nesta heteroestrutura. Zhou *et al* [125] mostraram que os efeitos do acoplamento ME via *strain* são observáveis independentemente do eixo de magnetização do Co. Portanto, dado que é necessário manter o eixo de máximo *strain* paralelo a  $\mathbf{H}$ , optou-se por aplicá-lo na direção  $[01\bar{1}]$  do PMN-PT. Também é observado na figura 4.29 que ambas curvas de histerese obtidas a RT são simétricas em  $H$ , pelo qual conclui-se que, apesar do *strain* do PMN-PT ter afetado o filme Co e certamente o filme de CuO, este *strain* não foi suficiente para estender a fase AF a RT. Ainda na figura 4.29 se apresenta, no quadro inserido, a coercividade da curva de histerese obtida a 213 K do filme ME não polarizado e esfriado FC em 20 kOe, o que mostra que o CuO no filme ME não polarizado mantém suas fases AF1 e AF2 inalteradas.

Figura 4.30 apresenta o comportamento magnético do filme ME polarizado em função da temperatura. Características similares as observadas anteriormente nas figuras 4.6 e 4.7, com crescimento da coercividade para baixa  $T$ , são obtidas novamente devido ao aumento da anisotropia do Co quando  $T$  diminui. O *inset* da figura 4.30 mostra a região de baixos campos da curva de histerese a 213 K. Claramente, o filme ME polarizado apresenta EB, com  $|H_{EB}| \approx 50$  Oe. Para esclarecer se o EB obtido é consequência do campo elétrico aplicado *ex-situ*, foi crescido o filme ME sobre Si em vez de PMN-PT, e analisado seu comportamento magnético com FC em 20 kOe sem polarizá-lo até 213 K. Curvas  $M \times H$  para diferentes temperaturas do filme ME sobre Si são apresentadas na figura 4.31, mostrando no quadro inserido a coercividade amplificada da histerese a 213 K. Dado que o CuO(111) apresentou um deslocamento à esquerda no difratograma da figura 4.27 devido ao *lattice mismatch* gerado pela inserção do Ta, o que resulta num *strain* compressivo no

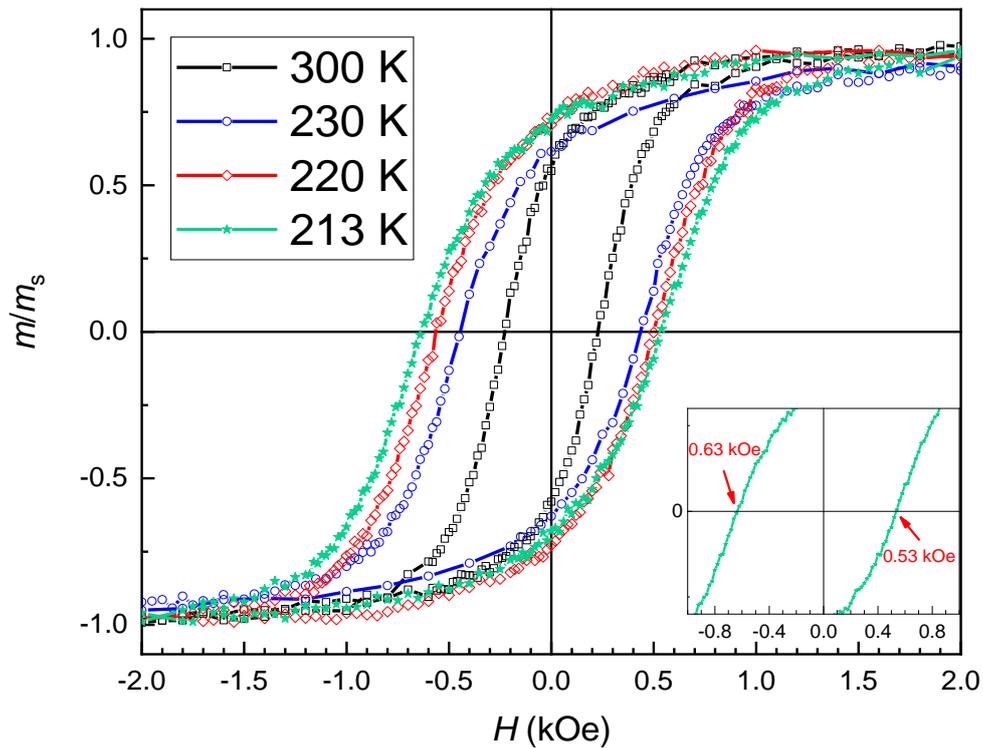


Figura 4.30. Curva de  $M \times H$  do filme ME a diferentes temperaturas com PMN-PT polarizado. O *inset* é uma ampliação da coercividade a 213 K.

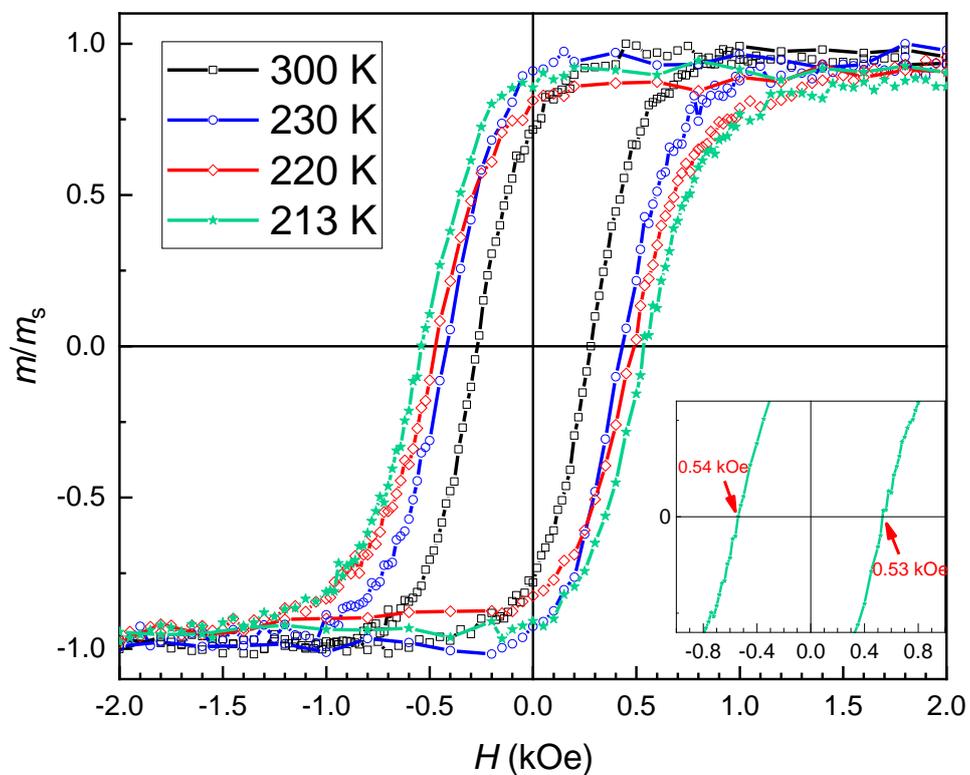


Figura 4.31. Curva de  $M \times H$  do filme Si/Ta/Ru/CuO/Co/Ru/Ta a diferentes temperaturas. O *inset* é uma ampliação da coercividade a 213 K.

plano e extensivo no eixo Z, é possível que a mudança na geometria do CuO frustrasse os *spins* AF, mudando o acoplamento de troca deles com os *spins* FM do Co, resultando em EB. Entretanto, como é possível observar na figura 4.31, especificamente no *inset* a 213 K, não é observado nenhum deslocamento em  $H$ , comprovando que o *strain* gerado pelo campo elétrico tem relação direta com o EB observado, ou seja, obteve-se o acoplamento ME mediado por *strain* e acoplamento de troca (discutido na seção 1.2.2).

Certamente, o *strain* observado no PMN-PT na figura 4.26 para o eixo Y é volátil quando  $\mathbf{E}$  é removido. Desse jeito, surge a questão: o que gerou o EB no filme ME polarizado a 213 K? A 300 K, também se observou a mudança da curva de histerese do filme ME quando polarizado e a 0 MV/m (figura 4.29). Esses resultados sugerem que o acoplamento ME observado pode não ser puramente mediado por *strain*. Os resultados reportados por Nan *et al* [127] em filmes ultrafinos de NiFe sobre PMN-PT mostram que a coexistência do acoplamento ME mediado por *strain* e por cargas pode levar a efeitos MEs não voláteis. Geralmente, o efeito ME via cargas ocorre nas interfaces de um FE e um FM; porém, este requer que o filme FM seja ultrafino onde mudanças da superfície possam alterar as propriedades magnéticas do sistema total [128]. Neste trabalho foi feita uma análise de  $M \times H$  (não mostrado) com FC de 300 a 150 K, do filme Si/Ru/CuO/Co/Ru com espessura de Co de 5 nm, resultando em uma curva de histerese simétrica (i.e. sem EB); por esse motivo se manteve a espessura de 7 nm, a qual é muito maior que dos sistemas onde foi observado acoplamentos ME mediado por cargas [39, 127]. Entretanto, não é possível descartar o acoplamento ME mediado por cargas devido a: (1) as camadas, tanto do Ru quanto do Ta, que separam o CuO do PMN-PT, são metálicas, sendo o campo elétrico aplicado na camada de Ta; (2) o CuO apresentou uma baixa resistividade no sistema Ru/CuO; e (3) somente teve-se cuidado no crescimento texturizado e homogêneo do CuO e não do Ru nem do Ta, dando possibilidade à existência de *pinholes* nos filmes metálicos, os quais poderiam “atrapalhar” cargas que evitam a entrada de fluxo de campo  $\mathbf{E}$  (tal como se observou na curva de  $P \times E$ , figura 4.21) e/ou permitam a penetração das cargas através do filme CuO devido a sua baixa resistividade.

Com o intuito de entender a influência do acoplamento ME via cargas no filme ME, medidas de  $M \times H$  com campo elétrico *in-situ* foram feitas. Inicialmente

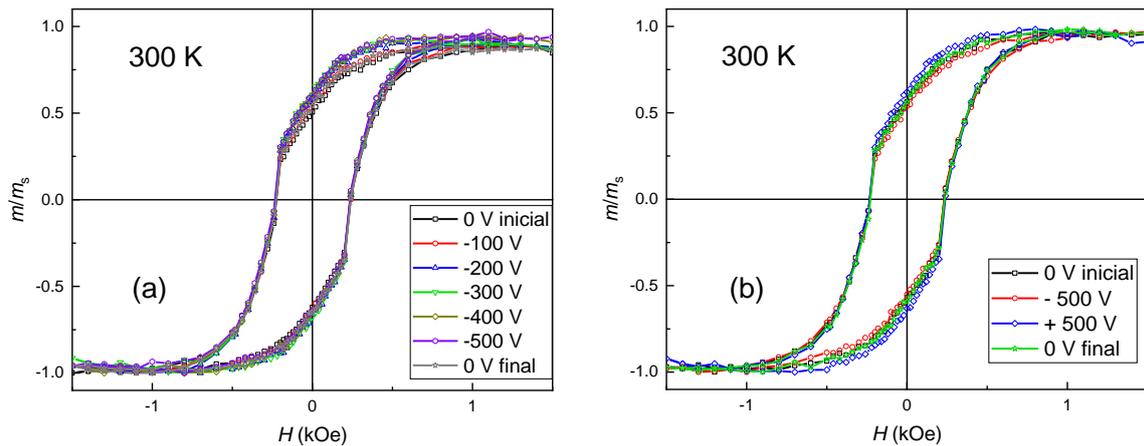


Figura 4.32. Curva de  $M \times H$  do filme ME em função do campo elétrico *in-situ* a temperatura ambiente. (a) Aplicando  $E$  gradualmente na direção negativa, (b) Aplicando  $E_{\max}$  em diferentes direções.

foi testado o filme ME a 213 K, a qual temperatura foi observado EB; porém, infelizmente, o gelo que formou-se ao redor da haste e da amostra (cobertas de teflon), gerou caminhos de condução entre os eletrodos, impossibilitando a aplicação de  $\mathbf{E}$  *in-situ* a baixa temperatura (por esse motivo, sugere-se fazer este tipo de medida em vácuo). Portanto, somente foi possível aplicar  $\mathbf{E}$  *in-situ* à temperatura ambiente, com a seguinte hipótese: se as cargas estão penetrando o CuO até chegar à interface CuO/Co, a mudança gradual da intensidade de  $E$  deveria mostrar uma mudança gradual e sequencial da curva de histerese a RT. O resultado é mostrado na figura 4.32a, onde a amostra foi polarizada seguindo o mesmo procedimento de *pooling* usado na figura 4.29 antes de colocá-la no VSM; durante a medida,  $\mathbf{E}$  é sempre perpendicular a  $\mathbf{H}$ . Comparando as curvas dessa figura com a obtida na figura 4.29, à temperatura ambiente e polarizada, se observa uma pequena mudança na forma da curva de histerese, gerada pela utilização de tinta prata e pelo aumento do passo de  $H$  na obtenção da curva (i.e., cada medida *ex-situ* durou 40 min, enquanto que as *in-situ* duraram 20 min cada), isto feito para preservar a integridade do VSM e das bobinas *pick-up* que ficam próximas à amostra. Na figura 4.32a não se observou nenhuma mudança na coercividade pela aplicação de  $\mathbf{E}$  entre 100-500 V. Algumas variações na remanência são observadas, porém, aleatórias e, portanto, não significativas. Desse jeito, comprovamos que não existem cargas que estejam chegando à superfície do CuO e que possam variar a densidade de carga na interface CuO/Co, mudando assim as

propriedades magnéticas do Co. O outro possível acoplamento ME mediado por íons (discutido no Capítulo 1) fica descartado dado que o CuO está na fase mais estável do óxido de cobre devido a seu alto número de oxidação [129].

Também da figura 4.32a se observa que as variações de  $E$  que envolvem mudanças do *strain* no PMN-PT não afetam as propriedades magnéticas do filme ME à temperatura ambiente. Ainda, para conferir se a direção do  $\mathbf{E}$ , que gerou diferentes comportamentos de *strain* (figs. 4.25 e 4.26), pode influenciar a curva de histerese do filme ME, foram feitas medidas de  $M \times H$  com  $E = 1$  MV/m aplicado *in-situ* e em diferentes direções à temperatura ambiente, com o filme ME polarizado na direção de maior *strain*, seguindo o mesmo procedimento de *pooling* adotado nesta tese. Os resultados estão apresentados na figura 4.32b, onde novamente as curvas de histerese, para diferentes direções de  $\mathbf{E}$  e as do estado inicial e final quando  $\mathbf{E}$  é removido, estão quase superpostas, com alguma diferença na remanência que pode ser gerada por alguma contaminação magnética dos materiais utilizados para aplicar  $E$  *in-situ*. Os resultados mostrados na figura 4.32 sugerem que o campo elétrico aplicado *in-situ* não influencia diretamente as propriedades magnéticas do Co e, provavelmente, o mesmo acontecerá com o CuO. Aparentemente, qualquer mudança na estrutura CuO/Co induzida pela aplicação de  $\mathbf{E}$  é gerada durante o *pooling*, ou seja, a mudança acompanha a formação dos domínios FE, necessitando de tempos muito longos de aplicação de  $\mathbf{E}$ . A ideia de que os domínios FE possam estar presos aos domínios AF do CuO através de paredes de domínios deve ser descartada, já que o *pinning* entre paredes de domínio é de curto alcance (alguns nanômetros) [5, 130], tendo o Ta(100 nm) e o Ru(5 nm) como meio. Também é descartada alguma mudança de fase do CuO pois a fase monoclinica é estável até 70 GPa [131]. Desta maneira, o mecanismo mais provável que permitiu estender o EB até 213 K mediante campos elétricos no filme ME é a competição entre frustração geométrica e interação magnética. Dado que o EB é um efeito interfacial, é esperado que a frustração magnética tenha sido gerada nas primeiras camadas atômicas do CuO (a frustração é esperada no CuO já que redes monoclinicas apresentam baixa simetria [132]).

Entender o estado dos *spins* interfaciais em sistemas com EB tem sido um desafio até os dias atuais, cujo estudo requer técnicas sofisticadas, tais como

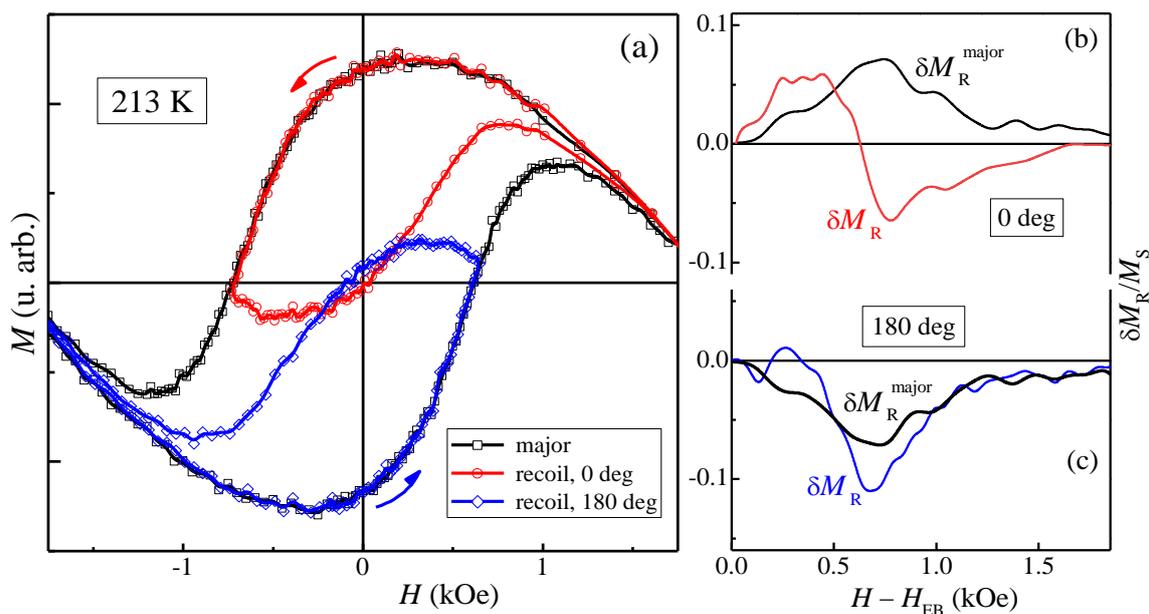


Figura 4.33. Método  $\delta M_R$  aplicado ao filme ME. (a) Medida original de  $M(H)$  (major) à 213 K do filme ME polarizado feita após FC e duas curvas de *recoil* com campos de reversão praticamente idênticos, mas medidas a partir de saturação magnética positiva (0 deg) ou negativa (180 deg). (b) e (c) Os respectivos  $\delta M_R(H)$ .

dicroísmo magnético (linear ou circular) de raios X ou refletometria de nêutrons polarizados, encontrados em grandes centros de pesquisa. Como alternativa poderia ser utilizado o método dos gráficos  $\delta M_R$ , o qual, em certos casos, poderia distinguir entre os *spins* que contribuem com acoplamentos dentro da camada FM dos que contribuem à interações magnéticas na interface deste FM com, e.g., o adjacente AF, através do estudo dos laços da histerese separadamente. Por exemplo, uma curva simétrica, deslocada ou não, terá um  $\delta M_R^{major} = 0$  e os  $\delta M_R$  obtidos dos laços da descida e da subida serão iguais; para qualquer curva assimétrica, o  $\delta M_R^{major} \neq 0$  e as demais  $\delta M_R$  podem apresentar valores positivos e/ou negativos dependendo do mecanismo de reversão. Isto permitiria ter um indício da configuração dos *spins* na interface do CuO/Co e quais destes contribuem para o EB observado.

A figura 4.33 apresenta o resultado do estudo feito através do método  $\delta M_R$  aplicado ao filme ME polarizado e com FC a 213 K. Na figura 4.33a, em preto, mostra-se a curva de histerese original à 213 K apresentada na figura 4.30. Os  $\delta M_R^{major}$  não nulos das figuras 4.33b e 4.33c resultam da assimetria da reversão de  $M(H)$ , típica de sistemas que apresentam EB. Ao contrário dos filmes Co/IrMn

[103], o ramo de descida da curva de histerese iniciada com  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{H}_{Fc}$  da figura 4.33a apresenta menor declividade que o outro ramo, resultando em  $\delta M_R^{\text{major}}$  positivo; i.e., o nosso filme ME polarizado é mais fácil de ser magnetizado que desmagnetizado. Isso pode indicar diferentes mecanismos de reversão ao longo de cada ramo do laço de histerese. O  $\delta M_R^{\text{major}}$  não nulo influencia fortemente na forma dos demais  $\delta M_R(H)$ . Cada um dos outros dois gráficos  $\delta M_R(H)$  da figura 4.33 pode ser considerado uma superposição [103] do gráfico  $\delta M_R(H)$  que resultaria de medida após ZFC, não apresentando EB, e de uma curva correlacionada ao respectivo  $\delta M_R^{\text{major}}$ .

Analisando a estrutura do CuO, é esperado que acoplamentos MEs somente aconteçam no eixo  $b$ , cujo ordenamento AF colinear comensurado sofre uma transição para AF espiral incomensurado a 213 K. Entretanto, pesquisas como a de Kenzelmann *et al* [133] mostraram que efeitos MEs não são próprios de redes incomensuradas. Assim, o acoplamento ME obtido nesta tese pode estar acontecendo em qualquer dos eixos da rede monoclinica do CuO, que também alinham AF. Não obstante, o fato de obter EB justamente até a temperatura de transição (213 K), sugere que é possível que o efeito ME pode estar acontecendo no eixo  $b$  e que é factível frustrar *spins* alinhados colinearmente, tal como foi reportado em outros MFs tipo II [86,87], sendo aqueles ordenados espiralmente mais estáveis. Os resultados desta tese estão de acordo com a pesquisa feita por Wang *et al* [56], quem determinaram que o CuO é um multiferróico persistente, porém sem efeitos magnetoelétricos na fase AF2. Através deste trabalho de tese foi possível entender, estender e obter o acoplamento ME via *strain* e acoplamento de troca até o limite da fase AF1 do CuO, ficando como perspectiva para trabalhos futuros a obtenção do efeito EB na fase AF2 e sua modulação por campos elétricos, resultado que poderia ser obtido dopando o CuO, dado que o alto valor de *strain* do PMN-PT obtido neste trabalho (e um dos maiores reportados na literatura) não conseguiu gerar mudanças no ordenamento AF2 espiral do CuO.

# Conclusões

Neste trabalho de tese foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas de heteroestruturas baseadas em CuO depositadas por magnetron *sputtering*. Os principais resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- ✓ É possível o crescimento de filmes de CuO a temperatura ambiente via *sputtering* através do controle dos parâmetros de deposição (pressão, fluxo de O<sub>2</sub>, potência).
- ✓ No mesmo sentido, a deposição do filme CuO sobre substrato de Si(100), sob as condições de 5 mTorr, 4,5 sccm de fluxo de O<sub>2</sub>, 250 W e camada semente de Ru de 5 nm de espessura levam a um crescimento homogêneo, de baixa rugosidade e texturizado em  $[\bar{1}11]$ .
- ✓ O sistema Si/Ru/CuO/Co/Ru, quando esfriado em campo magnético (o suficiente para saturá-lo), apresenta *exchange bias* abaixo de 200 K. Substituindo o Co por Ni ou Fe, este efeito somente existe a 5 K ou não existe.
- ✓ O sistema Ru/CuO/Co/Ru crescido em PMN-PT mantém sua texturização em  $[\bar{1}11]$ ; porém, a inserção de uma camada de Ta embaixo da camada semente acaba com a texturização inicial do CuO, induzindo a texturização em CuO $[111]$ .
- ✓ As propriedades elétricas do substrato PMN-PT mostraram que é possível saturá-lo aplicando um campo elétrico de ~1 MV/m à temperatura ambiente. A análise da sua permissividade elétrica mostrou que o PMN-PT apresenta boas características isolantes ferroelétricas à temperatura ambiente com permissividade de ~2500 em baixas frequências.
- ✓ As propriedades piezoelétricas do PMN-PT mostraram uma assimetria em função da direção do campo elétrico utilizado para polarizá-lo, atingindo um máximo de *strain* de ~0,2% quando polarizado negativamente e na direção Y. Esse máximo foi atingido com o campo elétrico de saturação do PMN-PT.
- ✓ O sistema Ta/PMN-PT/Ta/Ru/CuO/Co/Ru, quando esfriado em campo magnético com o PMN-PT não polarizado, não apresentou *exchange bias*. Entretanto, após polarizar o PMN-PT com campos elétricos (o suficiente para

saturá-lo) à temperatura ambiente e logo esfriado em campo magnético, foi possível observar *exchange bias* a 213 K.

✓ Os sistemas onde foi observado *exchange bias*, i.e., Si/Ru/CuO/Co/Ru e Ta/PMN-PT/Ta/Ru/CuO/Co/Ru polarizado, apresentaram fortes indícios de que os mecanismos de reversão ao longo de cada ramo do laço de histerese são diferentes.

✓ Somente foi observado *exchange bias* na fase AF1 do CuO. O mecanismo mais provável que deu origem ao *exchange bias* a 213 K após aplicação de campo elétrico é a competição entre a frustração geométrica e interação magnética, na fase AF1 do CuO, mostrando ser a fase AF2 a mais estável. Certamente, maiores detalhes experimentais serão necessários para esclarecer a origem.

# Propostas de trabalhos futuros

Neste trabalho de tese foi possível obter o efeito *exchange bias* em filmes baseados em CuO e estender esse efeito até o limite superior da fase AF1 pela aplicação de campo elétrico no PMN-PT. No entanto, com o intuito de estender o *exchange bias* para a fase AF2 (fase multiferróica), ou melhor ainda à temperatura ambiente e/ou permitir o controle do deslocamento da curva de histerese por campos elétricos, sugere-se investigar os seguintes pontos (alguns já mencionados durante a discussão dos resultados):

- ✓ Investigar a causa da baixa resistividade do filme CuO quando crescido sobre Ru poderia ajudar a evitar esse defeito e assim poder aplicar campos elétricos diretamente no CuO para o seu estudo do acoplamento magnetoelétrico, o qual requer que a amostra tenha uma configuração de capacitor de placas paralelas.
- ✓ Estudar os parâmetros de deposição para o crescimento de um filme de CuO monocristal ou policristal texturizado (como o obtido nesta tese) diretamente no PMN-PT poderia intensificar a transferência de *strain* à rede cristalina do CuO.
- ✓ O cuidado na deposição dos eletrodos para evitar defeitos como descontinuidades ou caminhos condutivos é importante no estudo do efeito magnetoelétrico. Ainda, a espessura do eletrodo deve ser grande o suficiente para garantir uma camada contínua, diminuindo assim a probabilidade de defeitos e sua influência no acoplamento magnetoelétrico.
- ✓ Um estudo detalhado dos parâmetros de rede do filme PMN-PT/CuO pela aplicação de campos elétricos *in-situ* pela técnica XRD ajudaria a entender e quantificar o efeito do *strain* no CuO.
- ✓ A dopagem controlada do CuO por métodos físicos como implantação iônica poderia desestabilizar a ordem espiral de *spins* na fase AF2 do CuO, deixando-os mais susceptíveis a mudanças por campos elétricos.
- ✓ Por último, é necessário a adaptação de sistemas de análise magnética que funcionem em vácuo para a aplicação de campos elétricos *in-situ* se quiser trabalhar a baixas temperaturas.

# Lista de artigos publicados

Segue uma lista dos artigos para os quais contribuí e que foram publicados durante o período do meu doutorado. Trabalhos relacionados diretamente com a presente tese estão indicados com o símbolo †.

- Geshev, J.; Lopes, R. F.; Salazar Cuaila, J. L.; Bianchi, L. L.; Harres, A. *In-field  $\delta M$  plots: Simple yet efficient manner to assess interactions in exchange-bias systems*. J. Magn. Magn. Mater. **500**, 166420 (2020).
- Geshev, J.; Bianchi, L. L.; Lopes, R. F.; Salazar Cuaila, J. L.; Harres, A. *Assessing interface coupling in exchange-biased systems via in-field interaction plots*. J. Magn. Magn. Mater. **497**, 166061 (2020).
- † Salazar Cuaila, J. L.; De Andrade, A. M. H.; Geshev, J.; Gamino, M. *Correlations between parameters and structure of CuO ( $\bar{1}11$ ) films grown by RF reactive sputtering at room temperature*. Materials today: proceedings **14**, 164-167 (2019).
- † Gamino, M.; De Andrade, A. M. H.; Salazar Cuaila, J. L.; Schmidt, J. E.; Skumryev, V.; Geshev, J. *Exchange bias and major coercivity enhancement in strongly-coupled CuO/Co films*. J. Magn. Magn. Mater. **449**, 5-9 (2018).
- Nisar, M.; Thue, P. S.; Heck, C. A.; Salazar Cuaila, J. L.; Geshev, J.; Lima, E. C.; Jacobi, M. M.; Galland, G. B. *Synthesis of polyethylene/nickel-carbon stimuli-responsive material under magnetic field at room temperature: Effect of the filler on the properties*. Eur. Polym. J. **99**, 378-383 (2018).
- Salazar Cuaila, J. L.; Alayo, W.; Avellaneda, C. O. *Ferromagnetism in spin-coated cobalt-doped TiO<sub>2</sub> thin films and the role of crystalline phases*. J. Magn. Magn. Mater. **99**, 378-383 (2017).

# Referências

- [1] P. B. Meisenheimer, S. Novakov, N. M. Vu, J. T. Heron. *Perspective: Magnetoelectric switching in thin film multiferroic heterostructures*. J. Appl. Phys. 123, 240901 (2018).
- [2] Sen Zhang. Tese doutorado: *Electric-field control of magnetization and electronic transport in ferromagnetic/ferroelectric heterostructures*. Tsinghua university, China (2014).
- [3] R. Ahmed and R.H.Victora. *A fully electric field driven scalable magnetoelectric switching element*. Appl. Phys. Lett. 112, 182401 (2018).
- [4] X. Rocquefelte, K. Schwarz, P. Blaha, S. Kumar, J. van den Brink. *Room-temperature spin-spiral multiferroicity in high-pressure cupric oxide*. Nat. Commun. 4, 2511 (2013).
- [5] M. Fiebig, T. Lottermose, D. Meier, M. Trassin. *The evolution of multiferroics*. Nat. Rev. Mat. 46, 1-14 (2016).
- [6] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu. *Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications*. Actuators 5, 9 (2016).
- [7] Tim Hoffmann. Tese de Doutorado: *Domain patterns and dynamics in the magnetoelectric switching of spin-spiral multiferroics*. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Alemanha (2012).
- [8] S. W. Cheong and M. Mostovoy. *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*, Nat. Mat. 6, 13-20 (2007).
- [9] V. Wadhawan. *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach Science publishers, Cingapura (2000).
- [10] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. *Domains in ferroic crystals and thin films*. Springer, Estados Unidos da America (2010).
- [11] Fabio L. Zabotto. Tese de Doutorado: *Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM*. Universidade federal de São Carlos, Brasil (2010).
- [12] H. Huang, J. F. Scott. *Ferroelectric materials for energy applications*. Wiley-VCH, Alemanha (2018).
- [13] Dragan Damjanovic. *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*. Rep. Prog. Phys. 61, 1267-1324 (1998).
- [14] I. Chopra, J. Sirohi. *Smart Structures Theory*. 2013: Cambridge, Estados Unidos da America (2013).
- [15] Morad Etier. Tese doutorado: *Preparation and Magnetoelectric effect of multiferroic cobalt ferrite-barium titanate composites*. University of Duisburg-Essen, Alemanha (2015).
- [16] A. P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. Springer, Brasil (2009).
- [17] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge, Estados Unidos da America (2010).
- [18] J. Guyonnet. Dissertação de Mestrado: *Studies of magnetoelectric coupling in BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites*. Université de Genève, Suíça (2008).
- [19] Sebastian Manz. Tese doutorado: *Magnetoelectric domain dynamics in TbMnO<sub>3</sub>*, ETH Zurich, Alemanha (2017).
- [20] A. Hubert, R. Schafer. *Magnetic Domains*. Springer, Alemanha (1998).
- [21] K. M. Rabe, C. H. Ahn, J. M. Triscone. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. Springer, Estados Unidos da America (2007).

- [22] T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu, T. Kimura. *Giant spin-driven ferroelectric polarization in TbMnO<sub>3</sub> under high pressure*. Nat. Commun. 5, 4927 (2014).
- [23] T. Jia, Z. Cheng, H. Zhao, H. Kimura. *Domain switching in single-phase multiferroics*. Appl. Phys. Rev. 5, 021102 (2018).
- [24] W. F. Brown, R. M. Hornreich, S. Shtrikman. *Upper bound on the magnetoelectric susceptibility*. Phys. Rev. 168(2), 574–577 (1968).
- [25] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Course of Theoretical Physics, vol. 8, Pergamon Press, Moscow (1959).
- [26] J. P. Rivera. *A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi) ferroics*. Eur. Phys. J. B. 71, 299–313 (2009).
- [27] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures*. Science 299, 1719–1722 (2003).
- [28] N. A. Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge, Estados Unidos da America (2011).
- [29] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, St. Leute, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev. *Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. 84, 5620–5623 (2000).
- [30] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kitô. *Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Nature 436, 1136–1138 (2005).
- [31] I. A. Sergienko, E. Dagotto. *Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites*. Phys. Rev. B 74, 094434 (2006).
- [32] P. Bruno, V. K. Dugaev. *Equilibrium spin currents and the magnetoelectric effect in magnetic nanostructures*. Phys. Rev. B 72, 241302 (2005).
- [33] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, S. W. Cheong. *Ferroelectricity in an Ising chain magnet*. Phys. Rev. Lett. 100, 047601 (2008).
- [34] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status and future directions*. J. Appl. Phys. 103, 031101 (2018).
- [35] Y. Cheng, B. Peng, Z. Hu, Z. Zhou, M. Liu. *Recent development and status of magnetoelectric materials and devices*. Phys. Lett. A 382, 3018–3025 (2018).
- [36] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu. *Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications*. Actuators 5, 9 (2016).
- [37] Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S. J. Han, Q. He, N. Balke, C. H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P. L. Yang, A. F. Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, R. Ramesh. *Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic*. Nature Mater. 7, 478 (2008).
- [38] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovsky, F. Sánchez, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J. F. Bobo, J. Fontcuberta. *Electric-field control of Exchange Bias in Multiferroic Epitaxial Heterostructures*. Phys. Rev. Lett. 97, 227201 (2006).
- [39] T. Maruyama, Y. Shiota, T. Nozaki, K. Ohta, N. Toda, M. Mizuguchi, A. A. Tulapurkar, T. Shinjo, M. Shiraishi, S. Mizukami, Y. Ando, Y. Suzuki. *Large voltage-induced magnetic anisotropy change in a few atomic layers of iron*. Nature Nanotech. 4, 158–161 (2009).

- [40] J. M. Hu, C. G. Duan, C. W. Nan, and L. Q. Chen. *Understanding and designing magnetoelectric heterostructures guided by computation: progresses, remaining questions and perspectives*. Npj Comput. Mater. 3, 18 (2017).
- [41] N. Lu, P. Zhang, Q. Zhang, R. Qiao, Q. He, H. B. Li, Y. Wang, J. Guo, D. Zhang, Z. Duan, Z. Li, M. Wang, S. Yang, M. Yan, E. Arenholz, S. Zhou, W. Yang, L. Gu, C.W. Nan, J. Wu, Y. Tokura, P. Yu. *Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch*. Nature 546, 124 (2017).
- [42] U. Bauer, L. Yao, A. J. Tan, P. Agrawal, S. Emori, H. L. Tuller, S. van Dijken, G. S. D. Beach. *Magneto-ionic control of interfacial magnetism*. Nature Mater. 14, 174 (2015).
- [43] Sabrina Nicolodi de Oliveira Viegas. Tese de Doutorado: Estudo de *Exchange Bias* em Filmes de IrMn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co e IrMn/Cr/Co. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2011).
- [44] Artur Harres de Oliveira. Tese doutorado: Curvas de remanência de sistemas que apresentam *exchange bias*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2014).
- [45] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, S. Anders, F. U. Hillerbrecht, J. Stohr. *Spin reorientation at the antiferromagnetic NiO(001) surface in response to an adjacent ferromagnet*. Phys. Rev. Lett. 86, 2878-81 (2001).
- [46] S. Soeya, M. Fuyama, S. Tadokoro, T. Imagawa. *Exchange coupling between ferromagnetic fcc Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> and antiferromagnetic bcc CrMnPt films*. J. Appl. Phys. 79, 1604 (1996).
- [47] G. V. Fernandez, L. E. F. Outon, K. O'Grady. *Antiferromagnetic grain volume effects in metallic polycrystalline exchange bias systems*. J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 112001 (2008).
- [48] D. Schafer, P. L. Grande, L. G. Pereira, J. Geshev. *Iron irradiation effects on the exchange bias in IrMn/Co films*. J. Appl. Phys. 109, 023905 (2011).
- [49] N. D. Mücklich, A. Gaul, M. Meyl, A. Ehresmann, G. Götz, G. Reiss, T. Kuschel. *Time-dependent rotatable magnetic anisotropy in polycrystalline exchange-bias systems: Dependence on grain-size distribution*. Phys. Rev. B 94, 184407 (2016).
- [50] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey, J. Stohr. *Correlations between Exchange bias and pinned interfacial spins*. Phys. Rev. Lett. 91, 017203 (2003).
- [51] J. Bransky, I. Bransky, A. A. Hirsch. *Exchange anisotropy in thin cobalt films deposited on a CoO single-crystal substrate*. J. Appl. Phys. 41, 183-185 (1970).
- [52] J. Nogués, I. K. Schuller. *Exchange bias*. J. Magn. Magn. Mater. 192, 203 (1999).
- [53] A. E. Berkowitz, K. Takano. *Exchange anisotropy – a review*. J. Magn. Magn. Mater. 200, 552 (1999).
- [54] C. Prados, E. Pina, A. Hernando, A. Montone. *Reversal of exchange bias in nanocrystalline antiferromagnetic-ferromagnetic bilayers*. J. Phys.: Condens. Matter. 14, 10063 (2002).
- [55] P. J. van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, R. M. Wolf, J. M. Gaines, R. W. Erwin, M. A. Verheien. *Difference between Blocking and Néel temperatures in the exchange biased Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO system*. Phys. Rev. Lett. 84, 6102 (2000).
- [56] F. Wang, T. Zou, Y. Liu, L. Q. Yan, Y. Sun. *Persistent multiferroicity without magnetoelectric effects in CuO*. J. Appl. Phys. 110, 054106 (2011).

- [57] S. Sarkar, P. K. Jana, B. K. Chaudhuri. *Copper (II) oxide as a giant dielectric material*. Appl. Phys. Lett. 89, 212905 (2006).
- [58] J. F. Scott. *Room-temperature multiferroic magnetoelectric*. NPG Asia Mater. 5, 72 (2013).
- [59] J. B. Forsyth, S. Hull. *The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO*. J. Phys.: Condens. Matter. 3, 5257 (1991).
- [60] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A. P. Ramirez. *Cupric oxide as an induces-multiferroic with high- $T_c$* . Nature Mater. 7, 291 (2008).
- [61] Z. Wang, N. Qureshi, S. Yasin, A. Mukhin, E. Ressouche, S. Zherlitsyn, Y. Skourski, J. Geshev, V. Ivanov, M. Gospodinov, V. Skumryev. *Magnetoelectric effect and phase transitions in CuO in external magnetic fields*. Nat. Commun. 7, 10295 (2016).
- [62] J. B. Forsyth, P. J. Brown, B. M. Wanklyn. *Magnetism in cupric oxide*. J. Phys. C 21, 2917 (1988).
- [63] P. Toledano, N. Leo, D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, T. Hoffmann, D. Meier, and M. Fiebig. *Theory of high temperature multiferroicity in cupric oxide*. Phys. Rev. Lett. 106, 257601 (2011).
- [64] T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, T. V. Chandrasekhar Rao. *Spin susceptibility and superexchange interaction in the antiferromagnet CuO*. Phys. Rev. B 68, 224433 (2003).
- [65] H. Yan, F. Inam, G. Viola, H. Ning, H. Zhang, Q. Jiang, T. Zeng, Z. Gao, M. Reece. *The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops*. J. Adv. Dielectr. 1, 107-118 (2011).
- [66] P. Babkevich, A. Poole, R. D. Johnson, B. Roessli, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd. *Electric field control of chiral magnetic domains in the high-temperature multiferroic CuO*. Phys. Rev. B 85, 134428 (2012).
- [67] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.-L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh, I. A. Young. *Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic*. Nature 565, 35-42 (2019).
- [68] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann, C. Binek. *Magnetoelectric switching of exchange bias*. Phys. Rev. Lett. 94, 117203 (2005).
- [69] X. He, Y. Wang, N. Wu, A. N. Caruso, E. Vescovo, K. D. Belashchenko, P. A. Dowben, C. Binek. *Robust isothermal electric control of exchange bias at room temperature*. Nat. mater. 9, 579-585 (2010).
- [70] M. Street, W. Echtenkamp, T. Komesu, S. Cao, P. A. Dowben, Ch. Binek. *Increasing the Néel temperature of magnetoelectric chromia for voltage controlled spintronics*. Appl. Phys. Lett. 104, 222402 (2014).
- [71] J.-L. Wang, W. Echtenkamp, A. Mahmood, C. Binek. *Voltage controlled magnetism in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based all-thin-film systems*. J. Magn. Magn. Mat. 486, 165262 (2019).
- [72] I. Gross, W. Akhtar, V. Garcia, L. J. Martínez, S. Chouaieb, K. Garcia, C. Carrétéro, A. Barthélémy, P. Appel, P. Maletinsky, J.-V. Kim, J. Y. Chauleau, N. Jaouen, M. Viret, M. Bibes, S. Fusil, V. Jacques. *Real-space imaging of non-collinear antiferromagnetic order with a single-spin magnetometer*. Nature 549, 252-256 (2017).
- [73] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. C. Infante, A. P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A. K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy, M. Bibes. *Crafting the magnonic*

and spintronic response of BiFeO<sub>3</sub> films by epitaxial strain. *Nature Mater.* 12, 641-646 (2013).

[74] M. Trassin, J. D. Clarkson, S. R. Bowden, J. Liu, J. T. Heron, R. J. Paull, E. Arenholz, D. T. Pierce, J. Unguris. *Interfacial coupling in multiferroic/ferromagnet heterostructures*. *Phys. Rev. B* 87, 134426 (2013).

[75] L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Huijben, P. Yu, S.-J. Han, D. Lee, S. X. Wang, R. Ramesh. *Nanoscale control of exchange bias with BiFeO<sub>3</sub> thin films*. *NanoLetters* 8, 2050-2055 (2008).

[76] H. Béa, M. Bibes, S. Chérifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzouane, A. Barthélémy. *Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films*. *Appl. Phys. Lett.* 89, 242114 (2006).

[77] S. M. Wu, S. A. Cybart, D. Yi, J. M. Parker, R. Ramesh, R. C. Dynes. *Full electric control of exchange bias*. *Phys. Rev. Lett.* 110, 067202 (2013).

[78] J. Allibe, S. Fusil, K. Bouzouane, C. Daumont, D. Sando, E. Jacquet, C. Deranlot, M. Bibes, A. Barthélémy. *Room temperature electrical manipulation of giant magnetoresistance in spin valves exchange-biased with BiFeO<sub>3</sub>*. *NanoLetters* 12, 1141-1145 (2012).

[79] J. T. Heron, J. L. Bosse, Q. He, Y. Gao, M. Trassin, L. Ye, J. D. Clarkson, C. Wang, J. Liu, S. Salahuddin, D. C. Ralph, D. G. Schlom, J. Iñiguez, B. D. Huey, R. Ramesh. *Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field*. *Nature* 516, 370-373 (2014).

[80] H. Béa, M. Bibes, F. Ott, B. Dupé, X.-H. Zhu, S. Petit, S. Fusil, C. Deranlot, K. Bouzouane, A. Barthélémy. *Mechanisms of exchange bias with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films*. *Phys. Rev. Lett.* 100, 017204 (2008).

[81] Y. T. Yang, Y. Y. Gong, S. C. Ma, C. J. Shen, D. H. Wang, Q. Q. Cao, Z. C. Zhong, Y. W. Du. *Electric-field control of exchange bias field in a Mn<sub>50.1</sub>Ni<sub>39.3</sub>Sn<sub>10.6</sub>/piezoelectric laminate*. *J. Alloys Compd.* 619, 1-4 (2015).

[82] Y. Xie, Q. Zhan, T. Shang, H. Yang, Y. Liu, B. Wang, R.-W. Li. *Electric field control of magnetic properties in FeRh/PMN-PT heterostructures*. *AIP Advances* 8, 055816 (2018).

[83] S. Z. Wu, J. Miao, X. G. Xu, W. Yan, R. Reeve, X. H. Zhang, Y. Jiang. *Strain-mediated electric-field control of exchange bias in a Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>/BiFeO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT heterostructure*. *Sci. Rep.* 5, 8905 (2015).

[84] X. Martí, F. Sánchez, D. Hrabovsky, L. Fàbrega, A. Ruyter, J. Fontcuberta, V. Laukhin, V. Skumryev, M. V. G. Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, A. Vilà, U. Lüders, J. F. Bobo. *Exchange biasing and electric polarization with YMnO<sub>3</sub>*. *Appl. Phys. Lett.* 89, 032510 (2006).

[85] V. Skumryev, V. Laukhin, I. Fina, X. Martí, F. Sánchez, M. Gospodinov, J. Fontcuberta. *Magnetization reversal by electric-field decoupling of magnetic and ferroelectric domain walls in multiferroic-based heterostructures*. *Phys. Rev. Lett.* 106, 057206 (2011).

[86] Y. F. Tian, J. F. Ding, W. N. Lin, Z. H. Chen, A. David, M. He, W. J. Hu, L. Chen, T. Wu. *Anomalous exchange bias at collinear/noncollinear spin interface*. *Sci. Rep.* 3, 1094 (2013).

[87] J. K. Dey, S. Majumdar, S. Giri. *Coexisting exchange bias effect and ferroelectricity in geometrically frustrated ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. *J. Phys.: Condens. Matter.* 30, 235801 (2018).

- [88] A. Indra, K. Dey, A. Midya, P. Mandal, O. Gutowski, U. Rutt, S. Majumdar, S. Giri. *Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic NdCrO<sub>3</sub>*. J. Phys.: Condens. Matter. 28, 166005 (2016).
- [89] V. Scagnoli, U. Staub, Y. Bodenthin, R. A. de Souza, M. G. Fernández, M. Garganourakis, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, S. W. Lovesey. *Observation of Orbital Currents in CuO*. Science 332, 696 (2011).
- [90] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C. W. Nan. *Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures*. NPG Asia Mater. 2, 61-68 (2010).
- [91] M. Liu, O. Obi, J. Lou, Y. Chen, Z. Cai, S. Stoute, M. Espanol, M. Lew, X. Situ, K. S. Ziemer, V. G. Harris, N. X. Sun. *Giant Electric Field Tuning of Magnetic Properties in Multiferroic Ferrite/Ferroelectric Heterostructures*. Adv. Func. Mater. 19, 1826 (2009).
- [92] S. P. P. Jones, S. M. Gaw, K. I. Doig, D. Prabhakaran, E. M. H. Wheeler, A. T. Boothroyd, J. L. Hughes. *High-temperature electromagnons in the magnetically induced multiferroic cupric oxide driven by intersublattice exchange*. Nat. Commun. 5, 3787 (2014).
- [93] M. E. Simon, C. M. Varma. *Detection and Implications of a Time-Reversal Breaking State in Underdoped Cuprates*. Phys. Rev. Lett. 89, 247003 (2002).
- [94] J. Hellsvik, M. Balestieri, T. Usui, A. Stroppa, A. Bergman, L. Bergqvist, D. Prabhakaran, O. Eriksson, S. Picozzi, T. Kimura, J. Lorenzana. *Tuning order-by-disorder multiferroicity in CuO by doping*. Phys. Rev. B 90, 014437 (2014).
- [95] M. Birkholz, P. F. Fewster, C. Genzel. *Thin film Analysis by x-ray scattering*. WILEY-VCH, Alemanha (2006).
- [96] R. Furushima, S. Tanaka, Z. Kato, K. Uematsu. Orientation distribution-Orientation factor relationship in a polycrystalline material-as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field. J. Ceram. Soc. Jpn. 118, 921-926 (2010).
- [97] Rovany Fernandes Lopez. Tese doutorado: Configurações complexas de spins em filmes finos heteroestruturas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2017).
- [98] P. Eaton, P. West. *Atomic Force Microscopy*. OXFORD, Estados Unidos da America (2010).
- [99] Vinicius Cappellano De Franco. Tese doutorado: Nanoestruturas de cobalto eletrodepositadas sobre grafeno CVD: crescimento e caracterização in e ex-situ. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2016).
- [100] Rajasree Das. Tese doutorado: *Study of magnetic, ferroelectric and magnetoelectric properties in bulk and nanostructured multiferroics*. University of Calcutta, India (2013).
- [101] Fabiano Mesquita da Rosa. Tese doutorado: Estudo das propriedades de magnetotransporte nos sistemas magnéticos Ba(Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>RCO<sub>12</sub>B<sub>6</sub>(R = Y, Gd e Ho). Universidade federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2016).
- [102] P. Marcon, K. Ostanina. *Overview of methods for magnetic susceptibility measurement*. PIERS proceedings 420-424 (2012).
- [103] J. Geshev, R. F. Lopes, J. L. Salazar Cuaila, L. L. Bianchi, A. Harres. *In-field  $\delta M$  plots: Simple yet efficient manner to assess interactions in exchange-bias systems*. J. Magn. Magn. Mater. 500, 166420 (2020).
- [104] Eliane F. Chinaglia. Tese de Doutorado: Caracterização Nanoestrutural de Filmes Finos do Grupo IV-B depositados por *Sputtering Magnetron*. Universidade de São Paulo, Brasil (2002).

- [105] Antonio Marcos Helgueira de Andrade. Tese Doutorado: Magnetoimpedancia e dinâmica da magnetização em multicamadas de  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Ag}$  e  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ . Universidade Federal de Santa Maria, Brasil (2006).
- [106] Matheus Gamino Gomes. Tese doutorado: Efeito Hall Extraordinário em multicamadas granulares de  $\text{SiO}_2/\text{Co}/\text{CoO}$  com *Exchange Bias*. Universidade Federal de Santa Maria, Brasil (2012).
- [107] H.-C. Lu, C.-L. Chu, C.-Y. Lai, Y.-H. Wang. *Property variations of direct-current reactive magnetron sputtered copper oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures*. Thin Solid Films 517, 4408-4412 (2009).
- [108] Y. Alajlani, F. Placido, A. Barlow, H. O. Chu, S. Song, S. U. Rahman, R. De Bold, D. Gibson. *Characterisation of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  mixed phase thin films produced by microwave-activated reactive sputtering*. Vacuum 144, 217-228 (2017).
- [109] V. F. Drobny, D. L. Pulfrey, *Properties of reactively sputtered copper oxide thin films*. Thin Solid Films 61, 89-98 (1979).
- [110] J. L. Salazar Cuaila, A. M. H. de Andrade, J. Geshev, M. Gamino. *Correlations between parameters and structure of  $\text{CuO}(111)$  films grown by RF reactive sputtering at room temperature*. Materials Today: proceedings 14, 164-167 (2019).
- [111] T. Itoh, K. Maki. *Growth process of  $\text{CuO}(111)$  and  $\text{Cu}_2\text{O}(001)$  thin films on  $\text{MgO}(001)$  substrate under metal-mode condition by reactive dc-magnetron sputtering*. Vacuum 81, 1068-1076 (2007).
- [112] X. Portier, A. K. P. Long, A. de Morais, N. W. Owen, H. Laidler, K. O'Grady. *Magnetization reversal processes in exchange-biased systems*. J. Appl. Phys. 87, 65412 (2000).
- [113] M. R. Fitzsimmons, P. C. Yashar, C. Leighton, J. Nogués, J. Dura, C. F. Majkrak, I. K. Schuller. *Asymmetric magnetization reversal in exchange-biased hysteresis loops*. Phys. Rev. Lett. 84, 3986 (2000).
- [114] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean. *New magnetic anisotropy*. Phys. Rev. 102, 1413 (1956).
- [115] T. Ambrose, C. L. Chien. *Dependence of exchange coupling on antiferromagnetic layer thickness in  $\text{NiFe}/\text{CoO}$  bilayers*. J. Appl. Phys. 83, 6822 (1998).
- [116] T. Wu, P. Zhao, M. Bao, A. Bur, J. L. Hockel, K. Wong, K. P. Mohanchandra, C. S. Lynch, G. P. Carman. *Domain engineered switchable strain states in ferroelectric  $(011)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3](1-x)-[\text{PbTiO}_3]x$  (PMN-PT,  $x \approx 0,32$ ) single crystals*. J. Appl. Phys. 109, 124101 (2011).
- [117] H. W. King, S. H. Ferguson, D. F. Waechter, S. E. Prasad. *An x-ray diffraction study of PMN-PT ceramics near the morphotropic phase boundary*. Proceedings ICONS 2, 677 (2002).
- [118] M. Zhong. *Epitaxy*. InTech, Croácia (2018).
- [119] S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, A. S. Bhalla. *Dielectric and pyroelectric properties in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system*. Ferroelectrics 100, 29-38 (1989).
- [120] F. Jona, G. Shirane. *Ferroelectric crystals*. Dover publications, Estados Unidos da America (1993).
- [121] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z. G. Ye. *Phase diagram of the ferroelectric relaxor  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$* . Phys. Rev. B 66, 054104 (2002).
- [122] W. Wersing. Ferroelectrics 7, 163-165 (1974).

- [123] C. S. Chitra Lekha, A. S. Kumar, S. Vivek, M. R. Anantharaman, K. Venkata Saravanan, S. S. Nair. *Strain induced giant magnetoelectric coupling in KNN/Metglass/KNN sandwich multilayers*. Appl. Phys. Lett. 110, 012901 (2017).
- [124] M. Staruch, J. F. Li, Y. Wang, D. Viehland, P. Finkel. *Giant magnetoelectric effect in nonlinear Metglass/PIN-PMN-PT multiferroic heterostructure*. Appl. Phys. Lett. 105, 152902 (2014).
- [125] C. Zhou, M. Zhang, C. Feng, M. Xu, S. Wang, C. Jiang. *Magnon-driven interfacial magnetoelectric coupling in Co/PMN-PT multiferroic heterostructures*. Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 21438 (2019).
- [126] J. J. Senkevich, T. Karabacak, D.-L. Bae, T. S. Cale. *Formation of body-centered-cubic tantalum via sputtering on low-k dielectrics at low temperatures*. J. Vac. Sci. Technol. B 24, 534 (2006).
- [127] T. Nan, Z. Zhou, M. Liu, X. Yang, Y. Gao, B. A. Assal, H. Lin, S. Velu, X. Wang, H. Luo, J. Chen, S. Akhtar, E. Hu, R. Rajiv, K. Krishnan, S. Sreedhar, D. Heiman, B. M. Howe, G. Brown, N. X. Sun. *Quantification of strain and charge co-mediated magnetoelectric coupling on ultra-thin permalloy/PMN-PT interface*. Sci. Rep. 4, 3688 (2015).
- [128] M. Weisheit, S. Fähler, A. Marty, Y. Souche, C. Poinson, D. Givord. *Electric field-induced modification of magnetism in thin film ferromagnets*. Science 315, 349 (2007).
- [129] N. A. Raship, M. Z. Sahdan, F. Adriyanto, M. F. Nurfazliana, A. S. Bakri. *Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide films prepared by dip coating technique*. AIP Conference Proceedings 1788, 030121 (2017).
- [130] S. Matzen, S. Fusil. *Domains and domain walls in multiferroics*. C. R. Physique 16, 227-240 (2015).
- [131] L.C. Bourne, P. Y. Yu, A. Zettl, M. L. Cohen. *High-pressure electrical conductivity measurements in the copper oxides*. Phys. Rev. B 40, 10973 (1989).
- [132] G. Quirion, M. L. Plumer. *Landau theory of the magnetic phase diagram of monoclinic multiferroics: Application to MnWO<sub>4</sub> and CuO*. Phys. Rev. B 87, 174428 (2013).
- [133] M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Ya. Shapiro, L. A. Demianets. *Direct transition from a disorder to a multiferroic phase on a triangular lattice*. Phys. Rev. Lett. 98, 267205 (2007).
- [134] J. I. Langford, D. Louër. *High-resolution powder diffraction studies of copper(II) oxide*. J. Appl. Cryst. 24, 149-155 (1991).
- [135] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Natl. Bur. Stand. U.S. Circ. 539, 5 (1955).
- [136] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Natl. Bur. Stand. U.S. Monogr. 25, 10 (1966).