

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF
Coordenação de Matéria Condensada, Física Aplicada e Nanociência



Grecia Alejandra Gómez Iriarte

**Filmes finos multiferroicos de BiFeO_3 :
Produção, estrutura e magnetismo**

Rio de Janeiro

2018

Grecia Alejandra Gómez Iriarte

Filmes finos multiferroicos de BiFeO_3 : Produção, estrutura e magnetismo

Tese de Doutorado apresentada à Coordenação de Matéria Condensada, Física Aplicada e Nanociência do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.
Área de Concentração: Magnetismo em materiais

Orientador: Dr. João Paulo Sinnecker

Co-Orientador: Dr. Luiz Augusto Sousa de Oliveira

Rio de Janeiro

2018

Para Laura Alejandrina

Agradecimentos

À minha família, principalmente a minha mãe Laura Alejandrina, exemplo de mulher guerreira. Agradeço muito seu amor incondicional, os conselhos e o apoio recebido durante meus estudos. Também agradeço a Celia, Humberto y Ruben, além de ser meus irmãos de sangue, são meus amigos incondicionais, sempre comigo nos momentos bons e ruins apesar da distância. A Jesús Humberto, por ser um pai amoroso e por seu apoio na minha vinda ao Brasil.

À meu orientador Dr. João Paulo Sinnecker, por todo o apoio recebido durante o doutorado. Além do conhecimento outorgado ao nível profissional na física, agradeço muito mais o apoio emocional e financeiro, principalmente nos momentos difíceis. Mais do que um orientador considero um amigo.

Ào Dr. Luiz Augusto Sousa de Oliveira, meu co-orientador, pelos conselhos a nível profissional durante meu doutorado, e as discussões do trabalho que aportaram um maior conhecimento em física.

Ào professor Dr. Alberto Pentón-Madrigal pelo conhecimento e a assistência dada em difração de Raios X.

Àos pesquisadores Fernando Stavale e Emília Annese pelas medidas e os conselhos durante o trabalho no XPS. À Cilene Labre pelo apoio no MET. À Edher Herrera pelo apoio nas medições no AFM. Ào Pedrio Schio e Thiago Mori, pelo apoio durante o trabalho no LNLS.

À Erick, Richard e Vanessa: meu irmãos venezuelanos que juntos vimos para o Brasil na procura de um melhor futuro.

Ào meus novos irmãos que encontrei no Brasil: Mayra, Gabriela, Josiê, Maria Daniela, Erich, Ivana, Riccardo, Isabel, Pablo Ramón, Bianca e Victor. Além de aprender mais

sobre seus países e de sentir carinho e admiração, os momentos compartilhados com vocês permitiram tomar forças para enfrentar as situações difíceis.

Ào CNPQ, pelo apoio financeiro, sob o projeto n^o: 484800/2013-2. Igualmente à FAPERJ, sob o projeto n^o: E-26/010.002996/2014.

Ào CBPF, minha segunda casa durante o doutorado, e aos laboratórios do CBPF onde foi desenvolvido a maior parte deste trabalho de doutorado. Especificamente LABNANO, LabSurf, LAPA, o Laboratório do Magnetismo e ao Laboratório de Difração de Raios X. Ào laboratório nacional luz síncrotron (LNLS), pelas medidas que ajudaram em obter conclusões decisivas deste trabalho.

Ào Brasil, por me receber e pelo apoio dado ao outros patriotas venezuelanos, espero podamos retribuir tudo algum dia.

Filmes finos multiferroicos de BiFeO_3 : Produção, estrutura e magnetismo

Resumo

O BiFeO_3 (BFO) é um material multiferroico amplamente estudado por combinar anti-ferromagnetismo e ferroeletricidade a 300 K. Características de interesse para possíveis aplicações tecnológicas, principalmente em memórias magnéticas baseadas no controle da magnetização através do campo elétrico. Em filmes finos, nanopartículas ou nanoestruturas, o BFO apresenta um ferromagnetismo fraco cuja origem ainda é debatida. Parte da controvérsia provém da dificuldade de encontrar o BFO em estado puro e da sensibilidade das propriedades com as condições de fabricação, sendo a atmosfera uma delas. Em filmes finos é comum usar uma atmosfera de oxigênio, para evitar a presença de vacâncias de O_2 que podem alterar as propriedades elétricas, porém promove a presença de outras fases diferentes ao BFO. Em este trabalho de doutorado foi estudado filmes finos no multiferroico BiFeO_3 variando as condições de fabricação, baseado principalmente no controle da atmosfera através de várias etapas, e complementado com um estudo estrutural e magnético. Primeiro foram elaborados filmes finos sem controle da atmosfera, encontrando purezas entre 70% e 85% em BFO. Em uma segunda etapa foram fabricados filmes usando uma atmosfera misturada com pressões parciais de oxigênio e argônio, com a finalidade de observar a influência das taxas $\text{O}_2:\text{Ar}$ na aparição de fases espúrias. Na terceira etapa os filmes foram elaborados em atmosfera de argônio, livre de oxigênio, com tratamento térmico em atmosfera aberta, permitindo conseguir purezas acima do 91%. E por último foram fabricados filmes usando uma atmosfera de argônio, inclusive no tratamento térmico, encontrando uma pureza do 100% e com uma alta magnetização. As duas últimas etapas revelam um processo de fabricação diferente do recomendado pela literatura científica. Revelando em seus estudos estruturais e magnéticos, a presença de um ferromagnetismo fraco originado maioritariamente por uma combinação de frustração magnética, ocasionada pelo tamanho de grão, e vacâncias de oxigênio que geram uma interação magnética adicional do tipo *double exchange* entre íons Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{2+} .

Multiferroics thin films of BiFeO_3 : Production, structure and magnetism

Abstract

BiFeO_3 (BFO) is a multiferroic material with a coexistence of ferroelectricity and anti-ferromagnetism at 300 K. These properties are interesting for technological applications like magnetic memories, which the magnetization can be controlled by an electric field. In thin films, nanoparticles or nanostructures, the BFO reveals a weak ferromagnetism whose origin is still debated. A part of the controversy comes from the difficulty to find BFO in a pure phase and their properties are very sensitive to the fabrication conditions, being the atmosphere one of them. In BFO thin films, an oxygen atmosphere is frequently used to avoid oxygen vacancies that could change the electrical properties, although it promotes other phases different to BFO, like iron oxides. In this PhD work, thin films of multiferroic BFO were studied by modifying the fabrication conditions, based on atmosphere control through stages, and complementing it with a structural and magnetic study. Starting the first stage with thin films made without atmosphere control, a BFO phase with a purity between 70% and 85% was found. In the second stage, thin films were made using a mixed atmosphere with partial pressures of oxygen and argon, with the purpose of seeing the influence of the O_2 :Ar ratio in the presence of spurious phases. The third stage shows thin films prepared in an argon atmosphere, free of oxygen pressure, with annealing in air, allowing to get BFO films with a purity over 91%. Finally, thin films were made with a full argon atmosphere, even during annealing, and films with 100% purity and a high magnetization were found. The last two stages reveal a fabrication route for thin films different from that recommended by the scientific literature. The structural and magnetic study shows a weak ferromagnetic behavior, originated by a combination of frustrated magnetism, induced by the grain size, and on the other hand by oxygen vacancies that bring forth a Double Exchange magnetic interaction between ions Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{2+} .

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 15 |
| 2. Aspectos teóricos | 21 |
| 2.1 Multiferroicos | 21 |
| 2.1.1 Efeito magnetoelétrico - ME | 24 |
| 2.1.2 Multiferroicos com magnetismo e ferroeletricidade | 26 |
| 2.1.2.1 Multiferroicos tipo I | 27 |
| 2.1.2.2 Multiferroicos tipo II | 30 |
| 2.2 Ordenamento magnético em perovskitas | 31 |
| 2.3 Ferrita de Bismuto - BiFeO ₃ (BFO) | 33 |
| 3. Técnicas Experimentais | 41 |
| 3.1 Produção de filmes | 41 |
| 3.1.1 Ablação por laser pulsado (<i>Pulsed Laser Deposition</i> ou PLD) | 42 |
| 3.1.2 Pulverização catódica por magnetron (<i>Magnetron sputtering</i>) | 43 |
| 3.2 Técnicas de caracterização e de análise | 45 |
| 3.2.1 Difração de Raios X (DRX) | 46 |
| 3.2.2 Microscopia Eletrônica | 49 |
| 3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura | 49 |
| 3.2.2.2 Feixe de Íons Focalizado ou Focus Ion Beam - FIB | 50 |
| 3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET | 52 |
| 3.2.3 Microscopia de Força Atômica | 53 |
| 3.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X | 54 |
| 3.2.5 Magnetometria | 56 |

| | |
|---|-----|
| 4. Filmes finos de BiFeO_3 | 59 |
| 4.1 BiFeO_3 sem atmosfera controlada | 60 |
| 4.2 BiFeO_3 e a influência da pressão parcial de oxigênio e argônio | 74 |
| 4.3 BiFeO_3 e a influência do argônio na deposição | 87 |
| 4.3.1 BiFeO_3 sobre STO com controle da pressão de argônio e tratamento término <i>in situ</i> + atmosfera aberta | 87 |
| 4.3.2 BiFeO_3 sobre Si com controle da pressão de argônio e tratamento término em atmosfera aberta | 94 |
| 4.4 BiFeO_3 e a influência do argônio na deposição com tratamento térmico <i>in situ</i> | 107 |
| 5. Conclusões | 125 |
| Referências | 129 |
| Apêndice | 141 |
| A. Artigo publicado | 143 |
| B. Unidades e conversões | 151 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Classificação de ferroicos | 22 |
| 2.2 | Propriedades ferroicas acopladas | 23 |
| 2.3 | Esquema de uma memória magnetolétrica ME-RAM | 25 |
| 2.4 | Relação entre materiais com propriedades elétricas, magnéticas e magneto-elétricas | 26 |
| 2.5 | Simetrias espacial e temporal em ferromagnetos, ferroelétricos e multiferroicos | 27 |
| 2.6 | Estrutura de um ferroelétrico próprio cúbico e polarização por <i>lone pair</i> . . | 28 |
| 2.7 | Polarização por ordenamento de carga em multiferroicos tipo I | 29 |
| 2.8 | Ferroeletricidade geométrica | 29 |
| 2.9 | Interação Dzyaloshinskii - Moriya (DM) | 31 |
| 2.10 | Sistema cristalino do BFO | 33 |
| 2.11 | Diagrama de fases do BFO | 34 |
| 2.12 | Tipos de interação antiferromagnética em uma configuração cúbica simples | 35 |
| 2.13 | Diagrama de fases do Fe-O | 36 |
| 3.1 | Processo de Ablação laser | 42 |
| 3.2 | Esquema básico do sistema PLD | 43 |
| 3.3 | Esquema básico do Magnétron <i>Sputtering</i> | 44 |
| 3.4 | Difração de Raios X em um cristal e esquema básico de um difratômetro . | 47 |
| 3.5 | Esquema de um feixe de elétrons e íons dentro do microscópio com FIB . . | 50 |
| 3.6 | Processo geral de preparação da amostra por FIB para medir no MET . . | 52 |
| 3.7 | Esquema básico do equipamento de XPS | 55 |
| 3.8 | Tipos de sensores SQUID | 57 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.1 | Esquema seguido no estudo de filmes de BFO mudando as condições da atmosfera de deposição e tratamento térmico | 60 |
| 4.2 | DRX de filmes de BFO depositados por PLD | 62 |
| 4.3 | Refinamento DRX de filmes de BFO depositados por PLD de acordo a energia do pulso do laser | 64 |
| 4.4 | Morfologia por MEV de filmes de BFO elaborados por PLD | 66 |
| 4.5 | Morfologia de filmes filmes de BFO feitos por PLD a 97 mJ | 66 |
| 4.6 | Ciclos de histerese a 3 K e 300 K em filmes de BFO elaborados por PLD com energia de 97 mJ do laser pulsado | 67 |
| 4.7 | Ciclos de histerese a 2 K e 300 K em filmes de BFO feitos por PLD com energia de 56 mJ do laser pulsado | 68 |
| 4.8 | Medidas magnéticas em filmes de BFO depositados por PLD a 97 mJ para varias temperaturas | 69 |
| 4.9 | Magnetização em função da temperatura em filmes de BFO crescidos por PLD | 70 |
| 4.10 | DRX de filmes de BFO e a influência da proporção da pressão de O ₂ e Ar . | 76 |
| 4.11 | Histereses magnéticas a 10 K e 300 K em filmes sobre STO depositados em atmosfera de oxigênio | 78 |
| 4.12 | Histereses magnéticas a 10 K e 300 K em filmes sobre Si depositados em atmosfera de oxigênio | 78 |
| 4.13 | Medidas magnéticas em função da temperatura de filmes depositados em atmosfera de oxigênio | 79 |
| 4.14 | Histereses magnéticas em filmes depositados sobre STO em atmosfera de O ₂ /Ar 1:1 | 80 |
| 4.15 | Histeres magnéticas para campos baixos em filmes depositados sobre STO e Si em atmosfera de O ₂ / Ar 1:1 | 81 |
| 4.16 | Medidas magnéticas em função da temperatura para filmes depositados em atmosfera 1:1 de O ₂ /Ar | 81 |
| 4.17 | Histereses magnéticas de filmes depositados sobre STO em atmosfera de O ₂ /Ar com proporção 1:3 | 83 |
| 4.18 | Histereses magnéticas de filmes depositados sobre Si em atmosfera de O ₂ /Ar com proporção 1:3 | 83 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.19 | Medidas magnéticas em função da temperatura para filmes depositados em atmosfera 1:3 de O ₂ /Ar | 84 |
| 4.20 | DRX de filme de BFO sobre STO medido com radiação de 8 keV | 89 |
| 4.21 | DRX de filme de BFO sobre STO medidos com radiação síncrotron 9 keV | 89 |
| 4.22 | Medidas magnéticas a 2 K e 300 K de filmes de BFO depositados sobre STO em atmosfera de argônio | 90 |
| 4.23 | H_c e M_s em função da temperatura de filmes de BFO depositados sobre STO em atmosfera de argônio | 91 |
| 4.24 | M vs T de filmes de BFO depositados sobre STO em atmosfera de argônio | 92 |
| 4.25 | DRX de filmes de BFO sobre Si medidos com radiação do cobre 8 keV com tratamento térmico em atmosfera aberta | 95 |
| 4.26 | DRX de filmes de BFO sobre silício medidos com radiação síncrotron 9 keV com tratamento térmico em atmosfera aberta | 96 |
| 4.27 | MEV de filmes de BFO com tratamento térmico em atmosfera aberta | 97 |
| 4.28 | Imagens de MET em filmes de BFO com tratamento térmico em atmosfera aberta | 99 |
| 4.29 | Histeres magnéticas em filmes de BFO sobre Si, depositados em argônio e tratados termicamente em atmosfera aberta | 101 |
| 4.30 | H_c e M_s em função da temperatura, em filmes de BFO depositados sobre Si em atmosfera de argônio e tratamento térmico em atmosfera aberta | 102 |
| 4.31 | M vs T em filmes de BFO sobre Si tratados termicamente em atmosfera aberta | 103 |
| 4.32 | DRX da evolução na formação de BFO de acordo com a temperatura do tratamento térmico <i>in situ</i> | 109 |
| 4.33 | DRX medidos com radiação do cobre e refinamento, de filmes de BFO sobre Si depositados e tratados termicamente em atmosfera de argônio | 110 |
| 4.34 | DRX medidos a 9 keV em filmes de BFO sobre Si, depositados e tratados termicamente em argônio | 111 |
| 4.35 | Imagens de AFM de filmes de BFO sobre Si depositados e tratados termicamente em atmosfera de argônio | 112 |
| 4.36 | Morfologia por MEV da superfície em filme de BFO sobre Si depositado e tratado termicamente em atmosfera de argônio | 113 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.37 | Imagens de MET e EDS do filme de BFO, depositado e tratado termicamente em argônio | 114 |
| 4.38 | Imagens do tamanho da abertura SAD | 115 |
| 4.39 | Espectro XPS <i>survey</i> da superfície do BFO depositado e tratado termicamente em argônio | 116 |
| 4.40 | Espectros XPS de alta resolução do O 1s e Bi 4f de filmes BFO depositados e tratados termicamente em argônio | 117 |
| 4.41 | Espectro XPS de alta resolução do Fe 2p em filmes BFO depositados e tratados termicamente em argônio | 118 |
| 4.42 | Histereses magnéticas a 300 K com campo H aplicado no plano da amostra e perpendicular ao plano da amostra, em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio | 120 |
| 4.43 | Histereses magnéticas a 2 K e 300 K, em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio | 120 |
| 4.44 | H_c e M_s em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio | 121 |
| 4.45 | Medidas de magnetização em função da temperatura em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio | 122 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|--|-----|
| 2.1 | Tipos de materiais multiferroicos intrínsecos. | 24 |
| 3.1 | Fichas cristalográficas usadas no processo de indexação de DRX. | 48 |
| 4.1 | Condições de deposição do filmes de BFO elaborados por PLD | 61 |
| 4.2 | Energia do laser pulsado usada no crescimento de filmes de BFO | 62 |
| 4.3 | Porcentagem de fases em filmes de BFO realizados por PLD. | 65 |
| 4.4 | Filmes de BFO depositados por PLD - Espessura e tamanho de grão. . . . | 66 |
| 4.5 | Condições bases de deposição de filmes de BFO de acordo com a pressão O ₂ /Ar. | 75 |
| 4.6 | Condições de deposição em filmes de BFO sobre STO crescidos em argônio. | 88 |
| 4.7 | Condições de deposição de filmes de BFO sobre Si com tratamento térmico em atmosfera aberta. | 94 |
| 4.8 | Tamanho de grão de filmes de BFO elaborados por sputtering a 65 watts e tratamento térmico em atmosfera aberta. | 98 |
| 4.9 | Condições de deposição de filmes de BFO crescidos e tratados termicamente em atmosfera de argônio. | 108 |
| 4.10 | Tamanho de grão de filme de BFO sobre Si depositado e tratado termica- mente em atmosfera de argônio. | 112 |
| 4.11 | Picos deconvoluídos Fe 2 <i>p</i> em filme de BFO depositado e tratado termica- mente em atmosfera de argônio. | 119 |
| 5.1 | Resumo das magnetizações em filmes de BFO estudadas neste trabalho. . . | 125 |
| B.1 | Unidades e conversões utilizadas | 151 |

Capítulo 1

Introdução

Os multiferroicos são materiais multifuncionais que combinam duas ou mais propriedades ferroicas [1, 2, 3]. Estas propriedades referem-se ao um ordenamento de tipo elétrico, magnético ou na deformação cristalina. A pesquisa em multiferroicos começou finais dos anos 50 e avançou nos anos 60 com *Smolenskii e Bokov* estudando antiferromagnetismo nos ferroelétricos YMnO_3 e YbMnO_3 [4]. Para a época tinha-se conhecimento sobre outros tipos de multiferroicos como os piezoelétricos, porém com a descoberta experimental do efeito magneto-elétrico em Cr_2O_3 nos anos 60 [5], aumentou o interesse de estudar materiais que apresentam um ordenamento magnético e ferroeletricidade, por exemplo o BiMnO_3 e boracitas como $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [6, 7]. Foi a partir dos anos 2000 que o estudo baseado em multiferroicos aumentou significativamente, impulsionado por *Spaldin* [8] que explicou as razões da não coexistência de ferroeletricidade e magnetismo em perovskitas, e menciona alguns possíveis mecanismos para que ambos fenômenos aconteçam simultaneamente.

O incremento do número de artigos científicos em multiferroicos nos anos 2000 está relacionado com o predomínio do computador em muitos aspectos tecnológicos, em razão da constante demanda de melhoras em dispositivos que dependem de materiais magnéticos. Uma das melhoras de interesse a conseguir é a eficiência energética, devido que em dispositivos magnéticos a energia requerida para gerar um campo magnético \mathbf{H} é maior em comparação com um campo elétrico \mathbf{E} . Por exemplo para ler e escrever um bit magnético precisa-se de um campo magnético gerado por correntes elétricas. Estas dissipam calor por causa do efeito joule e podem ocasionar algum carregamento ao longo prazo, algo que poderia ser evitado utilizando uma voltagem pulsada [9]. A ideia de controlar a magnetização em um dispositivo usando campo elétrico fez reconsiderar em este século o estudo de materiais multiferroicos [10].

Um dos materiais de interesse é a ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), material multiferroico amplamente estudado por causa da coexistência a temperatura ambiente de suas propriedades elétricas e magnéticas: ferroeletricidade e antiferromagnetismo [11, 12]. Estas características são de interesse para possíveis aplicações tecnológicas, como memórias magnéticas baseadas no controle da magnetização através do campo elétrico ou células solares. No caso das memórias magnéticas, uma das aplicações potenciais do uso de este tipo de material seria na possível memória RAM magnetoelétrica (ME-RAM), que consiste em uma tricamada comumente usada para medir magnetorresistência, acoplada com uma camada multiferroica magnetoelétrica. Na ME-RAM a informação binária é guardada de acordo com a magnetização da camada inferior da tricamada (em contato com o multiferroico), a leitura da informação é obtida medindo a resistência elétrica na tricamada, e a escrita é realizada aplicando uma voltagem através da camada multiferroica com ferroeletricidade e antiferromagnetismo acoplados [13]. No caso de celulares solares, o BFO em filmes policristalinos apresenta o efeito fotovoltaico, revelando um *gap* de energia (E_g) entre as bandas de condução é de valência inferior dos 2,8 eV. Este valor de E_g é menor do comparado com outros ferroelétricos usados para o estudo de células solares (BaTiO_3 e PbZrTiO_3 por exemplo), os quais tem uma separação E_g superior dos 3,3 eV [14, 15].

Sobre o estudo das propriedades elétricas e magnéticas do BFO, existem trabalhos sobre este material desde os anos 50 [16], mas no caso do magnetismo foi determinado seu antiferromagnetismo nos anos 60 por *Kiselev* [17]. Ainda por essa época seu caráter multiferroico estava em suspenso até que nos anos 70 foram realizadas as primeiras medidas das propriedades elétricas por *Teague* [18]. Como o resto dos materiais multiferroicos, foi a partir dos anos 2000 que incrementou-se o estudo fomentado pelos trabalhos teóricos de *Spaldin* [8, 19, 20] e os filmes de BFO realizados por *Wang* [12]. Porém o BFO é um material complexo devido à dificuldade de encontrar ele em estado puro e à controvérsia sobre a origem de suas propriedades magnéticas em nanopartículas, nanoestruturas e filmes finos, onde aparece um ferromagnetismo fraco.

A maioria dos trabalhos na literatura consideram que o comportamento ferromagnético surge devido a fases espúrias magnéticas, podendo ser o BFO com outras estequiometrias ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) ou óxidos de ferro [21, 22]. Alguns sugerem superparamagnetismo em nanopartículas de BFO [23], e por um tempo outros adjudicaram o ferromagnetismo ao fenômeno de vidro de spins ou *spin-glass* [24, 25]. Porém esta última hipótese está

perdendo força, devido as características gerais do *spin-glass* que não estão totalmente presentes no BFO [26]. Recentemente está sendo considerado na origem do comportamento ferromagnético a quebra da cicloide de spins característica do BFO *bulk* [27] e a frustração magnética gerada na superfície dos grãos para determinados tamanhos [28, 29]. Em um trabalho de *Huang et al.* tem-se reportado o surgimento do antiferromagnetismo no BFO a partir de 78 nm de tamanho de grão médio [28], evidenciando a influência de esta característica nas propriedades magnéticas do BFO.

O aumento da controvérsia sobre o magnetismo do BFO em filmes e nanopartículas, provém em boa parte da dificuldade de encontrar-lo em fase pura e da sensibilidade das propriedades do BFO com as condições de fabricação. Sobre estas condições ressalta a temperatura, o BFO cristaliza entre os 873 K (600 °C) e os 1206 K (933 °C) [30], sendo requerido a maioria das vezes um tratamento térmico. Por outro lado, o fator temperatura influi na quantidade de precursores para a síntese do BFO, sendo requerido que os compostos com bismuto tenham um excesso entre 1% e 5%, para compensar a perda de Bi devido a sua alta volatilidade [31, 32]. Adicionalmente o BFO encontra-se em uma região restrita em seu diagrama de fases, aumentando a provabilidade de obtê-lo com outras fases recorrentes como Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_3\text{Fe}_4\text{O}_9$ [30]. Assim os fatores antes mencionados causam na influência da atmosfera durante a síntese, a elaboração de filmes e nanoestruturas.

Em filmes finos de BFO é comumente usar durante a deposição e o tratamento térmico uma atmosfera em oxigênio para evitar a presença de vacâncias de oxigênio que podem alterar as propriedades elétricas gerando correntes de fuga [12]. Porém por ser o oxigênio um elemento reativo, em quanto maior seja a pressão parcial deste elemento maior a probabilidade de aumentar a presença de outras fases diferentes ao BFO, principalmente Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [33, 34]. Uma forma de obter uma redução destes compostos durante a elaboração de filmes de BFO é utilizar uma atmosfera com uma mistura de O_2 com algum gás inerte como argônio ou nitrogênio [35].

Realizar deposições de BFO com uma redução superior do 90% do oxigênio, poderia promover a obtenção de uma fase de BFO mais pura. A ideia foi uma das contempladas principalmente em este trabalho: depositar o BFO através de uma nova rota com uma atmosfera livre de oxigênio e usando um gás inerte como o argônio. Assim obter o BFO em fase pura diminuiria uns dos pontos que colaboram em possíveis interpretações

erradas da origem de seu comportamento ferromagnético. O trabalho apresentado nesta tese de doutorado forma parte do estudo em filmes finos multiferroicos, projeto financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico -CNPQ, junto com Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro-FAPERJ. Como parte inicial foi estudado filmes finos de BFO, multiferroico de interesse por suas propriedades elétricas e magnéticas, encontrando uma nova forma de depositá-lo em fase pura, e assim ajudar esclarecer a origem do ferromagnetismo fraco em filmes finos de BFO. A organização da tese é apresentada da seguinte forma:

1. Os conceitos básicos necessários para compreender os multiferroicos e analisar os resultados obtidos são apresentados no capítulo 2. Também estão inclusas as propriedades do BFO estruturais e magnéticas, objeto central das medidas realizadas neste trabalho.
2. As técnicas experimentais utilizadas são descritas no capítulo 3: métodos de preparação dos filmes, conjuntamente com os métodos para os estudos estrutural e magnético.
3. Os resultados experimentais e análise são apresentados no capítulo 4. Seguindo as etapas realizadas no estudo dos filmes finos de BFO e que abarcam:
 - Na primeira seção apresenta a primeira etapa do estudo, onde filmes de BFO foram depositados controlando só a pressão de trabalho (pressão total dentro da câmara onde a deposição é realizada), sem fluxo de algum gás. O tratamento térmico foi efetuado em atmosfera aberta, com a finalidade de estabelecer condições iniciais relacionadas com a ausência de um controle da atmosfera e sua influência no nível de pureza do BFO e conseqüentemente nas propriedades magnéticas.
 - Na segunda seção apresenta a segunda etapa onde filmes foram depositados introduzindo pressões parciais de oxigênio e argônio, e com tratamento térmico realizado em atmosfera de oxigênio. Em esta parte os filmes foram depositados simultaneamente sobre substratos de silício e SrTiO_3 (STO) com a finalidade de observar como a variação do pO_2 : Ar atua na aparição de fases espúrias.

-
- A terceira seção está relacionada com as deposições de filmes de BFO em atmosfera unicamente com argônio. As duas primeiras subseções, exibem deposições de filmes de BFO realizadas controlando a atmosfera de argônio, sem oxigênio e com tratamento térmico em atmosfera aberta. As deposições foram feitas sobre Si e STO, ressaltando as propriedades magnéticas quando se tem um grau de pureza acima do 91% em BFO.
 - Na quarta e última seção apresenta filmes de BFO depositados controlando só a pressão de argônio. Adicionalmente o tratamento térmico foi realizado *in situ* (seguidamente depois de realizar a deposição) para evitar algum contato com oxigênio, contrário do recomendado na literatura. Por este método foi encontrado filmes de alta pureza em BFO, do 100 %, e com uma alta magnetização.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

O BiFeO_3 ou BFO é um material multiferroico ou multifuncional que combina propriedades magnéticas e elétricas à temperatura ambiente, fazendo dele um material de interesse para aplicações tecnológicas, porém com a dificuldade de obter em fase pura. Neste capítulo será apresentado as características gerais dos multiferroicos e do BFO que continua sendo um desafio no estudo dos materiais multifuncionais.

2.1 Multiferroicos

Os multiferroicos são materiais que apresentam duas ou mais propriedades ferroicas, que podem estar acoplados ou não [1, 2, 3]. Um ferroico é um material com algum ordenamento específico, seja elétrico, magnético ou na deformação cristalina. Ao dar um estímulo através de um campo elétrico \mathbf{E} , um campo magnético \mathbf{H} ou um estresse σ , no material ferroico é gerado uma resposta seja em polarização elétrica \mathbf{P} , magnetização \mathbf{M} ou deformação ϵ [1, 3, 36]. De acordo a estas características, a figura 2.1 resume a classificação dos ferroicos em:

- *Ferroelétricos*: materiais com uma estável polarização elétrica espontânea, podendo ser mudada através de um campo elétrico. Exemplos deles são o BaTiO_3 (BTO), $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), PbTiO_3 e KNbO_3 .
- *Materiais com ordenamento magnético que incluem*:
 - *Ferromagnéticos*: materiais com magnetização espontânea, podendo ser mudada através de um campo magnético, como o Fe, Ni, Co, Dy, Gd entre outros compostos.

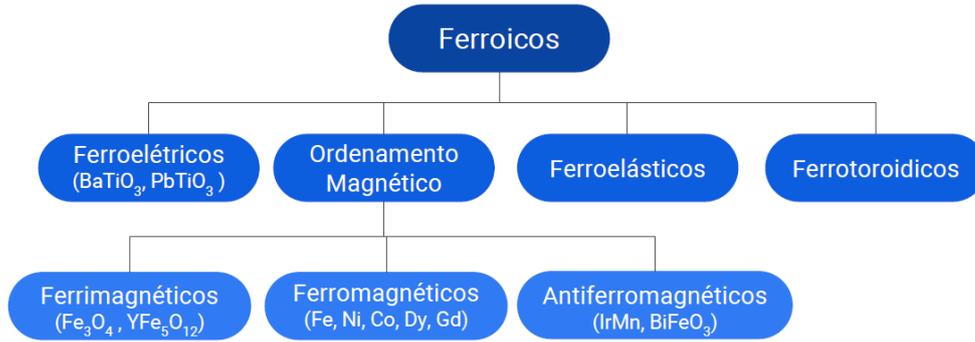


Figura 2.1: Classificação de materiais ferroicos: ferroelétricos, ferroelásticos, ferrotoroidicos e materiais com ordenamento magnético dentro os quais estão os ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos.

- *Antiferromagnéticos*: Os momentos magnéticos estão ordenados de forma antiparalela e assim a magnetização do material é nula. Como exemplos temos o IrMn, NiO e BiFeO₃ (BFO).
- *Ferrimagnéticos*: materiais com duas sub-redes de momentos magnéticos ordenados antiparalelamente, tendo como resultado da superposição uma magnetização não nula. Alguns exemplos são: Fe₃O₄, YFe₅O₁₂, BaFe₁₂O₁₉ [2].
- *Ferroelásticos*: materiais com deformação espontânea que pode ser mudada aplicando estresse, como o Pb₃(PO₄)₂.
- *Ferrotoroidicos*: Refere-se à materiais com ordenamento cicloidal seja da magnetização ou da polarização elétrica, exemplos LiCoPO₄ [37].

Na maioria dos casos estas propriedades ferroicas não estão acopladas, mas em alguns materiais podem estar. O acoplamento acontece quando um estímulo, por exemplo o elétrico, afeta uma propriedade ferroica de diferente natureza como a magnética ou a mecânica. A figura 2.2 exemplifica este processo: a polarização elétrica \mathbf{P} surge como estímulo do campo elétrico \mathbf{E} , mas em um acoplamento \mathbf{E} pode gerar uma magnetização \mathbf{M} e esta última pode ser alterada com um estímulo mecânico σ .

Os fenômenos que aparecem por acoplamento de propriedades ferroicas são os seguintes:

- *Piezoelétricidade*: representa a deformação mecânica em função do campo elétrico ou a mudança da polarização elétrica como função da deformação.

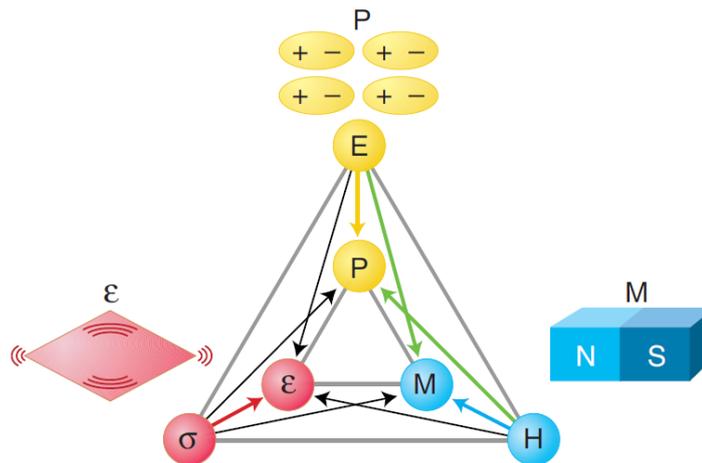


Figura 2.2: Propriedades ferroicas que podem ser acopladas, polarização elétrica (P), magnetização (M), deformação mecânica ε controladas pelo campo elétrico (E), campo magnético (H) ou pelo estresse (σ) [3]. Um acoplamento refere-se quando uma estímulo pode afetar propriedades de outra natureza além da própria, por exemplo o campo E pode gerar uma resposta em M, além de um polarização elétrica P.

- *Piezomagnetismo*: descreve a deformação mecânica em função do campo magnético, ou a mudança da magnetização com a deformação.
- *Electroestricção*: a diferença com a piezoelectricidade a deformação muda como uma função quadrática do campo elétrico.
- *Magnetoestricção*: descreve a deformação mecânica de uma material como função quadrática do campo magnético.
- *Efeito Magnetoelétrico (ME)*: descreve a variação da magnetização com o campo elétrico, ou a variação da polarização elétrica em função do campo magnético.

Os materiais multiferroicos podem ser encontrados em fase pura (multiferroicos intrínsecos), alguns exemplos pode-se ver na tabela 2.1. Por outro lado também pode ser formados artificialmente combinando diferentes ferroicos para aproveitar suas propriedades individuais, seja através de compósitos ou bem por heteroestruturas de filmes finos, assim fenômenos como a deformação torna-se importante para definir o acoplamento entre a interface ou da fronteira dos grãos ferroicos[3].

De todos as propriedades ferroicas acopladas, nas últimas décadas aumento o interesse do estudo dos multiferroicos magnetoelétricos. Assim o estudo do efeito magnetoelétrico

Tabela 2.1 - Tipos de materiais multiferroicos intrínsecos.

| Material | Propriedades multiferroicas |
|--------------------|------------------------------------|
| BiFeO ₃ | Ferroelétrico e antiferromagnético |
| BiMnO ₃ | Ferroelétrico e ferromagnético |
| BaTiO ₃ | Piezoelétrico |
| YMnO ₃ | Ferroelétrico e antiferromagnético |
| PLZT | Electrostritivo |

(ME) presente em materiais multiferroicos como o BiFeO₃, ou a pesquisa em dispositivos de multicamadas compostas por ferroelétricos e material magnético, começou tomar relevância para possíveis aplicações tecnológicas relacionadas com a informática.

2.1.1 Efeito magnetoelétrico - ME

O efeito magnetoelétrico, como foi mencionado anteriormente, é aquele que descreve a variação da magnetização com o campo elétrico, e por outro lado a variação da polarização elétrica com o campo magnético. Este efeito é descrito pela teoria de Landau usando a energia livre de Helmholtz (F) em função do campo elétrico (E) e do campo magnético aplicado H [1, 3, 10], onde a polarização elétrica (P_i) e a magnetização (M_i) são expressadas em notação de Einstein (subíndices i, j, k) através das equações 2.1 e 2.2 :

$$P_i = \frac{\delta F(E, H)}{\delta E_i} = \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k \quad (2.1)$$

$$\mu_0 M_i = \frac{\delta F(E, H)}{\delta H_i} = \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k \quad (2.2)$$

α_{ij} é o coeficiente magnetoelétrico e β_{ijk} e γ_{ijk} são tensores de ordem superior dos coeficientes magnetoelétricos [10, 23]. O coeficiente magnetoelétrico α_{ij} permite relacionar a polarização elétrica (P_i) com o campo magnético (H_j) e a magnetização (M_i) com o campo elétrico (E_j). Possibilitando associá-lo, através da equação 2.3, com as permissividades elétricas no vácuo e relativa ($\epsilon_0, \epsilon_{ij}$ respetivamente) e também com as permeabilidades magnéticas no vácuo e relativa (μ_0 e μ_{ij}). Esta relação não é linear além de apresentar valores pequenos pois em geral materiais não combinam ao mesmo tempo altos valores de ϵ e μ [1, 38]. O coeficiente α_{ij} foi determinado experimentalmente nos anos 60 em Cr₂O₃,

ao medir $\alpha = \delta P / \delta H \approx 4,1 \text{ ps} \cdot \text{m}^{-1}$ abaixo da temperatura de Néel ($T_N = 307 \text{ K}$) [3].

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ij} \mu_{ij} \quad (2.3)$$

O acoplamento entre ferroeletricidade e magnetismo que originam o efeito magnetoelétrico (ME) fez aumentar o interesse no estudo dos multiferroicos a partir dos anos 2000, relacionado com o aumento do uso do computador. O fato de poder gerar magnetização usando campo elétrico poderia trazer uma redução do custo de energia, pois para gerar um campo magnético geralmente é através de correntes elétricas que dissipam parte da energia em calor.

Uma das aplicações potenciais do uso de materiais magnetoelétricos seria em uma possível memória RAM magnetoelétrica (ME-RAM) mostrado na figura 2.3, consiste em uma tricamada comumente usada para medir magnetorresistência (em azul e rosa) acoplada com uma camada multiferroica magnetoelétrica (em verde).

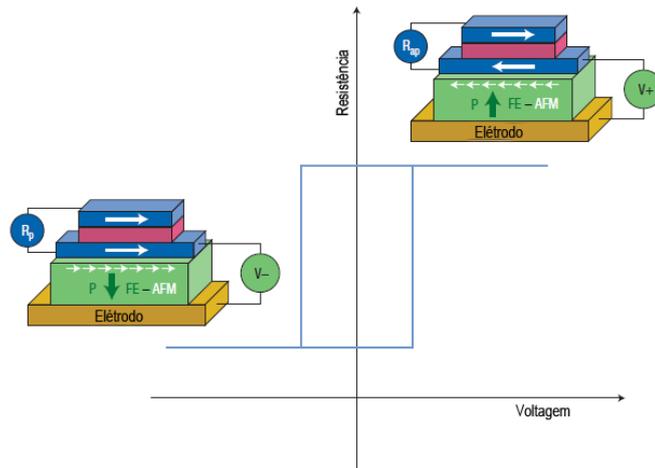


Figura 2.3: Esquema de uma possível memória magnetoelétrica (ME-RAM). A tricamada para medir magnetorresistência (em azul e rosa) encontra-se acoplada sobre uma camada multiferroica magnetoelétrica FE-AFM (em verde). A leitura da informação é obtida medindo a resistência elétrica e a escrita aplicando uma tensão (V) através da camada multiferroica. Mudando a polarização elétrica P no multiferroico, a configuração magnética da tricamada pode passar de paralela para antiparalela, onde as resistências elétricas passam de ser mínima (R_p) para máxima (R_{ap}), e podem variar com a tensão através de uma histerese (curva azul). Adaptado de [13]

Assim a informação binária é guardada de acordo da magnetização da camada inferior da tricamada, a leitura da informação é obtida medindo a resistência elétrica na tricamada e a escrita é realizada aplicando uma tensão através da camada multiferroica (FE-AFM) com ferroeletricidade e antiferromagnetismo acoplados.

Se a magnetização da camada inferior ferromagnética da tricamada está vinculada com os spins da camada multiferroica (pequenas setas brancas) e o acoplamento magnetoelétrico é o suficientemente forte, mudando a polarização elétrica \mathbf{P} na camada multiferroica pode-se mudar a configuração magnética da tricamada de paralela para antiparalela, configurações que permitem que a resistência R_p seja menor que da configuração antiparalela R_{ap} . Considera-se que o dispositivo teria um comportamento da resistência com a voltagem através de uma histerese (curva azul) [13].

2.1.2 Multiferroicos com magnetismo e ferroeletricidade

Como foi mencionado na seção anterior, dos materiais multiferroicos são de interesse para aplicações tecnológicas os que combinam magnetismo com ferroeletricidade. Porém, na natureza, dos materiais que são eletricamente e magneticamente polarizáveis só uma pequena parte apresenta o efeito magnetoelétrico, e ainda é menor a quantidade que conjuntamente apresentam este efeito e são multiferroicos, como é exemplificado um pouco na figura 2.4)[3]. O BFO encontra-se dentro de essa pequena região o que torna dele um material único é interessante.

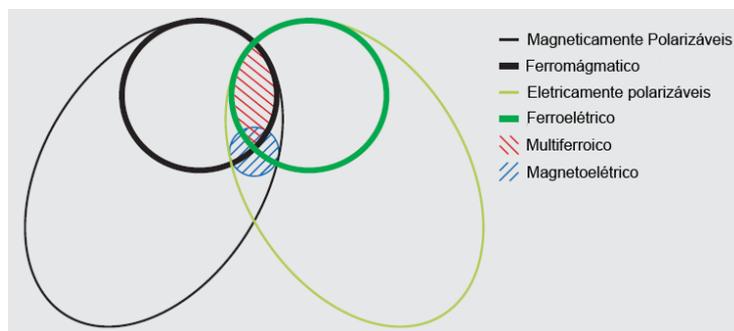


Figura 2.4: Relação entre materiais com propriedades elétricas, magnéticas e os que possuem o efeito magnetoelétrico: dos materiais que são eletricamente e magneticamente polarizáveis só uma pequena parte apresentam o efeito magnetoelétrico. Adaptado de [3].

Existem várias razões que originam a dificuldade de encontrar este tipo de materiais na natureza, devido às características dos materiais ferroelétricos e ferromagnéticos em geral:

1. Camadas d : os ferroelétricos precisam de camadas d vazias ao contrario do ferromagnetismo que precisa das camadas d parcialmente cheias.
2. Forma de polarização dos ferroelétricos: os ferroelétricos intrínsecos chamados tam-

bém de ferroelétricos próprios, são em geral perovskitas do tipo ABO_3 . A polarização elétrica é gerada pelo deslocamento do cátion central B, por causa da hibridização da camada $3d$ vazia com a camada $2p$ do átomo de oxigênio (efeito Jahn Teller)[1].

3. Diferentes rupturas da simetria: A ruptura da inversão da simetria é diferente para ferroelétricos e ferromagnetos. A inversão espacial $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ muda o sentido da polarização elétrica mas não da magnetização, pelo contrário a inversão temporal $t \rightarrow -t$ quebra a simetria da magnetização mas não da polarização elétrica. Nos multiferroicos magnetoelétricos ambas simetrias são quebradas como pode ser olhado na figura 2.5 [3].

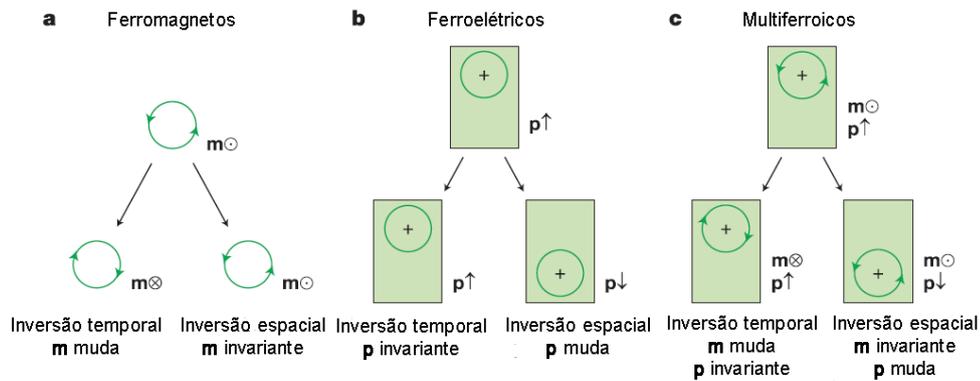


Figura 2.5: Simetrias espacial e temporal em ferromagnetos, ferroelétricos e multiferroicos: em quanto nos ferroelétricos e ferromagnéticos comportam-se diferentes com a inversão espacial e temporal, nos multiferroicos apresenta uma combinação de ambos eventos [3] .

Porém pode-se obter ter ferroeletricidade e ordem magnética nos multiferroicos. O magnetismo é garantido por átomos de metais de transição magnéticos, onde o tipo de ordenamento depende das características estruturais. Mas a ferroeletricidade pode ser gerada através de vários mecanismos que dividem este tipo de multiferroicos em Tipo I e II.

2.1.2.1 Multiferroicos tipo I

São materiais onde o magnetismo e a ferroeletricidade vêm de diferentes fontes, podendo estar acoplados ou não [11]. A maioria deles apresentam temperaturas de transição das propriedades ferroicas afastadas, dificultando as aplicações a temperatura ambiente. Como exemplos temos o $YMnO_3$ com temperatura de transição da ferroeletricidade (T_{FE}) de

aproximadamente 914 K e temperatura de transição do antiferromagnetismo (temperatura de Néel - T_N) de 76 K [11]. O BiMnO_3 com um T_{FE} de 770 K e temperatura de transição do ferromagnetismo (temperatura de Curie - T_C) de 105 K [39]. Só o BiFeO_3 (BFO) tem propriedades multiferroicas coexistentes a 300 K ($T_{FE} \sim 1100$ K e $T_N \sim 645$ K)[12].

Nos multiferroicos tipo I o magnetismo já é dado pela presença de íons magnéticos e a ferroeletricidade aparece por alguns dos mecanismos seguintes:

- *Ferroeletricidade devido a lone pair*: os ferroelétricos intrínsecos ou próprios são aqueles onde a polarização é gerada pelo deslocamento e hibridização do cátion B com o oxigênio (figura 2.6), como no BaTiO_3 . No caso dos multiferroicos essa hibridização acontece entre o *lone pair* do cátion A com o íon de oxigênio. Outro exemplo de material com ferroeletricidade de este tipo é o BiMnO_3 . No BiFeO_3 a polarização elétrica é gerada pela hibridização do *lone pair* do cátion $6s$ do bismuto com o orbital $2p$ do oxigênio [38, 40].

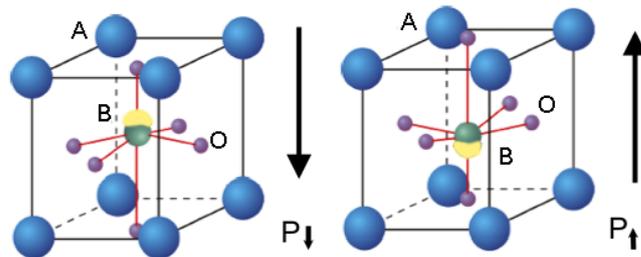


Figura 2.6: Estrutura de um ferroelétrico próprio cúbico e polarização por *lone pair*: o deslocamento do cátion B gera uma polarização elétrica por hibridização com o anion de oxigênio. Adaptado de [41].

- *Ferroeletricidade devido ao ordenamento da carga*: É observado geralmente em óxidos de metais de transição com íons com vários números de valências como o ferro e o níquel que não se ordenam centro simetricamente. Um exemplo é o LuFe_2O_4 onde os íons de Fe^{+2} (mais negativo) e Fe^{+3} (mais positivo) distribuem-se na rede gerando uma polarização elétrica, como é mostrado na figura 2.7a. Outro exemplo é o YNiO_3 na figura 2.7b: apesar de ter íons magnéticos de Ni com diferentes valências a carga total na rede está balanceada, um deslocamento espacial dos íons mais positivos causado por uma deformação, pode gerar um desbalanço da carga na rede e assim uma polarização elétrica [11, 40].

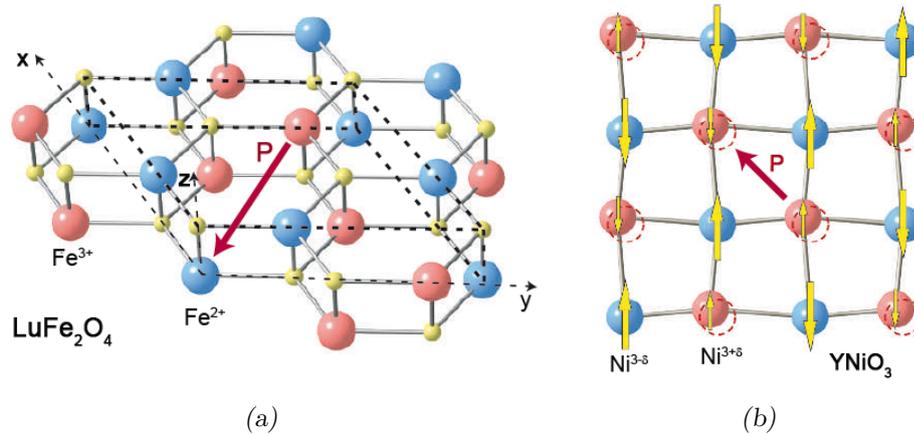


Figura 2.7: Polarização por ordenamento de carga em multiferroicos tipo I de: a) LuFe_2O_4 , os íons de Fe com diferentes valências e por conseguinte diferentes cargas geram uma polarização. b) YNiO_3 , os íons com diferentes valências estão distribuídos simetricamente mas uma deformação gera um desbalanço da carga na rede gerando a polarização [38].

- *Ferroeletricidade geométrica*: ocorre quando uma mudança da estrutura cristalina produz acoplamentos que geram uma polarização elétrica. Como acontece com as manganitas multiferroicas de terras raras: RMnO_3 ($R = \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Y}$) onde o momento dipolar elétrico é induzido pelo acoplamento do R-O e inclinações da bi-pirâmides formadas com manganês e oxigênio (MnO_5) como é mostrado na figura 2.8 [3, 11].

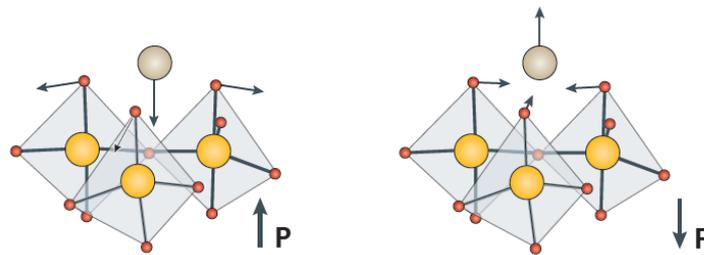


Figura 2.8: Ferroeletricidade geométrica em manganitas de terras raras: a direção da inclinação e deformação das bi-pirâmides MnO_5 desloca também o íon de terra rara (segundo a seta) originando uma polarização elétrica [9].

2.1.2.2 Multiferroicos tipo II

Em este tipo de multiferroicos a ferroeletricidade é gerada pelo magnetismo, implicando um forte acoplamento. A polarização elétrica nestes materiais em geral é pequena, por exemplo $P \sim 6\mu C/cm^2$ para $YMnO_3$, em comparação com os multiferroicos tipo I como o BFO com $P \sim 90\mu C/cm^2$ [11]. Entre os fenômenos que podem gerar a polarização elétrica temos:

- *Espirais magnéticas:*

Este tipo de configuração surge como forma de compensar os spins em magnetos frustrados, aparecendo com um período definido. Uma aproximação teórica microscópica usada por Mostovoy [38, 42] descreve a polarização elétrica \mathbf{P} (considerando uma rede cúbica) como:

$$\mathbf{P} \sim [\mathbf{e} \times \mathbf{Q}] \quad (2.4)$$

Onde \mathbf{Q} é o vetor de onda da espiral e o vetor \mathbf{e} a direção de rotação dos spins. A espirais magnéticas rompem a inversão de simetria espacial favorecendo a formação da polarização elétrica a partir dos spins. Exemplos temos as espirais formadas no $TbMnO_3$ (28 K), $ACrO_2$ (A= Cu, Ag, Li, Na) e $CuFeO_2$ [3][11].

Na presença de íons ligantes (oxigênio) entre os íons magnéticos, promove-se outro tipo de interação que influi no magnetismo e favorece a ferroeletricidade. Este tipo de interação é chamada *Dzyaloshinskii - Moriya (DM)* é representa uma interação de troca antissimétrica, expressada pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j); \mathbf{D}_{ij} \propto \lambda \mathbf{x} \times \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (2.5)$$

Onde \mathbf{D}_{ij} é o vector Dzyaloshinskii, proporcional a constante de acoplamento spin-orbita λ , \mathbf{x} é a distancia perpendicular do átomo ligante com os spins \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j , e \mathbf{r}_{ij} é a distancia que os conecta como é mostrado na figura 2.9a [3]. A interação *DM* é responsável pelo ferromagnetismo fraco que aparece no antiferromagnético $LaCu_2O_4$ como resultado da aparição de um vector Dzyaloshinskii alternado(figura 2.9b).

Materiais comuns onde a ferroeletricidade é originada por esta interação são as manganitas de terras raras ($RMnO_3$). A energia da interação *DM* incrementa-se com

a distância \mathbf{x} , descrevendo o nível de quebra da inversão de simetria devido ao íon de oxigênio, deslocando-o na direção perpendicular da cadeia de spins formada por positivos íons magnéticos. Assim é induzido uma polarização elétrica perpendicular de acordo da equação 2.5 e mostrado na figura 2.9b.

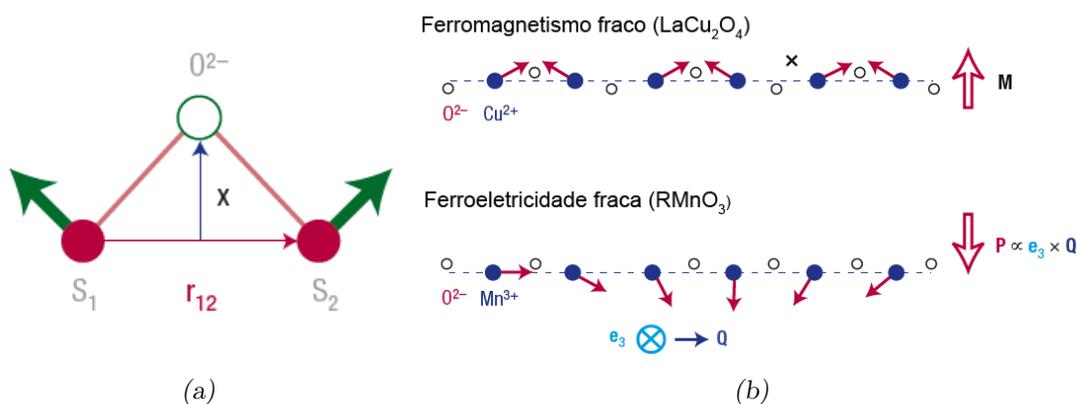


Figura 2.9: Interação Dzyaloshinskii - Moriya (DM): a) esquema de spins ligados através de um átomo de oxigênio e que descreve alguns dos parâmetros da interação DM b) ferromagnetismo fraco no $LaCu_2O_4$ e ferroeletricidade em manganitas de terras raras ($RMnO_3$), gerado por a interação DM em uma cadeia ou espirais de spins. Adaptado de[3].

- Ferroeletricidade por *exchange striction*: aparece em spins colineares de diferentes espécies magnéticas, onde interações *superexchange* e *double exchange* (seção 2.2) podem acontecer em diferentes direções cristalinas. Isto provoca uma quebra de inversão de simetria que favorece a polarização elétrica [3].

2.2 Ordenamento magnético em perovskitas

Uma perovskita representa o mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$), por outro lado a palavra é usada para nomear os compostos com a mesma estrutura do mineral: tipo ABO_3 . No caso de perovskitas magnéticas o cátion B representa um íon magnético como Fe^{3+} , Mn^{3+} ou Co^{3+} , e o átomo A um cátion de maior tamanho como La^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} entre outros [43]. O íon magnético é rodeado por ânions de oxigênio formando um octaedro (ou tetraedro no caso de outros óxidos magnéticos). No caso dos cátions de ferro esta configuração octaédrica ou tetraédrica é possível devido ao fato de ter um tamanho menor que o íon de oxigênio: o Fe^{3+} tem um raio de ~ 52 pm, ~ 72 pm no Fe^{2+} e ~ 140 pm no O^{2-} [44].

É conhecido que em metais de transição a ordem magnética surge das interações dos elétrons itinerantes. Contrariamente, a natureza isolante dos óxidos exhibe elétrons localizados onde a interação de troca dos íons magnéticos é mediada pelos íons de oxigênio O^{2-} , favorecendo geralmente um antiferromagnetismo. Entre as interações temos:

- Interação de supertroca ou *Superexchange*: A interação de troca dos elétrons entre os íons magnéticos é assistida pelos íons de oxigênio devido a hibridização dos orbitais eletrônicos $2p$ do oxigênio como os orbitais semi-preenchidos $3d$ de íons como Fe^{3+} ou Mn^{2+} . A hibridização permite a troca entre os elétrons dos íons e o sinal da interação depende do ângulo das ligações $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ ou $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$, por exemplo. Se o ângulo está entre 120° e 180° o sinal é negativo (com constante de troca $\mathcal{J} < 0$) e surge um antiferromagnetismo, no caso de estar em torno de 90° surge um ferromagnetismo ($\mathcal{J} > 0$) fraco [2, 44].
- Interação de dupla troca ou *Double exchange*: representa uma interação de supertroca entre espécies iônicas com valências diferentes, por exemplo $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$.

Se uma interação antiferromagnética *superexchange* atua em adição ao *double exchange* é esperado o surgimento de spins descompensados ou *Spin Canting*, termo referido a spins direcionados fora do alinhamento antiferromagnético, levando conseqüentemente à aparição de um ferromagnetismo fraco. Como foi mencionado anteriormente a interação *Dzyaloshinskii-Moriya* (DM) é promovida por átomos de oxigênio em alguns óxidos (como $LaCu_2O_4$) e está relacionado com o *spin canting* quando \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j da equação 2.5 estão no plano basal e o vetor Dzyaloshinskii \mathbf{D} está direcionado ao longo do eixo c cristalográfico em estruturas hexagonais, romboédricas ou tetragonais [44]. Nas ferritas considera-se que a interação DM é desprezível devido ao campo cristalino do octaedro de oxigênio que suprime ou *quenched* o momento orbital angular. Limitando a aparição do vetor Dzyaloshinskii \mathbf{D} o qual depende do coeficiente spin-orbita λ , assim é considerado que a resposta magnética em perovskitas e em ferritas é gerado por spins desemparelhados [2, 45].

2.3 Ferrita de Bismuto - BiFeO_3 (BFO)

A ferrita de bismuto- BiFeO_3 (BFO) é um dos materiais multiferroicos mais estudados por ter propriedades ferroelétricas e magnéticas coexistentes a temperatura ambiente, com temperatura de Néel- T_N de 645 K e temperatura Curie ferroelétrica - T_{FE} de 1100 K [12, 28]. Estas características permitem que seja um dos materiais de maior interesse em aplicações.

A estrutura cristalina do BFO é do tipo perovskita ABO_3 , onde o íon de ferro representa o cátion B rodeado por um octaedro de ânions de oxigênio, e o íon de bismuto representa o cátion A nas arestas da célula unitária. A fase cristalina geral é romboédrica do grupo espacial $R\bar{3}c$ (figura 2.10a), mas existem outras como a tetragonal ($P4mm$) e ortorrômbica ($Pnma$). A fase romboédrica $R\bar{3}c$ é representada comumente com a transformação hexagonal $R\bar{3}cH$, geralmente usada para facilitar o estudo estrutural (figura 2.10b) [46].

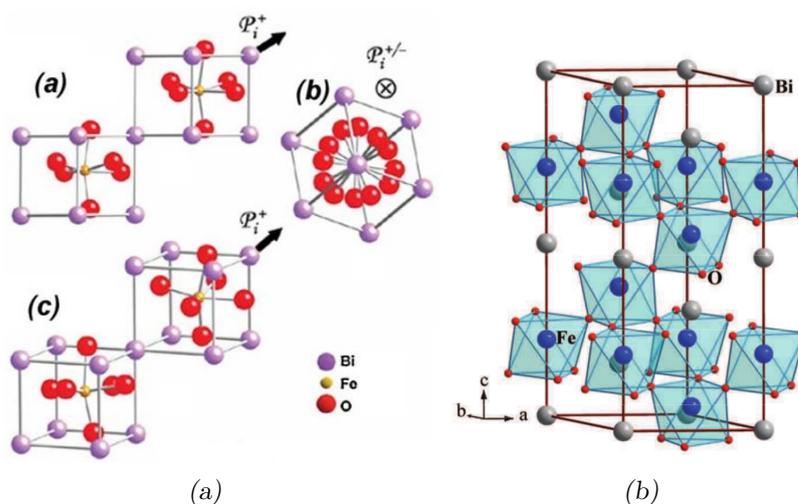


Figura 2.10: Sistema cristalino do BFO: a) romboédrico $R\bar{3}c$ [47] e b) BFO $R\bar{3}cH$ considerando a transformação hexagonal dos parâmetros de rede do sistema romboédrico [48].

Geralmente para sintetizar BiFeO_3 são utilizados vários métodos como hidrotermal [31] ou sol-gel. Existem dentro da técnica de sol-gel vários subtipos, no caso da fabricação do BFO é usada sol-gel por precursor ferrioxalato [32] ou sol-gel por auto-combustão [49]. Em todos os métodos procura-se que os compostos com bismuto tenham um excesso entre 1% e 5% para compensar a perda de Bi devido a sua alta volatilidade.

As proporções e a temperatura usadas nos métodos de síntese jogam um papel importante na formação do BiFeO_3 (BFO). Dependendo delas podem-se formar outras fases com

diferentes estequiometrias como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Estas fases, por ser mais estáveis e de frequente aparição, ocasionam que $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sejam chamadas em alguns trabalhos como *ternária do BFO* [50, 51]. A figura 2.11 mostra o diagrama de fase do BFO indicando a porcentagem de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 requeridas para formar algumas das fases da ternária e a temperatura de cristalização a partir de 873 K (600 °C). No caso do BiFeO_3 ou BFO a temperatura está entre 873 K e 1073 K (600 °C e 825 °C), a fase predominante é romboédrica (α) de grupo espacial $R3c$, entre 1073 K e 1198 K (800 °C e 925 °C) a fase ortorrômbica (β) e entre 1198 K e 1206 K (925 °C e 933 °C) a fase cúbica [30]. De acordo com a figura a faixa de aparição do BiFeO_3 é restrita com a probabilidade relativamente alta de aparecer outras fases como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Este fator, junto com a volatilidade do bismuto, dificulta a obtenção do BiFeO_3 em fase pura, ocasionando que seja frequente a aparição dele combinado com outras fases da ternária ou com óxidos de ferro e de bismuto, dificultando a determinação das propriedades do BiFeO_3 puro.

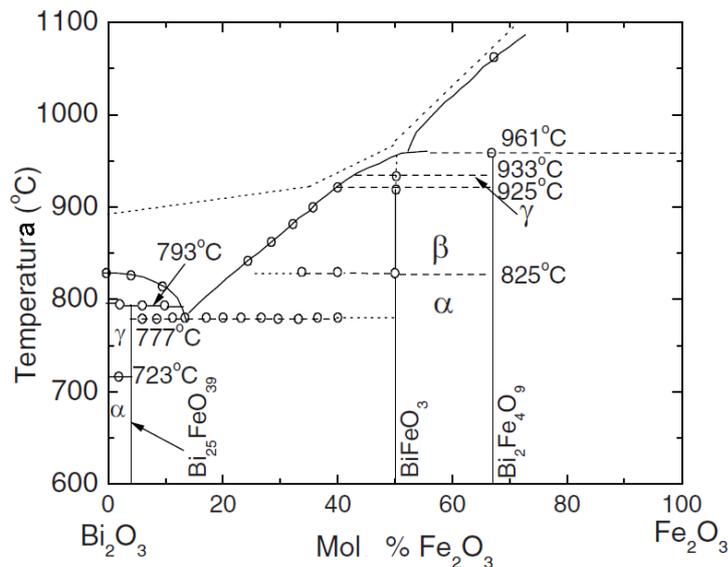


Figura 2.11: Diagrama de fases do BiFeO_3 , com as faixas de temperatura de aparição das fases romboédrica (α), ortorrômbica (β) e cúbica (γ). Adaptado de [30].

Das propriedades magnéticas do BFO, existem várias que dependem do tamanho de grão e da estrutura. O *bulk* é antiferromagnético do tipo G, modo de interação que acontece entre os íons magnéticos que formam uma rede cubica simples como é mostrada na figura 2.12. Por outro lado, no *bulk*, o BFO também apresenta uma cicloide de spins na direção $\{110\}$ que se compensa magneticamente em um período de 62-64 nm [28, 52], recentemente

foi reportado uma cicloide na direção cristalográfica $\{112\}$ [27].

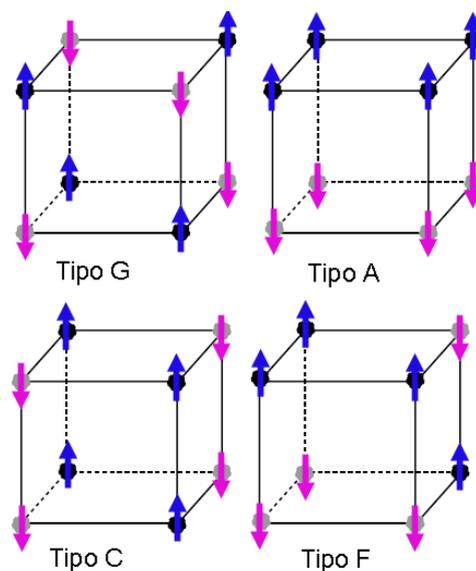


Figura 2.12: Tipos de interação antiferromagnética em uma configuração cúbica simples: tipo G, tipo A, tipo C e tipo F. Adaptado de [2].

Em filmes finos, nanopartículas e nanofios aparece um ferromagnetismo fraco com a origem ainda em debate. Este aspecto está relacionado essencialmente com a forma de sintetização ou as condições de deposição, as quais são afetadas pela alta probabilidade de surgir outras fases da ternária do BFO, de acordo a zona estreita do BiFeO_3 no diagrama de fases.

Sobre este aspecto as fases que comumente aparecem junto com BFO são Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Bi_2O_3 e fases da ternária $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Algumas não são magnéticas como o Bi_2O_3 , o resto tem propriedades magnéticas que originam frequentemente interpretações erradas dos resultados magnéticos de filmes finos e nanopartículas do BFO [22]. As principais características no *bulk* destas fases são as seguintes:

- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita): ferrimagnético com temperatura de transição T_C de 985 K [2].
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita): apresenta um ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel $T_N \sim 960$ K, porém exibe uma temperatura de Morin $T_M \sim 260$ K onde aparece um ferromagnetismo fraco relacionado com a descompensação de spins ou *spin canting* no plano basal de sua estrutura cristalina. [2, 53].

- Fe_3O_4 (magnetita): apresenta um ordenamento ferrimagnético e temperatura de transição T_C em torno dos 860 K [2].
- $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (selenita): é encontrado em alguns trabalhos na literatura com a estequiometria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ que não respeita o balanço das cargas elétricas. Alguns trabalhos mencionam a presença do Bi^{+5} , ficando a estequiométrica como $\text{Bi}_{24}^{+3}(\text{Bi}^{+5}\text{Fe}^{+3})\text{O}_{40}$, mas ressaltando a instabilidade do Bi^{+5} [54, 55]. Das propriedades magnéticas no *bulk* não se tem reportado um ordenamento magnético característico, porém vários trabalhos reportam um paramagnetismo que predomina a partir dos 5 K [56, 57].
- $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (mullita): seu ordenamento magnético é antiferromagnético com T_N de aproximadamente de 250 K [58].

A manifestação de algumas de estas fases depende consideravelmente da rota usada na síntese ou deposição de filmes. No caso da síntese, a proporção de compostos de bismuto e ferro, além da temperatura, podem influenciar na formação das fases diferentes ao BFO. Na deposição de filmes influem a atmosfera e a temperatura presente tanto na deposição como no tratamento térmico. É usual atribuir o comportamento ferromagnético do BFO a fases espúrias de óxidos de ferro [21, 22], este fato torna-se revelante quando as deposições são feitas com uma pressão de oxigênio, onde o tipo de óxido ou fase de ferro aparece de acordo ao diagrama de fases Fe-O mostrado na figura 2.13.

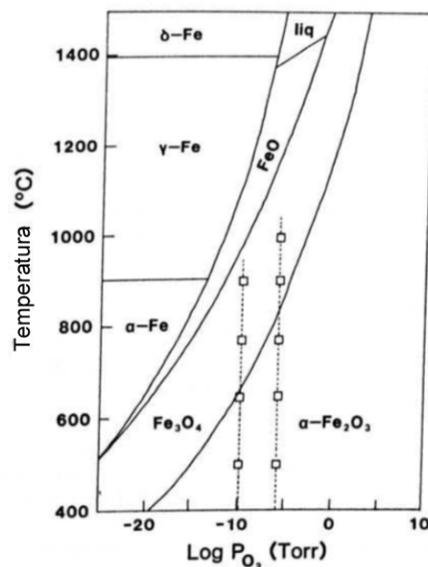


Figura 2.13: Diagrama de fases do Fe-O. Adaptado de [34].

Recapitulando, na literatura é encontrado vários trabalhos que adjudicam a aparição do ferromagnetismo fraco no BFO:

- *Fases espúrias*: devido as propriedades magnéticas da ternária do BFO e dos óxidos de ferro, mencionadas anteriormente, combinado com a alta probabilidade de aparição de algumas delas que dependem das condições de síntese ou deposição de filmes [21, 22].
- *Magnetismo frustrado*: spins descompensados geram uma magnetização fraca em antiferromagnetos. Alguns trabalhos, sugerem que no BFO o ferromagnetismo é por causa de spins descompensados se comportando como em um sistema de vidro spin ou *spin glass* [25, 59]. O vidro spin é um sistema onde os momentos magnéticos encontram-se distribuídos aleatoriamente na rede, geralmente está associado com átomos magnéticos em ligas diluídas, como o $\text{Cu}_{100-x}\text{Mn}_x$ ou $\text{Au}_{100-x}\text{Fe}_x$ [2]. Outros trabalhos sugerem que o magnetismo frustrado é gerado principalmente pela quebra da cicloide de spins antiferromagnética na direção $\{110\}$ ou $\{112\}$ [60, 61].
- *Superparamagnetismo*: em alguns trabalhos sugerem e discutem este fenômeno como mecanismo de origem do ferromagnetismo fraco no BFO em nanopartículas [62] ou nanotubos [63]. Em geral nanopartículas magnéticas apresentam este fenômeno, onde o tamanho da partícula torna a magnetização instável quando a barreira de energia para reverter os momentos magnéticos é comparável com $k_B T$ [2]. Neste tipo de partículas o tempo de relaxação (τ) para mudar a direção do spins, torna-se importante e segue uma lei de Néel-Arrhenius. Onde o tempo τ é determinado pelo produto da frequência de tentativas τ_0 e a probabilidade de Boltzmann $e^{KV/k_B T}$ em que a energia térmica na partícula é suficiente para saltar a barreira de energia, sendo k_B é a constante de Boltzmann, K a constante de anisotropia e T a temperatura. Se o tempo τ é menor que o tempo de medida $-t_m$ (usualmente de 100 s), a partícula está no regime superparamagnético, se é maior está em um regime bloqueado e pode-se comportar como um ferromagneto.

Como o superparamagnetismo depende do tamanho da partícula, o volume crítico (V_{cr}) representa o máximo valor no qual para uma temperatura específica, um experimento detecta uma amostra no regime superparamagnético [64]. Assim para uma partícula esférica o volume crítico segue a equação 2.6:

$$V_{cr} \approx \frac{25k_B T}{K} \quad (2.6)$$

E o diâmetro superparamagnético de uma partícula esférica é expressado como [64]:

$$D_{cr} = \left(\frac{6}{\pi} V_{cr} \right)^{1/3} \quad (2.7)$$

Entre os exemplos diâmetros superparamagnéticos a 300 K estão o ferro na fase α , cobalto e o níquel que apresentam diâmetros superparamagnético a temperatura ambiente de 16 nm, 8 nm e 35 nm respectivamente[64]. Para um volume V de uma partícula superparamagnética tem uma temperatura máxima onde o comportamento ferromagnético é observado, definido como temperatura de bloqueio T_B . Assim curvas de magnetização medidas a temperaturas abaixo de T_B apresentam um ciclo de histerese e acima dele seguem uma função de Langevin. No caso de BFO por ser debatido se o superparamagnetismo influencia no ferromagnetismo fraco, alguns trabalhos como em *Park et al.* [65] ou *Huang et al.* [28], descartam essa possibilidade principalmente pela pouca dependência da magnetização com a temperatura em nanopartículas de diferentes volumes V , aparecendo um comportamento ferromagnético a 300 K. Porém poderia-se calcular o diâmetro crítico superparamagnético através das equações 2.6 e 2.7, considerando também o valor da constante de anisotropia magnetocrystalina $K = 1,23 \text{ J/m}^3$ do BFO obtido através de *Kadomtseva et al.*[66]. Assim o diâmetro crítico superparamagnético para o BFO de acordo com a temperatura, em nanômetros, pode ser expressado também pela equação 2.8.

$$D_{cr} = 1.754 T^{1/3} \quad (2.8)$$

Do crescimento de filmes de BFO, geralmente são crescidos epitaxialmente em substratos de SrTiO₃-100 (STO), substrato comumente usado para o crescimento ordenado em alguns óxidos. Porém o STO é isolante o que dificulta o estudo de propriedades elétricas fazendo necessário o uso de camadas *buffer* condutoras como SrRuO₃ no caso do BFO. Uma camada *buffer* ajuda a atenuar alguns efeitos entre o substrato e o filme depositado, como a falta de adesão, a incompatibilidade entre os parâmetros de rede do substrato e

do filme que podem gerar estresse ou crescimento desordenado. Também as camadas *buffer* atenuam a falta de condutividade elétrica ou simplesmente evitam o contato do filme com uma camada de óxido formada no substrato. No BFO além do STO, em substratos de silício geralmente são empregadas camadas *buffers* de Pt(111)/Ti/SiO₂ ou LaNiO₃, a primeira para um crescimento ordenado na direção {111} e a segunda como eletrodo, ao mesmo tempo ambas evitam o contacto com o SiO₂ formado naturalmente sobre o Si.

O crescimento epitaxial do BFO é de interesse para o estudo das propriedades magnéticas e elétricas, o BFO apresenta uma polarização elétrica espontânea na direção {111} [12] e a cicloide de spins na direção {110} ou {112} [27], um crescimento ordenado permite um estudo melhor dessas propriedades. Em filmes policristalinos é de interesse o estudo do efeito fotovoltaico encontrado no BFO, ao apresentar uma faixa na banda de energia proibida inferior dos 2,8 eV em comparação com outros ferroelétricos como BaTiO₃, PbZrTiO₃, or LiNbO₃ ($E_g > 3,3$ eV) [14, 15]. O que faz dos filmes policristalinos de BFO um prominente candidato para a fabricação de células solares precisando assim de filmes com alta pureza, poucas correntes de fuga e alta polarização elétrica.

Devido aos aspectos mencionados anteriormente do BFO em fase pura, resulta essencial encontrar e controlar a produção deste material em filmes finos. Com a finalidade de utiliza-lo em aplicações multifuncionais na área da nanotecnologia seja em dispositivos magneto-elétricos [67] ou em células solares por exemplo [68].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Nos filmes de BiFeO_3 (BFO) estudados neste trabalho, todas as etapas de elaboração e caracterização são explicadas no presente capítulo através das técnicas experimentais utilizadas. As mesmas são explicadas em duas seções: a primeira orientada aos métodos de produção dos filmes e preparação das amostras para medidas no microscópio eletrônico de transmissão, e a segunda seção é direcionada em apresentar as técnicas de caracterização e análise à nível estrutural e magnético.

3.1 *Produção de filmes*

As técnicas comumente usadas para elaborar filmes finos de BiFeO_3 são ablação por laser pulsado, pulverização catódica e recobrimento por centrifugado (*Spin Coating*). A primeira é a mais utilizada por proporcionar uma alta taxa de deposição, a segunda permite obter filmes com baixa taxa de deposição e com um controle melhor na atmosfera e a última técnica é de baixo custo referindo-se ao equipamento. Como qualquer método de fabricação a escolha dos parâmetros de deposição para produzir um filme é fundamental para definir as características finais do mesmo, alguns deles influenciam na estrutura cristalina, na taxa de deposição ou na rugosidade. Neste trabalho o fator determinante na produção de filmes de BFO de boa qualidade, e sem fases espúrias, foram a atmosfera e a temperatura tanto na deposição quanto no tratamento térmico. Sugerindo que a rota de deposição pleiteada neste trabalho usando métodos de vaporização física, como ablação laser ou pulverização catódica, deve ser independente contanto seja garantido um controle da atmosfera.

3.1.1 Ablação por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* ou PLD)

O termo ablação consiste na remoção de material por vaporização ou sublimação de um alvo. A ablação por laser pulsado consiste em um laser pulsado que interatua com o material de um alvo, resultando na ejeção de átomos, íons, particulados ou aglomerados do material dentro de uma pluma de plasma. O material sublimado é expulso com uma velocidade que depende da interação com a atmosfera [69].

O processo geral de ablação é explicado na figura (3.1), começando com o laser pulsado atingindo o alvo seguido de um processo de absorção (figura 3.1a) que depende do comprimento de onda do laser e do tipo de material. Depois da absorção o material começa aquecer e ocorre uma combinação de vários fenômenos como sublimação, fragmentação, derretimento ou atomização (figura 3.1b). O material ejetado forma um plasma que continua absorvendo energia do laser por radiação Bremsstrahlung (figura 3.1c) produzindo a emissão de elementos na pluma do plasma (figura 3.1d).

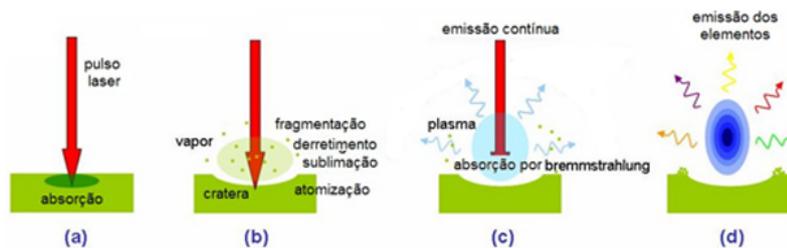


Figura 3.1: Processo de Ablação Laser. Adaptado de [70]

A técnica de PLD é usada para formar nanopartículas e filmes finos. Este último consegue-se colocando um substrato, ou objeto a ser recoberto, na frente da pluma de plasma, assim parte das partículas e átomos atingem a superfície onde eventualmente um filme é formado. No processo de crescimento de filmes por PLD, alvo e substrato estão dentro de uma câmara com vácuo (figura 3.2) com o objetivo de controlar a atmosfera e evitar a interação das partículas da pluma do plasma com o ar. Um laser pulsado passa dentro da câmara através de uma janela com alta transmitância atingindo o alvo [71].

O PLD é uma das técnicas mais utilizadas para depositar filmes em geral, devido à facilidade da montagem experimental e o baixo custo do equipamento quando é comparado com outras técnicas como pulverização catódica por magnétron (*Magnetron sputtering*) ou por crescimento epitaxial por feixes moleculares (*Molecular beam epitaxy* ou MBE).

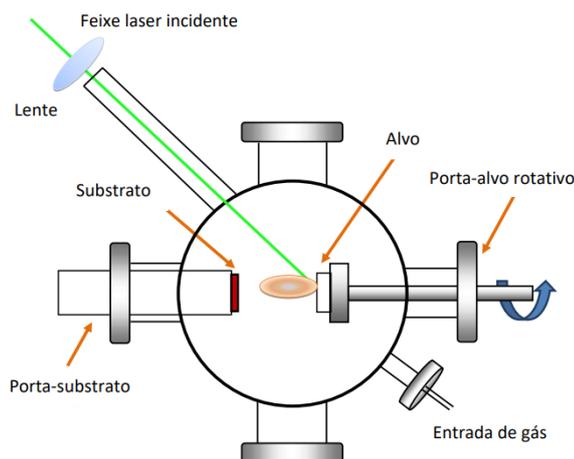


Figura 3.2: Esquema básico do sistema PLD: em uma câmara com vácuo o feixe do laser entra através de uma janela e atinge o alvo, formando uma pluma de plasma do material que será depositado em um substrato [71]

Este motivo serviu como base para depositar os primeiros filmes de BFO, porém devido a dificuldades técnicas, tanto para aquecer o substrato e quanto para controlar o fluxo de gás dentro da câmara, optou-se por uma eventual mudança na técnica de deposição.

O laser usado foi um Nd:YAG Brilliant da Quantel do Laboratório de Plasma Aplicado (LAPA) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Este tipo de laser permite trabalhar com três comprimentos de onda na faixa do infravermelho ($\lambda = 1042$ nm), do verde ($\lambda = 532$ nm) e do ultravioleta ($\lambda = 355$ nm) através de um dobrador de frequência. Além a duração do pulso do laser é de 5 ns e a frequência de até 10 Hz. O comprimento de onda usado foi na faixa ultravioleta, sendo este λ mais próximo da faixa onde o BFO tem maior absorbância de radiação (entre ~ 375 nm - 425 nm)[72]. O tempo entre cada pulso de laser foi variado com a finalidade de ter diferentes energias atingindo o alvo de BFO num foco com área de aproximadamente $0,6$ mm².

3.1.2 Pulverização catódica por magnetron (*Magnetron sputtering*)

A Pulverização catódica ou *Sputtering* é uma técnica de deposição com vaporização física (*Physical Vapor Deposition - PVD*) muito usada tanto em pesquisa quanto na indústria. Consiste no bombardeio de íons com energia cinética suficiente para produzir uma erosão em um alvo, e assim ejetar átomos dele que eventualmente são depositados num substrato. Esta técnica permite pulverizar um material além de obter baixas taxas de deposição possibilitando a obtenção de filmes muito finos e mais uniformes sobre amplas

áreas [73, 74].

O esquema básico do equipamento consiste numa câmara com alto vácuo (entre 10^{-6} e 10^{-8} Torr) ou ultra alto vácuo (entre 10^{-9} e 10^{-12} Torr). Dentro da câmara o alvo é fixado em um cátodo, eventualmente um fluxo de gás ao interagir com elétrons livres repelidos pelo cátodo geram um gás de íons positivos que são acelerados em direção ao alvo do material de interesse. As colisões propiciam um desprendimento de átomos e mais elétrons livres, em seguida alguns dos elétrons livres neutralizam íons gerando fótons e conseqüentemente um plasma. O processo de bombardeio de íons e descarga de plasma continuará enquanto o cátodo esteja ativado, desta forma o alvo continuará desprendendo material e os átomos ejetados serão depositados num substrato colocado na sua frente. A Figura 3.3 apresenta o esquema básico do processo, onde o cátodo tem integrado uma serie de magnetos, com a finalidade de confinar magneticamente (próximo ao alvo) os elétrons e íons, aumentando a eficiência do processo de pulverização ou *sputtering*. Esta configuração é chamada Pulverização catódica por magnetron ou *Magnetron Sputtering*.

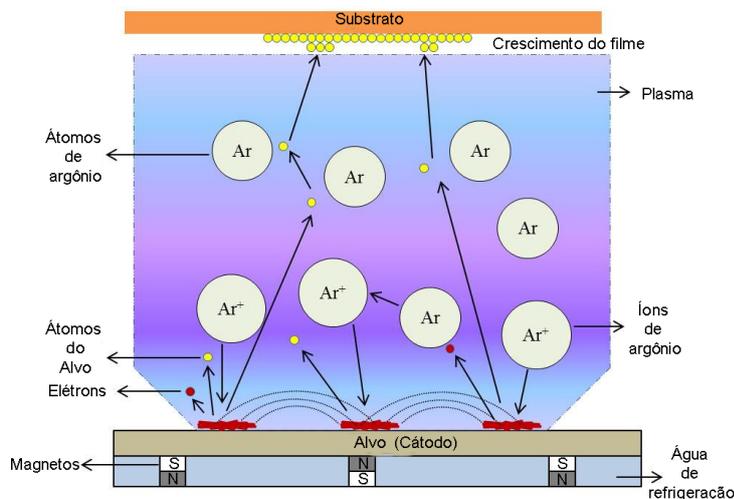


Figura 3.3: Esquema básico do *Magnetron Sputtering*: em uma câmara com alto vácuo, uma serie de magnetons confinam o bombardeio de íons (que podem ser de argônio) sobre o alvo, formando um plasma. Os átomos desprendidos do alvo são eventualmente depositados em um substrato. Adaptado de [74]

Geralmente a voltagem do cátodo é de corrente contínua (DC), porém na presença de um alvo de material isolante um carregamento é gerado. Isto pode ser evitado usando uma fonte de Radio Frequência (RF) que permite mudar o sinal da voltagem no alvo em uma determinada frequência, este tipo de fontes RF habitualmente são usadas para depositar

óxidos e nitretos.

O gás de íons usado no bombardeio depende do tipo de deposição a realizar. Se é requerido conservar a estequiometria do alvo deve ser utilizado um gás inerte, como o argônio ou nitrogênio. Caso contrário, se for preciso mudar a estequiometria um gás reagente pode ser usado: nos óxidos é recomendado usar uma atmosfera de oxigênio e dos nitretos uma de nitrogênio [73, 74].

Para a deposição dos filmes neste trabalho foi usado um sistema integrado do Magnetron Sputtering da AJA International do Laboratório de Superfícies (LabSurf) localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Com magnetrons da serie A300 XP e um sistema de alto vácuo de até 10^{-8} Torr. Por ser o BFO um isolante, foi utilizado uma fonte de Radio Frequência Seren R301 com frequência de 13,56 MHz que permite controlar a impedância entre a fonte e o magnetron. O aquecedor de substratos foi um SHQ 400 o qual usa um sistema de lampadas para o aquecimento, ele mesmo foi utilizado para o tratamento térmico *in situ* de algumas amostras de BFO. O alvo de BFO usado nas deposições também foi fabricado pela AJA International.

Para calibrar a taxa de deposição foi utilizada a técnica de Refletividade de Raios X ou XRR, usando o difratômetro X'Pert Pro da Panalytical. O XRR é um método onde a partir de reflexões especulares entre interfaces com diferentes densidades (filme e substrato), geram um padrão de interferência que permite determinar a espessura e outras características como densidade e rugosidade.

3.2 Técnicas de caracterização e de análise

A caracterização e estudo dos filmes de BFO foram feitas a nível estrutural e magnético. No caso estrutural, varias técnicas foram usadas com a finalidade de confirmar a presença da fase pura de BFO nos filmes, determinar tamanho de grão e observar a morfologia dos filmes de acordo com a técnica de deposição. No nível magnético, medidas de magnetização foram feitas para observar o comportamento da ordem magnética nos filmes com campo externo aplicado e com a temperatura. O que permite separar o estudo dos filmes em duas etapas:

- Estudo estrutural:
 - Difração de Raios X (DRX)

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)
 - Microscopia Força Atômica (AFM)
 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)
- Estudo Magnético:
 - Magnetometria (Squid)

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) consiste no estudo de um espectro gerado pela difração desde um material quando este é irradiado por um feixe de raios-X, permitindo obter informações sobre a natureza do seu sistema cristalino, tamanho de grão, posição dos átomos na célula unitária, entre outros.

Um sistema cristalino em um material esta formado por famílias de planos separados por uma distância interplanar d . Quando uma onda eletromagnética, com comprimento de onda da ordem dos interstícios dos átomos incide em uma família de planos, ela é espalhada pelos átomos do cristal. Assim a difração de raios X refere-se ao fenômeno de espalhamento de ondas que se interferem construtiva (as amplitudes somam-se) ou destrutivamente (as amplitudes anulam-se), formando um espectro de raios-X característico da amostra. A interferência construtiva acontece por planos paralelos e quando a diferença de caminho é um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ), o que é conhecido como lei de Bragg (equação 3.1) [75].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Nesta lei a diferença de caminho $2d\sin\theta$ é satisfeita quando ($\lambda \leq 2d$) e para determinados ângulos θ onde a interferência é construtiva. Na figura 3.4a o valor de n varia de acordo como incide os raios em cada plano: $n = 1$ para os feixes 1 e 2 que incidem nos planos atômicos A e B sendo difratados nos feixes 1'e 2', quando $n = 2$ refere-se aos raios difratados em 1'e 3' entre os planos A e C. Estas reflexões são detectadas em um ângulo 2θ medido com respeito ao feixe incidente no difratômetro como pode ser olhado na (figura 3.4b).

Em nosso estudo, para a identificação das fases e análise estrutural, foi utilizado um difratômetro Panalytical X'Pert Pro com fonte de raios-X de cobre (1,5418 Å ~ 8 keV) do

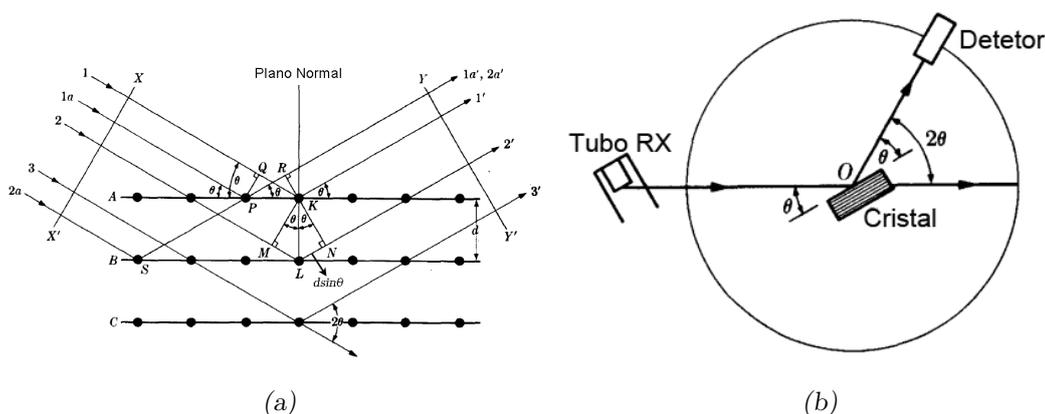


Figura 3.4: a) Difração de Raios X (DRX) em um cristal: os raios X difratados pelos átomos, de acordo com a lei de Bragg, tem uma diferença de caminho $d \sin \theta$ que varia em um múltiplo n do comprimento de onda λ . O valor de n varia para cada plano, $n = 1$ para os feixes 1 e 2 que incidem nos planos atômicos A e B sendo difratados nos feixes 1' e 2', quando $n = 2$ refere-se aos raios difratados em 1' e 3' entre os planos A e C. b) Configuração de um espectrômetro de DRX: os raios X que saim da fonte ou tubo de RX tem um ângulo de incidência θ medido com respeito da superfície do cristal, representada pelo ponto O, e o detector mede em um ângulo 2θ ao respeito do feixe incidente. Adaptado de [46]

Laboratório de Difração de Raios-X do CBPF. As medidas foram feitas na configuração de incidência rasante, onde a fonte é fixada em um ângulo θ específico e o detector movimentase em uma varredura 2θ . Com este método de medida em incidência rasante e possível reduzir a contribuição do porta-mostra e do substrato no espectro de XRD ou *difratograma*. Previamente, antes de cada medida, foi realizada uma medida de reflexão especular com a superfície da amostra a fim de alinhar o detector e a fonte com relação à amostra. O ângulo de incidência rasante para a maioria das amostras foi de $\theta = 1^\circ$, ângulo onde não se detectava sinal do porta-amostra e do substrato.

Para algumas amostras fizeram-se necessárias medidas com radiação síncrotron, realizadas no Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. Também na configuração de incidência rasante ($\omega = 1^\circ$) e com uma radiação de $1,3776 \text{ \AA} \sim 9 \text{ keV}$. Foram considerados vários canais de recoleição de dados, relacionados com a área da amostra e a quantidade de sinal percebido, os difratogramas de 9 keV mostrados neste trabalho foram recolhidos no canal com maior detecção de sinal. Adicionalmente todos os filmes foram indexados usando as fichas da base de dados cristalográfica ICSD (tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Fichas cristalográficas usadas no processo de indexação de DRX.

| Composto | Ficha |
|--|--|
| BiFeO ₃ (BFO) | R3cH JCD188396 |
| Bi ₂ Fe ₄ O ₉ | Pbam JCD1864411 |
| Bi ₂₄ Fe ₂ O ₃₉ | I23 JCD248808 |
| Bi ₂₅ FeO ₄₀ | I23 JCD194664 |
| α-Fe ₂ O ₃ | R $\bar{3}$ cH JCD245851 |
| γ-Fe ₂ O ₃ | P4 ₁ 2 ₁ 2 JCD172906 |
| Fe ₃ O ₄ | Fd $\bar{3}$ m JCD183969 |
| Bi ₂ O _{2.7} | I4mm JCD30359 |
| LaB ₆ | Pm $\bar{3}$ m JCD194636 |

Método de Rietveld

O método de *Rietveld* é uma ferramenta de refinamento que permite ajustar o difratograma experimental ao um modelo teórico baseado nos mínimos quadrados. Este método é frequentemente usado para o estudo estrutural na difração de raios-X, ou no estudo magnético através da difração de nêutrons. A nível estrutural, no modelo teórico pode ser incluídos fatores estruturais como a estrutura cristalina, grupo espacial, posição dos átomos na rede, etc. Igualmente permite dar informação adicional sobre a porcentagem de fases presentes no difratograma, tamanho do cristal e microdeformações. Por outro lado permite incluir no cálculo a contribuição instrumental referida ao efeito da óptica do equipamento [76]. Neste trabalho foram refinados os padrões de DRX para alguns dos filmes de BFO medidos no difratômetro da Panalytical, o software usado para o refinamento foi o Fullprof Suite [77]. Dois etapas foram seguidas no refinamento: na primeira um ajuste de perfis ou método de *Le Bail*, onde são ajustados os parâmetros de rede, largura dos picos, linha base e correção instrumental, para este último foi usado uma amostra padrão de hexaboreto de lantânio (LaB₆) medida com as mesmas condições das amostras de BFO. Os resultados do ajuste foram utilizados como parâmetros iniciais para a segunda etapa do refinamento pelo método de *Rietveld*, que permite determinar a porcentagem de fases, posição de átomos na célula, entre outros. Em esta etapa de refinamento teve-se a assistência do Dr. Alberto Pentón-Madrugal da Universidad de la Habana, Cuba.

3.2.2 Microscopia Eletrônica

Um microscópio eletrônico é um instrumento científico extremamente útil na pesquisa científica devido a possibilidade de estudar objetos na ordem atômica ou nanométrica. Além de permitir a observação de uma imagem ampliada do material em estudo é possível realizar diversas análises. No microscópio eletrônico basicamente é usado um feixe de elétrons acelerados que podem ser focalizados com lentes eletromagnéticas e que interatua com a amostra em estudo, ao contrário de um microscópio óptico onde a interação é através da luz. O fato dos elétrons interagirem com a amostra leva como consequência a emissão de uma série de radiações e partículas, como elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros. Dependendo da forma como seja captada as radiações emitidas é possível obter informação característica da amostra [78, 79].

3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Em um microscópio eletrônico de varredura ou MEV o feixe de elétrons primários realiza uma varredura sobre a superfície da amostra e os sinais gerados vão sofrendo modificações de acordo com as variações na superfície da mesma. O processo de varredura geralmente é feito usando dois pares de bobinas eletromagnéticas que realizam a deflexão do feixe, um par deflete o feixe do eixo óptico do microscópio e o segundo retorna o feixe ao ponto de pivô da varredura no eixo óptico. A resolução de um MEV está entre 1 e 5 nm dependendo do tipo de microscópio e pode-se alcançar aumentos de até 10^5 vezes, uma alta vantagem em comparação com o microscópio óptico que tem uma resolução da ordem dos micrômetros e aumentos de até 10^3 vezes [78]. Dos sinais gerados da interação do feixe de elétrons com a amostra é gerado um volume de interação que varia dependendo da energia do feixe, do tipo de material e da cristalinidade. Tendo uma profundidade que pode abarcar desde os 100 nm até os 5 μm medidos desde a superfície da amostra [80].

No MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retro-espalhados. Os elétrons secundários ou ES são elétrons ejetados das camadas atômicas exteriores da amostra devido a interações inelásticas com o feixe. Os ES proveem da superfície da amostra permitindo gerar uma imagem da topografia, e o contraste depende da distância entre os ES e o detector (sem levar em conta os parâmetros do

feixe), onde áreas próximas ficam com mais brilho e as afastadas mais escuras. Os elétrons retro-espalhados ou ER, são maioritariamente provenientes do feixe de elétrons produto de colisões elásticas na amostra. Os ER dependem do número atômico Z presente na amostra, assim quanto maior o Z do material maior o espalhamento elástico, permitindo obter uma imagem com contraste por elemento na superfície da amostra. A topografia por ES de alguns dos filmes de BFO foi observada usando o MEV-FEG da Raith Eline e MEV-FEG 6490LV da Jeol, ambos formam parte do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do CBPF.

3.2.2.2 Feixe de Íons Focalizado ou Focus Ion Beam - FIB

O Feixe de Íons focalizado ou *Focused Ion Beam* - FIB é um equipamento que tem integrado dois tipos de feixes: um deles é o comum feixe de elétrons usado para fazer imagens no modo de varredura (MEV-seção 3.2.2.1) e o outro é um feixe de íons, geralmente de gálio, capaz de desbastar ao nível nanométrico de forma controlada. A figura 3.5 mostra um simples esquema da configuração dentro do equipamento dos feixes de FIB e MEV em relação com amostra, que pode rotar seja para o feixe do FIB ou do MEV .

Uns dos usos do FIB é na preparação das amostras para ser medidas no microscópio eletrônico de transmissão (MET seção 3.2.2.3), onde é requerido que tenham uma seção transversal muito fina para facilitar a transmissão do feixe de elétrons através das mesmas. Uma das vantagens de usar este método é o tempo de preparação que pode ser de um à dois dias, em comparação com uns dos métodos habituais que abarca varias etapas de cortes mecânicos e polimentos eletrolíticos, e que pode durar aproximadamente uma semana.

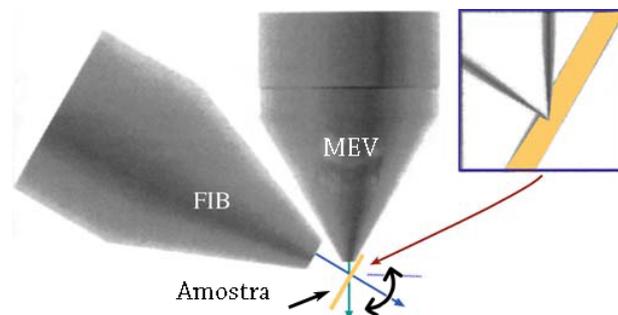


Figura 3.5: Esquema de um feixe de elétrons e íons dentro do FIB. Adaptado de [81]

Algumas amostras de BFO neste trabalho que foram medidas no MET foram prepa-

radas usando o FIB-MEV Lyra 3 da Tescan localizado no LABNANO, com ajuda da Dra Cilene Labre, que realizou o procedimento. A preparação das amostras de BFO usando FIB é mostrado na figura 3.6 de acordo com o seguinte procedimento:

1. Primeiramente deposita-se uma camada protetora de platina (figura 3.6a).
2. Realiza-se um desbaste grosso para formar uma cunha ao redor do filme com a camada de Pt, onde o feixe de íons de gálio tem uma voltagem de aceleração de $V = 30$ kV e corrente de $I = 4,97$ nA (figura 3.6b).
3. Se inicia um polimento com o feixe de íons com voltagem de $V = 30$ kV e corrente mais baixa de $I = 1,26$ nA (figura 3.6c e d).
4. Um nano-manipulador é unido a amostra de MET depositando platina, em seguida com o auxílio do feixe de íons à amostra de MET é separada do filme (figura 3.6e).
5. O nano-manipulador leva a amostra de MET para ser unida, usando platina, com a lamela do MET (figura 3.6f).
6. Um polimento menos grosso é realizado com o feixe de íons, com $I = 0,2$ nA e $V = 30$ kV (figura 3.6 g).
7. Um polimento fino utilizando $I = 0,145$ nA e $V = 10$ kV (figura 3.6h).
8. Finalmente um polimento mais fino é realizado com $I = 0,02$ nA e $V = 5$ kV.

Nas etapas 6 e 7 mostrado nas figuras 3.6g e h, pode-se observar o contraste enorme entre os polimentos grosso e fino com mudar a corrente de $I = 0,2$ nA e voltagem de $V = 30$ kV para $I = 0,145$ nA e $V = 10$ kV respectivamente.

Uma desvantagem do FIB ser utilizado para preparar amostras de MET está na implantação de gálio e na amorfização dos filmes, apesar do uso da camada protetora de platina [82, 83]. A razão de isto acontecer é devido à alta energia do feixe de íons ($V = 30$ kV) em uma das últimas etapas de polimento, e para diminuir a danificação alguns trabalhos recomendam que seja em torno dos $V = 2$ kV [84]. Com a finalidade de diminuir mais o dano nas amostras, foi depositado uma camada de carbono de aproximadamente 30 nm para uma proteção extra, mas o recomendável é que a espessura seja acima dos 100 nm.

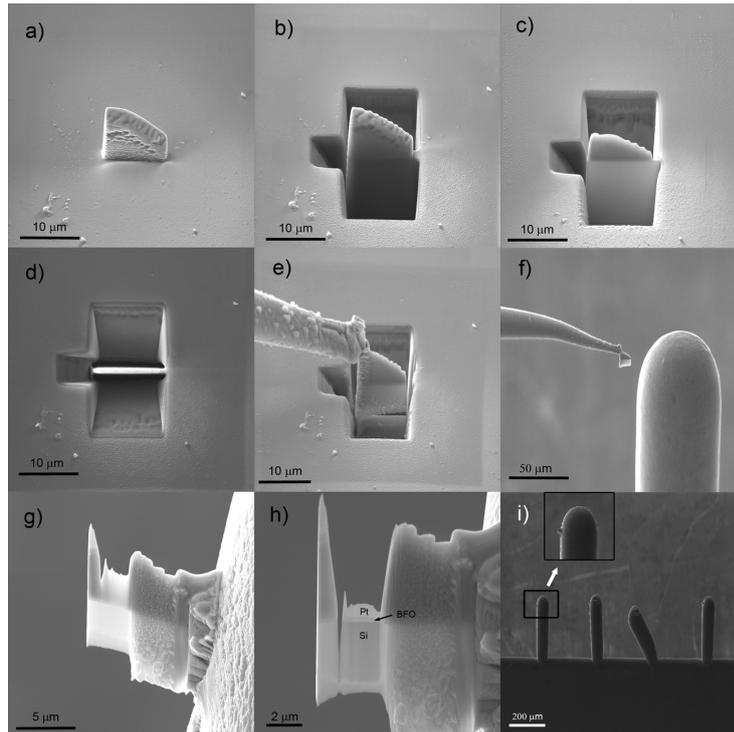


Figura 3.6: Processo geral de preparação da amostra por FIB para medir no MET: a) deposição da camada protetora de Pt, b) desbaste grosso para formar uma cunha ao redor do filme com a camada de Pt, c) e d) etapas iniciais de polimento, e) separação da amostra de MET usando um nano-manipulador, f) amostra de MET no nano-manipulador levada para ser unida em uma lamela adaptada para medir no MET, g) polimento menos grosso diminuindo a corrente do feixe de íons, h) polimento final, onde pode-se detalhar a camada de Pt, BFO e Si, i) lamela com as amostras de MET.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

Uma das diferenças entre um MEV e o microscópio eletrônico de transmissão (MET) é a capacidade do feixe de elétrons atravessar a amostra, assim o feixe transmitido e as radiações emitidas são captadas em imagens ou em informação para outro tipo de análise. O MET tem uma resolução entre 1 e 2 Å e um aumento de até 10^6 vezes [79].

Existem dois modos básicos de operação no sistema de imagem no MET: o modo imagem e o modo Difração de Elétron ou Difração de Área Seleccionada (SAED em inglês). A difração de elétrons permite dar informação específica da estrutura cristalina, o padrão SAED é formado quando os raios do feixe são difratados pelos átomos da amostra formando um padrão de pontos (ou anéis) brilhantes que representa as regiões com interferência construtiva seguindo a lei de Bragg. Por outro lado no modo imagem se tem dois tipos: a imagem de Campo Claro e a de Campo Escuro. A imagem de Campo Claro é formada

com o feixe transmitido, o contraste é alcançado por espalhamento elásticos por diferenças de massa, espessura e densidade na amostra. A imagem de Campo Escuro é formada de raios do feixe difratados, aparecendo brilhante a região de onde vem o raio difratado e o resto das regiões escuras.

Devido a alta magnificação que pode ser alcançada no MET, podem ser obtidas imagens com alta resolução possibilitando obter medidas diretas das distancias interplanares, inspeção de defeitos individuais e orientação dos grãos, comumente este tipo de imagem é chamada HRTEM (*High Resolution Transmission Electron microscopy*).

Das interações do feixe com a amostra, é de interesse a emissão de raios x característicos da amostra que podem ser recolhidos dentro do microscópio, esta técnica é chamada Espectroscopia por Energia Dispersiva ou EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*). O EDS permite detectar e formar um espectro de energia dos fótons de raios-X emitidos pela amostra, assim um espectro de EDS pode mostrar a composição química e dar um indício da proporção dos elementos presentes na amostra. Geralmente o espectro de EDS é obtido escolhendo uma área da amostra (previa focalização do feixe) e quando acontece no modo varredura ou modo STEM (*Scanning TEM*) é chamado de EDS-STEM, sendo útil no estudo da composição de multicamadas por exemplo. Com o objetivo de aprofundar o estudo estrutural de alguns filmes de BFO, foram realizadas medidas no MET-FEG Jeol 2100F que forma parte do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do CBPF com a colaboração da Dra Cilene Labre nas medidas. O preparo das amostras foi feito usando o FIB com o procedimento descrito na seção 3.2.2.2.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica

Esta técnica é usada para o estudo da topografia em superfícies. O princípio físico básico em um microscópio de força atômica ou AFM (*Atomic Force Microscopy*) reside na medição da força entre uma ponta micrométrica e a superfície da amostra quando ambas estão separadas em distancias atômicas. A ponta está acoplada em uma especie de balanço ou *cantilever* e a força é detectada pelas deflexões do *cantilever* seguindo a lei de Hooke ($\mathbf{F} = -k\mathbf{z}$), onde k é a constante elástica do *cantilever* e \mathbf{z} representa a distância de deslocamento do *cantilever* ao redor de seu ponto de equilíbrio. Quando a ponta faz uma varredura sobre a superfície da amostra, acontece uma deflexão em \mathbf{z} pelas interações entre a ponta e os átomos da superfície da amostra. O tipo de interações dependem do alcance

da ponta: para distâncias acima de 1 nm predominam as forças de tipo Van der Waals, e para menores geralmente forças de enlaces químicos ou a repulsão de Pauli [85].

Existem dois modos de medida no AFM:

1. Modo de contato: neste tipo de medida a posição da ponta permanece constante e a imagem da topografia é formada pela deflexão em z da ponta em quanto faz uma varredura sobre a superfície da amostra.
2. Modo não contato ou *tapping mode*: aqui o *cantilever* é forçado vibrar perto da frequência de ressonância, quando a ponta aproxima-se da superfície a interação atômica afeita a frequência de oscilação com uma mudança na amplitude o que permite formar uma imagem da topografia [85].

Para o estudo da superfície de uma das amostras foi usado um AFM Nanoscope V da Bruker que faz parte do Laboratório de Superfícies (LabSurf) do CBPF, a medida foi feita no modo de não contato para evitar possíveis danos na superfície da amostra.

3.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A Espectroscopia por Fotoemissão de Raios-X ou *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) é uma técnica que permite estudar a estrutura eletrônica das espécies atômicas presentes na superfície de um material. O processo básico consiste na absorção de radiação raios-X com energia suficiente para ejetar elétrons (fotoelétrons) das camadas eletrônicas mais internas dos átomos de um material alvo [86]. A energia cinética do fotoelétron emitido está relacionada com a energia de ligação do átomo ao alvo, assim medindo a energia cinética dos átomos ejetados é formado um espectro.

Um esquema básico do equipamento e do funcionamento do XPS, que trabalha em alto vácuo, é mostrado na figura 3.7 onde:

1. Raios-X provenientes de uma fonte de Al ou Mg incidem na amostra.
2. Fotoelétrons emitidos pela amostra são guiados através de lentes eletromagnéticas para passar ao analisador de elétrons.
3. No analisador de elétrons é medida a energia cinética dos elétrons e finalmente chegam ao detector encarregado da contagem dos mesmos, informação utilizada para formar o espectro de XPS.

O XPS é uma técnica potente para o estudo das espécies atômicas, porém os fotoelétrons emitidos provêm dos átomos superficiais do material (1-2 nm) restringindo em princípio seu uso para estudos na área de superfícies.

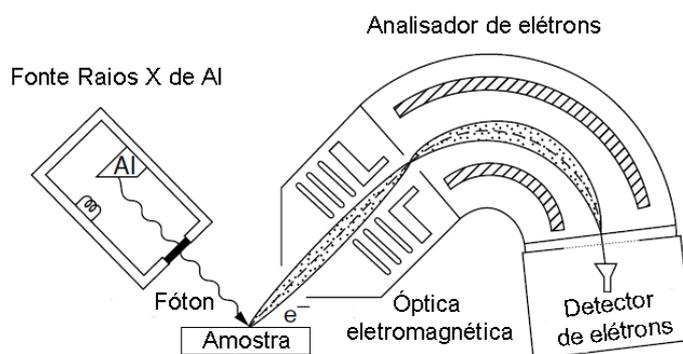


Figura 3.7: Esquema básico do equipamento de XPS: raios-X provenientes da fonte incidem na amostra, os fotoelétrons emitidos passam através da óptica eletromagnética ao analisador de elétrons que determina a energia de ligação, depois são levados ao detector para contagem. Adaptado de [86]

Estados eletrônicos com momento orbital diferente de zero como p, d e f possuem dois estados energéticos relacionado com a interação spin-orbita e portanto exibe diferentes energias de ligação. Por exemplo, o nível $2p$ tem um dubleto de energia $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ provenientes dos estados com $j_+ = l + m_s = 3/2$ e $j_- = l - m_s = 1/2$, o que aparece no espectro de XPS como dois picos com energia de ligação diferentes. Por outro lado as intensidades dos picos seguem a razão das multiplicidades dos elétrons $(2j_- + 1)/(2j_+ + 1)$ [86], assim a razão é 1:2 para $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, 2:3 para $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$ e 3:4 para $f_{5/2}$ e $d_{7/2}$. Esses fatores entre outros devem ser considerados na hora de analisar o espectro de XPS, principalmente se é necessário realizar uma deconvolução dos picos para a análise de outras subespécies, como os íons de diferentes valências (por exemplo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} ou Bi^{5+}) os quais possuem energias de ligação diferentes.

Para o estudo da estrutura eletrônica na superfície do filme de BFO, observar a presença de vacâncias de oxigênio e a estequiometria na superfície, medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies (LabSurf) do CBPF usando um espectrômetro SPECS Phoibos 100/150 e uma fonte policromática de raios-X de Al com energia $K\alpha$ de 1486,6 eV, com a colaboração nas medidas do Dr. Fernando Stavale. O espectro de inspeção (*survey*) foi feito com passo em energia de 0,5 eV e os espectros de alta resolução

com um passo de 0,05 eV . Para a deconvolução dos picos nos espectros de alta resolução foi usado o software CASA XPS com uma prévia calibração dos espectros usando a energia de ligação de carbono 1s (284,6 eV).

3.2.5 Magnetometria

Um magnetômetro de amostra vibrante, comumente chamado VSM (*Vibrating Sampling Magnetometer*) é um instrumento utilizado nas medidas da magnetização. Neste equipamento a amostra é colocada em um haste que vibra verticalmente ao redor do centro de bobinas detetoras (*pick-up coils*), conjuntamente a amostra e as bobinas encontram-se em um campo magnético externo (\mathbf{H}) gerado por um eletroímã, que pode estar no ar ou dentro de um crióstato. A oscilação da amostra produz uma mudança no fluxo magnético (Φ) nas bobinas detetoras induzindo uma voltagem proporcional ao momento magnético, o VSM permite medir momentos de até 10^{-8} A·m².

O VSM-SQUID é um tipo de magnetômetro VSM que permite medir a magnetização em amostras com fraco magnetismo ou com pouco volume. O responsável da detecção dos sinais é do sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). O sensor SQUID consiste em um anel supercondutor com barreiras de tunelamento extremamente sensíveis a variações do fluxo magnético. Existem dois tipos de sensores:

1. DC SQUID: formado por um anel supercondutor com duas junções Josephson, os quais são dois isolantes configurados para separar o anel em dois e assim permitir passar correntes de tunelamento (figura 3.8a).
2. AC SQUID: neste tipo de sensor o lugar da junção Josephson se tem um contato metálico quase pontual (figura 3.8b).

O sensor SQUID esta acoplado com bobinas supercondutoras as quais detectam qualquer alteração do fluxo magnético Φ e transformam em um fluxo de corrente, permitindo medir momentos magnéticos com uma ordem de até 10^{-12} A·m² [2].

As medidas de magnetização foram feitas usando um magnetômetro VSM-SQUID MPMS 3 da Quantum Design localizado no Laboratório de Magnetismo do CBPF. Os ciclos de histerese magnética foram realizados aplicando um campo externo de até 7 T, para várias temperaturas desde 2 K até 300 K. Depois da finalização de cada medida foi

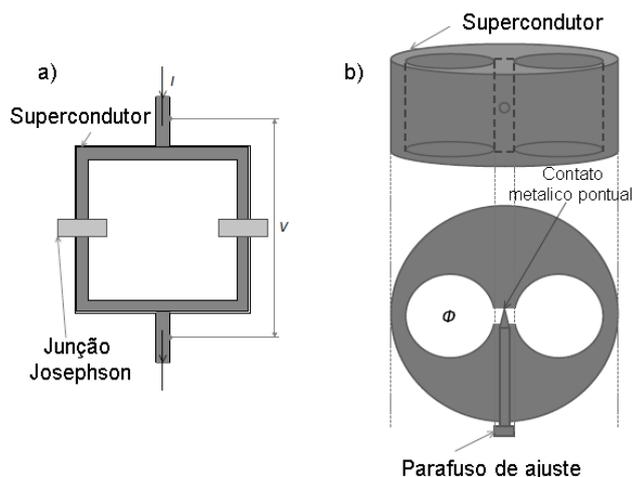


Figura 3.8: Tipos de sensores SQUID: a) DC SQUID e b) AC SQUID. Adaptado de [2]

aplicado um campo oscilante para ajudar na desmagnetização das bobinas supercondutoras responsáveis de aplicar o campo externo \mathbf{H} . Mesmo com o uso deste procedimento foi necessário fazer uma correção do campo aplicado nas medidas magnéticas, isto devido a remanência de campo nas bobinas supercondutoras quando campos acima de 5 T são aplicados. Para determinar o campo remanente foi medido a 300 K uma amostra padrão de paládio nas mesmas condições de medição aplicadas nos filmes de BFO e foi encontrado uma remanência de aproximadamente $\sim 3,1$ mT (31 Oe), valor de correção considerado em todas as curvas M vs H . Adicionalmente medidas da magnetização em função da temperatura foram feitas, primeiro no modo ZFC (*Zero Field Cooling*) onde a amostra é resfriada sem campo magnético e a medição acontece enquanto a temperatura aumenta. Em seguida foi começado o procedimento para medir no modo FC (*Field Cooling*), onde a amostra é resfriada com o mesmo campo aplicado na medida ZFC e a medição é feita com o incremento da temperatura. Todas as curvas M vs T foram medidas em um baixo campo externo \mathbf{H} com valor em torno do campo coercitivo encontrado a 2 K.

Filmes finos de BiFeO_3

O BiFeO_3 ou BFO é dos materiais multiferroicos o mais estudado por causa da coexistência, à temperatura ambiente, de ferroeletricidade e ordem magnético. Estudar em filmes finos é de interesse para aplicações em dispositivos, como células solares, ou em memórias magnéticas onde é de interesse controlar a magnetização através de um campo elétrico. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no quadro do estudo dos filmes policristalinos de BFO. Previamente foram realizadas várias mudanças nos parâmetros de deposição e tratamento térmico, para encontrar na atmosfera um determinante fator na qualidade dos filmes de BFO. O seguinte esquema apresenta as diferentes etapas que involucram mudanças nas pressões sendo mostradas também na figura 4.1:

- Etapa 1 - BiFeO_3 sem atmosfera controlada: filmes depositados controlando a pressão de trabalho (pressão total dentro da câmara onde a deposição é realizada), sem fluxo de algum gás e com tratamento térmico efetuado em atmosfera aberta. Apresentada na seção 4.1.
- Etapa 2: Filmes depositados introduzindo pressões parciais de oxigênio e argônio, e com tratamento térmico realizado em atmosfera de oxigênio. Eles são apresentados na seção 4.2.
- Etapa 3: Deposições realizadas somente com controle da atmosfera de argônio, sem oxigênio e tratamento térmico em atmosfera aberta. Esta etapa abarca duas seções: 4.3.1 e 4.3.2.
- Etapa 4: Deposições e tratamento térmico controlando a pressão de argônio, livre de oxigênio ao contrário do recomendado na literatura. Por este método foi encontrado

filmes de alta pureza em BFO e com alta magnetização. A seção 4.4 apresenta esta etapa.

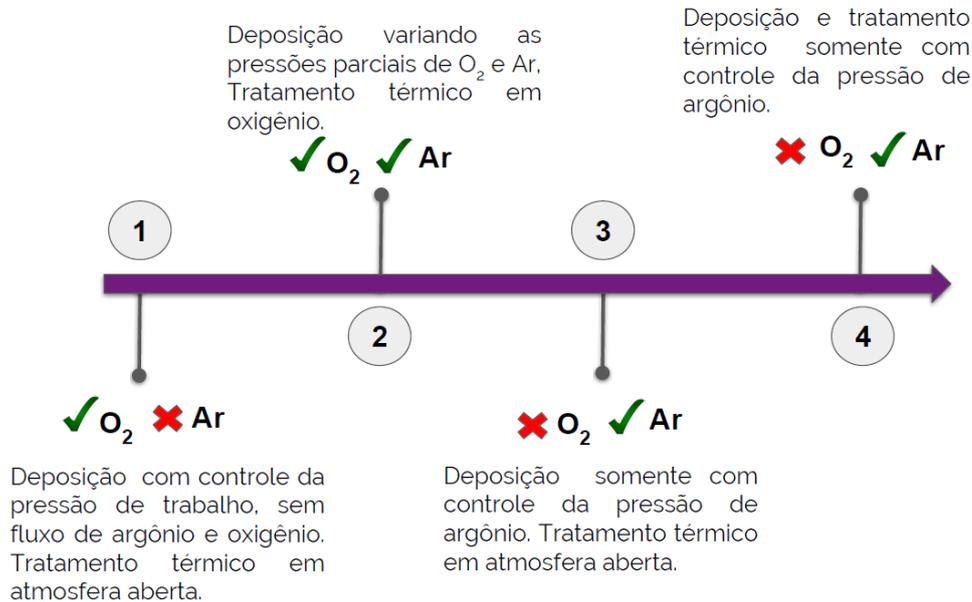


Figura 4.1: Esquema seguido no estudo de filmes de BFO mudando as condições da atmosfera de deposição e tratamento térmico

4.1 BiFeO_3 sem atmosfera controlada

BiFeO_3 sobre silício por Ablação Laser

Frequentemente os filmes de BFO são depositados usando a técnica de PLD [12, 30], por ser um recurso de rápida deposição e de baixo custo em montagem experimental comparativamente com o RF *magnetron sputtering* ou MBE (*Molecular Beam Exptaxy*). Uma das características principais dos filmes feitos por PLD é a alta rugosidade, o que faz necessário usar taxas de deposição baixas ou aquecer o substrato para obter filmes com superfícies mais planas e uniformes, no caso que seja necessário. Por ser a técnica comum de fabricação do BFO foi uma das razões principais para usá-la na deposição dos filmes de BFO.

- Produção de filmes por PLD

Os filmes foram crescidos sobre substrato de Si usando um alvo comercial de BFO fabricado pela AJA international. As condições bases para a deposição são resumidas na tabela 4.1, como a pressão de trabalho influencia mais no tamanho da pluma do plasma e na taxa de deposição, tanto este parâmetro como a distancia alvo-substrato não foram mudados notavelmente. Inicialmente não foi considerado usar alguma pressão parcial de oxigênio ou argônio, pela limitante do controle no fluxo do gás na câmara e principalmente por considerar a energia do laser pulsado como parâmetro inicial influente na estequiometria do BFO. A *energia do laser pulsado* faz referência à media de energia que atinge um alvo, sendo determinada pelo tempo entre cada pulso de laser ou *delay*, assim em quanto menor seja o *delay* maior é a média de energia. Uma forma de expressar-lo melhor é através da *fluência*, que representa a energia por unidade de área, esta última poder ser calculada medindo o *spotsize* ou diâmetro do laser focalizado no alvo. O diâmetro da cratera gerada pelo laser no alvo, com um valor aproximadamente de 0,8 mm, foi usado para determinar a área do *spotsize* para todas as energias médias usadas. Para os valores de energia e fluência usados na deposição dos filmes de BFO estão resumidos na tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Condições de deposição do filmes de BFO elaborados por PLD.

| Condição | Valor |
|--------------------------|------------------------|
| Pressão de base | 4 mPa |
| Pressão O ₂ | - |
| Pressão Ar | - |
| Distancia alvo-substrato | $1,5 \times 10^{-2}$ m |
| Temperatura do substrato | 300 K |
| Tempo de deposição | 300 s |

Como os valores da fluência são próximos considera-se que os tempos entre pulso usado para depositar cada filme (encontrando-se entre 332 μ s e 312 μ s), deveriam ter uma diferença maior entre eles para assim obter energias por pulso com maior diferença. Porém, foi possível perceber mudanças nas proporções de fases espúrias nos filmes de BFO. Depois da deposição a fase predominante é amorfa sendo necessário um tratamento térmico, realizado em um forno convencional a 873 K (600 °C) por 1 hora em atmosfera aberta.

Tabela 4.2 - Energia do laser pulsado usada no crescimento de filmes de BFO.

| Tempo entre pulso (μs) | Energia (mJ) | Fluência (mJ/m^2) |
|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| 332 | 97 ± 2 | 190 ± 30 |
| 321 | 80 ± 1 | 130 ± 43 |
| 312 | 56 ± 1 | 110 ± 50 |

- DRX e MEV

Para o estudo das fases presentes no filmes de BFO fabricados por PLD foram feitas medidas de DRX. Na figura 4.2 pode-se observar o padrão de DRX dos filmes de BFO depositados a várias energias no pulso do laser: 97 mJ (332 μs de *delay*), 87 mJ (321 μs) e 56 mJ (312 μs). A fase maioritária é o BFO policristalino, e a presença das outras fases estão aparentemente em maior quantidade a energias maiores. Na figura pode-se observar deslocamentos dos picos em comparação com os valores teóricos, sendo a maioria devido ao error instrumental, porém é mais notáveis ao redor das região $2\theta \sim 22^\circ$ e $2\theta \sim 46^\circ$ sugerindo algum tipo de deformação.

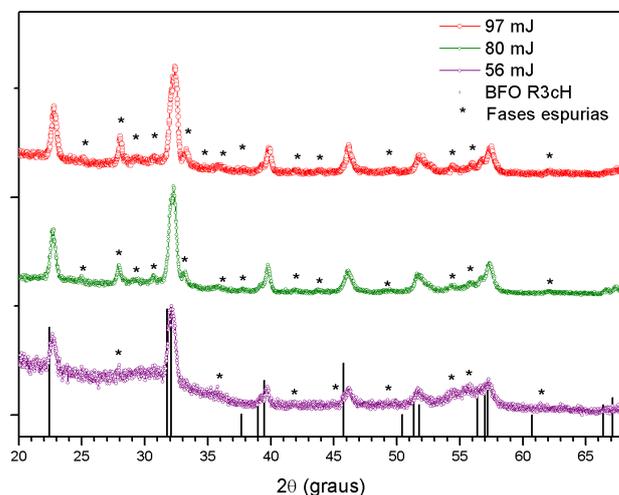
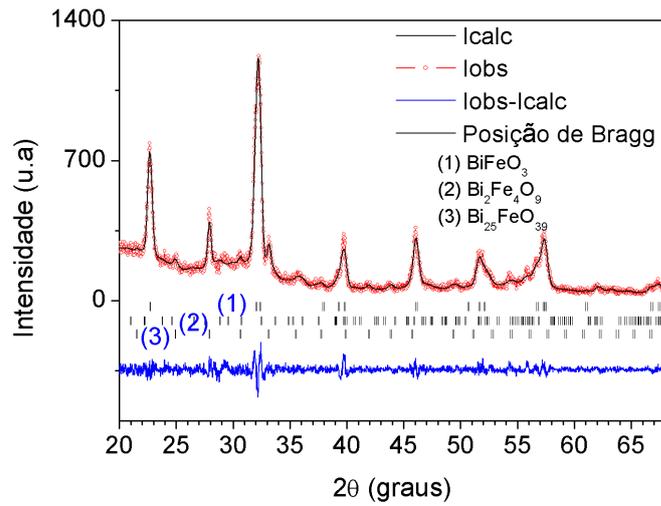


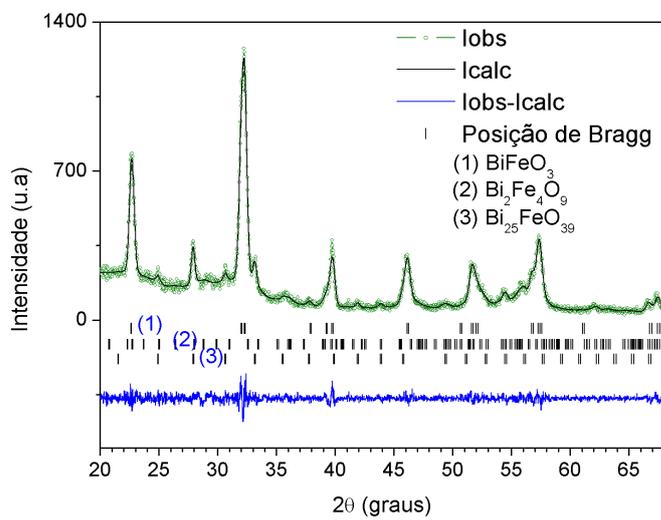
Figura 4.2: DRX de filmes de BFO depositados por PLD de acordo a energia do pulso do laser.

Um refinamento realizado nos difratogramas usando primeiro o método de *Le Bail* e depois o *Rietveld* é mostrado na figura 4.3, confirmando a presença de Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉. Para realizar o refinamento foi considerado previamente a contribuição instrumental me-

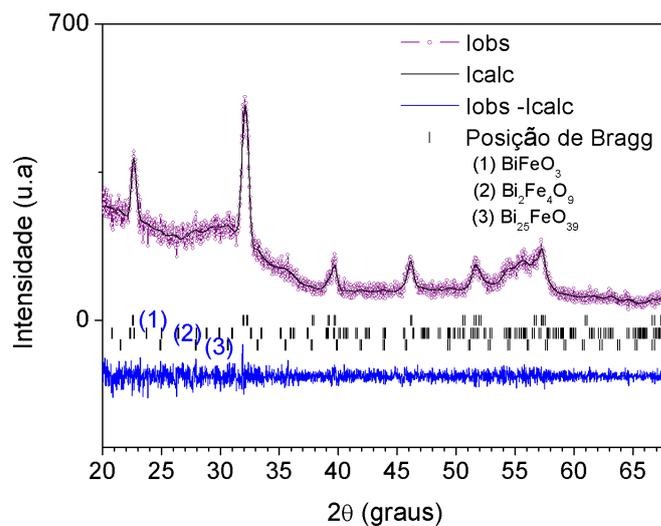
dindo uma amostra padrão de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e o software usado para o refinamento foi o Fullprof [77]. Nos deslocamentos dos picos nas regiões $2\theta \sim 22^\circ$ e $2\theta \sim 46^\circ$ que correspondem aos planos $(0\ k\ 2k)$ $k \in \mathbb{Z}$, sendo mais marcado no plano (024) , foi considerado no modelo uma deformação para lograr o ajuste, possivelmente causada pelo substrato de silício.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Refinamento DRX de filmes de BFO depositados por PLD de acordo a energia do pulso do laser: (a) 97 mJ (b) 80 mJ e (c) 56 mJ.

A tabela 4.3 resume as porcentagens de cada fase presente nos filmes de BFO segundo a energia do pulso laser e calculada através do refinamento. Pode-se observar que o BFO é a fase maioritária com mais do 70% para 56 mJ e mais do 80% para 97 mJ e 80 mJ, as dois últimas apresentam porcentagens parecidas devido à pouca diferença de energia entre eles. Um filme feito com uma energia maior (de aproximadamente 150 mJ por exemplo) poderia ter aumentado o contraste da influencia da energia na porcentagem das fases. É notável o crescimento da fase de Bi₂Fe₄O₉ para 56 mJ, poderia ser devido à relativa pouca espessura o que produz uma mudança na proporção das fases por ter menos BFO. A presença das fases espúrias nos filmes deve-se em parte da pureza do alvo BFO (~ 90%), o que aumenta a probabilidade de ser depositadas em forma de particulados, por outro lado a falta de uma atmosfera controlada na deposição e no tratamento térmico pode promover a permanência ou surgimento destas fases.

Tabela 4.3 - Porcentagem de fases em filmes de BFO realizados por PLD.

| Energia (mJ) | Fluência (mJ/m ²) | % BiFeO ₃ | % Bi ₂ Fe ₄ O ₉ | % Bi ₂₄ Fe ₂ O ₃₉ |
|--------------|-------------------------------|----------------------|--|--|
| 97 ± 2 | 190 ± 30 | 84 ± 1 | 10 ± 1 | 6.2 ± 0.1 |
| 80 ± 1 | 130 ± 43 | 85 ± 1 | 9 ± 1 | 6.8 ± 0.1 |
| 56 ± 1 | 110 ± 50 | 71 ± 1 | 27 ± 1 | 2.2 ± 0.1 |

Ao aumentar a energia do laser que atinge o alvo incrementa-se a taxa de deposição. Apesar dos filmes serem crescidos com as mesmas condições da tabela 4.1 a espessura dos filmes e a rugosidade muda, como é mostrado na tabela 4.4. A espessura e a rugosidade dos filmes foram determinados usando o método de *Perfilometria*, que consiste em uma ponta varrendo um degrau formado pelo filme depositado e o substrato.

Quando se incrementa a energia do laser além de aumentar a sublimação, vaporização do material, aumenta a probabilidade da fragmentação e posterior desprendimento de particulados, isto é refletido nas imagens do MEV: a figura 4.4 exhibe a morfologia, na mesma magnificação, dos filmes depositados a 56 mJ (figura 4.4a) e 97 mJ (figura 4.4b). O primeiro é mais uniforme e apresenta gotas de material fundido (*droplets*) com menor tamanho e também apresenta particulados em pouca quantidade, sendo menos rugoso em comparação com o filme de 97 mJ. Sobre este último a forma das gotas de material característicos do filmes feitos por PLD pode-se ver na figura 4.5a. Por outro lado uma

Tabela 4.4 - Filmes de BFO depositados por PLD - Espessura, rugosidade e tamanho de grão.

| Energia (mJ) | Espessura (nm) | Rugosidade -Ra (nm) | Tamanho de grão BFO (nm) |
|--------------|----------------|---------------------|--------------------------|
| 97 ± 2 | 472 ± 5 | 209 ± 3 | 20 ± 1 |
| 80 ± 1 | 341 ± 4 | 131 ± 2 | 59 ± 1 |
| 56 ± 1 | 163 ± 2 | 103 ± 2 | 58 ± 1 |

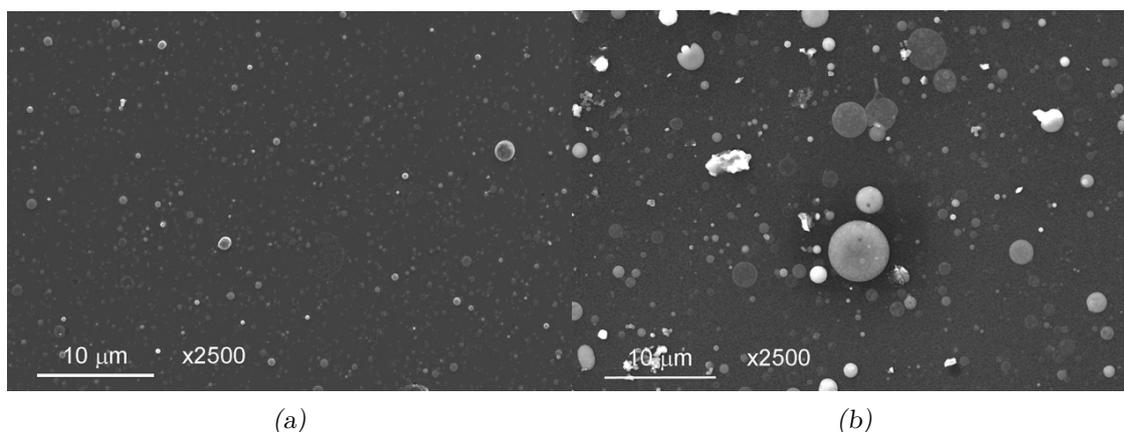


Figura 4.4: Morfologia obtida por microscopia de varredura de filmes de BFO elaborados por PLD de acordo a energia do pulso do laser: (a) 56 mJ (b) 97 mJ.

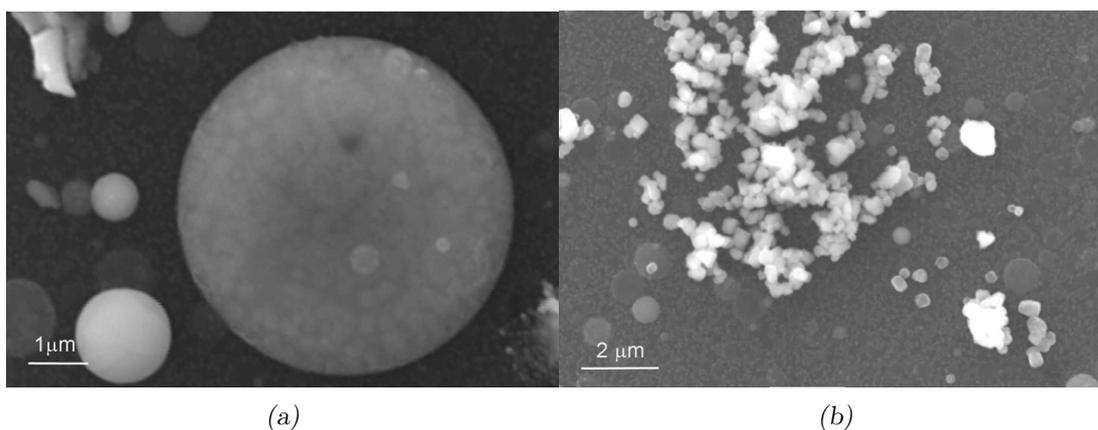


Figura 4.5: Morfologia de filmes de BFO feitos a 97 mJ por PLD: (a) *Droplets* característicos do filmes de PLD (b) Diferença entre particulados e *droplets*.

imagem dos particulados produto da fragmentação pode ser observada na figura 4.5b, onde também é possível comparar com as gotas de material que são resultados do processo

sublimação ou vaporização na ablação. Os particulados tem maior probabilidade de ter fases espúrias, ja que representam desprendimentos diretos do alvo e ele não tem um alta pureza.

- Magnetometria

As medidas magnéticas dos filmes de BFO depositados por PLD foram feitas para energias de 56 mJ e 97 mJ, fluência de 190 mJ/m² e 100 mJ/m² respectivamente, por ter uma diferença de energia maior entre eles. Os ciclos de histerese em função do campo magnético aplicado \mathbf{H} são mostradas nas figuras 4.6, 4.7, onde foi considerado nos gráficos as medidas feitas nas temperaturas extremas, entre 2 K e 300 K, para ter um contraste melhor do comportamento das histereses.

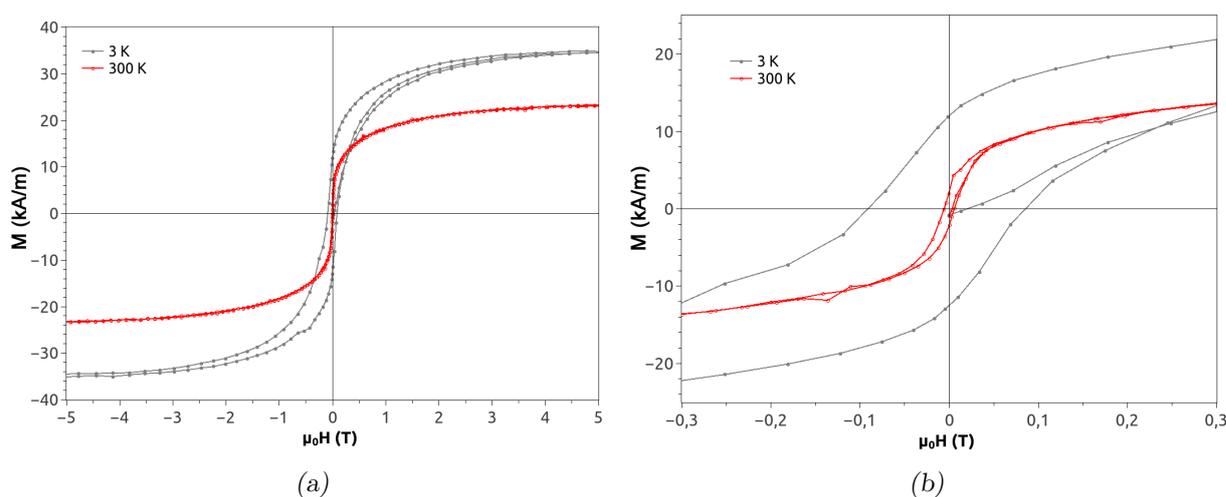


Figura 4.6: Ciclos de histerese a 3 K e 300 K em filmes de BFO elaborados por PLD com energia de 97 mJ do laser pulsado: (a) M vs H a 3 K e 300 K, com a presença de um ferromagnetismo fraco predominante para baixas temperaturas, mas presente a 300 K onde pode ser olhado em (b) o M vs H para baixos campos apresenta uma coercividade H_c e magnetização remanente M_r .

Em modo geral, em ambas amostras aparece um comportamento ferromagnético bem notável a temperaturas inferiores dos 4 K de acordo das figuras 4.6a e 4.7a. Para 300 K continuam sendo perceptíveis, pois continua aparecendo um campo coercitivo H_c e um magnetização remanente M_r , mas para baixos campos como pode ser olhado nas figuras 4.6b e 4.7b. Em ambos filmes a magnetização de saturação M_s é atingida para campos aplicados acima dos ~ 4 T e para todas as temperaturas onde foram realizadas as medidas,

tendo uma ausência do comportamento antiferromagnético característico do BFO *bulk* como pode ser observado também na figura 4.8.

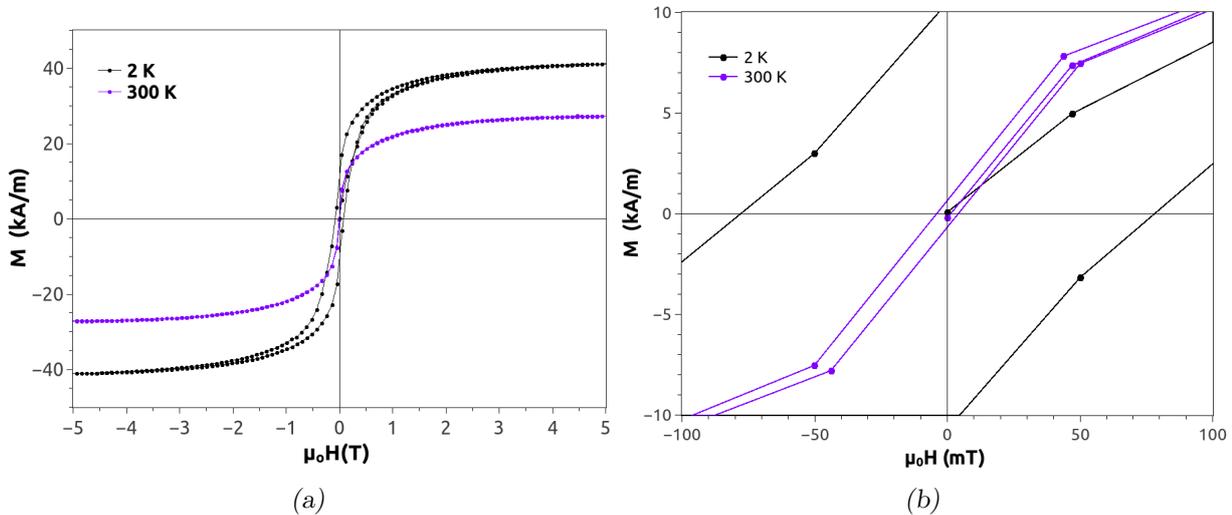


Figura 4.7: Ciclos de histerese a 2 K e 300 K em filmes de BFO feitos por PLD com energia de 56 mJ do laser pulsado: (a) M vs H a 2 K e 300 K, onde aparece um ferromagnetismo fraco não perceptível a 300 K, sendo que em (b) o M vs H para baixos campos, aparece uma baixa coercividade na histerese a 300 K com um campo aplicado da ordem dos 10 mT.

Na figura 4.6a pode-se observar na curva a 3 K um pequeno encolhimento perto da coercividade, comportamento característico em materiais com duas fases magnéticas com ao redor de 85% de fase magnética mole e 15% de uma fase magnética relativamente dura [87, 88]. Para 300 K não pode-se afirmar a coexistência de ambas, de acordo da figura 4.6b, onde a curva não apresenta esse encolhimento e tem uma pequena coercividade para campos abaixo dos 50 mT. No caso das amostras depositadas com uma energia do pulso do laser de 56 mJ, as curvas da figura 4.7a mostram o predomínio de uma fase magnética. E na figura 4.7b já com campos da ordem dos 10 mT, os baixos valores de H_c e M_r na curva a 300 K sugerem, em princípio, uma aproximação ao regime superparamagnético, aspecto a ser analisado posteriormente.

Para definir quais fases magnéticas estão presentes no filme depositado a 97 mJ, além de considerar as temperaturas de transição ao regime paramagnético, deve ser considerado o tamanho de grão médio. De acordo ao DRX as fases principais presentes são o Bi₂Fe₄O₉ e BFO. O fato do Bi₂Fe₄O₉ ter uma temperatura de transição magnética (T_N), entre 237 K - 265 K [89, 90], sugere sua contribuição paramagnética a 300 K, à vista de isso a coercividade observada a 300 K na figura 4.6b seria por causa do BFO. Considerando o mesmo

argumento no caso do filme depositado a 56 mJ, como a porcentagem de Bi₂Fe₄O₉ é maior sua contribuição paramagnética seria mais perceptível na curva a 300 K, possivelmente isto explicaria porque a histerese nessa temperatura quase se comporta como uma função de Langevin, e não faz isso totalmente por ter uma coercividade e M_r devida ao BFO.

A variação de H_c e M_s com a temperatura em ambos filmes, pode-se observar melhor na figura 4.8. Os valores foram tomados dos ciclos de histereses medidos a várias temperaturas. Tanto para o filme depositado a 97 mJ (figura 4.8a) como para o filme depositado a 56 mJ (figura 4.8b), a magnetização M_s reduz com a temperatura e esta presente a 300 K tendo um valor médio de 26 kA/m para ambos filmes. A presença de M_s a temperatura ambiente confirma o comportamento ferromagnético e não o predomínio de um antiferromagnetismo, por tanto a espessura dos filmes não determina este tipo de fase nos filmes finos de BFO.

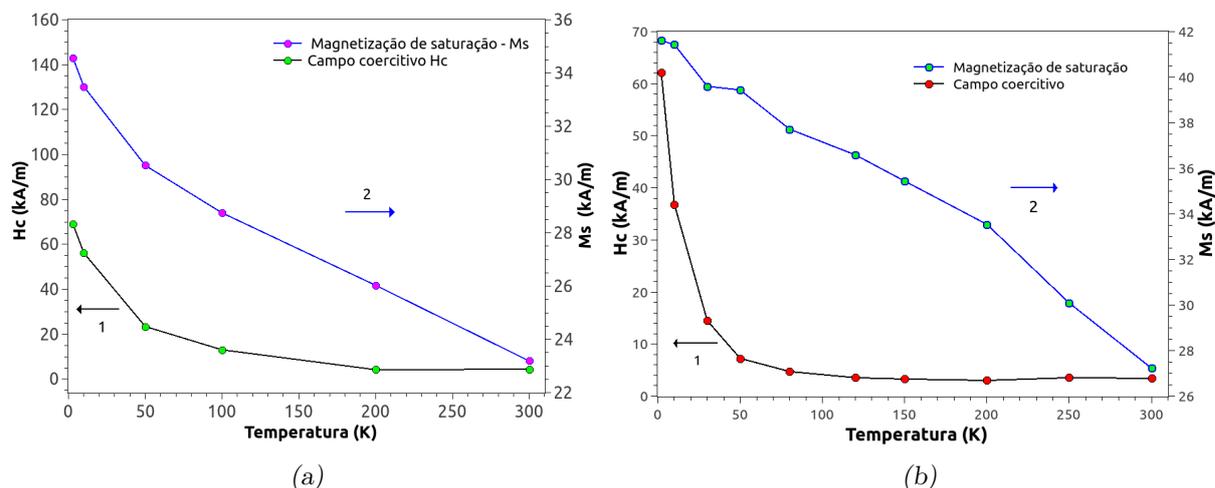


Figura 4.8: Coercividade e magnetização de saturação em função da temperatura em filmes de BFO depositados por PLD a: (a) 97 mJ e (b) 56 mJ.

Tendo em vista agora a variação da coercividade com a temperatura, ela é relativamente mais notável no filme depositado a 56 mJ, porém permanece praticamente constante acima dos 100 K como quase está no filme a 97 mJ. Em geral em ambos filmes não tem uma variação drástica de H_c com a temperatura e não alcança um valor nulo para altas temperaturas. A variação do H_c de acordo com a temperatura está influenciado pelo tamanho de grão médio, definindo assim uma partícula no regime superparamagnético, no regime dos monodomínios magnéticos, vórtex ou dos multidomínios [64]. No caso de partículas superparamagnéticas (tamanho de grão médio em torno dos 10 nm [2]), os campos coercitivos são notavelmente mais sensíveis com a temperatura em comparação com as partículas

multidomínio[2, 64]. Considerando-se este aspecto, deve ser lembrado que o BFO tem um tamanho de grão médio superior dos 20 nm para ambos filmes de acordo com a tabela 4.4. Estes fatores são indicativos iniciais da ausência de superparamagnetismo nos filmes de BFO depositados por PLD.

Habitualmente o superparamagnetismo é estudado experimentalmente medindo a variação da susceptibilidade magnética com a temperatura. Por outro lado, observando o comportamento da magnetização em função da temperatura permite obter informação sobre este aspecto. Na figura 4.9a e 4.9b mostra as medidas M vs T no modo *Zero Field Cooling (ZFC)* e *Field Cooling (FC)*, com o procedimento explicado na seção 3.2.5, em ambas figuras as curvas ZFC-FC apresentam uma separação. No caso do superparamagnetismo essa separação depende da distribuição de tamanho de grãos, quando elas tem pequenas larguras (tamanho de grão médio predominante na maioria das partículas) a temperatura de bloqueio (T_B) coincide com a temperatura de irreversibilidade (T_{irrv}). Esta temperatura (T_{irrv}) observa-se graficamente onde as curvas ZFC-FC se juntam. Em distribuições de tamanho largas, T_B e T_{irrv} não coincidem, e ali T_{irrv} representa a temperatura na qual a partícula superparamagnética de maior tamanho sai do regime bloqueado [91].

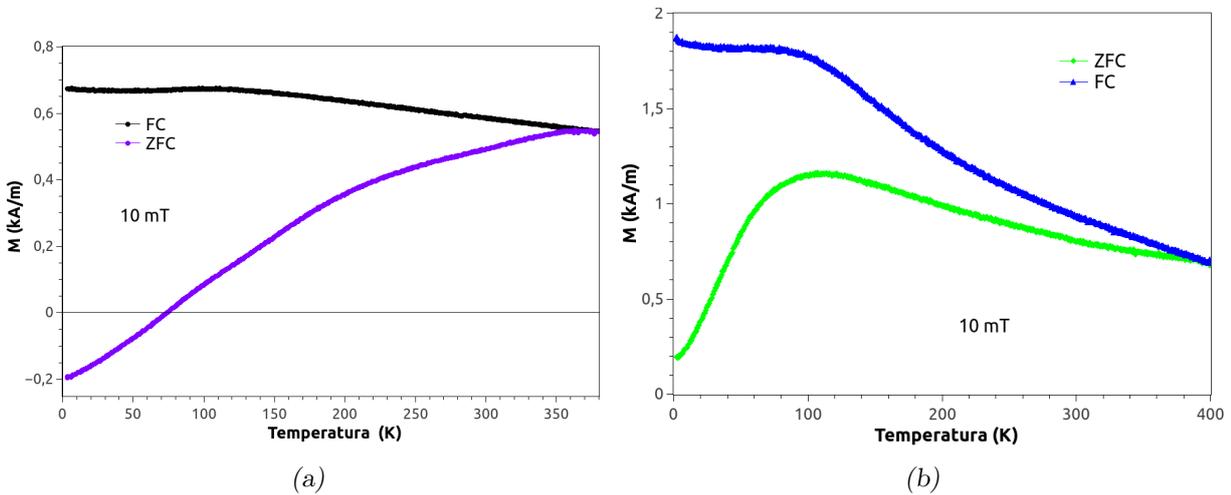


Figura 4.9: Magnetização em função da temperatura para campos aplicados de 10 mT em filmes de BFO crescidos por PLD com energia de laser pulsado de: a) 97mJ, b) 56 mJ.

No caso de um material antiferromagnético, a separação entre as curvas ZFC-FC representa a competição com o magnetismo frustrado dentro dele ou de alguma fase ferromagnética presente.

As curvas ZFC do filme depositado a 56 mJ (figura 4.9b), apresenta um máximo na magnetização e um ponto de inflexão na curva FC na temperatura $T_{max} \sim 110$ K, sugerindo uma temperatura de bloqueio. De representar esta temperatura uma T_B superparamagnética, podemos considerá-la para calcular o diâmetro crítico superparamagnético através das equações 2.8.

Assim

$$D_{cr} = 1.754 (T_{max})^{1/3} = 1.754 (110)^{1/3} \approx 8 \text{ nm}$$

Para $T_{max} = 110$ K ser considerada uma temperatura de bloqueio superparamagnético o D_{cr} deve ser aproximadamente de 8 nm, e o tamanho de grão médio do BFO encontrado por DRX é de 20 nm. Apesar deste último valor não representar o tamanho de grão magnético, a diferença de 12 nm entre ele e o D_{cr} , permite questionar se é de material não magnético. Conforme não se considera que o superparamagnetismo explique o comportamento magnético observado nos filmes de BFO feito por PLD.

Geralmente na literatura do BFO a separação mostrada nas curvas ZFC-FC, exibe uma temperatura cúspide na curva ZFC entre os 35 K e 50 K para partículas com tamanho de 18 nm e 31 nm de acordo à *Huang et al.* [28] ou de 55 K e 95 K para partículas com tamanho entre 14 nm e 41 nm de acordo ao *Park et al* [65]. Para *Huang et al.* T_{max} estaria relacionado com um efeito de *pinning*, os quais são defeitos nas paredes de domínio que ao incrementar a temperatura se movimentam para diminuir os defeitos e ajudar ao alinhamento com o campo magnético aplicado [87]. O comportamento das curvas ZFC-FC das figura 4.9 indicam mais uma competição entre o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo causado pela frustração magnética na superfície dos grãos devido ao tamanho de ~ 20 nm onde a relação superfície/volumem torna-se relevante. Deve-se mencionar sobre a curva ZFC da figura 4.9a que a magnetização negativa para baixas temperaturas pode ser devida à erros experimentais ou ao predomínio da contribuição diamagnética do substrato de Si, uma eventual repetição da medida confirmaria estas suposições.

Conclusões

1. Foram realizados filmes de BFO depositados por PLD sem atmosfera controlada. Referindo-se especificamente de condições com uma atmosfera de deposição sem algum tipo de gás e com só controle da pressão durante a deposição, e tratados termicamente em atmosfera aberta. As condições usadas permitiram obter filmes com pureza de 70% e 84% de BFO nas amostras. Os filmes foram depositados sobre substrato de silício com uma energia do pulso de laser entre 56 mJ e 97 mJ (fluência entre 110 e 190 mJ/m²). A maior fluência obtêm-se filmes com espessuras maiores e mais rugosos.
2. A difração de raios X demonstra a presença de fases espúrias nos filmes, correspondentes da ternaria do BFO: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Estas fases comumente aparecem junto com o BFO tornando difícil obtê-lo em seu estado puro. A deposição e tratamento térmico sem controle da atmosfera aumenta a probabilidade da formação destas fases, devido ao predomínio delas no diagrama de fases do BFO.
3. Todos os filmes depositados apresentam um deslocamento dos picos correspondentes dos planos cristalinos $(0\ k\ 2k)$ $k \in \mathbb{Z}$, provavelmente relacionado com uma deformação causada pelo substrato de silício.
4. Das medidas magnéticas os filmes apresentam um comportamento ferromagnético fraco presente inclusive a temperatura ambiente. Considera-se o BFO a fase magnética maioritária, por estar nos filmes acima do 70% e em parte pelas propriedades magnéticas das outras fases presentes. O filme depositado a 97 mJ tem visivelmente a presença de duas fases magnéticas a 3 K. Considera-se que a fase maioritária corresponde ao BFO e a segunda o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, esta última tem uma temperatura de transição de fase de ~ 250 K que explicaria o predomínio de uma fase a 300 K. Não se considera a presença do $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ devido que a temperatura de transição acontece aos 5 K.
5. A espessura nos filmes finos de BFO não define o antiferromagnetismo característico do BFO *bulk*. Com espessuras entre 160 nm e 470 nm, os filmes continuam apresentando um ferromagnetismo fraco.

6. Não se considera a presença de superparamagnetismo nos filmes de BFO, devido que o tamanho de grão médio calculado a 300 K para ter este efeito deve ser de aproximadamente 9 nm. O tamanho encontrado está acima dos 20 nm, e a pouca variação da coercividade com a temperatura é um indicativo da ausência do fenômeno superparamagnético.
7. Sobre a origem do ferromagnetismo fraco no BFO considera-se a influência do tamanho do grão médio, que estabelece um magnetismo frustrado ou *spin canting*. Por ter os filmes um tamanho de grão médio aproximadamente 20 nm, sendo o tamanho magnético possivelmente menor, o valor de 20 nm é inferior do comprimento da cicloide de spins presente no BFO *bulk*. Por outro lado, a relação superfície/volumem torna-se relevante onde possivelmente spins descompensados encontram-se na superfície e contribuem na magnetização.

BiFeO_3 - em atmosfera controlada

No quadro do estudos nos filmes de BFO a deposição e o tratamento térmico realizada sem controle da pressão dos gases ou atmosfera promove a formação de outras fases da ternaria do BFO, aspecto observado nos filmes crescidos por PLD. Em esta seção será descrito em modo progressivo as etapas de crescimento dos filmes de BFO mudando alguns parâmetros para o controle da atmosfera. Primeiramente foram obtidos os filmes usando os procedimentos encontrados pela literatura, ao considerar a atmosfera em oxigênio e uma mistura de este elemento com outro gás inerte como o argônio. Seguidamente controlando a atmosfera só na deposição para eventualmente encontrar como através de ausência de oxigênio tanto na deposição como no tratamento térmico é possível encontrar uma fase pura de BFO, além de ser viável obter uma alta magnetização gerada por outro fator adicional como as vacâncias de oxigênio.

4.2 BiFeO_3 e a influência da pressão parcial de oxigênio e argônio

Durante a deposição e tratamento térmico de filmes do BFO é comum usar uma atmosfera com pressão de oxigênio ou combinado com pressões parciais de gases inertes como argônio ou nitrogênio [35, 92, 93, 94]. O uso de oxigênio é importante durante a formação da fase de BFO para evitar a presença de vacâncias de oxigênio, as quais produzem um aumento das correntes de fuga e altera as propriedades elétricas do BFO. Porém uma das desvantagens de usar pressão parcial de oxigênio é o aumento da formação de outras fases indesejáveis, geralmente das ternárias do BFO as quais não possuem as mesmas características multiferroicas.

Como parte inicial do estudo foram depositados filmes de BFO variando as pressões parciais de oxigênio e argônio. As deposições foram crescidas usando substratos de SrTiO_3 (STO) e silício, no caso do STO foi utilizado por ser o substrato de preferência para depositar epitaxialmente BFO e alguns outros óxidos, e do silício por ser um substrato econômico e de interesse para a indústria da microeletrônica. Uns dos interesses principais foi observar a influencia da pressão e consequentemente do substrato em filmes policristalinos.

- Produção de filmes por RF Magnetron Sputtering

As deposições dos filmes de BFO foram realizadas simultaneamente em ambos substratos usando um *RF Magnetron Sputtering*. As pressões de oxigênio e argônio foram controladas através do fluxo dos gases na câmara, realizando uma deposição usando apenas um fluxo do oxigênio de 3 sccm, outra deposição com fluxo de O₂ e Ar com proporção 1:1 (3 sccm: 3 sccm) e outra deposição com proporção de O₂ e Ar de 1:3 (3 sccm: 9 sccm), o resto das condições de deposição foram aplicadas igualmente para todas amostras e são resumidas na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Condições bases de deposição de filmes de BFO de acordo com a pressão O₂/Ar.

| Condição | Valor |
|---|-----------|
| Pressão de trabalho | 4,26 Pa |
| Temperatura substrato | 973 K |
| Temperatura tratamento térmico (<i>in situ</i>) | 973 K |
| Fluxo de O ₂ no tratamento térmico | 10 sccm |
| Pressão de trabalho no tratamento térmico | 133,22 Pa |

A alta pressão de oxigênio usada no tratamento térmico foi com o intuito de compensar a perda de oxigênio no filme devido à alta temperatura de 973 K (700 °C) utilizada, e ao tempo de duração do tratamento térmico (1 hora). Um longo tempo de deposição de aproximadamente 3 h esteve influenciado pela distancia alvo-substrato que era em torno dos 40 cm, além da pressão alta de oxigênio que diminui o livre caminho médio das partículas ejetadas do alvo. Sobre este ultimo, o alvo de BFO tem origem comercial fornecido pela *AJA International*, onde a fase maioritária é de BFO em um 85%. A espessura dos filmes é de aproximadamente 44 nm medidos com uma microbalança disposta dentro da câmara do *sputtering*.

- DRX

Para o estudo das fases presentes nos filmes de BFO foram realizadas difração de raios X (DRX) mostrados na figura 4.10, que expõe só os difratogramas dos filmes depositados sobre Si. A pesar da deposição dos filmes sobre STO e Si ter sido realizada simultaneamente, os DRX dos filmes sobre STO apresentavam um sinal muito baixo no difratômetro

da Panalytical, razão pela qual não são apresentadas as medidas. Por outro lado os sinais obtidos nos difratogramas sobre Si, usando o difratômetro da Panalytical, não foram o suficiente bons para realizar um refinamento Rietveld de qualidade, porém foram o suficiente para estudar as fases presentes nos filmes. Recomendando-se aumentar o tempo de contagem ou reduzir o intervalo do passo 2θ o mais perto do limite do equipamento ao fim de melhorar a qualidade dos difratogramas. As repetições das medidas ficam como parte dos trabalho futuros, realizando medições de longa duração ou utilizando radiação síncrotron.

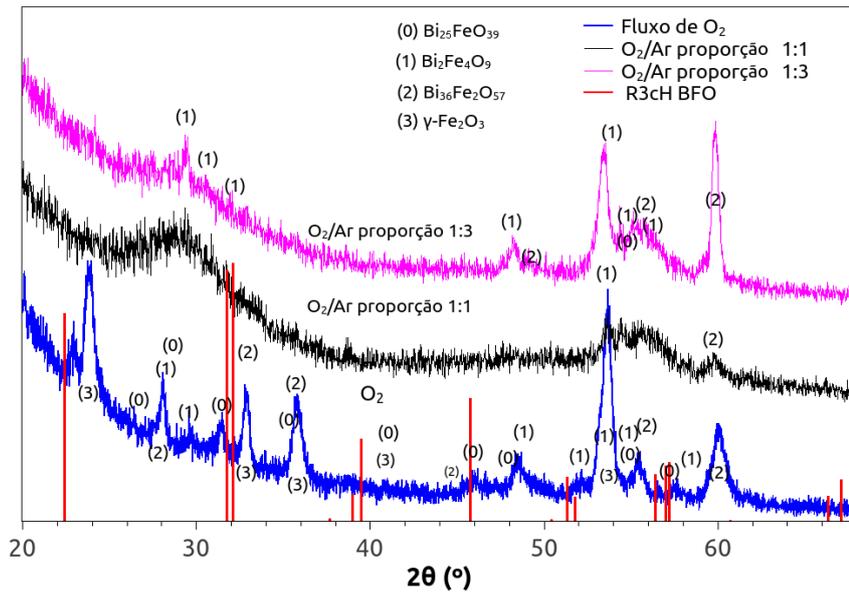


Figura 4.10: DRX em filmes de BFO sobre Si e a influência da proporção da pressão de O_2 e Ar na deposição.

Na figura 4.10 são exibidos os difratogramas dos filmes depositados sobre Si variando a taxa de oxigênio e argônio, onde outras fases diferentes ao BFO são majoritárias e a presença do BFO é praticamente nula se comparamos os difratogramas com a ficha do BFO R3cH JCD188396. Estas fases predominam notavelmente na deposição feita com apenas atmosfera de oxigênio. Indexando os difratogramas as fases encontradas foram $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ desaparecendo algumas delas na medida que a porcentagem de argônio aumenta.

Nos filmes com proporção de O_2 e Ar 1:1 e 1:3 predominam mais uma fase amorfa, e sobre ela o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$, sugerindo a influência do oxigênio na formação das fases, principalmente os óxidos de ferros. No caso dos filmes depositados e tratados termi-

camente com atmosfera em oxigênio, deve-se lembrar que o fato de usar atmosferas reativas de oxigênio em óxidos pode modificar as estequiometrias finais dos filmes, geralmente seu uso é recomendado em deposições usando compostos que originam junto com o O_2 a reação química do BFO, como Bi_2O_3 e Fe_2O_3 . Para os filmes depositados com um alvo comprado uma atmosfera reativa com uma pressão de trabalho de 32 mTorr em oxigênio pode promover mais a formação de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (dependendo da quantidade de bismuto) ou de Fe_2O_3 aparecendo refletido em parte nos difratogramas.

Magnetometria

A pesar de não encontrar BFO nos filmes, foi de interesse realizar as medidas para observar o comportamento magnético quando fases diferentes ao BFO predominam. As medidas magnéticas realizadas nos filmes depositados sobre STO e Si variando a taxa de argônio e oxigênio abarcam ciclos de histereses e o comportamento da magnetização em função da temperatura. Os ciclos de histereses foram medidos a 10 K e 300 K com a finalidade de ter um contraste maior com a temperatura, em todas as curvas é observável um ferromagnetismo com inflexões perto da coercividade indicando a presença de duas fases magnéticas. Para as medidas M vs T foi aplicado um campo magnético inferior da coercividade medida a 10 K com a finalidade de permitir a prevalência da energia térmica sobre a magnética.

- Magnetometria em filmes depositados em atmosfera de Oxigênio

As figuras 4.11 e 4.12 mostram as curvas de histerese dos filmes depositados unicamente com atmosfera de oxigênio, tanto para os filmes depositados sobre STO como em Si.

Nas figuras 4.11a e 4.12a apresentam as histereses magnéticas respectivamente, apresentam uma magnetização de saturação M_S a 300 K de 12 e 20 (kA/m) respectivamente. Na temperatura de 10 K ambas não saturam para campos de 4 T e 5 T, sugerindo uma superposição do ferromagnetismo com um possível paramagnetismo. Uma medida até campos de 7 T definiria realmente se as amostras não saturam, algo que ficaria para trabalhos futuros.

Na figura 4.11b e 4.12b exhibe as curvas M vs H para campos baixos onde pode-se apreciar um encolhimento das curvas de histereses perto da coercividade. Aspecto característicos da presença de duas fases magnéticas.

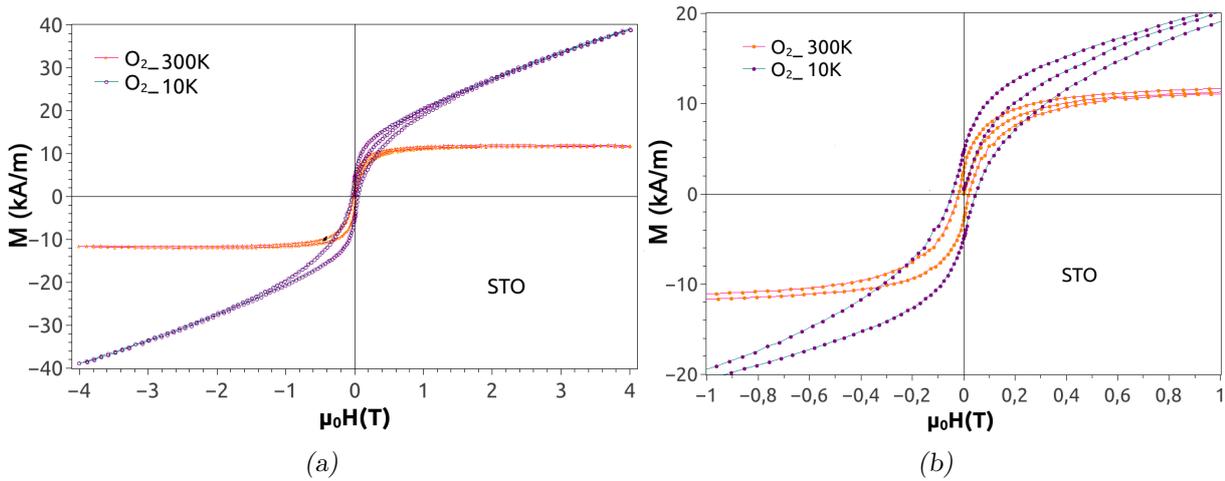


Figura 4.11: Histereses magnéticas a 10 K e 300 K em filmes depositados sobre STO em atmosfera de oxigênio: (a) para campos até 4 T (b) para campos abaixo de 1 T.

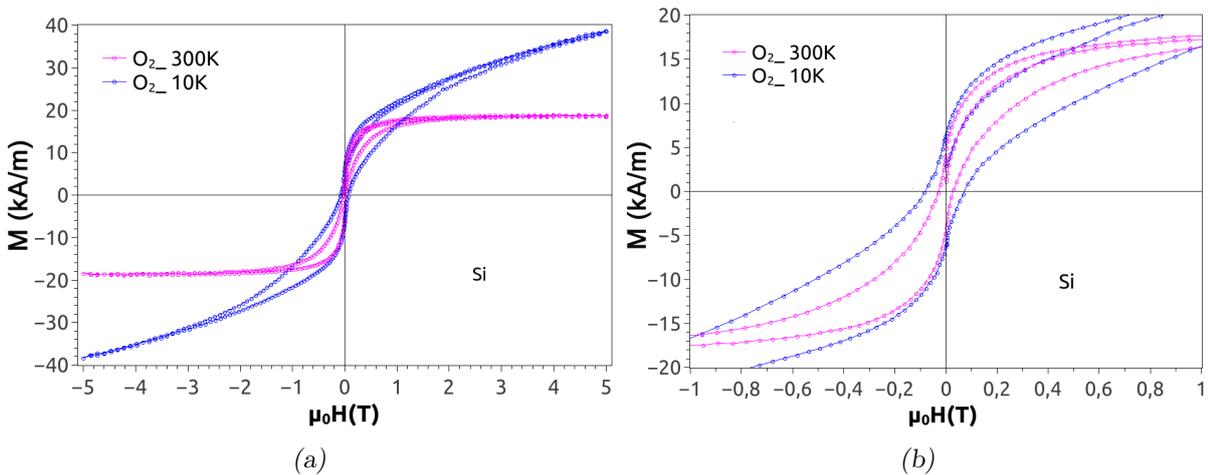
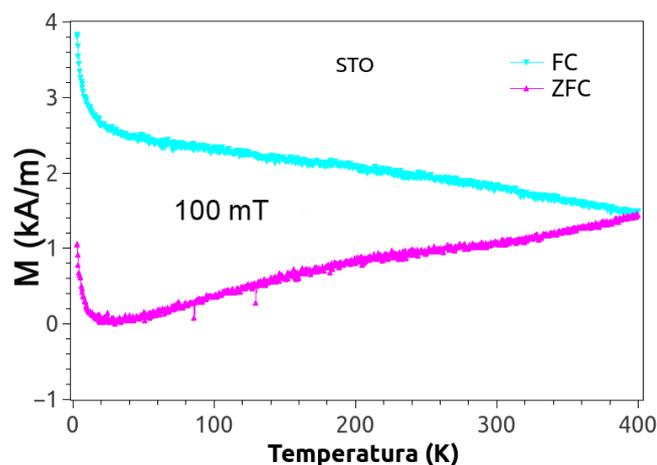


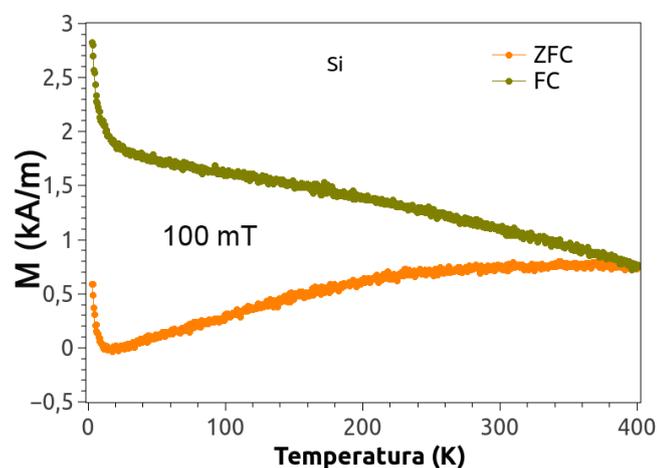
Figura 4.12: Histereses a 10 K e 300 K em filmes depositados sobre Si em atmosfera de oxigênio: (a) para campos até 5 T (b) para campos abaixo de 1 T.

Das curvas ZFC-FC dos filmes depositados sobre STO e Si mostrados na figura 4.13a e 4.13b foram medidas com um campo magnético de 100 mT (1000 Oe). A separação entre as curvas ZFC e FC tem dois comportamentos: elas descem conjuntamente até aproximadamente os 10 K sugerindo um predomínio de um comportamento paramagnético, seguidamente a partir dos 20 K começa uma aproximação lenta das curvas sugerindo uma competição entre ferromagnetismo e antiferromagnetismo influenciado pelos spins descompensados originado possivelmente pelo tamanho de partícula, como foi encontrado em outros trabalhos do BFO [28]. Em base ao indicado nas curvas ZFC-FC poderia-se dizer que a falta de saturação nas histereses a 10 K em princípio é causada por um predomínio

de um antiferromagnetismo.



(a)



(b)

Figura 4.13: Medidas magnéticas em função da temperatura em filmes depositados em atmosfera de oxigênio, com um campo aplicado de 100 mT: (a) ZFC-FC sobre STO (b) ZFC-FC sobre Si.

Sobre as fases presentes nos filmes, dificulta-se dizer quais são elas devido a pouca informação sobre as propriedades magnéticas no $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ na literatura e a quantidade de fases com ferro presentes no filme. De acordo ao revelado pelo DRX as fases maioritárias são $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Por descarte o indicio de paramagnetismo observado abaixo dos 10 K pode ser devido ao $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$, em razão de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ser ferrimagnético, o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ser antiferromagnético e o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ter uma magnetização até os 5 K [22, 27]. Ditos comportamentos não foram observados nas curvas ZFC-FC abaixo dos 10 K e sim uma falta de magnetização de saturação que afirma a presença de paramagnetismo.

Acima dos 10 K considera-se presentes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, não obstante a temperatura

de transição deste último composto é ao redor de 260 K, a pesar de isso tem se reportado um ferromagnetismo fraco em tamanhos de grãos inferiores a 57 nm [90, 95] incluso a temperatura ambiente [58, 90]. Razão pela qual não se descarta a possível presença de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nos filmes depositados em atmosfera de oxigênio.

- *Magnetometria em filmes depositados em atmosfera de Oxigênio-Argônio 1:1*

Nas deposições com proporção O_2/Ar 1:1 os ciclos de histereses são mostrados nas figuras 4.14 e 4.15, para os filmes depositados sobre STO e Si respectivamente e medidos a temperaturas de 10 K e 300 K. No caso do filme depositado sobre silício a figura interna representa a histerese a 300 K, inserida em essa posição devido ao pouco sinal obtido no magnetômetro SQUID.

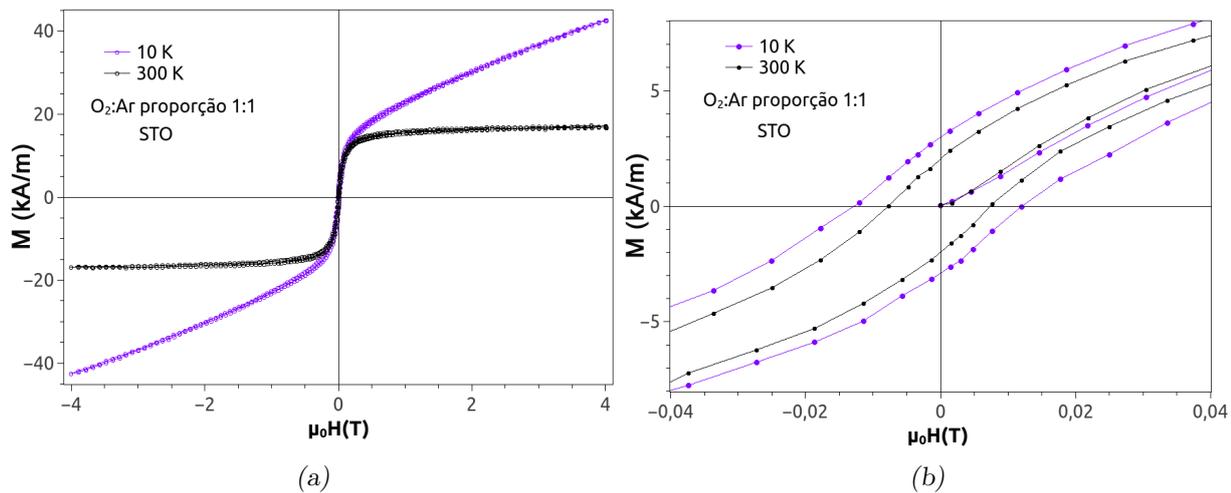


Figura 4.14: Histereses magnéticas a 10 K e 300 K de filmes depositados sobre STO em atmosfera de O_2/Ar com proporção 1:1, (a) para campos até 4 T (b) para campos embaixo de 40 mT.

O sinal magnético presente é reduzido em comparação com as curvas dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio. De acordo a figura 4.14a, no filme depositado sobre STO tem notavelmente o predomínio de uma fase magnética, em comparação com o filme depositado sobre Si (figura 4.15a) onde é mais perceptível uma segunda fase, devido as inflexões na curva de histerese a 10 K próximo da coercividade. Também é possível observar que os valores das magnetizações não mudam notavelmente se é comparado com os filmes depositados em atmosfera de oxigênio. Nas figuras 4.14b e 4.15b onde se mostram os ciclos de histerese a campos baixos do filme sobre STO e silício respectivamente, as coercividades

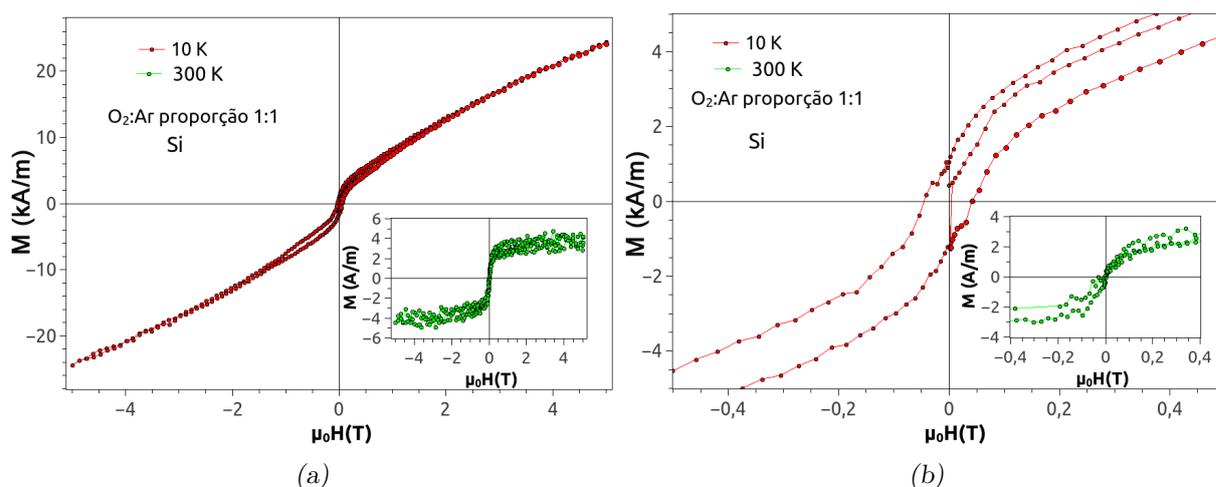


Figura 4.15: Histereses magnéticas a 10 K e 300 K de filmes depositados sobre Si em atmosfera de O_2/Ar com proporção 1:1 (a) para campos até 5 T (b) para campos embaixo de 400 mT.

são muito baixas e não apresentam uma variação notável com a temperatura.

Das curvas ZFC-FC só é mostrada do filme crescido sobre STO na figura 4.16. As correspondentes do filme sobre Si foram medidas, mas o baixo sinal obtido gerou curvas de baixa qualidade para ser mostradas, por enquanto, neste trabalho. O campo magnético aplicado foi de 10 mT, valor aproximado da coercividade medida a 10 K.

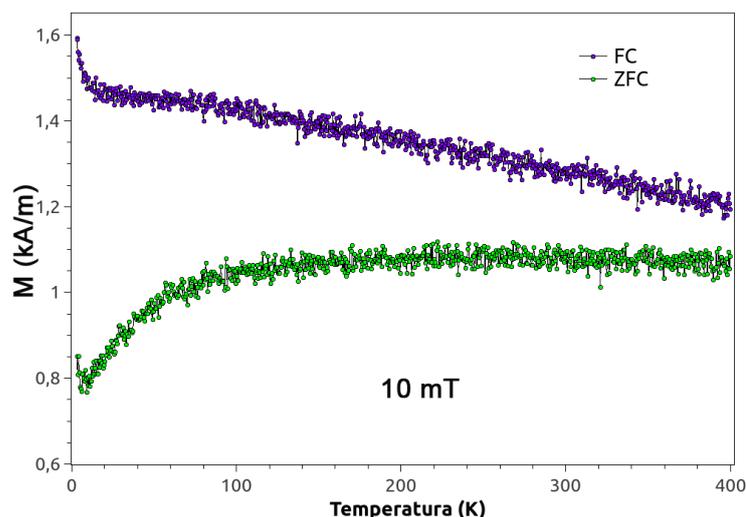


Figura 4.16: Medidas magnéticas em função da temperatura para um campo magnético aplicado de 10 mT, para filmes depositados sobre STO em atmosfera 1:1 de O_2/Ar .

Como foi observado nas curvas dos filmes depositados em atmosfera de oxigênio, as curvas ZFC-FC descem conjuntamente paramagneticamente até aproximadamente os

10 K para depois ir juntando-se com o incremento da temperatura sem alcançar uma temperatura de irreversibilidade.

De acordo ao revelado pelo DRX as fases maioritárias são Bi₃₆Fe₂O₅₇ e Bi₂Fe₄O₉, não se descarta a presença de γ -Fe₂O₃ que pode estar em uma proporção imperceptível ao DRX, mas o fato de não aparecer indica que á atmosfera reduzida em oxigênio diminui esta fase.

Tanto para o filme depositado sobre STO como o depositado sobre Si as curvas a 10 K apresentam curvas não saturadas superpostas com outras fases magnéticas. De acordo as curvas ZFC-FC apresentam o predomínio de um paramagnetismo abaixo dos 10 K que poderia ser Bi₃₆Fe₂O₅₇. Por outro lado as coercividades observadas nessa temperatura poderiam ser devidas ao Bi₂Fe₄O₉ ou alguma partícula de γ -Fe₂O₃. Devido as diferenças do comportamento entre ambos filmes não se descarta que o filme depositado sobre STO tenha as mesmas fases magnéticas mais em maior proporção. Por enquanto sobre o filme depositado sobre Si pode-se dizer que o fraco sinal obtido a 300 K sugere alguma presença de γ -Fe₂O₃. Repetições das medidas DRX melhorariam a análise do comportamento magnético de estos filmes. Por en quanto, este filmes permitiram obter informação sobre a redução algumas fases na medida que a atmosfera de oxigênio diminui.

- Magnetometria em filmes depositados em atmosfera de Oxigênio-Argônio 1:3

Nas deposições com proporção O₂/Ar 1:3 os ciclos de histereses dos filmes depositados sobre STO e Si são mostrados na figura 4.17 e 4.18. As histereses a 10 K e 300 K exibidos nas figuras 4.17a e 4.18a ambas não saturam a 10 K e com um predomínio de uma fase magnética no filme depositado sobre STO como foi encontrado no filme de proporção 1:1. De igual forma no filme depositado sobre Si, se tem indícios de uma segunda fase magnética ao observar inflexões perto de coercividade no ciclo de histerese a 10 K, e que desaparecem a temperatura ambiente, como pode ser observado na figura 4.18b.

Os diferentes valores da magnetização entre os filmes depositados sobre STO e Si podem ser originados por alguma deformação causado pelo substrato de silício. Não pode ser descartado a influência de outra fase magnética no filme sobre STO, fator que espera-se ser confirmado com um DRX de alta qualidade em trabalhos futuros. Também é possível observar para ambos filmes um aumento da magnetização em comparação com os depositados em atmosfera só de oxigênio, principalmente da magnetização de saturação a 300 K.

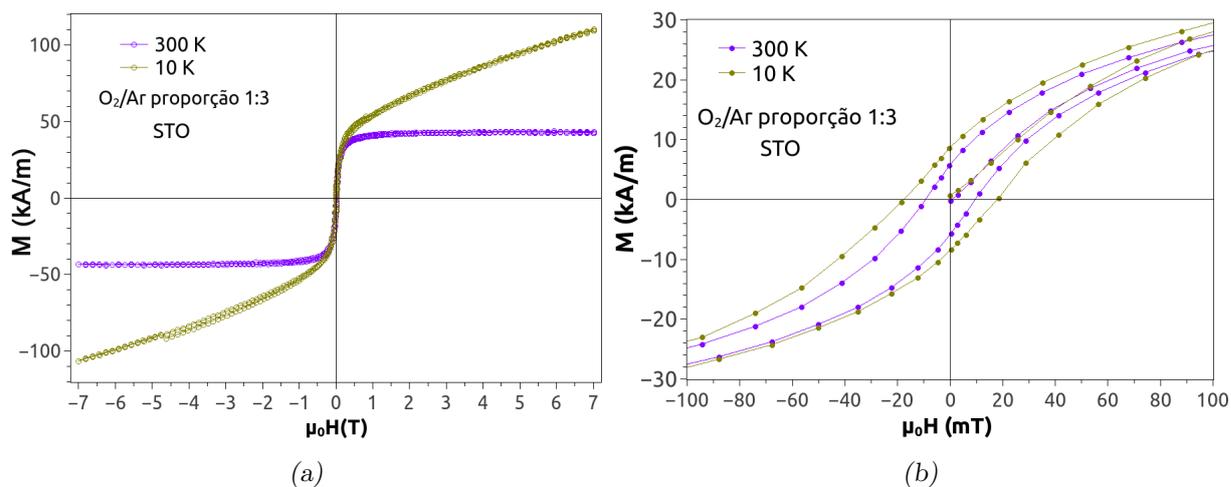


Figura 4.17: Histereses magnéticas a 10 K e 300 K de filmes depositados sobre STO em atmosfera de O₂/Ar com proporção 1:3, (a) para campos até 7 T (b) para baixos campos até 100 mT.

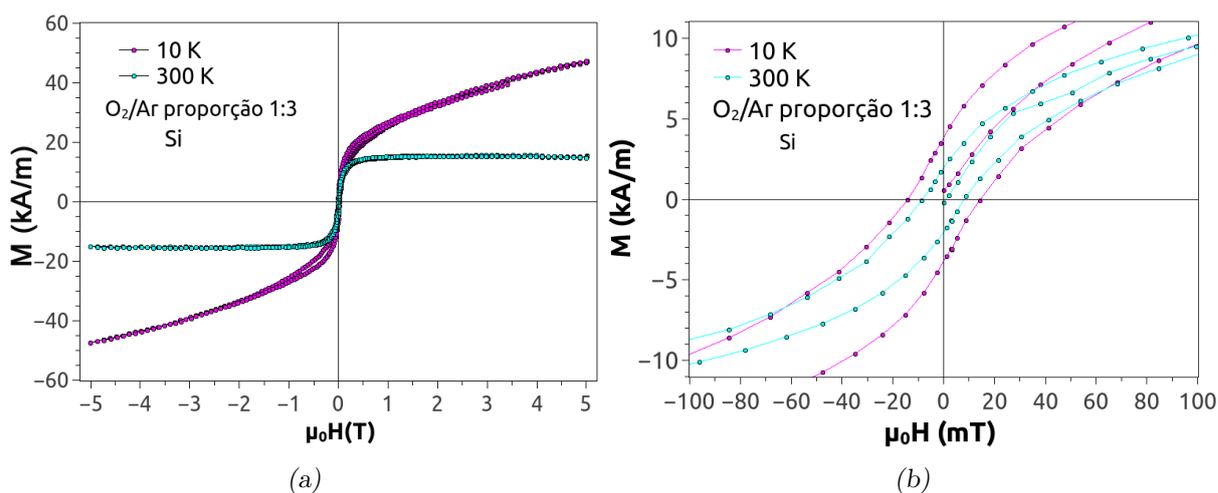
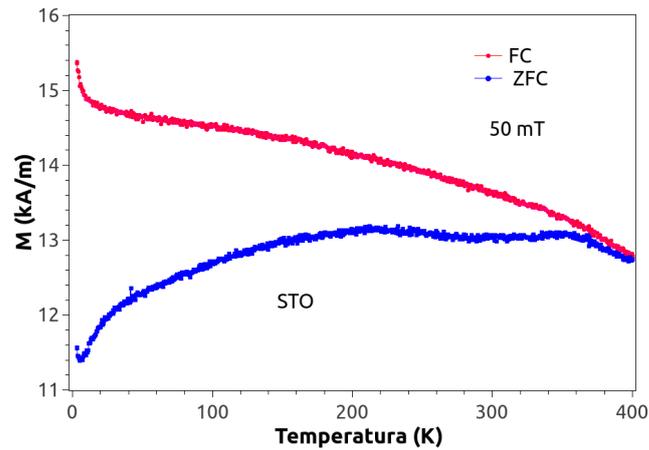


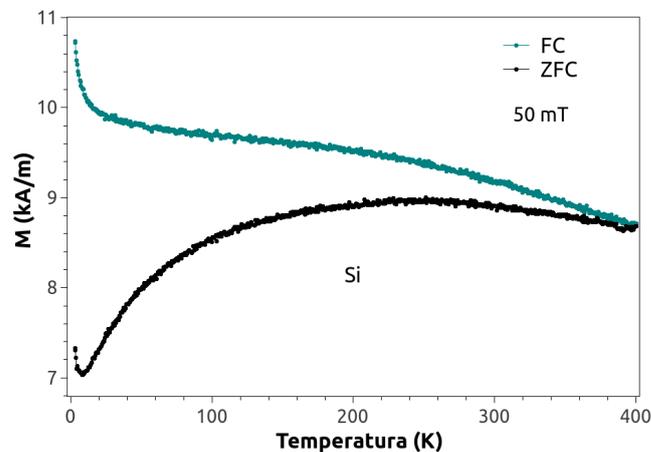
Figura 4.18: Histereses magnéticas a 10 K e 300 K de filmes depositados sobre Si em atmosfera de O₂/Ar com proporção 1:3, (a) para campos até 5 T (b) para baixos campos até 100 mT.

Possivelmente o aumento está relacionado com alguma presença de vacâncias de oxigênio devido ao incremento na proporção de argônio na atmosfera durante a deposição. Poderia se dizer que as vacâncias deviam ter desaparecido com o tratamento térmico no oxigênio, mas o que pode ter acontecido foi uma redução delas em vez de uma desapareição completa, devido ao fato que as diferenças de valores nas magnetizações entre os filmes mudam até uma ordem de grandeza.

As medidas da magnetização em função da temperatura mostradas na figura 4.19 exibe as curvas ZFC-FC para os filmes depositados sobre STO e Si com um campo aplicado de



(a)



(b)

Figura 4.19: Medidas magnéticas em função da temperatura a 50 mT para filmes depositados em atmosfera 1:3 de O_2/Ar : (a) curvas ZFC-FC sobre STO (b) curvas ZFC-FC sobre Si.

50 mT (500 Oe) valor inferior da coercividade medida a 10 K. De igual forma como foi encontrado nos filmes anteriores não se observa algum indicio de superparamagnetismo e também aparece a diminuição conjunta das curvas ZFC-FC em baixas temperaturas até aproximadamente os 10 K. A partir de essa temperatura encontra-se que a separação entre as curvas vai se reduzindo lentamente na medida que aumenta a temperatura, o que ainda indica que continua uma competição entre o antiferromagnetismo e ferromagnetismo de algumas das partículas com frustração magnética, originado possivelmente pelo tamanho de grão como foi mostrado nos filmes depositados por PLD.

Em comparação com as curvas depositadas em atmosfera de oxigênio (para ter uma

visão mais extrema da influência do oxigênio), a separação entre as curvas de magnetização ZFC e FC sugerem a possibilidade da existência de vacâncias de oxigênio. Isto favorece a presença de Fe^{2+} causando o aumento do momento magnético e por tanto afetando a competição entre o ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Lembrando que nos óxidos de ferro e nas ferritas com bismuto o momento magnético é aportado pelos íons Fe^{3+} os quais tem um momento magnético menor.

De acordo ao DRX as fases predominantes são $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$, sem uma notável presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o que ratifica a influência da atmosfera de oxigênio na formação desta fase. Como foi mencionado anteriormente, por descarte especula-se que para temperaturas abaixo dos 10 K tem um predomínio do $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$. As fases com coercividade sugerem ser $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e a outra poderia ser alguma remanência de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Algumas delas poderiam estar presentes a 300 K, onde se tem o predomínio de uma fase magnética no filme depositado sobre silício (figura 4.18b). Por outro lado no filme depositado sobre STO um DRX de boa qualidade confirmaria a fase magnética presente a temperatura ambiente.

Conclusões

1. Foram depositados filmes de BFO variando a atmosfera de deposição e mantendo constante a atmosfera de tratamento térmico em oxigênio. As deposições foram feitas em atmosfera pura em oxigênio e com proporções de oxigênio e argônio de 1_{O₂}: 1_{Ar} e 1_{O₂}: 3_{Ar}. As fases presentes nos filmes foram maioritariamente Bi₂Fe₄O₉, γ -Fe₂O₃, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₃₆Fe₂O₅₇. Sobre o Bi₃₆Fe₂O₅₇, esta fase é pouco comum e informação sobre suas propriedades magnéticas não se encontra até agora na literatura.
2. Apesar de não estar presente o BFO nos filmes. A informação obtida de interesse destes filmes se remete em observar como a atmosfera em oxigênio promove altamente a formação de outras fases diferentes ao BFO principalmente dos óxidos de ferro.
3. Os filmes depositados em uma atmosfera puramente em oxigênio apresentam uma presença maior de fases diferentes ao BFO. Por ser a atmosfera de oxigênio de tipo reativa é favorecido a formação de outras fases como óxidos de ferro e fases das ternarias do BFO, principalmente Bi₂Fe₄O₉ uma das quais tem maior probabilidade de aparecer durante a síntese ou na deposição de filmes do BFO. O fato de introduzir argônio produz uma redução destas fases porém pode gerar vacâncias de oxigênio que aumentam o valor do momento magnético, por causa da presença de Fe²⁺ que tem um momento magnético maior em comparação com o Fe³⁺.
4. Os ciclos de histerese e as medidas da magnetização em função da temperatura revelam nos filmes a presença de pelo menos duas fases magnéticas. Um ferromagnetismo fraco aparece para várias temperaturas incluso a temperatura ambiente, sem alcançar uma magnetização de saturação (M_s) a baixas temperaturas. A falta de saturação abaixo dos 10 K está relacionado com um paramagnetismo, respaldado nas medidas M vs T. Considera-se a hipótese que o paramagnetismo seja causado pelo Bi₃₆Fe₂O₅₇, já o ferromagnetismo fraco poderia ser causado por Bi₂Fe₄O₉ ou o óxido de ferro γ -Fe₂O₃.

4.3 BiFeO_3 e a influência do argônio na deposição

Nas seções anteriores foi observado como a ausência de controle da atmosfera ou o emprego de pressões parciais de oxigênio durante a deposição, promove a formação de óxidos de ferro ou outras fases da ternaria do BFO, como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ou $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Nesta seção apresenta-se filmes depositados sem alguma presença de oxigênio, substituindo com uma atmosfera puramente em argônio e com tratamento térmico em atmosfera aberta. A finalidade é observar a influência do uso de um gás inerte na aparição da fase do BFO e de fases espúrias. Duas subseções abarcam este tópico, relacionadas com as deposições realizadas sobre substratos de SrTiO_3 (STO) e Si, utilizados frequentemente na deposição de filmes do BFO. Âmbitos que formam parte da terceira etapa para encontrar uma nova ruta de filmes de BFO em fase pura.

4.3.1 BiFeO_3 sobre STO com controle da pressão de argônio e tratamento térmico *in situ* + atmosfera aberta

Como primeira parte foram depositados filmes de BFO sobre substrato de SrTiO_3 (STO). Utilizando uma atmosfera puramente em argônio, adicionalmente com tratamento térmico *in situ* dentro da câmara do *sputtering*, e com um eventual tratamento em um forno convencional em atmosfera aberta. Frequentemente o BFO é depositado sobre substrato de STO com a finalidade de obter um crescimento epitaxial. O STO geralmente é usado como substrato para o crescimento ordenado em alguns óxidos, porém é um isolante o que dificulta o estudo das propriedades elétricas do BFO fazendo necessário o uso de camadas *buffer* condutoras. Por ser o STO um substrato usado na deposição de BFO, foram feitos alguns filmes sem procurar algum crescimento epitaxial, para verificar somente a formação da fase.

- Produção de filmes por RF Magnetron Sputtering

As condições de deposição são mostradas na tabela 4.6, partindo de uma pressão base da ordem dos 10^{-5} Pa (10^{-8} Torr) na câmara do *sputtering*, para diminuir o mais possível a presença de O_2 . Por outro lado foi aplicado um fluxo de argônio de 50 sccm para obter uma pressão de trabalho de 0,4 Pa (3 mTorr) evitando obter uma baixa taxa de deposição. Inicialmente parte do tratamento térmico foi realizado no *sputtering*, porém o tempo de

tratamento foi de aproximadamente meia hora o que não permitiu a cristalização do BFO e o predomínio de sua fase amorfa. Como consequência foi realizado adicionalmente um tratamento térmico em um forno convencional a 873 K (600 °C), por uma hora, propiciou a aparição da fase cristalina do BFO.

Tabela 4.6 - Condições de deposição em filmes de BFO sobre STO crescidos em argônio.

| Condição | Valor |
|--------------------------------|--------------|
| Pressão base | 10^{-5} Pa |
| Pressão O ₂ | 0 |
| Pressão Ar | 0,4 Pa |
| Distancia alvo-substrato | 0,1 m |
| Temperatura substrato | 873 K |
| Temperatura tratamento térmico | 873 K |

- DRX

Na figura 4.20 apresenta um refinamento *Rietveld* realizado no DRX medido a 8 keV como parte do análise estrutural. Estimando para o refinamento a contribuição instrumental usando um amostra padrão de LaB₆. Do ajuste considera-se que as reflexões calculadas do BFO têm melhor coincidência com o difratograma experimental, ao contrário do STO. Não obstante este aspecto não influi consideravelmente nos cálculos estruturais do BFO realizados no refinamento. O tamanho de grão calculado para o BFO corresponde a $19,4 \pm 0,2$ nm com uma deformação ϵ de $32,2 \pm 0,3$.

DRX de alta resolução, realizado com radiação síncrotron, é mostrado na figura 4.21. A finalidade de realizar este tipo de medição foi confirmar a presença de BFO puro, além de obter um difratograma com melhor qualidade de cobre, para outro futuro análise estrutural. Claramente no difratograma a fase pura de BFO está presente no filme sem ser detectável outras fases. Os picos relativos ao STO não aparecem devido ao ângulo de incidência do raios X usado ($\omega \sim 1^\circ$), o difratograma foi indexado usando a ficha do BFO JCD188396 do grupo espacial R3c. Da figura pode-se observar a ausência de um deslocamento nas reflexões $(0\ k\ 2k)$ $k \in \mathbb{Z}$ principalmente no plano (024). Esses deslocamentos estão presentes nos filmes com BFO depositados sobre silício apresentados em este trabalho, sugerindo a existência de um estresse causado pelo substrato de Si. Por outro lado, pode-se observar um aumento considerável das intensidades nas reflexões correspondente aos planos (012)

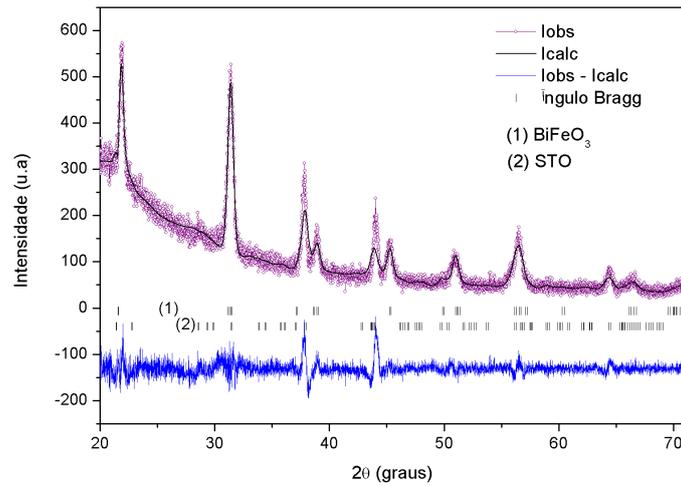


Figura 4.20: DRX refinado de filme de BFO sobre STO, depositado em atmosfera de argônio e medido com radiação ~ 8 keV de cobre .

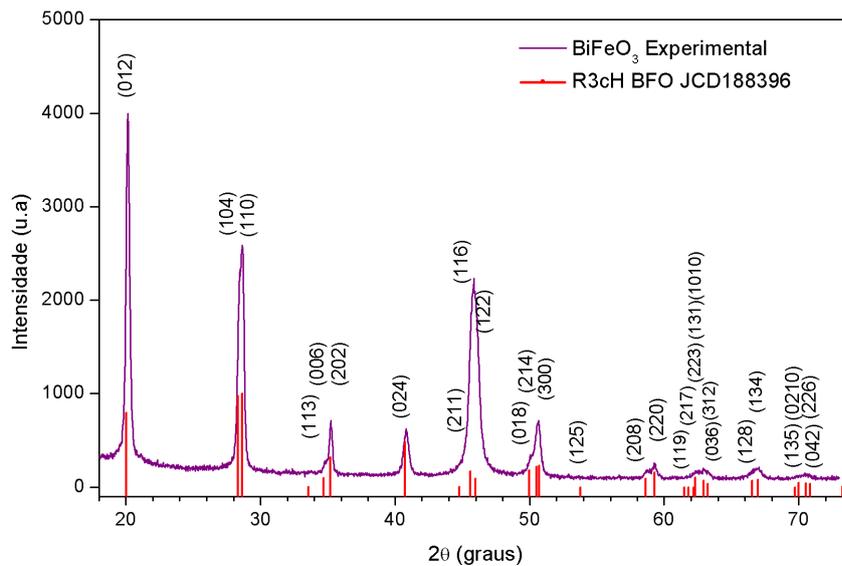


Figura 4.21: Difração de Raios X (DRX) de filme de BFO sobre STO medidos com radiação síncrotron 9 keV.

e dos planos em volta da região $2\theta \sim 46^\circ$ - (212, 116 e 122) se é comparado com os picos principais do BFO (104 e 110). Isso sugere alguma preferência de crescimento orientado em alguns desses planos, este aspecto poderia ser confirmado com uma medida de textura por DRX.

- Magnetometria

As medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado foram feitas para varias temperaturas, em todas apresentam um comportamento ferromagnético fraco onde a magnetização de saturação - M_s é alcançada a partir de um campo aplicado de aproximadamente 2 T. A figura 4.22a e 4.22b exibe os ciclos de histerese a 2 K e 300 K, temperaturas escolhidas para obter um contraste e facilitar a visualização da influência com a temperatura nas histereses.

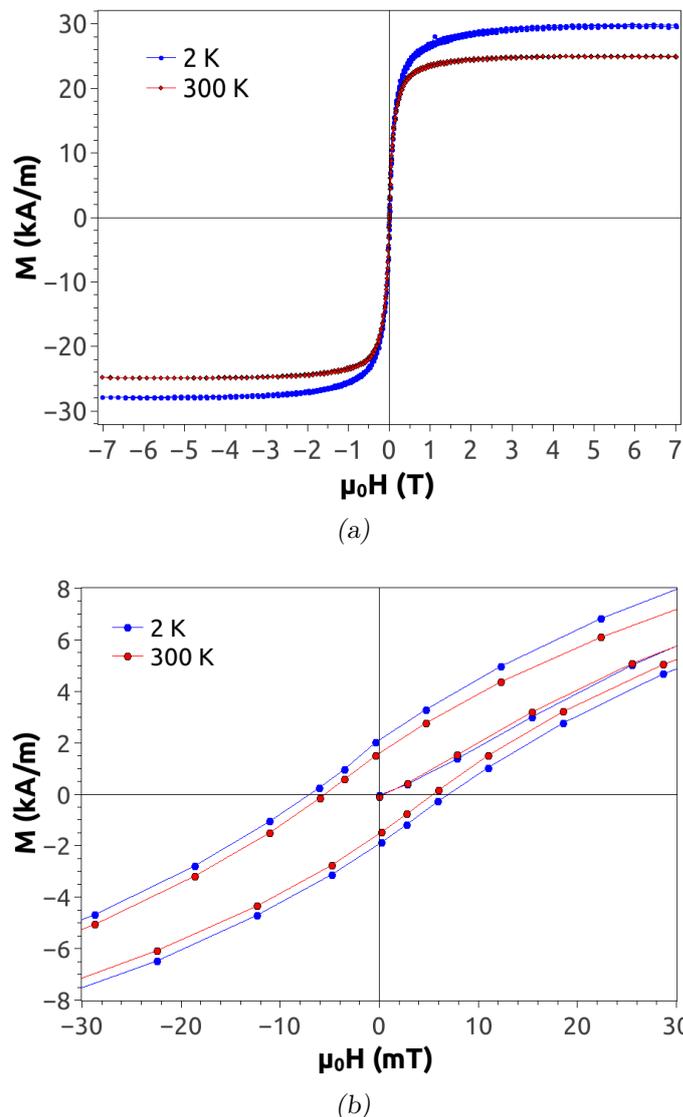


Figura 4.22: Medidas magnéticas a 2 K e 300 K de filmes de BFO depositados sobre STO em atmosfera de argônio: (a) M vs H até 7 T (b) M vs H para baixos campos.

Ambas curvas não indicam a presença de outra fase magnética por não ter algum estreitamento ou alargamento próximo da coercividade H_c , ao contrário dos filmes de BFO

das seções anteriores onde as porcentagens das fase espúrias são acima do 20%. Apesar da pouca variação de M_s , H_c e da magnetização remanente (M_r) as histereses para ambas temperaturas comporta-se como um ferromagneto fraco e não indicam que as partículas de BFO esta no regime superparamagnético ou paramagnético, onde as curvas seguem uma função de Langevin.

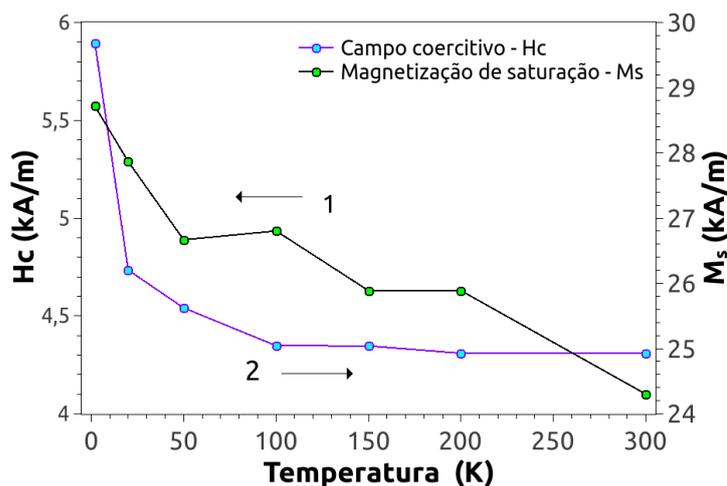
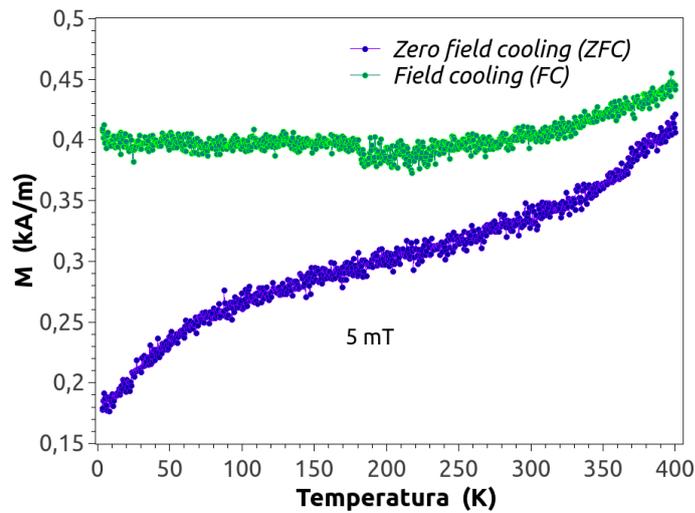


Figura 4.23: Campo coercitivo H_c e magnetização de saturação M_s em função da temperatura de filmes de BFO depositados sobre STO em atmosfera de argônio.

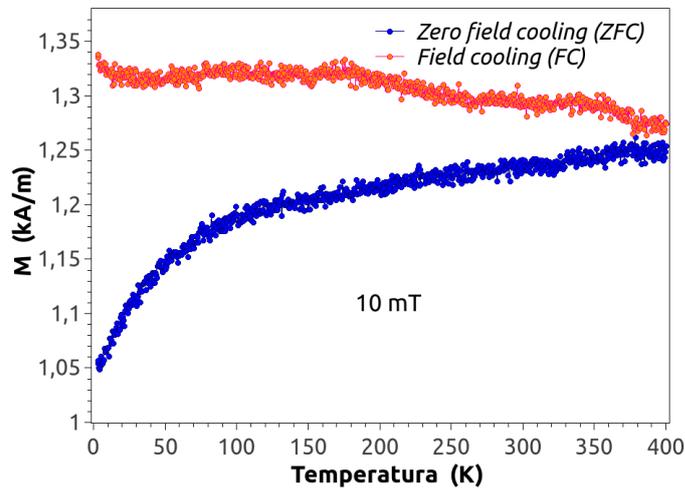
As variações do M_s e de H_c são mostradas especificamente na figura 4.23 exibindo uma pouca alteração dos valores com a temperatura. No caso da magnetização de saturação varia entre os ~ 28 e 25 kA/m, ficando praticamente constante acima dos 100 K. Também o campo coercitivo varia levemente entre os 7 mT e os 5,5 mT. Esta pouca mudança com a temperatura indica uma ausência de nanopartículas, as quais no regime de superparamagnético a coercividade depende do tamanho de grão e da temperatura [2, 46]. Apesar do tamanho de grão ser pequeno com ~ 19 nm alguns trabalhos mostram que partículas de BFO com 18 nm em tamanho ainda apresentam um momento magnético e coercividade a temperatura ambiente [28].

As figuras 4.24a e 4.24b exibem a variação da magnetização em função da temperatura desde os 2 K até os 400 K, onde as curvas ZFC - FC foram medidas em um campo $H = 5$ mT inferiores da coercividade a 2 K, e também com um campo moderadamente superior a ele $H = 10$ mT. O comportamento das curvas ZFC-FC medidas a 5 mT assemelham-se com o observado na susceptibilidade χ ou magnetização ($\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$) de um antiferromagneto [2]. Para ambas figuras aparece uma separação entre as curvas ZFC-FC e a ausência

de uma temperatura de irreversibilidade, indica uma inexistência de superparamagnetismo apesar do tamanho de grão, e concorda com o mostrado nos ciclos de histereses. O comportamento das curvas é o mesmo que o observado em materiais com competição entre o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo que surge pela frustração magnética ou *spin canting* na superfície dos grãos [28], adicionalmente possíveis vacâncias de oxigênio formadas durante a deposição, originariam a presença do momento Fe^{2+} e contribuiriam com o ferromagnetismo fraco.



(a)



(b)

Figura 4.24: Medidas magnéticas de acordo com a temperatura de filmes de BFO depositados sobre STO em atmosfera de argônio: a) Com $H = 5 \text{ mT}$, b) Com $H = 10 \text{ mT}$.

O ferromagnetismo do BFO depositado sobre STO tem uma magnetização de saturação com um valor parecido com os encontrados em filmes depositados por PLD (seção 4.1),

onde não se tinha um controle da atmosfera. Também a semelhança foi encontrado nos filmes depositados por *magnetron sputtering* em atmosfera de argônio (seção 4.3.2). Ditos valores da magnetização M_s são similares com os reportados filmes tratados usando uma pressão de nitrogênio [59], e também com alguns tratados termicamente no ar em um forno convencional.

É importante ressaltar que o valor de M_s depende muito das condições de deposição e do tratamento térmico. O tamanho no redor dos 20 nm permite que a superfície dos grãos tome relevância com respeito do volume, além de ter um tamanho com valor inferior da cicloide de spins do BFO sugerindo que o magnetismo observado corresponde mas da frustração magnética ou *spin canting*, isto em parte pode descrever a baixa variação com a temperatura da magnetização e da coercividade. A presença de vacâncias de oxigênio este considera-se uma possibilidade que estejam presentes, pelo fato de ter sido a deposição em atmosfera de argônio. De estar presentes estariam em menor proporção devido ao fato de ter parte do tratamento térmico em atmosfera aberta.

4.3.2 BiFeO₃ sobre Si com controle da pressão de argônio e tratamento térmico em atmosfera aberta

O uso de uma pressão de oxigênio na formação da fase do BFO tem como finalidade compensar a perda deste elemento, seja durante o tratamento térmico ou na deposição. Isso evita a aparição de vacâncias em oxigênio que ocasionam correntes de fuga elétrica e posteriormente uma alteração ou perda da ferroeletricidade no BFO [20, 96]. Em alguns trabalhos de filmes e nanopartículas de BFO foi realizado o tratamento térmico em atmosfera aberta [97], onde a proporção de oxigênio é ao redor do 20% permitindo abastecer o suficiente oxigênio para a formação de BFO. Porém se perde algum tipo de controle de todos os gases e partículas presentes no ar. Nesta seção é apresentado os filmes depositados sobre substrato de silício e usando atmosfera de argônio na deposição, com a ideia de observar a influência do tratamento térmico em atmosfera aberta. como o passo prévio na definição da rota nova de deposição de filmes de BFO.

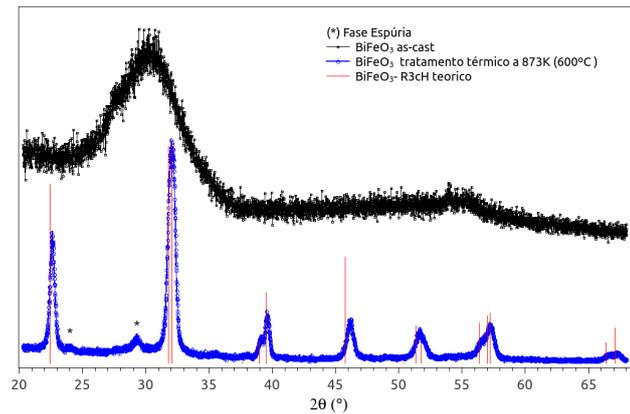
- Produção de filmes e DRX

A deposição foi levada através de um RF *magnetron sputtering*, na tabela 4.7 são resumidas as condições de deposição, usando um substrato de silício. Onde distingue-se a ausência de uma pressão parcial de oxigênio, e o uso de uma baixa pressão de argônio de 0,4 Pa durante a deposição. A temperatura do tratamento térmico foi de 873 K realizado em atmosfera aberta em um forno convencional tubular, por tempo de 1 h.

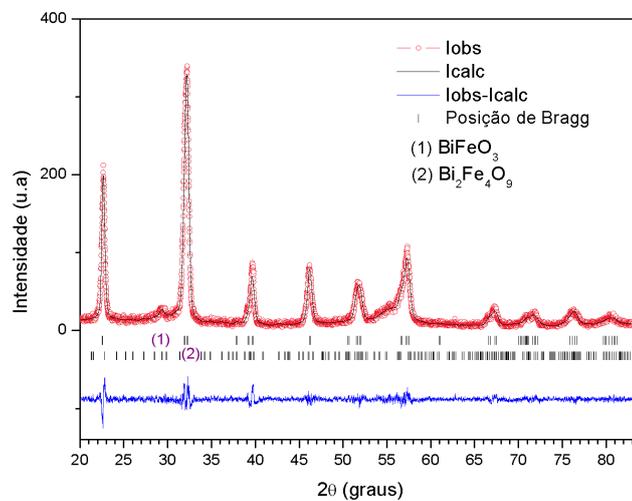
Tabela 4.7 - Condições de deposição de filmes de BFO sobre Si com tratamento térmico em atmosfera aberta.

| Condição | Valor |
|---|---------------------|
| Pressão Base | 10 ⁻⁵ Pa |
| Pressão O ₂ | 0 |
| Pressão Ar | 0,4 Pa |
| Distancia alvo-substrato | 0,1 m |
| Temperatura substrato | 300 K |
| Temperatura tratamento térmico (forno convencional) | 873 K |

Seguindo com a primeira fase de caracterização, foram realizados DRX com radiação de cobre antes e depois do tratamento térmico como é mostrado na figura 4.25a. O difratograma antes do tratamento térmico ou *as-cast* foi realizado só para esta amostra. Para



(a)



(b)

Figura 4.25: DRX de filmes de BFO sobre silício medidos com radiação do cobre ~ 8 keV, depositados em um fluxo de argônio e com tratamento térmico em atmosfera aberta: (a) difratogramas experimentais *as cast* e depois do tratamento térmico indexado com R3cH BFO JCD188396 (b) Difratograma refinado.

os anteriores filmes não foram realizadas este tipo de medidas por vários motivos: por ter tratamento térmico *in situ* ou por não considerá-lo relevante em um começo. Do difratograma *as-cast* apresentado pode-se observar o predomínio de uma fase amorfa, a razão da formação de esta fase apesar do alvo-BFO estar cristalizado, deve-se à temperatura do substrato (300 K) durante a deposição. No momento que chegam as partículas e átomos ao substrato experimentam um choque térmico impedindo seu ordenamento, algo concorrente nos sólidos amorfos durante sua formação. Como resultado o tratamento térmico é necessário, usando um forno convencional tubular como nos filmes depositados por PLD.

Na mesma figura 4.25a mostra-se o difratograma depois do tratamento onde aparece claramente a fase de BFO indexada usando a ficha do BFO $R3cH$ JCD188396, o DRX revela uma fase espúria em menor intensidade correspondente ao $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Adicionalmente é observado um deslocamento notável das reflexões nas regiões $2\theta \sim 22,5^\circ$ e $2\theta \sim 46^\circ$ correspondente aos planos (012) e (024) respectivamente, como foi encontrado nos filmes depositados por PLD usando substrato de Si (figura 4.2). A figura 4.25b exibe o DRX refinado pelo método *Rietveld*, onde a fase espúria que melhor ajustava ao análise era $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ do grupo espacial $Pbam$. Adicionalmente para lograr o ajuste das reflexões deslocadas no modelo do *Rietveld* foi considerado deslocamentos no planos $(0\ k\ 2k)$ $k \in \mathbb{Z}$ do qual o plano (024) pertence. Estos deslocamentos não foram observados no filme depositado sobre STO, indicando a presença de uma deformação causada pelo substrato de silício.

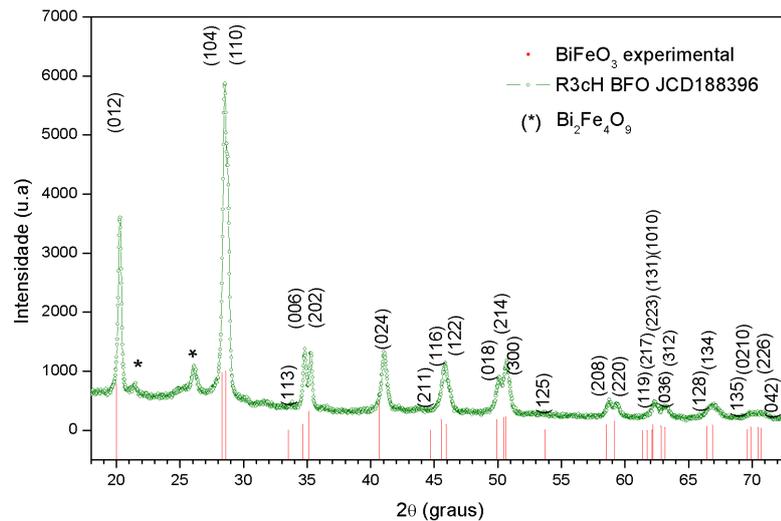


Figura 4.26: DRX de filmes de BFO sobre silício medidos com radiação síncrotron ~ 9 keV com tratamento térmico em atmosfera aberta.

Como complemento a figura 4.26 exibe outro difratograma medido com radiação síncrotron, ressaltando o mostrado no difratograma a 8 keV: tanto a presença de BFO cristalino como da fase espúria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, e um deslocamento no planos (012) e (024) que sugere um estresse causado pelo substrato de Si. Um futuro refinamento usando este difratograma mostrará com detalhes a informação estrutural sobre as fases. Os difratogramas das figuras 4.25 e 4.26 exibem claramente o BFO como a fase maioritária e de acordo ao refinamento pelo método *Rietveld*, o BFO está presente no filme em 91,25% e o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ em 8,75%.

É importante considerar este aspecto devido que daria uma noção da contribuição do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nas medidas magnéticas realizadas.

-Microscopia MEV e MET

Em relação ao tamanho de grão, além do calculado pelo refinamento foram tomadas imagens MEV para observar a morfologia e obter uma distribuição do tamanho de grão que complementa-se a obtido pelo DRX. A figura 4.27 apresenta uma imagem MEV da superfície do filme mostrando uma especie de porosidade, em algumas regiões aparecem uma aglomeração de grãos e em outras não. O tipo de morfologia é devido à potência RF de 65 watts no *magnetron sputtering* usada durante a deposição, relativamente alta comparada com a utilizada nos outros filmes depositados por esta método e apresentados neste trabalho.

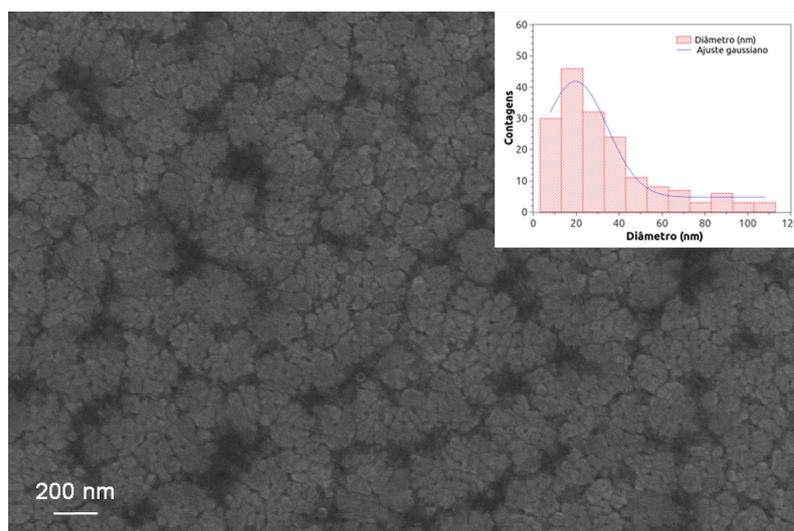


Figura 4.27: MEV de filmes de BFO com tratamento térmico em atmosfera aberta e depositados em argônio com uma potencia RF de 65 watts. A figura interna corresponde à distribuição gaussiana de tamanho de grão.

O tamanho de grão foi determinado usando o software *ImageJ* que permite através de uma calibração da escala de distância e um consecutivo ajuste no contraste da imagem, permite determinar o tamanho de grão para depois ser contabilizados estatisticamente com uma distribuição gaussiana. A figura interna dentro de 4.27 mostra a distribuição de tamanho de grão e de acordo da média do ajuste gaussiano de aproximadamente 19 nm.

Um resumo do tamanho de grão encontrado por este método e também através do refinamento no DRX apresenta-se na tabela 4.8. No ajuste *Rietveld*, o tamanho médio

encontrado para o BFO foi ~ 22 nm e para Bi₂Fe₄O₉ foi de ~ 28 nm, sendo o tamanho do BFO encontrado por DRX mais próximo do encontrado por MEV, o que indica um bom complemento de ambas técnicas. O filme é menos rugoso em comparação com os filmes elaborados por PLD, a técnica do *sputtering* permite obter filmes mais uniformes e menos rugosos em quanto menor seja a taxa de deposição, aspecto que depende da potência RF. Não se considera a influencia do tempo de tratamento térmico devido que foi usado o mesmo tempo para todos os filmes de BFO elaborados neste trabalho. Por outro lado, pode-se perceber que o tamanho de grão é menor que da cicloide de spins presente no BFO *bulk*.

Tabela 4.8 - Tamanho de grão de filmes de BFO elaborados por sputtering a 65 watts e tratamento térmico em atmosfera aberta.

| Método | Tamanho de grão (nm) | |
|-------------------------|----------------------|--|
| | BiFeO ₃ | Bi ₂ Fe ₄ O ₉ |
| Refinamento (DRX 8 keV) | 21,8 ± 0,1 | 27,9 ± 0,4 |
| MEV | 19,0 ± 1,0 | - |

Para complementar o estudo estrutural imagens de MET mostradas na figura 4.28 permitem estudar a seção transversal e confirmar as fases de BFO através da difração de elétrons (DF), onde a amostra foi preparada seguindo o procedimento mostrado na seção 3.2.2.2. Na figura 4.28a exibe a seção transversal do filme de BFO; pode-se observar regiões que determinam o substrato de silício, o filme de BFO e as regiões com platina depositadas para proteção do filme durante o processo de FIB. Apesar do uso da camada de carbono pode-se notar a difusão da platina, além de ter uma região de aproximadamente 25 nm de BFO amorfizado entre o BFO cristalino e a camada de C com platina difundida. Esta amorfização é consequência do procedimento do FIB causada pelo alto voltagem de aceleração ($V = 30$ kV) no feixe de íons de gálio. Devido à impossibilidade de baixar a voltagem no equipamento o recomendável era ter depositado a camada de carbono acima de 100 nm ao contrário dos ~ 30 nm depositados. A espessura de filme obtida a partir da figura 4.28a foi de aproximadamente 84 nm, valor considerado no cálculo da magnetização.

A figura 4.28b apresenta a difração de elétrons ou imagem SAED, o padrão principal corresponde ao BFO com o eixo de zona no plano $[-4\ 4\ 1]$. O eixo de zona (*zone axis* -ZA) corresponde à direção cristalina segundo o qual observa-se um cristal, o ZA também

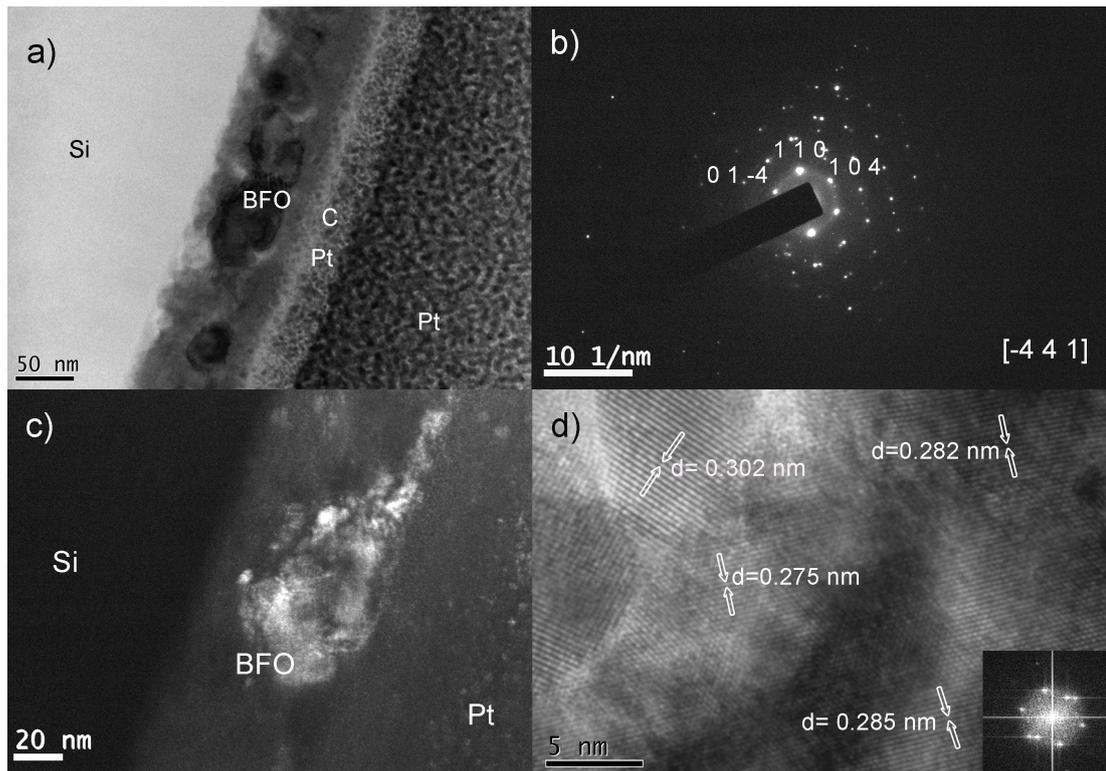


Figura 4.28: Imagens de MET em filmes de BFO com tratamento térmico em atmosfera aberta: a) Seção transversal com as camadas protetoras de Pt e C, b) Difração de elétrons de área selecionada SAED, c) Imagem de campo escuro correspondente da região do plano (104) e d) Imagem de alta resolução (HRTEM) com algumas distâncias interplanares, a figura interna corresponde a respectiva FFT.

representa o eixo onde dois o mais planos cristalinos se intersectam [79, 81]. A imagem SAED coincide com o padrão indexado pelo software *Jems* usando o arquivo cif da ficha JCD188396 do BFO R3cH. Os restantes pontos de difração que aparecem na figura, pertencem ao substrato de silício, à camada de platina e alguns deles poderiam corresponder a fase espúria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Para confirmar se o silício e a platina contribuem com alguns dos pontos da SAED, imagens de campo escuro foram feitas em algumas regiões da SAED. Na figura 4.28c mostra a imagem de campo escuro correspondente à região do plano (104), onde as zonas mais brilhantes correspondem aos cristais que difrataram o feixe, entre eles o BFO e algumas zonas da platina. Adicionalmente foram feitas outras imagens de campo escuro nas regiões dos pontos fora do padrão do BFO aparecendo nelas iluminados o silício e a platina.

Uma imagem de alta resolução mostrada na figura 4.28d foi realizada na região cristalina do filme de BFO para observar as distâncias interplanares e formas de alguns dos grãos,

para determinar-las previamente foi feito um gráfico de perfil no software *Digital Micrograph*. Das distâncias estimadas em algumas regiões, usando o software antes mencionado e mostradas na figura 4.28d, uma é similar ao plano (211) do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($d= 0,302$ nm) confirmando a presença desta fase no filme. Os valores das outras distâncias mostradas na figura são similares com as correspondentes dos planos (104) e (110) do BFO. Eventualmente foi realizada uma imagem formada com uma transformada de Fourier (FFT) na região central da imagem e pode ser observado na figura interna da figura 4.28d, o padrão FFT é parecido com o obtido na imagem SAED (figura 4.28b), os dois pontos fora do hexágono podem corresponder a outras reflexões lembrando que a imagem HRTEM não foi tomada no eixo de zona $[-4\ 4\ 1]$. Em base ao análise das imagens de MET permitiram confirmar a presença de BFO e principalmente da fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, além de determinar a espessura do filme, aspectos necessários para o análise das medidas magnéticas.

- Magnetometria

As histereses magnéticas foram realizadas para várias temperaturas desde 2 K até 300 K. Todas as curvas apresentam um ferromagnetismo fraco com uma magnetização de saturação (M_s) alcançada a partir dos 2 Teslas como acontece nos outros filmes apresentados neste trabalho. De igual forma, para observar melhor um contraste das histereses magnéticas de acordo com a temperatura, a figura 4.29 exhibe as histereses medidas com as temperaturas de 2 K e 300 K. A figura 4.29a mostra o comportamento ferromagnético para ambas temperaturas, sendo mais notável a 2 K. Observando a figura 4.29b, a histerese a 300 K quase não apresenta coercividade, podendo sugerir (em principio) algum superparamagnetismo.

Em geral, sobre as histereses não se observa uma mudança atípica das curvas perto da coercividade que indicem uma notável presença de outra fase magnética, como aparece em filmes que possuem duas fases magnéticas com pelo menos 15% de fase dura e 85% de fase mole. Lembrando do DRX, o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ está presente aproximadamente em um 8%, esta baixa porcentagem pode ser que não seja suficiente para influenciar nos resultados magnéticos principalmente a 300 K.

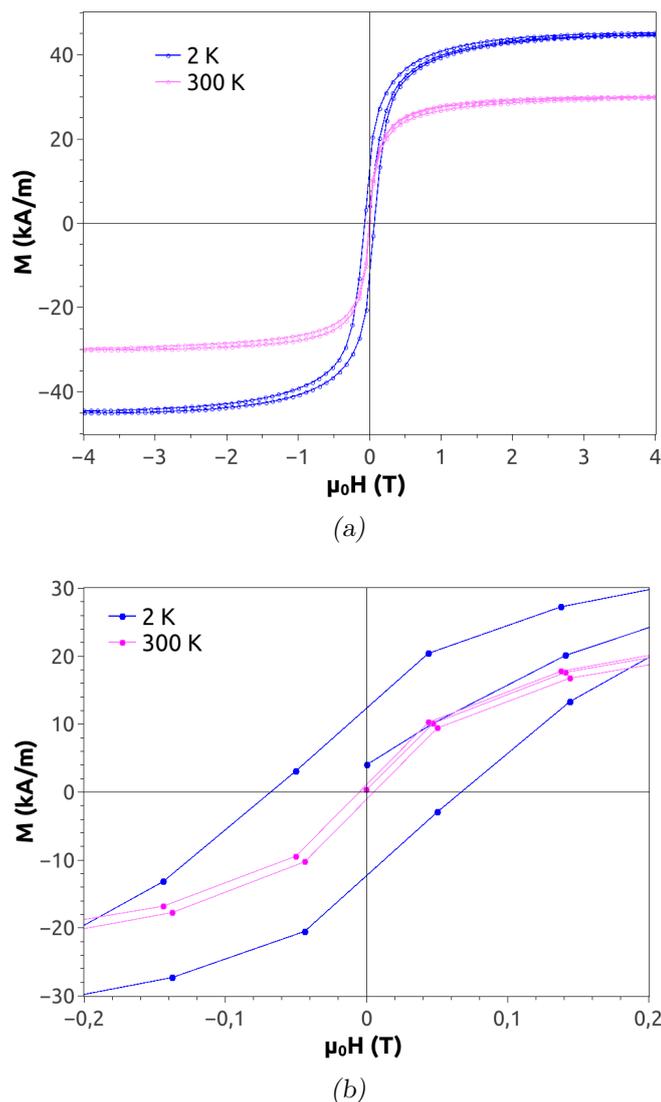


Figura 4.29: Histeres magnéticas em filmes de BFO sobre Si, depositados em argônio e tratados termicamente em atmosfera aberta: (a) M vs H a 2 K e 300 K, que apresentam um comportamento ferromagnético fraco. (b) M vs H a 2 K e 300 K para baixos campos, onde a curva a 300 K quase não tem coercividade.

A figura 4.30 resume as variações da coercividade (H_c) e da magnetização de saturação (M_s) com a temperatura. A coercividade muda notavelmente até os 150 K para posteriormente manter-se praticamente constante em torno dos 4 kA/m. Por outro lado M_s também varia pouco com a temperatura estando com valores entre os ~ 46 e 30 kA/m. A razão de ser mais apreciável a variação da coercividade com a temperatura em comparação com outros filmes de BFO poderia ser causado por uma maior presença de nanopartículas. O uso de uma potência RF maior provocaria a ampliação da distribuição de tamanho grãos o que também explicaria o comportamentos das histereses magnéticas observados nos filmes

que foram crescidas por PLD.

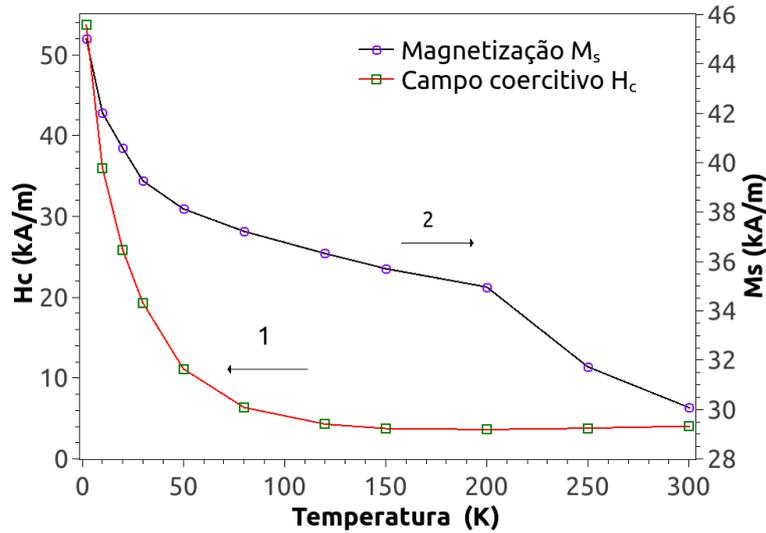


Figura 4.30: Campo coercitivo H_c e magnetização de saturação M_s em função da temperatura, em filmes de BFO depositados sobre Si em atmosfera de argônio e com tratamento térmico em atmosfera aberta.

A figura 4.31 exibe as curvas *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC) medidas com um campo inferior, e também moderadamente superior, ao campo coercitivo medido a 2 K ($\mu_0 H_c = 68$ mT). Ambas curvas, e a notável variação da coercividade com a temperatura, apresentam um comportamento que poderia sugerir a presença de superparamagnetismo.

Com objetivo de ajudar esclarecer este ponto, as figuras internas dentro de 4.31a e 4.31b expõem as diferenças entre as magnetizações ($M_{FC} - M_{ZFC}$) que permite determinar a temperatura de irreversibilidade T_{irrv} , temperatura onde a diferença entre as curvas ZFC-FC é quase nula e o comportamento da magnetização com T alcança um estado isotrópico. A figura 4.31a medida em um campo $\mu_0 H = 10$ mT, inferior da coercividade, apresentam as curvas ZFC-FC com uma variação monótona da magnetização e apresentando um máximo na curva ZFC para $T_{max} = 145$ K. Posteriormente aparece a temperatura de irreversibilidade aproximadamente aos 240 K, e a diferença de temperaturas entre T_{max} e T_{irrv} é ao redor de ~ 100 K. De igual forma na figura 4.31b, medida em um campo superior da coercividade, apresenta também uma variação monótona da magnetização com a temperatura. Tanto T_{max} na curva ZFC como T_{irrv} estão deslocadas para menores temperaturas em comparação com as mostradas na figura 4.31a e também apresentam um afastamento menor de ~ 72 K. Este comportamento é esperado devido ao aumento da energia de Zeeman por

estar o campo magnético H acima da coercividade.

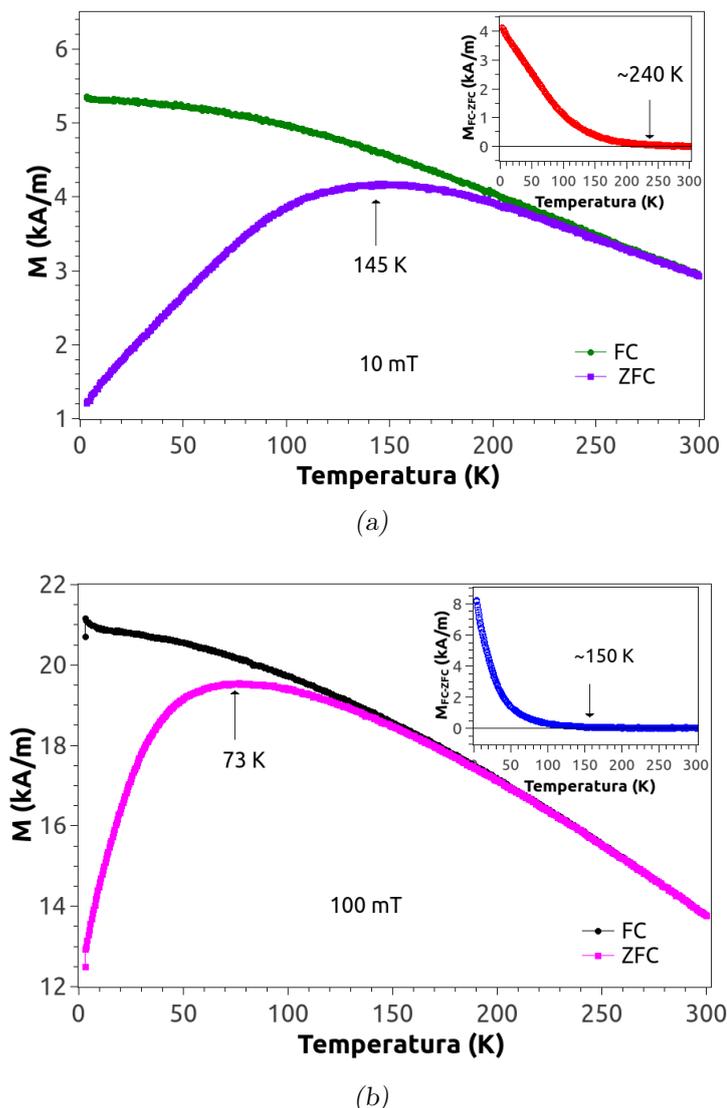


Figura 4.31: Medidas magnéticas em função da temperatura de filmes de BFO depositados sobre Si em argônio e tratamento térmico em atmosfera aberta: a) Com $\mu_0 H = 10$ mT, b) Com $\mu_0 H = 100$ mT.

Para ambas figuras a variação da magnetização com a temperatura é monótona, além da diferença $M_{FC} - M_{ZFC}$ ter valores pequenos embaixo de T_{max} (diferença inferior dos 8 kA/m), isto permite duvidar do predomínio de um superparamagnetismo. Comumente é observado na literatura que a diferença $M_{FC} - M_{ZFC}$ ou $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$ varia com a temperatura pelo menos em uma ordem de grandeza para baixas temperaturas. Assim calculando $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ o máximo obtido representa a temperatura de bloqueio T_B [98, 99, 100]. Uma medida direta de susceptibilidade χ_{AC} foi realizada, e o pouco sinal obtido não segue uma lei de Arrhenius, característica presente em partículas superpara-

magnéticas [2, 64]. Também neste tipo de partículas as histereses magnéticas medidas acima de T_{irrv} deveriam seguir uma função de Langevin [2], e a histerese a 300 K das figuras não apresenta este tipo de comportamento. Por outro lado a coercividade H_c e a remanência M_r estão em concordância com a literatura, onde partículas de BFO com tamanhos de ~ 14 e 18 nm exibem uma fraca magnetização a temperatura ambiente [28, 65].

Conjuntamente, se é considerado os valores T_{max} obtidos das curvas ZFC da figura 4.31, para calcular o diâmetro crítico (D_{cr}) superparamagnético do BFO através da equação 2.8 é obtido:

Para $T_{max} = 145$ K,

$$D_{cr} = 1.754 (T_{max})^{1/3} = 1.754 (145)^{1/3} \approx 9 \text{ nm}$$

e $T_{max} = 75$ K,

$$D_{cr} = 1.754 (75)^{1/3} \approx 7 \text{ nm}$$

Os D_{cr} calculados de 9 nm e 7 nm apresentam valores menores do diâmetro do grão médio de ~ 20 nm, encontrado por DRX e MEV. Assim pode-se dizer que as temperaturas T_{max} encontradas nas curvas ZFC-FC não representam temperaturas de bloqueio superparamagnéticas. Todas estas considerações permitem descartar o comportamento superparamagnético no filme de BFO apresentado nesta seção.

Por outro lado em alguns trabalhos da literatura é comum adjudicar o ferromagnetismo fraco no BFO ao *Spin-Glass* (SG) [25, 24], fenômeno que surge a partir da desordem e frustração magnética sendo frequentemente associado a momentos magnéticos diluídos em uma matrix não magnética, por exemplo $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ e $\text{Au}_{100-x}\text{Fe}_x$ com $x < 1\%$ [2]. Nos últimos anos tem perdido força este argumento do *spin-glass*, em parte porque experimentalmente a magnetização tem mudanças abruptas abaixo da temperatura de congelamento ou *freezing- T_f* [2, 43] e por outro lado parte da teoria do SG não explica completamente a presença deste fenômeno no BFO [26, 29]. Baseado em isto as curvas ZFC das figuras 4.31a e 4.31b comportam-se ao contrario, alcançando T_{max} de forma suave. Continua-se mantendo o argumento usado nas seções anteriores, considerando que a separação entre as curvas ZFC-FC é causada maioritariamente pela competência entre o antiferromagnetismo do núcleo das partículas e o ferromagnetismo, surgido da frustração magnética por spins descompensados na superfície dos grãos.

Conclusões

1. Foram realizados filmes de BFO depositados através do *magnetron sputtering*, desta vez controlando a atmosfera de deposição usando só um fluxo de argônio com o intuito de diminuir a presença de fases espúrias. Estas fases são propiciadas pela presença de oxigênio, sendo óxidos de ferro ou outras fases da ternaria de BFO. O tratamento térmico foi realizado em atmosfera aberta em um forno convencional e os filmes obtidos apresentam o BFO com uma pureza de 91% e 100%, com $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ como fase espúria.
2. Os filmes foram depositados sobre substrato de silício e SrTiO_3 (STO), com uma potencia RF de 65 watts e 35 watts respectivamente. São policristalinos, sendo o filme depositado sobre STO 100% puro em BFO. Dos filmes depositados sobre silício aparece um deslocamento dos planos cristalinos (012) e (024), pertencentes ao conjunto $(0\ k\ 2k)$ $k \in \mathbb{Z}$, algo não observado no filme depositado sobre STO. Esta característica também aparece nos filmes depositados por PLD, por conseguinte o deslocamento possivelmente seja causado por alguma deformação devido ao substrato de Si.
3. Tanto os filmes depositados sobre STO e Si apresentam um ferromagnetismo fraco presente inclusive a temperatura ambiente. O filme depositado sobre STO apresenta pouca variação da coercividade com a temperatura em comparação com o filme depositado sobre Si. Sobre este comportamento em este ultimo filme, possivelmente seja ocasionada por uma maior distribuição de grãos, ao ser depositado com uma potencia RF maior no *magnetron sputtering*.
4. Do filme depositado sobre Si com pureza de 91% considera-se que a contribuição magnética é predominantemente devido ao BFO e não ao $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Fases espúrias da ternaria do BFO como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, teriam que estar acima do 20% para ter uma contribuição magnética relevante como foi observado nos filmes depositados por PLD na seção 4.1. Adicionalmente, suas temperaturas de transição de fase são inferiores de 300 K, por conseguinte a contribuição magnética nessa temperatura é puramente do BFO como acontece no filme depositado sobre STO.
5. Sobre o filme depositado sobre Si com pureza de 91%, apesar da apreciável va-

riação da coercividade com a temperatura e o comportamento das curvas ZFC-FC mostrem algum indicio de um superparamagnetismo, não se revela este fenômeno devido da pouca variação M_{ZFC-FC} com a temperatura. Complementarmente o cálculo do diâmetro crítico superparamagnético do BFO, considerando as temperaturas máximas (T_{max}) das curvas ZFC medidas, exibem valores de 7 e 9 nm inferiores do tamanho de grão médio presente no filme de ~ 20 nm.

6. Sobre a origem do ferromagnetismo fraco no BFO nos filmes depositados sobre Si e STO, considera-se de igual forma a influência do magnetismo frustrado. Uma parte gerado por spins descompensados na superfície de grãos, ao ter um tamanho de médio de aproximadamente de 20 nm. Outra parte gerado pela descompensação da cicloide de spins antiferromagnética presente no BFO, ao ter o tamanho de grão inferior do comprimento da cicloide de 62 nm.

4.4 BiFeO_3 e a influência do argônio na deposição com tratamento térmico *in situ*

Nas seções anteriores foi mencionado a dificuldade de sintetizar BFO em fase pura, devido à aparição conjunta com outras fases da ternária BFO ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) ou remanentes dos precursores necessários para a sintetizar BiFeO_3 como Bi_2O_3 e Fe_2O_3 . Portanto o surgimento destas fases em filmes dependem substancialmente das condições de deposição e menos da técnica usada, sendo a atmosfera de deposição uns dos fatores mais importante a controlar. Como foi mencionado neste trabalho, o controle da atmosfera através de uma pressão parcial de oxigênio durante a deposição ou no tratamento térmico [21, 101] permite diminuir a aparição de vacâncias de oxigênio, porém incrementa a presença das outras fases. Aspecto comprovado novamente em uma das primeiras fases deste trabalho (seções 4.2, 4.3.1 e 4.3.2) onde a presença tanto das fases da ternária e óxidos de ferro são reduzidas na medida que as pressões parciais de O_2 diminuem. Nesta seção é mostrado a parte final de este trabalho, onde através da ausência de oxigênio tanto na deposição como no tratamento térmico foi possível encontrar uma alta magnetização em filmes de BFO em fase pura. Seguindo uma rota diferente da recomendada na literatura: o uso de oxigênio ou uma mistura de pressões parciais dele com um gás inerte durante a deposição e o tratamento térmico. Esta fase final do trabalho gerou a publicação de um artigo científico mostrado no apêndice A.

- *Produção de filmes*

Os filmes foram depositados usando um *RF Magnetron Sputtering* com frequência RF de 35 watts, potência menor da usada na seção 4.3.2 e que produz uma relativa baixa taxa de deposição. Depois de realizar várias mudanças nas condições de deposição e tratamento térmico, a ausência de O_2 diminui consideravelmente a presença das fases espúrias de BFO como foi observado na seção 4.3.1 e 4.3.2. O uso de uma atmosfera inerte como o argônio com pressão de 3 mTorr, além de permitir o processo de *sputtering*, possibilita balançar um pouco a taxa de deposição e evitar o incremento exagerado das vacâncias de oxigênio. As condições de deposição encontradas são resumidas na tabela 4.9, onde foi usado como temperatura de tratamento térmico 973 K (700 °C) contrario dos 873 K (600 °C) reportado frequentemente na literatura e que obedece o diagrama de fases do BFO [30].

O tratamento térmico foi realizado *in-situ* (imediatamente depois da deposição) usando o forno responsável de esquentar o substrato dentro da câmara do *sputtering*, assim foi minimizado o contato com oxigênio. A temperatura do substrato esteve em torno dos 873 K para melhorar a distribuição dos átomos na superfície e facilitar a cristalização.

Tabela 4.9 - Condições de deposição de filmes de BFO crescidos e tratados termicamente em atmosfera de argônio.

| Condição | Valor |
|--------------------------------|--------------|
| Pressão base | 10^{-5} Pa |
| Pressão O ₂ | 0 |
| Pressão argônio | 0,4 Pa |
| Distância alvo-substrato | 0,1 m |
| Temperatura substrato | 873 K |
| Temperatura tratamento térmico | 973 K |

- DRX

A evolução da formação da fase BFO de acordo com a temperatura do tratamento térmico *in-situ* é mostrada na figura 4.32 que apresenta os difratogramas de Raios X medidos a 8 keV (fonte de cobre). Apesar de usar a temperatura recomendada pela literatura de 873 K ainda a fase amorfa predomina, motivo que originou o aumento gradual da temperatura de tratamento térmico até os 973 K onde o BFO cristaliza totalmente.

A figura 4.33a exibe detalhadamente o DRX da fase de BFO cristalizado a 973 K apresentando um policristalino BFO em fase pura indexado usando a ficha JCD188396 de grupo espacial R3cH. O DRX revela também a presença de um deslocamento nos planos (012) e principalmente no (024), como foi observado nos filmes depositados sobre Si das seções anteriores (seção 4.1 e 4.3.2), acrescentando a suposição de uma presença de estresse causado pelo substrato de silício. Através de medidas de refletividade XRR foi encontrada uma espessura de filme ~ 90 nm confirmado eventualmente por MET.

A figura 4.33b mostra um refinamento *Rietveld* do difratograma medido com radiação 8 keV usando o software *Fullprof* seguindo o procedimento mostrado na seção 3.2.1. De igual forma que nos filmes depositados sobre Si das seções 4.1 e 4.3.2, para conseguir ajustar os deslocamentos dos planos (012) e principalmente do plano (024) foi considerado no modelo de ajuste uma deformação fenomenológica dos planos $(0\ k\ 2k)$ onde $k \in \mathbb{Z}$. Adicionalmente

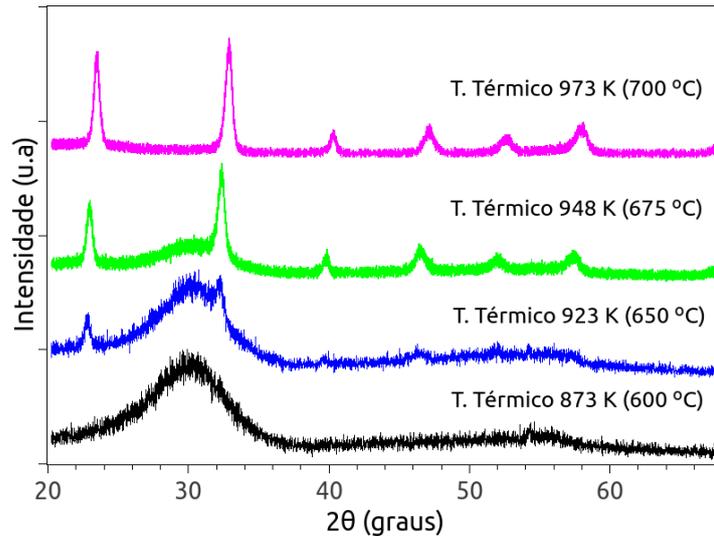


Figura 4.32: DRX da evolução na formação de BFO de acordo com a temperatura do tratamento térmico *in situ*.

para confirmar a pureza do BFO e os deslocamentos dos planos cristalinos, um DRX de alta resolução mostrado na figura 4.34 foi medido com radiação síncrotron à 9 keV no Laboratório Nacional Luz Síncrotron em Campinas-SP, no qual não exibe traços de fases espúrias, principalmente Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₃₉ ou óxidos de ferro.

O tamanho de grão obtido por DRX foi calculado considerando os difratogramas medidos com ambas radiações e os quais são mostrados na tabela 4.10, apresentando valores de 30 e 35 nm. O tamanho determinado usando a radiação 8 keV do difratômetro da Panalytical foi calculado através do refinamento *Rietveld*. No entanto o tamanho de grão obtido usando o DRX medido com radiação síncrotron foi calculado através da equação *Debye-Scherrer*[46], considerando no cálculo a largura instrumental e uma deconvolução dos picos sobrepostos do BFO no difratograma. Por exemplo a reflexão $2\theta \sim 28.5^\circ$ (9 keV) contem os planos (104) e (110), na região ao redor de $2\theta \sim 63^\circ$ (9 keV) se encontra as reflexões superpostas de sete planos cristalinos.

- Morfologia por MEV e AFM

A morfologia e o tamanho de grão foram estudadas através do MEV e AFM, este último foi medido em modo não contato (*tapping mode*) para evitar danificações na superfície da amostra. A figura 4.35a apresenta a morfologia por AFM tomada em 2D e a figura 4.35b a imagem transformada em 3D usando o software *Gwyddion*. Em ambas figuras as zonas

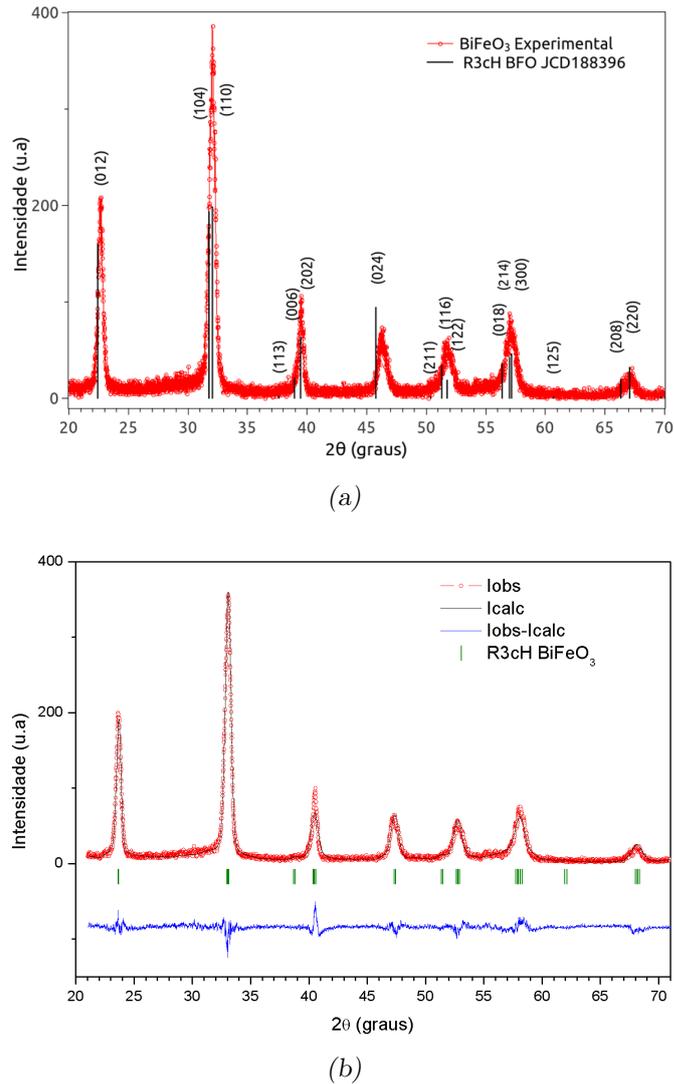


Figura 4.33: DRX medidos com radiação do cobre ($\sim 8 \text{ keV}$) e refinamento, de filmes de BFO sobre Si depositados e tratados termicamente em atmosfera de argônio: (a) difratograma experimental indexado com R3cH BFO JCD188396, onde pode-se observar um deslocamento marcado nos planos (012) e (024) (b) Difratograma refinado pelo método *Rietveld*.

mais claras representam os sítios mais altos na superfície do filme, tendo uma máxima altura de 56 nm.

As imagens de AFM exibem uma baixa rugosidade na superfície (R_a) de aproximadamente $4 \pm 1 \text{ nm}$, causada possivelmente pela baixa potência RF usada no *sputtering* combinado com a temperatura do substrato. Fatores que ajudariam em uma melhor distribuição dos átomos na superfície devido da agitação térmica.

A figura 4.35c apresenta a fase por AFM, geralmente neste tipo de imagem permite detectar diferentes materiais na superfície da amostra por um diferença de contraste. Na

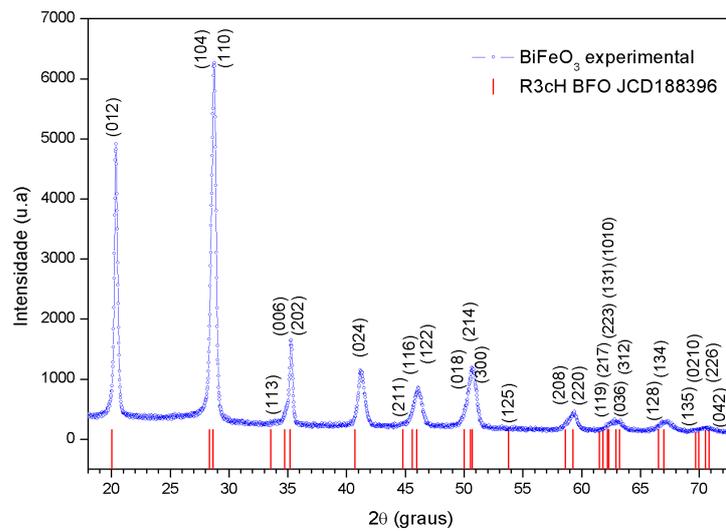


Figura 4.34: Difração de Raios X (DRX) medidos com radiação síncrotron 9 keV em filmes de BFO sobre Si, depositados e tratados termicamente em argônio. A radiação síncrotron permite obter um DRX de alta resolução que confirma a pureza do BFO e o deslocamento nos planos (012) e (024).

fase mostrada aqui não aparece algum alto contraste que revele a presença de outros possíveis compostos ou elementos no filme. O tamanho de grão também foi determinado a partir da imagens de AFM e mostrado na figura 4.35d, usando o software *ImageJ* e eventualmente considerando um ajuste gaussiano para obter a media de tamanho de ~ 25 nm. Na distribuição mostrada na figura aparece contagens acima de 100 nm os quais estão acima da espessura do filme, eles representam aglomerações.

De igual modo a imagem MEV mostrado na figura 4.36 apresenta uma morfologia com baixa rugosidade, se é comparada com os filmes feitos por PLD (figura 4.4a e 4.4b) e com o depositado por *magnetron sputtering* (figura 4.27) com uma potencia RF de 65 watts, um valor maior dos 35 watts usados nesta seção. O filme é considerado relativamente uniforme e com baixa rugosidade devido ao alto aumento de 63 kX requerido para poder determinar o tamanho de grão. A figura interna apresenta a distribuição de tamanho de grão calculada usando o software *ImageJ* e posteriormente o histograma foi ajustado com uma gaussiana, o valor obtido é similar com os encontrados nos outros métodos.

O tamanho de grão encontrado por vários métodos é mostrado na tabela 4.10, os valores obtidos são similares entre eles e ao redor de 31 nm na média, apesar da margem error ser ampla nos valores determinados por SEM, AFM e na equação *Debye-Scherrer*. Considera-

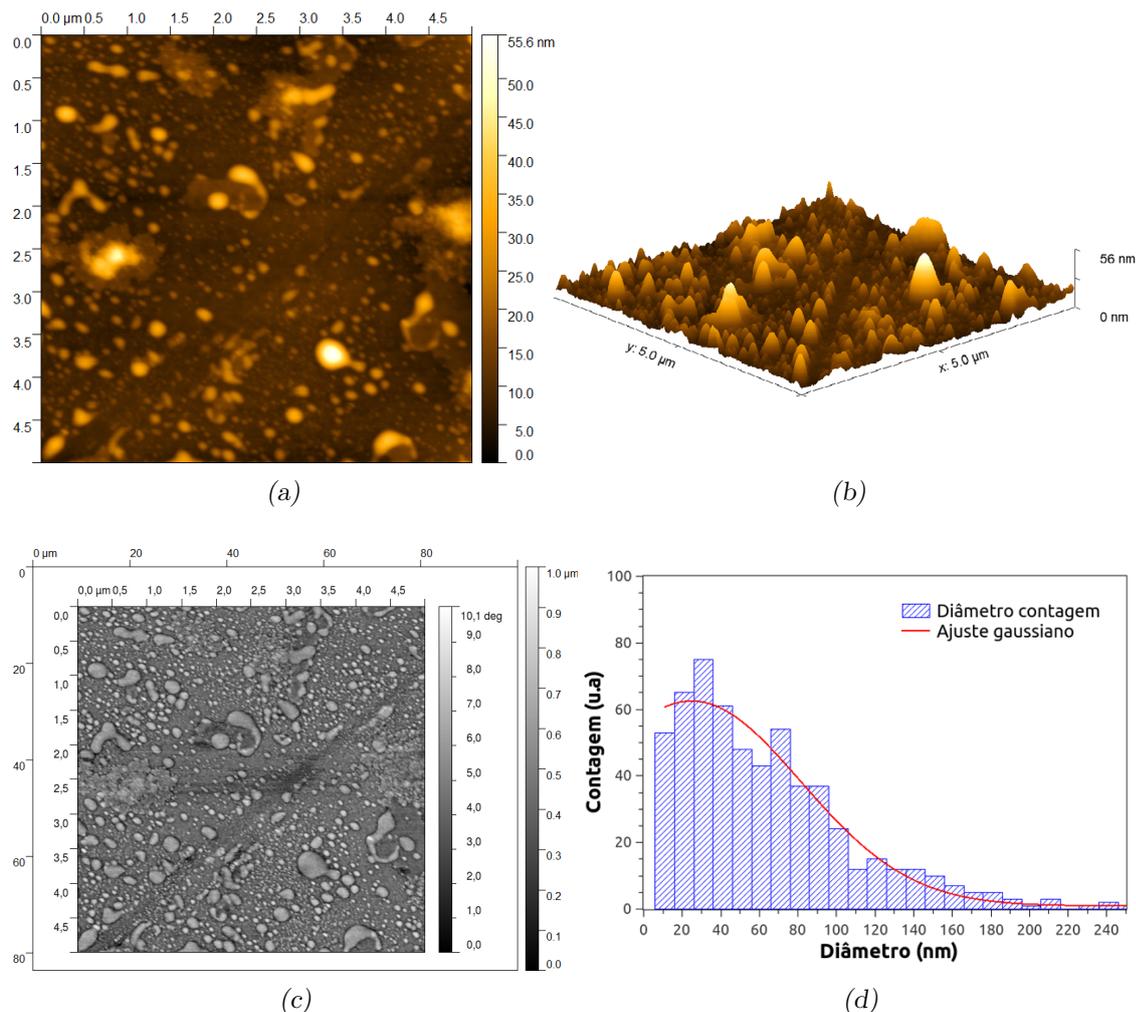


Figura 4.35: Imagens de AFM em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em atmosfera de argônio: a) imagem 2D e b) imagem 3D mostrando a baixa rugosidade, c) Imagem Fase apresentando um baixo contraste que revela a ausência de outros compostos ou elementos, d) distribuição de tamanho de grão.

Tabela 4.10 - Tamanho de grão de filme de BFO sobre Si depositado e tratado termicamente em atmosfera de argônio.

| Método | Tamanho de grão médio |
|---|-----------------------|
| Equação Debye Scherrer (DRX Síncrotron 9 keV) | 30 ± 8 |
| Refinamento (DRX Panalytical 8 keV) | 35 ± 1 |
| SEM | 33 ± 7 |
| AFM | 25 ± 6 |

se os valores ainda menores que o tamanho do ordenamento cicloidal antiferromagnético presente no BFO *bulk*. Sugerindo também a presença de uma frustração magnética, em concordância com alguns estudos em filmes e nanopartículas de BFO onde a quebra deste

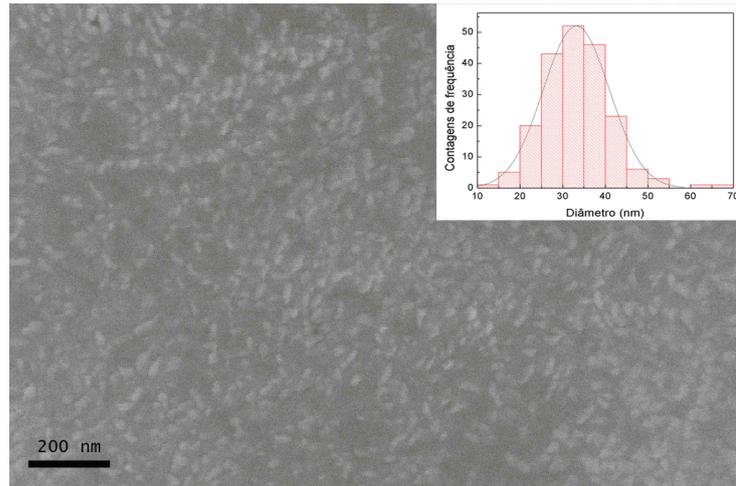


Figura 4.36: Morfologia por MEV da superfície em filme de BFO sobre Si, depositado e tratado termicamente em atmosfera de argônio. A figura interna corresponde a distribuição de tamanho de grão na superfície.

tipo de ordenamento e o tamanho de grão origina o ferromagnetismo fraco [28, 52].

- MET

Medidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) foram realizadas para verificar a espessura, a qualidade da interface filme/substrato e principalmente confirmar a fase de BFO através da difração de elétrons. A amostra foi preparada por FIB seguindo varias etapas de polimento descritas na seção 3.2.2.2.

Na figura 4.37a representa a imagem de campo claro da seção transversal do filme, podendo ser observado o substrato de Si, a camada de BFO e as regiões com platina, depositadas para proteger o filme durante o processo de FIB. A interface filme/substrato é relativamente uniforme, apresentando boa adesão do BFO ao substrato de Si. De igual modo que no filme da seção 4.3.2 pode-se notar uma região de aproximadamente 28 nm de BFO amorfizado entre o BFO cristalino (com espessura de ~ 61 nm) e a camada de carbono com platina difundida. Sugerindo de novo a amorfização causada pelo procedimento do FIB ao usar uma alta voltagem de aceleração no feixe de íons ($V = 30$ kV), danificação reportada na literatura [82].

Para comprovar que a camada amorfizada corresponde ao BFO, na figura 4.37b apresenta uma varredura de linha de EDS no modo STEM, efetuada através das diferentes camadas começando desde o substrato de Si (~ 40 nm dentro de ele) até a camada de Pt.

Em aproximadamente 89 nm, que compreende as camadas amorfa e do BFO cristalino, a contagem de bismuto, ferro e oxigênio incrementa-se e o silício e a platina diminuem, seguidamente depois dessa distância começa a região abundante em Pt e a atenuação dos outros elementos do BFO. Assim confirma-se a amorfização do BFO causada pelo processo de FIB e adicionalmente o EDS STEM confirma a espessura do filme em 89 nm, similar da encontrada por Refletividade de Raios X - XRR (~ 93 nm). O fato de estar o carbono presente em toda a varredura é uma ocorrência frequente de aparecer em toda amostra que tenha algum contato com o ar.

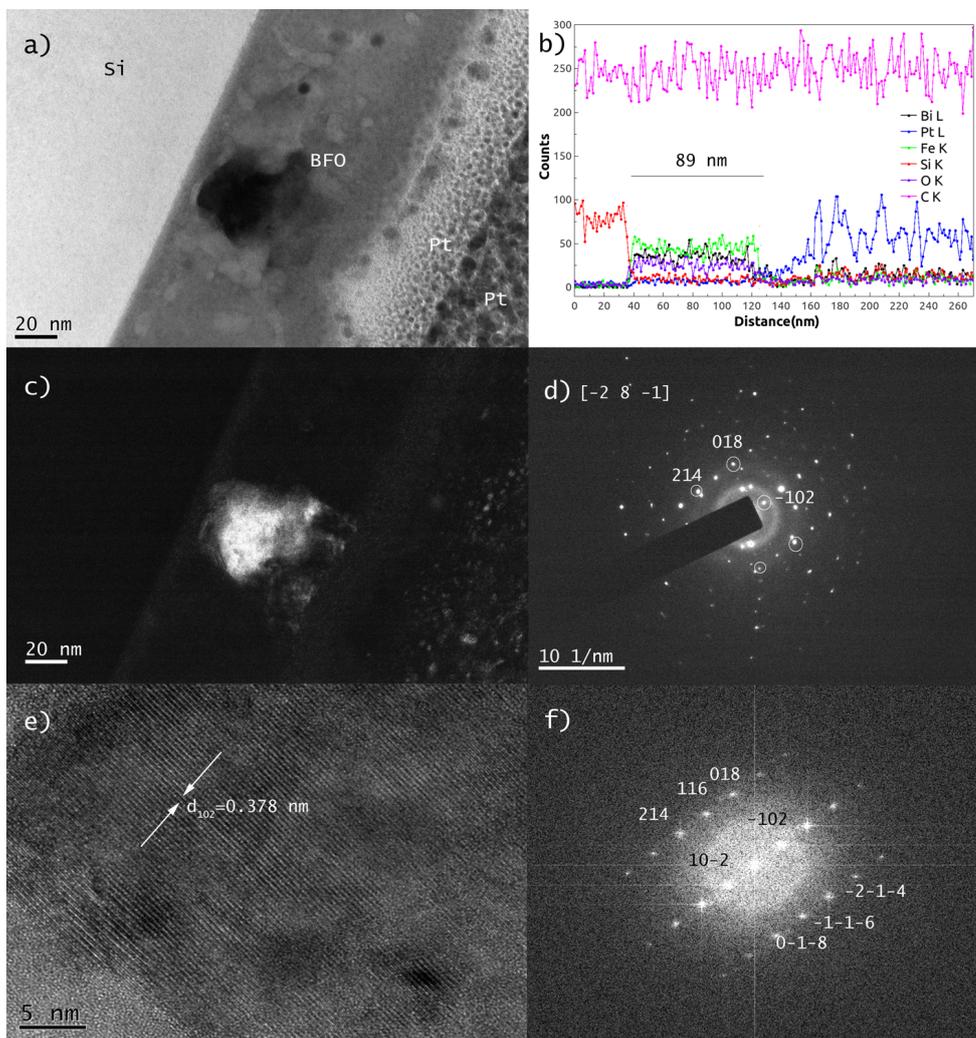


Figura 4.37: Imagens de MET do filme de BFO, depositado e tratado termicamente em argônio: a) Imagem de campo claro, b) EDS em el modo de varredura por línea, c) imagem de campo escuro, d) Difração de elétrons do BFO no eixo de zona $[-2\ 8\ -1]$, e) Imagem de alta resolução do cristal de BFO no eixo de zona $[-2\ 8\ -1]$ e f) FFT obtido da imagem de alta resolução.

A imagem de campo escuro é mostrada na figura 4.37c, as áreas brilhantes representam

os cristais que difrataram o feixe. A de maior tamanho é um cristalito de BFO e as outras áreas com menor intensidade de brilho e de tamanho representa a zona rica em Pt. A zona mais iluminada do BFO corresponde ao plano (-102) que aparece na imagem SAED mostrada na figura 4.37d. Esta imagem foi obtida no eixo de zona $[-2\ 8\ -1]$ exibindo o padrão de difração de elétrons que indexado coincide com o calculado pelo software *Jems*, usando o arquivo cif da ficha JCD188396 do BFO R3cH. Os pontos encerrados em círculos ressaltam ou indicam a forma do padrão de difração do BFO desde o eixo de zona $[-2\ 8\ -1]$, correspondendo a uma serie de linhas de pontos paralelos. Os restantes pontos de difração na figura 4.37d fora do patrão do BFO, pertencem ao substrato de Si visto desde o eixo de zona $[-2\ 8\ -1]$ e o anel difuso ao redor do ponto central corresponde ao Pt amorfo. A aparição de Si e Pt no padrão de difração de elétrons é devido ao tamanho da abertura da lente SAD, que abrangia também o substrato e a camada da platina, como pode ser observado na figura 4.38. O tamanho da abertura utilizado foi o menor que encontrava-se no MET do CBPF.



Figura 4.38: Imagem em campo claro enfocando na abertura da SAD.

A a figura 4.37e mostra a imagem de alta resolução (HRTEM) do cristalito selecionado, mostrando os planos atômicos com distância interplanar de ~ 0.378 nm correspondente ao plano (102) do BFO. Para obter esse valor de uma forma mais precisa foi feito um gráfico de perfil em uma região da imagem. A partir da imagem HRTEM do cristalito de BFO estando no eixo zona $[-2\ 8\ -1]$ foi aplicada uma transformada de Fourier (FFT) usando o software *Digital Micrograph* da Gatan e pode ser observada na figura 4.37f. O FFT coincide com o padrão de difração SAED da figura 4.37d, os pontos mais brilhantes correspondem a família de planos $\{102\}$ do BFO, por outro lado é possível observar a ausência de pontos

de difração correspondentes ao substrato de silício.

- Espectroscopia XPS

Para estudar a composição química do BiFeO_3 na superfície do filme, medidas de XPS foram efetuadas com a finalidade de observar a existência de vacâncias de oxigênio na superfície do filme. Previamente todos os espectros de XPS foram calibrados usando a energia de ligação do Carbono 1s (284.6 eV). Do espectro coletado com um passo de energia considerado alto (0,5 eV) ou *survey* é mostrado na figura 4.39, mostrando alguns dos picos correspondentes ao bismuto, ferro, oxigênio e carbono 1s. O Bi 4f tem uma intensidade relativamente alta, considera-se por causa do bismuto ser um átomo grande, obtendo uma seção de choque maior e facilitando a extração de fotoelétrons em comparação com o ferro.

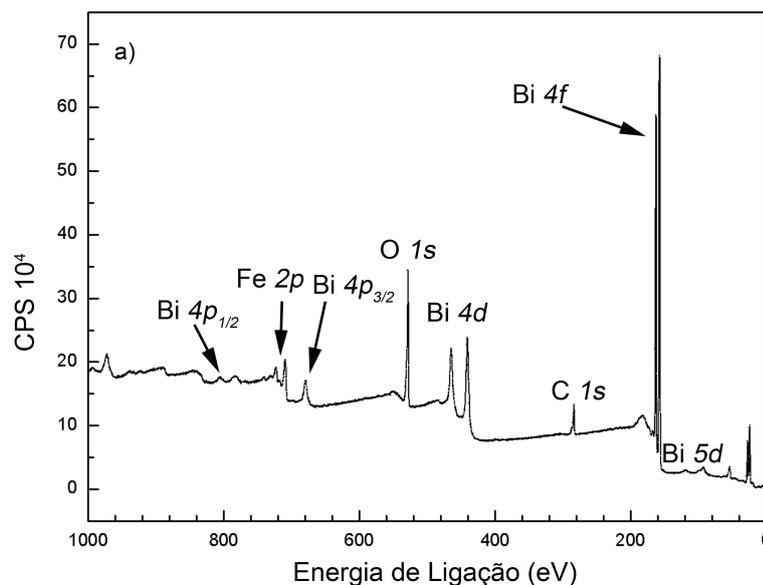


Figura 4.39: Espectro XPS *survey* da superfície do BFO, depositado e tratados termicamente em argônio.

A proporção de átomos de Bi e Fe é de ~ 1 , comparável com a estequiometria do BiFeO_3 que possui um átomo de ferro por outro de bismuto. Para calcular a proporção foi considerado do espectro *survey* os picos Fe 2p e Bi 4p_{3/2} por ter energia de ligação próximas e intensidades parecidas. As figuras 4.40 e 4.41 exibem os espectros de alta resolução medidos com passo de energia de 0,05 eV do O 1s, Bi 4f e Fe 2p, os quais foram deconvoluídos usando o software CASA-XPS considerando uma base tipo *Shirley*.

Na figura 4.40a mostra a deconvolução do O 1s tendo em conta dois picos, um deles com energia de ligação em 529,16 eV presente nos enlaces O-Fe [102, 103], e o outro pico com energia em 531,15 eV associado ao enlace C-O que aparece frequentemente na superfície do material quando o oxigênio é um componente. A figura 4.40b exibe dois picos Bi 4f com energias de ligação de 158,51 eV e 163,82 eV, a separação entre eles é de 5,31 eV, valor próximo do reportado na literatura quando o estado de oxidação Bi³⁺ está presente.

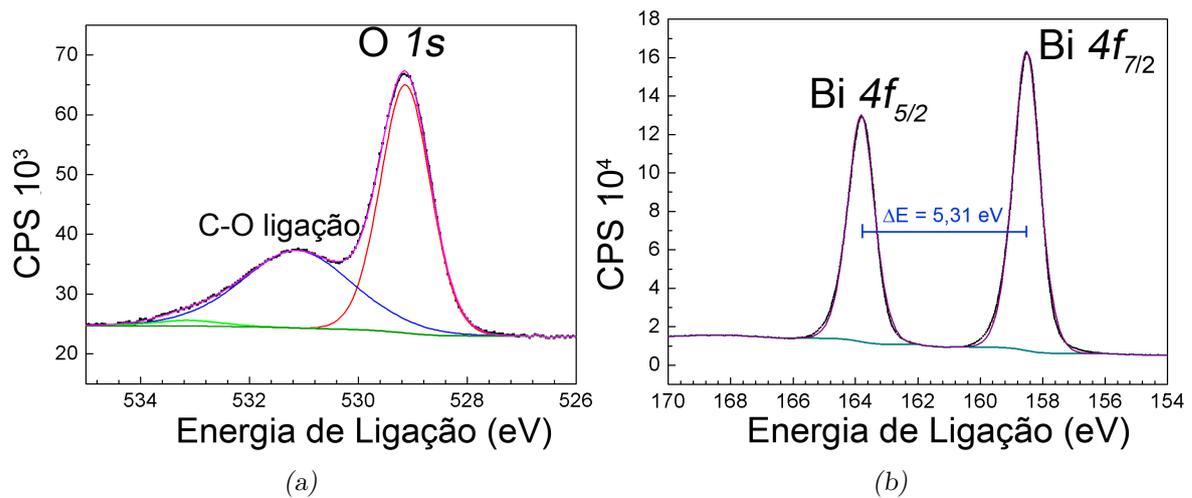


Figura 4.40: Espectros XPS de alta resolução de filmes BFO depositados e tratados termicamente em argônio: a) espectro do O 1s apresentando outro pico do enlace carbono-oxigênio b) espectro do Bi 4f com uma separação energética de 5,31 eV valor característico do estado de oxidação Bi³⁺.

Do espectro de alta resolução do Fe 2p, a figura 4.41a apresenta o espectro sem deconvoluir para mostrar melhor os picos Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, característicos do desdobramento spin-orbita (seção 3.2.4), como também mostra seus respectivos satélites. A separação energética entre Fe 2p_{3/2} (710,39 eV) e Fe 2p_{1/2} (724,00 eV) é de aproximadamente 13,61 eV, e por outro lado a diferença de energia entre Fe 2p_{3/2} e seu satélite é de 8,08 eV. Estes valores reproduzem os encontrados em trabalhos prévios onde a predominância do Fe³⁺ é observada [29, 35].

A deconvolução dos picos Fe 2p realizada no espectro de alta resolução é mostrado na figura 4.41b. Foram ajustados no software CASA-XPS considerando os parâmetros dos picos que envolvem em Fe 2p_{3/2}: o Fe³⁺ 2p_{3/2}, Fe²⁺ 2p_{3/2} e seus respectivos picos satélites. Por outro lado fixaram-se alguns parâmetros físicos, como a separação de ~ 13,6 eV dos níveis energéticos do desdobramento spin-orbita, existente entre cada pico que compõe

o Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ (por exemplo, $E_{Fe^{2+}2p_{3/2}} - E_{Fe^{2+}2p_{1/2}} \sim 13,6$ eV). Adicionalmente foi fixado a proporção entre as áreas dos picos em 1:2, relacionada com a razão entre as multiplicidades do elétron [86]. Outro aspecto levado em conta no ajuste dos parâmetros dos picos foi a resolução do equipamento XPS ($\sim 0,8$ eV), devido que a distância entre os picos não pode ser inferior que ela.

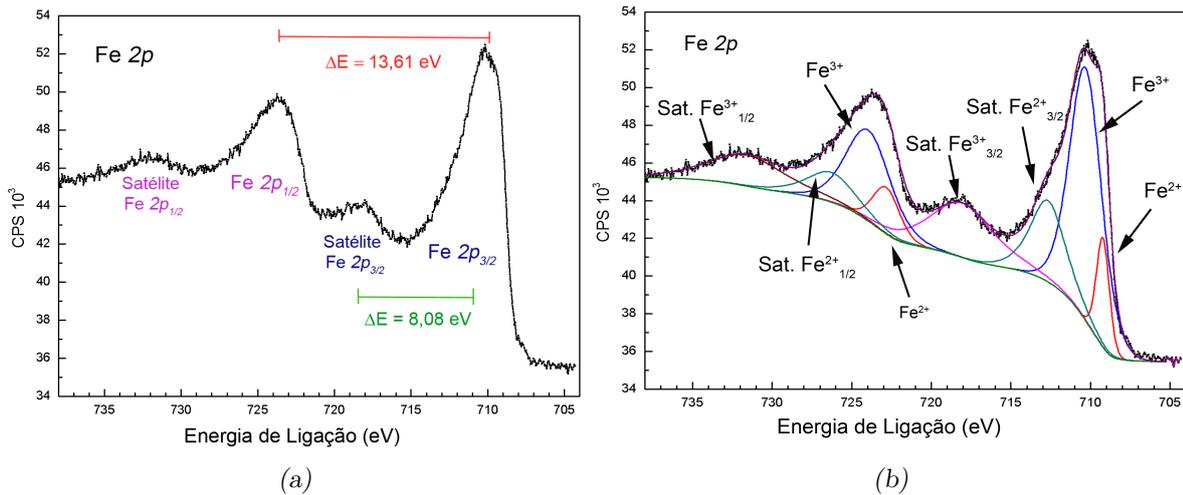


Figura 4.41: Espectro XPS de alta resolução do Fe $2p$ em filmes BFO depositados e tratados termicamente em argônio: a) espectro sem deconvoluir mostrando os picos Fe $2p_{1/2}$ e Fe $2p_{3/2}$ e a separação energética do desdobramento spin-orbita de $\sim 13,6$ eV, também mostra o ΔE entre Fe $2p_{3/2}$ e seu satélite com um valor característico quando Fe $^{3+}$ é predominante b) espectro deconvoluido mostrando os componentes de cada pico, sendo o Fe $^{3+}$ predominante e com uma presença menor do Fe $^{2+}$ e seu satélite.

Detalhando um pouco o comentado anteriormente, como o Fe $2p_{3/2}$ é assimétrico, além dos picos representando Fe $^{3+}$ (710,31 eV) e Fe $^{2+}$ (709,20 eV) foi considerado para conseguir um bom ajuste um terceiro pico em 712,6 eV, chamado pico de superfície por alguns [104], mas é considerado como um satélite do Fe $^{2+}$ que aparece devido a perda do campo cristalino na superfície do filme [102, 105, 106, 107]. Um resumo dos picos deconvoluidos no Fe $2p$ é mostrado na tabela 4.11. Da contribuição do ferro na superfície do filme, uma proporção Fe $^{3+}$:Fe $^{2+}$ de 2:1 foi considerada no ajuste. Embora esta proporção seja a mesma da magnetita (Fe $^{2+}$:Fe $^{3+}$ O₄) podendo indicar uma possível fase espúria no filme de BFO, descarta-se esta alternativa devido ao DRX de alta resolução onde só revela a fase de BFO em conjunto com a difração de elétrons, em vista de isso considera-se que a presença de Fe $^{2+}$ é devido à vacâncias de oxigênio como consequência da atmosfera livre de oxigênio e baixa pressão de argônio usada durante a preparação e tratamento térmico dos filmes.

Tabela 4.11 - Picos deconvoluídos Fe 2p em filme de BFO depositado e tratado termicamente em atmosfera de argônio.

| | Energia de Ligação (eV) | Composição | Referência |
|----------------------|-------------------------|--|------------|
| Fe 2p _{3/2} | 709.21 | Fe ²⁺ | [35][106] |
| | 710.31 | Fe ³⁺ | [106] |
| | 712.68 | Pico de superfície (Sat.Fe ²⁺) | [102] |
| | 718.08 | Pico satélite Fe ³⁺ | [106] |
| Fe 2p _{1/2} | 722.81 | Fe ²⁺ | |
| | 723.94 | Fe ³⁺ | |
| | 726.28 | Pico de superfície (Sat.Fe ²⁺) | |
| | 731.63 | Pico satélite Fe ³⁺ | |

- Magnetometria

No estudo magnético foram realizadas medidas da magnetização em função do campo magnético externo H e também em função da temperatura T . As curvas de histereses foram obtidas aplicando um campo magnético máximo de 7 teslas, e como foi realizado nas outras amostras, em todas as curvas de histereses as medidas foram realizadas com temperaturas entre os 2 K e 300 K.

Na figura 4.42 exibe as histereses a temperatura ambiente medidas no plano da amostra (paralelo com H) e fora do plano do amostra (perpendicular com H) revelando uma esperada anisotropia de forma que aparece devido ao campo desmagnetizante. Ambas possuem um comportamento ferromagnético fraco, e as curvas já estão saturadas para campos de até 2 T e apresentam uma alta magnetização de saturação (M_s) a temperatura ambiente de ~ 165 kA/m correspondendo $\sim 1\mu_B$. Laughlin *et al.* reportou uma magnetização de saturação de 150 kA/m para um filme de 70 nm de BFO crescido sobre STO/Si por PLD [92], e um valor próximo de aproximadamente 125 kA/m para um filme de 80 nm foi encontrado por Wang *et al.* em filmes de BFO crescidos epitaxialmente sobre STO por PLD [12]. Esses valores são maiores que 28 kA/m em 38 nm de espessura, reportado por Cheng *et al.* onde cresceram sobre substrato de LaAlO₃ [25]. Porém é importante mencionar que estes altos valores na magnetizações foram obtidas crescendo filmes finos de BFO de forma epitaxial sobre STO, nosso caso temos uma alta magnetização em filmes policristalinos, onde considera-se que a policristalinidade em parte é devido da incompatibilidade do parâmetros de rede do substrato de silício com o BFO e ao uso de uma taxa de deposição relativamente alta.

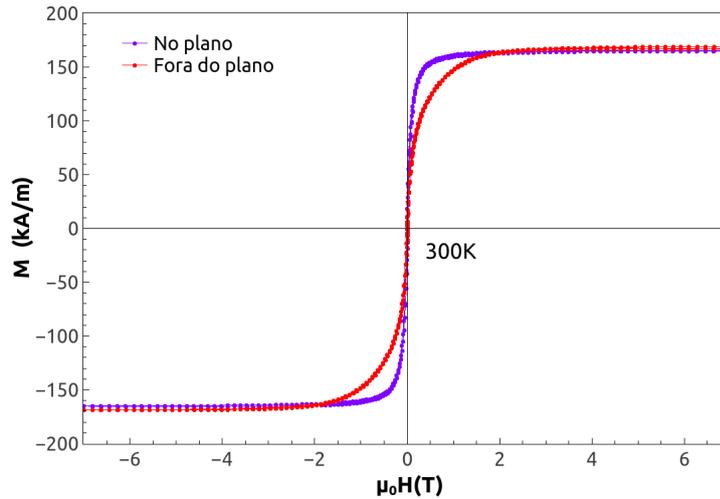


Figura 4.42: Histereses magnéticas a 300 K, com campo H aplicado no plano da amostra e perpendicular ao plano da amostra, em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio. Pode-se observar a presença de uma anisotropia de forma

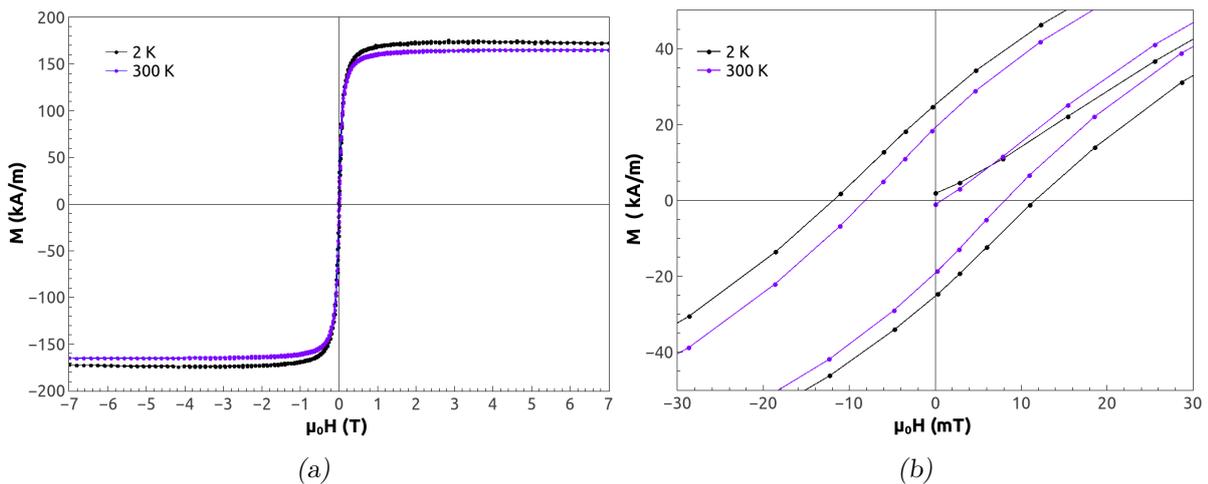


Figura 4.43: Histereses magnéticas a 2 K e 300 K em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio: a) M vs H até 7 T, b) M vs H para campos baixos.

Das medidas M vs H realizadas no plano do filme a figura 4.43, apresenta as histereses a 2 K e 300 K com a finalidade de observar um maior contraste com a temperatura. Como nos filmes anteriores onde o BFO é a fase predominante, não se observa nenhuma contribuição antiferromagnética e sim um comportamento ferromagnético fraco para ambas temperaturas e com poucas diferenças como é mostrado na figura 4.43a, com uma pouca variação do M_s e um imperceptível coercividade e magnetização remanente. Sendo possível perceber os dois últimos para campos da ordem dos militeslas, como é mostrado na figura 4.43b, onde a magnetização remanente é ~ 20 kA/m e o campo magnético para lograr a

coercividade é de $\sim 8,6$ mT na média.

Para observar melhor o comportamento da coercividade e da magnetização de saturação a figura 4.44 apresenta esse resultado. Pode-se observar a pouca variação de H_c com a temperatura estando entre os 9,4 kA/m e os 6,5 kA/m, outro aspecto que sugere da não existência de partículas superparamagnéticas no filme, as quais são afetadas enormemente pela temperatura. Do mesmo modo M_s varia pouco com a temperatura por estar entre os 174 kA/m a 2 K e os 165 kA/m a 300 K, os valores de M_s são altos se é comparado com os mostrados nas outras seções neste trabalho.

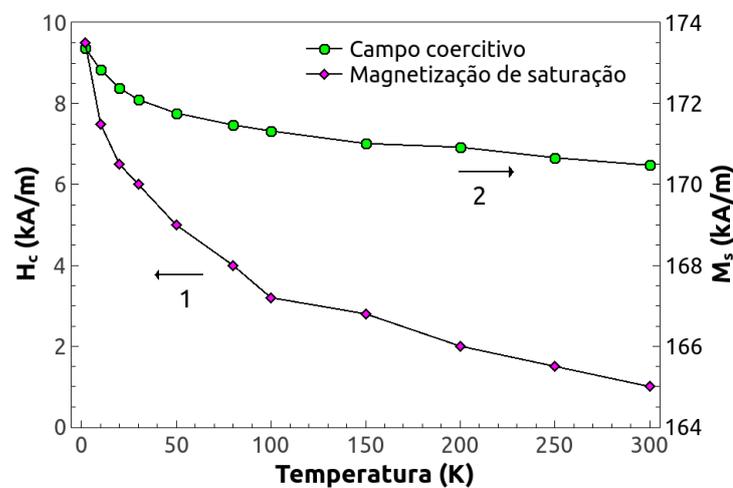
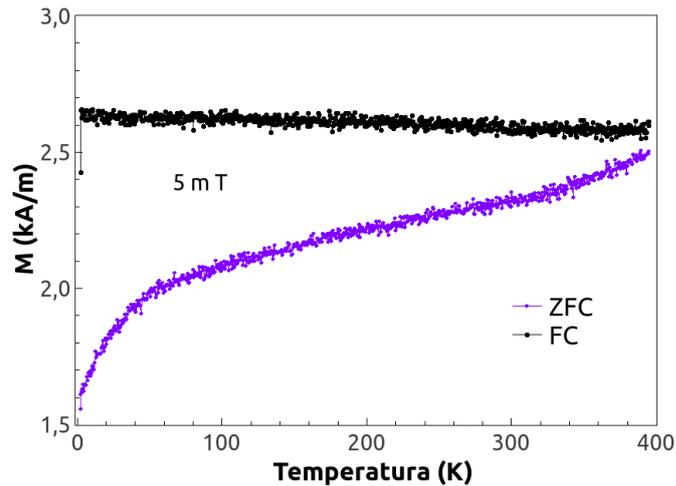


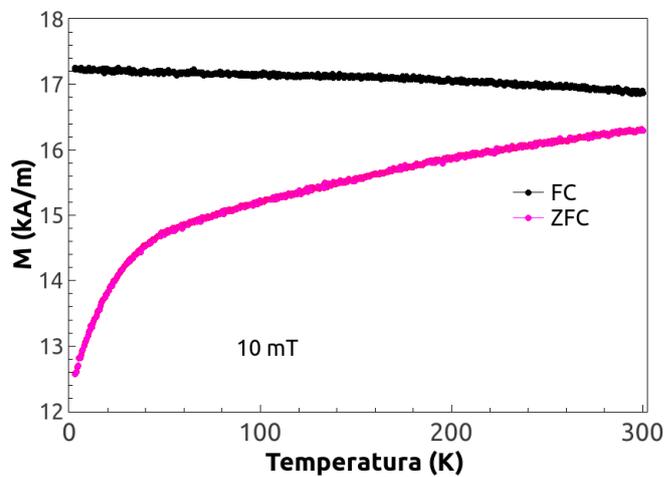
Figura 4.44: Coercividade (H_c) e magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio. É observado a pouca variação dos valores com a temperatura, descartando a presença de algum superparamagnetismo

O comportamento da magnetização com a temperatura é mostrado nas figuras 4.45a e 4.45b, onde as medidas ZFC-FC foram feitas aplicando campos magnéticos inferiores dos necessários para alcançar a coercividade observada a 2 K (~ 13 mT), os quais são de 5 mT (50 Oe) e 10 mT (100 Oe) respectivamente. Ambas M vs T não apresentam indícios de um comportamento superparamagnético devido à ausência de uma temperatura de bloqueio (T_B), aspecto demonstrado nas curvas M vs H a altas temperaturas com a presença de uma histerese e não de uma função de Langevin.

Outro aspecto a considerar nas figuras 4.45a e 4.45b, é a ausência de uma temperatura irreversibilidade (T_{irrv}), mantendo-se as curvas ZFC-FC separadas incluso em altas temperaturas. O fato de não ter uma T_{irrv} marcada como nos outros filmes apresentados neste trabalho, pode ser originado ao incremento da competência entre o ferromagnetismo



(a)



(b)

Figura 4.45: Medidas de magnetização em função da temperatura em filmes de BFO depositados e tratados termicamente em argônio: a) ZFC-FC realizados com campo $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$, b) ZFC-FC realizados com campo $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$.

e o antiferromagnetismo, causado em parte pelo tamanho de grão que contribui na descompensação dos spins na superfície dos grãos como consequência do incremento do radio superfície/volumem. Tem-se reportado esta competição entre antiferromagnetismo e ferromagnetismo devido ao tamanho de partículas do BFO em Huang *et al.*, com um predomínio do antiferromagnetismo de BFO em tamanhos de partículas superiores do 78 nm [28]. No caso das curvas ZFC-FC mostrada nesta seção a competição entre o ferromagnetismo e antiferromagnetismo, além de ser causada pela influência do tamanho de grão na frustração magnética na superfície também está outro fator adicional como a presença de Fe^{2+} gerado por vacâncias de oxigênio.

Do ferromagnetismo fraco encontrado no BFO tem-se reportado na literatura em materiais nanoestruturados: nanopartículas [65], nanotubos [108] e filmes finos [3, 12, 25]. Como foi mencionado anteriormente é debatido por alguns autores o origem do comportamento ferromagnético fraco, em geral é atribuído na presença de fases magnéticas espúrias como Bi₂₅FeO₃₉, Bi₂Fe₄O₉ e γ -Fe₂O₃ [21, 22, 109]. Porém, uma vez mais baseado nas caracterizações estruturais, não se tem presença de fases espúrias magnéticas nos filmes depositados por *sputtering* sobre substrato de silício. Por outro lado, o ferromagnetismo fraco no BFO puro é comumente atribuído a supressão da ordem cicloidal dos spins característico do BFO aumentando a frustração magnética ou *spin canting*, gerado por uma combinação de vários aspectos como mudança da proporção superfície/volumem ou pela presença de vacâncias de oxigênio [92, 110, 108]. Apesar de ter o filme uma espessura de ~ 89 nm, ele é claramente composto por cristalitos de 30 nm na média, tamanho inferior ao comprimento de onda de 62 nm da cicloide de spin e provendo uma frustração magnética [65]. Além disso, uma atmosfera livre de oxigênio é com baixa pressão de argônio promove uma deficiência de oxigênio, levando a aparição do estado Fe²⁺ o que poderia levar a uma interação magnética adicional do tipo *double-exchange* entre Fe³⁺-O²⁻-Fe²⁺.

Conclusões

1. Como parte final deste trabalho foram depositados filmes policristalinos de BFO utilizando uma atmosfera, de deposição e de tratamento térmico, livre de oxigênio e substituindo por um gás inerte como o argônio. O tratamento foi realizado *in situ*, dentro da câmara do *magnetron sputtering* para minimizar o contato do filme com o oxigênio. Assim foi possível evitar a formação de fases espúrias como óxidos de ferro e outras fases da ternaria do BFO como Bi₂Fe₄O₉ ou Bi₂₅FeO₃₉, permitindo obter filmes com uma pureza de 100%.
2. Os filmes foram depositados diretamente sobre silício, com uma boa aderência. Igualmente como nas seções anteriores, aparece um deslocamento dos planos (0 k 2 k) $k \in \mathbb{Z}$, observado marcadamente no plano (024). Este deslocamento está associado provavelmente com um estresse causado pelo substrato de Si.
3. As medidas magnéticas revelam um comportamento ferromagnético fraco, presente inclusive a temperatura ambiente. Com uma alta magnetização de saturação da

ordem 165 kA/m, um valor maior das encontradas nos filmes de BFO estudados na anteriores (25 kA/m a 300 K, na média), os quais foram depositados ou tratados termicamente em atmosfera aberta.

4. Histereses magnéticas medidas com um campo magnético aplicado no plano e fora do plano da amostra, revelam uma anisotropia magnética de forma, presente inclusive a 300 K.
5. Como foram obtidos filmes de BFO em fase pura é descartada a influência de alguma fase espúria na origem do ferromagnetismo fraco. No entanto é sugerido uma combinação de vários fatores para explicar a origem. Primeiro, a frustração magnética: gerada pelo tamanho de grão médio de aproximadamente 30 nm, que além de produzir uma quebra da cicloide de spins do BFO, também permite que a proporção superfície/volumem tome relevância e apareçam spins descompensados na superfície. Segundo, a presença de vacâncias de oxigênio: o fato de usar uma atmosfera de argônio durante a deposição e o tratamento térmico ocasiona a perda de oxigênio em alguns sítios, assim com a ausência deste mediador entre os íons de ferro Fe^{3+} quebra-se o octaedro de oxigênio e aparece íons Fe^{2+} (com momento magnético maior), e conseqüentemente uma interação magnética do tipo *double exchange* entre Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{2+} aumentando conseqüentemente a magnetização.

Conclusões

Este trabalho foi dedicado ao estudo de filmes de ferrita bismuto ou BiFeO_3 (BFO), com o objetivo de encontrar uma rota de deposição deste material em fase pura, no quadro do estudo da origem do ferromagnetismo fraco que aparece em filmes finos e nanopartículas. Através de varias etapas, foram modificadas as condições de fabricação dos filmes, abarcando as técnicas de deposição por PLD e *magnetron sputtering*. Encontrando-se a influência da atmosfera, tanto na deposição como no tratamento térmico, no nível de pureza e nas propriedades magnéticas do BFO. Vários fatos são concluídos:

1. A tabela 5.1 apresenta um resumo de algumas ressaltantes características estruturais e magnéticas dos filmes estudados neste trabalho, com uma porcentagem maior do 70% em BFO.

Tabela 5.1 - Resumo das magnetizações em filmes de BFO estudadas neste trabalho.

| Técnica de deposição | % Pureza BFO | Subs. | Atmosf. deposição | Atmosf. t. térmico | ~Tamanho grão (nm) | M_s kA/m (300 K) | M_s kA/m (2 K) |
|----------------------|--------------|-------|-------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| PLD 56 mJ | 71 | Si | - | Ar | 57 | 23 | 40 |
| PLD 97 mJ | 84 | Si | - | Ar | 20 | 22 | 34 |
| <i>Sput.</i> RF 35 W | 100 | STO | Argônio | Argônio + Ar | 19 | 25 | 30 |
| <i>Sput.</i> RF 65 W | 92 | Si | Argônio | Ar | 22 | 30 | 45 |
| <i>Sput.</i> RF 35 W | 100 | Si | Argônio | Argônio (<i>in situ</i>) | 31 | 165 | 174 |

Alguns aspectos são perceptíveis:

- Os filmes com tamanho de grão médio entre os 19 e 22 nm apresentam M_s em uma faixa entre os 25 e 30 kA/m a 300 K.
- O filme depositado e tratado termicamente *in situ* em atmosfera de argônio, além de possuir alta pureza em BFO, apresenta a maior M_s de 165 kA/m a 300

K. A magnetização é aproximadamente seis vezes maior em comparação com os outros filmes apresentados em este trabalho. O tratamento térmico *in situ* sugere um fator importante no aumento da magnetização.

- Realizar as deposições com uma atmosfera livre de oxigênio e usando um gás inerte como o argônio, aumenta a pureza de BFO.
 - A variação dos M_s de acordo da temperatura é pouca para todos os filmes, sugerindo a pouca influência da energia térmica na rede cristalina. A mudança é maior nos filmes tratados termicamente em atmosfera aberta. Um análise mais profundo dever ser feito para concluir em este aspecto.
2. Das deposições usando a técnica por PLD, foram obtidos filmes de BFO com porcentagem de pureza entre o 71% e 84%. A aparição de outras fases da ternária do BFO ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ou $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) é consequência da ausência de controle na atmosfera tanto na deposição como no tratamento térmico. Por outro lado, com o incremento da energia do pulso no PLD, incrementa-se a probabilidade do desprendimentos de particulados que podem aumentar a presença de outras fases diferentes ao BFO, caso o alvo usado não seja de alta pureza.
 3. O uso de uma atmosfera de oxigênio na deposição incrementa a aparição de outras fases como óxidos de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ,) e principalmente $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, fator aumentado no tratamento térmico.
 4. Em todos os filmes depositados diretamente sobre silício, aparece um deslocamento dos planos $(0\ k\ 2k)$ $k \in \mathbb{Z}$, observado marcadamente no plano (024) . Isto acontece independentemente das condições de fabricação. Sugerindo que o deslocamento está associado provavelmente com um estresse causado pelo substrato de Si.
 5. Foi encontrado uma nova rota para a deposição de filmes de BFO em fase pura, contraria da recomendada na literatura. A qual indica usar uma atmosfera em oxigênio, ou parcialmente misturada com um gás inerte como argônio ou nitrogênio. A rota consiste basicamente em usar na deposição uma atmosfera livre de oxigênio, substituindo com argônio a uma pressão parcial baixa, para evitar acentuar as vacâncias de oxigênio. Simultaneamente combinando com temperaturas do substrato ao redor

do 873 K para facilitar a cristalização. Esta nova rota permite conseguir filmes policristalinos com pureza acima do 92%, se é realizado o tratamento térmico no ar, ou de 100% se o tratamento térmico é efetuado *in situ* usando também uma atmosfera de argônio a 973 K.

6. O uso de uma atmosfera em argônio tanto na deposição como no tratamento térmico promove a aparição de vacâncias de oxigênio. Este aspecto leva a uma quebra da simetria do octaedro de O_2 no BFO e conseqüentemente aparece um momento Fe^{2+} (o qual tem um momento magnético maior que o Fe^{3+}). Contribuindo no final no aumento da magnetização em filmes finos de BFO junto com a frustração magnética.
7. O tamanho de grão por ser inferior que o período da cicloide de spins de 62 nm presente no BFO *bulk*, gera uma frustração magnética na superfície dos grãos que contribui no ferromagnetismo fraco em filmes finos de BFO. Por outro lado, considera-se uma adicional frustração magnética gerada simplesmente pelo tamanho de grão, onde spins descompensados na superfície dos mesmos contribui na magnetização. Um tamanho de grão com 23 nm na média pode produzir uma magnetização de saturação da ordem dos 40 kA/m
8. Não se considera a influência do superparamagnetismo no ferromagnetismo fraco presente nos filmes de BFO. Devido da ausência de uma temperatura de irreversibilidade nos filmes e por ter tamanho de grãos superiores aos 19 nm, sendo que o diâmetro crítico superparamagnético calculado para o BFO não supera os 9 nm. Por outro lado é inexistente uma contribuição antiferromagnética por ser o tamanho de grão médio (para todos os filmes) menor de 78 nm, valor onde se tem reportado antiferromagnetismo no BFO [28].

Para complementar, nas perspectivas ou trabalhos futuros é considerado:

- Realizar medidas elétricas dos filmes de BFO, para estudar as propriedades elétricas afetadas pelo nível das vacâncias de oxigênio.
- De acordo ao tamanho de grão estudar a magnetização junto com as propriedades elétricas dos filmes de BFO

- Observar a influência da anisotropia magnética em filmes de BFO para várias espessuras e mesmo tamanho de grão.
- Realizar medidas de textura em DRX para observar se existe alguma deformação nos planos (012) e (024).

Referências Bibliográficas

- [1] Nicola A Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [2] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [3] Wilma Eerenstein, ND Mathur, and James F Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104):759–765, 2006.
- [4] GA Smolenskii and VA Bokov. Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals. *Journal of Applied Physics*, 35(3):915–918, 1964.
- [5] DN Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP*, 11(3):708–709, 1960.
- [6] Edgar Ascher, Harry Rieder, Hans Schmid, and H Stössel. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $\text{Ni}_3\text{BO}_{13}\text{I}$. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1404–1405, 1966.
- [7] GA Smolenskii and IE Chupis. Ferroelectromagnets. *Soviet Physics Uspekhi*, 25(7):475, 1982.
- [8] Nicola A Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The journal of physical chemistry B*, 104(29):6694—6709, 2000.
- [9] Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier, and Morgan Trassin. The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, 1(8), 2016.
- [10] Manfred Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8):R123, 2005.

-
- [11] Daniel Khomskii. Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2:20, 2009.
- [12] JB Wang, JB Neaton, H Zheng, V Nagarajan, SB Ogale, B Liu, D Viehland, V Vaithyanathan, DG Schlom, UV Waghmare, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613):1719–1722, 2003.
- [13] Manuel Bibes and Agnès Barthélémy. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nature materials*, 7(6):425, 2008.
- [14] Xiaofei Bai, Jie Wei, Bobo Tian, Yang Liu, Thomas Reiss, Nicolas Guiblin, Pascale Gemeiner, Brahim Dkhil, and Ingrid C. Infante. Size effect on optical and photocatalytic properties in BiFeO₃ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(7):3595–3601, 2016.
- [15] Ding JianNing, Chen MengJiao, Qiu JianHua, and Yuan NingYi. Photovoltaic properties of ferroelectric solar cells based on polycrystalline BiFeO. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 58(3):37701, 2014.
- [16] P Royen and K Swars. Das system wismutoxyd-eisenoxyd im bereich von 0 bis 55 mol% eisenoxyd. *Angewandte Chemie*, 69(24):779–779, 1957.
- [17] SV Kiselev. Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. *Sov. Phys.*, 7:742, 1963.
- [18] James R Teague, Robert Gerson, and William Joseph James. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. *Solid State Communications*, 8(13):1073–1074, 1970.
- [19] Nicola A Spaldin and Manfred Fiebig. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733):391–392, 2005.
- [20] Claude Ederer and Nicola A Spaldin. Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B*, 71(22):224103, 2005.
- [21] Thiago J. A. Mori, Caroline L. Mous, Felipe F. Morgado, Pedro Schio, and Julio C. Cezar. Parasitic phases at the origin of magnetic moment in BiFeO₃ thin films grown by low deposition rate rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 122(12):124102, 2017.

-
- [22] Fabian E.N. Ramirez, Gabriel A.C. Pasca, and Jose A. Souza. Possible misleading interpretations on magnetic and transport properties in BiFeO₃ nanoparticles caused by impurity phase. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 379(24-25):1549–1553, 2015.
- [23] Chengliang Lu, Weijin Hu, Yufeng Tian, and Tom Wu. Multiferroic oxide thin films and heterostructures. *Applied physics reviews*, 2(2):021304, 2015.
- [24] Manoj K Singh, W Prellier, MP Singh, Ram S Katiyar, and JF Scott. Spin-glass transition in single-crystal BiFeO₃. *Physical Review B*, 77(14):144403, 2008.
- [25] Ching-Jung Cheng, Chengliang Lu, Zuhuang Chen, Lu You, Lang Chen, Junling Wang, and Tom Wu. Thickness-dependent magnetism and spin-glass behaviors in compressively strained BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 98(24):242502, 2011.
- [26] Manoj K Singh, Ram S Katiyar, W Prellier, and JF Scott. The almeida–thouless line in BiFeO₃: is bismuth ferrite a mean field spin glass? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(4):042202, 2008.
- [27] Joel Bertinshaw, Ronald Maran, Sara J Callori, Vidya Ramesh, Jeffery Cheung, Sergey A Danilkin, Wai Tung Lee, Songbai Hu, Jan Seidel, Nagarajan Valanoor, et al. Direct evidence for the spin cycloid in strained nanoscale bismuth ferrite thin films. *Nature communications*, 7:12664, 2016.
- [28] Fengzhen Huang, Zhijun Wang, Xiaomei Lu, Junting Zhang, Kangli Min, Weiwei Lin, Ruixia Ti, TingTing Xu, Ju He, Chen Yue, et al. Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure. *Scientific reports*, 3:2907, 2013.
- [29] Benoît Marchand, Pasi Jalkanen, Vladimir Tuboltsev, Marko Vehkamäki, Manjunath Puttaswamy, Marianna Kemell, Kenichiro Mizohata, Timo Hatanpää, Alexander Savin, Jyrki Räisänen, Mikko Ritala, and Markku Leskelä. Electric and magnetic properties of ald-grown BiFeO₃ films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13):7313–7322, 2016.
- [30] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A.T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott. β phase and γ - β metal-insulator transition in

- multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(1):1–11, 2008.
- [31] Tae Kwon Lee, Kil Dong Sung, and Jong Hoon Jung. Electric polarization and diode-like conduction in hydrothermally grown BiFeO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 622:734–737, 2015.
- [32] Luiz A. De Oliveira. *Materiais Multifuncionais Nanoestruturados: Síntese, Caracterização e Propriedades*. PhD thesis, Univeridade Federal de Rio de Janeiro, 2010.
- [33] HW Chang, FT Yuan, SH Tien, PY Li, CR Wang, CS Tu, and SU Jen. High quality multiferroic BiFeO₃ films prepared by pulsed laser deposition on glass substrates at reduced temperatures. *Journal of Applied Physics*, 113(17):17D917, 2013.
- [34] Robert J Lad and Victor E Henrich. Structure of α -Fe₂O₃ single crystal surfaces following Ar⁺ ion bombardment and annealing in O₂. *Surface Science*, 193(1-2):81–93, 1988.
- [35] Tingting Xu, Yi Kan, Yaming Jin, Xiaomei Lu, Huarui Wu, Ju He, Weili Lu, Xueliang and Zhu, Fengzhen Huang, and Jinsong Zhu. Effect of substrates on magnetization of BiFeO₃ films. *Journal of Applied Physics*, 118(7):075303, 2015.
- [36] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [37] Karin M Rabe. Solid-state physics: Response with a twist. *Nature*, 449(7163):674–675, 2007.
- [38] Sang-Wook Cheong and Maxim Mostovoy. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, 6(1):13–20, 2007.
- [39] T Kimura, S Kawamoto, I Yamada, M Azuma, M Takano, and Y Tokura. Magneto-capacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Physical Review B*, 67(18):180401, 2003.
- [40] Paolo Barone and Silvia Picozzi. Mechanisms and origin of multiferroicity. *Comptes Rendus Physique*, 16(2):143–152, 2015.
- [41] CH Ahn, KM Rabe, and J-M Triscone. Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science*, 303(5657):488–491, 2004.

-
- [42] Maxim Mostovoy. Ferroelectricity in spiral magnets. *Physical Review Letters*, 96(6):067601, 2006.
- [43] Soshin Chikazumi and Chad D Graham. *Physics of Ferromagnetism 2e*, volume 94. Oxford University Press on Demand, 2009.
- [44] Ralph Skomski and JMD Coey. *Permanent magnetism*. Institute of Physics Pub., 1999.
- [45] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2009.
- [46] Bernard Dennis Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company INC, 1978.
- [47] LW Martin, SP Crane, YH Chu, MB Holcomb, M Gajek, Mark Huijben, CH Yang, N Balke, and R Ramesh. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43):434220, 2008.
- [48] P Ravindran, R Vidya, A Kjekshus, H Fjellvåg, and O Eriksson. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO_3 . *Physical Review B*, 74(22):224412, 2006.
- [49] Sanjay Godara, Nidhi Sinha, Geeta Ray, and Binay Kumar. Combined structural, electrical, magnetic and optical characterization of bismuth ferrite nanoparticles synthesized by auto-combustion route. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(4):416–421, 2014.
- [50] Matjaz Valant, Anna-Karin Axelsson, and Neil Alford. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 . *Chemistry of Materials*, 19(22):5431–5436, 2007.
- [51] AV Meera, Rajesh Ganesan, and T Gnanasekaran. Partial phase diagram of Bi-Fe-O system and the standard molar gibbs energy of formation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. *Journal of Alloys and Compounds*, 692:841–847, 2017.

- [52] C-Y Kuo, Z Hu, JC Yang, S-C Liao, YL Huang, RK Vasudevan, MB Okatan, Stephen Jesse, Sergei V Kalinin, L Li, et al. Single-domain multiferroic BiFeO₃ films. *Nature communications*, 7:12712, 2016.
- [53] N Amin and Sigurds Arajs. Morin temperature of annealed submicronic α -F₂O₃ particles. *Physical Review B*, 35(10):4810, 1987.
- [54] Roberto Köferstein, Toni Buttler, and Stefan G Ebbinghaus. Investigations on Bi₂₅FeO₄₀ powders synthesized by hydrothermal and combustion-like processes. *Journal of Solid State Chemistry*, 217:50–56, 2014.
- [55] Craig A Scurti, Nicolas Auvray, Michael W Lufaso, Seiji Takeda, Hideo Kohno, and DJ Arenas. Electron diffraction study of the sillenites Bi₁₂SiO₂₀, Bi₂₅FeO₃₉ and Bi₂₅InO₃₉: Evidence of short-range ordering of oxygen-vacancies in the trivalent sillenites. *AIP Advances*, 4(8):087125, 2014.
- [56] AA Zatsiupa, LA Bashkirov, IO Troyanchuk, GS Petrov, AI Galyas, LS Lobanovsky, and SV Truhanov. Magnetization, magnetic susceptibility, effective magnetic moment of Fe³⁺ ions in Bi₂₅FeO₃₉ ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 212:147–150, 2014.
- [57] Yijun Chen, Qingsheng Wu, and Jing Zhao. Selective synthesis on structures and morphologies of Bi_xFe_yO_z nanomaterials with disparate magnetism through time control. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2):599–604, 2009.
- [58] SANH Lavasani, O Mirzaee, H Shokrollahi, AK Moghadam, and M Salami. Magnetic and morphological characterization of Bi₂Fe₄O₉ nanoparticles synthesized via a new reverse chemical co-precipitation method. *Ceramics International*, 43(15):12120–12125, 2017.
- [59] Pasi Jalkanen, Vladimir Tuboltsev, and Marchand. Magnetic properties of polycrystalline bismuth ferrite thin films grown by atomic layer deposition. *The journal of physical chemistry letters*, 5(24):4319–4323, 2014.
- [60] Feiming Bai, Junling Wang, Manfred Wuttig, JieFang Li, Naigang Wang, Alexander P Pyatakov, AK Zvezdin, LE Cross, and D Viehland. Destruction of spin cycloid in (111) c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: enhanced polarization and release of latent magnetization. *Applied Physics Letters*, 86(3):032511, 2005.

-
- [61] Shiwani Sharma, P Saravanan, OP Pandey, VTP Vinod, Miroslav Černík, and Puneet Sharma. Magnetic behaviour of sol-gel driven BiFeO₃ thin films with different grain size distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401:180–187, 2016.
- [62] M Escobar Castillo, V V Shvartsman, D Gobeljic, Y Gao, J Landers, H Wende, and D C Lupascu. Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanopowders. *Nanotechnology*, 24(35):355701, 2013.
- [63] Xueqin Xu, Tian Qian, Genqiang Zhang, Tao Zhang, Guang Li, Wei Wang, and Xiaoguang Li. Fabrication and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ nanotube arrays. *Chemistry letters*, 36(1):112–113, 2006.
- [64] Alberto P Guimarães. *Principles of nanomagnetism*, volume 7. Springer, 2009.
- [65] Tae-Jin Park, Georgia C Papaefthymiou, Arthur J Viescas, Arnold R Moodenbaugh, and Stanislaus S Wong. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Nano letters*, 7(3):766–772, 2007.
- [66] AM Kadomtseva, Yu F Popov, GP Vorob'ev, and AK Zvezdin. Spin density wave and field induced phase transitions in magnetoelectric antiferromagnets. *Physica B: Condensed Matter*, 211(1-4):327–330, 1995.
- [67] Fumihiro Matsukura, Yoshinori Tokura, and Hideo Ohno. Control of magnetism by electric fields. *Nature nanotechnology*, 10(3):209, 2015.
- [68] P Yilmaz, D Yeo, H Chang, L Loh, and S Dunn. Perovskite BiFeO₃ thin film photocathode performance with visible light activity. *Nanotechnology*, 27(34):345402, 2016.
- [69] Mihai Stafe, Aurelian Marcu, and Nicolae N Puscas. *Pulsed laser ablation of solids: basics, theory and applications*, volume 53. Springer Science & Business Media, 2013.
- [70] Steven J. Rehse. What is LIBS? <http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-libs>. Accessed: 2018-07-30.
- [71] Gabriela Cerqueira Gomes. *Revestimentos nanométricos e cristalinos de hidroxiapatita em substratos metálicos e poliméricos a temperatura ambiente: Produção e Espectroscopia óptica de plasmas por Laser pulsado de Nd:YAG (532nm)*. PhD thesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, 2017.

- [72] Feng Gao, XY Chen, KB Yin, Shuai Dong, ZF Ren, Fang Yuan, Tao Yu, ZG Zou, and J-M Liu. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles. *Advanced Materials*, 19(19):2889–2892, 2007.
- [73] Donald L Smith. *Thin-film deposition: principles and practice*. McGraw Hill Professional, 1995.
- [74] DK Maurya, Ali Sardarinejad, and Kamal Alameh. Recent developments in RF magnetron sputtered thin films for ph sensing applications - An overview. *Coatings*, 4(4):756–771, 2014.
- [75] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 1995.
- [76] Ma. Luisa Ramón García. *Introducción al Método Rietveld*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [77] T Roisnel and J Rodriguez-Carjaval. *Fullprof Manual*, 2002.
- [78] Ana Maria Maliska. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [79] Marcos Farina. *Uma introdução à microscopia eletrônica de transmissão*. São Paulo: Livraria da física, 2010.
- [80] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [81] David B Williams and C Barry Carter. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Springer, 1996.
- [82] W. Siemons, C. Beekman, J. D. Fowlkes, N. Balke, J. Z. Tischler, R. Xu, W. Liu, C. M. Gonzales, J. D. Budai, and H. M. Christen. Focused-ion-beam induced damage in thin films of complex oxide BiFeO₃. *APL Materials*, 2(2), 2014.
- [83] S. Rubanov and P. R. Munroe. The effect of the gold sputter-coated films in minimising damage in FIB-produced TEM specimens. *Materials Letters*, 57(15):2238–2241, 2003.

-
- [84] Joachim Mayer, Lucille A Giannuzzi, Takeo Kamino, and Joseph Michael. Tem sample preparation and FIB-induced damage. *MRS bulletin*, 32(5):400–407, 2007.
- [85] Bert Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy*. Springer, 2016.
- [86] Leonard C Feldman and James W Mayer. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North Holland, Elsevier Science Publishers, 1986.
- [87] Ralph Skomski. *Simple models of magnetism*. Oxford University Press on Demand, 2008.
- [88] Chunlong Fei, Yue Zhang, Zhi Yang, Yong Liu, Rui Xiong, Jing Shi, and Xuefeng Ruan. Synthesis and magnetic properties of hard magnetic (CoFe₂O₄)–soft magnetic (Fe₃O₄) nano-composite ceramics by SPS technology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(13):1811–1816, 2011.
- [89] Georgia C Papaefthymiou, Arthur J Viescas, Jean-Marie Le Breton, Hubert Chiron, Jean Juraszek, Tae-Jin Park, and Stanislaus S Wong. Magnetic and mössbauer characterization of the magnetic properties of single-crystalline sub-micron sized Bi₂Fe₄O₉ cubes. *Current Applied Physics*, 15(3):417–422, 2015.
- [90] Zainab Irshad, SH Shah, MA Rafiq, and MM Hasan. First principles study of structural, electronic and magnetic properties of ferromagnetic Bi₂Fe₄O₉. *Journal of Alloys and Compounds*, 624:131–136, 2015.
- [91] Mikkel Fougth Hansen and Steen Mørup. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1-3):214–216, 1999.
- [92] Ryan P Laughlin, Daniel A Currie, Rocio Contreras-Guererro, Aruna Dedigama, Weerasinghe Priyantha, Ravindranath Droopad, Nikoleta Theodoropoulou, Peng Gao, and Xiaoqing Pan. Magnetic and structural properties of BiFeO₃ thin films grown epitaxially on SrTiO₃/Si substrates. *Journal of Applied Physics*, 113(17):17D919, 2013.
- [93] HW Chang, FT Yuan, SH Tien, KT Tu, CR Wang, and SU Jen. Formation of perovskite BiFeO₃ (001) films on refined Pt (111) electrode layer with reduced thickness on glass substrates. *Journal of Applied Physics*, 115(17):17D912, 2014.

- [94] ML Yi, CB Wang, Q Shen, and LM Zhang. Pulsed laser deposition of BiFeO₃ thin films with large polarization on Pt (111)/Ti/SiO₂/Si by controlling substrate temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(1):82–86, 2014.
- [95] Qiang Zhang, Wenjie Gong, Jiaheng Wang, Xinkun Ning, Zhenhua Wang, Xinguo Zhao, Weijun Ren, and Zhidong Zhang. Size-dependent magnetic, photoabsorbing, and photocatalytic properties of single-crystalline Bi₂Fe₄O₉ semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51):25241–25246, 2011.
- [96] N Somrani, A Maaloul, H Saidi, L Stafford, and M Gaidi. Microstructural and optical properties tuning of BiFeO₃ thin films elaborated by magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(5):3316–3323, 2015.
- [97] Yao Wang, Qing-hui Jiang, Hong-cai He, and Ce-Wen Nan. Multiferroic BiFeO₃ thin films prepared via a simple sol-gel method. *Applied Physics Letters*, 88(14):142503, 2006.
- [98] LAS De Oliveira, A Pentón-Madrugal, AP Guimarães, and JP Sinnecker. Thermally activated processes and superparamagnetism in Bi₁₂MnO₂₀ nanoparticles: A comparative study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401:890–896, 2016.
- [99] Kashif Ali, AK Sarfraz, Imran M Mirza, A Bahadur, S Iqbal, and A ul Haq. Preparation of superparamagnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical route and investigation of their magnetic and dielectric properties. *Current Applied Physics*, 15(8):925–929, 2015.
- [100] Khachatur V Manukyan, Yong-Siou Chen, Sergei Rouvimov, Peng Li, Xiang Li, Sining Dong, Xinyu Liu, Jacek K Furdyna, Alexei Orlov, Gary H Bernstein, et al. Ultrasmall α -Fe₂O₃ superparamagnetic nanoparticles with high magnetization prepared by template-assisted combustion process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(29):16264–16271, 2014.
- [101] H. Yang, Y. Q. Wang, H. Wang, and Q. X. Jia. Oxygen concentration and its effect on the leakage current in BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 96(1):012909, 2010.

-
- [102] S Poulin, R Franca, L Moreau-Bélanger, and E Sacher. Confirmation of X-ray photoelectron spectroscopy peak attributions of nanoparticulate iron oxides, using symmetric peak component line shapes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24):10711–10718, 2010.
- [103] Mohamed I. Zaki, Wegdan Ramadan, Ali Katrib, and Abdallah I M Rabee. Surface chemical and photocatalytic consequences of Ca-doping of BiFeO₃ as probed by XPS and H₂O₂ decomposition studies. *Applied Surface Science*, 317:929–934, 2014.
- [104] T. Droubay and S. A. Chambers. Surface-sensitive Fe 2*p* photoemission spectra for α -Fe₂O₃(0001) : The influence of symmetry and crystal-field strength. *Phys. Rev. B*, 64:205414, 2001.
- [105] G Bhargava, I Gouzman, CM Chun, TA Ramanarayanan, and SL Bernasek. Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study. *Applied Surface Science*, 253(9):4322–4329, 2007.
- [106] D Wilson and MA Langell. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature. *Applied Surface Science*, 303:6–13, 2014.
- [107] AP Grosvenor, BA Kobe, MC Biesinger, and NS McIntyre. Investigation of multiplet splitting of Fe 2*p* XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12):1564–1574, 2004.
- [108] L. A. S. de Oliveira and K. R. Pirota. Synthesis, structural and magnetic characterization of highly ordered single crystalline BiFeO₃ nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 48(4):1593 – 1597, 2013.
- [109] S. Vijayanand, H. S. Potdar, and P. A. Joy. Origin of high room temperature ferromagnetic moment of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 94(18):182507, 2009.
- [110] L. A. S. de Oliveira and K. R. Pirota. Sol–gel route to prepare well-ordered nanowires with anodic aluminum oxide template. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 63(2):275–278, 2012.

Apêndice

Artigo publicado

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 460 (2018) 83–88



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Research articles

Pure phase BiFeO₃ thin films sputtered over Si: A new route towards high magnetizationG.A. Gomez-Iriarte^{a,*}, C. Labre^a, L.A.S. de Oliveira^b, J.P. Sinnecker^a^aCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brazil^bNúcleo Multidisciplinar de Pesquisas em Nanotecnologia – NUMPEX-NANO, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Est. de Xerém 27, 25245-390 Duque de Caxias, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2017

Received in revised form 25 February 2018

Accepted 23 March 2018

Available online 27 March 2018

Keywords:

Thin films
Bismuth ferrite
Multiferroic

ABSTRACT

We have investigated the structural and magnetic properties of BiFeO₃ (BFO) thin films grown over (100)-oriented Si substrates by rf magnetron sputtering in a new route under O₂ free low pressure Ar atmosphere. Single-phase BFO films were deposited in a heated substrate and post-annealed in situ. The new route allows high deposition rate and produce polycrystalline BFO pure phase, confirmed by high resolution X-ray diffraction. Scanning electron and atomic force microscopy reveal very low surface roughness and mean particle size of 33 nm. The BFO phase and composition were confirmed by transmission electron microscopy and line scanning energy-dispersive X-ray spectroscopy in transmission electron microscopy mode. The surface chemistry of the thin film, analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, reveals the presence of Fe³⁺ and Fe²⁺ in a 2:1 ratio, a strong indication that the film contains oxygen vacancies. An hysteretic ferromagnetic behavior with room temperature high saturation magnetization $\sim 165 \times 10^3$ A/m was measured along the film perpendicular and parallel directions. Such high magnetization, deriving from this new route, is explained in the scope of oxygen vacancies, the break of the antiferromagnetic cycloidal order and the increase of spin canting by change in the surface/volume ratio. Understanding the magnetic behavior of a multiferroic thin films is a key for the development of heterogeneous layered structures and multilayered devices and the production of multiferroic materials over Si substrates opens new possibilities in the development of materials that can be directly integrated into the existent semiconductor and spintronic technologies.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Research articles

Pure phase BiFeO₃ thin films sputtered over Si: A new route towards high magnetization



G.A. Gomez-Iriarte^{a,*}, C. Labre^a, L.A.S. de Oliveira^b, J.P. Sinnecker^a

^a Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Núcleo Multidisciplinar de Pesquisas em Nanotecnologia – NUMPEX-NANO, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Est. de Xerém 27, 25245-390 Duque de Caxias, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2017

Received in revised form 25 February 2018

Accepted 23 March 2018

Available online 27 March 2018

Keywords:

Thin films

Bismuth ferrite

Multiferroic

ABSTRACT

We have investigated the structural and magnetic properties of BiFeO₃ (BFO) thin films grown over (100)-oriented Si substrates by rf magnetron sputtering in a new route under O₂ free low pressure Ar atmosphere. Single-phase BFO films were deposited in a heated substrate and post-annealed in situ. The new route allows high deposition rate and produce polycrystalline BFO pure phase, confirmed by high resolution X-ray diffraction. Scanning electron and atomic force microscopy reveal very low surface roughness and mean particle size of 33 nm. The BFO phase and composition were confirmed by transmission electron microscopy and line scanning energy-dispersive X-ray spectroscopy in transmission electron microscopy mode. The surface chemistry of the thin film, analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, reveals the presence of Fe³⁺ and Fe²⁺ in a 2:1 ratio, a strong indication that the film contains oxygen vacancies. An hysteretic ferromagnetic behavior with room temperature high saturation magnetization $\sim 165 \times 10^3$ A/m was measured along the film perpendicular and parallel directions. Such high magnetization, deriving from this new route, is explained in the scope of oxygen vacancies, the break of the antiferromagnetic cycloidal order and the increase of spin canting by change in the surface/volume ratio. Understanding the magnetic behavior of a multiferroic thin films is a key for the development of heterogeneous layered structures and multilayered devices and the production of multiferroic materials over Si substrates opens new possibilities in the development of materials that can be directly integrated into the existent semiconductor and spintronic technologies.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Multiferroic materials combines at less two ferroics properties, either coupled or not, being those most interesting the ones that combine magnetic order with electric order. The control of magnetic properties in non multiferroic materials is usually a high energy consumption process involving applied magnetic fields. One the other hand, magnetic control by means of electric fields in multiferroics consumes less energy [1–3] and opens new possibilities in the development of materials that can be directly integrated into the existent semiconductor and spintronic technologies [1–5].

The BiFeO₃ (BFO) compound is one of the most studied multiferroic material, either in bulk, nanoparticles or in thin films [6]. BFO bulk materials have a g-type antiferromagnetic structure with a cycloid spin structure period of approximately 62 nm along (110) direction [7,8]. The synthesis process of pure BFO is usually

difficult due the bismuth volatility and the appearance of spurious phases like Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₃₉, Bi₂O₃ and Fe₂O₃. Thin film fabrication of pure BFO by pulsed laser deposition (PLD) or by rf magnetron sputtering normally involves the use of an oxygen rich atmosphere [9] to reduce the formation of oxygen vacancies that are reported to degrade some important ferroelectric properties [10]. Nevertheless this may also increase the presence of the undesirable spurious phases [9]. In this work, high magnetic pure polycrystalline BFO thin films were grown over (100)-oriented Si substrates using a new route, with rf magnetron sputtering using a O₂ free atmosphere. The surface chemistry of the thin film, analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, reveals the presence of Fe³⁺ and Fe²⁺ in a 2:1 ratio which, in the absence of spurious Fe oxides like Fe₃O₄, is a strong indication that the film contains oxygen vacancies. An hysteretic ferromagnetic behavior with room temperature high saturation magnetization $\sim 165 \times 10^3$ A/m is measured along the film perpendicular and parallel directions. Such high magnetization is explained in the scope of oxygen vacancies as well as the break of the antiferromagnetic cycloidal order and the increase of spin canting by change in the surface/volume ratio

* Corresponding author.

E-mail address: grecia@cbpf.br (G.A. Gomez-Iriarte).

due to the crystallite size of the order of 30 nm. Understanding the magnetic behavior of a multiferroic thin films is a key for the development of heterogeneous layered structures and multilayered devices, e.g. multiferroic tunnel junctions and for multiferroic exchange bias heterostructures, e.g. in Magnetoelectric Random Access Memories (MERAMS). The production of multiferroic materials over Si substrates opens new possibilities in the development of materials that can be directly integrated into the existent semiconductor and spintronic technologies.

2. Experimental

2.1. New sputtering route

BFO thin films were grown directly over (100)-oriented Si substrates by rf magnetron sputtering, with a base pressure of

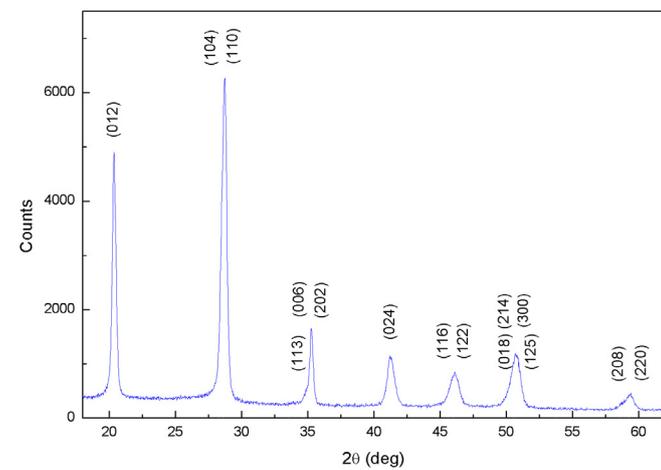


Fig. 1. High resolution graze incidence X-ray diffraction of pure phase BFO thin film sputtered over (100)-oriented Si substrate.

Table 1

Grain size of BFO thin film calculated by Debye–Scherrer equation and obtained by SEM histogram.

| Method | Grain Size (nm) |
|-------------------------------|-----------------|
| Debye–Scherrer equation (XRD) | 30 ± 8 |
| SEM | 33 ± 7 |

1.3×10^{-6} Pa (10^{-8} Torr), using a BFO commercial target (AJA International, Inc.). All substrates were previously cleaned with hydrofluoric acid in order to remove the thermal SiO_2 layer and induce an hydrophobic surface. Deposition of the BFO film was made using 35 W of rf power at a pure Ar atmosphere working pressure of 4×10^{-1} Pa (3×10^{-3} Torr). Usually BFO is deposited under O_2 atmosphere [11,12]. In this new route, the atmosphere is O_2 free. The substrate temperature was maintained at 873 K during deposition in order to produce an homogeneous film. A further in situ annealing was made at 973 K for 3600 s, at the base pressure, to induce pure BFO phase formation [13].

2.2. Graze incident high resolution X-ray diffraction

The BFO phase and grain size were characterized by graze incident high resolution X-ray diffraction (XRD) at the LNLS synchrotron in Campinas, SP, Brazil, with 9 keV energy, as shown in Fig. 1.

The XRD diffractogram shows a R3cH polycrystalline BiFeO_3 pure phase, indexed with JCD188396 card, without any traces of the common spurious phases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and iron oxides [14,15]. No significant amorphous phase signature can be detected in the diffractogram as expected considering the Fe–O and Bi_2O_3 – Fe_2O_3 phase diagrams [13,16,17]

The estimated particle size was calculated from Debye–Scherrer equation, considering the peaks overlap and the instrumental contributions, giving a mean size of $\sim 30 \pm 8$ nm (Table 1).

2.3. Surface morphology

Surface morphology and grain size were also studied by atomic force microscopy (AFM – Bruker Nonoscope V – LabSurf/CBPF), measured in tapping mode, and by field emission gun scanning electron microscopy (FEG SEM – Raith eLine – LABNANO/CBPF). Atomic force microscopy, shown in Fig. 2, confirms a low surface roughness average (Ra) around $\sim 4 \pm 1$ nm.

Fig. 3 shows a SEM image of the BFO film confirming a high homogeneous film surface. Fig. 3 inset shows the grain size distribution with a mean size $\sim 33 \pm 7$ nm. The grain size calculated by Debye–Scherrer equation is close to the one found by SEM images as can be seen in Table 1. Both grain size values are smaller than the antiferromagnetic cycloid ordering (~ 60 nm) in bulk BFO. It is well known that the breaking of the antiferromagnetic cycloid ordering gives rise to a small ferromagnetic contribution to BFO magnetic behavior [7].

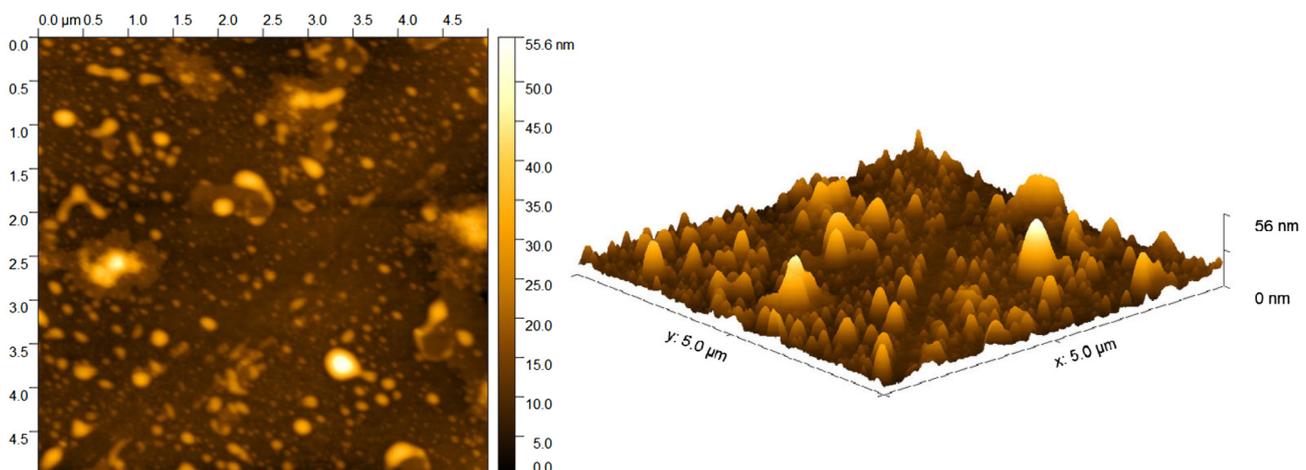


Fig. 2. AFM of the BFO thin film, showing a low roughness surface.

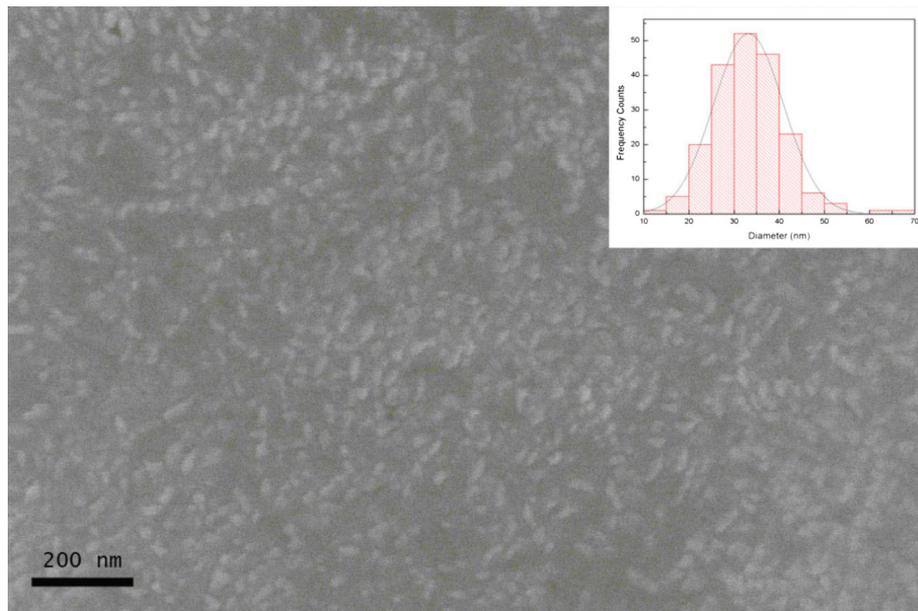


Fig. 3. SEM image the BFO thin film surface. The inset shows the grain size distribution.

2.4. Transmission electron microscopy

Transmission electron microscopy (TEM – Jeol JEM 2100-F – LABNANO/CBPF) was employed to verify the BFO film thickness, film/substrate interface quality and composition. The TEM sample was prepared by focus ion beam (FIB - Tescan Lyra 3 - LABNANO/CBPF), with gallium ion milling, initially with an accelerating voltage of 30 kV and a beam current of 4.97 nA. Eventually those values were changed in few polishing stages (30 kV – 1.2 nA, 30 kV – 0.2 nA, 10 kV – 0.145 nA and 5 kV – 0.02 nA). To reduce Ga implantation during the FIB milling process, thin carbon followed by a thin Pt layers were deposited over the BFO film before the milling. Fig. 4a shows the bright field image of the BFO film cross section where the Si, BFO and Pt rich regions are indicated. As can be observed, the film/substrate interface is very smooth presenting a good adhesion. The BFO film has a total thickness around 89 nm, as also confirmed by electron dispersive spectroscopy (EDS) line scan in scanning transmission electron microscopy (STEM) mode of the BFO thin film cross section. One can observe that up to 23.3 nm from the surface the BFO film presents low crystallinity caused by the milling process. This effect is well known and widely reported in the literature [18,19]. Fig. 4b presents the EDS line scan in STEM mode showing clearly the substrate/film transition, the ~89 nm sputtered film composed by Bi, Fe and O, and the film surface transition to the Pt rich region. Carbon was found along the whole scan as expected. The dark field image of the same selected area is presented in Fig. 4c where the bright zones are BFO crystals diffracting. One can see also some bright spots at the Pt rich region. This bright BFO region corresponds to the (-102) diffraction spot on Fig. 4d where the selected area electron diffraction (SAED) is presented. The SAED, obtained in the BFO zone axis $[-28-1]$, shows the BFO spots together with Si and amorphous Pt. High resolution TEM image of one BFO crystallite is observed in Fig. 4e. Atomic planes with inter-planar distances of ~3.78 nm where indexed as corresponding to the (102) plane. A Fast Fourier Transform (FFT) of the BFO crystallite in the zone axis $[-28-1]$ in Fig. 4e, shown in Fig. 4f, matches the SAED pattern, with the brighter spots corresponding to the 102 planes.

2.5. X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were made using a SPECS PHOIBOS 100/150 spectrometer with a polychromatic Al $K\alpha$ 1486.6 eV radiation and a 150 mm hemispherical analyzer, in order to study the Fe and Bi chemical state at the thin film surface. The emitted photoelectrons were detected using a 0.05 eV energy step for high resolution spectras and 0.5 eV for the survey spectrum. The binding energy scale of the XPS spectra was calibrated using the C 1s (284.6 eV). From the XPS survey spectra (Fig. 5a) the calculated Bi:Fe ratio, considering Fe $2p$ and Bi $4p_{3/2}$ peaks due to a close binding energies and similar intensities, is ~1, compatible with the BFO stoichiometry. Figs. 5b,c and d exhibit the high resolution spectra of O 1s, Bi 4f and Fe 2p respectively, which were deconvoluted using CASA-XPS software considering a Shirley background. Fig. 5b shows O 1s peak (529.16 eV) indicating a binding energy present when an O–Fe bond exists [20,21] and a C–O bond peak (531.15 eV), typical for surfaces with any oxygen component. Fig. 5c shows two Bi 4f peaks with binding energies of 158.51 eV and 163.82 eV and separation of 5.31 eV, very close to previous reported values for Bi³⁺ oxidation state [22]. In Fig. 5d, Fe 2p spectra exhibits the Fe $2p_{3/2}$, Fe $2p_{1/2}$ and their respective satellites peaks. The separation between Fe $2p_{3/2}$ (710.39 eV) and Fe $2p_{1/2}$ (724.00 eV) is 13.61 eV and the separation between Fe $2p_{3/2}$ peak and its satellite is 8.08 eV. These results are in accordance with previous reported values for BiFeO₃ where a Fe³⁺ predominance is observed [22,23]. The deconvolution of Fe $2p_{3/2}$ cannot be done with a simple gauss-lorentzian fitting because of its asymmetry. A good fit of the asymmetric Fe $2p_{3/2}$ peak (Fig. 5d) can be achieved only by taking into account a surface peak [24] at 712.60 eV, which is consider as Fe²⁺ satellite due to the loss of the crystal field at surface [20,25–27], in addition to the Fe²⁺ and Fe³⁺ peaks at 709.20 eV [23,26] and 710.31 eV [26], respectively.

Table 2 summarizes the deconvoluted XPS data. The Fe contribution shows a Fe³⁺:Fe²⁺ ratio of about 2:1 at the thin film surface. Although this ratio is the same found in magnetite phase (Fe²⁺Fe³⁺O₄), which is a possible magnetic spurious phase in

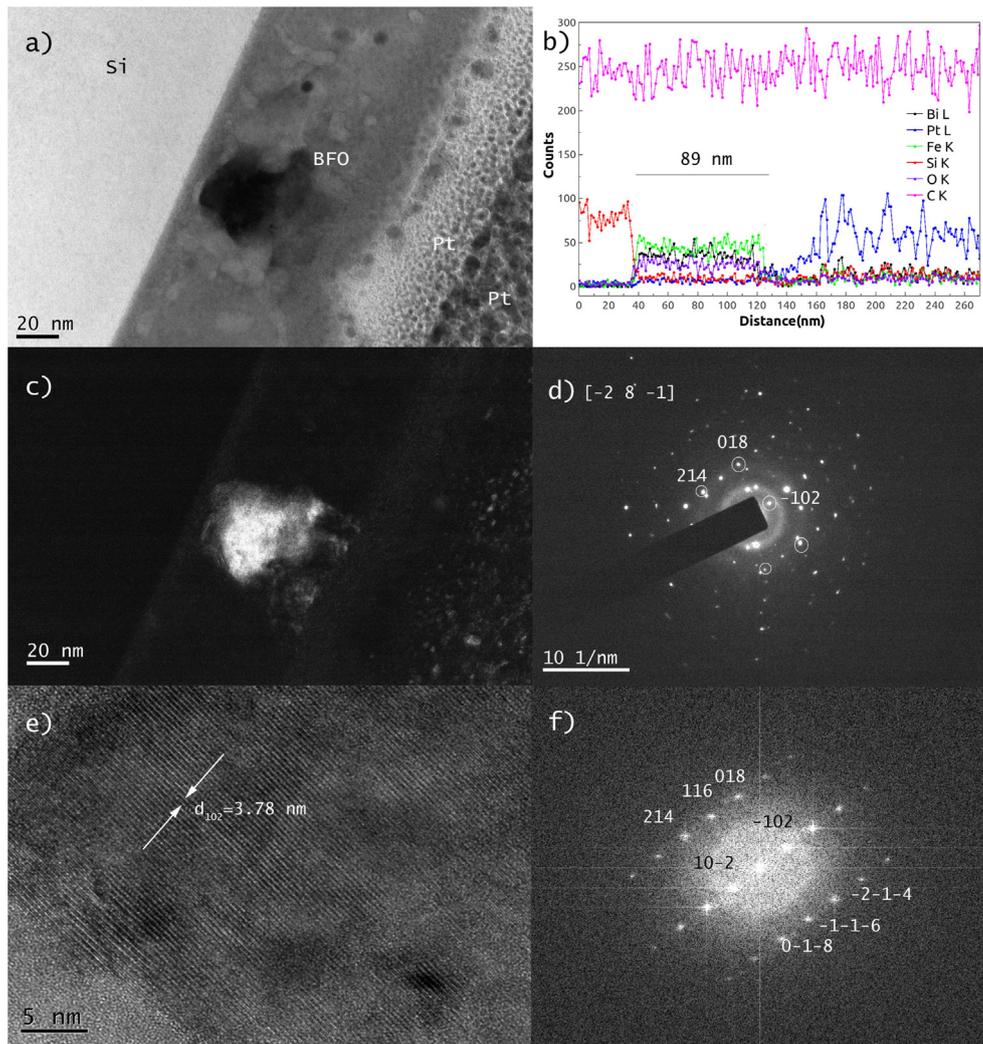


Fig. 4. a) Bright field TEM image of BFO thin film cross section, b) EDS line scan in STEM mode of the BFO thin film cross section, c) dark field image from (-102) plane, d) SAED obtained in the BFO $[-28\ -1]$ zone axis, e) HRTEM image from BFO crystallite in the zone axis $[-28\ -1]$, f) FFT pattern of the HRTEM BFO crystallite in the zone axis $[-28\ -1]$.

BiFeO₃, this is not the case here, as confirmed by the high resolution X-ray analysis. Therefore, we address the significant presence of Fe²⁺ as the presence of oxygen vacancies that can be a result of the O₂ free low pressure Ar atmosphere used in our sample preparation.

2.6. Magnetic properties

Magnetization was measured as a function of applied magnetic field, for different temperatures, using a Quantum Design MP3M SQUID in VSM mode. The magnetic hysteresis curves (MH) were obtained with a maximum applied magnetic field of 7 T and temperatures ranging from 2 to 300 K. Measurements were performed with either an in-plane or out-of-plane applied magnetic field, and the diamagnetic contribution from the Si substrate was removed from the data. All measurements were corrected for the residual remanent field of the SQUID superconducting magnet using a paramagnetic Pd standard sample, to avoid experimental artifacts.

Fig. 6a shows the room temperature magnetic hysteresis curves measured in-plane and out-of-plane. As expected, the out-of-plane curve present a shape anisotropy contribution due to the demagnetizing field. Both in-plane and out-of-plane present room temperature high saturation magnetization of $\sim 165 \times 10^3$ A/m,

corresponding to $\sim 1\mu_B$ per unit cell. Wang et al. found a saturation magnetization value of 150×10^3 A/m for a 70 nm BFO thin film grown epitaxially on SrTiO₃ [28]. A saturation magnetization of 180×10^3 A/m for a 40 nm thick was also reported by Laughlin et al. on BFO thin films grown on SrTiO₃/Si by MBE [29]. Those values are much higher than the 28 A/m (38 nm thick) epitaxially grown over LaAlO₃ film reported by Cheng et al. [30]. It is important to stress that all those high magnetization reported values were obtained for epitaxially grown thin films, contrary to our polycrystalline sample. As can be seen in detail at Fig. 6b, a non-null in-plane magnetization at remanence ($\sim 20 \times 10^3$ A/m) and coercive field ($\sim 86 \times 10^{-4}$ T) was found even at room temperature. The behavior of the in-plane saturation magnetization and coercive field as function of temperature can be seen on Fig. 6c. Both behaviors does not change significantly with increasing temperature, as also observed by Wang et al. [28].

3. Discussion

In literature, one can find many reports about weak ferromagnetic behavior in pure BFO nanostructured materials (nanoparticles [31], nanowires [32], nanotubes [33] and thin films [28,34,30]). However, this topic is still in debate and some authors

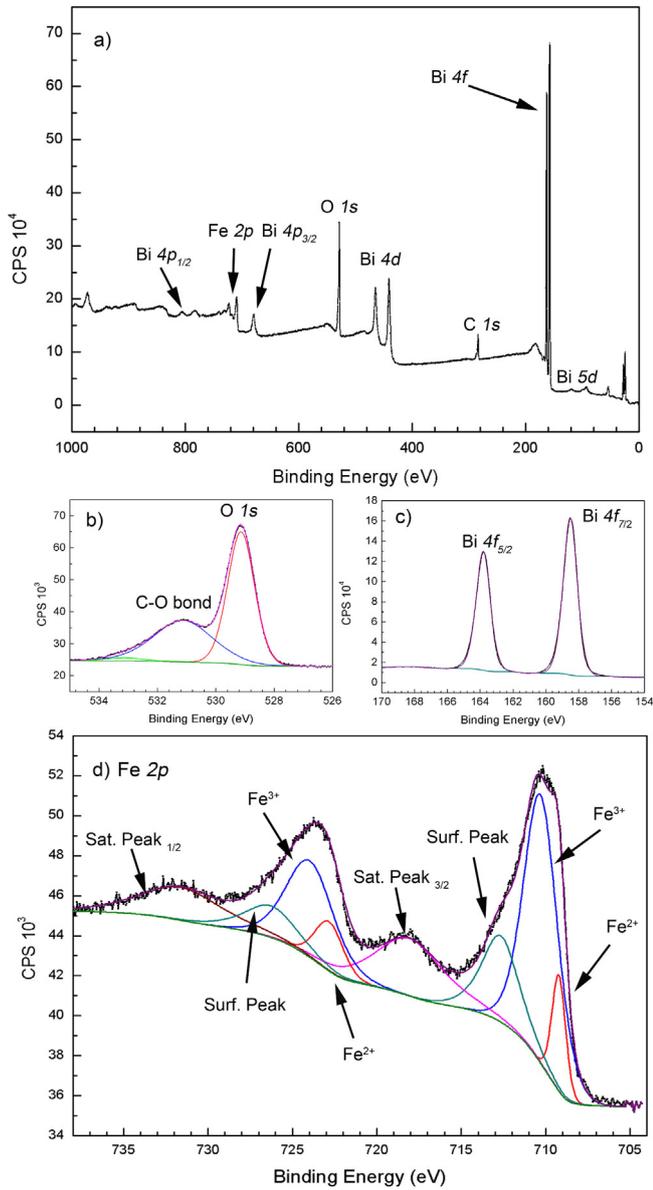


Fig. 5. XPS spectra for a) survey, b) Oxygen, c) Bi 4f and d) Fe 2p of the BFO thin film grown in a O_2 free low pressure Ar atmosphere.

Table 2
Fe 2p peaks deconvolution.

| | Binding energy (eV) | Composition | Reference |
|---------------|---------------------|----------------|-----------|
| Fe $2p_{3/2}$ | 709.21 | Fe^{2+} | [23,26] |
| | 710.31 | Fe^{3+} | [26] |
| | 712.68 | Surface Peak | [20] |
| | 718.08 | Satellite Peak | [26] |
| Fe $2p_{1/2}$ | 722.81 | Fe^{2+} | |
| | 723.94 | Fe^{3+} | |
| | 726.28 | Surface Peak | |
| | 731.63 | Satellite Peak | |

attribute this weak ferromagnetism to the presence of spurious magnetic phases such as $Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_2Fe_4O_9$ and $\gamma-Fe_2O_3$ [14,35,9]. Based on our characterizations, there are no spurious magnetic phases on the rf sputtered BFO over Si samples. Weak ferromagnetism on pure BFO is commonly attributed either to the suppression of the spin cycloidal order, to the increase of the

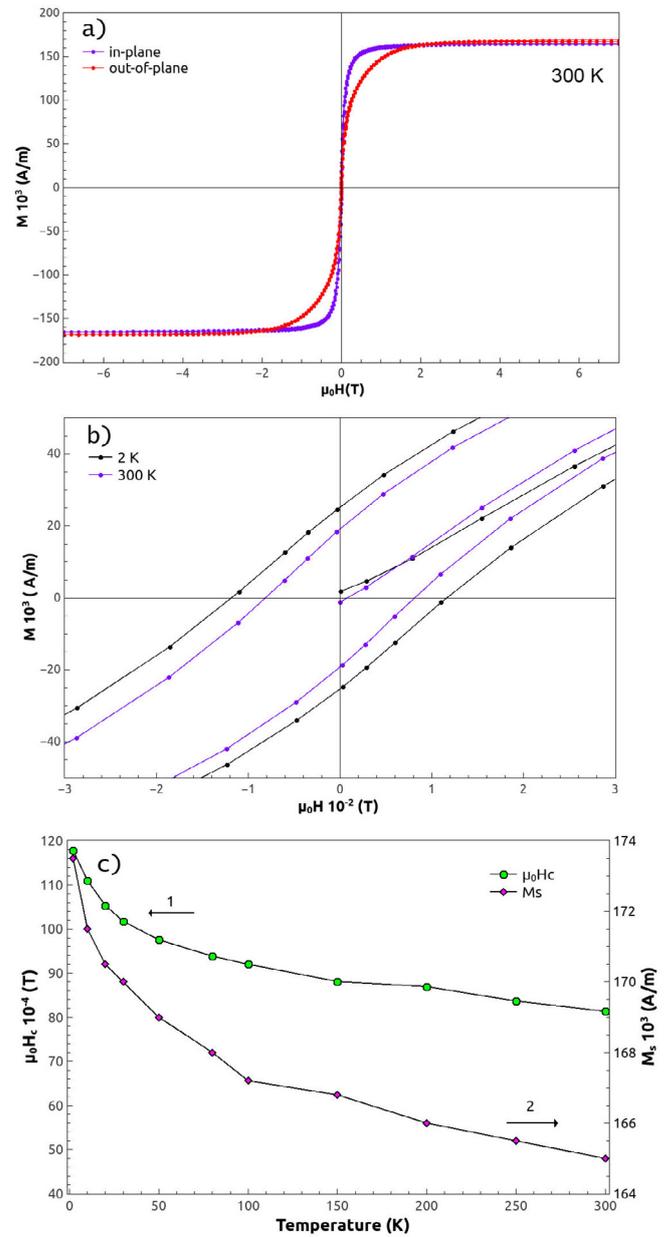


Fig. 6. a) Room temperature in-plane and out-of-plane magnetic hysteresis curves of pure BFO thin film over (100)-oriented Si, b) detail of the in-plane magnetic hysteresis curves measured at 2 and 300 K, c) coercive field (left axis) and saturation magnetization (right axis) behavior as function of temperature.

spin canting by change in the surface/volume ratio or to the presence of oxygen vacancies [29,33,32]. Although our film is ~ 89 nm thick, it is clearly composed by crystallites of 30 nm mean size, i.e. below the 62 nm long cycloidal spin structure, giving rise to uncompensated spins [31]. Besides that, the O_2 free low Ar pressure atmosphere promotes oxygen deficiency, leading to Fe^{2+} state and could give rise to carrier-mediated local ferromagnetic order across $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{2+}$.

4. Summary

In summary, we have grown polycrystalline BFO thin films by rf sputtering in a O_2 free low pressure Ar atmosphere over (100)-oriented Si substrates. The pure BFO is confirmed by high resolution X-ray diffraction which shows no trace of commonly observed

spurious magnetic phases. SEM and AFM reveals a very low roughness surface (less than 4 nm) and mean particle size of 30 nm. The BFO phase and composition were confirmed by TEM and XPS, the latter also confirming the presence of Fe^{2+} . Hysteretic ferromagnetic behavior with high saturation magnetization of $\sim 165 \times 10^3$ A/m and non-zero coercivity at room temperature was measured along the film perpendicular and parallel directions. Such high magnetization has been explained in the scope of the suppression of the spin cycloidal order, increase of the spin canting and the presence oxygen vacancies. The fabrication of high magnetic pure BFO over Si substrates is an important step towards the integration of magnetic multiferroic oxides with semiconductors. This is a key for the development of heterogeneous layered structures and multilayer devices with high impact on technological advancements, e.g. magnetoelectric random access memories, and for multiferroic materials direct integration into the existent semiconductor and spintronic technologies.

Acknowledgments

The authors thank Dr. Arbelio Pentón-Madrigrá for the helpful discussion of the X-ray diffraction data. The authors acknowledge the support of the Brazilian Agencies: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq under Grants No. 484800/2013-2 and No. 305667/2014-9, FAPERJ under Grant PENSARIO No. E-26/010.002996/2014 and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES. The authors acknowledge the use of the Brazilian National Laboratory of Nanoscience and Nanotechnology (LBNANO/CBPF) and LabSurf/CBPF for the sample preparation, TEM, SEM, AFM and XPS characterizations, and LNLS/CNPEM Campinas for the high resolution X-rays under proposal 20160352.

References

- [1] J.F. Scott, Data storage: multiferroic memories, *Nat. Mater.* 6 (4) (2007) 256–257.
- [2] Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier, Morgan Trassin, The evolution of multiferroics, *Nat. Rev. Mater.* 1 (8) (2016).
- [3] Nicola A. Spaldin, Multiferroics: past, present, and future, *MRS Bull.* 42 (05) (2017) 385–390.
- [4] A. Nicola, Spaldin and Manfred Fiebig. The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science* 309 (5733) (2005) 391–392.
- [5] Helene Bea, Manuel Bibes, Gervasi Herranz, Xiao-Hong Zhu, Stephane Fusil, Karim Bouzehouane, Eric Jacquet, Cyrille Deranlot, Agnes Barthélemy, Integration of multiferroic BiFeO_3 thin films into heterostructures for spintronics, *IEEE Trans. Magn.* 44 (7) (2008) 1941–1945.
- [6] R. Ramesh, Nicola A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nat. Mater.* 6 (1) (2007) 21–29, 01.
- [7] C.-Y. Kuo, Z. Hu, J.C. Yang, S.-C. Liao, Y.L. Huang, R.K. Vasudevan, M.B. Okatan, Stephen Jesse, Sergei V Kalinin, L. Li, et al., Single-domain multiferroic BiFeO_3 films, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12712.
- [8] M. Ramazanoglu, Mark Laver, II.W. Ratcliff, S.M. Watson, W.C. Chen, A. Jackson, K. Kothapalli, Seongsu Lee, S-W. Cheong, V. Kiryukhin, Local weak ferromagnetism in single-crystalline ferroelectric BiFeO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 107 (20) (2011) 207206.
- [9] Thiago J.A. Mori, Caroline L. Moulis, Felipe F. Morgado, Pedro Schio, Julio C. Cezar, Parasitic phases at the origin of magnetic moment in BiFeO_3 thin films grown by low deposition rate rf sputtering, *J. Appl. Phys.* 122 (12) (2017) 124102.
- [10] H. Yang, Y.Q. Wang, H. Wang, Q.X. Jia, Oxygen concentration and its effect on the leakage current in BiFeO_3 thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (1) (2010) 012909.
- [11] S.M.H. Khalkhali, M.M. Tehranchi, S.M. Hamidi, Photo-magnetic assisted ferroelectric polarization in magneto-electric $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ thin film, *J. Magn. Magn. Mater.* 355 (2014) 188–191.
- [12] R. Ranjith, U. Lüders, W. Prellier, A. Da Costa, I. Dupont, R. Desfeux, Probing of local ferroelectricity in BiFeO_3 thin films and $(\text{BiFeO}_3)_m(\text{SrTiO}_3)_m$ superlattices, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (11) (2009) 1710–1713.
- [13] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott, *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (1) (2008) 1–11.
- [14] Fabian E.N. Ramirez, Gabriel A.C. Pasca, Jose A. Souza, Possible misleading interpretations on magnetic and transport properties in BiFeO_3 nanoparticles caused by impurity phase, *Phys. Lett., Sect. A: Gen., Atomic Solid State Phys.* 379 (24–25) (2015) 1549–1553.
- [15] Yijun Chen, Wu. Qingsheng, Jing Zhao, Selective synthesis on structures and morphologies of $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ nanomaterials with disparate magnetism through time control, *J. Alloy. Compd.* 487 (1–2) (2009) 599–604.
- [16] Robert J. Lad, Victor E. Henrich, *Surf. Sci.* 193 (1) (1988) 81–93.
- [17] Courtney H. Lanier, Ann N. Chiaramonti, Laurence D. Marks, Kenneth R. Poeppelmeier, *Surf. Sci.* 603 (16) (2009) 2574–2579.
- [18] W. Siemons, C. Beekman, J.D. Fowlkes, N. Balke, J.Z. Tischler, R. Xu, W. Liu, C.M. Gonzales, J.D. Budai, H.M. Christen, Focused-ion-beam induced damage in thin films of complex oxide BiFeO_3 , *APL Mater.* 2 (2) (2014).
- [19] S. Rubanov, P.R. Munroe, The effect of the gold sputter-coated films in minimising damage in FIB-produced TEM specimens, *Mater. Lett.* 57 (15) (2003) 2238–2241.
- [20] S. Poulin, R. Franca, L. Moreau-Bélanger, E. Sacher, Confirmation of x-ray photoelectron spectroscopy peak attributions of nanoparticulate iron oxides, using symmetric peak component line shapes, *J. Phys. Chem. C* 114 (24) (2010) 10711–10718.
- [21] Mohamed I. Zaki, Wegdan Ramadan, Ali Katrib, Abdallah I.M. Rabee, Surface chemical and photocatalytic consequences of Ca-doping of BiFeO_3 as probed by XPS and H_2O_2 decomposition studies, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 929–934.
- [22] Benoit Marchand, Pasi Jalkanen, Vladimir Tuboltsev, Marko Vehkamäki, Manjunath Puttaswamy, Marianna Kemell, Kenichiro Mizohata, Timo Hatanpää, Alexander Savin, Jyrki Räisänen, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Electric and magnetic properties of ald-grown BiFeO_3 films, *J. Phys. Chem. C* 120 (13) (2016) 7313–7322.
- [23] Tingting Xu, Yi Kan, Yaming Jin, Xiaomei Lu, Huarui Wu, Ju He, Weili Lu, Xueliang Zhu, Fengzhen Huang, Jinsong Zhu, Effect of substrates on magnetization of BiFeO_3 films, *J. Appl. Phys.* 118 (7) (2015) 075303.
- [24] T. Droubay, S.A. Chambers, Surface-sensitive Fe 2p photoemission spectra for $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$: the influence of symmetry and crystal-field strength, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 205414.
- [25] G. Bhargava, I. Gouzman, C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan, S.L. Bernasek, Characterization of the native surface thin film on pure polycrystalline iron: a high resolution xps and tem study, *Appl. Surf. Sci.* 253 (9) (2007) 4322–4329.
- [26] D. Wilson, M.A. Langell, Xps analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe 3 o 4 nanoparticles as a function of temperature, *Appl. Surf. Sci.* 303 (2014) 6–13.
- [27] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p xps spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (12) (2004) 1564–1574.
- [28] 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_3 multiferroic thin film heterostructures, *Science* 299 (5613) (2003) 1719–1722.
- [29] Ryan P. Laughlin, Daniel A. Currie, Rocio Contreras-Guererro, Aruna Dedigama, Weerasinghe Priyantha, Ravindranath Droopad, Nikolaeta Theodoropoulou, Peng Gao, Xiaqing Pan, Magnetic and structural properties of BiFeO_3 thin films grown epitaxially on SrTiO_3/Si substrates, *J. Appl. Phys.* 113 (17) (2013) 17D919.
- [30] Ching-Jung Cheng, Chengliang Lu, Zuhuang Chen, Lu You, Lang Chen, Junling Wang, Tom Wu, Thickness-dependent magnetism and spin-glass behaviors in compressively strained BiFeO_3 thin films, *Appl. Phys. Lett.* 98 (24) (2011) 242502.
- [31] Tae-Jin Park, Georgia C. Papaefthymiou, Arthur J. Viescas, Arnold R. Moodenbaugh, Stanislaus S. Wong, Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles, *Nano letters* 7 (3) (2007) 766–772.
- [32] L.A.S. de Oliveira, K.R. Pirota, Sol-gel route to prepare well-ordered nanowires with anodic aluminum oxide template, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 63 (2) (Aug 2012) 275–278.
- [33] L.A.S. de Oliveira, K.R. Pirota, Synthesis, structural and magnetic characterization of highly ordered single crystalline BiFeO_3 nanotubes, *Mater. Res. Bull.* 48 (4) (2013) 1593–1597.
- [34] W. Eerenstein, F.D. Morrison, J. Dho, M.G. Blamire, J.F. Scott, N.D. Mathur, Comment on epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures, *Science* 307 (5713) (2005) 1203, 1203.
- [35] S. Vijayanand, H.S. Potdar, P.A. Joy, Origin of high room temperature ferromagnetic moment of nanocrystalline multiferroic BiFeO_3 , *Appl. Phys. Lett.* 94 (18) (2009) 182507.

Apêndice B

Unidades e conversões

Tabela B.1 - Unidades e conversões utilizadas.

| Quantidade | Símbolo | CGS | Outro sistema | SI | Fator de conversão |
|-----------------------------|----------|---------------------|---------------|------------------|--------------------|
| Pressão | P | | Torr | Pa | 133.3 |
| Indução magnética | B | G | | T | 10^{-4} |
| Intensidade campo magnético | H | Oe | | A/m | 79.6 |
| Magnetização | M | emu/cm ³ | | A/m | 10^3 |
| Constante de anisotropia | K | erg/cm ³ | | J/m ³ | 10^{-1} |